

Einfluss des Kristallfeldes und der Austauschwechselwirkungen auf die magnetische Relaxation von 4f- und 3d/4f-Verbindungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Sebastian Schmidt

aus

Zweibrücken

KIT-Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Annie K. Powell

Korreferent: PD. Dr. Karin Fink

Tag der mündlichen Prüfung: 18.04.2016

Anmerkung

Die in den Abbildungen dargestellten Ionen sind nicht maßstabsgetreu. Organische Wasserstoffatome, sowie Lösemoleküle werden häufig zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

Die numerischen Größen wie Bindungslängen und -winkel werden mit Standardabweichung angegeben. Diese befindet sich in runden Klammern hinter dem jeweiligen Wert und bezieht sich auf die letzte Stelle. Die Längenangaben werden in Angström aufgeführt, wobei $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. Januar 2013 bis 06. März 2016 am Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Annie K. Powell angefertigt.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen von Kapitel 4 konnten zum ersten Mal Einzelionenmagnete vorgestellt werden, bei denen es möglich ist, gezielt die Ligandenfeldumgebung zu modifizieren, um die strukturellen Änderungen mit den Änderungen der magnetischen Eigenschaften zu vergleichen. Dabei wurden sowohl die Geometrie der peripheren ungeladenen Liganden (**4** verglichen mit **5**) als auch die Elektronendichte der axialen Liganden (**4** verglichen mit **6**) gezielt geändert. Es konnte dabei festgestellt werden, dass Änderungen der Koordinationsumgebung in Systemen, die nur über geringe Symmetrie verfügen nur zu kleinen Änderungen der Einzelionenmagneten (engl.: single ion magnet, SIM) Eigenschaften führen.

Im Rahmen des Kapitels 5 war es möglich verschiedene homoleptische Azidometallate in guten Ausbeuten ohne den Einsatz giftiger oder flüchtiger Chemikalien zu synthetisieren. Dabei konnten besonders mit großen organischen Kationen, durch direkten Phasentransfer, sehr gute Ausbeuten bei Eisen-, Cobalt- und Kupfer Azidometallaten erzielt werden. Außerdem wurde festgestellt, dass der Einsatz komplexerer imidazoliumbasierter Kationen zu komplexen homoleptischen Azidometallaten mit komplexen magnetischen und chemischen Eigenschaften führt.

Setzt man die aus Kapitel 6 erhaltenen Verbindungen in Reaktionen mit tripodalen Liganden und Lanthanidnitraten ein, entstehen heterometallische Verbindungen mit einer hohen Anzahl an Aziden. In Kapitel 6.1 konnte erfolgreich eine heterometallische Verbindung mit 15 Aziden pro Molekül hergestellt werden. Die Besonderheit der Struktur ist die große Zahl an gebundenen Aziden. Bis jetzt existiert in der Literatur (Stand: Januar 2016) kein Molekül, das mehr Azide pro Molekül gebunden hat. Lediglich eine organometallische Ytterbiumverbindung verfügt mit 14 Aziden über eine ähnliche Anzahl.¹

In Kapitel 6.2 ist es gelungen mit dem Azidomanganat **2** eine Verbindung mit einer hohen Anzahl an Aziden herzustellen. In diesem Molekül existieren zwei verschiedene Relaxationsprozesse, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Frequenzen auftauchen, wobei der zweite Prozess bei niedrigen Temperaturen, ein Maximum oberhalb des Messbereiches des SQUIDs zeigt.

Durch den Einsatz eines zusätzlichen Koliganden ist es in Kapitel 6.4 gelungen ein azidverbrücktes Fe^{3+} Dimer mit zwei Ln^{3+} Ionen in einer planaren, ringförmigen

Koordinationsverbindung zu kombinieren. Durch die Kombination von magnetischen Messungen, EPR- und Mößbauerspektroskopie konnten bei diesem Molekül detaillierte Einblicke in die intramolekularen magnetischen und elektronischen Prozesse erlangt werden. Es wurde festgestellt, dass die Stärke der ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Eisen- und Lanthanidionen mit steigender Ordnungszahl des Lanthanids abnehmen und dass die Höhe der Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung proportional zur Stärke der Fe-Ln Wechselwirkung ist.

Der Einsatz des Pentaazidoferrats resultierte in Kapitel 6.4 in einer Mischung aus Propargyldiethanolamin und Lanthanidnitrat nicht in den Einbau des Azids sondern in einer sechskernigen heterometallischen Verbindung in der ein Lanthaniddimer auf beiden Seiten von zwei Eisendimeren umgeben ist. Dabei zeigt das Dimer anspruchsvolle Relaxationsprozesse, die mit den metamagnetischen Eigenschaften der verschiedenen Lanthanide korrelieren.

Inhalt

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen..... | 3 |
| 2.1 | Einzelmolekülmagnete..... | 3 |
| 2.2 | Magnetische Anisotropie in molekularen Systemen..... | 5 |
| 2.2.1 | Magnetische Anisotropie in Übergangsmetallkomplexen..... | 6 |
| 2.2.2 | Magnetische Anisotropie bei Lanthaniden..... | 8 |
| 2.3 | Magnetische Wechselwirkungen und magnetostrukturelle Korrelation..... | 10 |
| 3 | Zielsetzung..... | 17 |
| 4 | Einzelionen-Magnete mit axialen Ligandenfeldern..... | 18 |
| 4.1 | Kronenether-basierte einkernige Dy ³⁺ Verbindungen..... | 20 |
| 4.2 | Hexaazaliganden-basierte einkernige Dy ³⁺ Verbindungen..... | 21 |
| 4.2.1 | Magnetische Eigenschaften..... | 30 |
| 4.3 | Schlussfolgerung..... | 40 |
| 5 | 3d Azidometallate..... | 44 |
| 5.1 | Synthese von Azidometallaten als Startmaterialien..... | 45 |
| 5.2 | Synthese von Azidometallaten mit großen Kationen..... | 46 |
| 5.2.1 | Magnetische Eigenschaften von 12 | 54 |
| 5.3 | Stickstoff Insertion in Azidocupraten und Azidocobaltaten..... | 55 |
| 5.4 | Zusammenfassung..... | 61 |
| 6 | Magnetische Wechselwirkung in 3d4f Koordinationsverbindungen..... | 62 |
| 6.1 | [Fe ₃ Gd ₂ (N ₃) ₁₅ (OH) ₃ (tipaH ₃) ₂] ³⁻ 15 | 64 |
| 6.1.1 | Magnetische Eigenschaften von 15 | 68 |
| 6.1.2 | Schlussfolgerung..... | 71 |
| 6.2 | [Mn ₄ Dy ₂ (teaH ₂) ₄ (N ₃) ₁₂] ²⁻ 16 | 72 |
| 6.2.1 | Magnetische Eigenschaften von 16 | 74 |
| 6.2.2 | Schlussfolgerung..... | 77 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 6.3 | [Fe ₄ Ln ₂ (Htea) ₄ (piv) ₃ (N ₃) ₇] | 78 |
| 6.3.1 | Magnetische Eigenschaften | 81 |
| 6.3.2 | Elektron-Paramagnet-Resonanz Spektroskopie | 86 |
| 6.3.3 | Langsame Relaxation der Magnetisierung von 19 , 20 und 21 | 91 |
| 6.3.4 | Schlussfolgerung | 95 |
| 6.4 | Fe ₄ Ln ₂ O ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₂ (EtOH) ₂ (pdea) ₄ | 98 |
| 6.4.1 | Magnetische Eigenschaften | 101 |
| 6.4.2 | Mößbauer Spektroskopie | 113 |
| 6.4.3 | Schlussfolgerung | 116 |
| 7 | Zusammenfassung | 119 |
| | Experimenteller Teil | 125 |
| 8.1 | FT-IR-Spektroskopie | 125 |
| 8.2 | Elementaranalyse | 125 |
| 8.3 | Röntgenpulverdiffraktometrie | 125 |
| 8.4 | Röntgeneinkristallographie | 125 |
| 8.5 | SQUID-Messungen | 126 |
| 8.6 | NMR-Spektroskopie | 126 |
| 8.7 | Synthese | 126 |
| 9 | Anhang | 134 |
| 10 | Abbildungsverzeichnis | 149 |
| 11 | Literaturverzeichnis | 155 |
| 12 | Danksagung | 162 |

1 Einleitung

Im Jahre 1965 formulierte Gordon Moore, einer der Gründer von Intel, sein berühmtes Gesetz: „Die Zahl der Transistoren pro Chip verdoppelt sich alle zwei Jahre“.² Diese Regel, die nach der Einführung integrierter Chipherstellungsprozesse getroffen wurde und 40 Jahre lang gültig war, verliert langsam an Bedeutung. Der Grund dafür ist, dass in absehbarer Zeit die minimale Größe der Transistoren nicht länger von der Optimierung ihres Herstellungsprozesses, sondern von physikalischen Grenzen abhängt. Eines dieser physikalischen Einschränkungen ist das sogenannte superparamagnetische Limit. Dieses Limit tritt auf, wenn die Domänengrenze zur Oberflächengrenze wird, man also ein Nanopartikel ohne Domänen bekommt. Dann dominieren Oberflächeneffekte über den Festkörpereffekten. Ein ähnliches Verhalten zeigen molekulare Magneten (engl.: single molecule magnets, SMM). Ihre Eigenschaften beruhen auf quantenmechanischen Effekten, die es ermöglichen, dass einzelne Moleküle ihre Magnetisierung auch ohne äußeres Magnetfeld behalten. Man kann im Gegensatz zu Nanopartikeln jedoch die chemische Zusammensetzung und die Wechselwirkung zwischen ihren paramagnetischen Zentren genau kontrollieren. Der Effekt der langsamen Relaxation der Magnetisierung in SMMs wurde zu Beginn der 90er Jahre zuerst an einem Mn_{12} Cluster gezeigt, der, einmal magnetisiert, bei 2 K theoretisch mehrere Monate lang in diesem Zustand bleiben kann und erst ab einer Temperatur von 6 K wieder zu einem Paramagneten wird (engl.: blocking temperature, siehe Kapitel 2.1).³⁻⁵ In den folgenden Jahren wurde stark an auf 3d-Metallen basierenden molekularen Magneten geforscht, allerdings konnten nur wenige Fortschritte bezüglich der Verbesserung der Blocking Temperaturen erzielt werden. Ein Schub erfuhr die SMM Forschung mit der Entdeckung, dass sich 4f Metalle auf Grund ihrer starken Spin-Bahn Kopplung sehr gut zur Synthese neuer molekularer Magneten eignen. Dies führte innerhalb nur weniger Jahre zu signifikanten Fortschritten. So konnten zum Beispiel Koordinationsverbindungen mit einem einzelnen Metallion synthetisiert werden, die sich wie SMMs verhalten.⁶ Der Rekord für die Blocking Temperatur liegt mittlerweile über 10 K.^{7,8,9} Infolgedessen wurden auch erste Vorrichtungen entwickelt, die molekulare Magneten in Form von „Spin Ventilen“,¹⁰ Transistoren^{11,12} und Qubits¹³ nutzen. Die starke Spin-Bahn Kopplung erschwert allerdings die theoretische Betrachtung und damit das Verständnis der

Eigenschaften der Koordinationscluster enorm. Insbesondere die gezielte Entwicklung anisotroper Ligandenfeldumgebungen und das Verständnis magnetischer Wechselwirkungen von 4f Ionen mit anderen paramagnetischen Zentren sind schwierig und benötigen weiterer Grundlagenforschung.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Einzelmolekülmagnete

SMMs sind Verbindungen, bei denen sich einzelne Moleküle wie Magneten verhalten. In molekularen paramagnetischen Proben sind die magnetischen Momente statistisch verteilt und kompensieren sich deswegen bei Raumtemperatur. Wird nun ein magnetisches Feld angelegt, orientieren sich die magnetischen Momente entlang des Feldes, wobei sich die M_s Niveaus mit negativem Vorzeichen aufgrund einer Vorzugsrichtung der Magnetisierung (engl.: easy axis) energetisch absenken. Sobald eine Sättigung der Magnetisierung erreicht ist, ist nur noch der energetisch am tiefsten liegende Zustand besetzt.^{14,3} In rein paramagnetischen Proben sind die beiden M_s Zustände nach entfernen des Magnetfeldes entartet und statistisch besetzt. Kennzeichen der SMMs ist eine Energiebarriere ΔE , die dafür verantwortlich ist, dass die Magnetisierung nach Abschalten des äußeren magnetischen Feldes erhalten bleibt. Es ist dem Molekül nicht möglich, wieder zum thermischen Gleichgewicht über alle möglichen Orientierung der magnetischen Momente zurück zu kehren.

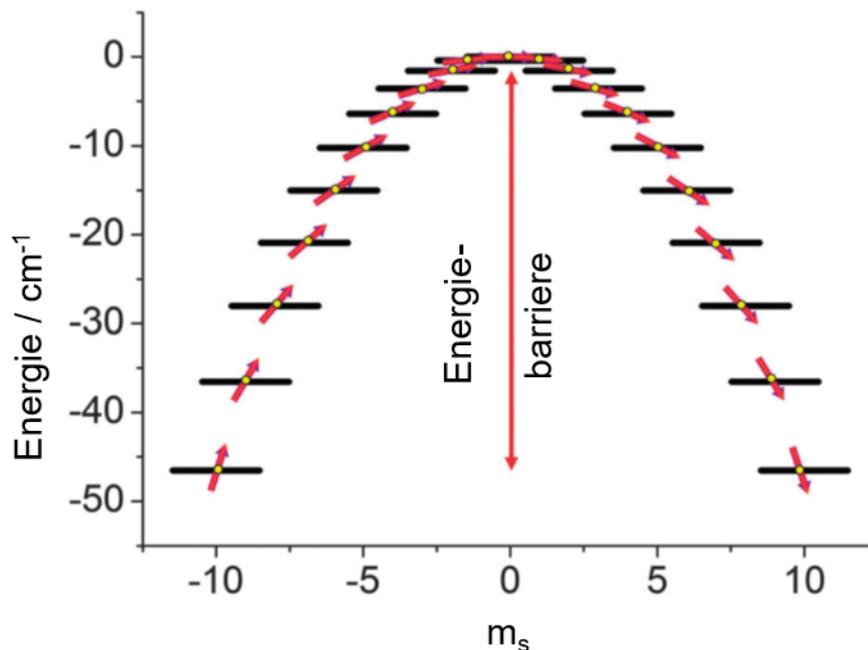


Abbildung 2-1 Schematische Darstellung des Energiediagramms von Mn₁₂: S = 10, D = -0,5 cm⁻¹. Nachgebildet aus Ref. ¹⁵ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry

Kennzeichen der SMMs ist eine Energiebarriere ΔE , die dafür verantwortlich ist, dass die Magnetisierung nach Abschalten des äußeren magnetischen Feldes erhalten bleibt. Es ist dem Molekül nicht möglich, wieder zum thermischen Gleichgewicht über

alle möglichen Orientierung der magnetischen Momente zurück zu kehren. Für die Energiebarriere gegen die Umkehr der magnetischen Momente gilt:

$$E(M_S) = D \left(M_S^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right)$$

Daraus folgt: $\Delta E \propto S^2 |D|$

Die Höhe der Energiebarriere ist also abhängig von einem uniaxialen Nullfeldaufspaltungsparameter D und dem Gesamtspin des System S.

Die resultierende Relaxationszeit kann über einen Arrheniusansatz berechnet werden und ergibt beispielsweise für Mn₁₂ bei 2 K einen präexponentiellen Faktor von $\tau = 2,1 * 10^7$. Relaxationsprozesse umfassen dabei nicht nur thermische Relaxation durch die gesamte Energiebarriere, sondern auch, insbesondere bei Lanthaniden, Tunnelprozesse über den Grundzustand und angeregte Zustände, sowie Spin-Gitter Relaxationsprozesse. (Abbildung 2-2, Abbildung 2-3) Diese Tunnelprozesse führen beispielsweise bei Mn₁₂ zu Stufen innerhalb der Hystereseschleife.

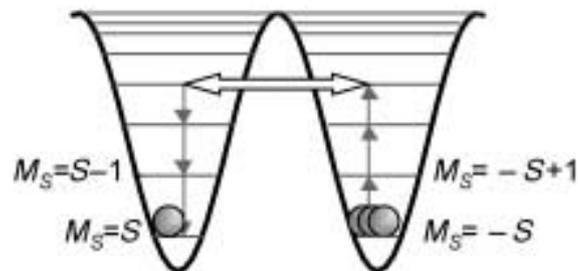


Abbildung 2-2 Die magnetische Relaxation kann durch Tunneln zwischen thermisch aktivierten Zuständen erfolgen. Nachgebildet aus Ref. ¹⁴ mit Erlaubnis von Wiley.

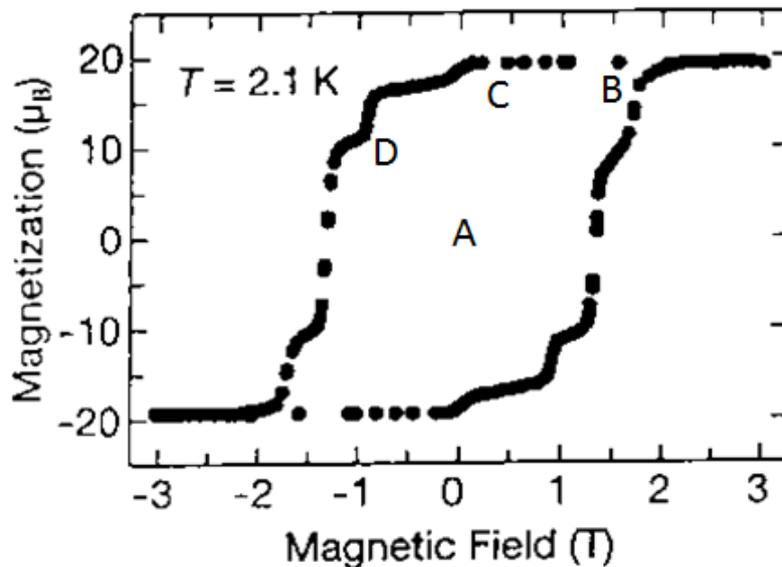


Abbildung 2-3 Hystereseschleife von Mn_{12} A: Ohne äußeres Magnetfeld B: Magnetisierung erreicht ihr Maximum C: Abschalten des äußeren Magnetfeldes D: Stufen innerhalb der Hystereseschleife durch Quantentunneln (vgl. Abbildung 2-2). ^{3,5,16}

2.2 Magnetische Anisotropie in molekularen Systemen^{4,17-19}

Anisotropieeffekte der magnetischen Eigenschaften paramagnetischer Metalle beruhen auf der Wechselwirkung des Spins mit dem Drehmoment des Elektrons in seinem Orbital. Dies kann als eine Ausrichtung des Elektrons im Magnetfeld eines anderen Elektrons verstanden werden. Die Folge ist ein Spin-Bahn-Hamiltonoperator, der in allen Hamiltonoperatoren beachtet werden muss.

$$H_{SO} = \lambda LS$$

Dabei ist λ die Spin-Bahn Kopplungskonstante, L beziehungsweise S, die Mehrelektronenbahn und Spinoperatoren. Da der Spin an sich ein isotroper Operator ist, sind für einen reinen Spin die Auswirkungen der Spin-Bahn Wechselwirkung gleich, unabhängig von seiner Orientierung zu den molekularen Achsen. Allerdings ist die Orientierung des orbitalen Drehmoments abhängig von der molekularen Struktur. Durch die Wechselwirkung der beiden Drehimpulse durch die Spin-Bahn Kopplung wird Anisotropie auf die Spineigenschaften übertragen. Eine Besonderheit in der Hinsicht bezüglich der leichten Übergangsmetalle ist, dass bei ihnen aufgrund von Ligandenfeldeffekten die orbitalen Momente oft unterdrückt sind (engl.: quenching of orbital momentum). Weil die Spin-Bahn Kopplung proportional zur vierten Potenz der Ordnungszahl ist, wird sie bei schweren Elementen immer stärker und führt

insbesondere für Lanthaniden, deren 4f Schale über kein unterdrücktes Bahnmoment verfügen zu einer starken Aufspaltung der Energieterme.

2.2.1 Magnetische Anisotropie in Übergangsmetallkomplexen

Bei paramagnetischen Übergangsmetallen ist wie bereits oben beschrieben das Bahnmoment oft unterdrückt. Der Ursprung der Anisotropie dieser Systeme ist nicht in ihrer Spin-Bahn Kopplung sondern in der sogenannten Nullfeldaufspaltung. Ursache für die Nullfeldaufspaltung sind Wechselwirkungen ungepaarter Spins in unterschiedlichen Orbitalen. Das führt zu einer Aufspaltung verschiedener M_S Zustände ohne äußeres Magnetfeld. Die Stärke der Aufspaltung lässt sich durch folgenden Hamiltonoperator beschreiben:

$$H = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) + \frac{E}{D} (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \right]$$

D steht dabei für den axialen Nullfeldaufspaltungsparameter, der auf den Spin in z-Richtung wirkt und E für den rhombischen Nullfeldaufspaltungsparameter, der in y- und x-Richtung wirkt. Beide werden in Energieeinheiten angegeben. (Abbildung 2-4 Entwicklung der Spinerwartungswerte bei angelegtem Magnetfeld in z- (oben) und x- (unten) Richtung für ein Spinsystem mit $S=5/2$, $D=-5$ und $D/E=0.01$. Man sieht, dass die Zeeman Aufspaltung in x-Richtung erst ab ca. 2T einen Effekt hat.¹⁷, links) Vorzeichen sowie Größenordnung der Parameter hängen von der Kristallfeldaufspaltung der Übergangsmetalle ab. Ein klassisches Beispiel für eine starke Nullfeldaufspaltung sind die oktaedrisch koordinierten Mn^{3+} Ionen im Mn_{12} , die die Quelle für der magnetischen Anisotropie für diesen SMM bilden. Die erfolgte Aufspaltung kann bei allen Übergangsmetallen mit moderaten Magnetfeldern im EPR mittels Mikrowellenstrahlung angeregt und dadurch direkt ermittelt werden.⁵ Die Charakteristik eines SMMs ist eine starke, negative, uniaxiale Nullfeldaufspaltung. Ein angelegtes Magnetfeld in Richtung der z-Achse bewirkt dann eine große Aufspaltung der Magnetisierung bei relativ kleinen Magnetfeldern. Ein Magnetfeld, das in Richtung der x-y Ebene angelegt wird, bewirkt erst bei relativ hohen Feldstärken eine Aufspaltung. (Abbildung 2-4 Entwicklung der Spinerwartungswerte bei angelegtem Magnetfeld in z- (oben) und x- (unten) Richtung für ein Spinsystem mit $S=5/2$, $D=-5$ und $D/E=0.01$. Man sieht, dass die Zeeman Aufspaltung in x-Richtung erst ab ca. 2T einen Effekt hat.¹⁷)

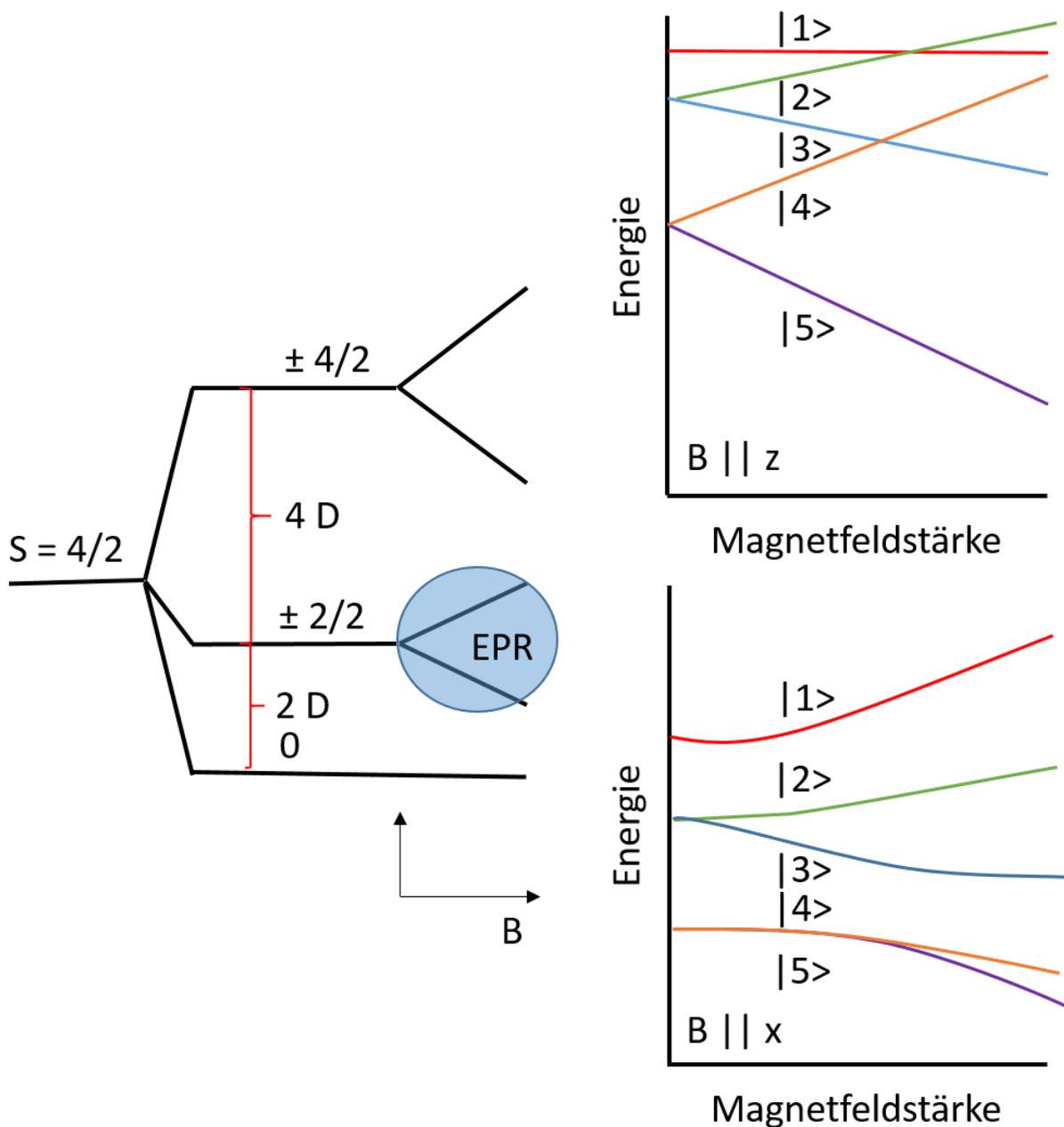


Abbildung 2-4 Entwicklung der Spinerwartungswerte bei angelegtem Magnetfeld in z- (oben) und x- (unten) Richtung für ein Spinsystem mit $S=5/2$, $D=-5$ und $D/E=0.01$. Man sieht, dass die Zeeman Aufspaltung in x-Richtung erst ab ca. 2T einen Effekt hat.¹⁷

Man spricht dann von einer „leichten Achse“ (engl.: easy axis) und „harten Ebene“ (engl.: hard plane). (Abbildung 2-4 Entwicklung der Spinerwartungswerte bei angelegtem Magnetfeld in z- (oben) und x- (unten) Richtung für ein Spinsystem mit $S=5/2$, $D=-5$ und $D/E=0.01$. Man sieht, dass die Zeeman Aufspaltung in x-Richtung erst ab ca. 2T einen Effekt hat.¹⁷, rechts) Legt man also ein Magnetfeld an einen solchen molekularen Paramagneten an orientiert er sich zuerst entlang seiner „leichten Achse“

z am Feld. Wird das Magnetfeld abgeschaltet muss er sich über seine „harte Ebene“ neuorientieren. Der Paramagnet bleibt magnetisiert und wird dadurch zum SMM.

2.2.2 Magnetische Anisotropie bei Lanthaniden

Bei Lanthaniden ist M_S aufgrund der starken Spin-Bahn Wechselwirkung keine gute Quantenzahl zur Beschreibung der möglichen Zustände eines SMM. In diesem Fall muss man M_J zur Beschreibung der möglichen Zustände nutzen. Das Kristallfeld ist im elektronischen Spektrum der 4f Metalle nur eine Störung der Spin-Bahn Kopplung. (Abbildung 2-5)

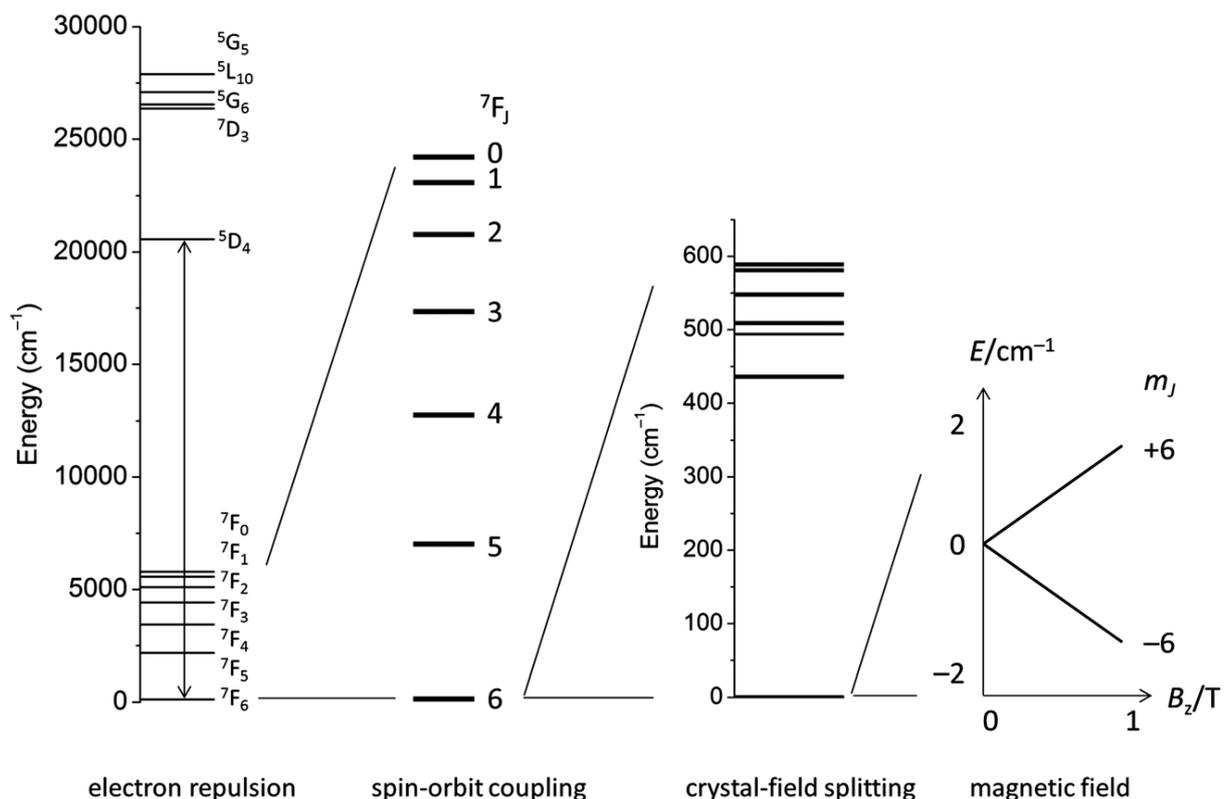


Abbildung 2-5 Elektronische Wechselwirkung bei Lanthaniden (hier: Tb^{3+}) und ihre typische Größenordnung.¹⁵

Die Kristallfeldaufspaltung ist im Vergleich zur Spin-Bahn Wechselwirkung also nur ein kleiner Faktor, ist aber genauso wie bei den Übergangsmetallen die Ursache der magnetischen Anisotropie. Die Wechselwirkung des Spin-Bahn Grundzustands J mit dem Kristallfeld führt zu der Anisotropiebarriere, die die gegensätzlichen Orientierungen des Spingrundzustands voneinander trennt. Bleibt man beim Beispiel Tb^{3+} , ist der J Grundzustand vierfach entartet ($2J_{Tb} + 1$ Zustände). Die Projektionen des Gesamtdrehimpulses werden vom Kristallfeld unterschiedlich beeinflusst. Die Entartung der unterschiedlichen Zustände wird also aufgehoben. Diese Aufspaltung in

Kombination mit der Spin-Bahn Kopplung bindet den Spin an die Stärke und Symmetrie der Ligandenfeldaufspaltung.

Dazu haben Rinehart und Long eine einfache magnetostrukturelle Korrelation entwickelt, indem sie die elektronendichten der freien Ionen mit der Ligandenfeldumgebung vergleichen.²⁰ (Abbildung 2-6)

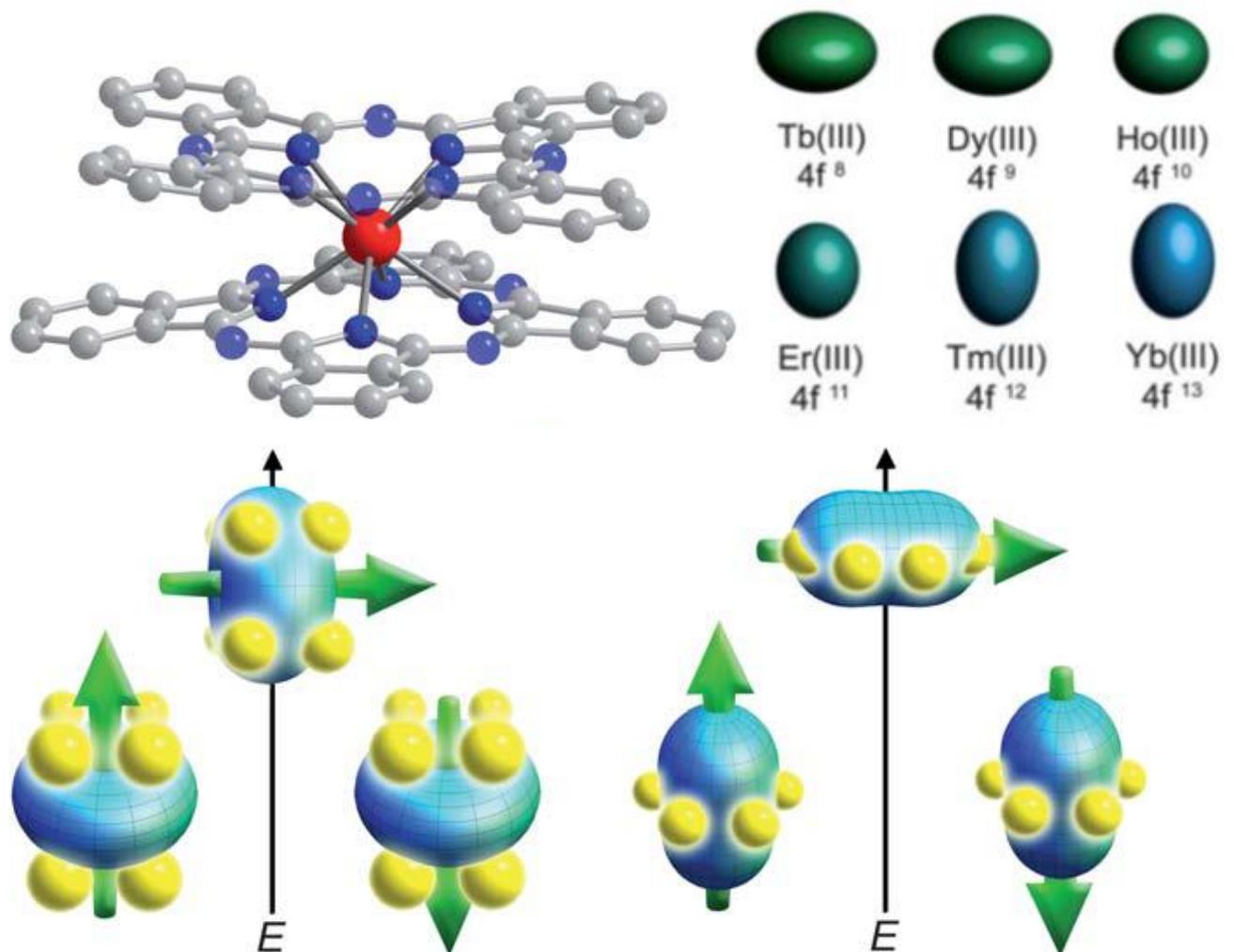


Abbildung 2-6 Links oben: Struktur der Tb(pc)₂⁻ Doppeldeckers, rechts oben: Struktur der freien Elektronendichten von Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ und Yb³⁺. Links unten: Mechanismus des Spinlocking für oblate und prolate Lanthanide. Das Oblate Ion muss zur Reorientierung der Magnetisierung durch den energetisch ungünstigen axialen Übergangszustand. Rechts unten: Prolate Lanthanidionen passieren den energetisch ungünstigen äquatorialen Übergangszustand. Nachgebildet aus Ref. ²⁰ mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.²⁰

Daraus folgt, dass Ionen mit oblaten Elektronendichten im freien Ion auf axiale Elektronendichten im Ligandenfeld starke Anisotropie zeigen und Ionen mit prolaten Elektronendichten bei äquatorialen Ligandenfeldumgebungen starke anisotropie

zeigen. Diese Entdeckung bestärken sie durch Vergleiche mit dem $\text{Tb}(\text{pc})_2^-$ Doppeldecker,⁶ dem ersten SMM, der aufgrund seiner hohen Anisotropie aus nur einem einzigen paramagnetischen Metallion besteht (Einzelionenmagnet, engl.: Single Ion Magnet, SIM). Auf die theoretischen Grundlage von Einzelionenmagneten wird in Kapitel 4 genauer eingegangen. Im Gegensatz zu Relaxationsprozessen in 3d-Metallen, bei denen die Relaxation über viele verschiedene Schritte der Energiebarriere verläuft, werden bei Lanthanide durch die schnellen Tunnelprozesse nur einige niedrige angeregten Zustände genutzt. Deswegen spielen bei Lanthaniden die Relaxationsmechanismen, die zur Relaxation der Magnetisierung führen, eine größere Rolle. Auf die genauen Prozesse, die bei dieser Relaxation ablaufen wird ebenfalls in Kapitel 4 näher eingegangen.

2.3 Magnetische Wechselwirkungen und magnetostrukturelle Korrelation^{18,19,21}

Eine weitere wichtige Komponente zur Optimierung des SMM-Verhaltens besteht in der Optimierung der magnetischen Wechselwirkung zwischen verschiedenen Spinzentren. Die Austauschwechselwirkung ist dabei definiert als die Energiedifferenz (J) zwischen dem Singulett- und dem Triplettzustand zwei ungepaarter Elektronen verschiedener Zentren (a und b). (siehe Abbildung 2-7) Dabei entspricht ein positiver J -Wert einer ferromagnetischen (F) Kopplung, in der der Triplettzustand energetisch günstiger liegt. Ein negativer J -Wert steht für einen energetisch günstigen Singulettzustand, entsprechend einer antiferromagnetischen (AF) Kopplung.

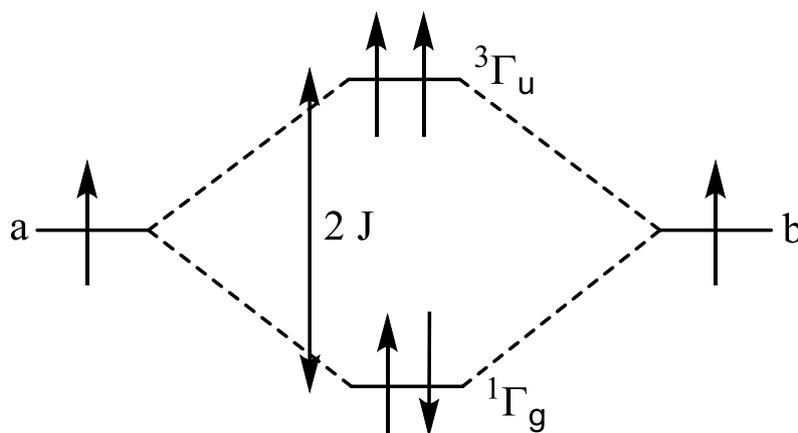


Abbildung 2-7 Wechselwirkung zwischen zwei Spinzentren. Der Energieunterschied zwischen Singulett und Triplettzustand entspricht J .¹⁹

Dabei können die verschiedenen Wechselwirkungsarten grob in zwei Kategorien unterschieden werden:

- **Dipolare Wechselwirkungen.** Hierbei handelt es sich um Wechselwirkungen zwischen zwei magnetischen Zentren, die ähnlich wie Pole in einem Stabmagneten fungieren. Die Wechselwirkungsenergie liegt in der Größenordnung von unter einer Wellenzahl.
- **Wechselwirkungen durch eine chemische Bindung.** Zu diesen Wechselwirkungen zählen sowohl direkter Austausch als auch Superaustausch. Die Wechselwirkung kann Werte von einer bis mehreren hundert Wellenzahlen annehmen

Aufgrund der Natur der in dieser Arbeit verwendeten Koordinationsverbindungen sind die Wechselwirkungen durch Bindungen, insbesondere durch Superaustausch, die in ihnen vorherrschende Austauschkopplung.

Die direkte Kopplung zweier d-Orbitale entsteht durch die direkte Wechselwirkung ihrer Orbitale. Dabei gilt für J:

$$J = J_F + J_{AF} = 2k + 4\beta S$$

k, β und S sind dabei die relevanten Wellenfunktionsintegrale. k steht für ein Austauschintegral, β ist ein Resonanzintegral und S ist das Überlappungsintegral. Des Weiteren gilt:

$$\beta \sim -S$$

Das bedeutet, dass der Antiferromagnetische Anteil der Wechselwirkung umso größer wird, je stärker die Metall Metall-Wechselwirkung ist. Wenn die Überlappung zwischen den Metallorbitalen null ist, bleibt nur der ferromagnetische Anteil übrig. (siehe Abbildung 2-8) Aus diesen Überlegungen erstellten Goodenough und Kanamori Regeln zur magnetostrukturellen Vorhersage des Wechselwirkungsvorzeichens an Hand von Beobachtungen in Festkörpern auf:²²⁻²⁴

- Die Wechselwirkung magnetischer Orbitale von Metallzentren mit einem Überlappungsintegral ungleich null führt zu antiferromagnetischen Wechselwirkungen
- Sind die beiden überlappenden Orbitale orthogonal zueinander ist das Überlappungsintegral null und die resultierende Wechselwirkung ist ferromagnetisch
- Die nicht-orthogonale Wechselwirkung eines magnetischen Orbitals mit einem gefüllten oder leeren Orbital eines anderen Orbitals führt zu ferromagnetischen Kopplungen

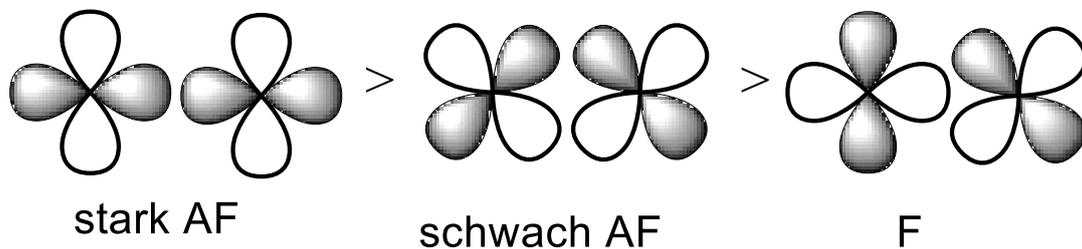


Abbildung 2-8 σ -Überlappung führt zu stark antiferromagnetischer Wechselwirkung, π -Überlappung führt zu schwach antiferromagnetischen Wechselwirkungen und orthogonale Orbitale (keine Überlappung) führt zu ferromagnetischen Wechselwirkungen.¹⁹

Die wichtigste, weil stärkste, Wechselwirkung in Koordinationsclustern ist der sogenannte Superaustausch. Er ist eine elektronische Wechselwirkung zwischen zwei Metallzentren durch eine weitere diamagnetische Einheit. Dieser Prozess unterscheidet sich im Wesentlichen nicht von dem direkten Austausch und kann ähnlich behandelt werden. Es existieren zwei Modelle zur Behandlung der verschiedenen Orbitale. Um analog zum direkten Austausch zu verfahren und die drei molekularen Orbitale ψ_0 , ψ_1 und ψ_2 zu erhalten werden die beiden d Orbitale mit u- und g-Symmetrie ($\phi_a \pm \phi_b$) mit einem p-Orbital des verbrückenden Liganden gemischt. (Abbildung 2-9)

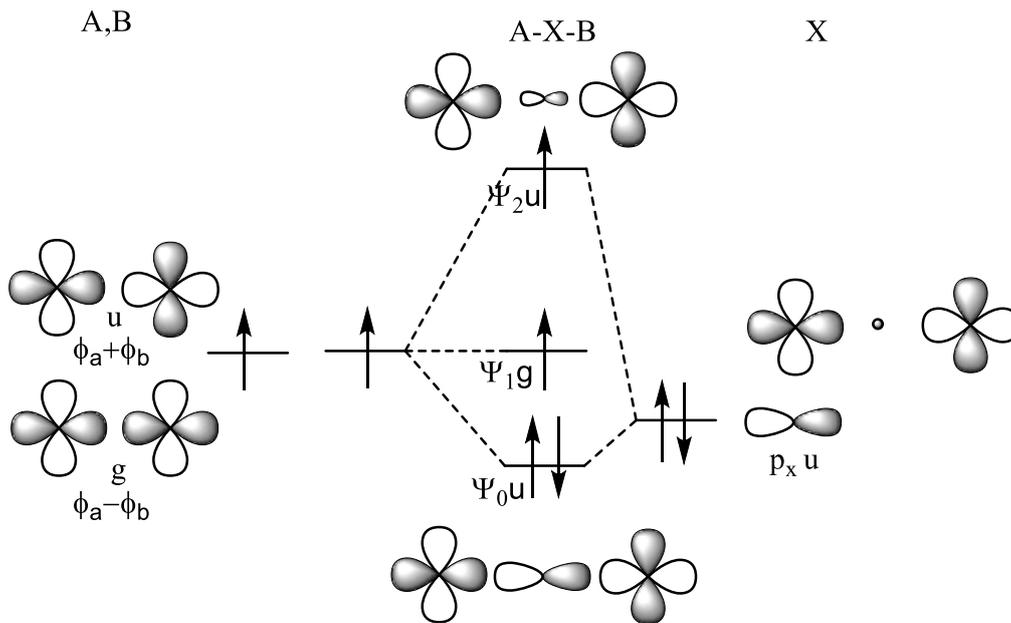


Abbildung 2-9 Orbitaldiagramm eines Triplettzustands im Hund-Mulliken Modell.¹⁹

Dabei entsteht ein gefülltes, bindendes Orbital ψ_{0u} , ein nichtbindendes einfach gefülltes Orbital ψ_{1g} , und ein einfach gefülltes antibindendes Orbital ψ_{2u} . Dies entspricht dem sogenannten Hund-Mulliken Ansatz der es erlaubt genauso wie im direkten Fall einen Energieunterschied zwischen dem Triplett- und dem Singulettfall zu berechnen. Ein zweiter Ansatz von Kahn und Briant mischt zuerst die beiden Metall und Ligand Orbitale zu sogenannten NMOs (engl.: natural magnetic orbitals) und mischt diese anschließend zum Singulett und Triplett Zustand (siehe Abbildung 2-10)

mit Hilfe des Hund-Mulliken als auch des Kahn-Briant-Modells durch die Goodenough-Kanamori Regeln erklärt werden. (siehe Abbildung 2-11)

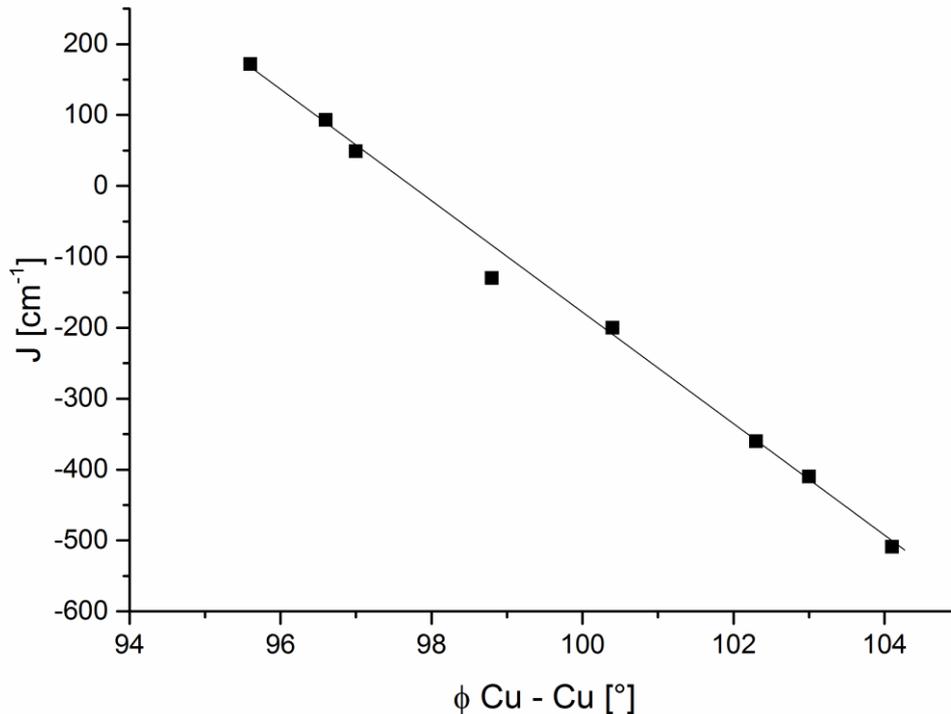


Abbildung 2-11 Cu – O - Cu Winkel vs Kopplungskonstante J ergibt eine lineare Abhängigkeit.²⁵

Cu²⁺ Komplexe sind ideal geeignet um die magnetischen Wechselwirkungen mit der Struktur zu korrelieren, da jedes Metallzentrum nur ein ungepaartes Elektron besitzt und die Orbitalbeiträge komplett unterdrückt sind. Bei Komplexen mit mehr als einem ungepaarten Elektron pro Metallzentrum ist die Korrelation schwieriger zu ermitteln und kann folgendermaßen beschrieben werden:

- An jedem Metallzentrum gibt es eine magnetische Austauschwechselwirkung zwischen Elektronenspins (bspw. In Form der Hundschen Regel), die es erlaubt einen Gesamtspin S zu bestimmen
- Durch Analyse der Überlappung jedes einzelnen Orbitals ist es möglich eine Austauschkopplungskonstante pro Elektronenpaar zu erhalten. Die Wechselwirkungen sind additiv und man erhält schließlich einen Spinhamiltonoperator der Form:

$$H = -2J * S_A * S_b$$

$$J = \frac{1}{n_A n_B} \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} J_{ij}$$

Wobei der Index A und B die unterschiedlichen Spinzentren beschreibt, n die Gesamtzahl der Elektronen und der Index i beziehungsweise j die verschiedenen Orbitale. Noch komplexer werden magnetostrukturelle Korrelationen wenn der Spinhamiltonian nicht nur aus dem Austauschanteil besteht, sondern durch nicht unterdrückte Orbitalanteile auch noch Anisotropie im System vorhanden ist. Bis jetzt wurde für solche Fälle noch kein einfacher Parameter gefunden, der die Struktur mit den magnetischen Eigenschaften in Beziehung setzen kann.²⁶

3 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Erkenntnisse zur magnetischen Wechselwirkung anisotroper, paramagnetischer Metalle erlangt werden um ein besseres Verständnis von SMMs bezüglich Energiebarriere und Blocking-Temperatur zu erhalten. Dazu wird zuerst ein rationaler Ansatz zur Schaffung anisotroper Ligandenfeldumgebungen für Dy^{3+} entwickelt. Hierfür wurden robuste, neutrale, makrozyklische Schiffbasenliganden verwendet, da diese es ermöglichen verschiedene geladene terminale Liganden auf ihren Einfluss auf die SMM-Eigenschaften hin zu untersuchen. Im zweiten Abschnitt werden ferromagnetische High-Spin Einheiten generiert, die auf binären azidverbrückten isotropen Metallen basieren. Diese Einheiten werden insbesondere bezüglich unterschiedlicher Verbrückungsmoden des Azids, auf ihre magnetischen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht. Diese Verbrückungsmoden werden ausschließlich durch Imidazolium Kationen modifiziert und kontrolliert. Die Erkenntnisse aus den ersten beiden Abschnitten werden dann dazu genutzt um azidverbrückte, ferromagnetische 3d-Metalle mit anisotropen Lanthaniden zu kombinieren. Die entstandenen Komplexe werden mittels Magnetometrie, HF-EPR und Mößbauer Untersuchungen charakterisiert. Die daraus resultierenden Ergebnisse sollen zum besseren Verständnis der Wechselwirkungen zwischen stark paramagnetischen isotropen Metalleinheiten und Metallen mit starker Spin-Bahn-Kopplung beitragen. Die Verknüpfung zwischen den verschiedenen Metalleinheiten soll dabei mittels 2-Aminoethanol Derivaten entstehen. Die entstehenden Verbindungen können dann dazu genutzt werden um, sowohl die Energiebarriere molekularer Magneten als auch ihre Blocking Temperatur zu verbessern.

4 Einzelionen-Magnete mit axialen Ligandenfeldern.

Um die Anisotropie von Lanthaniden getrennt von möglichen magnetischen Wechselwirkungen betrachten zu können, soll das Hauptaugenmerk im folgenden Kapitel auf SMMs mit einem einzelnen paramagnetischen Lanthanidion (so genannte Single Ion Magnets, SIMs) gelegt werden (siehe Kapitel 2.2).

Das erste Beispiel eines SIM wurde 2003 von Ishikawa et al publiziert. Der $[\text{LnPc}_2]^-$ Doppeldecker besteht aus einem Lanthanidion, das von zwei Phthalocyaninato-Liganden achtfach koordiniert ist.⁶ Der daraus resultierende Bahndrehimpuls spaltet das antiprismatische D_{4d} symmetrische Kristallfeld der Lanthanidionen in seine $\pm M_J$ Unterniveaus auf. Abhängig von der Art des Lanthanidions können dadurch Energieniveaus mit einem größeren M_J -Wert im Vergleich zu Niveaus mit niederem M_J -Wert stabilisiert werden.. Dies liegt im Falle des Tb^{3+} -Derivats vor und schafft so eine Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung, die mit dem Energieunterschied des $M_J = \pm 6$ und $M_J = \pm 5$ korreliert werden kann.²⁷ Mittlerweile konnten verschiedene Substanzklassen, die mit unterschiedlichen Lanthanidionen SIM-Verhalten zeigen gefunden werden. Darunter befinden sich organometallische Verbindungen^{28,29} sowie Polyoxometallate,^{30,31} die vor allem den $M_J = 13/2$ Grundzustand von Er^{3+} stabilisieren und einkernigen Koordinationsverbindungen wie LnDOTA ^{32,33} oder mehrkernige Koordinationsclustern mit diamagnetischen Metallen, die hervorragende SIM-Eigenschaften mit Dy^{3+} zeigen. Aus der Vielzahl dieser Verbindungen haben Coronado und Gaita-Arino et al. Regeln zum Design von SIMs aufgestellt:²⁷

- SIMs sollen über einen hohen M_J Spingrundzustand verfügen. Unabhängig von der Ligandenfeldsymmetrie kann dies durch Maximierung der uniaxalen Anisotropie erreicht werden. Für Tb^{3+} , Dy^{3+} und Ho^{3+} (oblate Elektronendichte im freien Ion) kann dies durch eine erhöhte Elektronendichte in der axialen Position erreicht werden. Bei Er^{3+} , Tm^{3+} und Ho^{3+} (oblate Elektronendichte im freien Ion) führt eine Erhöhung der Elektronendichte in der Basisebene zu einer Erhöhung der Energiebarriere. Symmetrien, die über keine uniaxiale Anisotropie verfügen, wie zum Beispiel die kubische O_h Symmetrie, sind ungeeignet, wobei die quadratisch antiprismatische D_{4d} Symmetrie günstig für Dy^{3+} , Tb^{3+} und Ho^{3+} ist.

- Die Wellenfunktionen von SIMs sollen sich nur wenig mischen, um eine Erhöhung der Spinrelaxationsgeschwindigkeit durch Quantentunnelprozesse zu minimieren. Dies kann durch eine idealisierte pseudoaxiale Symmetrie wie D_{4d} , C_{5h} , D_{6d} oder jeder anderen Symmetrie mit einer Ordnung > 7 erreicht werden.

Obwohl es also Hinweise zum Design von SIMs gibt, ist es chemisch schwierig, eine gezielte Kristallfeldsymmetrie um Lanthanidionen zu erzeugen. Deshalb existieren nur wenige chemische Ansätze zur gezielten Erzeugung von SIMs.

Tong und Powell et al. veröffentlichten einen Fe_2Dy -SMM mit der höchsten Anisotropiebarriere von 319 cm^{-1} .^{8,34} Darin ist das Dy^{3+} -Ion in der Basisebene von fünf deprotonierten Phenolatgruppen und in den axialen Positionen von zwei weiteren Phenolaten koordiniert. Dadurch entsteht eine pentagonale Bipyramide (D_{5h}), die eine optimale Umgebung für Dy^{3+} basierte SIMs ergibt. Allerdings ist die Verbindung mehrkernig und das Lanthanidion ist von mehreren mehrzähligen Liganden koordiniert, sodass in diesem Fall eine rationale Weiterentwicklung dieser Ligandenstrategie stark erschwert ist. Chilton et al. berechneten für ein theoretisches, linear koordiniertes Dy^{3+} Ion langsame Spinrelaxation mit einer Energiebarriere bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff.^{35,36} Eine solche Koordinationsumgebung ist jedoch ebenfalls nur sehr schwer zu realisieren und wäre sehr labil gegenüber Luftfeuchtigkeit und den meisten Lösemitteln. Außerdem zeigte Chilton, dass zusätzliche Liganden, bspw. in Form von THF die Energiebarriere reduzieren.

Die Gemeinsamkeit beider Untersuchungen ist die hohe Ladungsdichte in axialer Position der Dy^{3+} Ionen. Ein Weg, eine starke lineare Verzerrung der elektronendichte im Kristallfeld des Lanthanidions zu erzeugen, liegt also darin, schwache, neutrale Elektronendonatoren in äquatorialer Position des Lanthanidions anzubringen, die daraufhin geladene Liganden mit größerer Elektronendichte an die axiale Position dirigieren. (siehe Abbildung 4-1).

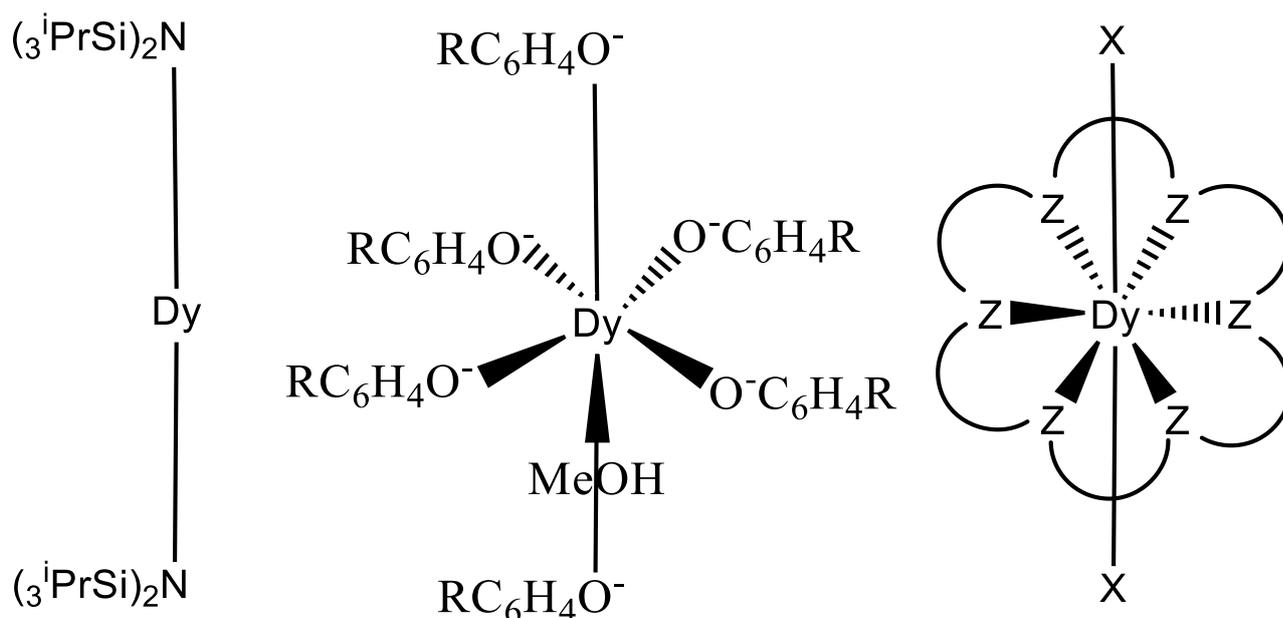


Abbildung 4-1 Schematische Darstellung dreier verschiedener Möglichkeiten, axiale Elektronendichten an Dy^{3+} Verbindungen umzusetzen. Links: Theoretisch linear koordinierter Dy-Amidkomplex.^{35,36} Mitte: Schematische Koordinationsumgebung des Dy^{3+} Ions aus⁸. Rechts: Schematische Darstellung einer axialen Ligandenfeldumgebung. X entspricht dabei anionischen Liganden, Z sind neutrale Donoratome

Symmetrische Liganden lassen so eine D_{6h} Symmetrie um das Dy^{3+} Ion zu, was die Tunnelgeschwindigkeit stark reduziert und damit die Spinrelaxation zusätzlich verlangsamt.

4.1 Kronenether-basierte einkernige Dy^{3+} Verbindungen

Eine solche Umgebung lässt sich zum Beispiel mit dem 18-Krone-6 Kronenether verwirklichen. Tatsächlich finden sich in der Literatur viele Beispiele für Komplexe mit der gesuchten Geometrie für die leichten Seltenen Erden, jedoch keine Beispiele mit Dy^{3+} . Es wurden analog zu den in der Literatur bereits beschriebenen Synthesewegen Dy^{3+} Salze mit 18-Krone-6 (18cr6) umgesetzt.^{37,38} Allerdings konnte auf Grund des Größenunterschieds zwischen den verschiedenen Lanthaniden nicht das entsprechende Analogon synthetisiert werden. Stattdessen lagern sich entweder neutrale Lösemittel an die axialen Koordinationsstellen an (**2**), oder das Dy^{3+} Ion koordiniert nicht mit dem Kronenether (**1**). (Abbildung 4-2)

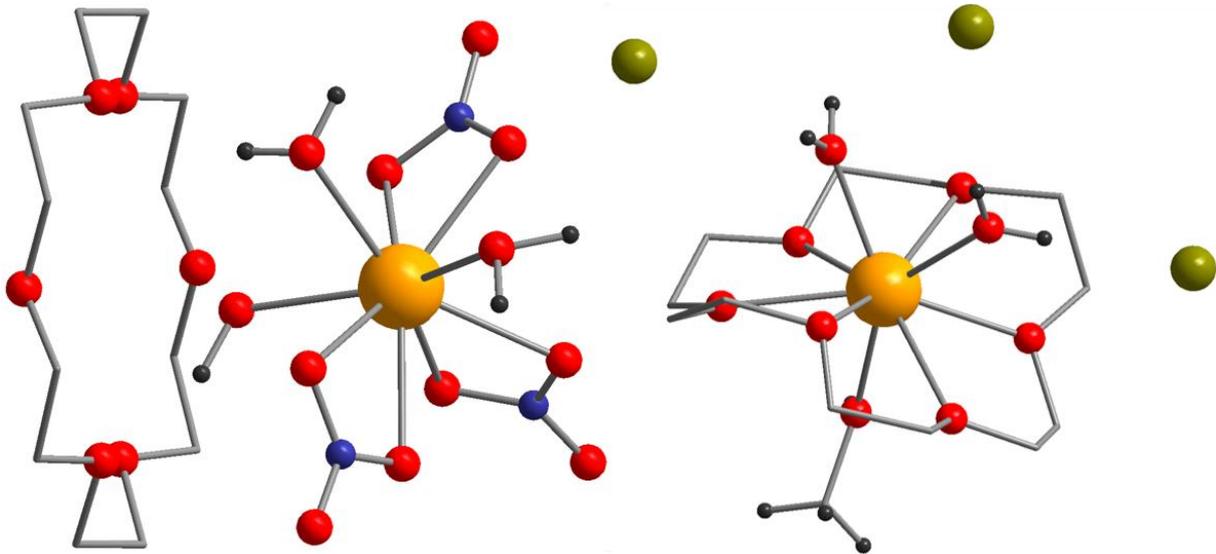
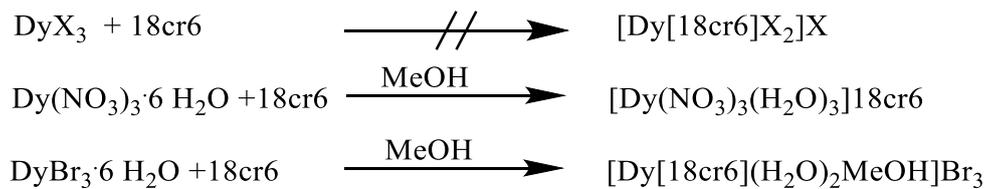
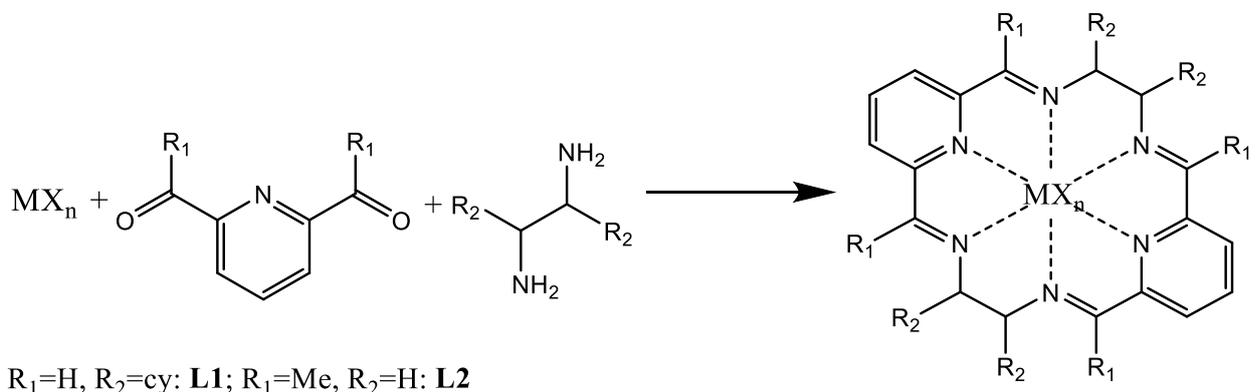


Abbildung 4-2 Kristallstruktur von **1** und **2**. Die gewünschte Struktur entsteht nicht.

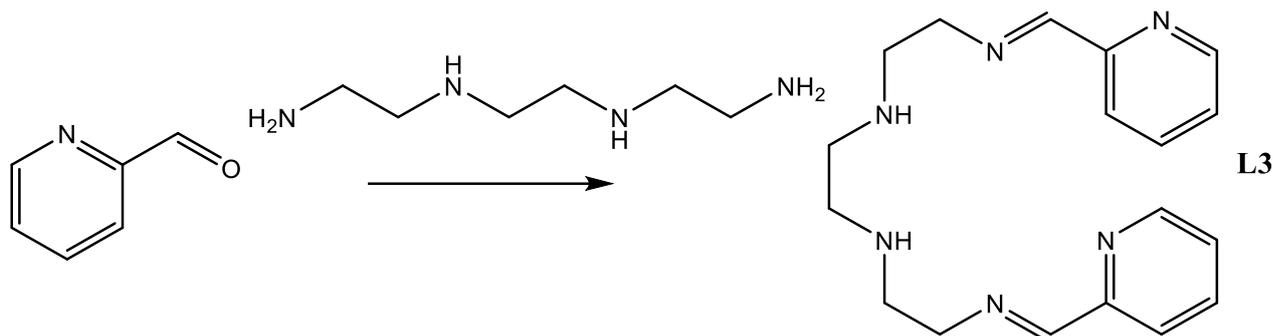
4.2 Hexaazaliganden-basierte einkernige Dy³⁺ Verbindungen

Da der Kronenether augenscheinlich zu groß ist, um das Dy³⁺ Ion gezielt einzufangen, wurde nach neutralen Makrozyklen gesucht, die spezifischer auf die kleineren Lanthanidionen reagieren. Dabei wurde auf sechszählige Schiffbasen-N-donorliganden zurückgegriffen, die metalltempiert durch die Kondensation von 2,6-Diformylpyridinderivaten mit 1,2-Ethylendiaminderivaten entstehen.^{37–47}

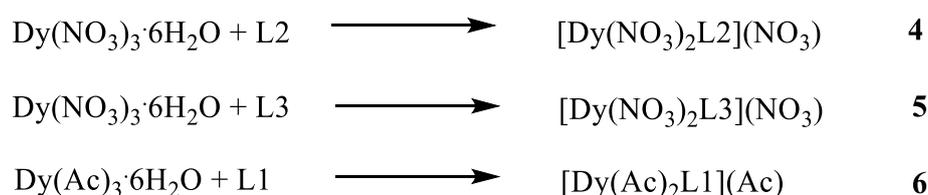


Dabei ist zu beachten, dass sterisch anspruchsvollere Diamine wie Cyclohexandiamin mit Diacetylpyridin nicht zum gewünschten Produkt, sondern zu größeren Makrozyklen reagieren.

Der Ring ist, nicht wie in obigem Schema dargestellt, planar sondern leicht gewinkelt. Dies führt zusammen mit dem Vorhandensein verschiedener N-Donoratome zu einer Verringerung der Symmetrie, sodass man bestenfalls von einer pseudo- D_{6h} Symmetrie der Systeme sprechen kann. Aus diesem Grund soll zuerst die Auswirkung verschieden steifer Ligandderivate auf die SMM-Eigenschaften untersucht werden. Dabei wurde ein weiterer, nichtmakrozyklischer Ligand durch Kondensation von Pyridincarbaldehyd und Triethylentetramin synthetisiert.



Zum Vergleich wurden sowohl der Makrozyklus als auch die sechszähligen Schiffbasen mit $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ umgesetzt (**4** und **5**). Um den Effekt unterschiedlicher geladener Liganden in der axialen Position zu untersuchen, wurde ebenfalls das Acetat-Analogon des Makrozyklus synthetisiert.



Bei diesen Reaktionen entstehen, wie geplant, einkernige Dy-Verbindungen mit den ungeladenen äquatorialen Stickstoffdonor Liganden und geladenen axialen Anionen. ((**4**) Abbildung 4-3, (**5**) Abbildung 4-4 und (**6**) Abbildung 4-5). Die Dy^{3+} Ionen sind in allen drei Verbindungen zehnfach koordiniert, und es entsteht in allen drei Fällen eine verzerrte, zweifach überkappte hexagonale Bipyramide um die Dy^{3+} Ionen. Dennoch bildeten weder L1 noch L2 oder L3 eine symmetrische Koordinationsumgebung aus, weswegen selbst unter Vernachlässigung der Symmetrie der axialen Anionen keine sechszählige Drehachse um den Liganden entsteht. Die größte Abweichung von einer idealen Symmetrie ist bei **5**, mit L3 zu beobachten.

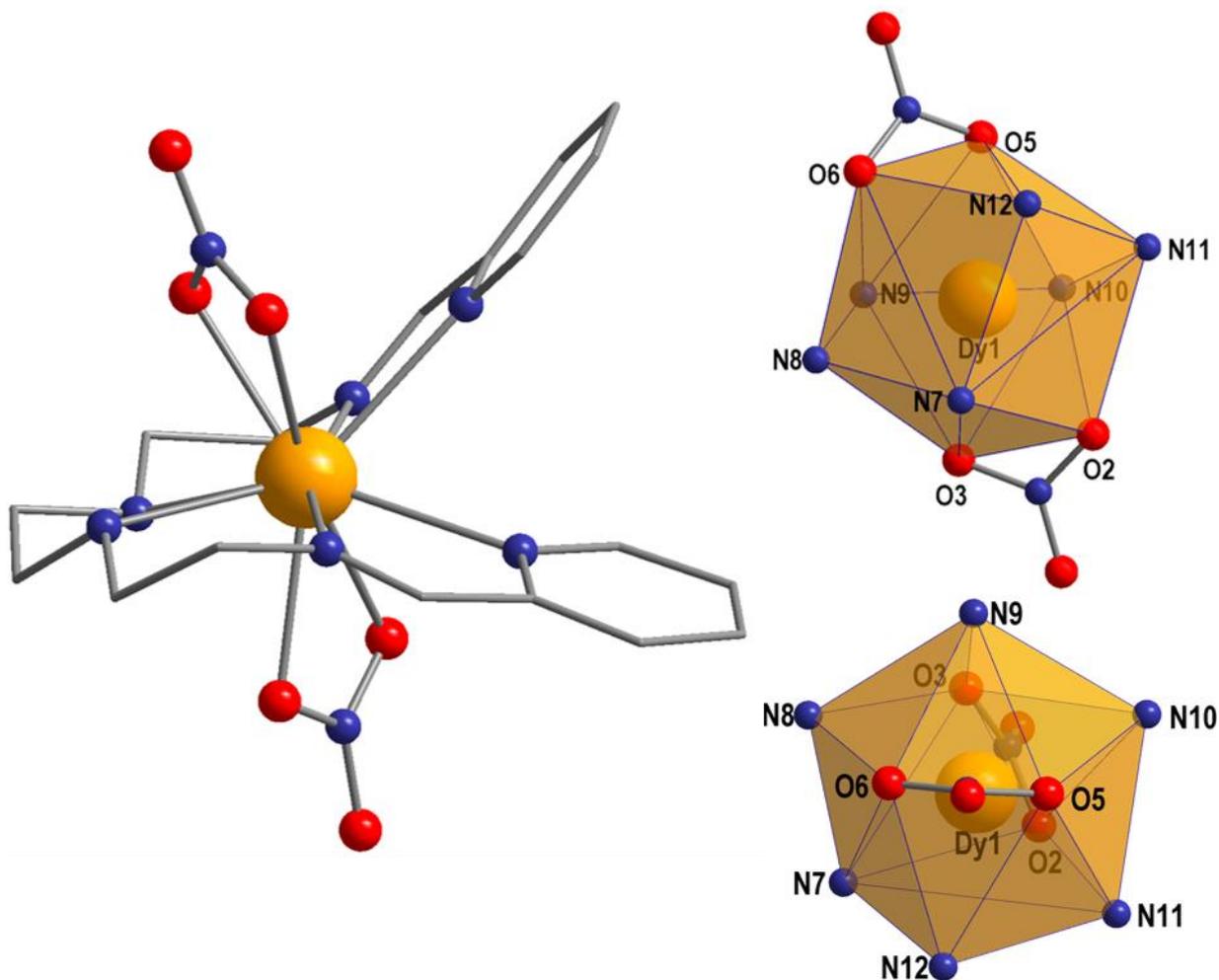


Abbildung 4-3 Links: Kristallstruktur von **5**. Anionen sowie Lösemittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Rechts: Koordinationspolyeder des Dy^{3+} Ions aus verschiedenen Perspektiven.

Aus sterischen Gründen liegen die beiden Pyridinringe nicht in einer Ebene, sondern versetzt übereinander. Dadurch entsteht eine starke Verzerrung zur hexagonal bipyramidalen Koordinationsumgebung, die sich auch als verzerrtes, zweifach überkapptes Antiprisma beschreiben lässt. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Pyridinring – Schiffbase-Einheiten (N7 – N8 – N11 – N12) ist mit $67,1^\circ$ entsprechend groß. Der Abstand zu den N-Donorliganden liegt zwischen 2,53 und 2,64 Å. Der Dy-Nitrat Abstand ist asymmetrisch. Ein Nitrat ist in Richtung des Dy^{3+} geneigt, sodass der Dy^{3+} - O5 Abstand mit 2,44 Å kürzer ist als die restlichen Dy1 Sauerstoff Abstände zwischen 2,54 und 2,55 Å. Daher sind die beiden Nitrat- Dy^{3+} -Abstände nicht colinear zueinander und der N13-Dy1-N14-Winkel weicht mit $166,0^\circ$ signifikant von einem idealen 180° Winkel ab. Dieser Winkel ist interessant, da das Stickstoffatom des Nitrats den Ladungsschwerpunkt des Anions bildet. Die beiden Nitrats sind

gegeneinander verdeht. Der Torsionswinkel zwischen O5 – O6 – O3 – O2 beträgt 44,8°. (Abbildung 4-3)

Von Verbindung **4** konnten keine Einkristalle erhalten werden. Bestätigung der Struktur konnte jedoch mit Pulverdiffraktometrie, Elementaranalyse und IR – Spektroskopie erhalten werden. Es existieren Kristallstrukturen mit Lanthaniden mit ähnlichen Ionenradien, die zum Vergleich dienen können.⁴⁸ (Abbildung 4-4)

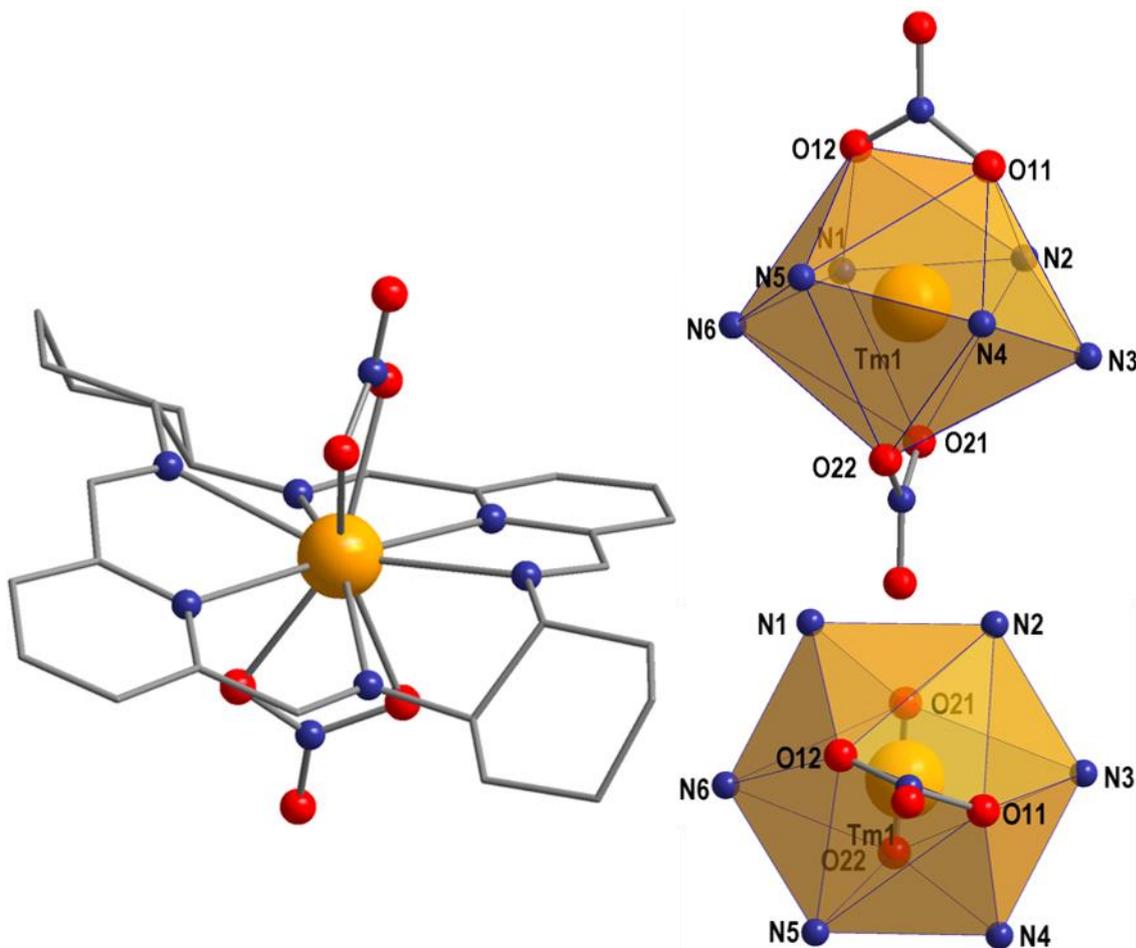


Abbildung 4-4 Links: Kristallstruktur von **4**. Anionen sowie Lösemittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Rechts: Koordinationspolyeder des Dy³⁺ Ions aus verschiedenen Perspektiven. CIF File entnommen aus ⁴⁸

Der makrozyklische Ligand L2 formt eine symmetrischere Umgebung um das Dy³⁺ Ion verglichen mit L3. Der Torsionswinkel zwischen den beiden Pyridin – Schiffbasen (N2 – N3 – N5 – N6) beträgt 44,8° und ist damit deutlich kleiner als bei **5**. Daher besitzt auch diese Verbindung keine sechszählige Drehachse. Trotzdem kann die Geometrie um das Dy³⁺ Ion am besten als doppelt überkappte hexagonale Bipyramide beschrieben werden. Der Abstand der N – Donor Liganden zum zentralen Dy³⁺ Ion

beträgt zwischen 2,59 und 2,62 Å. Die Abstände zu den Nitraten sind deutlich kürzer. Sie liegen zwischen 2,38 und 2,39 Å. Bei **4** liegt im Gegensatz zu **5** keine Neigung der Nitrationen vor, sodass die Nitrate symmetrisch zum zentralen Dy³⁺ Ion koordinieren. Folgerichtig liegen die Nitrate auch deutlich gerader zum Dy³⁺ Ion. Der Winkel zwischen den Nitratstickstoffatomen und dem Dy (N10 – Dy1 – N20) beträgt 178,2° und liegt damit nahe an dem idealen Winkel von 180°. Der Diederwinkel zwischen den koordinierenden Sauerstoffen beträgt 102,8°, womit die Nitrationen nicht periplanar, sondern leicht gegen einander verdreht sind.

Durch eine leichte Veränderung des Makrozyklus ist es möglich, die einkernige Verbindung **6** in kristalliner Form und in guter Ausbeute (> 60%) zu erhalten. (Abbildung 4-5)

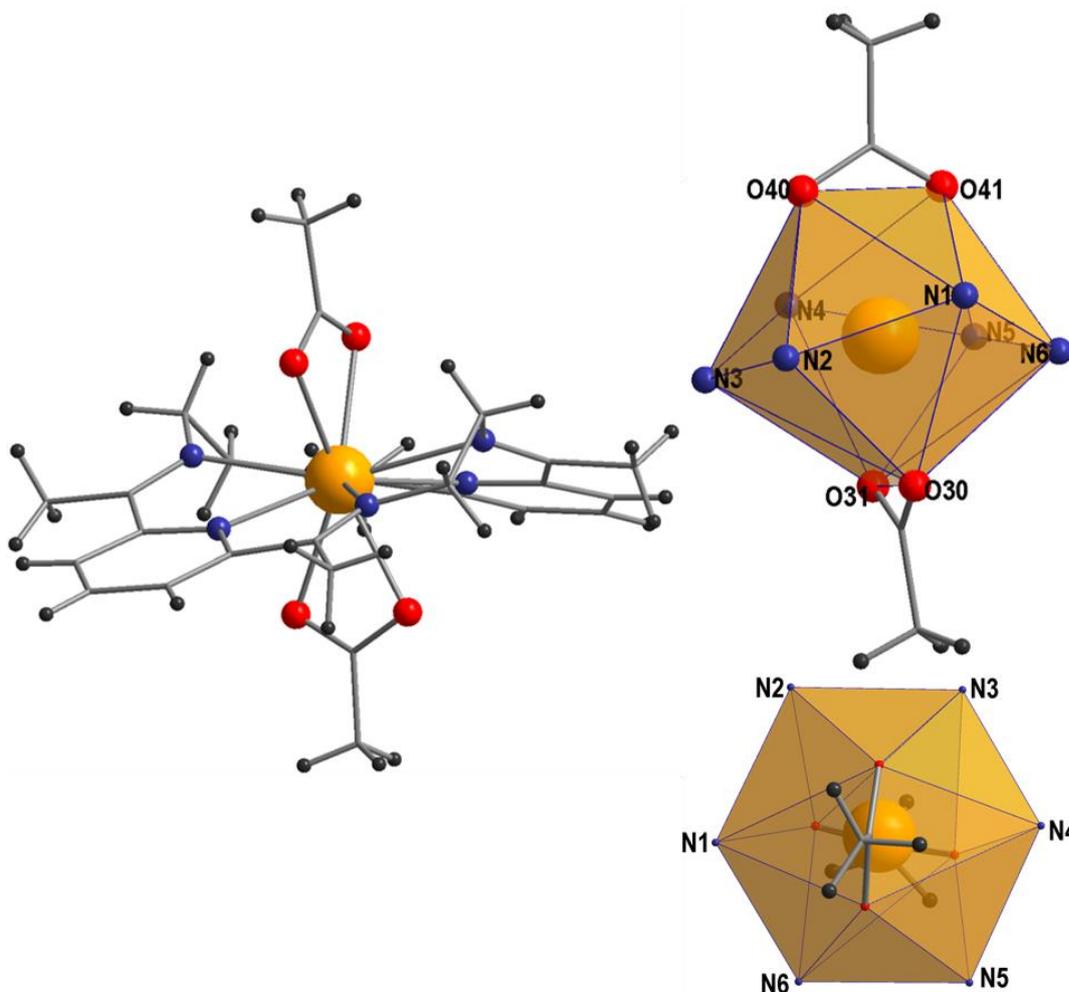


Abbildung 4-5 Links: Kristallstruktur von **6**. Anionen sowie Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Rechts: Koordinationspolyeder des Dy³⁺ Ions aus verschiedenen Perspektiven

Die N – Donoratome bilden eine ähnliche Ligandenumgebung wie bei **4** aus. Der Torsionswinkel zwischen den Pyridinschiffbasen von $11,6^\circ$ ist dabei sogar niedriger als bei **4**. Der Koordinationspolyeder des Dy^{3+} kann auch als doppelt überkappte hexagonale Bipyramide beschrieben werden. Der L2 – Dy Abstand liegt im Schnitt zwischen 2,57 und 2,68 Å. Der mittlere N – Dy Abstand ist deutlich länger als bei **4**. Der Dy-O(Acetat) Abstand beträgt zwischen 2,39 und 2,47 Å. Der Abstand ist also kürzer als der Dy-N Abstand, aber länger als der Dy-Nitrat Abstand aus **4**. Der Winkel zwischen dem Carboxylkohlenstoffen und Dy^{3+} (C40 – Dy1 – C31) beträgt $176,8^\circ$. Der Diederwinkel zwischen den Acetatsauerstoffen ist ebenfalls sehr nahe an 90° und lässt daher auf eine fast perfekt periplanare Ausrichtung schließen.

Tabelle 4-1 Ausgewählte Bindungsabstände von **4**, **5** und **6**

| Atom1 (4) | Atom2 (4) | Abstand [Å] | Atom1 (5) | Atom2 (5) | Abstand [Å] |
|--------------------|--------------------|-------------|--------------------|--------------------|-------------|
| Dy1 | N3 | 2.623(12) | Dy1 | O2 | 2.546(5) |
| Dy1 | N1 | 2.621(6) | Dy1 | O6 | 2.544(5) |
| Dy1 | N4 | 2.599(5) | Dy1 | N12 | 2.624(6) |
| Dy1 | N2 | 2.598(7) | Dy1 | N11 | 2.542(6) |
| Dy1 | N5 | 2.587(11) | Dy1 | O3 | 2.511(5) |
| Dy1 | N6 | 2.586(8) | Dy1 | O5 | 2.438(5) |
| Dy1 | O22 | 2.393(9) | Dy1 | N7 | 2.619(6) |
| Dy1 | O11 | 2.393(10) | Dy1 | N10 | 2.568(6) |
| Dy1 | O12 | 2.392(8) | Dy1 | N9 | 2.557(6) |
| Dy1 | O21 | 2.380(7) | Dy1 | N8 | 2.535(6) |

| Atom1 (6) | Atom2 (6) | Abstand [Å] |
|--------------------|--------------------|-------------|
| Dy1 | N4 | 2.571(2) |
| Dy1 | N1 | 2.552(3) |
| Dy1 | N3 | 2.631(2) |
| Dy1 | N6 | 2.606(2) |
| Dy1 | N5 | 2.658(2) |
| Dy1 | N2 | 2.686(2) |
| Dy1 | O30 | 2.470(2) |
| Dy1 | O31 | 2.458(2) |
| Dy1 | O41 | 2.391(2) |
| Dy1 | O40 | 2.442(2) |

Tabelle 4-2 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel von **4**, **5**, und **6**

| Verbindung | Atom1 | Atom2 | Atom3 | Atom4 | Winkel [°] |
|------------|-------|-------|-------|-------|------------|
| 4 | N10 | Dy | N20 | | 178.2(3) |
| | O22 | O21 | O11 | O12 | 102.8(5) |
| | N2 | N3 | N5 | N6 | 44.8(4) |
| 5 | N13 | Dy1 | N14 | | 166.04(18) |
| | O5 | O6 | O3 | O2 | 57.486(3) |
| | N7 | N8 | N11 | N12 | 67.081(3) |
| 6 | C40 | Dy01 | C31 | | 176.76(8) |
| | N8 | N7 | N9 | N6 | 11.582(1) |
| | O40 | O41 | O30 | O31 | 92.761(1) |

Ziel der strukturellen Überlegungen ist es, dass die Anisotropieachse der Dy³⁺ Ionen durch die Anionen verläuft, sodass der ⁶H_{15/2} Grundzustand stabilisiert wird, also der Grundzustand mit dem höchstem M_j Wert. Um diese Annahme zu überprüfen wurde die Anisotropieachse mit Hilfe von Magellan⁴⁹ dargestellt. Dabei wird die Ladung der Liganden mit Hilfe eines Valenzbindungsmodells (VB) Modells dargestellt. Bei diesem Modell ist die Ladung des Liganden innerhalb aller chemisch stabilen Lewis-Strukturen delokalisiert. Indem man die Summe aller Teilladungen jedes Atoms bildet, erhält man eine einfache Ladungsverteilung für die Liganden, bei dem typischerweise nur sehr wenige Atome über eine Ladung verfügen. Die restlichen Liganden bleiben neutral. Zur Berechnung der Anisotropieachse werden dann nur die geladenen Liganden an Hand der Kristallstruktur der Verbindungen zur Berechnung hinzugezogen. In Abbildung 4-6 sind die Ladungsverteilungen dargestellt, die zur Berechnung der Anisotropieachse der Verbindungen **4-6** herangezogen wurden.

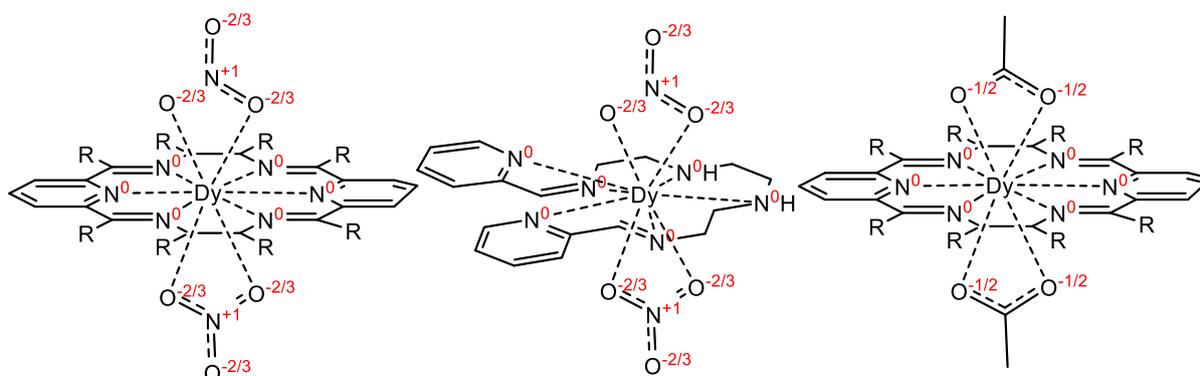


Abbildung 4-6 Ladungsverteilung in rot der Verbindungen **4** (Links), **5** (Mitte) und **6** (Rechts) an Hand des VB Modells zur Berechnung mit Magellan

Die Ergebnisse nach der Verarbeitung durch Magellan sind in Abbildung 4-7 (**4**), Abbildung 4-8 (**5**) und Abbildung 4-9 (**6**) zu sehen. Bei den Verbindungen **4** und **6**, also den Verbindungen, bei denen der makrozyklische Ligand verwendet wurde, kreuzt die Anisotropieachse (grün) direkt den Schwerpunkt der beiden Sauerstoff Liganden des Nitrats. In beiden Verbindungen liegt die Achse direkt auf der Achse des Zentralatoms des Liganden zu Dy1. Bei **5** ist die Situation anders. Durch die leichte Neigung des Nitratliganden (O5 und O6) führt die Anisotropieachse zwar trotzdem nahe am Ladungsschwerpunkt vorbei, geht allerdings nicht direkt hindurch.

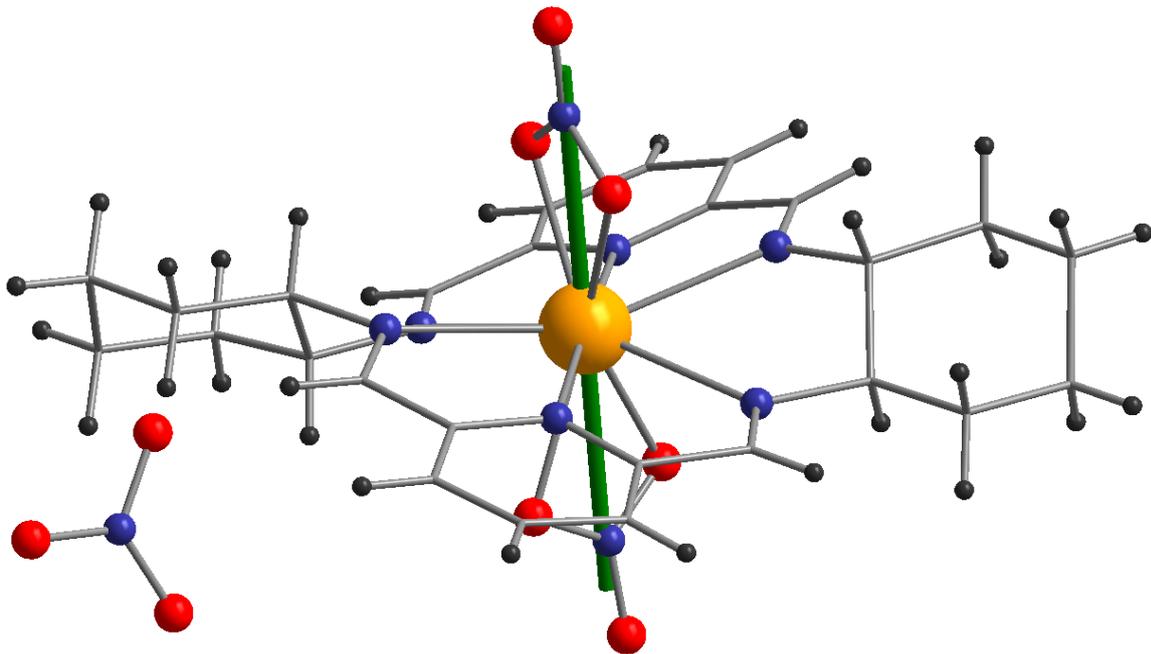


Abbildung 4-7 Kristallstruktur von **4** mit Anisotropieachse in grün

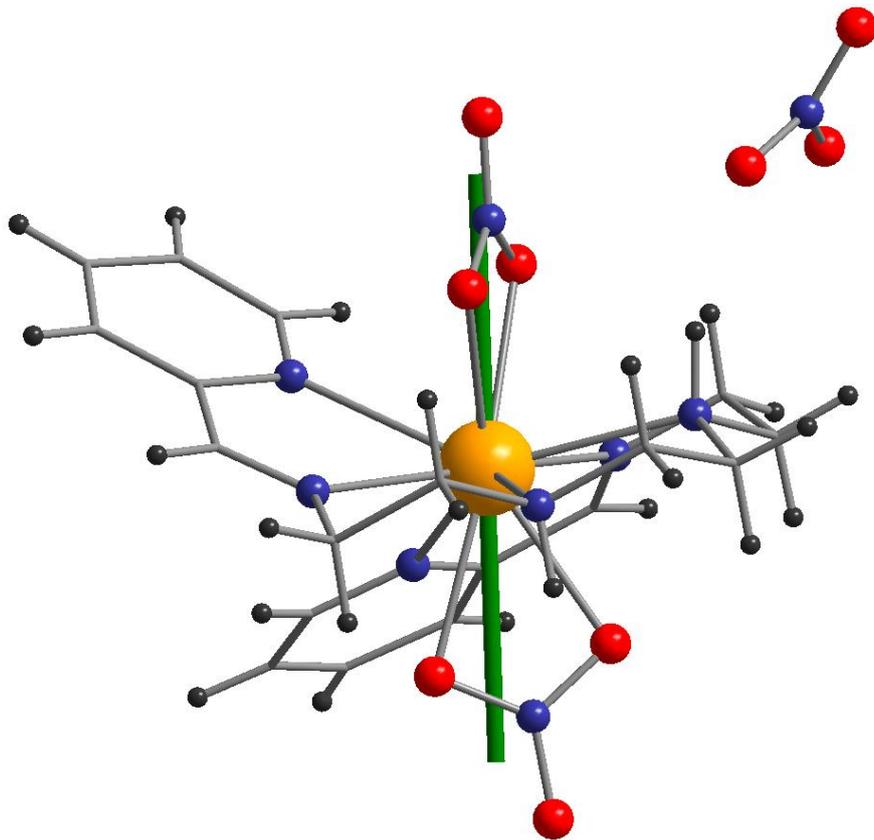


Abbildung 4-8 Kristallstruktur von **5** mit Anisotropieachse in grün

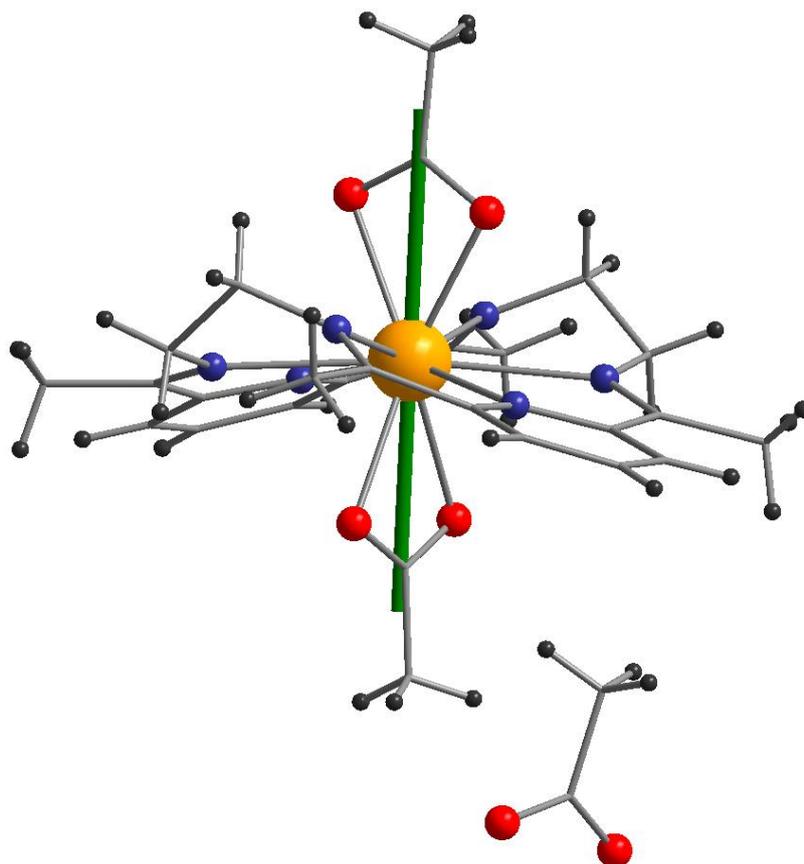


Abbildung 4-9 Kristallstruktur von **6** mit Anisotropieachse in grün

4.2.1 Magnetische Eigenschaften

Um die magnetischen Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen miteinander vergleichen zu können, sollen zuerst die magnetischen Eigenschaften ohne eingeschaltetes Wechselfeld besprochen werden. Die Suszeptibilitäten von **4**, **5** und **6** wurden bei einem angelegten Magnetfeld von 0,1 T zwischen 300 und 1,8 K gemessen. (Abbildung 4-10 oben links). Bei den drei Verbindungen liegt der Wert für das χT -Produkt bei 300 K zwischen $13,93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**6**) und $14,07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**5**). Diese Werte stimmen mit dem zu erwarteten Wert für ein entkoppeltes Dy^{3+} Ion ($14,17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; ${}^6\text{H}_{15/2}$, $g = 4/3$) überein. Bei Reduktion der Temperatur fällt der Wert bei allen drei Verbindungen auf Grund von Depopulation angeregter Zustände ab. Allerdings verläuft diese Depopulation bei **6** deutlich langsamer als bei den beiden anderen Verbindungen mit makrozyklischen Liganden. Das χT -Produkt von **6** bleibt nahezu konstant bis zu einem Wert von $13,98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 26 K und fällt darunter stark bis zu $12,58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 1,8 K ab.

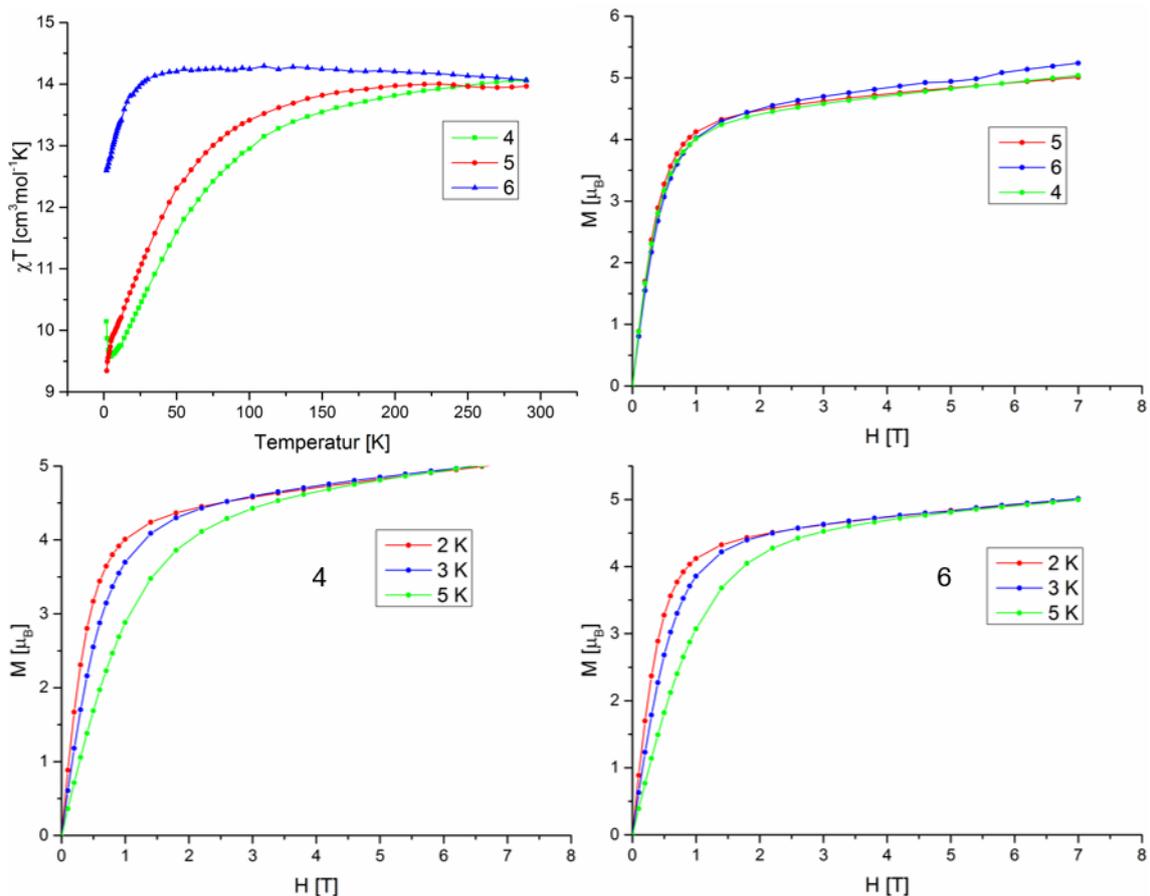


Abbildung 4-10 Oben links: χT vs T bei einem äußeren Feld von 0,1 T von **4**, **5** und **6**. Oben rechts: M vs H bei 2 K von **4**, **5** und **6**. Unten links: M vs H bei 2, 3 und 5 K von **4**. Unten rechts: M vs H bei 2, 3 und 5 K von **6**.

Bei **4** und **5** fällt das χT -Produkt nahezu gleich bis zu einem Wert von ca 12 K, ab dort steigt **4** bis zu einem Wert von 10,1 cm³ mol⁻¹ K bei 1,8 K an. Bei **5** fällt das χT -Produkt deutlich stärker ab und ergibt einen Wert von 9,35 cm³ mol⁻¹ K bei 1,8 K. Trotz des Abstands von ca. 10 Å in beiden Verbindungen gibt es magnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren. In **4** sind die Wechselwirkungen den Daten zu Folge ferromagnetisch und in **6** antiferromagnetisch. Die Magnetisierung in Abhängigkeit eines angelegten Magnetfelds ist bei allen drei Verbindungen nahezu Deckungsgleich. Sie steigt bis zu einem Wert von ca 4 μ_B bei 1 T steil an und flacht dann bis zu einem Feld von 7 T ab, ohne sich zu sättigen. Der Wert für alle drei Verbindungen liegt bei 7 T nahe bei 5, was für eine angenommene Sättigungsmagnetisierung für $g = 2$ und $S = 5/2$ Sinn macht.

Um die Verbindungen auf ihre SMM Eigenschaften zu untersuchen, wurden Suszeptibilitätsmessungen unter Einfluss eines Wechselfelds bei verschiedenen Temperaturen und Frequenzen durchgeführt. Bei keiner der Verbindungen konnte

ohne ein äußeres konstantes Feld ein out-of-Phase Signal festgestellt werden. In einem schwachen konstanten Feld zeigen alle drei Komplexe jedoch langsame Relaxation der Magnetisierung. (Abbildung 4-11) Es ist auffällig, dass sich die out-of-Phase Suszeptibilitäten von **4** und **5** stark ähneln. Der größere Temperaturbereich, in dem das Signal von **4** gemessen wurde, ist durch das stärkere Magnetfeld bei der Messung bedingt. Das out-of-phase Signal von **6** unterscheidet sich von **4** und **5**. Es besteht nur unterhalb einer Temperatur von 4 K und weist unterhalb von 3,2 K ein Maximum auf. Der Frequenzbereich, in dem sich das Signal befindet, ist höher als bei **4** und **5**.

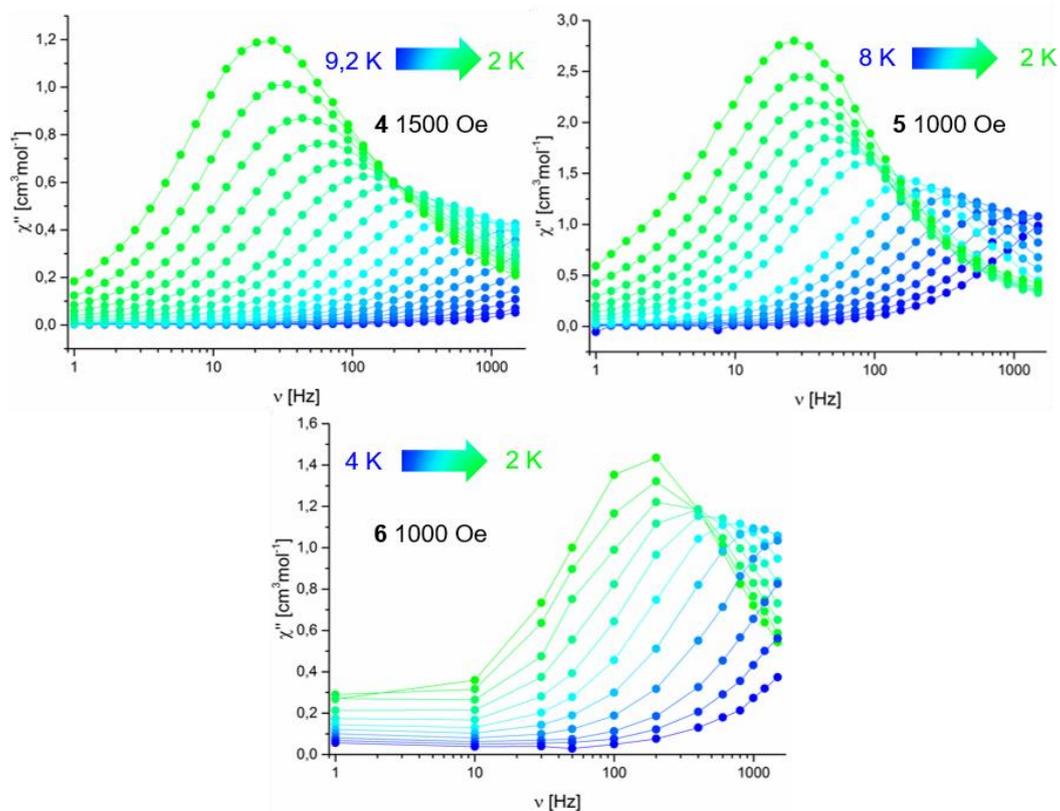


Abbildung 4-11 Out-of-phase Suszeptibilität von **4**, **5** und **6** bei den angegebenen DC Magnetfeldern und einem Wechselfeld von 3 Oe

Um die verschiedenen Relaxationsprozesse sichtbar zu machen, wurden die in- und out-of-Phase Suszeptibilität bei 1,8 und 2,8 K gegeneinander aufgetragen.⁵⁰ Die entstehenden, sogenannten Cole-Cole Diagramme geben Aufschluss über die Zahl der Relaxationsmechanismen und die Breite ihrer Verteilung. Für einen einzelnen Relaxationsprozess lässt sich diese mit folgender Formel für konstante Werte für H und T beschreiben:

$$\chi_{Ac}(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + i\omega\tau}$$

χ_T und χ_s stehen für die isotherme und adiabatische Suszeptibilität. χ_T entspricht der Differenz der verschiedenen Suszeptibilitäten für die niedrigsten Frequenz, bei der ein thermisches Gleichgewicht während des Experiments erreicht wird. Wenn die Schwingungen des Wechselfelds schnell sind im Vergleich zur Relaxation sind, bleibt das magnetische System von seiner Umgebung isoliert und χ_s dominiert. Die Frequenz ω , bei der die Absorption ihr Maximum $\chi_{max} = \frac{1}{2} (\chi_T - \chi_s)$ erreicht, bestimmt die Relaxationszeit τ des relevanten Prozesses. Wenn dieser Wert nicht mit dem Maximum der out-of-Phase Relaxationszeit übereinstimmt, flacht die Kurve ab. Das bedeutet, dass mehr als eine Zeitkonstante vorhanden ist oder man mit einer Verteilung verschiedener Relaxationsprozesse arbeiten muss. Dann wird $\chi(\omega)$ zum Cole-Cole Ausdruck

$$\chi_{Ac}(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + (i\omega\tau)^{(1-\alpha)}}$$

modifiziert,⁵¹ wobei α der Cole-Cole Parameter ist ($0 < \alpha < 1$) und τ die Cole-Cole Relaxationszeit. α wird zu null für einen Relaxationsprozess mit nur einer Zeitkonstante und wird größer, je mehr Zeitkonstanten im System beachtet werden müssen. Noch komplexeres Verhalten kann beobachtet werden, wenn beispielsweise verschiedene Teile der Magnetisierung über verschiedene Prozesse relaxieren. Dann werden oft mehrere Halbkreise erhalten. Diese Prozesse lassen sich dann mit zwei zusammengesetzten Debye Funktionen beschreiben:⁵²

$$\chi_{Ac}(\omega) = \chi_{s1} + \chi_{s2} + \frac{\chi_{T1} - \chi_{s1}}{1 + (i\omega\tau_1)^{(1-\alpha_1)}} + \frac{\chi_{T2} - \chi_{s2}}{1 + (i\omega\tau_2)^{(1-\alpha_2)}}$$

$$\chi_{s,tot} = \chi_{s1} + \chi_{s2}$$

Die so entstandenen Diagramme sind in Abbildung 4-12 dargestellt. Bei allen drei Verbindungen ist eine genaue Anpassung insbesondere bei niedrigen Temperaturen schwierig. Dies zeigt bereits die breite Verteilung verschiedener Relaxationswege, die bei niedrigen Temperaturen vorhanden sein können. Die Ergebnisse der Anpassungen befinden sich in Tabelle 9-1, Tabelle 9-2 und Tabelle 9-3, sowie Abbildung 4-13. Wie bei der Form der out-of-phase Suszeptibilität, ähneln sich **4** und **5** in der Form ihrer Cole-Cole Diagramme. Einzig, zwischen 3,8 und 5,8 K sieht man bei **5** eine deutliche

Asymmetrie. Auch hier unterscheidet sich **6** deutlich von den restlichen Verbindungen. Es zeigt im Cole-Cole Diagramm eindeutig zwei verschiedene Halbkreise, die mit zwei verschiedenen Relaxationsprozessen interpretiert wurden. α zeigt bei allen drei Verbindungen einen deutlichen Temperaturverlauf (Abbildung 4-13). Bei **4** und **5** nimmt der Wert für die Cole-Cole Konstante, α , mit steigender Temperatur ab, solange die Verbindungen noch Maxima in der out-of-Phase Suszeptibilität zeigen. Erst dann steigt der Wert für α wieder.

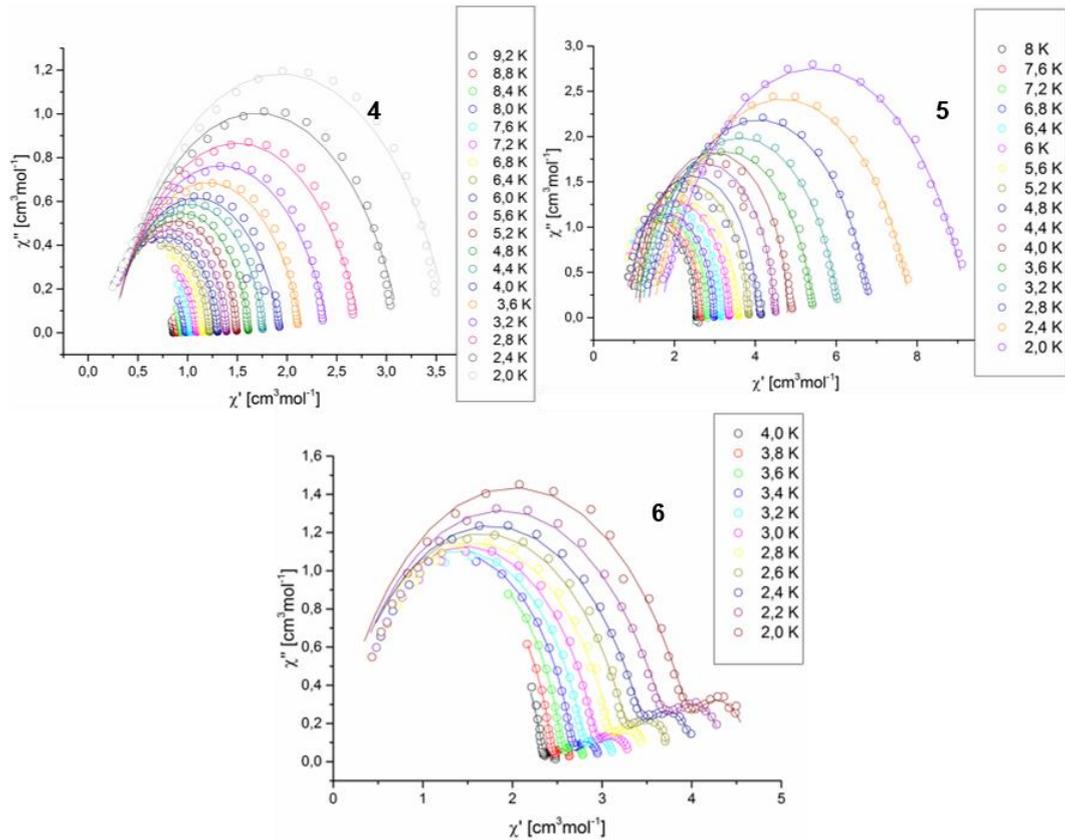


Abbildung 4-12 Cole-Cole Diagramme von **4**, **5** und **6** mit Anpassung für ein (**4** und **5**) und zwei **6** Relaxationsprozesse

α_1 von **6** verhält sich analog und besitzt bei 4 K einen ähnlichen Wert wie **4**. Allerdings verhält sich der zweite Relaxationsprozess Temperaturabhängig. Er steigt also mit steigender Temperatur und ist ab einem Wert von 3,2 K größer als α_1 . τ_1 , also die Zeitkonstante des ersten Prozesses ($\tau = \frac{1}{2\pi\nu}$ mit ν = Wechselfeldfrequenz des Maximums) ist bei allen Temperaturen deutlich kleiner als τ_2 . Der Erste Relaxationsprozess ist also schneller als der Zweite.

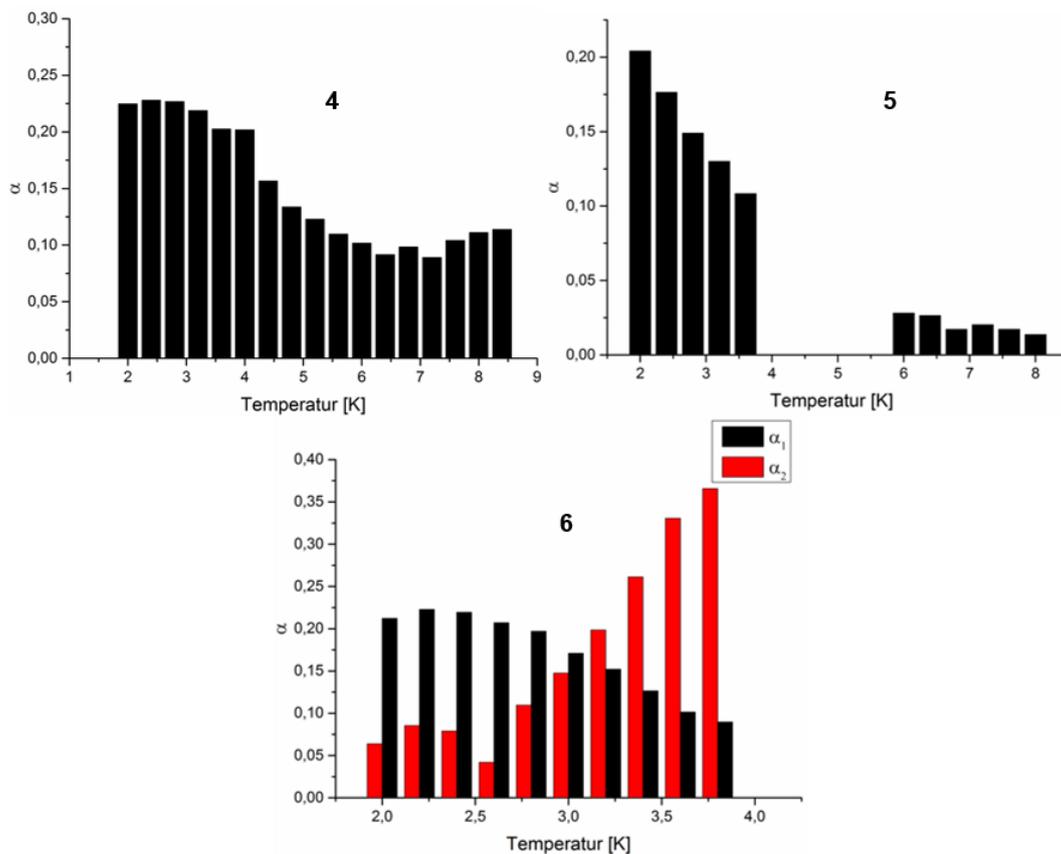


Abbildung 4-13 α vs T von Verbindung 4-6. Bei 6 sind beide Relaxationsprozesse in schwarz und rot aufgetragen.

Zur Bestimmung der Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung sowie der Relaxationszeiten wurden die Frequenzmaxima der verschiedenen Temperaturen bestimmt und aufgetragen (Abbildung 4-14 und Abbildung 4-16). Die effektive Barriere gegen die Umkehr der Magnetisierung wurde anschließend mittels einer Anpassung des geraden Teils bei hohen Temperaturen erhalten (die Temperatur ist invers auf der x-Achse aufgetragen). Dabei zeigt keines der Verbindungen eine einzige direkte Linie, sondern zeigt bei niedrigen Temperaturen Abweichungen vom Arrheniusverhalten. Für 6 konnte, wie auch in den Cole-Cole Diagrammen, zwei Relaxationsprozesse, im Folgenden als 6.1 und 6.2 bezeichnet gefunden werden.

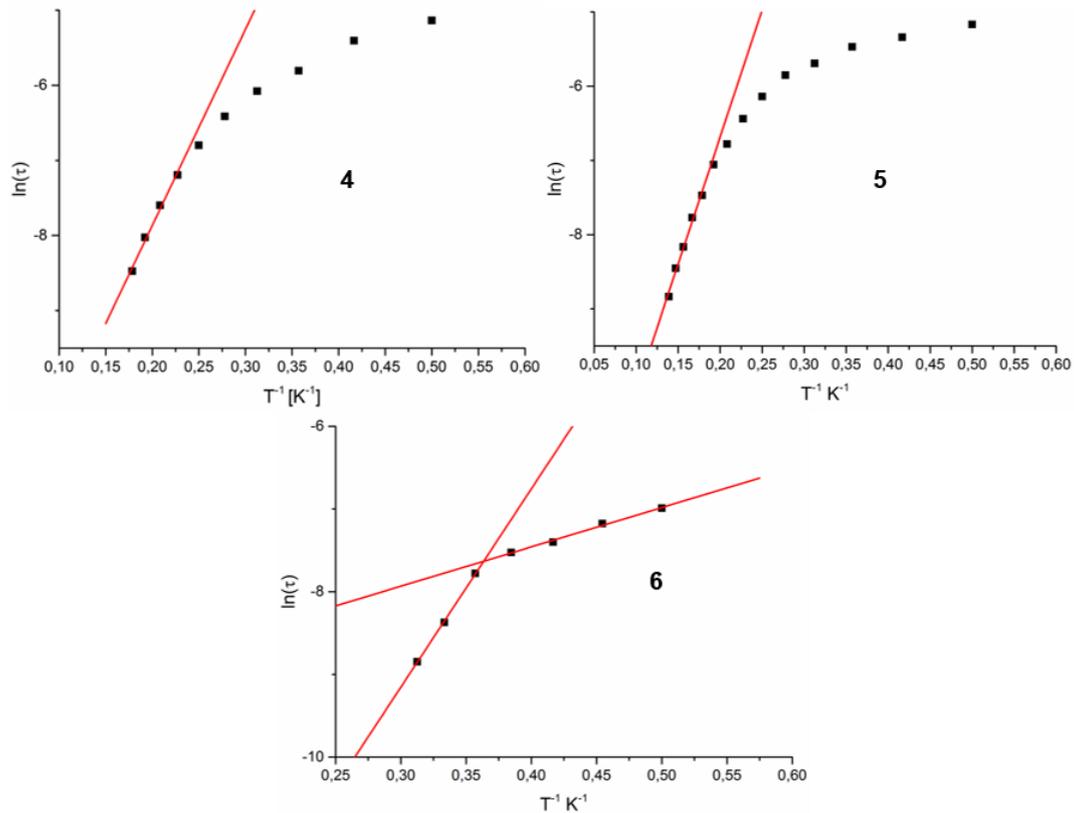


Abbildung 4-14 Arrhenius Diagramm von **4**, **5** und **6** mit Anpassung für den Hochtemperaturbereich.

Im Gegensatz zu Relaxationsprozessen in 3d-Metallen, bei denen die Relaxation über viele verschiedene Schritte der Energiebarriere verläuft, werden bei Lanthaniden durch die schnellen Tunnelprozesse nur einige niedrige angeregte Zustände genutzt. Deswegen spielen bei Lanthaniden die Relaxationsmechanismen, die zur Relaxation der Magnetisierung führen, eine größere Rolle. Mit Relaxation ist der Übergang des Elektronenspins eines Systems von „spin-up“ nach „spin-down“ gemeint. Dies kann sowohl über Quantentunnel Effekte als auch über Spin-Gitter Relaxationsprozesse geschehen. Bei Quantentunneln kann ein Zustand zu einem anderen Zustand ähnlicher Energie mit mit umgekehrten Vorzeichen relaxieren. Wenn zwei Zustände unterschiedliche Energie haben, kann die verlorene Energie, die beim Übergang zwischen den beiden magnetischen Zuständen entsteht wird an das Kristallgitter, in dem sich das Molekül befindet, abgegeben. Man unterscheidet zwischen drei verschiedenen Prozessen, die dabei ablaufen können. (Abbildung 4-15)

Direkte Relaxation: Hier vollzieht das Molekül einen direkten Übergang von einem Kristallfeld-Mikrozustand zum nächsten und die Energiedifferenz wird direkt vom Gitter als ein einzigen Quantum in Form einer langwelligen Gitterschwingung (akustisches

Phonon) aufgenommen. Die Energiedichte bei den relevanten Energien ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) ist eher gering, sodass in der Regel nicht viele Phononenzustände zur Verfügung stehen. Dies ist der Grund, weswegen bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Helium zwei-Phononen-Prozesse bedeutsamer werden.

Raman-Relaxation: Bei diesem Prozess wird die durch Relaxation des Spinsystems freiwerdende Energie von zwei sich überlagernden Wellen aufgenommen, deren Energiedifferenz gerade der Energiedifferenz der Spinzustände entspricht. Ein solcher Übergang kann als ein zwei-Phononen-Prozess über ein virtuelles Energieniveau im Kristallgitter verstanden werden (Raman erster Ordnung). Beim Ramanprozess zweiter Ordnung relaxiert sowohl das Spinsystem als auch das Kristallgitter über ein virtuelles Niveau.

Orbach-Relaxation: Falls das Spinsystem über einen niedrig liegenden angeregten Zustand verfügt, kann es zu einem Orbachprozess kommen. Dabei führt die Absorption eines Phonons zur Anregung des Spinsystems. Von dort aus kann das Spinsystem dann durch Abgabe eines Phonons in den Kristallfeld-Grundzustand übergehen.

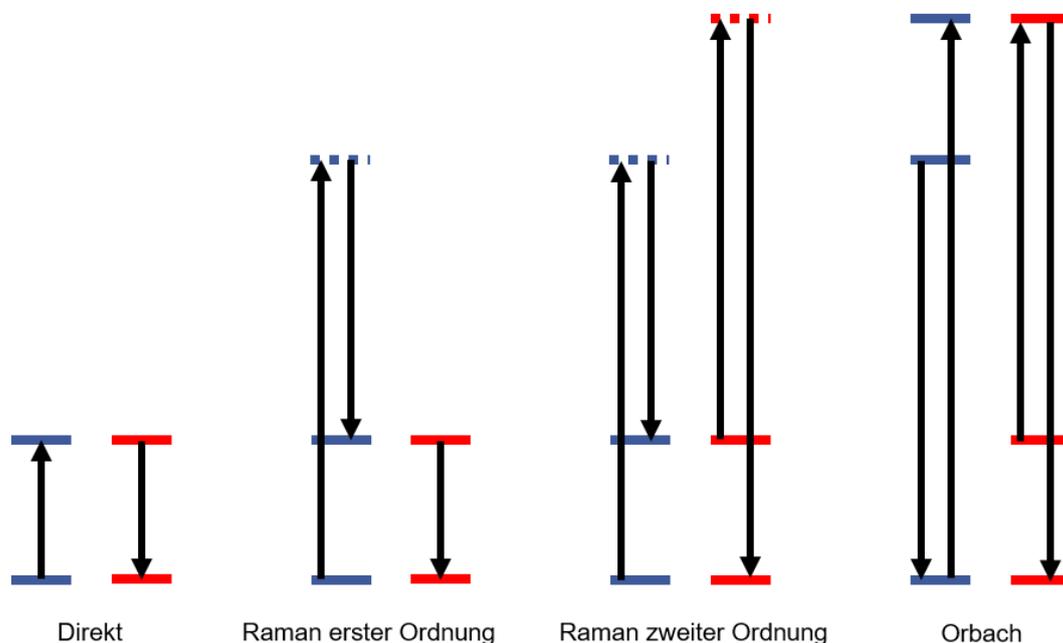


Abbildung 4-15 Schematische Darstellung der verschiedenen Spin-Gitter Relaxationsmechanismen. Blaue Linien entsprechen magnetischen Energieniveaus im Molekül und rote Linien entsprechen Energieniveaus im Kristallgitter. Gestrichelte Linien stehen für virtuelle Energieniveaus

Um diese verschiedenen Relaxationsprozesse einzubeziehen, wurden die Relaxationszeiten von **4-6** mit folgender Formel angepasst:

$$\tau^{-1} = AT + B + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{U_{eff}}{kT}\right)$$

Sie wird durch die Summe der drei Prozesse und einer temperaturunabhängigen Konstante B gebildet. Der erste Term beschreibt direkte Spin-Gitterrelaxationsprozesse, der zweite Term der temperaturunabhängigen Tunnelprozesse, der dritte Term Ramanprozesse und der letzte Term die Orbachprozesse. Nur der Orbachprozess zeigt eine exponentielle Temperaturabhängigkeit und geht dadurch linear in das Arrheniusdiagramm ein. Außerdem gibt es zur Gültigkeit obiger Formel drei Randbedingungen:

- Die Temperatur ist hoch verglichen mit der Zeeman Aufspaltung
- Die Energiedifferenz zum angeregten Kristallfeldzustand ist viel größer als die Temperatur
- Die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Schritte im Orbachprozess sind gleich

Alle drei Randbedingungen sind in Fall von **4-6** erfüllt, sodass die Kurven aus Abbildung 4-16 mit obiger Formel angepasst werden konnten. (Tabelle 4-3).

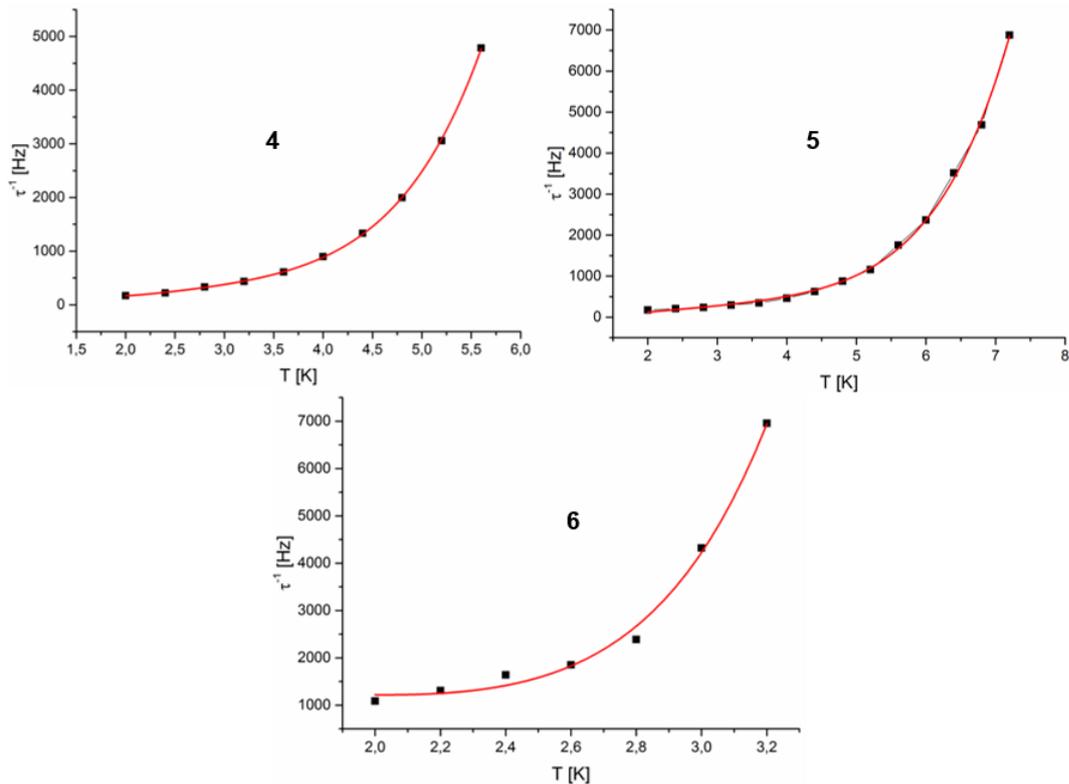


Abbildung 4-16 Relaxationsraten von **4-6** in Abhängigkeit der Temperatur. Die rote Linie entspricht der Anpassung mit den Werten aus Tabelle 4-3

Tabelle 4-3 Terme der Anpassung der darin enthaltenen Konstanten an das Relaxationsverhalten

| Verbindung | $A [s^{-1}K^{-1}]$ | $B [s^{-1}]$ | n | $C [s^{-1}K^{-n}]$ | $\tau_0^{-1} [s]$ | $U_{eff} [K]$ |
|------------|--------------------|--------------|-----|--------------------|-----------------------|---------------|
| 4 | 179 (13) | 210 (45) | 7 | 0,023 (0,0004) | $2,1 * 10^{-6}$ (0,4) | 36,11 (2,3) |
| 5 | 144 (20) | 165 (80) | 7 | 0,006 (0,0001) | $1,3 * 10^{-6}$ (0,5) | 34,24 (1,9) |
| 6.1 | 473,6 (400) | 2072 (1009) | 9 | 0,18 (0,015) | $7,9 * 10^{-8}$ (3) | 23,97 (4) |
| 6.2 | - | - | - | - | $8,6 * 10^{-5}$ (2) | 4,76 (0,3) |

Ordnung und Werte der Ramanprozesse passen bei beiden Ionen zu Kramersionen, wobei $n = 7$ auf Ramanprozesse zweiter Ordnung hindeutet und $n = 9$ auf Ramanprozesse erster Ordnung. Auf Grund der wenigen, ungenauen Werte und der komplexen Relaxationsprozesse von **6**, die aus den Wechselfeldmessungen erhalten wurden, sind die aus der Anpassung erhaltenen Werte, auf Grund ihres vergleichsweise großen Fehlers, weniger belastbar als die Ergebnisse der anderen Anpassungen. Deswegen wurde für die Anpassung der Spin-Gitter Relaxationsprozesse lediglich der Orbach Prozess 6.1 berücksichtigt. Aus der Kombination der erhaltenen Diagramme und der Anpassungen lässt sich jedoch

sagen, dass die Relaxation von **6** über zwei Mechanismen verläuft. Eine Relaxation verläuft bei hohen Temperaturen mit einer größeren Energiebarriere deutlich schneller ab, als die zweite bei niedrigen Temperaturen. Die Relaxation von **4** und **5** verläuft bei hohen Temperaturen ebenfalls über einen Orbach-Mechanismus, also über einen geraden Abschnitt im Arrheniusdiagramm. Bei niedrigen Temperaturen weicht bei beiden Verbindungen der Verlauf vom idealen Orbach-Verhalten ab und weitere Relaxationsmechanismen gewinnen an Bedeutung. Auch hier verhalten sich beide Verbindungen ähnlich bezüglich der Zahlenwerte der verschiedenen Relaxationsarten und der Ordnung des Ramanprozesses.

4.3 Schlussfolgerung

Im Rahmen dieses Kapitels konnte zum ersten Mal ein Einzelionenmagnet vorgestellt werden, bei dem es möglich ist, gezielt die Ligandenfeldumgebung zu modifizieren, um die strukturellen Änderungen mit den Änderungen der magnetischen Eigenschaften zu vergleichen. Dabei wurden sowohl die Geometrie der peripheren ungeladenen Liganden (**4** verglichen mit **5**) als auch die Elektronendichte der axialen Liganden (**4** verglichen mit **6**) gezielt geändert.

Ein Merkmal von Einzelionenmagneten ist die hohe Symmetrie des Ligandenfelds um die Lanthanidionen.^{28–31,53–58} Diese hohe Symmetrie konnte in keiner der Verbindungen erreicht werden. Dennoch ist der Unterschied der Ligandenfeldumgebungen von **4** und **5** erheblich. Während die Umgebung von **4** einer zweifach überkappten hexagonalen Bipyramide ähnelt, besitzt das Ligandenfeld um **6** eher eine verzerrt quadratisch antiprismatische Geometrie. (Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4) Die Lage der geladenen Nitratliganden ist jedoch in beiden Verbindungen ähnlich. Sie stehen sich nahezu linear gegenüber, wobei ein Nitrat in **5** leicht in Richtung des Dy³⁺ Ions geneigt ist, sodass der N-Dy-N Winkel nicht wie in **4** nahe bei 180° liegt sondern bei 166°. Dies lässt an Hand von elektrostatischen Modellen⁴⁹ eine einfache Vorhersage der Lage der Anisotropieachse zu, die in beiden Komplexen durch den Mittelpunkt der beiden koordinierenden, geladenen Nitratsauerstoffe geht. (Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8) Darin liegt auch die Begründung, dass sich weder die DC noch die AC Suszeptibilitäten erheblich voneinander unterscheiden. Das AC Suszeptibilitätssignal erscheint bei beiden Verbindungen nur bei einem angelegten Magnetfeld. Der Verlauf der Suszeptibilität ist in beiden Verbindungen nahezu gleich, trotz schwacher antiferromagnetischer (**5**) bzw

ferromagnetischer (**4**) Kopplungen bei niedrigen Temperaturen. Die Magnetisierungen verlaufen deckungsgleich und die AC Suszeptibilitäten verlaufen im gleichen Frequenz- und Temperaturbereich. (Tabelle 9-1, Tabelle 9-2 und Abbildung 4-11) Folglich ähneln sich die Relaxationsverhalten beider Verbindungen stark. Chilton zeigte an theoretischen Molekülen, dass mit einer Reduktion der Symmetrie von idealer, linearer 180° Orientierung zu weniger symmetrischen trigonalen Bipyramiden oder Oktaedern durch Koordination weiterer Lösemittelmoleküle eine drastische Reduktion der Energiebarriere einhergeht.³⁵ Ähnliche Befunde wurden in Er³⁺ Einzelionenmagneten erhalten, bei denen ein trigonal koordiniertes Er³⁺-Ion⁵⁹ eine höhere Energiebarriere besitzt als ein trigonal-pyramidal koordiniertes Er³⁺-Ion²⁹, das im Vergleich zu⁵⁹ einen zusätzlichen koordinierendes Chloridanion besitzt. Dies konnte in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Es lässt sich schließen, dass in Verbindungen mit linear koordinierenden Anionen, bei denen die Kristallfeldumgebung bereits asymmetrisch ist, die Verzerrung des Ligandenfelds für die Größe der Kristallfeldaufspaltung der ersten Kramers-Dubletts keine Rolle spielt.

Trotz der strukturellen Ähnlichkeiten zwischen **4** und **6** gibt es große Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften. Sowohl **4** als auch **6** sind von ungeladenen makrozyklischen Liganden in der Basisebene koordiniert und in der Spitze einer doppelt überkappten hexagonalen Bipyramide von chelatisierenden Anionen. In **4** befindet sich ein Nitrat in der axialen Position und in **6** ein Acetat. (Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5) In beiden Verbindungen geht die mit Magellan berechnete Anisotropieachse durch die beiden Anionen. Im Vergleich zu **5** liegen beide Anionen auf einer fast 180° betragenden Achse aus Zentralatom (N bzw. C) – Dy – Zentralatom. (Abbildung 4-7 und Abbildung 4-9) Im Wesentlichen unterscheiden sich beide Strukturen also nur durch das koordinierende Anion. Trotzdem bewirkt diese strukturelle Veränderung bereits in der DC Suszeptibilität einen großen Unterschied. Das AC Suszeptibilitätssignal, das auch hier bei beiden Verbindungen nur bei angelegtem Feld erscheint, von **6** befindet sich in einem kleineren Frequenz- und Temperaturbereich als bei **4**. (Tabelle 9-3 und Abbildung 4-11) Betrachtet man die Relaxation der beiden Moleküle, wird der Unterschied der beiden SMMs noch deutlicher. **6** zeigt im Cole-Cole Diagramm eindeutig zwei verschiedene Relaxationen, die mit unterschiedlichen Zeitkonstanten abläuft, wobei die langsamere Relaxation bei niedrigen Temperaturen relevant ist und die schnelle Relaxation bei hohen Temperaturen. **4** zeigt nur eine einzige breite Relaxation im

Temperaturbereich bis zu 9,2 K. Abgesehen von der Symmetrie ist die Elektronendichte an der Anisotropieachse ein wichtiges Kriterium für die Größe der Energiebarriere gegenüber der Umkehr der Magnetisierung.^{60,8,9,61,62} Dabei spielt sowohl die Partialladung als auch der Abstand der Liganden zu den Dy³⁺ Ionen eine Rolle. Beide Anionen sind einfach negativ geladen, wobei sich im Nitrat anion von **4** die negative Ladung über drei Sauerstoffatome verteilt und im Acetat von **6** nur über zwei Sauerstoffatome. Folgt man dem VB Modell (Abbildung 4-6), besitzen die Sauerstoffatome der Nitrat anionen von **4** eine höhere Partialladung. Zusätzlich ist der Dy-O Abstand im Schnitt bei **4** kürzer als bei **6**. Die Kombination dieser Faktoren bewirkt bei **4** eine leicht höhere Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung. Die geringere Trennung des ⁶H_{15/2} Grundzustands von den angeregten Zuständen könnte auch der Grund für die verschiedenen Relaxationsarten sein. Geht man bei **4** und **5** davon aus, dass bei niedrigen Temperaturen ausschließlich der Grundzustand besetzt ist und deswegen bei niedrigen Temperaturen und eingeschaltetem Magnetfeld nur barriereabhängige Prozesse ablaufen können, die schneller sind als Grundzustandstunnelprozesse und direkte Prozesse so erkennt man nur Prozesse, die über den ersten angeregten Zustand verlaufen. Bei **6** wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T mehrere Relaxationsprozess gefunden. Ein Prozess bei niedrigen Temperaturen läuft über eine Energiebarriere von ungefähr 5 K und einer langsamen Relaxationsgeschwindigkeit von circa $9 * 10^{-5}$ s. Erhöht man die Temperatur, ist nicht mehr nur der Grundzustand besetzt. Hierbei wird der erste angeregte Zustand wird populiert, sodass auch Prozesse über diesen Zustand an Bedeutung gewinnen. Daraus entsteht ein zweiter Relaxationsprozess, der deutlich schneller ist als der erste, aber eine größere Energiebarriere besitzt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4-17 dargestellt, bei dem alle möglichen Relaxationsprozesse, die zu der Relaxationsgeschwindigkeit des Niedrigtemperaturprozesses in blau dargestellt ist, und die möglichen Prozesse, die für die Relaxationsgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen beitragen in blau dargestellt sind. Der vorherrschende Prozess ohne eingeschaltetes Magnetfeld ist in grün dargestellt. Winpenny et al konnte ähnliche Beobachtungen an einem Dy₄K₂ Einzelmolekülmagnet machen und diese mittels ab initio Rechnungen bestätigen.⁶³

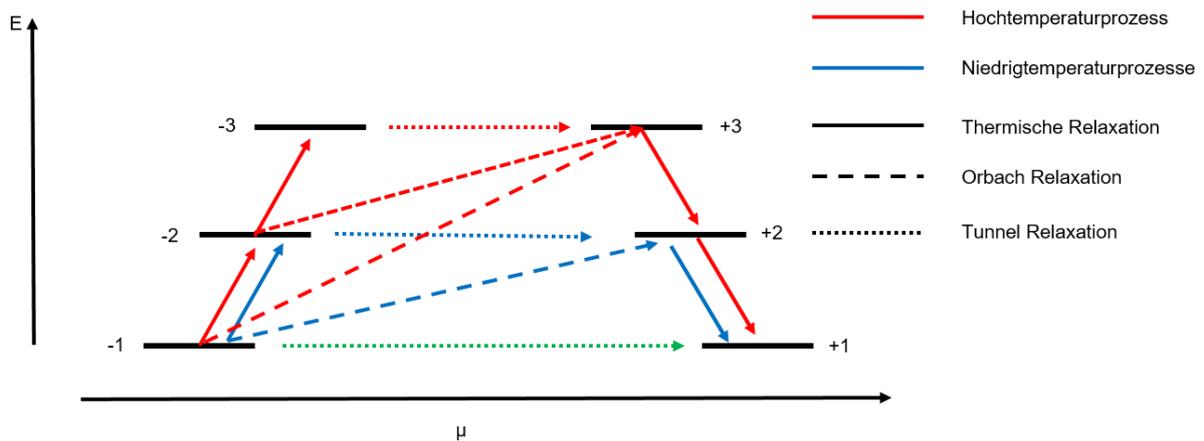


Abbildung 4-17 Schematische Darstellung der Relaxation von **6** mit den verschiedenen involvierten Prozessen.

Abschließend lässt sich sagen, dass im Rahmen dieser Arbeit ein robustes Ligandenkonzept entwickelt wurde, dass Einzelionenmagnetismus von Dy^{3+} Verbindungen selbst bei strukturellen Veränderungen zeigt. Dieses Konzept kann noch weiter ausgebaut werden. Wenn die Steifigkeit des Liganden erhöht werden kann, sollte es möglich sein, die Symmetrie der Verbindung zu erhöhen, was zu einer Unterdrückung des Quantentunneln der Magnetisierung aus dem Grundzustand führt. Hierdurch sollte es möglich sein, dass diese Moleküle auch ohne Anlegen eines Magnetfelds Einzelmoleküleigenschaften zeigen.

Verbesserungen der Energiebarriere und damit der Blocking Temperaturen könnten erreicht werden, indem man Anionen mit höheren Elektronendichten an die axialen Positionen bringt. Dies stabilisiert den $m_J = \frac{15}{2}$ Grundzustand und führt dadurch zu einer Verbesserung der SMM-Eigenschaften.

5 3d Azidometallate

Ein weiterer Baustein zur Kontrolle des SMM Verhaltens in polynuklearen Verbindungen besteht in der Kontrolle der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Zentren. Dies ist bei Lanthaniden sehr schwierig, da die 4f-Schale, die die ungepaarten Elektronen enthält, von der 5d und der 6s Schale abgeschirmt wird, sodass die magnetische Wechselwirkung der Lanthanide untereinander in der Regel sehr schwach sind. Mittlerweile wurden zwei wesentliche Strategien entwickelt um diese Wechselwirkung zu verstärken.

- Radikale, die zwischen zwei Lanthanide verbrücken, können die Wechselwirkung stark erhöhen. Dies führt unter anderem zu dem SMM mit der bisher höchsten blocking Temperatur^{7,64}
- Paramagnetische Übergangsmetalle, können mittels Superaustausch die Wechselwirkung zwischen Lanthaniden verstärken und somit die Relaxationsgeschwindigkeit der entstehenden SMMs verlangsamen⁶⁵

Dabei ist in den entstehenden 3d4f Koordinationsverbindungen die Wechselwirkung zwischen den Übergangsmetallen leichter vorherzusagen (siehe Kapitel 2.3). Ferromagnetische Wechselwirkungen entstehen dabei laut Goodenough und Kanamori nur, wenn zwei Orbitale orthogonal zueinander sind, also bei Verbrückungswinkeln nahe 90°. Eine Ausnahme von dieser Regel bilden Azidverbrückte Koordinationsverbindungen. Bei ihnen kann man einen klaren Trend zwischen end to end (EE) verbrückten Verbindungen und end on (EO) verbrückten Verbindungen erkennen. EE verbrückte Verbindungen weisen antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den verbrückten Metallionen auf, während EO verbrückte Verbindungen ferromagnetische Wechselwirkungen, nahezu winkelunabhängig, zwischen den Metallzentren induzieren. Der große Winkelbereich, bei dem die beiden Metallzentren ferromagnetische koppeln, kann nicht einfach mit dem aktiven Elektronenmodell von Goodenough und Kanamori erklärt werden. Kahn et al. haben dazu ein anschauliches Modell entwickelt, das diesen Befund mittels Spinpolarisation erklären kann.^{66,67} An jedem π_g Orbital des N_3^- sind die beiden Elektronenspins so polarisiert, dass sich an einem Ende des Azids eine positive und am anderen Ende eine negative Spindichte ergibt. Wenn dieses Azid zwischen zwei paramagnetischen

Übergangsmetallzentren verbrückt, delokalisiert sich ein Spin des Azids zu den d-Orbitalen der Metalle. Hunds Regel ergibt dann eine parallele Anordnung der Metall Elektronenspins, die den Ferromagnetismus der EO verbrückten Azidometallate erklären kann. Im EE verbrückten Fall ergibt sich der umgekehrte Fall. Die Spins der Metall d-Orbitale ordnen sich antiparallel zu den polarisierten Spins am Azid an, daraus ergibt sich eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Übergangsmetallen. (siehe Abbildung 5-1)

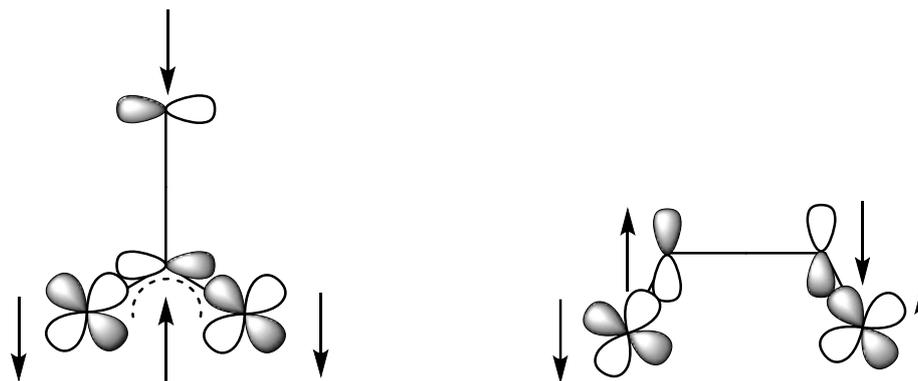


Abbildung 5-1 Spinverteilung in end on (links) und end to end (rechts) verbrückenden Azidometallaten^{66,67}

Mittlerweile deuten genauere DFT Rechnungen und Neutronenstreuungsexperimente auf eine Mischung aus Spindelokalisationen und Spinpolarisationsmechanismen für den Ursprung der ferromagnetischen Wechselwirkung von Azidverbrückten Übergangsmetallen hin.^{68–71}

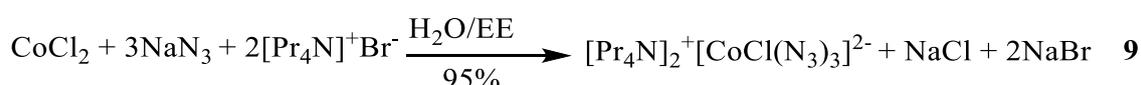
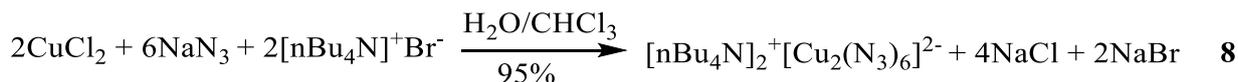
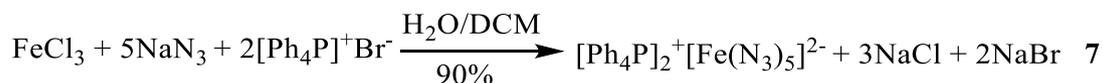
5.1 Synthese von Azidometallaten als Startmaterialien

Die gezielte Synthese solcher Azide ist schwierig. Als Triebkraft für die Synthese dieser Verbindungen werden oft explosive oder sehr giftige Materialien wie AgN_3 oder Trimethylsilylazid eingesetzt.^{68,69,71}



Diese Methoden sind nicht dazu geeignet um Azidometallate in großen Mengen für die Synthese von 3d4f Verbindungen darzustellen. Um dies für diese Arbeit zu verwirklichen wurde ausgenutzt, dass bei Zugabe des Azids im Überschuß große komplexe Anionen entstehen, die zusammen mit großen organischen Kationen wie

Tetraphenylphosphonium (Ph₄P) Bromid oder Tetraalkylammonium Salzen in eine organische Phase überführt werden können. So konnten Kristalline Azidometallate verschiedener Übergangsmetalle, schnell in hohen Ausbeuten erhalten werden. Als Azidhaltiges Reagenz wird NaN₃ eingesetzt, dass nicht explosiv und im Vergleich zu Trimethylsilylazid leichter zu verarbeiten ist.



In allen drei Fällen wurden Einkristallstrukturen erhalten, deren Kernstrukturen bereits in der Literatur bekannt sind, die jedoch im Vergleich zur Literatur mit höheren Ausbeuten synthetisiert wurden. (siehe Abbildung 5-2)

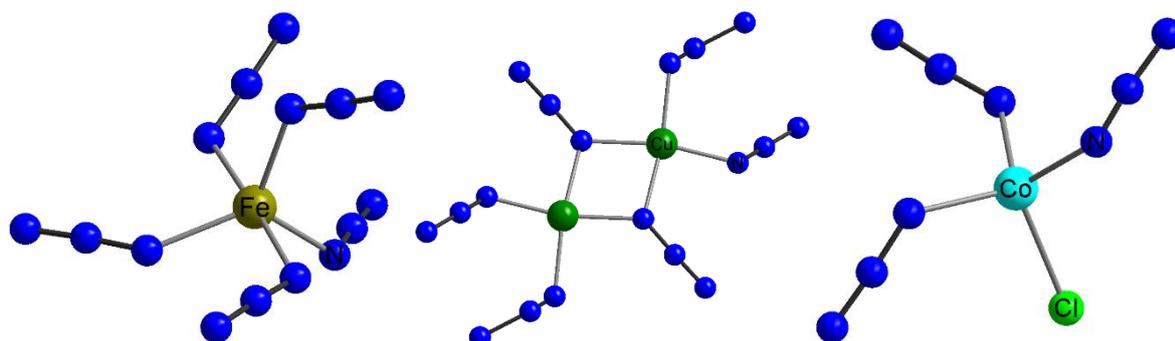


Abbildung 5-2 Kernstrukturen von **7** (links), **8** (mitte) und **9** (rechts)

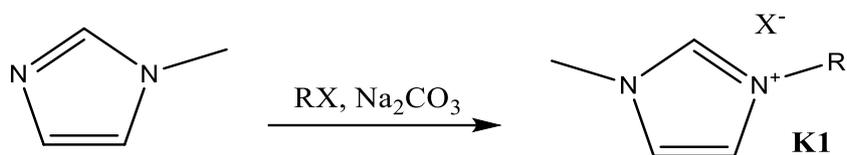
5.2 Synthese von Azidometallaten mit großen Kationen

Auffallend ist, dass die entstehenden Azidometallate mit großen einfachen organischen Kationen keine komplexen Strukturen ergeben, sondern einfache mono- oder dinukleare Komplexe ausbilden. Insbesondere von Fe³⁺ gibt es ausschließlich binäre mononukleare Strukturen. Dies führt zur Frage, ob es möglich ist mit größeren Kationen größere binäre Azide zu bilden. Dabei wurde der Fokus auf zwei verschiedene Kationenarten gelegt:

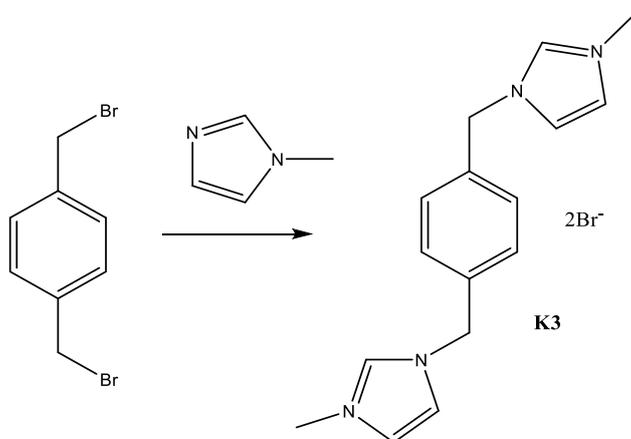
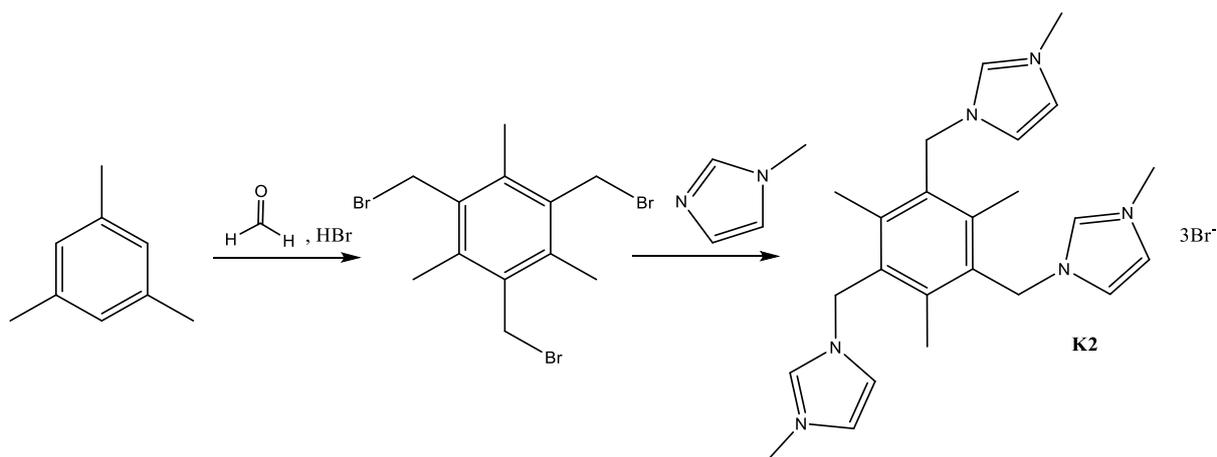
- Einfach geladene organische Kationen mit delokalisierte Ladung

- Mehrwertige organische Kationen, die über flexible Bindungen miteinander verbunden sind

Bei der ersten Variante wurde sich vor allem auf Imidazoliumderivate konzentriert, die durch Alkylierung von Methylimidazol mit einer schwachen Base hergestellt wurden.

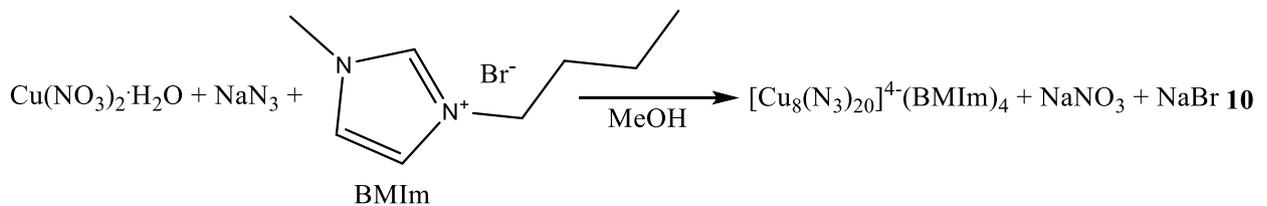


Im einfachsten Fall ist RX ein Alkylhalogenid. Um größere, mehrwertige Anionen herzustellen wurden jedoch auch mehrfach halogenierte Benzolderivate wie Phenylbromid und 1,3,5-Trisbromomethyl-2,4,6-Trimethylbenzol verwendet.



Die entstehenden Imidazoliumsalze werden anschließend mit NaN_3 und einem 3d-Metallsalz zu dem binären Azidometallat umgesetzt. Dabei ist zu beachten, dass

Imidazoliumderivate bekannt dafür sind Salze mit niedrigem Schmelzpunkt zu bilden, die selbst bei Raumtemperatur flüssig sein können. So wurden, sowohl mit Fe^{3+} , als auch mit Co^{2+} Salzen und den einwertigen Imidazoliumderivaten nur Verbindungen erhalten, die bei Raumtemperatur eine viskose Flüssigkeit bilden und deswegen nicht weiter bezüglich ihrer Struktur untersucht werden konnten. Einzig Kupfer bildet einen kristallinen Metallkomplex mit den einwertigen Imidazolium Kationen aus.



Das entstehende Azidocuprat formt innerhalb weniger Minuten lange, schwarze, nadelförmigen Kristalle. **10** kristallisiert in der Triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Struktur basiert auf einem $\text{Cu}_4(\text{N}_3)_{10}^{2-}$ Tetramer, bei dem je ein Kupfer zu einem weiteren Tetramer oberhalb, und zwei Kupfer zu einem Tetramer unterhalb des ursprünglichen Tetramers verbrücken. (siehe Abbildung 5-3 und Tabelle 5-1) Zwischen je zwei Tetrameren Schichten befindet sich ein Inversionszentrum, sodass sich an der Außenseite der Kette jeweils Cu1 und Cu4 abwechseln. Durch die unterschiedlichen Verbrückungsrichtungen, der Cu^{2+} Ionen und der quadratisch planaren Koordinationsumgebung des Cu1, entsteht das Treppemuster, dass sich durch den Kristall zieht.

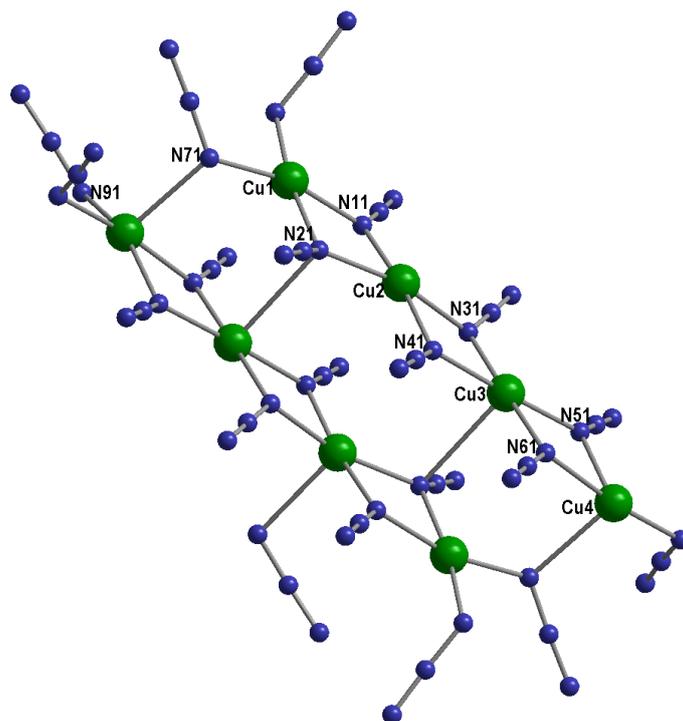


Abbildung 5-3 Struktur des $\text{Cu}_4(\text{N}_3)_{10}^{2-}$ Anions aus **10**

Dadurch entsteht eine stufenförmige Kette entlang der a-Achse der Elementarzelle. (siehe Abbildung 5-4) In jeder „Treppenstufe“ sind die Cu^{2+} Ionen über zwei EO μ_2 Azidbrücken mit dem benachbarten Cu^{2+} verbunden, wobei die Cu-N-Cu Winkel sich für alle Brücken stark ähneln und zwischen $100,6^\circ$ und $102,8^\circ$ liegen. Cu1 besitzt dabei eine quadratisch planare Umgebung mit Cu – N Abständen zwischen $1,95 \text{ \AA}$ und $2,01 \text{ \AA}$. Alle anderen Cu^{2+} Ionen besitzen eine quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung, bei der die axiale Position deutlich verlängert ist. Die äquatorialen Cu – N Abstände liegen im Schnitt zwischen $1,98 \text{ \AA}$ und $2,01 \text{ \AA}$. Während die Abstände vom Cu^{2+} zur Spitze der jeweiligen Pyramide zwischen $2,38 \text{ \AA}$ und $2,69 \text{ \AA}$ betragen. Wobei Cu2 mit N91 in axialer Position zum nächsten Tetramer verbrückt und Cu3 und Cu4 mit N21 und N71 zum gegenüberliegenden Tetramer verbrückt. Hier sind die Winkel zwischen Cu und dem verbrückenden N mit Werten zwischen $104,9^\circ$ und $106,7^\circ$ größer als die Winkel innerhalb des Tetramers.

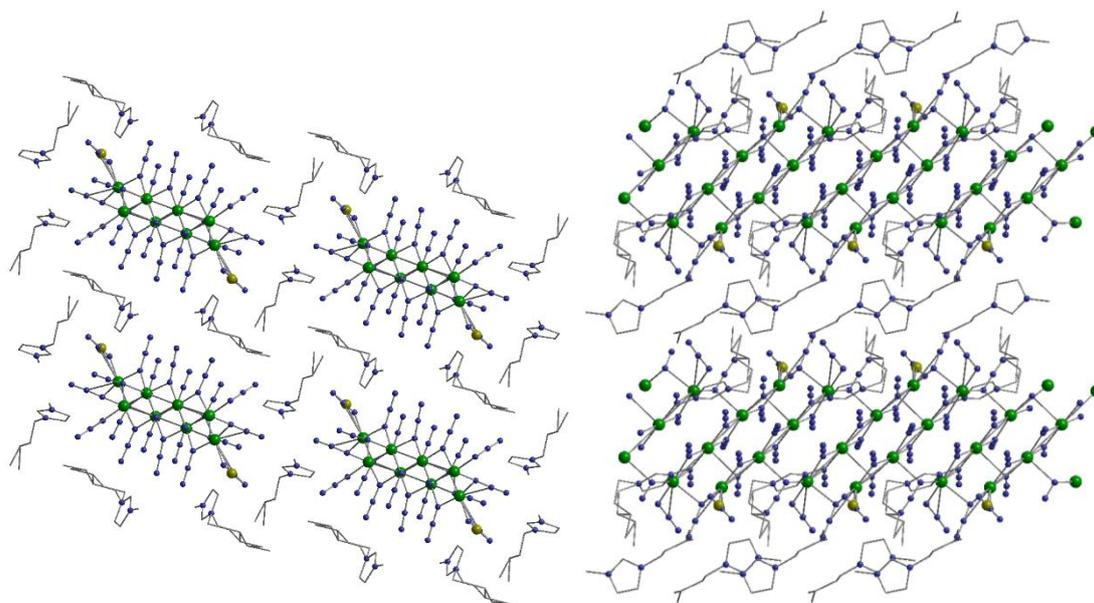


Abbildung 5-4 Packung von **10**. Links: Packung entlang der a Achse. Rechts: Packung entlang der b-Achse

Tabelle 5-1 Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von **10**

| Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] | Atom12 | Atom22 | Atom3 | Winkel [°] |
|-------|-------|-------------|--------|--------|-------|------------|
| Cu1 | N81 | 1.946(2) | Cu1 | N71 | Cu4 | 106.91(9) |
| Cu1 | N71 | 1.954(2) | Cu2 | N11 | Cu1 | 102.03(9) |
| Cu1 | N11 | 1.990(2) | Cu2 | N21 | Cu1 | 100.98(9) |
| Cu1 | N21 | 2.010(2) | Cu3 | N51 | Cu4 | 102.81(9) |
| Cu2 | N11 | 1.988(2) | Cu3 | N61 | Cu4 | 100.83(8) |
| Cu2 | N31 | 1.992(2) | Cu3 | N31 | Cu2 | 101.84(9) |
| Cu2 | N21 | 1.998(2) | Cu3 | N41 | Cu2 | 100.60(8) |
| Cu2 | N41 | 2.0101(18) | Cu4 | N91 | Cu2 | 104.62(9) |
| Cu2 | N91 | 2.428(2) | | | | |
| Cu3 | N51 | 1.981(2) | | | | |
| Cu3 | N31 | 1.9844(19) | | | | |
| Cu3 | N61 | 1.9938(19) | | | | |
| Cu3 | N41 | 2.0017(19) | | | | |
| Cu4 | N101 | 1.970(2) | | | | |
| Cu4 | N91 | 1.987(2) | | | | |
| Cu4 | N51 | 2.0181(19) | | | | |
| Cu4 | N61 | 2.062(2) | | | | |
| Cu4 | N71 | 2.383(2) | | | | |

Außergewöhnlich ist dabei, dass die Struktur nach einigen Wochen eine Einkristall zu Einkristall Umwandlung durchmacht, wobei sich das $\text{Cu}_4(\text{N}_3)_{10}^{2-}$ Anion zu einem $\text{Cu}_3(\text{N}_3)_8^{2-}$ (**11**) umlagert. Dabei wird das Tetramer aus **10** um ein Kupferion verkürzt. Genauso wie bei **4** gibt es ein Trimer aus zwei quadratisch pyramidal koordinierten

und einem quadratisch planaren Cu^{2+} Ionen. Die Cu_3 Einheit ist dabei über die Spitzen der Pyramiden der beiden quadratisch pyramidalen Kupferionen zu zwei weiteren Trimer ober- und unterhalb ihrer Basis verbunden. Wie in **10** entsteht so eine treppenförmige Kette aus Cu^{2+} Ionen. Die Bindungsabstände und Winkel sind ähnlich im Vergleich zu **10**. Die $\text{Cu} - \text{N}_{\text{äq}}$ Abstände nehmen innerhalb des Trimers Werte zwischen 1,94 Å und 1,99 Å an, die $\text{Cu} - \text{N}_{\text{ax}}$ Abstände liegen bei 2,54 Å und 2,46 Å. Die Verbrückungswinkel zwischen $\text{Cu} - \text{N} - \text{Cu}$ liegen innerhalb der Cu_3 Einheit zwischen $100,0^\circ$ und $103,5^\circ$ und zwischen verschiedenen Trimeren bei $105,6^\circ$. (siehe Abbildung 5-5 und Tabelle 5-2) Auch hier befindet sich das Inversionszentrum zwischen den Schichten, sodass das quadratisch pyramidale Cu_3 über N_{61} auf der Pyramidenspitze zu zum quadratisch planaren Cu_1 verbrückt. Cu_2 verbrückt wiederum über N_{81} zu Cu_3 . Dadurch ergibt sich, dass die Spitze der Cu_3 Pyramide in jeder Cu_3 Schicht abwechselnd in unterschiedliche Richtungen zeigt, während die Spitze der Cu_2 Pyramide nacheinander zweimal in die gleiche Richtung zeigt und anschließend zweimal pro Schicht in die entgegengesetzte Richtung. (siehe Abbildung 5-6).

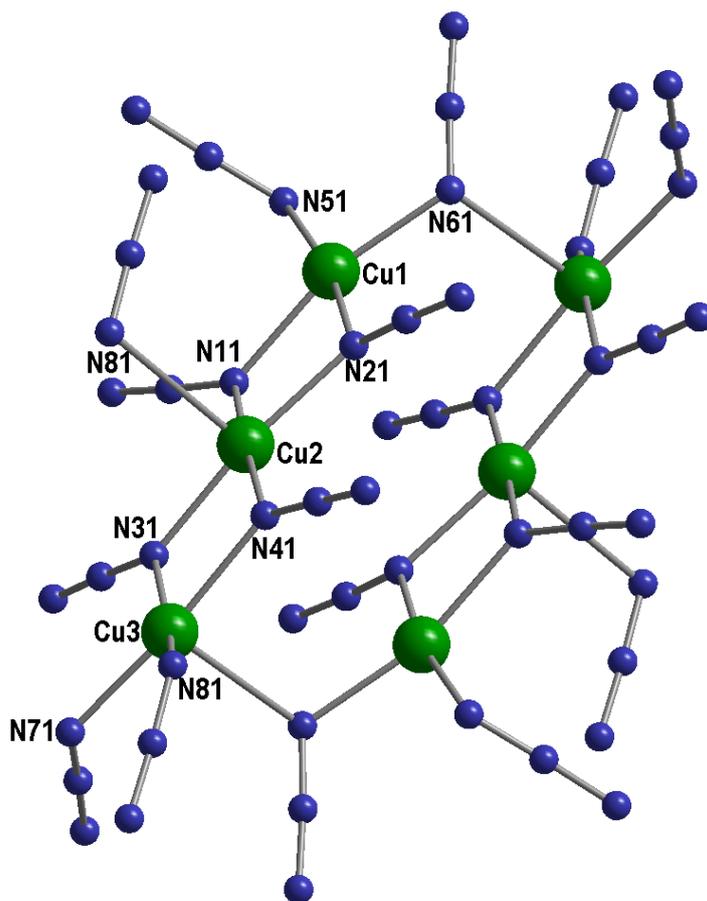


Abbildung 5-5 Struktur des $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_8]^{2-}$ Anions von **11**

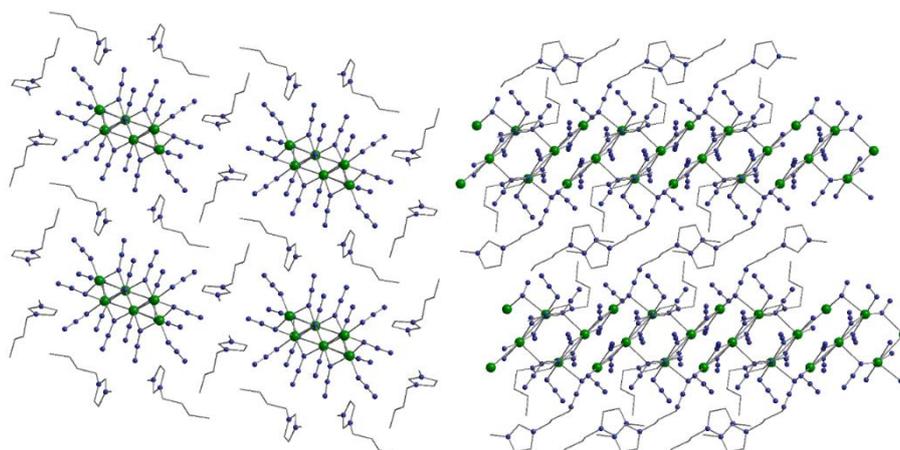


Abbildung 5-6 Packung von **11**. Links: Packung entlang der a Achse. Rechts: Packung entlang der b-Achse

Tabelle 5-2 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel von **11**

| Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] | Atom1 | Atom2 | Atom3 | Winkel [°] |
|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|------------|
| Cu1 | N51 | 1.939(6) | Cu1 | N61 | Cu3 | 105.6(3) |
| Cu1 | N61 | 1.949(6) | Cu1 | N11 | Cu2 | 100.9(2) |
| Cu1 | N21 | 1.987(5) | Cu2 | N31 | Cu3 | 103.5(3) |
| Cu1 | N11 | 1.997(5) | Cu2 | N41 | Cu3 | 100.0(3) |
| Cu2 | N31 | 1.954(6) | Cu2 | N21 | Cu1 | 102.2(2) |
| Cu2 | N21 | 1.975(5) | Cu3 | N81 | Cu2 | 101.1(3) |
| Cu2 | N41 | 1.998(6) | | | | |
| Cu2 | N11 | 2.005(5) | | | | |
| Cu2 | N81 | 2.542(6) | | | | |
| Cu3 | N71 | 1.948(6) | | | | |
| Cu3 | N81 | 1.969(6) | | | | |
| Cu3 | N31 | 1.994(5) | | | | |
| Cu3 | N41 | 2.048(6) | | | | |
| Cu3 | N61 | 2.430(5) | | | | |

Ein weiteres ähnliches Strukturmotiv entsteht bei der Reaktion von **K1** mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und NaN_3 mit anschließender Diffusion von Methanol in die DMF Mutterlauge.



Die Verbindung kristallisiert in der Monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristallstruktur besteht aus einer zickzack Kette von Cu Dimeren, die sich entlang der a-Achse der

Elementarzelle durch den Kristall zieht. In der Asymmetrischen Einheit befindet sich ein $\text{Cu}(\text{N}_3)^-$ Anion, sowie die Hälfte des zweiwertigen Kations. Das Kupfer ist erneut quadratisch pyramidal koordiniert, wobei eine äquatoriale Brücke über N11 zum nächsten Cu1 innerhalb des Dimers verbrückt und N21 axial zum darüber und darunter liegenden Dimer. Die Cu – N Abstände liegen zwischen 1,95 Å und 2,00 Å in der äquatorialen Ebene und bei 2,44 Å zur Spitze der Pyramide, die Cu – Cu Abstände betragen 3,06 Å im Dimer und 3,32 Å zwischen den Dimeren. Die Verbrückungswinkel liegen bei 99,6° im Dimer und 96,65° über die Spitze des Dimers. (siehe Abbildung 5-7 und Tabelle 5-3) Da innerhalb des Dimers die Spitzen der beiden Pyramiden in unterschiedliche Richtung zeigen, liegt jeweils nur über einem Kupferion ein anderes Kupferion. Die daraus resultierende zickzack Kette ist also ähnlich zu dem Stufenmotiv von **4** und **5**, mit dem Unterschied, dass die „Stufe“ um ein quadratisch planar koordiniertes Kupferion verkürzt ist. (siehe Abbildung 5-8)

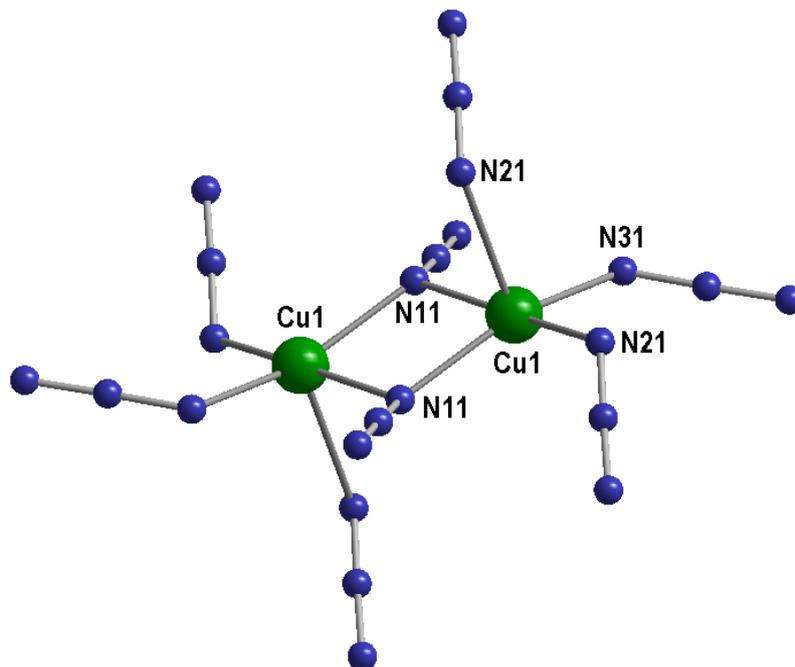


Abbildung 5-7 Struktur des $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ Anions von **12**

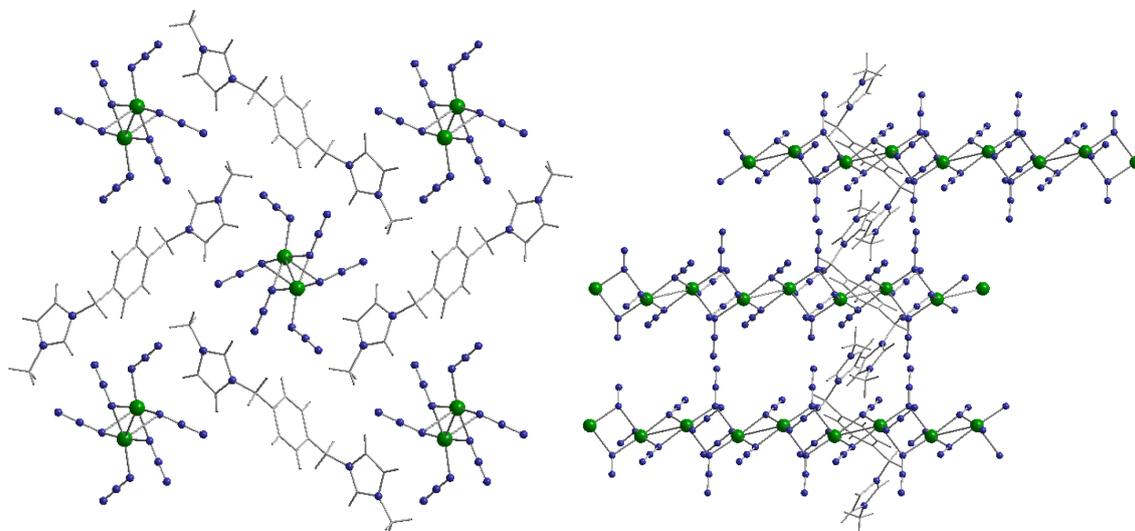


Abbildung 5-8 Packung von **12**. Links: Packung entlang der a Achse. Rechts: Packung entlang der b-Achse

Tabelle 5-3 Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von **12**

| Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] | Atom12 | Atom22 | Atom3 | Winkel |
|-------|-------|-------------|--------|--------|-------|-------------|
| Cu1 | Cu1 | 3.0257(11) | Cu1 | N5 | Cu1 | 99.073(177) |
| Cu1 | N5 | 2.025(4) | | | | |
| Cu1 | N5 | 1.951(4) | | | | |
| Cu1 | N12 | 1.955(4) | | | | |
| Cu1 | N17 | 1.921(4) | | | | |

Bemerkenswert bei allen drei Azidometallaten ist die hohe Zahl der verbrückenden Azide in Verbindung mit den Imidazoliumkationen. In **10** verbrücken neun von zehn Aziden, in **11** sechs von acht und in **12** vier von sechs.

5.2.1 Magnetische Eigenschaften von **12**

Das χT Produkt und die Magnetisierung bei niedrigen Temperaturen von **12** sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Das χT Produkt beträgt bei 300 K $1,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ und liegt damit deutlich über dem Wert von zwei ungekoppelten Cu^{2+} Ionen von $0,75 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($^2P, g = 2$). Bei Verringerung der Temperatur steigt das χT Produkt stetig bis zu einem Wert von $1,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 2,6 K an, wobei bei circa 70 K eine leichte Biegung der Kurve zu erkennen ist. Ab 2,6 K zeigt die Kurve eine starke Steigung zu höheren χT Werten. Die Magnetisierung bei 2 K steigt steil bis zu einem Wert von $1,9 \mu_B$ bei 3,5 T und facht dann bis zur Sättigung bei 7 T und $1,98 \mu_B$ ab. Die Isothermen bei 2, 3 und 5 K zeigen eine deutlich reduzierte Sättigung mit steigender

Temperatur. Die 3 K Isotherme ist weniger gekrümmt als die 2 K Isotherme und flacht erst bei deutlich höheren Feldern ab, während die 5 K Isotherme fast gerade verläuft und keine Sättigung selbst bei 7 T zeigt.

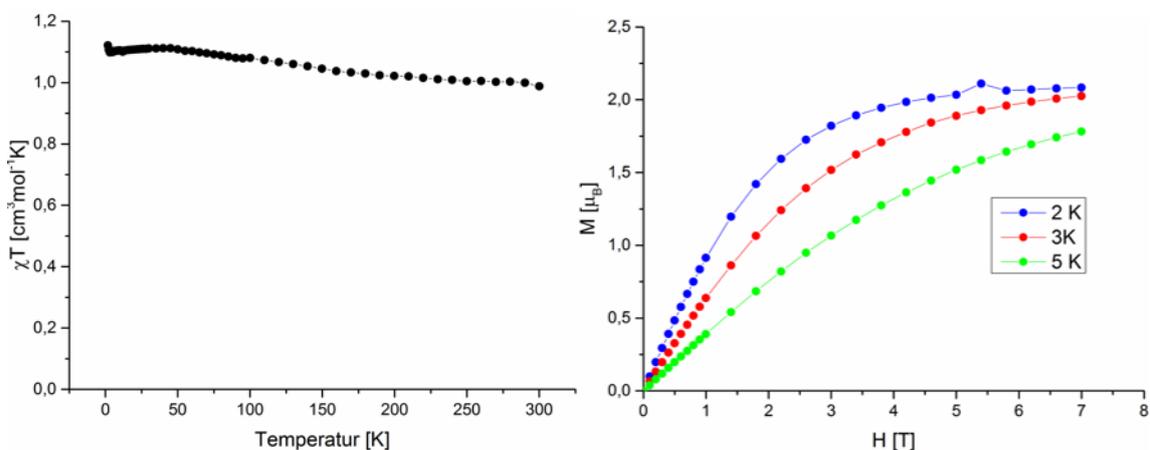
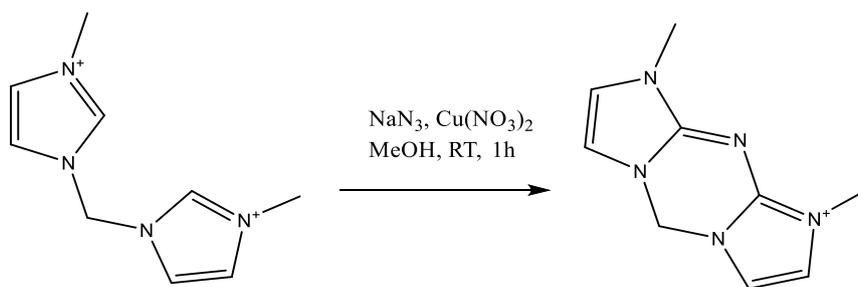


Abbildung 5-9 links: χT vs T von **12** bei einem angelegten Magnetfeld von 0,1 T. rechts: M vs H bei 2, 3 und 5 K

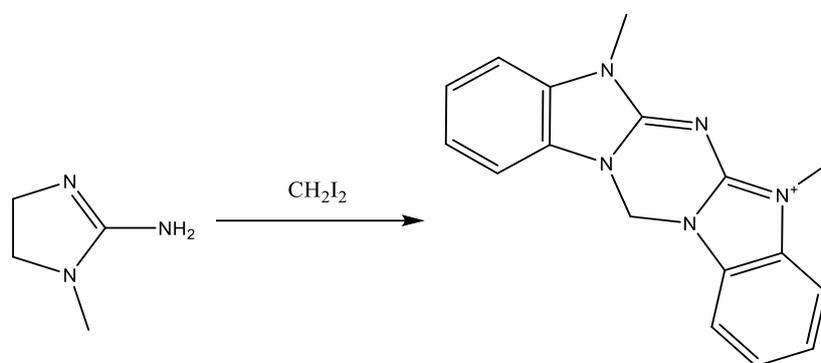
12 zeigt also tatsächlich ferromagnetische Wechselwirkungen über die EO verbrückenden Azide. Bei einem Verbrückungswinkel von 99° innerhalb des Dimers liegt dort der Ursprung der ferromagnetischen Wechselwirkungen.⁷² Es gibt nur wenige Beispiele in denen ein Azid zwei Cu^{2+} -Ionen über ihre Jahn-Teller Achse, also über die deutlich verlängerte Cu- N Bindung, verbrückt.⁷³ Allerdings lässt der große Winkel zwischen Cu-N-Cu und der große Abstand der Kupferionen darauf schließen, dass die Wechselwirkungen schwach antiferromagnetisch sein sollten. Dies könnte die Form des χT Produkts erklären. Wenn die Kopplung zwischen den beiden Cu^{2+} -Ionen innerhalb des Dimers stark ferromagnetisch ist und die Kopplung über die Jahn-Teller Achse schwach Antiferromagnetisch könnte sich eine sogenannte Haldane-Kette bilden.^{74–76} Eine Kette, die aus antiferromagnetisch gekoppelten $S=1$ Einheiten besteht. Diese Kette verfügt über einen Symmetriegeschützten „gap-state“. Dies könnte sich in Form der abschüssigen Kurve bei 70 K im χT Produkt zeigen.

5.3 Stickstoff Insertion in Azidocupraten und Azidocobaltaten.

Reduziert man die Abstände zwischen den Imidazoliumkationen, in Form des Methylenbismethylimidazolium Kations, kommt es zu einer interessanten Reaktion des Kations mit dem Azid (**13**).

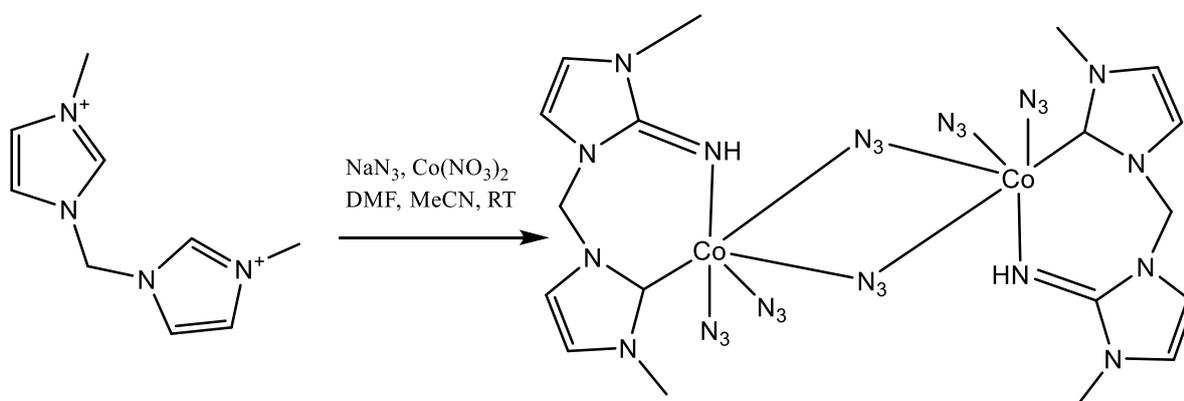


Dabei entsteht ein bisher unbekanntes Azacyanin Kation. Dieses Molekül existiert in der Literatur als Benzimidazolium Derivat bei der ein 2-Aminosubstituent mit Diiodomethan zum dem Azacyanin reagiert, die interessante Leitfähigkeitseigenschaften zeigen.⁷⁷⁻⁸⁰



Dabei wurde besonders bemerkt, dass aus den Methylimidazololderivaten kein Azacyanin entsteht.⁷⁷

Verwendet man für diese Reaktion Cobalt(II)Nitrat an Stelle des Cu(II)Nitrats erhält man eine Umwandlung des Bisimidazolium Liganden zu einem Carben-Iminliganden (**14**).



Bei der Reaktion wird das Cobalt zu dem kinetisch inerten Co^{3+} oxidiert. Die Bildung dieser Spezies wurde mechanistisch bereits von Meyer et al. Aufgeklärt, die für eine

solche Reaktion einen Co(IV)-Imid Übergangszustand vorschlagen, der dazu führt, dass das Imid in die Carbenbindung insertiert wird.^{81,82}

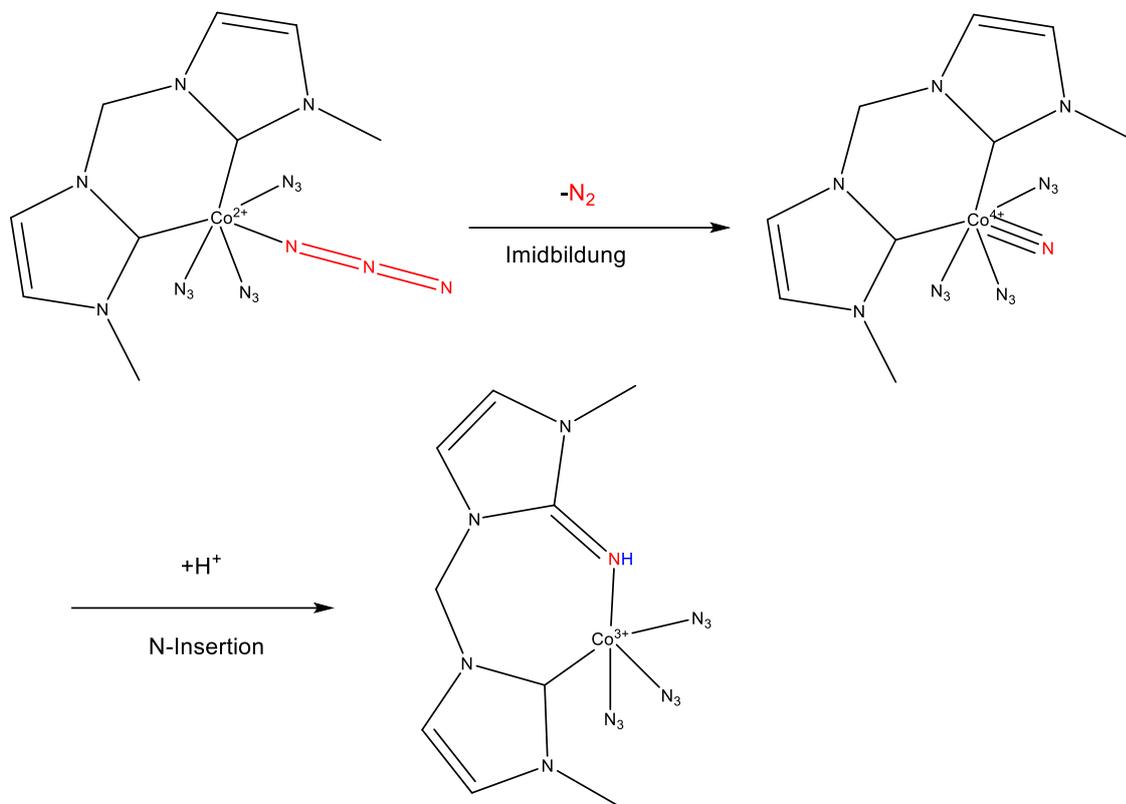


Abbildung 5-10 Mechanismus bei der Bildung von **14**

Es scheint als würde die gleiche Reaktion im Cu^{2+} Derivat ablaufen mit dem Unterschied, dass es dort nicht möglich ist die Zwischenstufe aus **14** abzufangen. Der entstehende Ligand reagiert in einer intramolekularen Reaktion sofort weiter zum Azacyanin.

Von beiden Verbindungen konnten Einkristalle erhalten werden. Die Kristallstruktur von **13** besteht aus einem $[\text{Cu}_4(\text{N}_3)_{12}]^{4-}$ Anion, das von vier Azacyanin Kationen umgeben ist. (Abbildung 5-11)

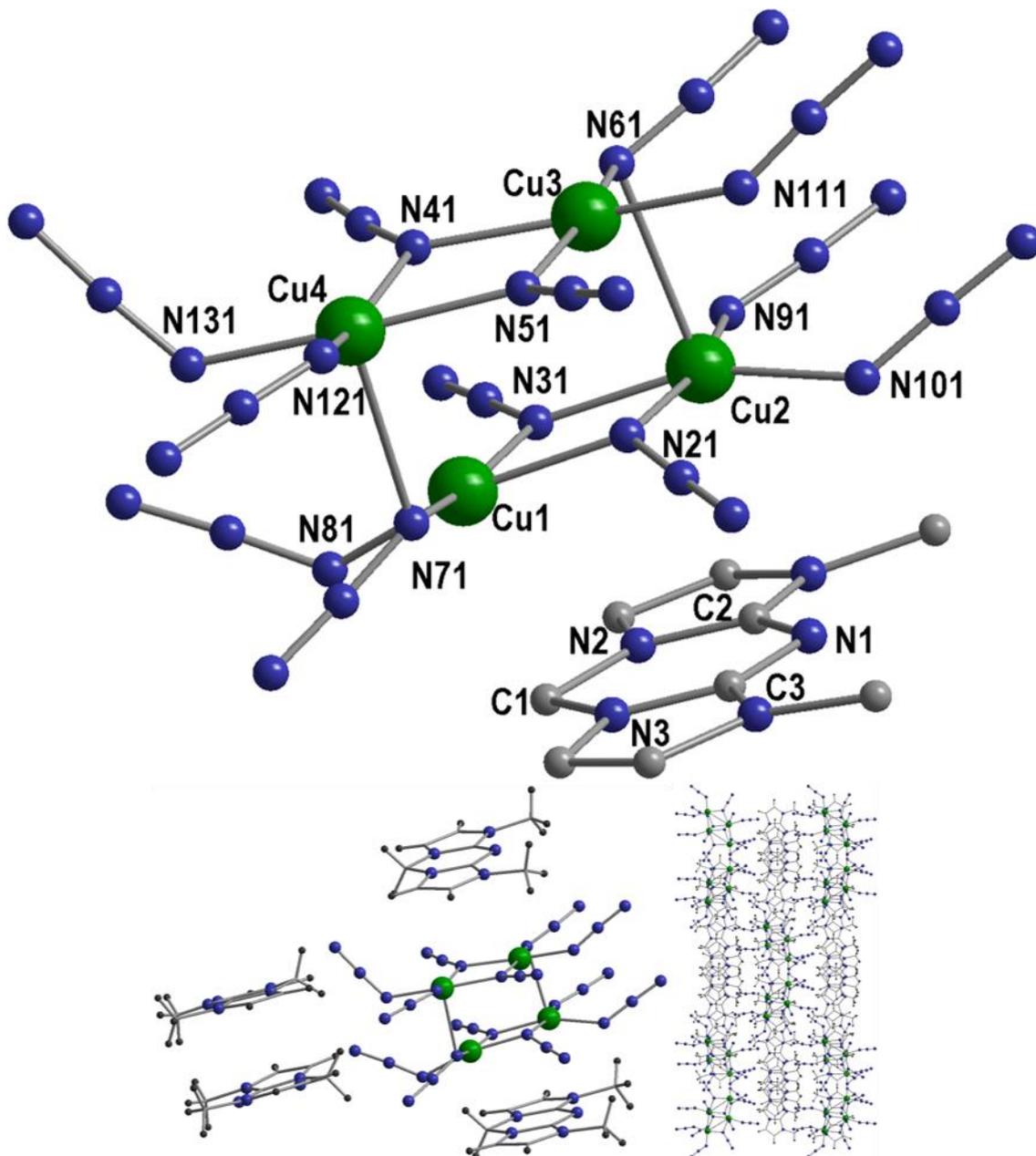


Abbildung 5-11 Oben: Kernstruktur des Azidocuprat Anions von **13** und eines Azacyanine Kations. Unten links: Asymmetrische Einheit von **13**. Unten rechts: Elementarzelle von **14** in a Richtung

Das Anion entspricht dem Monomer des eindimensionalen Polymers aus **12**. Auch hier sind zwei Kupferdimere, bestehend aus einem quadratisch-planar koordinierten und einem quadratisch-pyramidal koordinierten Cu^{2+} -Ion, über die Jahn-Teller Achse der quadratisch pyramidalen Cu^{2+} -Ionen verbunden. Die Cu-N Abstände in der Basis der Pyramide liegen zwischen 1,9201 (189) und 2,0428 (179) Å. Die Jahn-Teller Achse ist bei Cu4-N71 2,4388 (184) Å und bei Cu2-N61 2,6115 (211) Å lang. Der Verbrückungswinkel innerhalb des Dimer beträgt zwischen $103,246^\circ$ und $106,264^\circ$. Der Verbrückungswinkel über die Jahn-Teller Achse betragen bei Cu1-N71-Cu4

107,309 (697)° und bei Cu3-N61-Cu2 96,165 (663)°. Dadurch ist das Cu₄ Anion kein regelmäßiges Rechteck, sondern an einer Ecke länger als an der anderen. Die Struktur des Kations kann ebenfalls bestätigt werden. (Tabelle 5-4 links) Die Bindungslängen zwischen N1-C2 und N1-C3 zwischen 1,3627 (257) und 1,3425 (255) Å entsprechen einer delokalisierten π-Bindung und die Abstände C1-N2 und C1-N3 zwischen 1,4883 (227) und 1,4722 (238) Å einem sp³ hybridisierten Kohlenstoffatom.

Tabelle 5-4 Ausgewählte Bindungsabstände von **13**

| Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] | Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] |
|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|
| N1 | C2 | 1.3627(257) | Cu4 | N121 | 1.9355(150) |
| N1 | C3 | 1.3425(255) | Cu4 | N51 | 2.0002(181) |
| N2 | C1 | 1.4883(227) | Cu4 | N41 | 2.0428(179) |
| N3 | C1 | 1.4722(238) | Cu4 | N71 | 2.4388(184) |
| | | | Cu4 | N131 | 1.9277(167) |
| | | | Cu3 | N111 | 1.9146(187) |
| | | | Cu3 | N61 | 1.9249(151) |
| | | | Cu3 | N51 | 1.9535(154) |
| | | | Cu3 | N41 | 1.9770(182) |
| | | | Cu2 | N61 | 2.6115(211) |
| | | | Cu2 | N31 | 1.9768(151) |
| | | | Cu2 | N91 | 1.935(15) |
| | | | Cu2 | N101 | 1.9201(189) |
| | | | Cu2 | N21 | 2.0166(150) |
| | | | Cu1 | N31 | 1.978(15) |
| | | | Cu1 | N71 | 1.9421(150) |
| | | | Cu1 | N21 | 1.9935(150) |
| | | | Cu1 | N81 | 1.9278(151) |

Tabelle 5-5 Ausgewählte Bindungswinkel von **13**

| Atom12 | Atom22 | Atom3 | Winkel |
|--------|--------|-------|--------------|
| Cu1 | N71 | Cu4 | 107.309(697) |
| Cu1 | N21 | Cu2 | 104.179(682) |
| Cu2 | N31 | Cu1 | 106.264(701) |
| Cu3 | N51 | Cu4 | 105.706(781) |
| Cu3 | N41 | Cu4 | 103.246(807) |
| Cu3 | N61 | Cu2 | 96.165(663) |

Die Kristallstruktur von **14** besteht aus einem Co³⁺-Dimer, das über zwei Azide verbrückt ist. (Abbildung 5-12 und Tabelle 5-6)

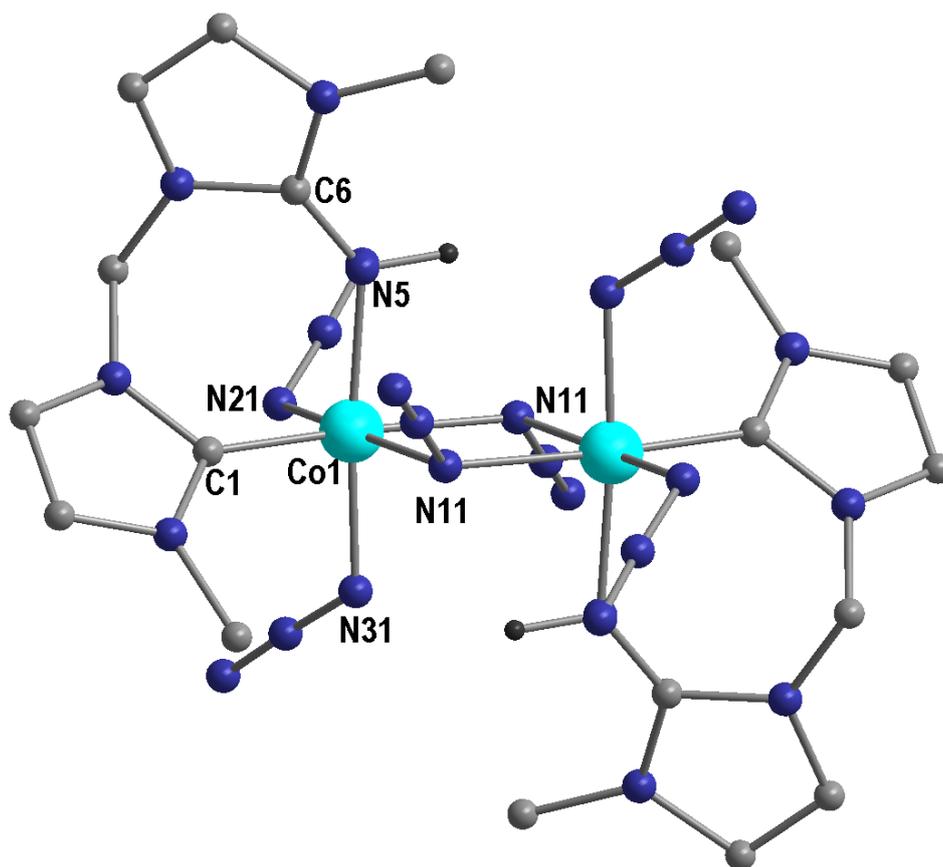


Abbildung 5-12 Kristallstruktur von **14**

Im Zentrum des Dimers befindet sich ein Inversionszentrum, sodass jedes Co^{3+} Ion über die gleiche oktaedrische Koordinationsumgebung verfügt. Zusätzlich zu den beiden verbrückenden Aziden vervollständigen zwei weitere terminale Azide und das oben angesprochene Carben die Koordinationsumgebung. Der Abstand zu den terminal koordinierenden Stickstoffatomen liegt zwischen 1,926 (10) und 1,963 (11) Å recht ähnlich. Der Abstand zum Carbenkohlenstoffatom ist mit 1,884 (14) Å kürzer und zu den verbrückenden Aziden mit 2,057 (12) Å länger. Der Verbrückungswinkel zwischen Co1-N11-Co1 beträgt $102,6(5)^\circ$. Der C6-N5 Abstand beträgt 1,294 (17) Å und bestätigt damit die angenommene C-N Doppelbindung.

Tabelle 5-6 Ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel von **14**

| Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] | Atom12 | Atom22 | Atom3 | Winkel |
|-------|-------|-------------|--------|--------|-------|----------|
| C6 | N5 | 1.294(17) | Co1 | N11 | Co1 | 102.6(5) |
| Co1 | C1 | 1.884(14) | | | | |
| Co1 | N5 | 1.959(10) | | | | |
| Co1 | N21 | 1.945(12) | | | | |
| Co1 | N31 | 1.926(10) | | | | |
| Co1 | N11 | 1.963(11) | | | | |
| Co1 | N11 | 2.057(12) | | | | |

5.4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Kapitels war es möglich verschiedene homoleptische Azidometallate in guten Ausbeuten ohne den Einsatz, giftiger oder flüchtiger Chemikalien zu synthetisieren. Dabei konnte besonders mit großen organischen Kationen, durch direkten Phasentransfer, sehr gute Ausbeuten bei Eisen-, Cobalt- und Kupfer Azidometallaten erzielt werden. Die erwähnten Metalle bilden jedoch sehr einfache, also oft einkernige oder zweikernige Komplexe mit diesen Kationen. Will man komplexere Azidometallatanionen synthetisieren ist es nötig strukturell anspruchsvollere Kationen einzusetzen. Dabei wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Ein-, Zwei- und Dreiwertige Imidazolium Kationen zurückgegriffen, die alle mit Kupfer kristalline Azidometallate bilden. Die erhaltenen Kristallstrukturen dieser Verbindungen ähneln sich. Alle Strukturen beinhalten ausschließlich EO verbrückende Azide, die sowohl über die Basisebene eines Oktaeders oder einer quadratischen-Pyramide als auch über ihre Jahn-Teller Achse verbrücken. Diese Art der Verbrückung konnte in heteroleptischen Kupferaziden erst einmal⁷³ und in homoleptischen Kupferaziden noch nie beobachtet werden. Auch die Zahl der verbrückenden Azide wird durch den Einsatz der Imidazolium Kationen erhöht, sodass alle Verbindungen Kettenförmige Strukturen annehmen, deren Monomer aus vier bis acht Cu^{2+} -Ionen bestehen. Dabei zeigt die magnetische Messung von **12** ein interessantes Verhalten. Durch die abwechselnden starken ferromagnetischen Wechselwirkungen über die verbrückenden Azide, innerhalb eines Dimers und die schwach antiferromagnetischen Wechselwirkungen über die in der Jahn-Teller Achse verbrückenden Azide bildet sich eine sogenannte Haldane Kette. Eine antiferromagnetische Kette aus $S=1$ Einheiten, die über Symmetrie geschützte Zustände verfügt und dadurch über interessante topologische Eigenschaften verfügt.

Die Azidometallate verfügen ebenfalls über interessante chemische Reaktivitäten. Verkürzt man die Länge des zweiwertigen Imidazolium Kations kommt es zur Bildung eines Carbens, über das sich ein Imid, welches sich durch Zersetzung des Azids bildet, einschließen lässt. Im Falle des Azidocuprats lässt sich so ein zuvor unzugängliches Azacyanin erzeugen. Verwendet man das Azidocobaltat entsteht der kinetisch inerte Co^{3+} -Komplex, der eine Zwischenstufe der mechanistischen Bildung des Azacyanin Kations zeigt.

6 Magnetische Wechselwirkung in 3d4f Koordinationsverbindungen

Wie in Kapitel 4 beschrieben können die Wechselwirkungen zwischen Lanthaniden durch Übergangsmetallionen beeinflusst werden. Dabei ist der Effekt verschiedener paramagnetischen Metallionen auf die magnetischen Eigenschaften des SMMs nicht immer leicht auszumachen. Eine gängige Technik um die Eigenschaften der einzelnen paramagnetischen Metallionen besser erkennen zu können ist die sogenannte diamagnetische Substitution. Dabei werden paramagnetische Metallionen durch diamagnetische Metallionen gleicher Ionengröße ausgetauscht um die magnetischen Eigenschaften der 3d oder der 4f Metallionen besser voneinander unterscheiden zu können. Im Falle von Lanthaniden ist dies auf Grund der ähnlichen chemischen Eigenschaften der Lanthanide leicht zu bewerkstelligen. Die paramagnetischen Ionen, wie z. B. Dy^{III}, werden dabei nicht nur mit dem diamagnetischen Y^{III}, sondern auch mit dem paramagnetischen, aber isotropen Gd^{III} substituiert, um den Einfluss anisotroper Effekte des Materials sichtbar zu machen. Eine weitere gängige Praxis bei der die ähnlichen Ionengrößen der späten Ln^{III} Ionen mit Y^{III} ausgenutzt werden ist das Dotieren von Y^{III} basierten Koordinationsverbindungen mit paramagnetischen Lanthaniden.^{83,63,84} Dies minimiert Austauschkopplungspfade, die auf dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Lanthaniden basieren. Dies führt oft zu einer Verbesserung der Energiebarriere durch eine Reduzierung der Menge der angeregten Zustände über die Relaxation der Magnetisierung erfolgen kann. Zu ähnlichen Effekten kommt es bei der diamagnetischen Substitution der Übergangsmetalle in 3d4f Koordinationsverbindungen was auch hier oftmals zu einer Erhöhung der Energiebarriere führt.^{85,86} Es gibt jedoch einige wichtige Ausnahmen, so haben Murray et al einen [M^{III}₂Dy^{III}₂(OMe)₂(O₂CPh)₄(mdea)₂(NO₃)₂] (M = Co^{III} und Cr^{III}) vorgestellt bei dem im Cr^{III} analog sowohl die Relaxationszeit als auch die Koerzitivität der Hystereseschleife deutlich verbessert ist gegenüber dem diamagnetischen Co^{III} analog. Murray et al führen diesen Befund, gestützt von CASSCF Rechnungen, auf die starken antiferromagnetischen supraaustausch Wechselwirkungen (-20.3 cm⁻¹) zwischen Cr^{III} und Dy^{III} zurück. Diese sorgen dafür, dass sich die Spins der Cr^{III} Ionen antiparallel zu den magnetischen Momenten des Dy^{III} Ions im Grundzustand ausrichten. Der Austauschhamiltonian nimmt dann eine reine Isingform an, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeiten erniedrigt wird und Quantentunneln der Magnetisierung im Vergleich zu Co^{III}₂Dy^{III}₂ effektiv verhindert wird. (siehe Abbildung 6-1)

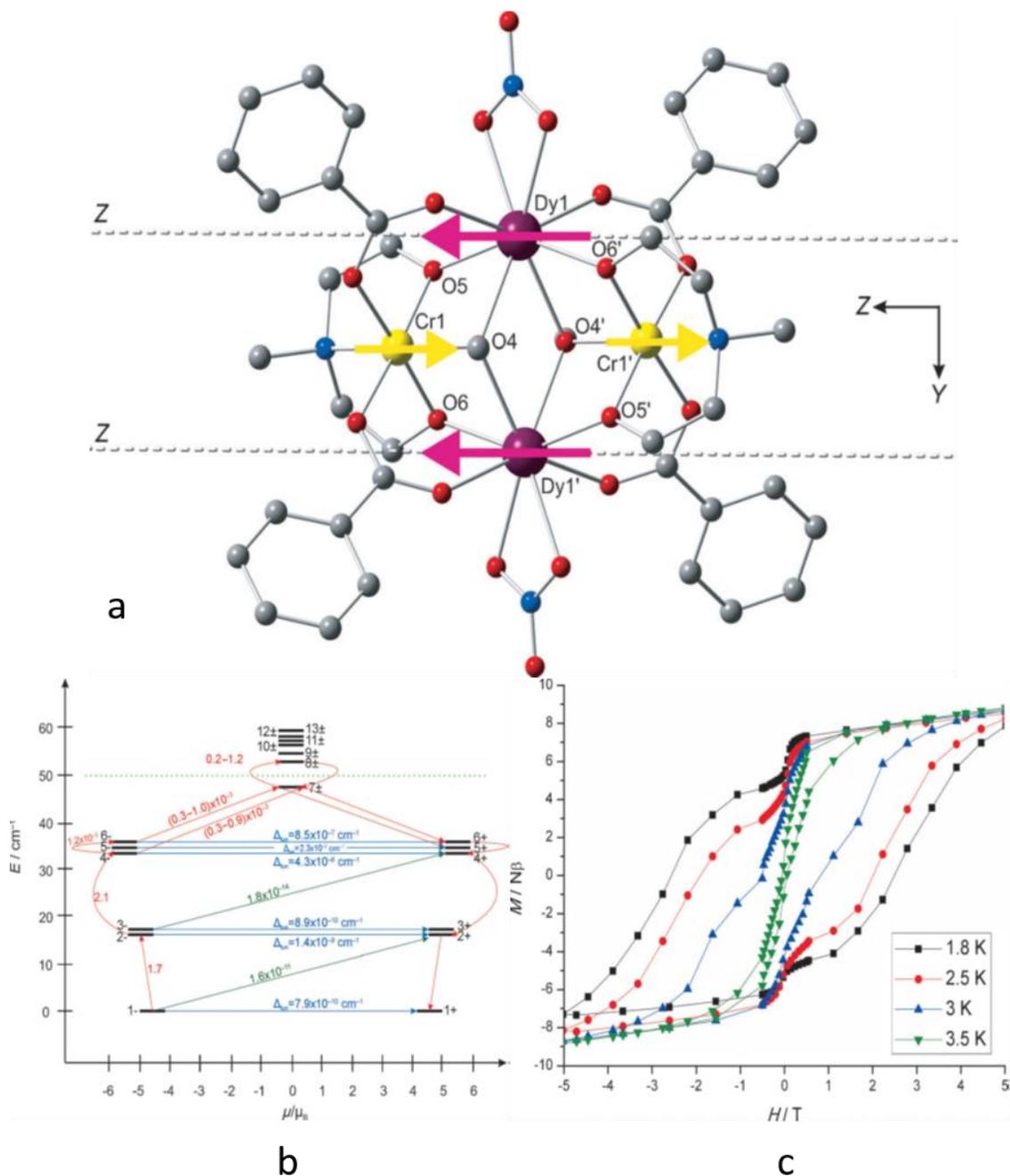
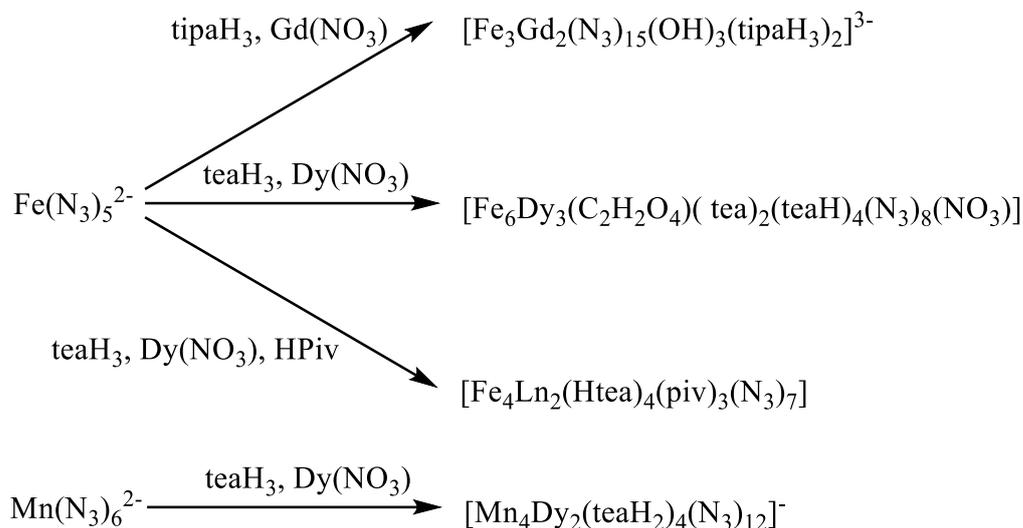


Abbildung 6-1 a) Kristallstruktur des $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$. H Atome wurden zur besseren Übersicht ausgelassen. Die gestrichelten Linien entsprechen den magnetischen Hauptachsen der Dy^{III} Ionen. Die Pfeile geben die Richtung der lokalen magnetischen Momente im Grundzustand wieder. b) Austausch Spektrum von $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$. c) Plot der Magnetisierung (M) vs Magnetfeld (H) bei den angegebenen Temperaturen. Nachgebildet aus Ref. ⁶⁵ mit Erlaubnis von Wiley.

Azidverbrückte 3d4f Koordinationsverbindungen bilden auch eine wichtige Untergruppe. Es gibt jedoch nur wenige Beispiele in denen Azide, in 3d4f Verbindung, end-on zwischen zwei Übergangsmetallen verbrücken.^{87–93} Durch die hohe

Wahrscheinlichkeit, dass eine solche Brücke zu einer parallelen Ausrichtung der Spins der Übergangsmetalle führt, ist es möglich Aggregate mit hohem Spin in direkter Nähe zu den Lanthaniden zu bringen. Um dies zu realisieren wurden die Azidometallate aus Kapitel 4 direkt mit Lanthanidsalzen und tripodalen Aminoalkoholaten umgesetzt, die als zusätzliche Liganden fungieren.



tipaH₃ = Triisopropanolamin; teaH₃ = Triethanolamin; HPiv = Pivalinsäure

Dabei ergaben nur die Azidoferrate sowie Azidomanganate 3d4f Verbindungen. Das Azidocobaltat, sowie das Azidocuprat konnten nur zu Homometallischen Verbindungen umgesetzt werden, die hier nicht weiter beschrieben werden sollen.

6.1 [Fe₃Gd₂(N₃)₁₅(OH)₃(tipaH₃)₂]³⁻ **15**

Am besten lässt sich die Grundstruktur der erhaltenen Verbindungen an Hand von **15** erklären. Bei der Synthese von **15** ist zu beachten, dass die Verbindung bei der direkten Umsetzung von Tetraphenylphosphonium Azidoferrat nur in sehr geringen Ausbeuten entsteht. Benutzt man jedoch das Tetrabutylammoniumsalz, das direkt mit Dichlormethan extrahiert wird erhöht sich die Ausbeute signifikant. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Sie besteht aus einer anionischen Koordinationsverbindung, die jeweils von drei Tetrabutylammonium-Kationen und Dichlormethan Molekülen umgeben ist. Die propellerartige Kernstruktur von **15** besteht aus einem Gd^{III} Dimer, dass regelmäßig von drei Fe^{III} Ionen umgeben ist. Dabei sind die Fe^{III} Ionen, genau wie im Edukt, von fünf Azidionen umgeben. Im Gegensatz zum Edukt verbrückt ein μ_3 -OH⁻ Ion, dass sich auf der Spitze jedes Oktaeders befindet

jeweils zwischen einem Fe^{III} Ion und zwei Gd^{III} Ionen. Dabei verbrücken in Fe1 und Fe3 zwei Azidionen end-on zu Gd1 und Gd2 während in Fe2 nur ein Azidion end-on zu Gd2 verbrückt. Die Koordinationsumgebung der Gd^{III} Ionen wird von einem vollständig protonierten tipaH₃ Liganden vervollständigt. Dies führt für das neunfach koordinierte Gd2 zu einem einfach überkappten antiprismatischen Koordinationsumgebung und für das Gd1 zu einer verzerrt antiprismatischen Koordinationsumgebung. Die tipaH₃ sind in beiden Fällen komplett protoniert und koordinieren jeweils mit einem Stickstoff und zwei Sauerstoffen an einer Fläche des Antiprismas, der restliche Sauerstoff koordiniert an der gegenüberliegenden Fläche. Die Wasserstoffe an den tipaH₃ Alkoholgruppen bilden Wasserstoffbrückenbindung zum nächstgelegenen Azid Stickstoff, das zu einem Eisen koordiniert, sodass an jedes Eisenion zwei Wasserstoffverbrückte Azide koordiniert. (siehe Abbildung 6-2)

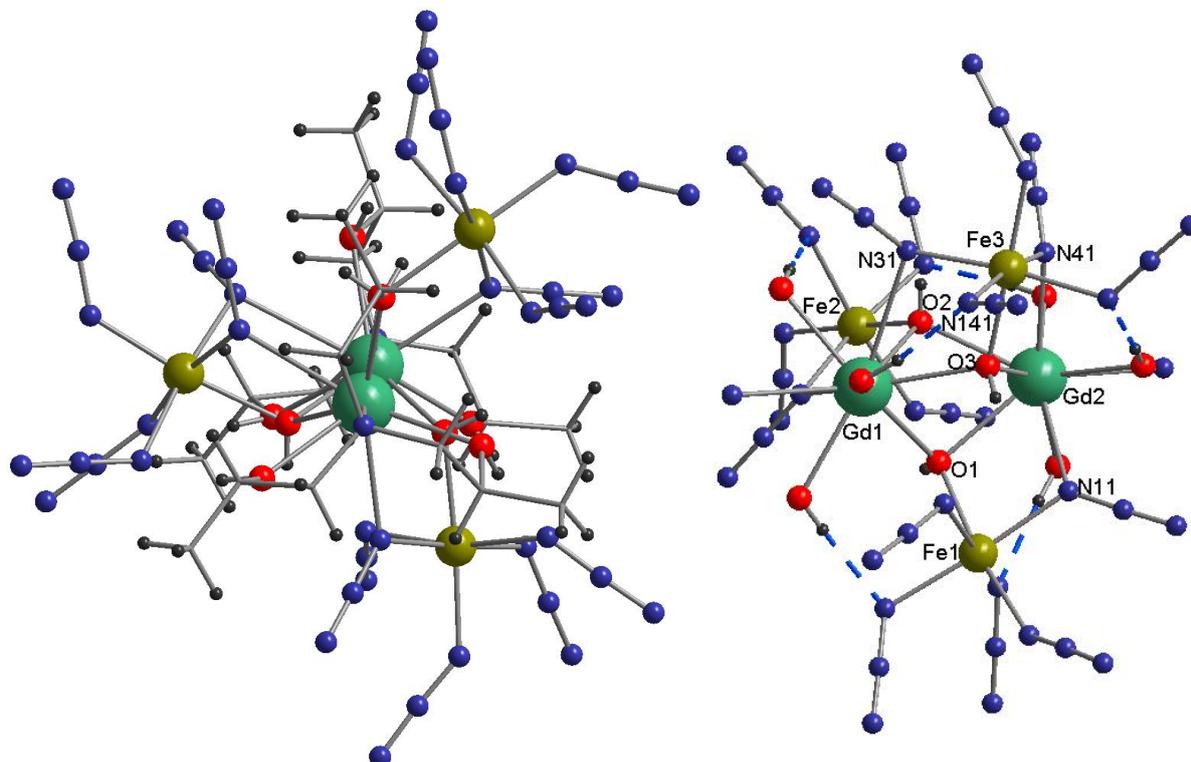


Abbildung 6-2 Kristallstruktur von **15**. Links: Verdeutlichung der Propellerstruktur. Rechts: Kernstruktur bei der zur besseren Sichtbarkeit alle Kohlenstoffatome entfernt wurden. Gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar.

Die Azid–Eisen Bindungslängen liegen zwischen 1,99 Å und 2,09 Å, wobei die kurzen Azid-Eisen Abstände zwischen dem Azid, dass von dem OH⁻ aus auf der gegenüberliegenden Spitze des Oktaeders liegt entsteht. Dieses Azid verfügt über keine weiteren kurzen Abstände zu den Gadolinium atomen oder den verschiedenen

Wasserstoffatomen in der Struktur, während alle anderen Azide über solche verfügen und daraus folgend ungefähr 0,05 Å längere Abstände aufweisen. Die Fe-OH⁻ Abstände liegen für Fe1 bei 2,066 Å, Fe2 bei 2,086 Å, und Fe3 bei 2,076 Å. Auch hier unterscheiden sich also die Abstände um ungefähr 0,02 Å. Die Verbrückungswinkel zwischen Fe-N-Gd liegen zwischen 102,00° und 104,99°. Die Winkel zwischen Fe und OH⁻ sind weiter gestreut. Der Winkel zwischen Fe1-O1-Gd1 beträgt 119,64° während der Winkel zwischen Fe1-O1-Gd2 deutlich spitzer bei 108,87° liegt. Die anderen μ₃-OH⁻ verbrücken auf ähnliche Weise zwischen Fe^{III} und Gd^{III}. Der Fe2-O2-Gd1 Winkel beträgt 109,20° und der Fe2-O2-Gd2 Winkel beträgt 124,72°. Der Fe3-O3-Gd1 Winkel beträgt 114,98° und der Fe3-O3-Gd2 Winkel beträgt 112,37°, sie sind sich damit am ähnlichsten. Die Gd1-O-Gd2 Winkel sind deutlich spitzer. Sie befinden sich zwischen 96,74° und 97,77°. Die Gd1 Sauerstoffabstände liegen zwischen 2,408 Å und 2,474 Å. Die Gd1 Azidstickstoffabstände unterscheiden sich stark. Der Abstand zwischen Gd1 liegt bei 2,548 Å und ist deutlich kürzer als die Brücke zu Fe3 mit einem Gd1-N31 Abstand von 2,855 Å. Der Abstand zum Stickstoff des tipaH₃ Moleküls ist ähnlich lang mit 2,788 Å. Die Gd2-O Abstände folgen einem ähnlichen Trend, sie liegen zwischen 2,395 Å und 2,480 Å. Die Gd2 Azidstickstoff Abstände sind länger und liegen bei 2,525 Å für Gd2-N11 und 2,597 Å für Gd2-N41. Der Abstand zwischen Gd2 und dem Stickstoff des tipaH₃ liegt sogar bei 2,745 Å. (siehe Abbildung 6-2, Tabelle 6-1 und Tabelle 6-2). Die hohe Asymmetrie bewirkt, dass die anionische Kernstruktur über keinerlei Symmetrieelemente verfügt, obwohl die Propellerstruktur, die die Metalle einnehmen an sich über eine c₃ Drehachse sowie über ein Inversionszentrum verfügt. Die drei Tetrabutylammonium-Kationen liegen in Nähe der Pentazideferrat Einheiten und bewirken so eine effektive Trennung zwischen den Clustern in der Packung. Allerdings liegen einige „Arme“ der Kationen und die Dichlormethan Moleküle ungeordnet vor. (siehe Abbildung 6-3)

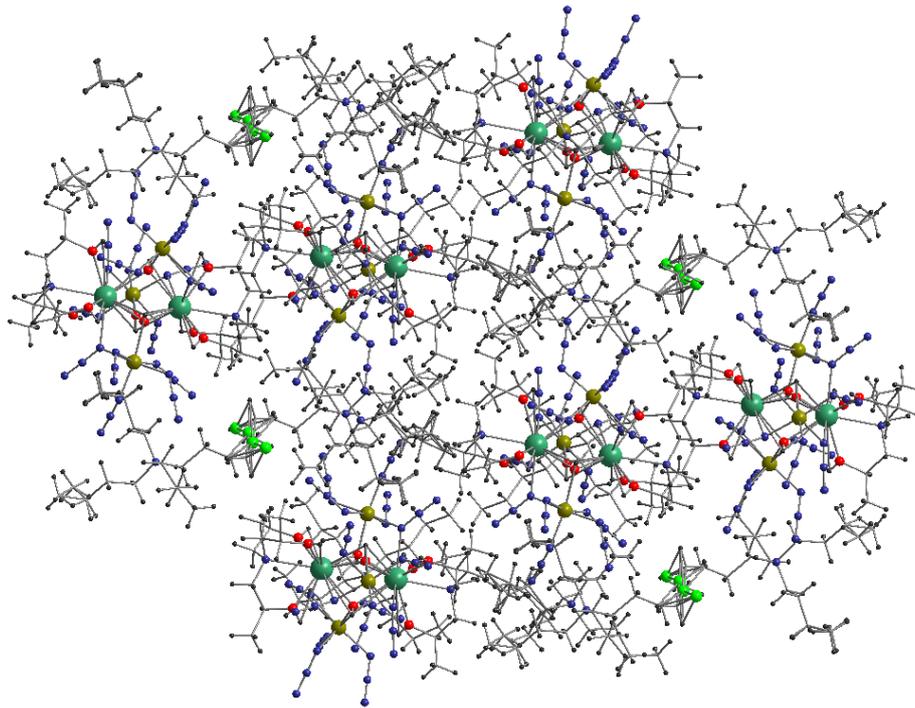


Abbildung 6-3 Abbildung der vollen Elementarzelle von **15**

Tabelle 6-1 Ausgewählte Bindungsabstände von **15**

| Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] | Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] |
|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|
| Gd1 | O6 | 2.4086(19) | Fe1 | N61 | 1.990(3) |
| Gd1 | O1 | 2.4217(17) | Fe1 | N51 | 2.053(2) |
| Gd1 | O4 | 2.4372(19) | Fe1 | O1 | 2.0655(16) |
| Gd1 | O2 | 2.4389(17) | Fe1 | N11 | 2.085(2) |
| Gd1 | O5 | 2.4435(17) | Fe1 | N81 | 2.087(3) |
| Gd1 | O3 | 2.4730(17) | Fe1 | N71 | 2.111(3) |
| Gd1 | N21 | 2.548(2) | Fe2 | N101 | 2.030(2) |
| Gd1 | N1 | 2.789(2) | Fe2 | N91 | 2.044(2) |
| Gd2 | O3 | 2.3975(17) | Fe2 | N121 | 2.066(2) |
| Gd2 | O8 | 2.4035(18) | Fe2 | N111 | 2.078(2) |
| Gd2 | O9 | 2.4380(18) | Fe2 | O2 | 2.0865(16) |
| Gd2 | O7 | 2.4498(19) | Fe2 | N21 | 2.099(2) |
| Gd2 | O2 | 2.4618(16) | Fe3 | N151 | 1.993(2) |
| Gd2 | O1 | 2.4876(17) | Fe3 | N31 | 2.048(2) |
| Gd2 | N11 | 2.526(2) | Fe3 | N131 | 2.065(2) |
| Gd2 | N41 | 2.597(2) | Fe3 | N141 | 2.067(3) |
| Gd2 | N2 | 2.744(2) | Fe3 | O3 | 2.0766(18) |
| | | | Fe3 | N41 | 2.146(2) |

Tabelle 6-2 Ausgewählte Bindungswinkel von **15**

| Atom13 | Atom23 | Atom3 | Winkel [°] |
|--------|--------|-------|------------|
| Gd1 | O1 | Gd2 | 96.74(6) |
| Gd1 | O2 | Gd2 | 96.98(6) |
| Gd1 | O3 | Gd2 | 97.77(6) |
| Fe1 | O1 | Gd2 | 108.83(7) |
| Fe1 | O1 | Gd1 | 119.69(8) |
| Fe2 | O2 | Gd2 | 124.68(8) |
| Fe2 | O2 | Gd1 | 109.28(7) |
| Fe3 | O3 | Gd2 | 112.33(7) |
| Fe3 | O3 | Gd1 | 115.01(7) |
| Fe1 | N11 | Gd2 | 106.80(8) |
| Fe2 | N21 | Gd1 | 104.97(8) |
| Fe3 | N31 | Gd1 | 101.99(10) |
| Fe3 | N41 | Gd2 | 102.94(8) |

6.1.1 Magnetische Eigenschaften von **15**

Um die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung genauer zu beleuchten wurde die Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur bei 0,1 T und die Magnetisierung in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke bei 2, 3 und 5 K gemessen. χT hat bei Raumtemperatur einen Wert von $29,3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Der Wert entspricht der Summe aus drei ungekoppelten Fe^{3+} Ionen (${}^6\text{S}_{5/2}$, $g = 2$) und zwei ungekoppelten Gd^{3+} Ionen (${}^8\text{S}_{7/2}$, $g = 2$).⁹⁴ Der Wert bleibt konstant bis zu einer Temperatur von ca. 50 K von wo aus er bis zu einem Maximum von $97,6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K stetig ansteigt, wo er schließlich ein Plateau erreicht. (siehe Abbildung 6-4) Dieses Verhalten spricht für ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Spinzentren.

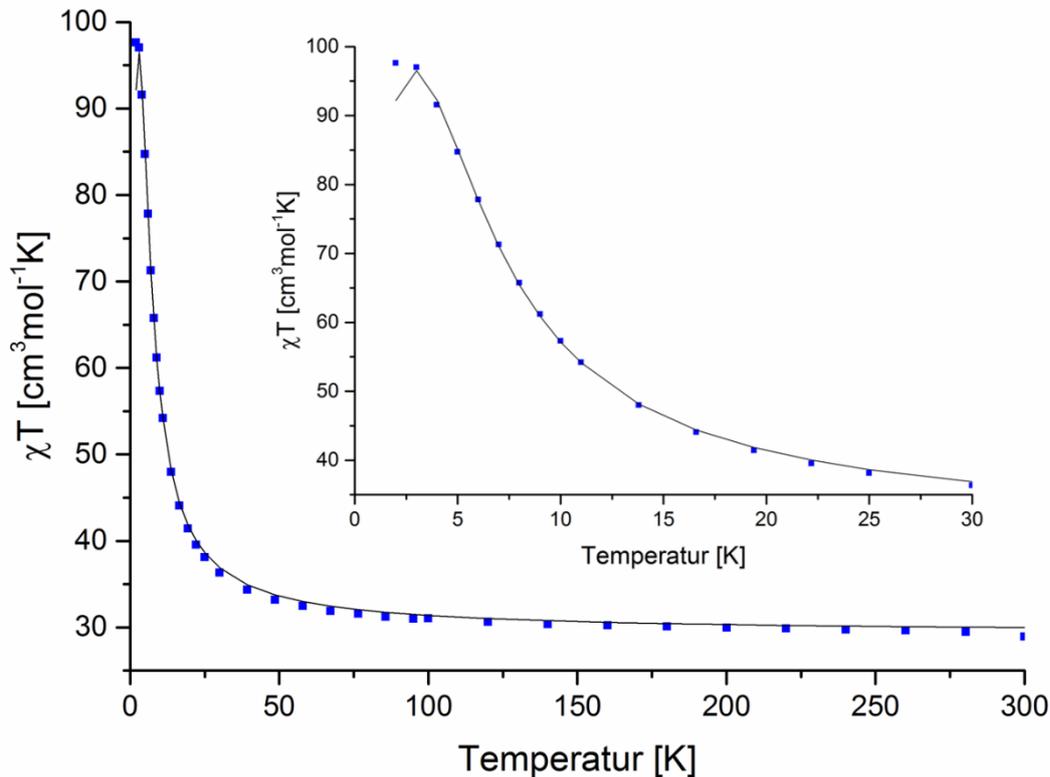


Abbildung 6-4 χT vs T von **15** bei einem angelegten Magnetfeld von 0,1 T. Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit.

Um dies zu bestätigen und zu quantifizieren wurden die Messdaten der Suszeptibilität mit Hilfe des Programms PHI⁹⁵ der folgende Spinhamiltonian angepasst:

$$H = -2(\hat{S}_{Gd} J_1 \hat{S}_{Gd}) - 2 * 6(\hat{S}_{Fe} J_2 \hat{S}_{Gd}) + g_{Gd}\mu_B \hat{S}_{Gd} + g_{Fe}\mu_B \hat{S}_{Fe}$$

Da weder Fe^{3+} noch Gd^{3+} über einen elektronischen Bahnimpuls verfügen können Spin-Bahn gekoppelte Terme vernachlässigt werden. Die aus dem Hamiltonian entstandene Matrix, die es zu diagonalisieren gilt hat eine Dimension von 13824^2 . Um diese mit der bereitgestellten Rechenleistung lösen zu können wurden Nullfeldaufspaltungsterme vernachlässigt. Dies reduziert die Zahl der zu variierenden Parameter und reduziert dadurch die Rechendauer stark. Obwohl die Struktur nicht symmetrisch ist wurde ebenfalls darauf verzichtet für alle Fe-Gd Wechselwirkungen individuelle Kopplungskonstanten zu verwenden. (siehe Abbildung 6-5) Der energetische Unterschied zwischen den verschiedenen Fe-Gd Wechselwirkungen kann als gering angenommen werden und sollte deswegen zu keiner großen Verfälschung des Ergebnisses führen. Die Ergebnisse der Anpassung ist in Tabelle 6-3 dargestellt.

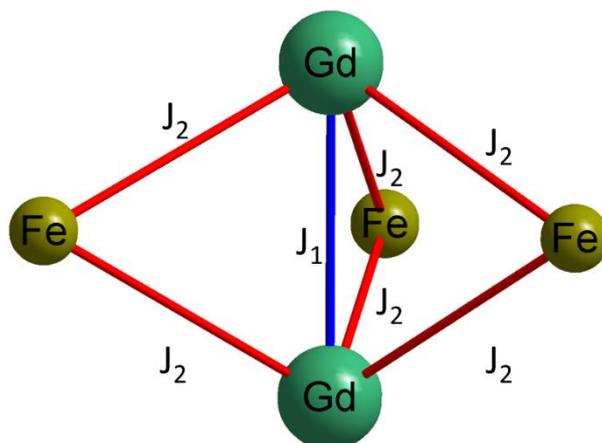


Abbildung 6-5 Spinmodell zum Fit von **15**

Die Magnetisierung in Abhängigkeit des Feldes zeigt einen typischen Verlauf für paramagnetische Metalle ohne elektronischen Bahndrehimpuls. Sowohl bei 2 als auch bei 3 und 5 K steigt die Magnetisierung schnell bis zu einem Maximum von $28,2 \mu_B$ an. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Sättigungsmagnetisierung von $29 \mu_B$ für zwei Gd^{3+} und drei Fe^{3+} mit einem g von $2,0$.

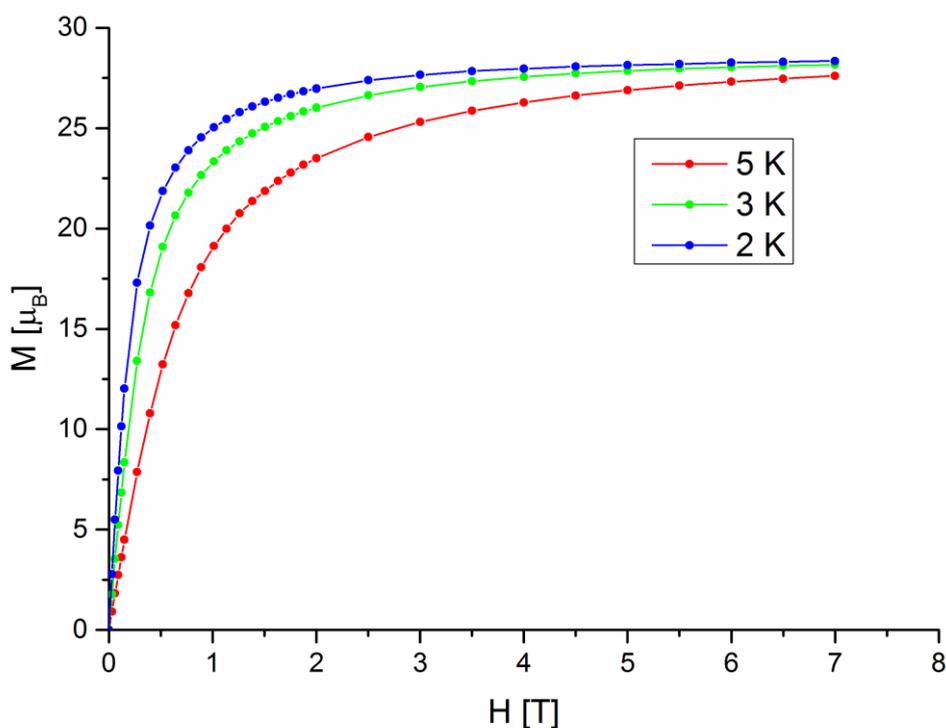


Abbildung 6-6 Magnetisierung vs Feldstärke bei 2, 3 und 5 K von **15**. Die durchgezogene Linie dient der Übersicht.

Tabelle 6-3 Zusammenfassung der magnetischen Eigenschaften von **15**

| | |
|-----------------------------|--------------------------------------|
| $\chi T(295\text{ K})$ | $29,3\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ |
| $M(7\text{ T}, 2\text{ K})$ | $28,3\ \mu_B$ |
| g_{Fe} | 2,09 |
| g_{Gd} | 1,95 |
| J_1 | $0,012\text{ cm}^{-1}$ |
| J_2 | $0,244\text{ cm}^{-1}$ |

6.1.2 Schlussfolgerung

Es konnte erfolgreich mittels eines homoleptischen Azidoferrats als Precursor eine Heterometallische Verbindung mit 15 Aziden pro Molekül hergestellt werden. Es lässt sich nur spekulieren, dass die Tasche, die von den Pentaazidoferraten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen an das tipaH_3 gebunden sind, gerade groß genug ist um das Gd^{3+} Dimer einzufangen. Das könnte der Grund sein, wieso es nicht möglich ist diese Struktur mit kleineren oder größeren seltenen Erden zu isolieren. Eine weitere Besonderheit der Struktur ist die große Zahl an gebundenen Aziden. Bis jetzt existiert in der Literatur (Stand: Januar 2016) kein Molekül, das mehr Azide pro Molekül gebunden hat. Lediglich eine organometallische Ytterbiumverbindung verfügt mit 14 Aziden über eine ähnliche Anzahl.¹ Korrelationen zwischen der Kristallstruktur und den magnetischen Eigenschaften lassen sich an Hand dieser Struktur nur schwer feststellen, da alle verbrückenden Liganden entweder zwischen den Gd^{III} oder zwischen Fe^{III} und Gd^{III} liegen. Die 4f Orbitale des Gd^{III} werden durch die 5d und 6s Orbitale abgeschirmt, sodass sie energetisch sehr niedrig liegen. Dadurch ist der Superaustausch nur sehr schwach und Vorhersagen der magnetischen Eigenschaften, wie sie zwischen 3d Metallen ohne Bahnmoment möglich wären sind hier unmöglich. In der Struktur verbrücken vier Azide zwischen Eisen und Gadolinium. Dies führt jedoch nicht zwangsläufig zu ferromagnetischen Wechselwirkungen, wie man das in reinen 3d Verbindungen erwarten würde. Die 4f Orbitale liegen energetisch zu niedrig um an Spinpolarisierungsmechanismen teilnehmen zu können. Trotzdem sind die Wechselwirkungen sowohl zwischen Eisen und Gadolinium als auch zwischen den beiden Gadoliniumionen ferromagnetisch. Mit $0,24\text{ cm}^{-1}$ für Fe-Gd und $0,01\text{ cm}^{-1}$ für Gd-Gd sind die Wechselwirkungen wie erwartet sehr schwach. Dennoch sind die Fe-Gd Wechselwirkungen stärker als die Gd-Gd Wechselwirkung. Es lässt sich daher vermuten, dass diese Wechselwirkung über einen größeren Superaustauschanteil verfügen als die Gd-Gd Wechselwirkung, die beinahe durch reine Dipolare

Wechselwirkungen erklärt werden kann. Verbindungen, die über ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen 3d-Metall und Gd verfügen, sind interessante Materialien zur Anwendung als magnetische Kühler.^{96–100} Die hierzu nötigen Wärmekapazitätsmessungen konnten jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden.

6.2 $[\text{Mn}_4\text{Dy}_2(\text{teaH}_2)_4(\text{N}_3)_{12}]^{2-}$ **16**

Mit der gleichen Synthesestrategie wie bei **15** wurde ebenfalls eine heterometallische Mn_4Dy_2 Verbindung synthetisiert. Bei der Reaktion wurde, genauso wie bei **15**, das Tetrabutylammonium Azidomanganat verwendet. Dies ist bei Raumtemperatur jedoch eine braune, ölige Flüssigkeit und wurde deswegen in Dichlormethanlösung mit $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ Hydrat und einem Überschuß Triethanolamin umgesetzt. Aus dieser Lösung formte sich Verbindung **16** nach wenigen Tagen. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. (Abbildung 6-7)

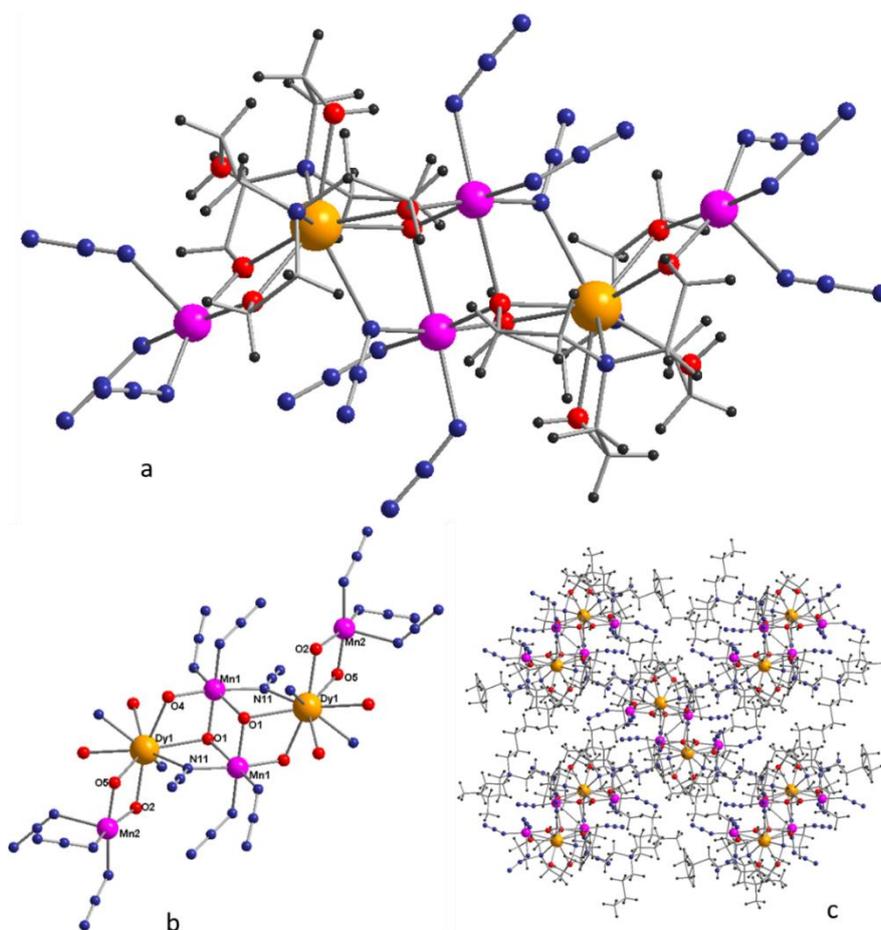


Abbildung 6-7 a) Struktur des $[\text{Mn}_4\text{Dy}_2(\text{teaH})_4(\text{N}_3)_{12}]^{2-}$ Anions. b) Kernstruktur des Anions. Kohlenstoff und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. c) Elementarzelle von **2** mit Kationen Blickrichtung entlang a.

Die Kristallstruktur besteht aus einem anionischen $[\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{teaH}_2)_4(\text{N}_3)_{12}]^{2-}$ Kern, dessen Ladung von einem Tetrabutylammonium Kation ausgeglichen wird. In diesem Kern, in dessen Mitte ein Inversionszentrum liegt, befindet sich zwei flächenverknüpfte Heterokubane, die an den äußeren Ecken jeweils zu zwei fünffach koordinierten Mn^{III} verbrücken. Auf der geteilten Kubanfäche befinden sich zwei Mn^{III} , die über zwei Ethanolatsauerstoffe des teaH^{2-} Liganden miteinander verbunden sind. Die Manganionen sind dann auf jeder Seite über ein Azid und ein Ethanolat mit einem Dy^{III} auf der offenen Seite des Kubans verbunden, sodass eine Schmetterlingskernstruktur entsteht. Die Dysprosiumionen sind wiederum über zwei Ethanolatsauerstoffe mit den äußeren Mn^{III} verbrückt, sodass jeweils an der Ecke zwischen den beiden Metallionen $\mu_3\text{-RO}^-$ Ionen liegen. Die Koordinationsumgebung der beiden inneren Manganionen wird von zwei terminalen Aziden zu einem N_3O_3 Oktaeder vervollständigt, wobei alle Sauerstoffe aus verbrückenden teaH^{2-} Liganden stammen. Die Bindungsabstände auf den äquatorialen Positionen des Oktaeders liegen zwischen 1,92 Å und 1,99 Å. Die Abstände zu den axialen O1 und N31 sind deutlich länger und zeigen mit Abständen von 2,19 Å (Mn1-N31) und 2,35 Å (Mn1-O31) eine Jahn-Teller verzerrte Achse. Die Koordinationsumgebung der beiden äußeren Manganionen ist eine quadratische Pyramide, die aus drei terminalen Aziden und zwei teaH^{2-} Sauerstoffen besteht. Der Abstand der Grundfläche der Pyramide zum zentralen Manganion liegt zwischen 1,89 Å und 1,95 Å. Der Abstand zu N61 auf der Spitze der Pyramide beträgt 2,26 Å. Die Umgebung des zehnfach koordinierten Dysprosium besteht aus einem verzerrten, überkappten Antiprisma, dessen Ecken von zwei Triethanolaminliganden und einem Azid aufgespannt wird. Dabei koordinieren zwei Stickstoffe und zwei Sauerstoffe von protonierten Ethanol Armen des teaH^{2-} Liganden terminal zum Dysprosium. (siehe Abbildung 6-7) Die Wasserstoffe der beiden Alkoholate bilden Wasserstoffbrücken zu den beiden nächstgelegenen Azidstickstoffen N61 und N31 aus, wobei die H3-N31 Brücke zum inneren Mangan mit einem Abstand von 1,79 Å kürzer ist als der H6-N61 Abstand zum äußeren Mangan mit 1,93 Å. Der Abstand der Liganden zu den Dysprosiumionen liegt zwischen 2,29 Å bei Dy1-O1 und 2,64 Å bei Dy1-N1, also zum Stickstoff des Triethanolamins. Der Verbrückungswinkel zwischen den Manganionen Mn1-O1-Mn1 liegt bei 98,6°. Die Verbrückungswinkel zwischen Mn^{III} und Dy^{III} liegen zwischen 102,6° bei Mn1 - O1 - Dy1 und 111,7° bei Mn1 - N11 - Dy1 . (Tabelle 6-4, Tabelle 6-5 und Abbildung 6-7). Die Tetrabutylammonium Kationen lagern sich wie erwartet zwischen die Anionenstruktur ein und trennen so die Mn_4Dy_2 Kerne

voneinander. Der nächste N-N Abstand der Tetrabutylammonium Kationen beträgt 13,61 Å, sodass eine effektive Trennung der Anioncluster entsteht.

Tabelle 6-4 Ausgewählte Bindungsabstände von **16**

| Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] | Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] |
|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|
| Dy1 | O2 | 2.291(6) | Mn1 | O4 | 1.923(5) |
| Dy1 | O4 | 2.364(5) | Mn1 | N21 | 1.946(7) |
| Dy1 | O5 | 2.380(5) | Mn1 | N11 | 1.986(6) |
| Dy1 | O1 | 2.488(5) | Mn1 | O1 | 1.998(5) |
| Dy1 | O3 | 2.491(6) | Mn1 | N31 | 2.187(7) |
| Dy1 | O6 | 2.491(6) | Mn1 | O1 | 2.353(5) |
| Dy1 | N11 | 2.581(6) | Mn2 | O5 | 1.895(5) |
| Dy1 | N2 | 2.599(7) | Mn2 | N41 | 1.943(7) |
| Dy1 | N1 | 2.642(7) | Mn2 | O2 | 1.950(6) |
| Dy1 | Mn2 | 3.4577(13) | Mn2 | N51 | 1.954(7) |
| Dy1 | Mn1 | 3.5132(12) | Mn2 | N61 | 2.256(10) |

Tabelle 6-5 Ausgewählte Bindungswinkel von **16**

| Atom1 | Atom2 | Atom3 | Winkel [°] |
|-------|-------|-------|------------|
| Mn1 | O1 | Dy1 | 102.6(2) |
| Mn1 | O1 | Dy1 | 103.13(17) |
| Mn1 | O4 | Dy1 | 109.6(2) |
| Mn1 | O1 | Mn1 | 98.56(18) |
| Mn2 | O2 | Dy1 | 109.0(2) |
| Mn2 | O5 | Dy1 | 107.4(2) |
| Mn1 | N11 | Dy1 | 111.7(3) |

6.2.1 Magnetische Eigenschaften von **16**

Auch hier konnten eine hohe Anzahl an Azidionen in die Struktur eingebracht werden, wobei die Verbrückung erneut nur zwischen 3d und 4f Metall liegt. Die magnetischen Eigenschaften von **16** konnten dementsprechend, sowohl mittels DC als auch AC Suszeptibilitätsmessung untersucht werden. Das χT Produkt beträgt bei Raumtemperatur $42,42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Dies passt zu dem Wert für vier ungekoppelte Mn^{3+} Ionen (^5D , $g = 2.0$) und zwei ungekoppelte Dy^{3+} Ionen ($^6\text{H}_{15/2}$ und $g = 4/3$).⁹⁴ Es fällt langsam bis zu einem Wert von circa $38,28 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ und einer Temperatur von 48,87 K ab wo es dann steil bis zu einem Wert von $13,56 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 1,8 K abfällt. Der Verlauf lässt sich durch eine Kombination aus der thermischen Depopulation angeregter magnetischer Zustände der Dy^{III} Ionen und antiferromagnetischer Kopplungen zwischen den Metallionen erklären. (siehe Abbildung 6-8)

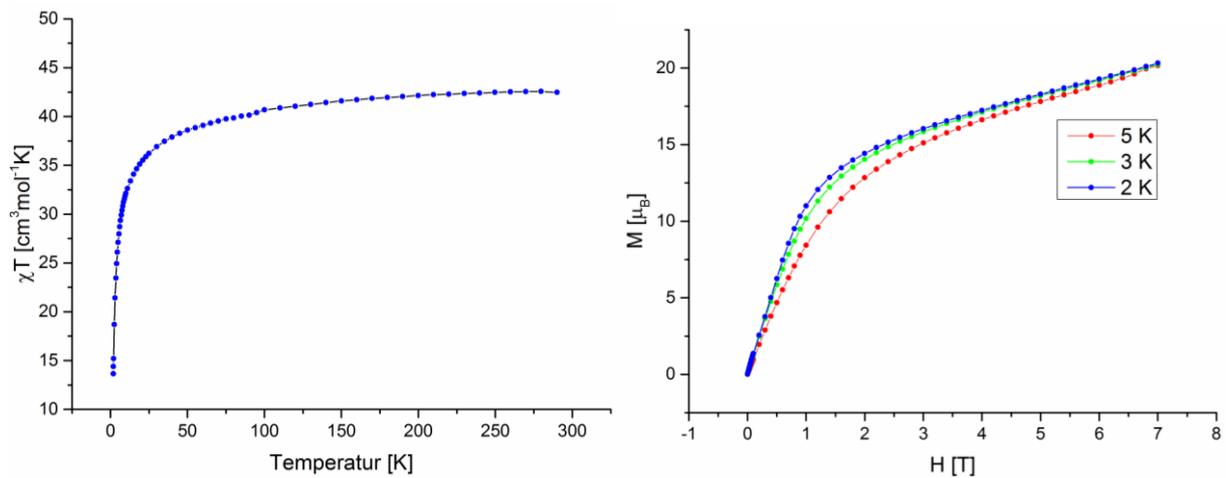


Abbildung 6-8 Links: χT vs T von **16** bei einem angelegten Feld von 0,1 T. Rechts: Magnetisierung vs Feldstärke bei 2, 3 und 5 K

Die Magnetisierung von **16** steigt bei 2 K steil bis zu einem Wert von $14,0 \mu_B$ bei 1,8 T an. Von da an nimmt die Steigung merklich ab bis zu einem Wert von $20,35 \mu_B$ bei 7 T. Bei diesen Feldern tritt keine Sättigung der Magnetisierung auf. Dieser Verlauf lässt darauf schließen, dass das angelegte Magnetfeld von 7 T nicht dazu ausreicht um die Anisotropen Anteile der Magnetisierung auszurichten. Bei 3 und 5 K verläuft die Magnetisierungskurve ähnlich wie bei 2 K. Sie unterscheiden sich deutlich durch eine anfänglich schwächere Zunahme der Magnetisierung bis zu einem Wert von 3 T. Ab dort nimmt die Steigung im Vergleich zu dem Wert von 2 K wieder zu. Die Kurven schneiden sich dann bei 7 T wieder. Auch dies lässt sich auf Anisotropie im System zurückführen, die bei höheren Temperaturen einen kleineren Effekt auf den Verlauf der Magnetisierung hat. Um den Effekt der Anisotropie auf die SMM-Eigenschaften zu untersuchen, wurden Suszeptibilitätsmessungen im Wechselfeld durchgeführt. Dabei konnte ein frequenz- und temperaturabhängiges Signal zwischen 1 und 1500 Hz und 1,8 und 3,8 K gemessen werden. (siehe Abbildung 6-9) Dabei ist auffällig, dass sich bei niedrigen Temperaturen in dem Frequenzbereich nicht nur ein Maximum befindet, sondern das Signal bei hohen Frequenzen erneut ansteigt. Allerdings erreicht das zweite Signal unter 1500 Hz kein Maximum. Um die Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung zu bestimmen, wurde die Position der frequenzabhängigen Maxima in einem Arrheniusplot aufgetragen. Auftragen des Logarithmus der Maximalfrequenz gegen die inverse Temperatur und anschließendes Anpassen des Plots an eine Geradengleichung ergibt eine Relaxationszeit von $1,47 \cdot 10^{-10}$ s und eine Energiebarriere von -43,8 K. Die Auftragung des Arrheniusplots zeigt eine gerade

Linie, was daraufhin deutet, dass selbst bei niedrigen Temperaturen keine Tunnelprozesse oder Spin-Gitter Relaxationsprozesse stattfinden.

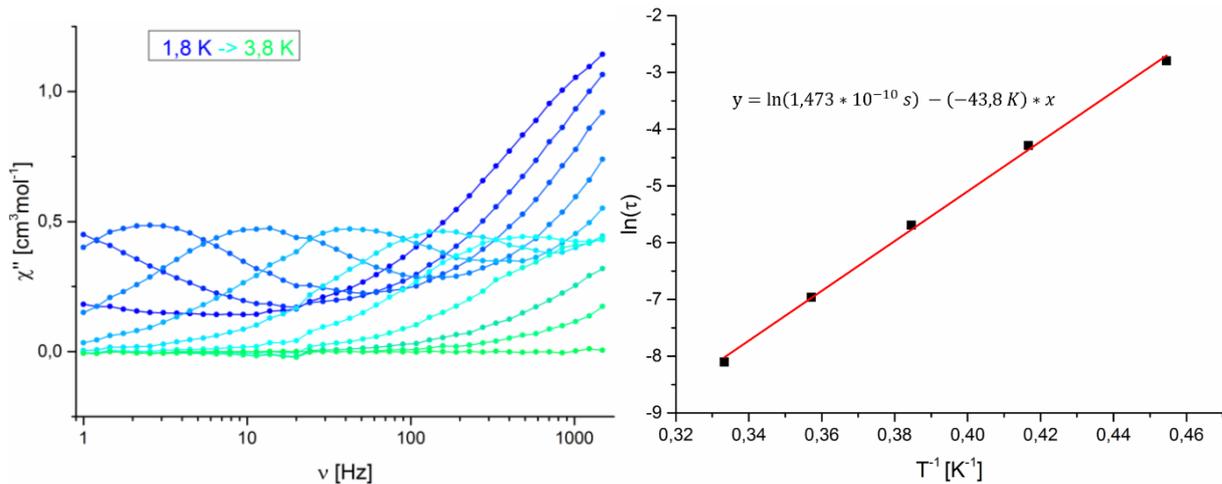


Abbildung 6-9 Links: Frequenz vs out-of-phase Suszeptibilität von **16**. Rechts: Arrheniusplot von **16**. Man beachte den zweiten Anstieg bei niedrigen Temperaturen

So ein Verhalten kann auch in Abbildung 6-10 beobachtet werden.

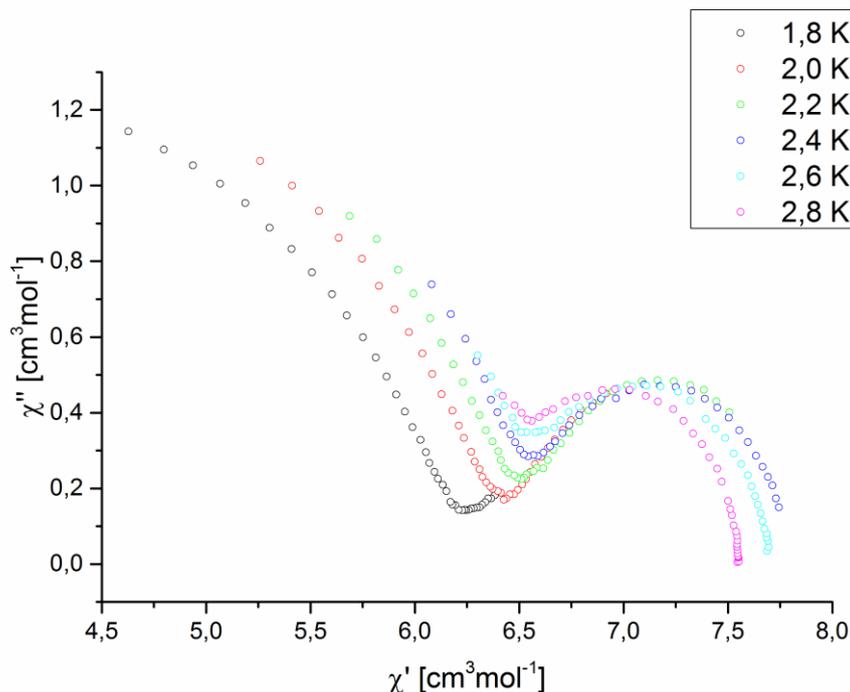


Abbildung 6-10 Cole-Cole Plot von **16** zwischen 1,8 und 2,8 K

Wie bereits in Abbildung 6-9 kann man eindeutig zwei verschiedene Mechanismen unterscheiden, wobei es keine Temperatur gibt bei der der Frequenzbereich ausreicht um beide Mechanismen zu beschreiben. So erkennt man bei niedrigen Temperaturen die erste und bei hohen Temperaturen die zweite Relaxation. Allerdings ist es durch

dieses Verhalten nicht möglich beide Prozesse gleichzeitig an obige Formel anzupassen und es konnte kein zufriedenstellender Fit erhalten werden.

6.2.2 Schlussfolgerung

Es ist gelungen mit dem Azidomanganat **16** eine Verbindung mit einer hohen Anzahl an Aziden herzustellen. Auch wenn hier weniger Azide im Molekül vorhanden sind als bei **15** ist die Zahl der Azide mit zwölf beachtlich. Von diesen Aziden verbrücken allerdings nur zwei Mn^{3+} und Dy^{3+} und keines verbrückt zwischen Übergangsmetallen. Dies lässt keine verlässliche Vorhersage der magnetischen Kopplungen durch die Azidbrücke zu. Die einzige Wechselwirkung des Moleküls, die mittels magnetostrukturellen Überlegungen beleuchtet werden kann, ist die im das zentralen Mn^{3+} Dimer, dass über zwei μ_3 -Ethanolat Liganden verbrückt ist. Die Jahn Teller Achse der Ionen steht senkrecht zur Verbrückungsebene, sodass hauptsächlich x^2-y^2 Orbitale an der Verbrückung zwischen den Ionen beteiligt sind. Dies wurde von Jones et al. als eine Typ I Verbrückung zwischen zwei oktaedrisch koordinierten Mn^{3+} Ionen klassifiziert.¹⁰¹ Diese ist in der Regel antiferromagnetisch mit einem Wert der Kopplungskonstante zwischen $J = -8,2 \text{ cm}^{-1}$ bis $J = -15,5 \text{ cm}^{-1}$. Wegen der starken Spin-Bahn Kopplungen der beiden Dy^{3+} Ionen ist ein Fit der Suszeptibilität und der Magnetisierung mit einem Spinhamiltonian nicht ohne weiteres möglich. Die Stärke der magnetischen Wechselwirkungen lässt sich daher nicht quantifizieren. Auf Grund des Verlaufs der χT Kurve lässt sich darauf schließen, dass die Antiferromagnetischen Wechselwirkungen im Molekül etwas schwächer sind als die in ¹⁰¹, bei ähnlichen Verbrückungswinkeln, zusammengefasst. Jones et al untersuchten aber rein zweikernige Komplexe, während hier die verbrückenden Liganden zusätzlich zu Dy^{3+} verbrücken was zu einer Schwächung der magnetischen Kopplung zwischen den Manganionen führt.

Genauso wie bei **15** existieren auch bei **16** intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen Ethanoliganden und dem koordinierenden Azidstickstoff. Dies führt erneut dazu, dass die Verbindung ausschließlich mit Dy^{3+} als Lanthanidion isoliert werden konnte. Diesmal zeigt das Lanthanid jedoch anisotropes Verhalten und man kann dadurch langsame Relaxation der Magnetisierung im Molekül feststellen. Die Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung ist mit 43,8 K im Vergleich zu anderen $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2$ Butterfly Strukturen,¹⁰² aber auch im Vergleich zu anderen heterometallischen Mn-Dy Verbindungen hoch.^{103–108} In keiner anderen Mn-Dy

Verbindungen kann jedoch ein ähnliches Relaxationsverhalten festgestellt werden. Es scheint als würde auch der zweite Relaxationsprozess, der bei niedrigen Temperaturen und hohen Frequenzen abläuft, ein temperaturabhängiges Maximum verfügen. Dies widerspricht einem Relaxationsprozess, der auf Quantentunneln basiert. Wahrscheinlicher sind Relaxationsprozesse, die bei niedrigen Temperaturen magnetische Wechselwirkungen einbeziehen. Der Vorgang bei Temperaturen zwischen 2,8 und 3,8 K basiert daher wahrscheinlich auf Einzelionen-Magnetismus und der Niedrigtemperaturverlauf, zwischen 1,8 und 2,6 K stellt den Gesamtmolekularen Magnetismus dar.¹⁰⁹ Rückschlüsse zwischen der Struktur und der langsamen Relaxation der Magnetisierung sind hier schwierig. Der große Dy-N11 Abstand, also der Abstand zwischen Dy³⁺ und dem verbrückenden Azid, und die hohen Verbrückungswinkel zwischen Dy1-N11-Mn1 lassen jedoch darauf schließen, dass das Azid nur eine geringe Rolle in den magnetischen Eigenschaften der Substanz spielt.

6.3 [Fe₄Ln₂(Htea)₄(piv)₃(N₃)₇]

Im Bestreben, Azide zwischen zwei 3d Metalle verbrücken zu lassen und so ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen zwei Übergangsmetallen zu induzieren wurde ein weiterer Coligand in die Struktur eingeführt. Bei der Reaktion von [Fe₃O(piv)₆]piv mit Ln(NO₃)₃·xH₂O, teaH₃ und (tba)₂[Fe(N₃)₅] in einer Mischung aus Ethanol und Dichlormethan entstehen nach kurzer Zeit Kristalle der Zusammensetzung [Fe^{III}₄Ln^{III}₂(Htea)₄(piv)₃(N₃)₇] (Ln = Y **17**, Gd **18**, Tb **19**, Dy **20**, Ho **21** und Er **22**), welche tatsächlich end-on Azidbrücken zwischen zwei Eisenionen enthalten. Die gleiche Verbindung wurde bereits auf einem anderen Syntheseweg im Rahmen einer früheren Arbeit vorgestellt.¹¹⁰ Innerhalb dieser Doktorarbeit konnten mittels diamagnetischer Substitution weitere Erkenntnisse bezüglich Wechselwirkungen und Anisotropie dieses Systems erhalten werden, die im Folgenden dargestellt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit soll hier trotzdem die Kristallstruktur noch einmal kurz wiederholt werden. (siehe Abbildung 6-11, Tabelle 6-7 und Tabelle 6-8) Komplexe **17-22** kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/n* mit Z = 2. Im Folgenden wird auf die Struktur des Fe₄Y₂ Komplexes **17** eingegangen, alle anderen Verbindungen sind isostrukturell und unterscheiden sich jedoch nur wenig bezüglich Bindungslängen und Bindungswinkel.

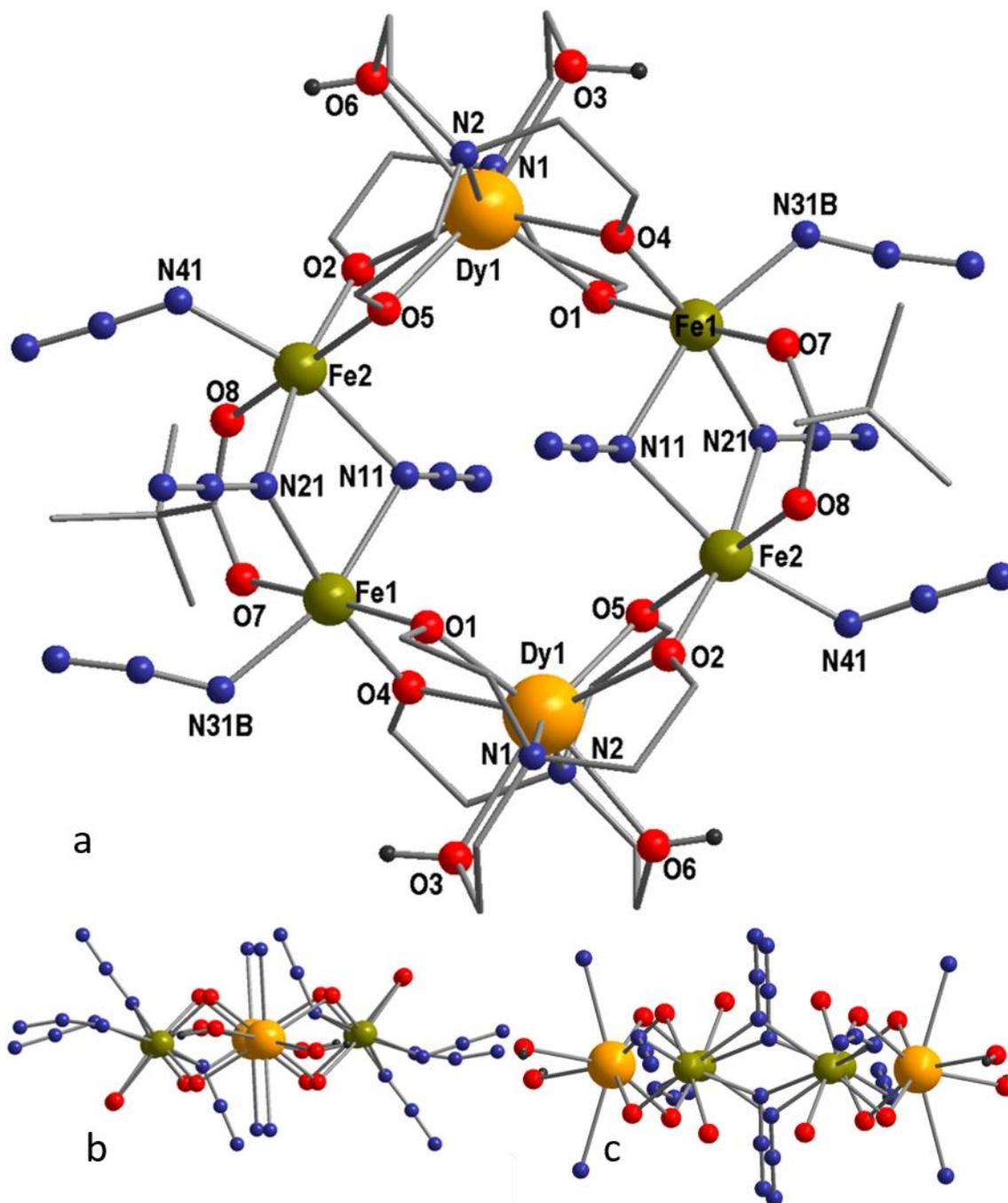


Abbildung 6-11 a) Struktur von $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{Htea})_4(\text{piv})_3(\text{N}_3)_7]$. Wasserstoffe, die nicht an Sauerstoffe gebunden sind, sowie Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. b und c) Kernstruktur von **6** aus verschiedenen Richtungen zur Verdeutlichung des planaren Charakters

Die Struktur basiert auf einem zentrosymmetrischen, zyklischen Fe_4Dy_2 Kern, indem sich die sechs Metallionen koplantar innerhalb von nur $0,0125(5)$ Å befinden. Der Kern besteht aus zwei $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-N}_3)_2(\mu\text{-piv})(\text{L})_2\}^+$ und zwei $\{\text{Y}(\text{teaH})_2\}^-$ Einheiten. Jedes Y^{III} ist von zwei zweifach deprotonierten $(\text{teaH})^{2-}$ Liganden koordiniert. Dies ergibt eine achtfachkoordiniert N_2O_6 Umgebung, die einem verzerrten Dodekaeder entspricht.

Jeder Alkoxy-Sauerstoff des Liganden verbrückt zu einem Fe^{III} Ion, sodass alle Fe – Y Bindung über Alkoxybrücken verlaufen. Alle vier Bindungen ähneln sich geometrisch sehr: Y - O 2,29-2,31 Å, Fe - O 1,94-1,96 Å und Y - O - Fe Winkel 105,4-106,0°. Innerhalb der zweikernigen Fe₂ Einheiten sind die beiden Fe^{III} Ionen durch zwei end-on verbrückende μ_2 -N₃ Einheiten und einem syn-syn verbrückenden Pivalat verbunden. Die beiden Azidbrücken sind sich ähnlich mit Fe - N 2,10-2,14 Å und Fe – N - Fe 99,7 und 102,0°. Der Fe - Fe Abstand beträgt 3,27 Å.

Tabelle 6-6 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **17**, **18**, **19**, **20** und **21**

| Atom1 | Atom2 | Fe ₄ Y ₂ 3 | Fe ₄ Gd ₂ 4 | Fe ₄ Tb ₂ 5 | Fe ₄ Dy ₂ 6 | Fe ₄ Ho ₂ 7 |
|-------|-------|---|--|--|--|--|
| Fe1 | O1 | 1.951(6) | 1.951(5) | 1.960(5) | 1.956(5) | 1.961(6) |
| Fe1 | O4 | 1.948(4) | 1.951(5) | 1.944(5) | 1.941(4) | 1.948(5) |
| Fe1 | O7 | 2.049(6) | 2.054(5) | 2.050(5) | 2.047(5) | 2.057(6) |
| Fe1 | N31A | 2.066(19) | 2.107(14) | 2.115(18) | 2.028(16) | 2.054(17) |
| Fe1 | N21 | 2.103(6) | 2.111(6) | 2.104(6) | 2.101(6) | 2.096(7) |
| Fe1 | N11 | 2.119(7) | 2.166(7) | 2.147(6) | 2.133(6) | 2.130(7) |
| Fe1 | O9B | 1.902(17) | 1.81(2) | 1.912(14) | 1.949(14) | 1.940(16) |
| Fe2 | O5 | 1.948(6) | 1.953(5) | 1.957(6) | 1.958(5) | 1.961(6) |
| Fe2 | N21 | 2.094(7) | 2.114(7) | 2.117(6) | 2.103(6) | 2.106(7) |
| Fe2 | N41 | 2.032(8) | 2.032(8) | 2.038(7) | 2.022(7) | 2.039(8) |
| Fe2 | O8 | 2.023(6) | 2.029(6) | 2.032(6) | 2.029(5) | 2.044(7) |
| Fe2 | N11 | 2.138(5) | 2.146(5) | 2.147(5) | 2.142(5) | 2.146(6) |
| Fe2 | O2 | 1.936(6) | 1.955(6) | 1.961(5) | 1.948(5) | 1.953(6) |
| Ln1 | O6 | 2.398(5) | 2.432(7) | 2.417(5) | 2.405(5) | 2.387(5) |
| Ln1 | O5 | 2.268(6) | 2.337(6) | 2.300(5) | 2.288(4) | 2.290(5) |
| Ln1 | O2 | 2.285(6) | 2.336(5) | 2.303(6) | 2.294(5) | 2.294(6) |
| Ln1 | O3 | 2.362(6) | 2.435(5) | 2.405(7) | 2.389(5) | 2.384(6) |
| Ln1 | N1 | 2.602(6) | 2.597(6) | 2.611(6) | 2.591(6) | 2.585(6) |
| Ln1 | N2 | 2.599(6) | 2.611(6) | 2.602(6) | 2.593(5) | 2.574(7) |
| Ln1 | O4 | 2.292(5) | 2.338(4) | 2.327(5) | 2.307(5) | 2.305(5) |
| Ln1 | O1 | 2.307(5) | 2.338(5) | 2.311(5) | 2.294(4) | 2.302(5) |

Der Diederwinkel zwischen der Fe₂N₂ Ebenen und der Fe₄Y₂ Einheit beträgt 44,8°. Die leicht verzerrte oktaedrische Geometrie des Fe₂ wird von einem terminalen Azid vervollständigt.

Tabelle 6-7 Ausgewählte Bindungswinkel von **17**, **18**, **19**, **20** und **21**

| Atom1 | Atom2 | Atom3 | Fe ₄ Y ₂ 3 | Fe ₄ Gd ₂ 4 | Fe ₄ Tb ₂ 5 | Fe ₄ Dy ₂ 6 | Fe ₄ Ho ₂ 7 |
|-------|-------|-------|---|--|--|--|--|
| Fe1 | N11 | Fe2 | 100.3(2) | 99.4(3) | 99.7(2) | 99.7(2) | 99.7(3) |
| Fe1 | O1 | Y1 | 105.6(2) | 105.7(2) | 105.8(2) | 105.92(19) | 105.4(2) |
| Fe1 | O4 | Y1 | 106.3(2) | 105.70(19) | 105.8(2) | 105.55(19) | 105.7(2) |
| Fe2 | O2 | Y1 | 104.8(2) | 105.63(18) | 105.49(19) | 105.55(19) | 105.0(2) |
| Fe2 | O5 | Y1 | 105.0(2) | 105.0(2) | 105.64(19) | 105.42(18) | 104.9(2) |
| Fe2 | N21 | Fe1 | 102.3(3) | 102.3(2) | 102.1(2) | 102.0(2) | 102.1(3) |

Am Fe1 wird die terminale Position sowohl von einem Azid, als auch von einem Pivalat ausgefüllt, die sich beide ungeordnet überlagern. Als Konsequenz der relativ kurzen intermolekularen Abstände des Fe1 und seinem Äquivalent bei x+1, -y, z+1, können nicht beide Liganden Pivalat sein, da so unrealistisch kurze Abstände zwischen den Tert Butyl (tBu) Gruppen entstehen würden. Wenn ein Ligand an Fe1 ein Pivalat ist, ist der Ligand am nächsten Fe1 ein Azid. Bei den Verbindungen **17-21** hat jede Verbindung durchschnittlich drei terminale Azide und ein terminales Pivalat, was sowohl aus der Strukturverfeinerung als auch aus den mikroanalytischen Daten hervorgeht.

6.3.1 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von **17-22** wurde über einen Temperaturbereich von 1,8 - 300 K bei einem angelegten Feld von 0,1 T gemessen. Um den reinen Einfluss der Fe³⁺ Ionen zu untersuchen, soll zuerst **17**, also Fe₄Y₄ besprochen werden. Das χT Produkt von **17** besitzt bei Raumtemperatur einen Wert von 19,1 cm³ mol⁻¹ K. (Abbildung 6-12)

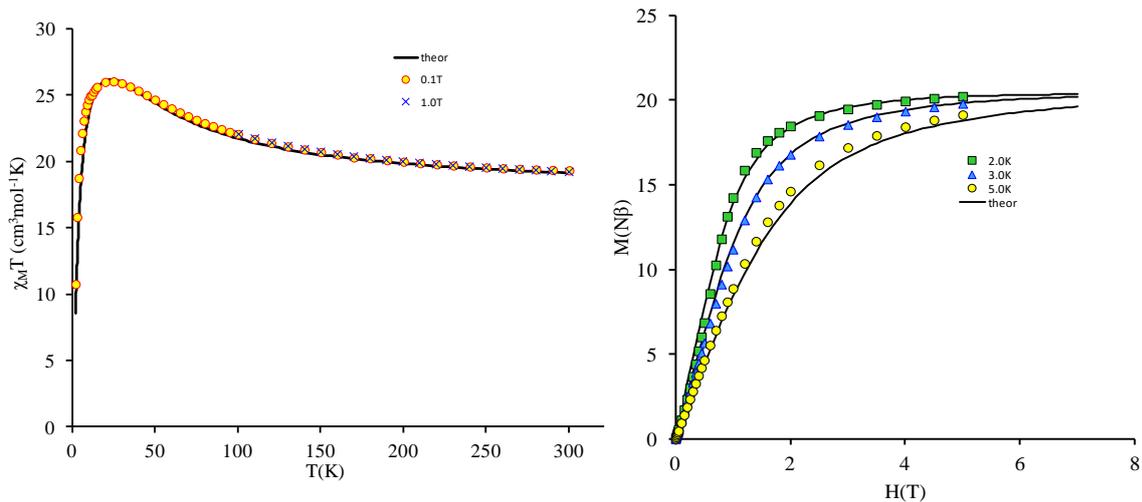


Abbildung 6-12 links: χT vs T von **3** mit einem angelegten Magnetfeld von 0,1 und 1 T. rechts: Magnetisierung in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke bei 2, 3 und 5 K. Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung durch einen Spinhamiltonian

Der Wert ist etwas höher als der Wert für vier ungekoppelte Fe^{3+} Ionen (${}^6\text{S}_{5/2}$, $g = 2$) mit $17,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$. Das χT Produkt steigt mit sinkender Temperatur bis zu einem Maximum von $26,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ bei 25 K an und fällt bis zu einem Wert von $12,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{K}$ bei 1,8 K. Die Magnetisierung steigt bei 2 K mit steigendem Magnetfeld stetig bis zu einem Wert von $19,2 \mu_B$ bei einer Feldstärke von 2 T, von wo aus sie sich bei einem Wert von $20,5 \mu_B$ langsam sättigt. Bei 3 K und 5 K verhält sich die Magnetisierung ähnlich. Sie ist bei niedrigen Magnetfeldstärken nahezu Deckungsgleich mit der Kurve bei 2 K, flacht mit steigender Magnetfeldstärke allerdings stärker ab. (siehe Abbildung 6-12)

Dieses Verhalten konnte mit Hilfe eines Spinhamiltonians, der zwei verschiedene Kopplungskonstanten berücksichtigt gut simuliert werden. (Abbildung 6-13) Dabei wurden die magnetsichen Daten mit folgendem Spinhamiltonian angepasst:

$$H = -2J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - 2J_2(S_2S_3 + S_1S_4) + g\mu_B S(\text{Fe}^{3+})$$

$$S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = S(\text{Fe}^{3+}) = 5/2$$

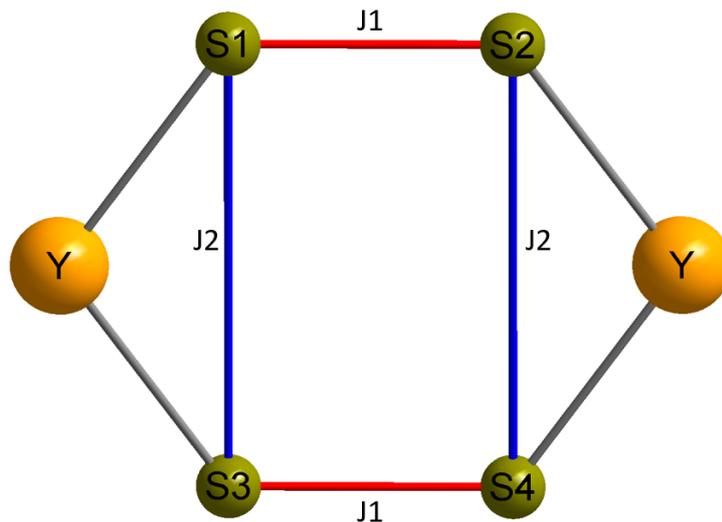


Abbildung 6-13 Spinmodell von **17**

Aus dieser Anpassung ergibt sich $J_1 = +3.20 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0.16 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2.01$. Dies bestätigt die erwarteten, ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Eisenionen innerhalb der $\text{Fe}_2(\text{N}_3)_2$ Einheit und antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Dimeren.

Um den Einfluss eines paramagnetischen, aber isotropen Ions auf die magnetischen Eigenschaften der Ringe untersuchen zu können wurde das χT Produkt in Abhängigkeit der Temperatur von **18** aufgenommen. Bei 300 K beträgt der Wert $43,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Dies entspricht gut dem Wert für vier ungekoppelte Fe^{3+} Ionen (${}^6\text{S}_{5/2}$, $g = 2$) und zwei ungekoppelten Gd^{3+} Ionen (${}^8\text{S}_{7/2}$, $g = 2$). Bei steigender Temperatur steigt der Wert schwach bis ca. 40 K und steigt dann steil bis zu seinem Maximum von $128 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 2,6 K, von wo er wieder abfällt. Die Magnetisierung steigt in Abhängigkeit der Feldstärke bei 2 K bis zu einem Wert von ca. $28 \mu_B$ bei 0,8 T an von wo aus eine stetige Sättigung bis zu einem Wert von $33,9 \mu_B$ erfolgt. Bei 3 und 5 K Verlaufen die Magnetisierungskurven analog, flachen jedoch wie erwartet im Vergleich zu der 2 K Kurve schneller ab. (siehe Abbildung 6-14)

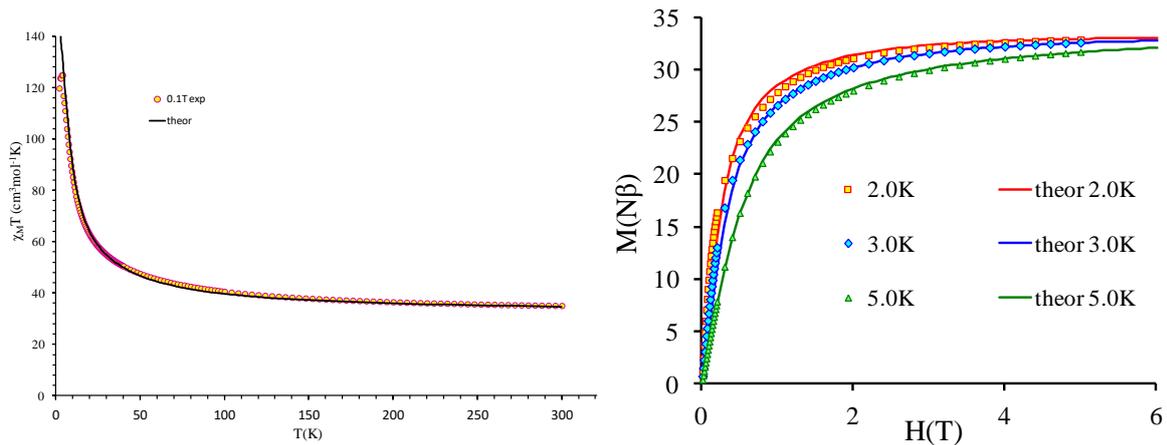


Abbildung 6-14 links: χT vs T von **18** mit einem angelegten Magnetfeld von 0,1 und 1 T. rechts: Magnetisierung in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke bei 2, 3 und 5 K. Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung durch einen Spinhamiltonian

Ein ähnlicher Spinhamiltonian wie bei **17** wurde zum Anpassen der magnetischen Daten von **18** herangezogen. (siehe Abbildung 6-15)

$$\begin{aligned}
 H = & -2J_1(S_1S_2 + S_3S_4) - 2J_2(S_2S_3 + S_1S_4) - 2J_3(S_1S_6 + S_4S_6 + S_2S_5 + S_3S_5) \\
 & + 4g\mu_B S(Fe^{3+}) + 2g\mu_B S(Gd^{3+}) \\
 S_1 = S_2 = S_3 = S_4 = S(Fe^{3+}) = & 5/2 \\
 S_5 = S_6 = S(Gd^{3+}) = & 7/2
 \end{aligned}$$

Allerdings wurden auf Grund der Größe der zu diagonalisierenden Matrix die Ergebnisse aus **17**, also die Kopplungskonstanten J_2 zwischen den Eisendimeren, sowie die g -Werte der Eisenionen als konstant angenommen. Sodass in dem Folgenden Spinmodell nur J_1 und J_3 , sowie g (Gd^{3+}) angepasst wurden. Der beste Fit ergab dabei $J_1 = 3,60 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 1,97$.

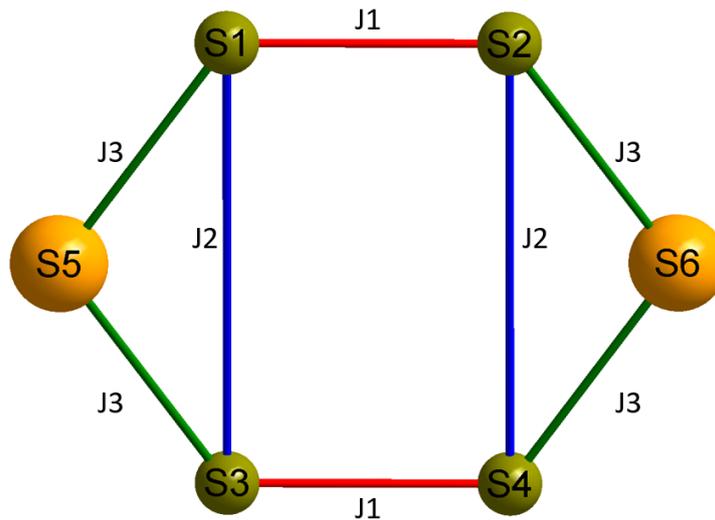


Abbildung 6-15 Spinmodell von **18**

Als nächstes sollen die magnetischen Eigenschaften der Lanthanide mit Bahnmoment und damit mit starker Spin-Bahnkopplung betrachtet werden. **18** (Fe_4Dy_2) hat ein Raumtemperatur χT Produkt von $45,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. (Abbildung 6-16)

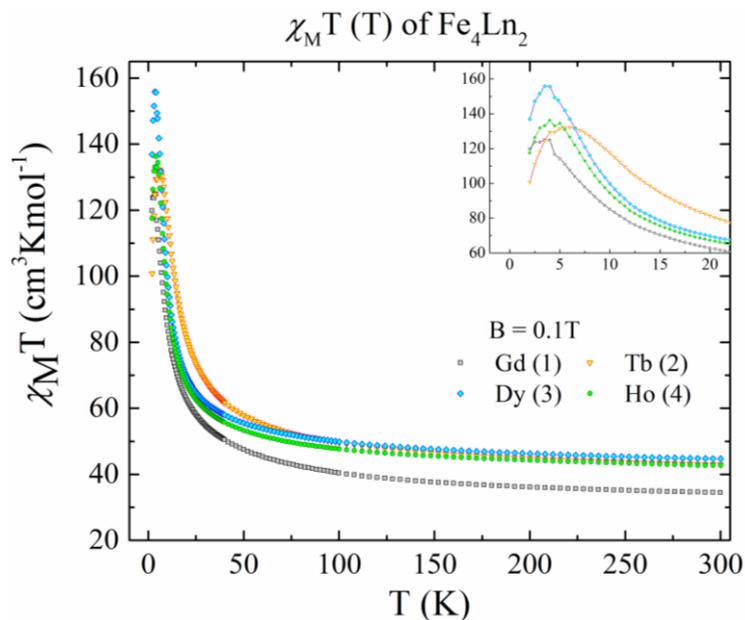


Abbildung 6-16 χT vs T von **18**, **19**, **20** und **21**

Der Wert liegt sehr nahe am theoretischen Wert für vier ungekoppelte Fe^{3+} Ionen (${}^6\text{S}_{5/2}$, $g = 2$) und zwei Dy^{3+} Ionen (${}^6\text{H}_{15/2}$ und $g = 4/3$) bei $45,85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Mit sinkender Temperatur steigt das χT Produkt stetig bis zu einem Wert von $89,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei $13,0 \text{ K}$. Bei dieser Temperatur kann man einen steilen Anstieg des χT Produkts bis zu einem Wert von $157,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei $3,8 \text{ K}$ und anschließender Abnahme zu einem Wert von $137 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei $1,8 \text{ K}$. Die Suszeptibilitäten von **19** und **21** verhalten sich

analog. Die relevanten Werte für den Suszeptibilitätsverlauf der verschiedenen Lanthanide sind in Tabelle 6-8 zusammengefasst.

Tabelle 6-8 Relevante χT Werte von **17**, **18**, **19**, **20** und **21**

| | theoretisches ungekoppeltes χT Produkt [cm ³ mol ⁻¹ K] | χT (300 K) [cm ³ mol ⁻¹ K] | χT (13 K) [cm ³ mol ⁻¹ K] | T von χT Maximum [K] | χT Maximum [cm ³ mol ⁻¹ K] | χT (1,8 K) [cm ³ mol ⁻¹ K] |
|--|--|--|---|----------------------------|--|--|
| Fe ₄ Y ₂ 3 | 17,5 | 19,1 | 26,2 | 25,0 | 26,2 | 12,3 |
| Fe ₄ Gd ₂ 4 | 33,3 | 43,0 | 78,3 | 2,6 | 128 | 120,1 |
| Fe ₄ Tb ₂ 5 | 41,1 | 41,5 | 103,9 | 6,2 | 131,2 | 101,3 |
| Fe ₄ Dy ₂ 6 | 45,9 | 45,7 | 89,1 | 3,8 | 157,4 | 138,4 |
| Fe ₄ Ho ₂ 7 | 45,7 | 43,9 | 83,2 | 5,7 | 136,9 | 119,7 |

6.3.2 Elektron-Paramagnet-Resonanz Spektroskopie

Die magnetischen Wechselwirkungen wurden in dieser Arbeit mittels EPR Spektroskopie beleuchtet. In Verbindungen, die 4f Metalle beinhalten können D und E nicht direkt aus dem Spektrum abgelesen werden, da der Operator J berücksichtigt werden muss. Um trotzdem Daten aus dem EPR Spektrum erhalten zu können, wurde für die Lanthanide das Ising-Spinkonzept angewandt, welches besagt, dass sich die magnetischen Zustände der Lanthanide bei kleinen Temperaturen Ising-typisch verhalten. Dabei werden nur die Grundzustände der 4f Ionen so behandelt. Dadurch entstehen durch EPR Auswahlregeln Resonanzen nur zwischen den Spinzuständen von 3d Ionen, die mit denen der 4f Ionen gekoppelt sind. Durch diesen Umstand ist es nicht mehr möglich Aussagen über die Anisotropie der Verbindung zu treffen, aber es ist dennoch möglich die Austauschwechselwirkung zwischen den Lanthaniden und den 3d Metallen zu bestimmen. ^{111–113}

Für die Lanthanide, deren Valenzelektronen über einen Bahndrehimpuls verfügen, ist es nicht ohne weiteres möglich, Kopplungskonstanten aus den magnetischen Daten zu extrahieren. Deswegen wurde auf Hochfeld EPR Spektroskopische Methoden zurückgegriffen wurde um diese Kopplungskonstanten zu extrahieren. Dabei wurden HF-EPR Messungen der Verbindungen **17-21** (Fe₄Y₂, Fe₄Gd₂, Fe₄Tb₂, Fe₄Dy₂ und Fe₄Ho₂) über einen großen Frequenzbereich zwischen 80 und 600 GHz und zwischen 4 und 30 K. Abbildung 6-17 zeigt die EPR Spektren der Verbindungen **17** und **18** bei verschiedenen Frequenzen und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke. Die Spektren beider Komplexe sind sich im gesamten Magnetfeld- und Temperaturbereich ähnlich. In beiden Komplexen kann nur ein einzelner Peak bis

zu 16 T bei verschiedenen Frequenzen beobachtet werden. Bei 18 kann jedoch bei 332 GHz eine leichte Aufspaltung erkannt werden, die darauf hindeuten, dass der Peak aus mehreren sich überlagernden Peaks besteht, die nur leicht voneinander getrennt sind. (siehe Abbildung 6-17)

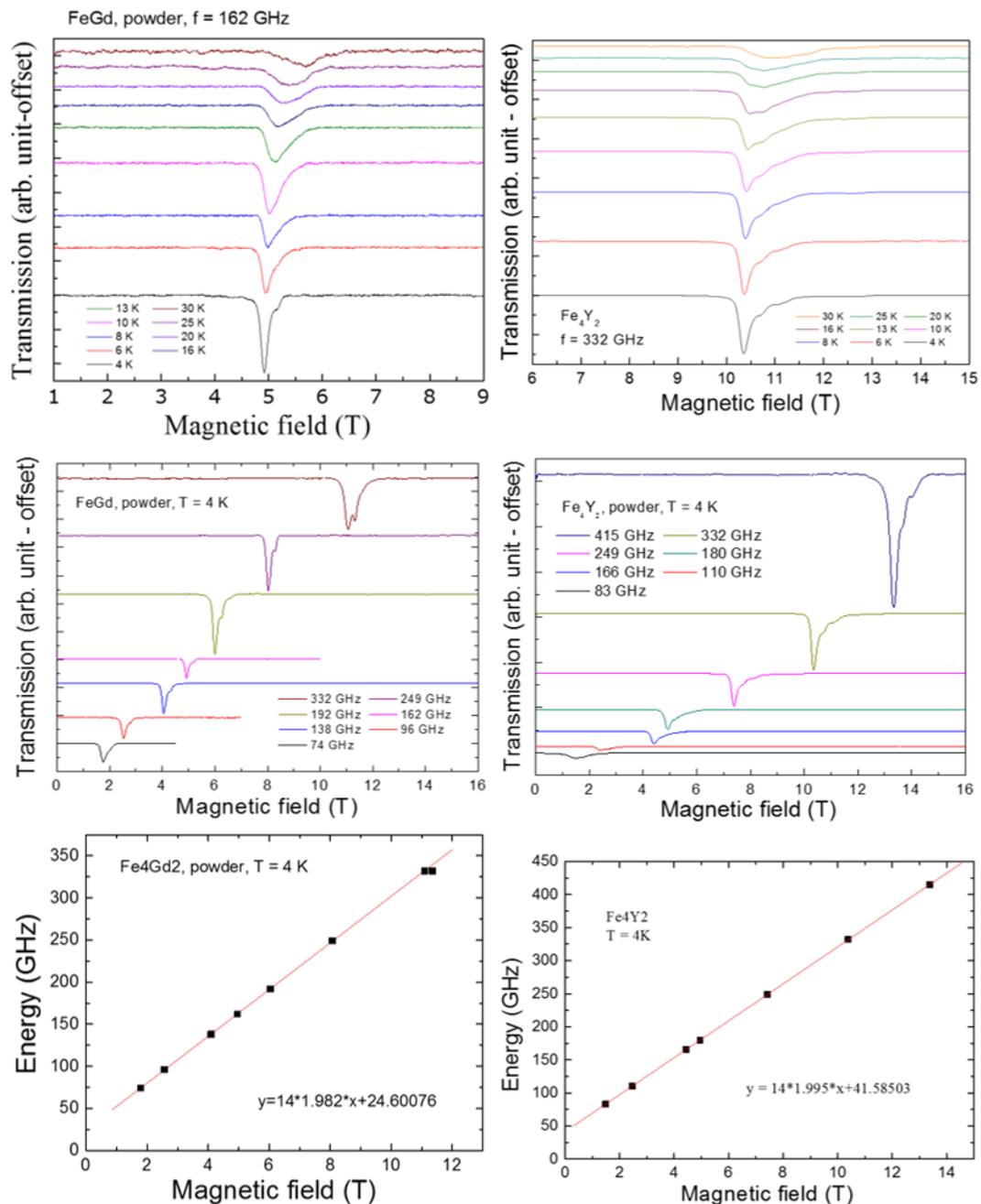


Abbildung 6-17 EPR Spektren von 17 (links) und 18 (rechts) bei verschiedenen Temperaturen (oben) und verschiedenen Frequenzen (mitte). Die Spektren bei verschiedenen Frequenzen wurden vertikal verschoben um einen besseren Überblick zu gewährleisten. Rechtecke entsprechen dem Resonanz-Magnetfeld (unten). Die rote Linie gehört zu einer linearen Extrapolation zur Nullfeldaufspaltung.

Die Spektren bei verschiedenen Temperaturen zeigen das gleiche Bild sowohl für **17** als auch für **18**. Bei steigender Temperatur erhöht sich Intensität und die Form des Peaks wird asymmetrischer. Diese Beobachtung zeigt, dass das Signal nicht aus nur einer, sondern aus mehreren Resonanzen besteht. Außerdem zeigt es, dass das Signal der dominierende Zustand bei 4 K ist. Die Resonanzverschiebung zu höheren Feldern bei höheren Temperaturen ist bei einer Umverteilung der Spinpopulation durch thermische Energie zu erwarten.

Die EPR Spektren der Komplexe **17-21** wurden ebenfalls bei unterschiedlichen Frequenzen und Feldern in Abhängigkeit zur Magnetfeldstärke aufgenommen. (Abbildung 6-18)

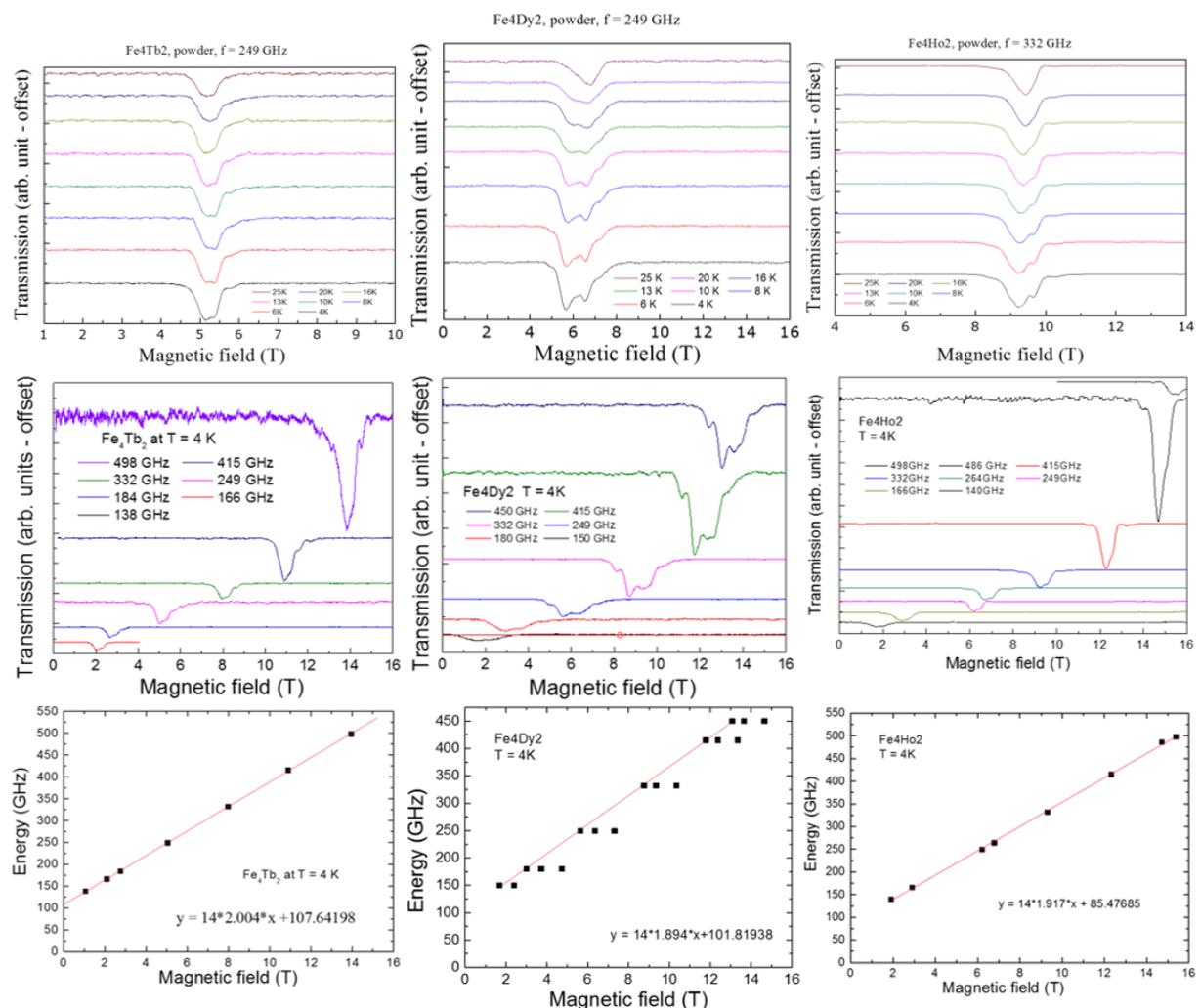


Abbildung 6-18 EPR Spektren von **19** (links), **20** (mitte) und **21** (rechts) bei verschiedenen Temperaturen (oben) und verschiedenen Frequenzen (mitte). Die Spektren bei verschiedenen Frequenzen wurden vertikal verschoben um einen besseren Überblick zu gewährleisten. Rechtecke entsprechen dem Resonanz-

Magnetfeld (unten). Die rote Linie gehört zu einer linearen Extrapolation zur Nullfeldaufspaltung.

Ähnlich zu **17** und **18** kann nur ein einziger Peak für **19** und **21** festgestellt werden, im Gegensatz zu **17** und **18** ist die Breite des Signals allerdings deutlich größer. Bei **20** können zwei unterschiedliche Signale beobachtet werden, was auf eine größere Trennung der Überlappenden Signale hindeutet. Die wenigen zusätzlichen Schultern um die großen Signale in den Spektren können auch von falsch ausgerichteten Molekülen in den Komplexen stammen. Die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Signale deutet darauf hin, dass sich bei niedrigen Temperaturen viele Resonanzen überlagern und dass die Grundzustandsresonanz bei niedrigen Temperaturen dominiert. Bei der Temperaturabhängigkeit von **20** steigt die Resonanzenergie mit der Temperatur an, während sie bei niedrigeren Magnetfeldern niedriger wird je höher die Temperatur ist. Dies impliziert, dass es sich bei dem Peak bei höheren Feldern um eine Resonanz aus einem angeregten Zustand handelt. Die Peaks fügen sich dann bei hohen Temperaturen, auf Grund der abschwächenden magnetischen Kopplung, zu einem einzigen paramagnetischen Peak zusammen.

Die Position der Grundzustandsresonanz bei verschiedenen Frequenzen, bei 4 K wird in einem Energie vs Magnetfeld Plot dargestellt. (Abbildung 6-17 und Abbildung 6-18) Durch die lineare Anpassung der Resonanzposition erhält man sowohl g als auch die Nullfeldaufspaltung (engl.: zero field splitting, ZFS) der verschiedenen Verbindungen. Da in **17** die antiferromagnetischen Wechselwirkungen ein stärkeres Gewicht haben entspricht der ZFS aus der linearen Anpassung nicht dem ZFS aus der Grundzustandsresonanz. Deswegen wurde die Frequenz bei der die Grundzustandsresonanz bei 1,48 T auftritt an Stelle eines ZFS Parameters benutzt um die Anisotropie des Fe^{III} Ions zu bestimmen. Die Nullfeldaufspaltung, die im EPR Spektrum von **17** auftritt wurde mit einem Heisenberg Hamiltonian simuliert. Wegen des diamagnetischen Y^{III} muss der Hamiltonian nur für die vier Fe^{III} Ionen aufgestellt werden.

$$\hat{H} = -g_{\text{Fe}} \mu_B \sum_i^4 \hat{B} \cdot \hat{S}_i^{\text{Fe}} + D_{\text{Fe}} \sum_i^4 (\hat{S}_i^z)^2 - 2J_1 (\hat{S}_1^{\text{Fe}} \cdot \hat{S}_2^{\text{Fe}} + \hat{S}_3^{\text{Fe}} \cdot \hat{S}_4^{\text{Fe}}) - 2J_2 (\hat{S}_1^{\text{Fe}} \cdot \hat{S}_4^{\text{Fe}} + \hat{S}_2^{\text{Fe}} \cdot \hat{S}_3^{\text{Fe}})$$

Werden nun g , J_1 und J_2 aus den magnetischen Daten eingesetzt, ergibt sich

$D_{\text{Fe}} = 0.50(8)$ K. Der Hamiltonian für Komplex **18** unterscheidet sich von dem von

Verbindung **18**, da Gd^{III} über einen Spin von 7/2 verfügt ist die Dimension der Spinzustandsmatrix (82944²) viel größer als bei **17**. Um die Dimensionen der Matrix zu reduzieren wurden die beiden Azidverbrückten Fe^{III} Ionen, die per J1 gekoppelt sind, zu einem Dimer mit $S_{Di} = 2 * \frac{5}{2} = 5$ zusammengefasst Wegen $J1 \gg J2 \approx J3$ ist diese Annahme gerechtfertigt. Der Hamiltonian mit dem Dimer lässt sich dann so formulieren:

$$\hat{H} = -g_{Fe} \mu_B \sum_i^2 \hat{B} \cdot \hat{S}_i^{di} - g_{Gd} \mu_B \sum_i^2 \hat{B} \cdot \hat{S}_i^{Gd} + D_{di} \sum_i^2 (\hat{S}_i^{z^{di}})^2 - 2J_{Fe-Gd} \sum_{i,j}^2 \hat{S}_i^{di} \cdot \hat{S}_j^{Gd}$$

\hat{S}_i^{Di} und D_{Di} stehen für die Spinzustandsmatrix beziehungsweise den Anisotropiewert des Eisendimers. Die Anisotropie des Gd^{III} Ions wird in diesem Hamiltonian vernachlässigt. Obwohl das Fe^{III} Ion in diesen Komplexen auf Grund der leicht verzerrten oktaedrischen Umgebung eine größere Anisotropie als das Gd^{III} Ion hat, ist die Anisotropie von beiden sehr klein. Aus den magnetischen Messungen wird die Fe^{III} – Gd^{III} Kopplungskonstante übernommen ($J3 = 0,57$ K). Die Simulation der ZFS aus **17** für das Dimer ergibt, $D_{Di} = -0,25(6)$ K.

$J3$ der Komplexe **19**, **20** und **21** kann dann aus den Werten für das ZFS der EPR Spektren extrahiert werden. Wegen des nicht unterdrückten Bahndrehimpulses der Tb³⁺, Dy³⁺ und Ho³⁺ Ionen, sollte der Hamiltonian als Ising-Hamiltonian formuliert werden.

$$\hat{H} = -g_{Fe} \mu_B \sum_i^2 \hat{B} \cdot \hat{S}_i^{di} - g_{Ln} \mu_B \sum_i^2 \hat{B}^z \cdot \hat{J}_i^{zLn} + D_{di} \sum_i^2 (\hat{S}_i^{z^{di}})^2 - 2J_{Fe-Ln} \sum_{i,j}^2 \hat{S}_i^{z^{di}} \cdot \hat{J}_j^{zLn}$$

Um die Matrixdimensionen zu reduzieren wurde erneut die Fe Dimer Näherung verwendet. Da die Fe₄Ln₂ Komplexe isostrukturell sind kann $D_{di} = -0,25(6)$ aus Verbindung **17** verwendet werden. Da Ising Spins angenommen werden, wird die Projektion entlang der z-Achse des j Operators im hamiltonian der Lanthanidionen benutzt. Weil die Komplexe ferromagnetische Wechselwirkungen zeigen wird der Maximalwert des Gesamtdrehimpulses für den Grundzustand der Lanthanide benutzt, z. B. $J^{zTb} = \pm 6$, $J^{zDy} = \pm 15/2$, und $J^{zHo} = \pm 8$. Die $J3$ aus den Simulationen der ZFS Werte für Verbindung **19**, **20** und **21** befinden sich in Tabelle 6-9.

Tabelle 6-9 g – Werte, ZFS Parameter, sowie die Parameter des Hamiltonian von **17-22**

| Ln | g | ZFS (K) | D_{di} (K) | J_{3Fe-Ln} (K) |
|-------------|---------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| Y 3 | 2.00(5) | 3.98 ^a | -0.50(8) ^b | |
| Gd 4 | 1.98(2) | 1.18(1) | -0.25(6) | 0.57 ^c |
| Tb 5 | 2.00(4) | 5.16(7) | -0.25(6) | 0.25(5) |
| Dy 6 | 1.89(4) | 4.88(8) | -0.25(6) | 0.18(8) |
| Ho 7 | 1.92(7) | 4.10(3) | -0.25(6) | 0.12(8) |

6.3.3 Langsame Relaxation der Magnetisierung von **19**, **20** und **21**

Frequenzabhängige Suszeptibilitätsmessungen wurden für **19**, **20** und **21** in einem Frequenzbereich zwischen 1 und 1500 Hz und einem Temperaturbereich zwischen 1,8 und 6 K durchgeführt. Abbildung 6-19 zeigt die Temperaturabhängige out-of Phase Suszeptibilität. Sie zeigt bei allen drei Lanthaniden Maxima oberhalb von 3,5 K, bei **19** sogar deutlich oberhalb 4,5 K. Alle drei Komplexe zeigen also langsame Relaxation der Magnetisierung und sind damit SMMs. Um die effektive Energiebarriere zur Umkehr der Magnetisierung zu bestimmen wurde die Position der Maxima in einem Arrhenius Diagramm aufgetragen. Die Ergebnisse befinden sich in Abbildung 6-19 und in Tabelle 6-10.

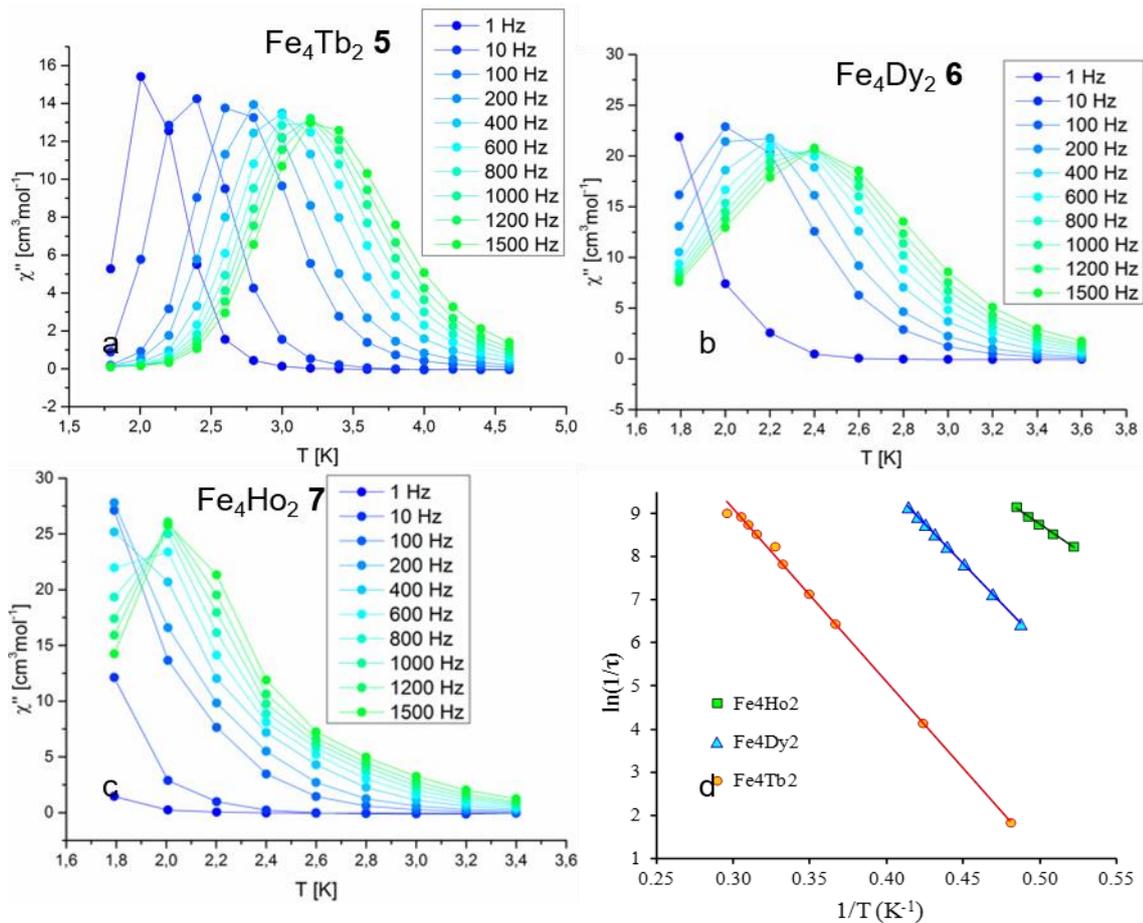


Abbildung 6-19 a, b und c Temperatur vs out-of-phase Suszeptibilität von **19**, **20** und **21**. d: Arrheniusplot von **19**, **20** und **21**.

Sowohl die Form der out-of-Phase Suszeptibilitätskurven als auch die Linearität des Arrhenius Plots deutet daraufhin, dass weder Quantentunneln der Magnetisierung noch ausgeprägte Spin-Gitter Relaxationsmechanismen die Relaxation beschleunigen.

Tabelle 6-10 Effektive Energiebarriere und Relaxationszeiten von **19**, **20** und **21**.

| Verbindung | Effektive Energiebarriere U_{eff} (K) | Relaxationszeit τ (s) |
|-----------------------------------|--|----------------------------|
| 5 Fe_4Tb_2 | 40.0 | 6.8×10^{-10} |
| 6 Fe_4Dy_2 | 36.9 | 2.5×10^{-11} |
| 7 Fe_4Ho_2 | 24.0 | 8.0×10^{-10} |

Um genauer den Einfluss der verschiedenen Lanthanide auf die Relaxation der Magnetisierung zu verstehen, wurden ⁵⁷Fe Mößbauer Spektren der Verbindungen **19-21** zwischen 3 und 85 K aufgenommen. (Abbildung 6-20)

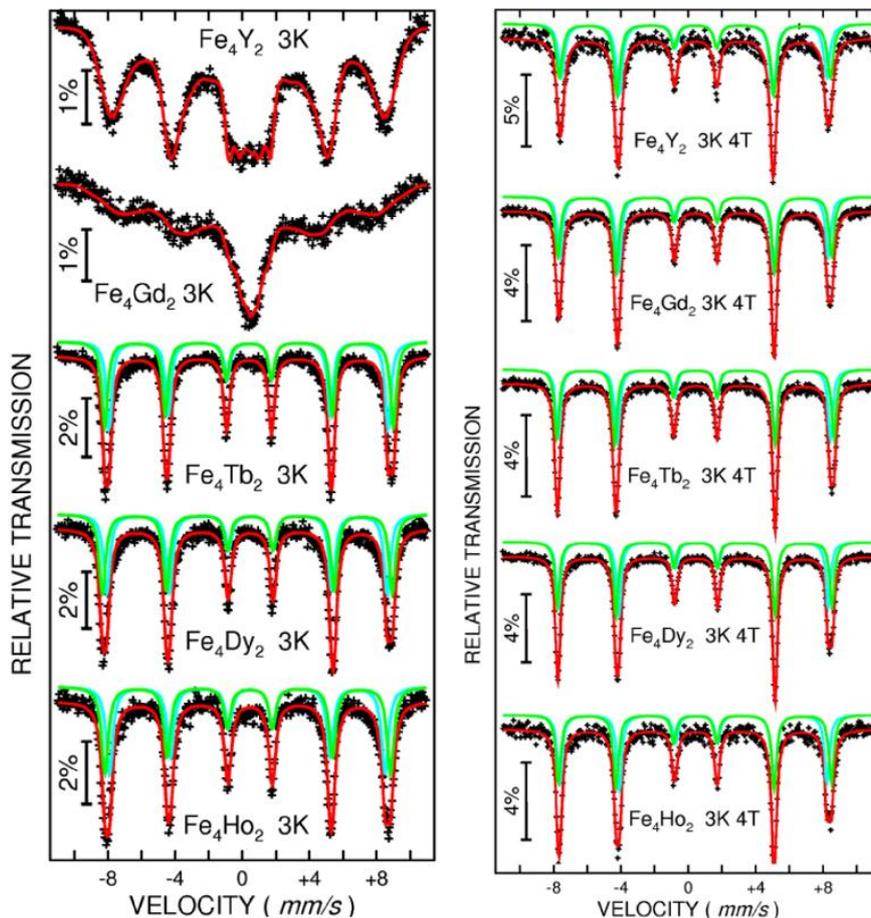


Abbildung 6-20 Die Mößbauer Spektren von **3-7** bei 3 K (links) und bei 3 K in einem externen Magnetfeld bei 4 T (rechts)

Abgesehen von **17** zeigen alle Spektren zwischen 85 und 30 K ein Quadrupoldublett. Verbindung **17**, die das diamagnetische Y^{3+} Ion enthält zeigt mittelschnelle Relaxationsraten. Da sich die verschiedenen Fe^{3+} Koordinationsumgebungen nur geringfügig unterscheiden wurden die Spektren von **19** und **20** mit nur einem Dublett angepasst. Verbindung **21** zeigt bei allen Temperaturen mittelschnelle Relaxationsraten, weshalb die Isomerieverschiebung (δ) und die Quadrupolaufspaltung (ΔE_Q) für die Anpassung bei angelegtem Feld aus der 30 K Messung von **20** übernommen wurde.

Bei den Verbindungen **19-21** konnten gut ausgeprägte magnetische Spektren mit den charakteristischen sechs Absorptionslinien bei 3 K beobachtet werden. Die Spin-Relaxationszeit hat also im Vergleich zur Mößbauer Zeitskala deutlich abgenommen. Die magnetischen Spektren von **19-21** wurden mit zwei Sextetten angepasst um die leichten Unterschiede bezüglich lokaler Symmetrie und Hyperfeinfeldern der verschiedenen Fe^{III} Ionen miteinzubeziehen. Im Gegensatz zu **19-21** zeigen die

Mößbauer Spektren von **17** und **18** bei 3 K Absorptionslinien, die auf mittelschnelle Relaxation hindeuten. Beide Spektren zeigen Linien zwischen -8 und +8 mm/s und breite Absorptionssignale in der Mitte des Spektrums. Bei **17** ist das angedeutete Sextett deutlich ausgeprägter als bei **18** was auf eine langsamere Relaxation im Vergleich zu **17** hindeutet. Es kann also festgestellt werden, dass die Verbindungen, die anisotrope Lanthanide enthalten, im Vergleich zur Mößbauer Zeitskala langsame Relaxation der Magnetisierung zeigen. Dies deckt sich mit den Beobachtungen aus den magnetischen Messungen im Wechselfeld.

Um die Art der magnetischen Ordnung zu bestimmen wurden Messungen bei einem angelegten magnetischen Feld durchgeführt. Bei ferromagnetischen Materialien kann man eine Rotation der internen Felder entlang des externen Felds B_{ext} erwarten. Dies führt zu einer Reduktion des nuklearen Magnetfelds. Wie man exemplarisch aus dem Spektrum von **18** bei 3 K, 2, 4 und 5 T sieht. (siehe Abbildung 6-21)

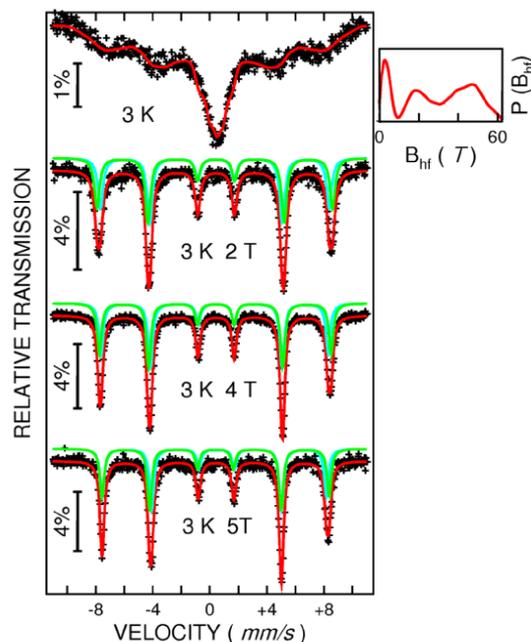


Abbildung 6-21 Mößbauerspektrum bei 3 K und unterschiedlich starken Magnetfeldern von **18** Fe_4Gd_2

Die Energie der ersten und sechsten Absorption des Sextetts bewegt sich nach innen. Die Stärke des effektiven Feldes ist also leicht reduziert. Dies deutet darauf hin, dass die Fe-Fe Wechselwirkung ferromagnetisch ist. Das gleiche Verhalten kann bei allen Lanthaniden beobachtet werden. Der θ -Winkel zwischen der Richtung der γ -Strahlen (B_{eff}) und dem internen Feld B_{int} am Standort der Fe^{III} -Ionen ist gleich bei allen

Verbindungen. Die Fe-Fe Wechselwirkung dominiert also die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen und der der Lanthanid Ionen bei niedrigen Temperaturen.^{8,114}

6.3.4 Schlussfolgerung

Durch den Einsatz eines zusätzlichen Koliganden ist es gelungen einen Azidverbrückten Fe³⁺ Dimer mit zwei Ln³⁺ Ionen in einer planaren, ringförmigen Koordinationsverbindung zu kombinieren. Obwohl es durchaus möglich ist die elektronische Struktur von 3d4f Verbindungen mittels ab initio Rechnungen mit großen Basissätzen zu betrachten,^{8,65,104,109,115} ist dies bei großen Molekülen oft problematisch und erfordert viel Rechenleistung. Durch die Kombination von magnetischen Messungen, EPR- und Mößbauerspektroskopie konnten bei diesem Molekül ebenfalls detaillierte Einblicke in die intramolekularen magnetischen und elektronischen Prozesse erlangt werden.

Um einen genauen Blick auf die Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Metallzentren zu erhalten wurden statische Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen mit EPR Spektroskopie kombiniert. Obwohl es noch nicht viele Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen 4f und verschiedenen 3d Ionen gibt, ist die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen Cu^{II} Ionen und Lanthaniden gut untersucht.^{116–118} Bei einer Gd₂Cu₄ Verbindung schlugen Kahn et al einen dem Superaustausch ähnlichen Mechanismus vor. Bei diesem Mechanismus entsteht ein angeregter Zustand bei dem das ungepaarte 3d Elektron der Cu^{II} Ionen direkt in das nicht belegte 5d Orbital des 4f Orbitals transferiert wird. In so einem Szenario ist nach Hund die Highspin 4f⁷5d¹-3d⁸ Konfiguration als angeregter Zustand bevorzugt. Dadurch entstehen ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen Cu^{II} und Gd^{III}. Dies bedeutet im Allgemeinen, dass die Stärke der Wechselwirkung zwischen Cu^{II} und Ln^{III} Ionen mit der Zahl an 4f Elektronen in Verbindung steht. Ähnlich kann im Falle der Fe₄Ln₂ Verbindungen argumentiert werden, allerdings sollte J_{Fe-Ln} schwächer sein als J_{Cu-Ln}. Durch Variation der Ln^{III} Ionen zeigt die Fe^{III}-Ln^{III} Wechselwirkung eine klare Tendenz bezüglich der Ordnungszahl des Lanthanids. J_{Fe-Gd} > J_{Fe-Tb} > J_{Fe-Dy} > J_{Fe-Ho}. (Abbildung 6-22). Verbindung **18** hat die stärkste Fe^{III}-Ln^{III} Wechselwirkung und bei Erhöhung der Ordnungszahl ist die Wechselwirkung abgeschwächt. Allerdings sind die Cu^{II}-Gd^{III} Wechselwirkungen deutlich stärker. J_{Cu-Gd} ist 6,9 K in ¹¹⁷ und sogar 8,6 K in ¹¹⁶, während hier die Fe^{III}-Gd^{III} Wechselwirkung nur 0,57 K beträgt. Der Unterschied

könnte in Verbindung mit der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration stehen. Die $3d^9$ (Cu^{II}) Konfiguration sollte auf Grund von Abschirmungseffekten leichter die zuvor genannten angeregten Zustände erreichen können als die $3d^5$ Konfiguration von Fe^{III} . Wenn man diese Anregung als eine Wettstreit zwischen der Charge Transfer Energie und der Lokalisierungsenergie betrachtet, sollte Fe^{III} die stärkere Lokalisierungsenergie und damit die schwächere Austauschwechselwirkung als Cu^{II} haben. Auch die Abhängigkeit zur Ordnungszahl kann mit dem Modell von Kahn et al¹¹⁶ erklärt werden, wenn man die reduzierte Anzahl ungepaarter Elektronen einbezieht. Bei $Z > 64$ ist die Zahl ungepaarter 4f Elektronen und damit die Hund'sche Kopplung in den angeregten Konfigurationen kleiner, was die reduzierte Wechselwirkungsstärke erklären kann.

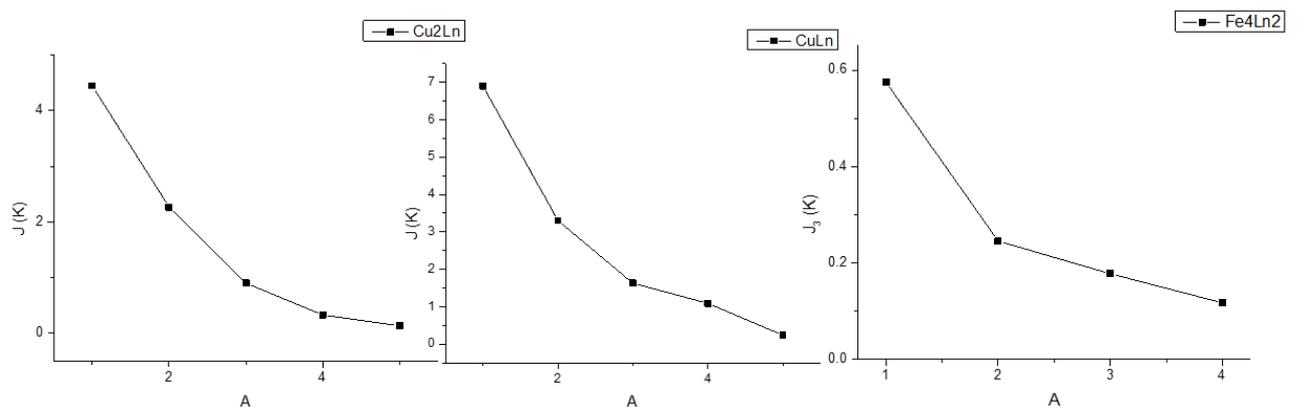


Abbildung 6-22 Vergleich der Stärke der Ln-3d Wechselwirkung in Abhängigkeit der Ordnungszahl des Lanthanids. Links: Trend aus ¹¹⁸, Mitte: ¹¹⁷, Rechts: Aktuelle Arbeit

Um die langsame Relaxation der Magnetisierung dieser Verbindungen zu beobachten, wurden frequenz- und temperaturabhängige AC Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass Fe_4Tb_2 **19**, Fe_4Dy_2 **20** und Fe_4Ho_2 **21** SMM Verhalten zeigen. Die Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung ist bei **19** mit 40,0 K am höchsten und schwächt sich bis **22** auf 24,1 K ab. Genauso verhält es sich mit der Maximaltemperatur bei der ein AC Signal beobachtet werden kann. Dass Ho^{3+} Derivate überhaupt langsame Relaxation der Magnetisierung zeigen, ist selten und konnte hier zum ersten Mal in dieser Reihe von Fe^{3+} -Ln SMMs beobachtet werden.^{119–125} Erstaunlich ist, dass die Höhe der Energiebarriere mit der Stärke der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Fe_2 Einheiten und dem Lanthanid korreliert. (Tabelle 6-11) Tb^{3+} hat die stärkste Wechselwirkung mit Fe_2 und besitzt gleichzeitig auch die höchste Energiebarriere. Obwohl in allen anderen Fe-4f Verbindungen mit Triethanolaminderivaten als Ligand Dy^{3+} , auf Grund seines

niedrigeren J Grundzustands der bessere SMM ist. Weiterhin ist bemerkenswert, dass die Arrheniuskurven bei niedrigen Temperaturen nicht abflachen. Das heißt, dass bei niedrigen Temperaturen keine Raman Spin-Gitter Relaxationsprozesse oder Tunnelprozesse vorkommen. Beide Verhalten, also die Korrelation der SMM Eigenschaften mit der Stärke der ferromagnetischen Wechselwirkung und die fehlenden Relaxationsprozesse, die typisch für Einzelionenrelaxation sind, erinnern eher an rein 3d basierte SMMs.¹⁵

Tabelle 6-11 Korrelation zwischen SMM Eigenschaften und J3

| Verbindung | J3 [K] | blocking Temperatur [K] | effektive Energiebarriere [K] |
|---------------------------------|--------|-------------------------|-------------------------------|
| Fe ₄ Tb ₂ | 0,25 | 5,2 | 40 |
| Fe ₄ Dy ₂ | 0,18 | 3,8 | 36,9 |
| Fe ₄ Ho ₂ | 0,12 | 3,4 | 24 |

Die Rolle der Fe₂ Einheit für die Relaxationsgeschwindigkeit wurde dann mittels ⁵⁷Fe Mößbauerspektroskopie aufgeklärt. Der Vorteil dieser Spektroskopie ist die große Messfrequenz in der die γ -Strahlen die Fe Kerne anregen. Diese ist mit 10⁻⁷ s deutlich kleiner als die Wechselstromfrequenzen im SQUID. Dadurch ist es möglich auch schnellere Relaxationsprozesse auszumachen.¹²⁶ Es wurde festgestellt, dass die Verbindungen, die SMMs sind, bei niedrigen Temperaturen selbst ohne angelegtes Magnetfeld eine Zeeman Aufspaltung in den Eisenkernen induzieren.¹¹⁴ Bei Y³⁺, also dem Diamagnetischen Lanthanid ist die Relaxationsgeschwindigkeit deutlich schneller als bei **19-21**. Die Anisotropen Lanthanide verlangsamen also die Relaxation der Fe₂ Einheiten. Das Isotrope Gd³⁺ jedoch beschleunigt die Relaxation der Fe³⁺ Einheiten im Vergleich zu Fe³⁺. Die Hyperfeinaufspaltung der anisotropen Lanthanide unterscheidet sich nicht wesentlich voneinander und liegt im Bereich zwischen 54 und 55 T bei 3 K, was dem zu erwartenden Wert von 55 T für magnetisch isolierte Fe^{III} HS Ionen entspricht. Bei angelegtem Feld von 4 T steigt das effektive Hyperfeinfeld aller Ionen auf 51 bis 53 T an, wobei für ferromagnetische Substanzen gilt:

$$H_{eff} = H_{hf} - H_{apl}$$

Das heißt die Größe der Hyperfeinaufspaltung ist unabhängig vom Lanthanid. Dies steht in starkem Kontrast zu Beobachtungen bei denen die Fe^{III}-Fe^{III} Wechselwirkungen innerhalb eines Lanthanids antiferromagnetisch sind, wo durch die

Fe^{III}-Ln^{III} Wechselwirkungen starke Unterschiede in der Hyperfeinaufspaltung festgestellt werden können.^{114,127–129} Die Ergebnisse der verschiedenen spektroskopischen Methoden, die bei der Untersuchung dieses Moleküls angewandt wurden lässt darauf schließen, dass die S=10/2 Fe₂ Einheiten einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Moleküls haben und, dass diese Substanzklasse durch die Kombination von starken 3d Einflüssen mit anisotropen Lanthaniden interessante neue magnetische Eigenschaften hervorbringen kann.

6.4 Fe₄Ln₂O₂(piv)₆(NO₃)₂(EtOH)₂(pdea)₄

Nicht alle Azidometallate konnten erfolgreich zu einer Azidhaltigen Koordinationsverbindung umgesetzt werden. Bei der Reaktion von dem Pentazidoferrat mit Eisenpivalat, propargyldiethanolamin und einem Lanthanidnitrat entsteht Fe₄Ln₂O₂(piv)₆(NO₃)₂(EtOH)₂(pdea)₄ in nur sehr geringer Ausbeute. Lässt man das Pentazidoferrat weg kann man die Verbindung mit vielen verschiedenen Lanthaniden (Ln = Y³⁺ **23**, Pr³⁺ **24**, Gd³⁺ **25**, Tb³⁺ **26**, Dy³⁺ **27**, Ho³⁺ **28** und Er³⁺ **29**) in guter Ausbeute erhalten. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 6-23 zu sehen. Die Verbindungen **24-29** sind isomorph, im Folgenden wird die Kristallstruktur von **27** stellvertretend für alle anderen Lanthanide beschrieben. Die Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Z = 4 mit einem Inversionszentrum in der Mitte des Moleküls.

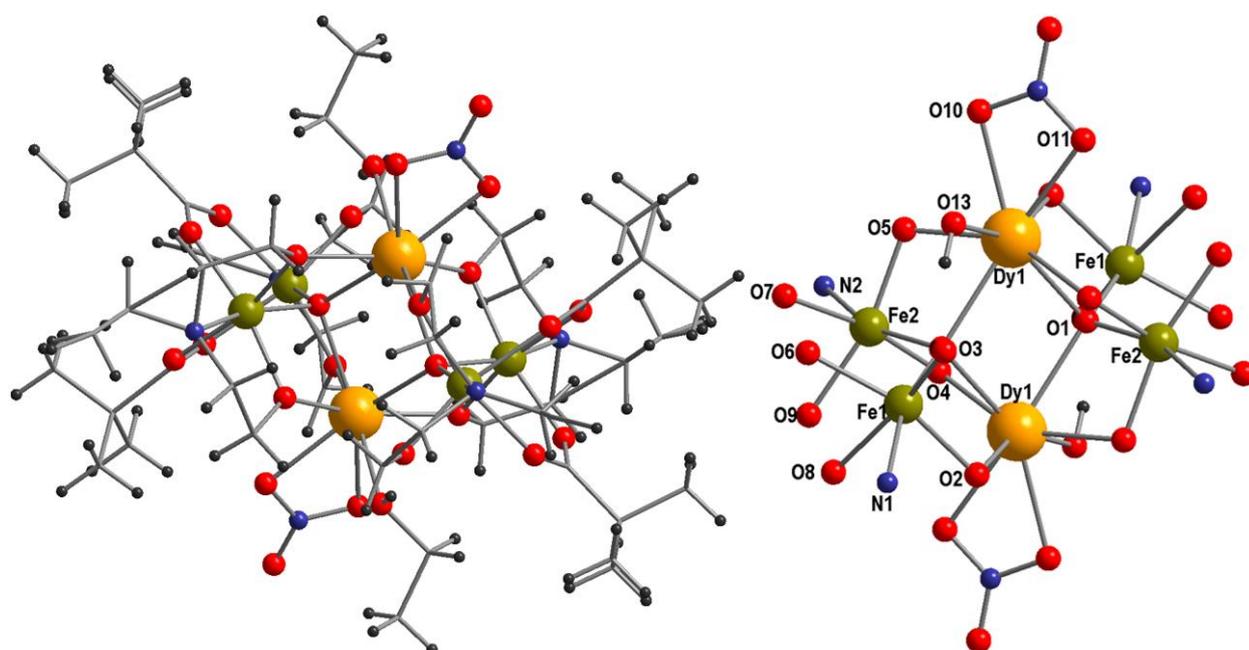


Abbildung 6-23 links) Struktur von [Fe₄Ln₂O₂(piv)₆(NO₃)₂(EtOH)₂(pdea)₄]. Wasserstoffe, die nicht an Sauerstoffe gebunden sind, sowie Lösemittelmoleküle wurden zur besseren

Übersicht ausgeblendet. Rechts) Kernstruktur von 8 aus verschiedenen Richtungen zur Verdeutlichung des planaren Charakters

Der Kern der „Butterfly“ ähnlichen hexanuklearen Struktur besteht aus zwei $[\text{Fe}_2(\text{piv})_2(\text{pdea})_2]^+$ -Einheiten, die durch zwei $\mu_4\text{-O}^{2-}$ zu zwei $[\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{EtOH})^+$ Zentren verbrückt sind. Die $\{\text{Fe}_2\}$ Einheiten sind dadurch senkrecht zu den $\{\text{Dy}\}_2$ Einheiten angeordnet. Die Koordinationssphäre des Dy^{3+} -Ions kann am Besten als ein verzerrtes quadratisches Antiprisma beschrieben werden und besteht aus acht Sauerstoffatomen. Drei Sauerstoffe (O10, O11 und O13) kommen von terminalen Nitrat und Ethanol Liganden. Drei Sauerstoffe von Propargyldiethanolamin Liganden (O2, O3 und O5), die zu den jeweiligen Eisenionen verbrücken und zwei $\mu_4\text{-O}^{2-}$ Ionen (O1), die zwischen den Eisen- und Dysprosiumdimeren verbrücken. Der protonierte Ethanol ligand bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu einem terminal koordinierten Alkoxyarm des Ethanolaminliganden aus, die mit $\text{H13-O3} = 1,73 \text{ \AA}$ relativ kurz ist. Der Dy1-O1^- Abstand ist asymmetrisch und mit $2,46 \text{ \AA}$ im Vergleich zu $2,31 \text{ \AA}$ länger, auf der Seite auf der sich der Ethanol ligand befindet. Alle vier Fe^{3+} -Ionen haben die gleiche verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung ($\text{N1 - Fe1 - O1} = 164,8^\circ$). Die Koordinationsumgebung besteht aus einem zuvor beschriebenen verbrückenden Ethanolat Liganden des Propargyldiethanolamin und des $\mu_4\text{-O}^{2-}$, sowie aus der Aminfunktion und einem terminal koordinierenden Alkoxyarm des Propargyldiethanolamins und zwei Pivalinato-Sauerstoffen, die syn-syn zwischen den beiden Fe^{3+} -Ionen verbrücken. Sowohl Fe1 als auch Fe2 verfügen über zwei Liganden, deren Abstand deutlich verlängert ist. Bei Fe1 ist der Fe1-N1 und der Fe1-O8 Abstand mit $2,24 \text{ \AA}$ und $2,14 \text{ \AA}$ größer im Vergleich zu den restlichen Liganden mit $1,91 \text{ \AA}$ bis $1,98 \text{ \AA}$. Bei Fe2 ist die Längendifferenz kleiner aber trotzdem deutlich vorhanden. Der Fe2 N2 Abstand beträgt $2,20 \text{ \AA}$ und der Fe2 O9 Abstand beträgt $2,03 \text{ \AA}$ während die restlichen Liganden zwischen $1,91$ und $2,00 \text{ \AA}$ entfernt sind. (Tabelle 6-12)

Tabelle 6-12 Ausgewählte Bindungsabstände von **27**

| Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] | Atom1 | Atom2 | Abstand [Å] |
|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|
| Dy1 | O4 | 2.313(4) | Fe1 | O1 | 1.906(5) |
| Dy1 | O2 | 2.346(5) | Fe1 | O8 | 2.137(5) |
| Dy1 | O13 | 2.377(5) | Fe1 | O3 | 1.933(6) |
| Dy1 | O1 | 2.390(5) | Fe1 | O2 | 1.976(5) |
| Dy1 | O11 | 2.449(5) | Fe1 | O6 | 2.069(5) |
| Dy1 | O1 | 2.464(4) | Fe1 | N1 | 2.237(7) |
| Dy1 | O10 | 2.470(5) | Fe2 | O9 | 2.029(5) |
| Dy1 | Fe2 | 3.3512(10) | Fe2 | O5 | 1.957(5) |
| Dy1 | Fe1 | 3.3673(11) | Fe2 | O4 | 1.993(5) |
| Dy1 | Fe2 | 3.3961(11) | Fe2 | O7 | 2.052(6) |
| Dy1 | O5 | 2.277(4) | Fe2 | N2 | 2.195(6) |
| | | | Fe2 | O1 | 1.908(5) |

Dies bewirkt, dass die beiden Dy³⁺ und ein Fe³⁺ jeweils eine Kante ihres Koordinationspolyeders, die aus den beiden Alkoxyarmen sowie dem O²⁻ aufgespannt ist, teilen. Die beiden Fe³⁺ Oktaeder teilen sich hingegen nur eine Ecke, das O²⁻ Ion. Daraus resultiert ein Verbrückungswinkel zwischen Fe1 - O1 - Fe2 von 110,6° und ein Fe-Fe Abstand innerhalb des Dimers von 3,13 Å. Der Fe1 – O1 – Dy1 Winkel zum Dy1 auf der Seite des Fe1 beträgt 102,7°, der Fe1 – O1 – Dy1 Winkel zum Dy1 auf der gegenüberliegenden Seite beträgt 134,4° bei einem Fe1 – Dy1 Abstand von 3,37 Å auf der gleichen Seite und einem Abstand von 4,03 Å für Fe1 – Dy1 auf der gegenüberliegenden Seite. Der Fe2 - O1 - Dy1 Winkel ist weniger asymmetrisch. Er beträgt 99,3° zum Dy1 auf der gleichen Seite relativ zum Fe2 und 103,8° zur gegenüberliegenden Seiten. Die Eisen-Alkoxy Winkel betragen 102,0° für Fe1 - O2 - Dy1 und 104,41° für Fe2 - O5 – Dy1. Der Fe1 – O1 – Fe2 Winkel beträgt 110,6°. (siehe Tabelle 6-13)

Tabelle 6-13 Ausgewählte Bindungswinkel von **27**

| Atom1 | Atom2 | Atom3 | Winkel [°] |
|-------|-------|-------|------------|
| Dy1 | O1 | Dy1 | 102.58(17) |
| Fe1 | O1 | Dy1 | 102.67(19) |
| Fe1 | O1 | Fe2 | 110.6(2) |
| Fe1 | O2 | Dy1 | 102.00(19) |
| Fe1 | O1 | Dy1 | 134.4(2) |
| Fe1 | Dy1 | Fe2 | 55.22(3) |
| Fe2 | O1 | Dy1 | 99.30(19) |
| Fe2 | O1 | Dy1 | 103.8(2) |
| Fe2 | O5 | Dy1 | 104.41(19) |
| Fe2 | Dy1 | Fe2 | 111.71(2) |
| Fe2 | O4 | Dy1 | 103.9(2) |
| Fe2 | Dy1 | Fe1 | 99.28(3) |

6.4.1 Magnetische Eigenschaften

In Abbildung 6-24 ist das χT Produkt in Abhängigkeit zur Suszeptibilität von **23-29** aufgetragen.

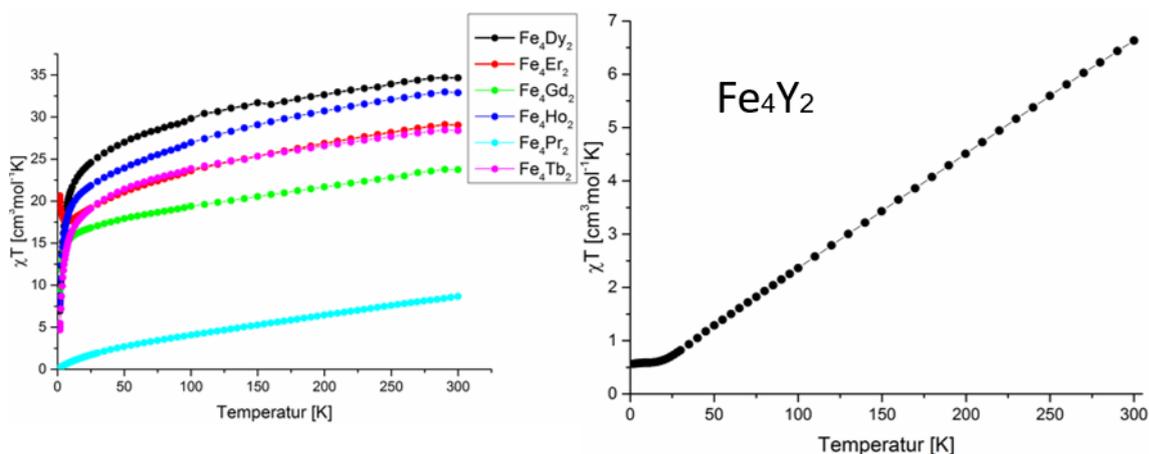


Abbildung 6-24 χT vs T von **24-29** (links) und **23** (rechts) bei einem externen Magnetfeld von 0,1 T.

Um den reinen Einfluss der Fe^{3+} Dimer auf die magnetischen Eigenschaften darzustellen wurde Fe_4Y_2 (**23**, rechts) separat dargestellt. Das χT Produkt hat bei 300 K einen Wert von $6,64 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Dies liegt deutlich unter dem Wert für vier ungekoppelte Fe^{3+} Ionen, der bei $17,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ liegen sollte (${}^6\text{S}_{5/2}$, $g = 2$). Bei Reduzierung der Temperatur reduziert sich das χT Produkt fast linear bis zu einem Wert von $0,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Dort verharrt es konstant bis zu 1,8 K. Der Kurvenverlauf ist charakteristisch für zwei stark antiferromagnetisch gekoppelte Fe^{3+} Ionen mit einem temperaturunabhängigen Paramagnetismus.

In den anderen Lanthanidverbindungen verhalten sich die Fe³⁺ Dimere analog, das heißt in allen anderen Verbindungen ist der Raumtemperaturwert unter dem theoretischen Wert für die ungekoppelten Metallionen. (Tabelle 6-14) In den Verbindungen **24-28** fällt das χT Produkt danach monoton ab. Fe₄Er₂ (**29**) bildet die Ausnahme. Dort fällt das χT Produkt bis zu einem Wert von ungefähr 10 K und steigt dann von dort auf einen Wert von 20,6 K bei 1,8 K. Bei allen anderen Verbindungen kann man davon ausgehen, dass sowohl die Fe – Ln als auch die Fe – Fe Wechselwirkungen antiferromagnetisch sind. Bei **29** sind eine oder beide Wechselwirkungen ferromagnetisch.

Tabelle 6-14 Relevante χT Werte von **23-29**

| Verbindung | theoretisches ungekoppeltes χT Produkt [cm ³ mol ⁻¹ K] | χT (300 K) [cm ³ mol ⁻¹ K] | χT (1,8 K) [cm ³ mol ⁻¹ K] |
|---|--|--|--|
| Fe ₄ Y ₂ 23 | 17,5 | 6,6 | 0,6 |
| Fe ₄ Pr ₂ 24 | 20,7 | 8,6 | 0,3 |
| Fe ₄ Gd ₂ 25 | 33,3 | 23,7 | 8,6 |
| Fe ₄ Tb ₂ 26 | 41,1 | 28,5 | 4,7 |
| Fe ₄ Dy ₂ 27 | 45,9 | 34,7 | 6,9 |
| Fe ₄ Ho ₂ 28 | 45,7 | 32,8 | 7,8 |
| Fe ₄ Er ₂ 29 | 40,46 | 29,1 | 20,6 |

Die Magnetisierung von **23-29** bestätigt die starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen im Molekül. Die Magnetisierung von allen Verbindungen ist deutlich unter dem erwarteten Wert bei 2 K. In Fe₄Y₂ (**23**) liegt der erwartete Wert von vier highspin Fe³⁺-Ionen bei 20 μ_B (g = 2,0). Tatsächlich liegt der gemessene Wert jedoch nur bei 0,6 μ_B . Alle anderen Verbindungen verhalten sich ähnlich, wobei die

schwächere Kopplung zwischen den Lanthanidionen untereinander und den Eisenionen dafür sorgt, dass die Magnetisierung deutlich höher steigt.

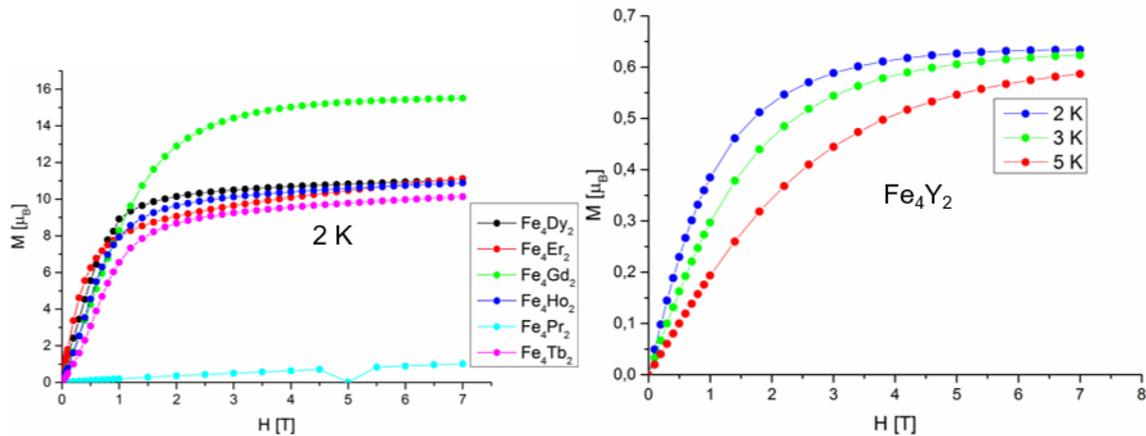


Abbildung 6-25 Magnetisierung vs externes Magnetfeld bei 2 K von **24-29** (links) und die Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds bei 2, 3 und 5 K von **23**

Bei Fe₄Gd₂ (**24**) liegt der Wert bei 14,8 μ_B. Der erwartete Wert für zwei Gd³⁺ Ionen liegt bei 14,0 μ_B (g = 2,0). Zieht man also den Beitrag von **29** ab erhält man den Beitrag der beiden Gd³⁺ Ionen zur Magnetisierung. Bei den anderen Lanthaniden ist die Korrelation mit der maximalen Magnetisierung schwieriger. (Tabelle 6-15) Hier ist ein klarer Trend zu erkennen, bei dem die Abweichung von der Maximalmagnetisierung der beiden Lanthanidionen mit der Ordnungszahl immer größer wird. Im Vergleich mit dem χT Produkt ist es möglich diese Werte mit der zunehmenden ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Fe³⁺ Ionen und den Ln³⁺ Ionen mit steigender Ordnungszahl in Bezug zu setzen.

Tabelle 6-15 Werte der maximalen Magnetisierung von **23-29** verglichen mit den maximalen Werten der verschiedenen Lanthanid Dimere und der Magnetisierung von **29**

| Verbindung | Theoretische max. Magnetisierung für Ln ³⁺ Ionen bei 2 K (g = 2,0) [μ _B] | Magnetisierung (2 K) [μ _B] | Magnetisierung – Magnetisierung (8) [μ _B] |
|---|---|--|--|
| Fe ₄ Y ₂ 23 | 0 | 0,6 | 0,6 |
| Fe ₄ Pr ₂ 24 | 4 | 1,01 | 0,51 |
| Fe ₄ Gd ₂ 25 | 14 | 14,8 | 14,2 |
| Fe ₄ Tb ₂ 26 | 12 | 10,1 | 9,5 |
| Fe ₄ Dy ₂ 27 | 10 | 10,5 | 9,9 |
| Fe ₄ Ho ₂ 28 | 8 | 10,8 | 10,2 |
| Fe ₄ Er ₂ 29 | 6 | 11,1 | 10,5 |

Die isothermen der Verbindung **25-19** sind in Abbildung 6-25 dargestellt. In allen Fällen steigt die Magnetisierung bis ca. 3 T stetig an und flacht von dort aus ab, ohne komplette Sättigung zu erreichen. Die Magnetisierungsisothermen von **26**, **27** und **28** sind dabei bei niedrigen Feldstärken fast Deckungsgleich und scheinen bei 2 und 3 K einen Wendepunkt hin zu größeren Steigungen zu zeigen. Bei Fe_4Tb_2 und Fe_4Ho_2 die isothermen von 2 und 3 K aufeinander liegen.

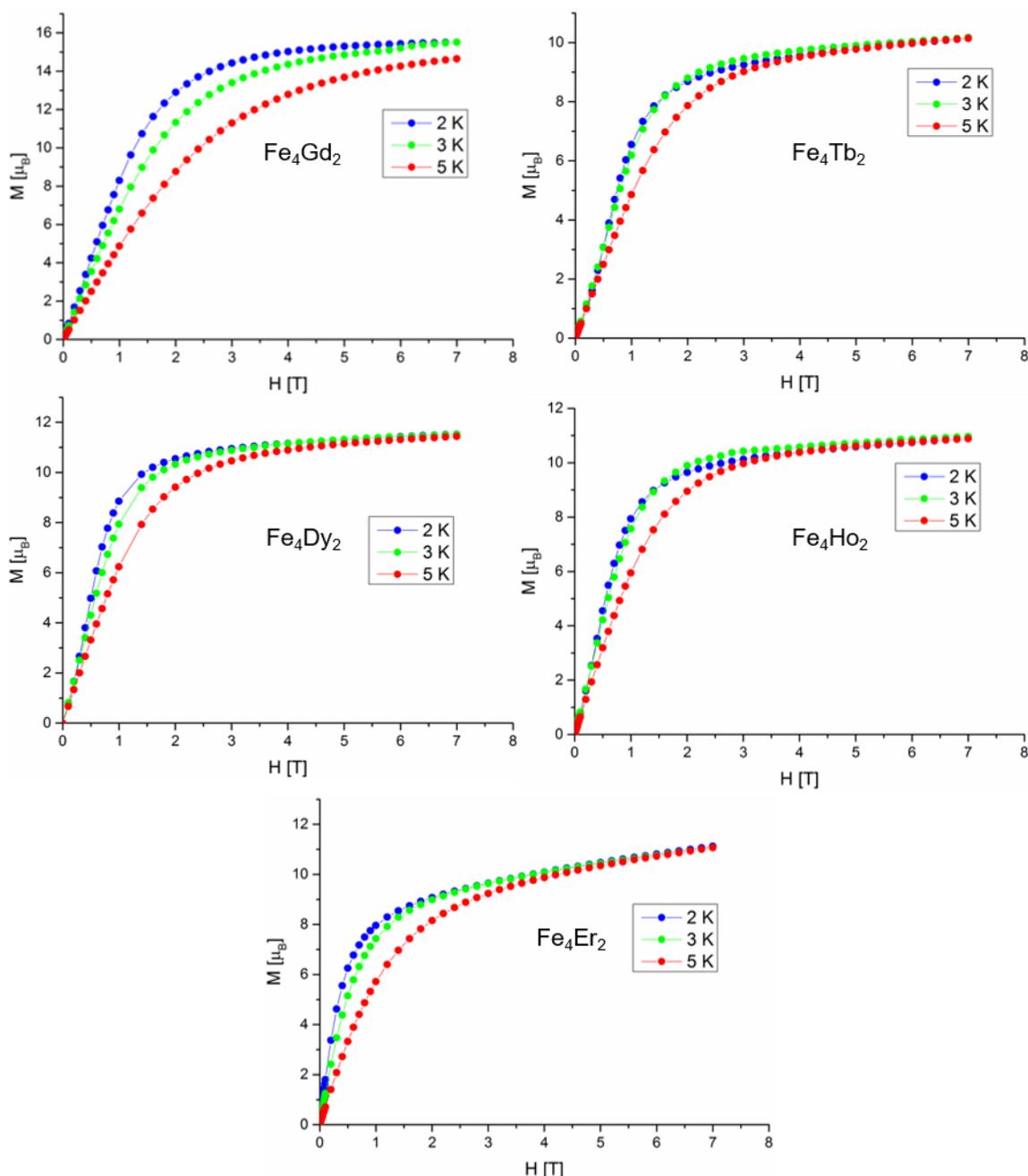


Abbildung 6-26 Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds von **24-29** bei 2, 3 und 5 K

Um die genaue Lage des Wendepunktes nachzuweisen wurde die erste Ableitung der Magnetisierung gegen die Magnetfeldstärke aufgetragen. Alle vier Verbindungen zeigen in diesem Diagramm bei 2 und 3 K ein Maximum bei unterschiedlichen Feldstärken. Wobei die Feldstärke bei der sich die Maxima befinden mit steigender Ordnungszahl niedriger wird. Bei Fe_4Er_2 **29** liegt das Maximum unter 0,1 T und wird bei 3 K bereits sehr flach. Dieser Wendepunkt in der Magnetisierung deutet auf einen metamagnetischen Übergang zwischen zwei unterschiedlichen magnetischen Zuständen hin. Beispielsweise von antiferromagnetisch zu ferrimagnetisch.^{130–132}

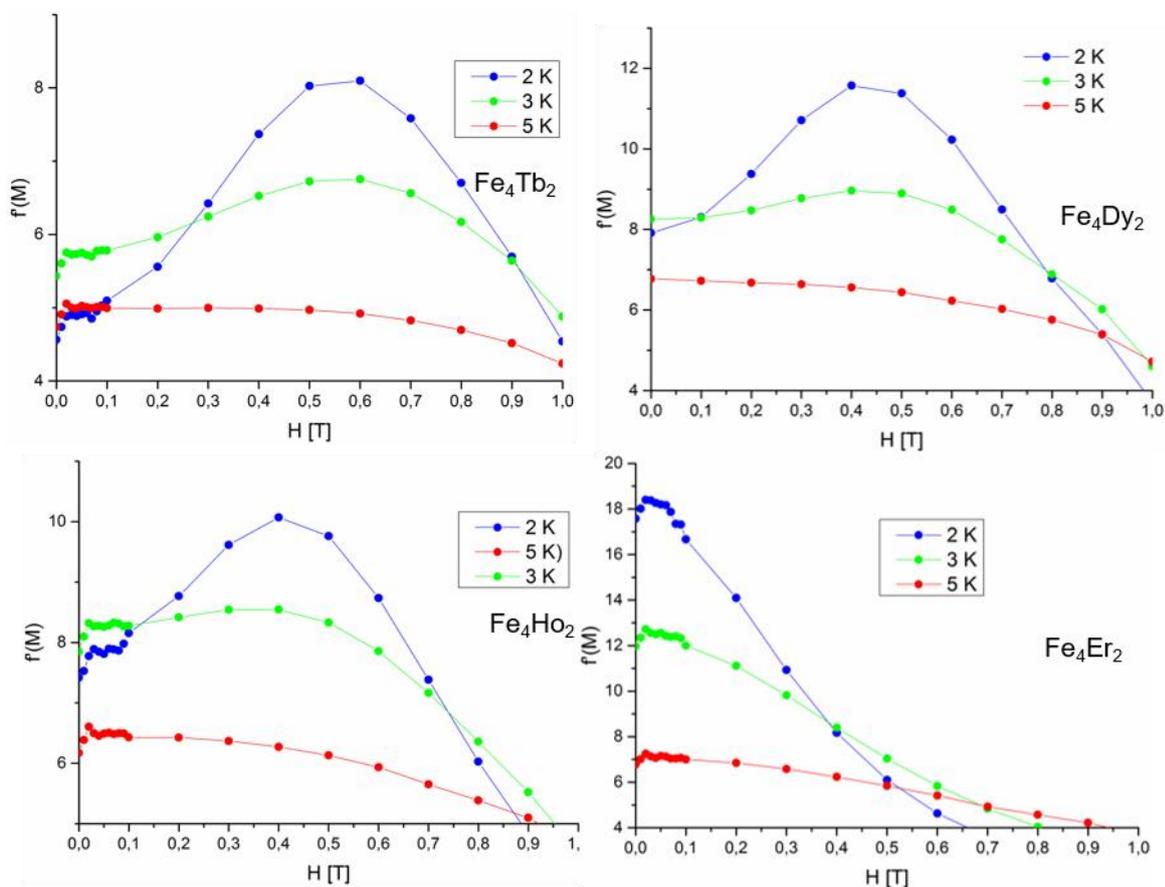


Abbildung 6-27 Erste Ableitung der Magnetisierung gegen das Magnetfeld von **26**, **27**, **28** und **29**

Um die SMM Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen zu untersuchen wurde die Wechselfeldsuszeptibilität bei unterschiedlichen Frequenzen und Temperaturen aufgenommen. Sowohl **26** (Abbildung 6-29) als auch **27** (Abbildung 6-28) zeigen langsame Relaxation der Magnetisierung. **26** (Fe_4Tb_2) zeigt nur ein schwaches AC Signal ohne eindeutiges Maximum mit minimalen Änderungen selbst nach dem verschieden starke Magnetfelder angelegt wurden. **27** (Fe_4Dy_2) zeigt hingegen ein Signal bis zu Temperaturen von 13 K und Maxima bis zu 9,8 K. Dabei zeigt **27** bei

niedrigen Temperaturen ein nahezu frequenzunabhängiges Signal, das erst bei höheren Temperaturen eine starke Frequenzabhängigkeit zeigt.

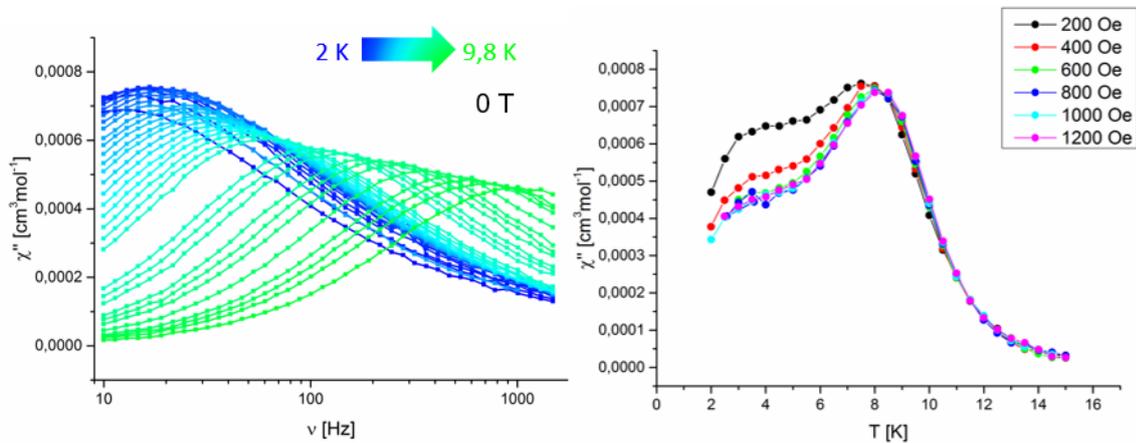


Abbildung 6-28 Wechselfeld Suszeptibilität in Abhängigkeit der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen von Fe_4Dy_2 (**27**) (links) und in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern

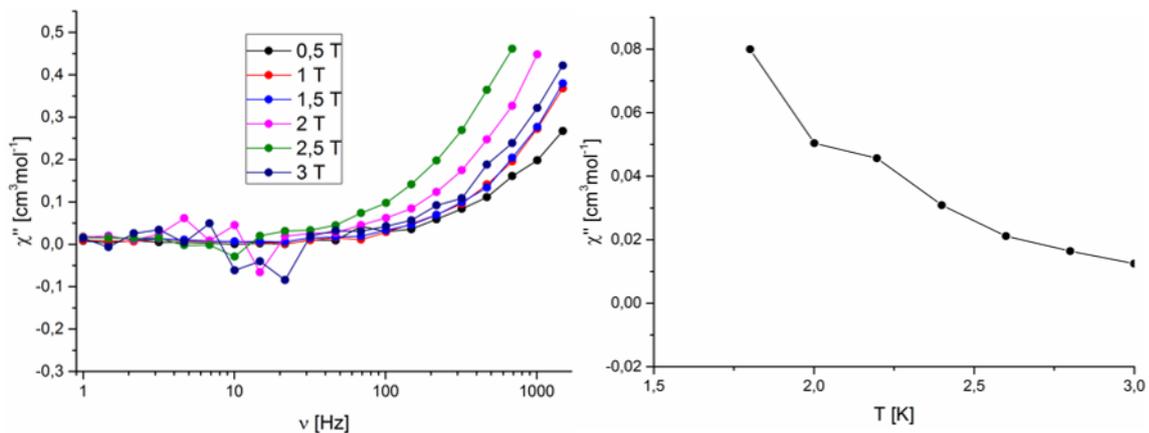


Abbildung 6-29 Wechselfeld Suszeptibilität in Abhängigkeit der Frequenz bei verschiedenen Magnetfeldstärken von Fe_4Tb_2 (**26**) (links) und Wechselfeld Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von (**26**) bei 1000 Hz (rechts)

Um Tunnelprozesse bei niedrigen Temperaturen zu erschweren wurden verschiedene schwache DC Felder angelegt bei denen die Wechselfeld Suszeptibilität gemessen wurde. (Abbildung 6-28 und Abbildung 6-30) Dabei ändert sich die Suszeptibilität bei niedrigen Feldern und niedrigen Temperaturen leicht. Trotzdem bleiben zwei Maxima in der out-of-phase Suszeptibilität erhalten, deren Position ab einem externen Magnetfeld von 0,06 T konstant ist. Um dieses Phänomen näher zu untersuchen

wurden die out-of-phase Suszeptibilitäten bei einem Wechselfeld von 0,003 T und verschiedenen DC Feldern gemessen. (Abbildung 6-30)

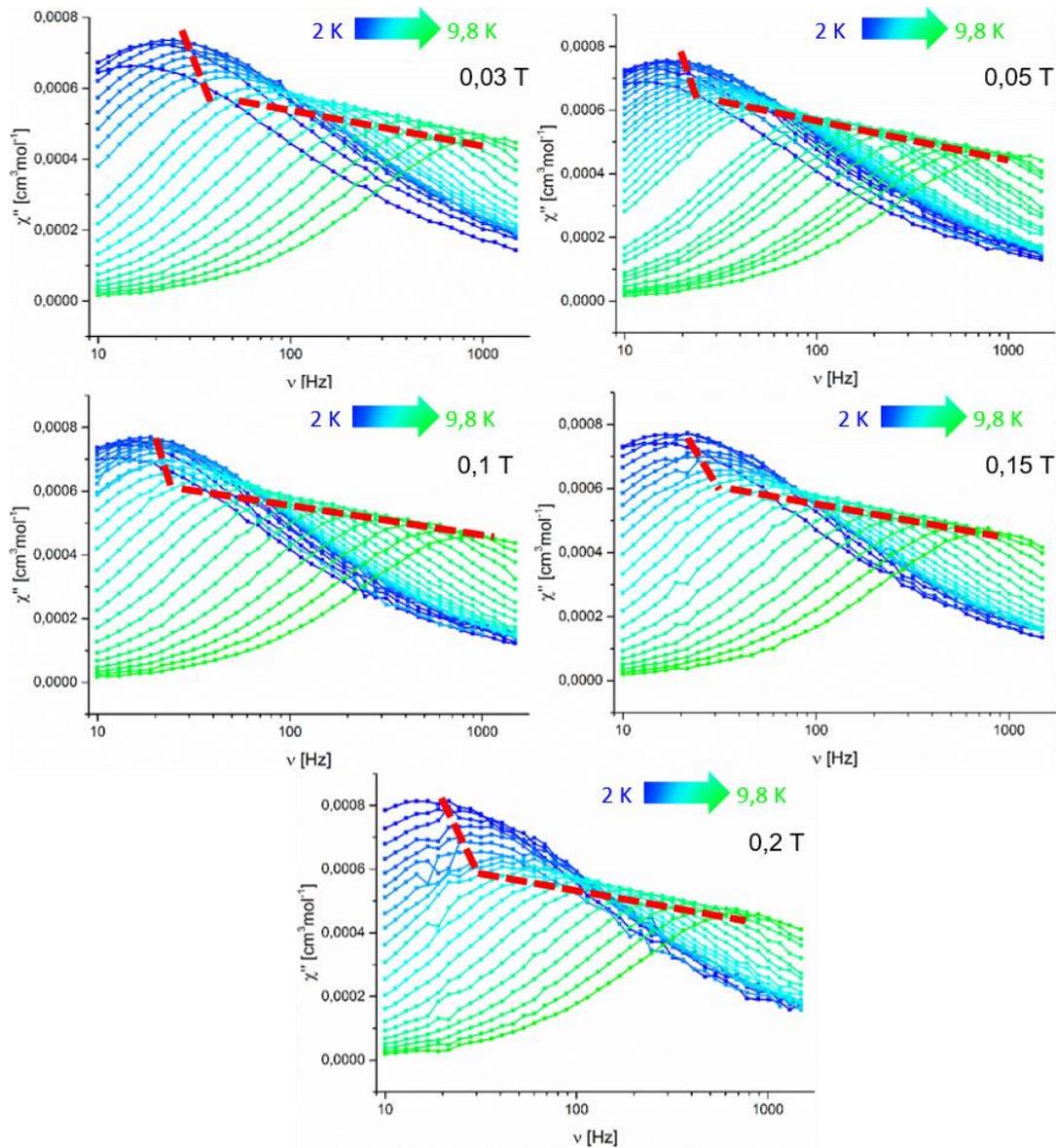


Abbildung 6-30 Wechselfeld Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen angelegten Magnetfeldern. In rot ist der Verlauf der Maxima bei unterschiedlichen Temperaturen für unterschiedliche Relaxationsmechanismen skizziert. Bei diesen Messungen konnten selbst bei Magnetfeldern von bis zu 0,2 T zwei verschiedene frequenzabhängige Maxima ausgemacht werden. Dies deutet stark daraufhin, dass die Relaxation bei niedrigen Temperaturen nicht auf Quantentunneln basiert, sondern über einen anderen Relaxationsmechanismus verläuft. Um die Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung und die Relaxationszeiten

beider Prozesse zu ermitteln wurden die Maxima der jeweiligen isotherme in ein Arrhenius Diagramm übertragen. (Abbildung 6-31, Abbildung 6-32 und Tabelle 6-16)

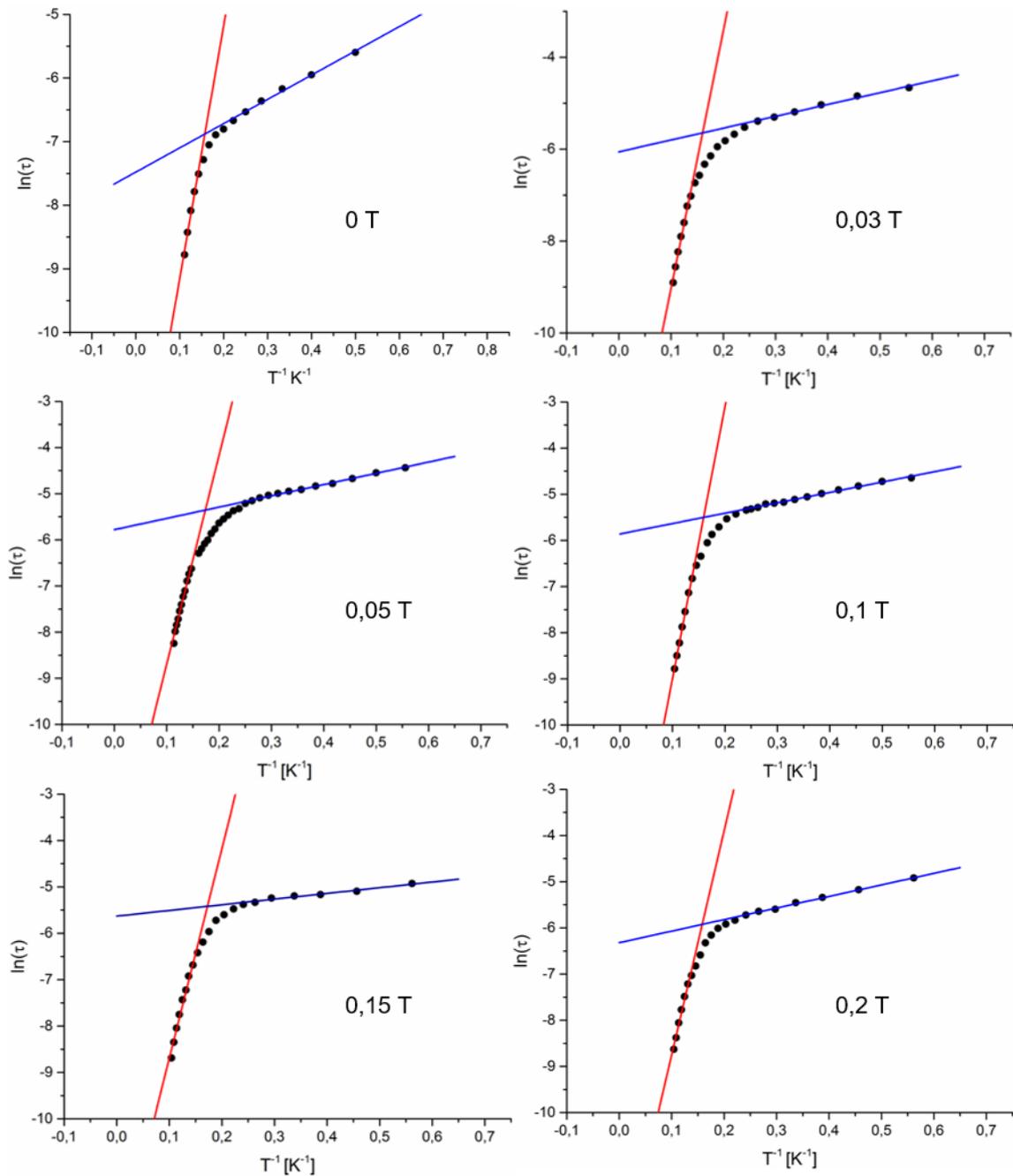


Abbildung 6-31 Arrhenius Diagramme von **27** (Fe_4Dy_2) bei verschiedenen Magnetfeldstärken

Dabei konnten bei allen Magnetfeldern zwei Geraden im Arrheniusdiagramm erhalten werden. Die Steigung sowie der Y-Achsenchnitt entspricht der Relaxationszeit sowie der Energiebarriere von **27** bei verschiedenen Magnetfeldern.

$$\ln(\tau_1) = \tau_0^1 - E^1 * T^{-1}$$

$$\ln(\tau_2) = \tau_0^2 - E^2 * T^{-1}$$

Tabelle 6-16 Ergebnisse der Anpassung des Arrhenius Diagramms von **27** bei verschiedenen Magnetfeldern für beide Relaxationsprozesse

| Angelegtes Magnetfeld [T] | τ_0^1 [s] | E^1 [K] | τ_0^2 [s] | E^2 [K] |
|---------------------------|------------------------|------------|-------------------------|-------------|
| 0 | $1,58 * 10^{-6}$ (0,3) | 34,8 (2,1) | $5,6 * 10^{-4}$ (0,3) | 3,8 (0,3) |
| 0,03 | $4,3 * 10^{-7}$ (1,4) | 56,1 (2,8) | $2,3 * 10^{-3}$ (0,1) | 2,5 (0,1) |
| 0,05 | $1,7 * 10^{-6}$ (0,2) | 45,4 (1,0) | $3,09 * 10^{-3}$ (0,08) | 2,44 (0,06) |
| 0,1 | $3,3 * 10^{-7}$ (0,8) | 39,1 (1,3) | $2,85 * 10^{-3}$ (0,07) | 2,25 (0,06) |
| 0,15 | $1,8 * 10^{-7}$ (0,6) | 45,3 (2,5) | $3,6 * 10^{-3}$ (0,6) | 1,2 (0,1) |
| 0,2 | $1,2 * 10^{-6}$ (42,9) | 48,7 (2,9) | $1,8 * 10^{-3}$ (0,09) | 2,50 (0,06) |

Hier ist zwischen der Messung ohne externes Magnetfeld und den restlichen Messungen ein klarer Sprung zu sehen. Die Energiebarriere, selbst bei einem schwachen Magnetfeld von 0,03 T ist deutlich höher als die Energiebarriere ohne Feld. Stattdessen hat der zweite Relaxationsprozess eine höhere Energiebarriere und schnellere Relaxationszeiten als die Prozesse bei angelegtem Feld. Die Stärke des angelegten Magnetfelds scheint jedoch keine Rolle bei der Höhe der Energiebarriere zu spielen. Die Energiebarriere des Relaxationsprozesses bei hohen Temperaturen zeigt zwischen 0,03 T und 0,2 T keinen klaren Trend. Bei niedrigen Temperaturen ist die Energiebarriere sowie die Relaxationszeiten nahezu konstant. Ein Vergleich der Verläufe der Arrhenius Diagramme ist in Abbildung 6-32 zu sehen.

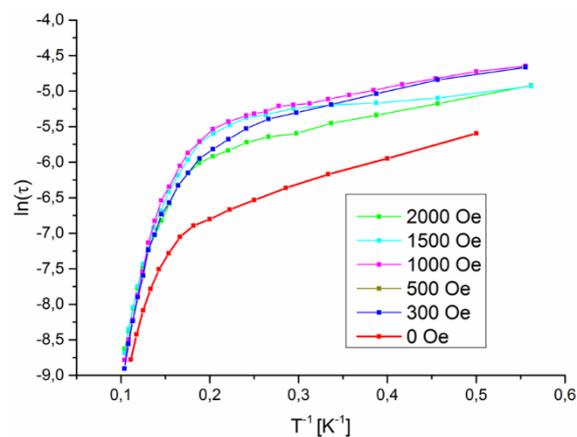


Abbildung 6-32 Arrhenius Diagramme von **27** zusammengefasst bei verschiedenen Magnetfeldstärken

Dabei erkennt man, dass die Arrhenius Kurven bei angelegtem Feld, nahezu Deckungsgleich aufeinander liegen und sie sich nur durch die Krümmung des Übergangs zwischen den beiden Relaxationsprozessen unterscheiden. Ohne angelegtes Feld unterscheidet sich die Kurve, sowohl bezüglich der Krümmung als auch der Steigung beider Geraden.

Um einen genaueren Blick auf die Relaxationsprozesse zu bekommen wurde die in- und die out-of phase Suszeptibilität gegeneinander in einem Cole-Cole Diagramm aufgetragen. (Abbildung 6-33)

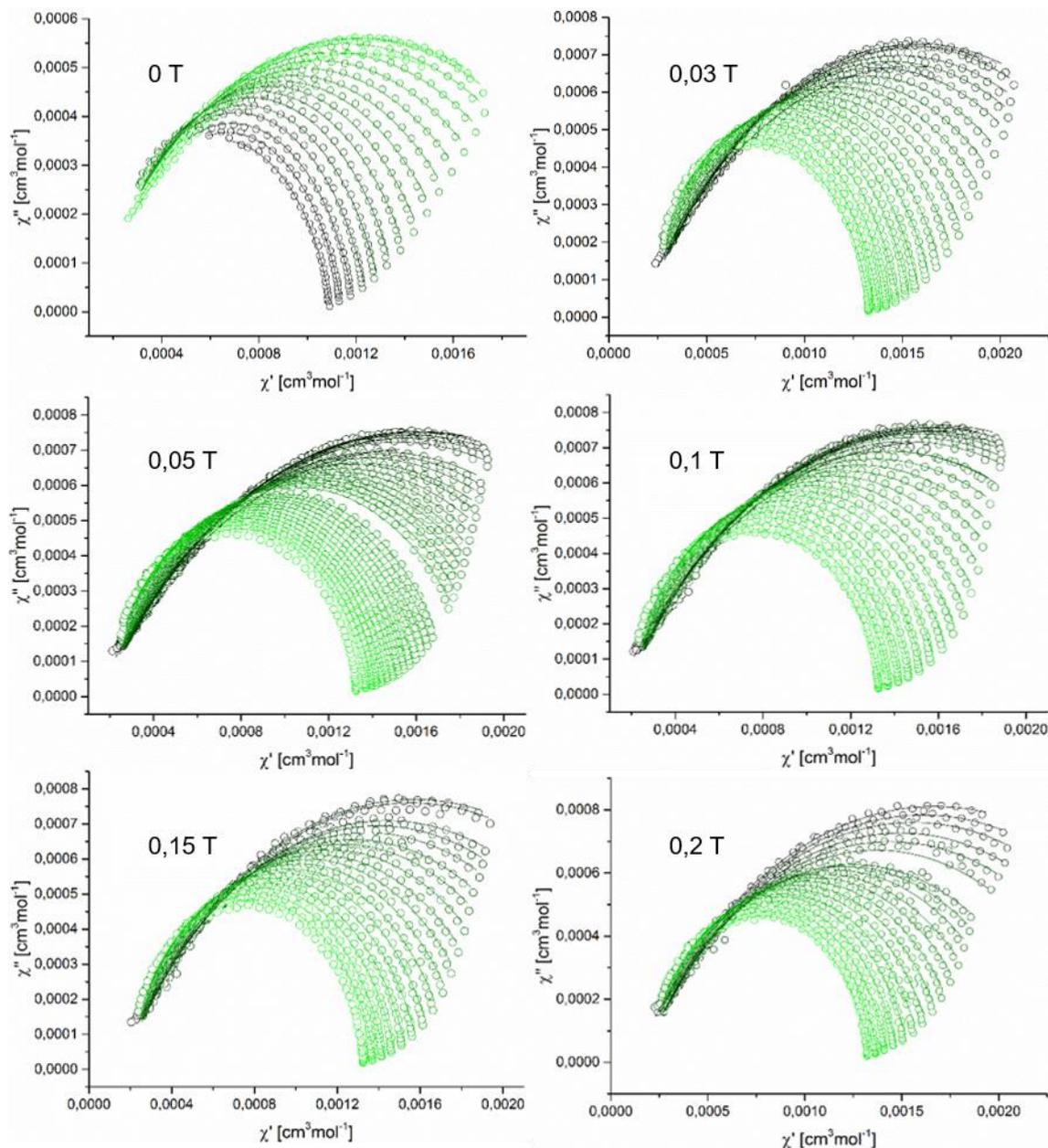


Abbildung 6-33 Cole-Cole Diagramme von **27** bei verschiedenen Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung mit der Formel aus Kapitel 4.2.1

Die Ergebnisse der Anpassung der Kurven befindet sich in Tabelle 9-4 - Tabelle 9-9. Die Cole-Cole Kurven bestehen bei allen Temperaturen und allen Magnetfeldern aus einem einzigen sehr breiten, asymmetrischen Halbkreis. Bei Erhöhung der Temperatur wird der Ausschnitt, der innerhalb des Halbkreises zu sehen ist immer kleiner und kreisförmiger. Wobei vor allem die isothermen ohne angelegtes Magnetfeld eine eindeutige Biegung aufweisen. Ein Vergleich der 2 K Isotherme bei verschiedenen Magnetfeldern bestätigt diesen Eindruck. (Abbildung 6-34)

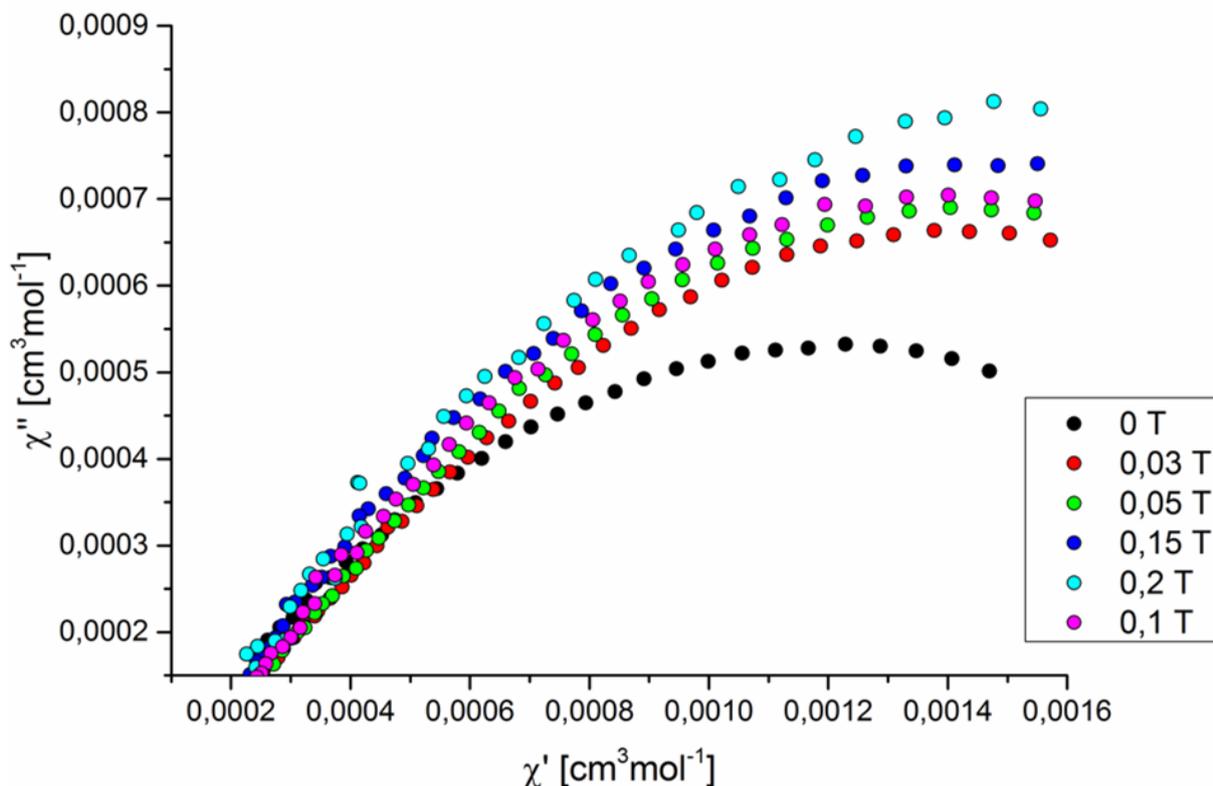


Abbildung 6-34 Die Cole-Cole isotherme bei 2 K und verschieden starken Magnetfeldern von **27**

Bei 2 K sieht man eine Biegung bei einem χ' Wert zwischen 0,0007 und 0,0012 $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$. Bei angelegtem Magnetfeld sind die Isothermen erneut fast Deckungsgleich, wobei der χ'' Wert mit steigendem Magnetfeld zunimmt. Eine Krümmung ist hier schlechter zu erkennen, weil der Kreis, der die Cole-Cole Plots charakterisiert nicht bis zum Scheitelpunkt zu sehen ist. Weil diese Biegung ein Anzeichen für das Ablaufen von zwei unterschiedlichen Relaxationsprozessen ist wurden, die aus der Anpassung erhaltenen τ Werte mit den τ Werten aus den Wechselfeld Suszeptibilitätskurven (Abbildung 6-30) verglichen. Beide Werte sollten sich entsprechen. Die Differenz zwischen den beiden Relaxationszeiten sollte also nahezu null ergeben. Unterscheiden sich die Werte deutet dies daraufhin, dass in den

Cole-Cole Diagrammen nicht nur ein Halbkreis, also ein Prozess, sondern zwei eng beieinander liegende Relaxationsprozesse eine Rolle spielen. (Abbildung 6-35)

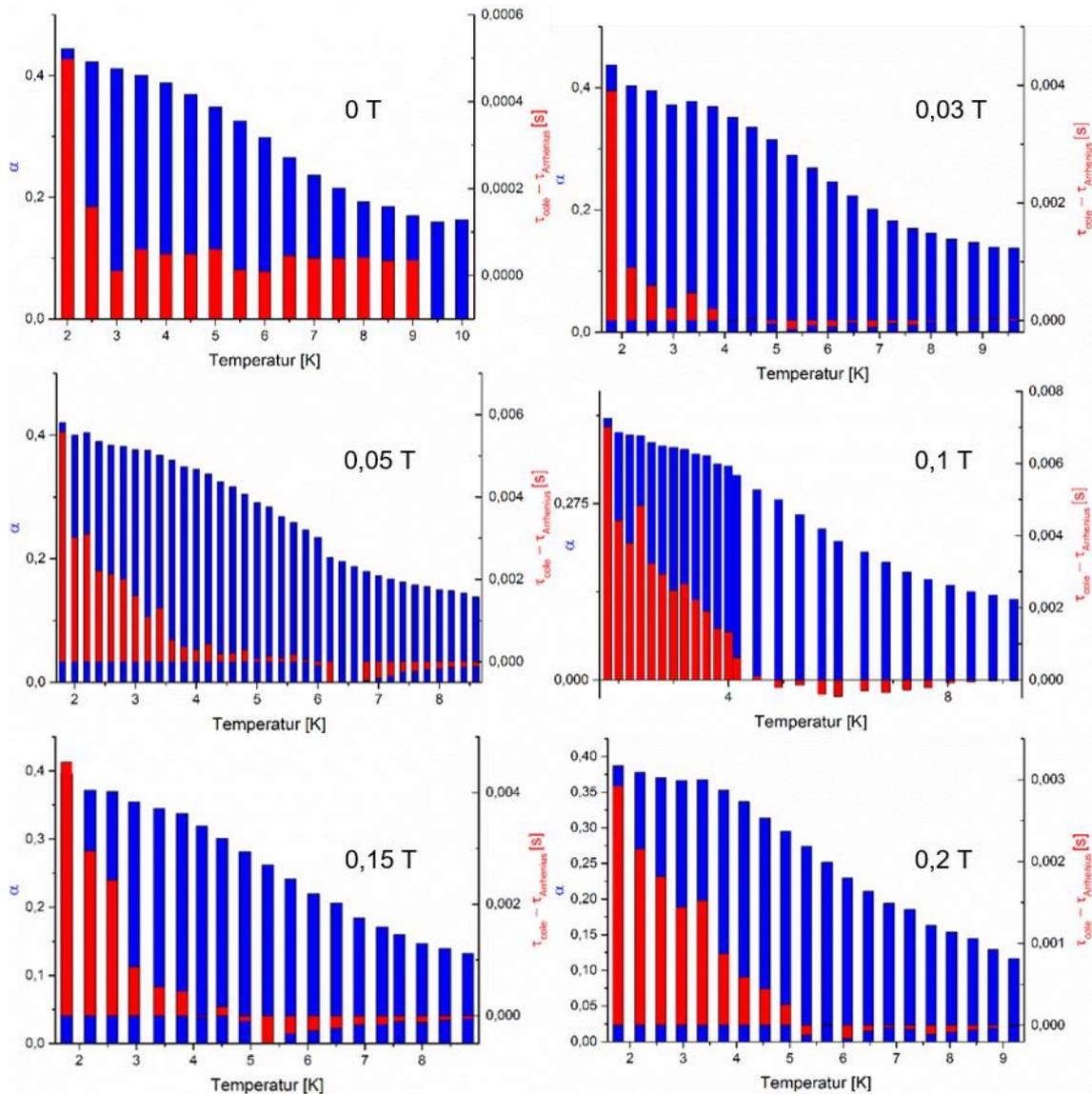


Abbildung 6-35 Verlauf von α (blau) und der Differenz aus der Relaxationszeit aus dem Cole-Cole Diagramm und der direkt aus dem Wechselfeld Suszeptibilität bestimmten (rot) gegen die Temperatur und bei verschiedenen starken Magnetfeldern

Wie man sieht ist die Differenz, sowohl ohne angelegtes Magnetfeld sowie bei allen angelegten Magnetfeldern, bei niedrigen Temperaturen sehr groß und nimmt bei Erhöhung der Temperatur ab. Wobei ohne angelegtes Feld diese Differenz bereits bei 3 K einen konstanten Wert erreicht, der nie nahe bei null ist. Dies deutet daraufhin, dass bei allen Temperaturen mehrere Prozesse in τ eingehen. Mit externem Magnetfeld, unabhängig von der Größe des Felds, ist die Differenz zwischen den beiden Geschwindigkeitskonstanten bei niedrigen Temperaturen sehr groß und wird

ab einer Temperatur von ungefähr 4 K null. Ein zweiter Relaxationsprozess wird bei eingeschaltetem Magnetfeld und hohen Temperaturen also effektiv verhindert. Das gleiche Bild spiegelt sich wieder wenn man die α -Werte aus den Cole-Cole Diagrammen betrachtet. Unabhängig vom Magnetfeld ist der Wert bei niedrigen Temperaturen mit 0,4 sehr hoch und fällt bei Erhöhung der Temperatur bis zu einem Wert von 0,15 ab. Ab 4 K, also dort wo der erste Prozess in den zweiten übergeht ist der Abfall des Werts deutlich stärker.

In mehrkernigen Verbindungen mit mehreren paramagnetischen Zentren kann dieses Verhalten durch Wechselwirkungen zwischen den Ionen entstehen. Um die Lanthanid-Lanthanid Wechselwirkungen besser untersuchen zu können wurde eine 10:1 Dotierung der Y^{3+} -Verbindung mit Dy^{3+} durchgeführt (**30**). Die Dy^{3+} Ionen nehmen statistisch verteilt die Plätze der Y^{3+} Ionen ein. Dadurch sind 81% aller Moleküle Fe_4Y_2 18% Fe_4DyY und 0,01% Fe_4Dy_2 . Die beiden einzigen Verbindungen, die also ein Wechselfeld Signal zeigen können sind Fe_4DyY und Fe_4Dy_2 , wobei Fe_4DyY im 1800fachen Überschuss vorliegt. Dy und Y sind dabei im Periodensystem weit voneinander getrennt, weswegen das exakte Verhältnis der beiden Metallionen zueinander Röntgenografisch bestimmt werden kann. Anscheinend ist das Verhältnis ist die Tasche die in der Verbindung ausgebildet wird für Dy^{3+} eher geeignet als für Y^{3+} , da sich aus der Kristallstruktur ein Verhältnis von ca. 5:1 Y:Dy ergibt. Trotzdem können effektiv die Eigenschaften eines einzelnen Dy^{3+} Ions in diesen Verbindungen untersucht werden. Und tatsächlich zeigt die dotierte Verbindung kein out-of-phase Signal ohne und mit angelegtem Magnetfeld. Dies deutet daraufhin, dass die SMM Eigenschaften und damit auch die beiden Relaxationsprozesse aus der Wechselwirkung zwischen den beiden Dy^{3+} Ionen herrühren.

6.4.2 Mößbauer Spektroskopie

Um die magnetischen Eigenschaften und die Relaxation des Moleküls genauer betrachten zu können wurden ^{57}Fe Mößbauer Spektren der Verbindung aufgenommen. (Abbildung 6-36 und Abbildung 6-37)

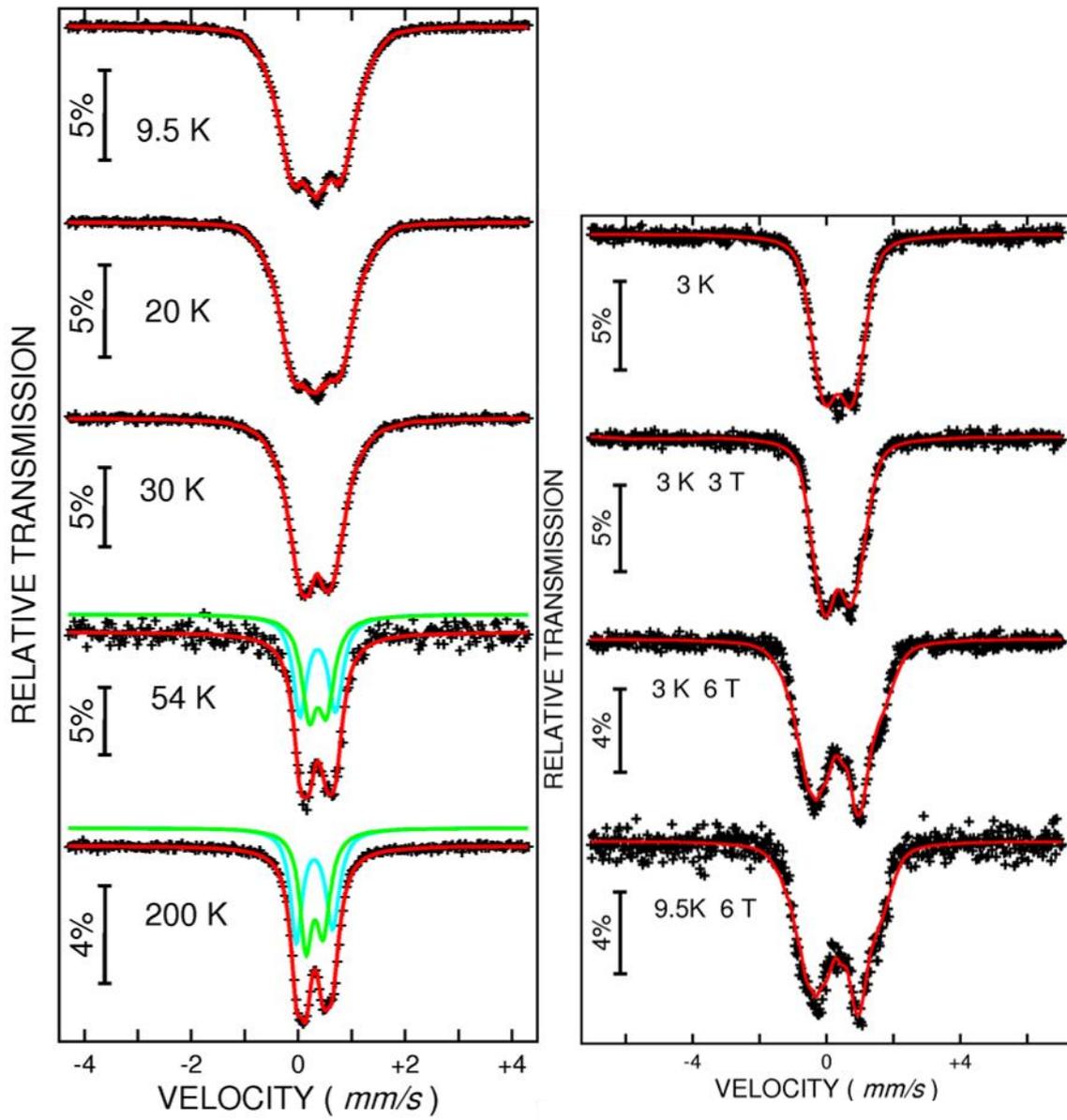


Abbildung 6-36 Mößbauer Spektrum von **27** bei verschiedenen Temperaturen (rechts) und bei verschiedenen Magnetfeldern (links)

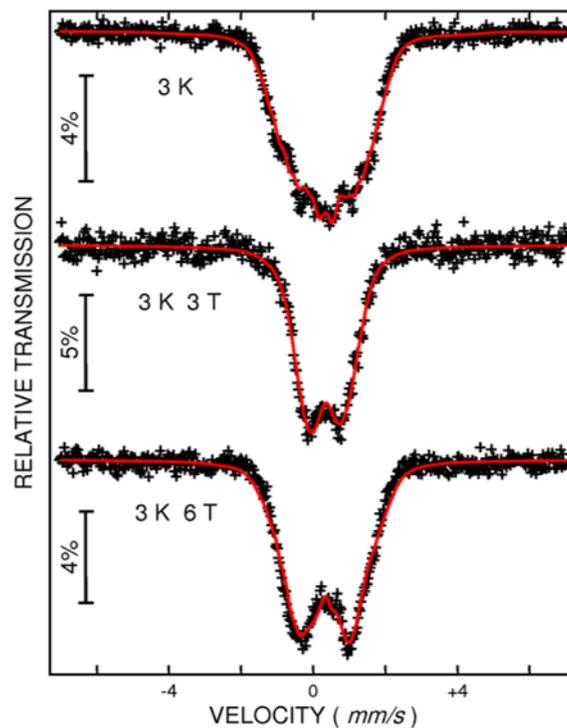


Abbildung 6-37 Mößbauer Spektrum von **26** bei 3 K und verschiedenen Magnetfeldern

Dies ermöglicht die Untersuchung der Hyperfeinwechselwirkung am Kern der Fe^{3+} Ionen zu untersuchen. Die Mößbauer Spektren von **27** und **26** zeigen oberhalb von 30 K keinerlei langsame paramagnetische Relaxation. Sie sind charakteristisch für zwei high-spin Fe^{3+} -Ionen (zwei Dublett). Im Gegensatz dazu beginnen die Spektren unterhalb von 20 K Hinweise auf langsame Relaxation zu zeigen. Bei 3 K zeigen beide Verbindungen eine charakteristische Verbreiterung der Quadrupol Linienbreiten. Diese Verbreiterung wurde als Sextett mit einer Hyperfeinaufspaltung von 4 T (**27**) beziehungsweise 7 T (**26**) angepasst. In diesem Fall können alle drei möglichen Einflüsse zur Hyperfeinaufspaltung (Fermi Kontakt, magnetische Dipolfelder und Orbitale Momente) vernachlässigt werden. Die magnetische Wechselwirkung der Fe^{3+} Dimer Einheiten ist stark antiferromagnetisch gekoppelt mit einem Spingrundzustand von null. Wenn die beiden zentralen Lanthanidionen keinen Einfluss auf das interne Magnetfeld der Eisenkerne haben, sollte sich das Spektrum bei niedrigen Temperaturen nicht von dem Spektrum über 20 K unterscheiden.¹¹⁴ Die erhaltene Hyperfeinaufspaltung kann also nur durch die magnetischen Wechselwirkungen mit den Tb^{3+} und Dy^{3+} Ionen aus **26** und **27** herrühren. Wenn man bei niedrigen Temperaturen ein Magnetfeld anlegt sind die Spektren beider Verbindungen identisch. In beiden Fällen wird die Hyperfeinaufspaltung schmaler. Dies lässt sich vor allem in Fe_4Tb_2 **26** gut beobachten, von wo die Hyperfeinaufspaltung von 7 T auf 3 T fällt. Dies

ist typisch für diamagnetische Verbindungen. Der Wert der effektiven Hyperfeinaufspaltung entspricht dem Wert des angelegten Feldes. Die Lanthanide haben also keinen Beitrag zu den magnetischen Eigenschaften bei eingeschaltetem Magnetfeld. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den magnetischen Daten. Ohne eingeschaltetes Magnetfeld liegt eine ferrimagnetische Kopplung, oder zumindest ein verkanteter Antiferromagnetismus im Molekül vor, die von schwachen ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den beiden Ln^{3+} Ionen herrührt. Legt man nun ein Magnetfeld an die Verbindung an folgt ein Übergang zu antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Lanthaniden und die Hyperfeinaufspaltung entspricht der Hyperfeinaufspaltung des angelegten Magnetfelds.

6.4.3 Schlussfolgerung

Der Einsatz des Pentaazidoferrats resultiert in einer Mischung aus Propargyldiethanolamin und Lanthanidnitrat nicht in den Einbau des Azids sondern in einer sechskernigen heterometallischen Verbindung in der ein Lanthaniddimer auf beiden Seiten von zwei Eisendimeren umgeben ist. Diese Verbindung konnte mit einer großen Zahl verschiedener Lanthanide synthetisiert werden (Y^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} - Er^{3+} **23-29**) Die magnetischen Eigenschaften all dieser Verbindungen sind dominiert durch die stark antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Fe^{3+} Ionen. Die Wechselwirkungen zwischen den Lanthaniden, die aus der Suszeptibilität bei 0,1 T erhalten wurden, sind dabei ebenfalls antiferromagnetisch. Eine Ausnahme bildet **29** Fe_4Er_2 bei dem sich bei niedrigen Temperaturen eine ferromagnetische Wechselwirkung zeigt. Aus der Magnetisierungsmessung bei unterschiedlich starken Magnetfeldern leitet sich für die Verbindungen **26-29** ein metamagnetisches Verhalten ab, bei dem ein Übergang zwischen zwei verschiedenen magnetischen Zuständen erfolgt. Der Übergang dieses Verhalten folgt für jedes Lanthanid bei unterschiedlichen Temperaturen und Magnetfeldern, wobei das Magnetfelder das zum Angeregten Zustand führt größer wird, je kleiner die Ordnungszahl des Lanthanids ist. Dieses Verhalten entspricht der Stärke der Lanthanid-Lanthanid Wechselwirkung, die wie in Kapitel 6.3 erklärt, mit zunehmender Ordnungszahl stärker wird. Sowohl **26** Fe_4Tb_2 als auch **27** Fe_4Dy_2 zeigen langsame Relaxation der Magnetisierung. **26** zeigt jedoch selbst bei moderaten Magnetfeldern keine Maxima im Messbereich, während **27** ein Wechselfeldsuszeptibilitätssignal bis zu 13 K zeigt. Die frequenzabhängige Messung zeigt zwei verschiedenen Maxima, die jeweils in unterschiedlichen

Temperaturbereichen auftauchen. Mittels Arrhenius- und Cole-Cole Diagrammen konnte diese Maxima zwei verschiedenen Relaxationsprozessen zugeordnet werden, die über- beziehungsweise unterhalb von 4 K auftauchen. Um die magnetischen Eigenschaften und Relaxationsprozesse genauer untersuchen zu können wurde die Verbindung mittels ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie untersucht. Wie in Kapitel 6.3.4 beschrieben induzieren Verbindungen mit langsam relaxierenden Lanthanidionen oft eine Hyperfeinaufspaltung in Eisenkernen. Diese Hyperfeinaufspaltung kann sich in Größenordnungen von einigen dutzend Tesla befinden.^{114,128,129,133,134} Die Hyperfeinaufspaltung ist im Falle von **26** und **27** jedoch viel kleiner. Die starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Eisenionen dominieren also auch die Mößbauerspektren. Trotzdem kann man an der Größe der Hyperfeinaufspaltung einen klaren Unterschied zwischen Tb^{3+} und Dy^{3+} erkennen. Legt man an beide Verbindungen ein Magnetfeld an verschwindet die zusätzliche Hyperfeinaufspaltung der Lanthanidionen und man sieht nur den Beitrag des tatsächlich angelegten Magnetfelds. Dieses Verhalten ist konsistent mit den Beobachtungen aus den magnetischen Eigenschaften. Im Grundzustand des Moleküls sind die magnetischen Momente der Lanthanidionen nicht parallel angeordnet, sodass die unvollständige Auslöschung zwischen den Lanthanidionen eine schwache zusätzliche Hyperfeinaufspaltung in den Eisenkernen induziert. Beide Verbindungen verfügen über einen angeregten Zustand, der nahe am Grundzustand liegt und der bei Erhöhung der Temperatur oder beim Anlegen eines schwachen Magnetfelds besetzt wird. In diesem Zustand löschen sich die magnetischen Momente der Lanthanidionen gegenseitig aus, sodass der zusätzliche Beitrag der Lanthanidionen zu der Hyperfeinaufspaltung der Eisenkerne verschwindet. (Abbildung 6-38)

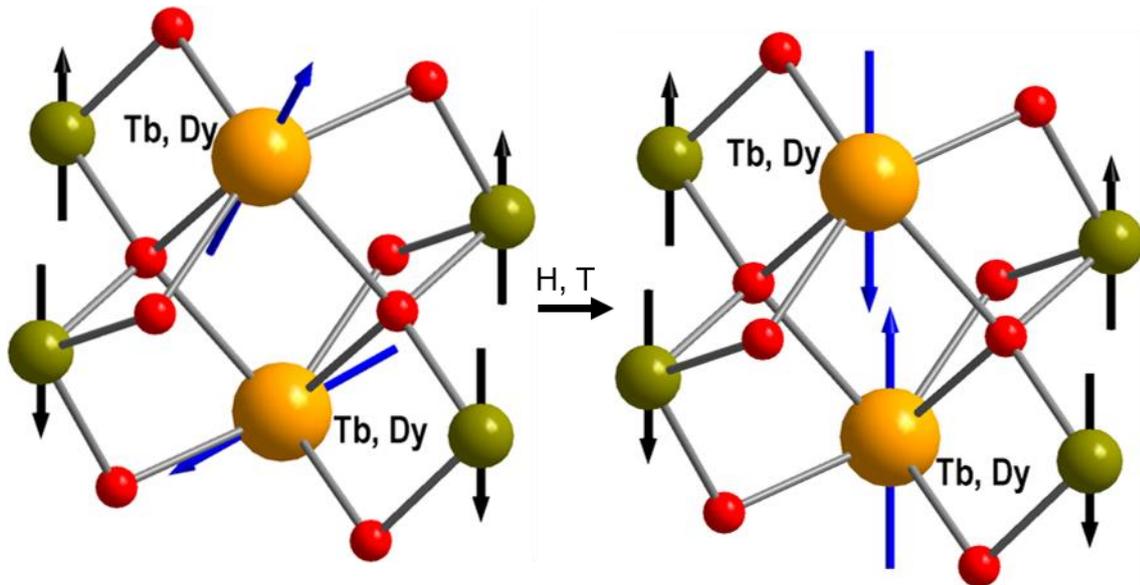


Abbildung 6-38 Schematische Darstellung des möglichen Grundzustands (links) und des angeregten Zustands (rechts), der mittels Magnetfeld und Erhöhung der Temperatur besetzt wird.

Dieses Verhalten erklärt auch den Wechselfeld Magnetismus von **27** bei niedriger Temperatur erhöhen die nicht ausgerichteten Momente der Lanthanidionen die Tunnelwahrscheinlichkeit. Dies führt zu einer Verringerung der Energiebarriere. Im angeregten Zustand sind die magnetischen Momente beider Lanthanidionen parallel ausgerichtet, das heißt dass die Wechselwirkung zusätzliche Zustände ermöglicht ohne die Tunnelwahrscheinlichkeit zu erhöhen.⁹ Die Folge ist eine erhöhte Energiebarriere. Es gibt einige Beispiele in der Literatur bei dem langsame Relaxation der Magnetisierung aus solchen angeregten Zuständen erfolgt.^{135, 132, 136–138} Es ist jedoch das erste Mal, dass ein solches Verhalten innerhalb einer Fe-4f Verbindung beobachtet werden konnte. Der Einsatz von ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie in einem solchen System ermöglicht eine qualitative Bestimmung der Richtung der magnetischen Momente^{128,129,134,139} des Lanthanids zueinander und damit ein besseres Verständnis der Magneto-strukturellen Beziehungen.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen von Kapitel 4 konnten zum ersten Mal Einzelionenmagnete vorgestellt werden, bei denen es möglich ist, gezielt die Ligandenfeldumgebung zu modifizieren, um die strukturellen Änderungen mit den Änderungen der magnetischen Eigenschaften zu vergleichen. Dabei wurden sowohl die Geometrie der peripheren ungeladenen Liganden (**4** verglichen mit **5**) als auch die Elektronendichte der axialen Liganden (**4** verglichen mit **6**) gezielt geändert. Während die Umgebung von **4** einer zweifach überkappten hexagonalen Bipyramide ähnelt, besitzt das Ligandenfeld um **5** eher eine verzerrt quadratisch antiprismatische Geometrie. (Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4) Die Lage der geladenen Nitratliganden ist jedoch in beiden Verbindungen ähnlich. Sie stehen sich nahezu linear gegenüber, wobei ein Nitrat in **5** leicht in Richtung des Dy^{3+} Ions geneigt ist, sodass der N-Dy-N Winkel nicht wie in **4** nahe bei 180° liegt sondern bei 166° . Dies lässt an Hand von elektrostatischen Modellen⁴⁹ eine einfache Vorhersage der Lage der Anisotropieachse zu, die in beiden Komplexen durch den Mittelpunkt der beiden koordinierenden, geladenen Nitratsauerstoffe geht. (Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8) Darin liegt auch die Begründung, dass sich weder die DC noch die AC Suszeptibilitäten erheblich voneinander unterscheiden. Das AC Suszeptibilitätssignal erscheint bei beiden Verbindungen nur bei einem angelegten Magnetfeld. Der Verlauf der Suszeptibilität ist in beiden Verbindungen nahezu gleich, trotz schwacher antiferromagnetischer (**5**) bzw ferromagnetischer (**4**) Kopplungen bei niedrigen Temperaturen. Die Magnetisierungen verlaufen deckungsgleich und die AC Suszeptibilitäten verlaufen im gleichen Frequenz- und Temperaturbereich. Daraus lässt sich schliessen, dass in Verbindungen mit linear koordinierenden Anionen, bei denen die Kristallfeldumgebung bereits asymmetrisch ist, die Verzerrung des Ligandenfelds für die Größe der Kristallfeldaufspaltung der ersten Kramer-Dubletts keine Rolle spielt.

Trotz der strukturellen Ähnlichkeiten zwischen **4** und **6** gibt es große Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften. Sowohl **4** als auch **6** sind von ungeladenen makrozyklischen Liganden in der Basisebene koordiniert und in der Spitze einer doppelt überkappten hexagonalen Bipyramide von chelatisierenden Anionen. In **4** befindet sich ein Nitrat in der axialen Position und in **6** ein Acetat. (Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5) In beiden Verbindungen geht die mit Magellan berechnete Anisotropieachse durch die beiden Anionen. Im Vergleich zu **5** liegen beide Anionen

auf einer fast 180° betragenden Achse aus Zentralatom (N bzw. C) – Dy – Zentralatom. (Abbildung 4-7 und Abbildung 4-9) Im Wesentlichen unterscheiden sich beide Strukturen also nur durch das koordinierende Anion. Trotzdem bewirkt diese strukturelle Veränderung bereits in der DC Suszeptibilität einen großen Unterschied. Das AC Suszeptibilitätssignal, das auch hier bei beiden Verbindungen nur bei angelegtem Feld erscheint, von **6** befindet sich in einem kleineren Frequenz- und Temperaturbereich als bei **4**. (Tabelle 9-3 und Abbildung 4-11) Betrachtet man die Relaxation der beiden Moleküle, wird der Unterschied der beiden SMMs noch deutlicher. **6** zeigt im Cole-Cole Diagramm eindeutig zwei verschiedene Relaxationen, die mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ablaufen, wobei die langsamere Relaxation bei niedrigen Temperaturen relevant ist und die schnelle Relaxation bei hohen Temperaturen. **4** zeigt nur eine einzige breite Relaxation im Temperaturbereich bis zu 9,2 K. Die geringere Trennung des ${}^6\text{H}_{15/2}$ Grundzustands von den angeregten Zuständen könnte auch der Grund für die verschiedenen Relaxationsarten sein. Geht man bei **4** und **5** davon aus, dass bei niedrigen Temperaturen ausschließlich der Grundzustand besetzt ist und deswegen bei niedrigen Temperaturen und eingeschaltetem Magnetfeld nur barriereabhängige Prozesse ablaufen können, die schneller sind als Grundzustandstunnelprozesse und direkte Prozesse so erkennt man nur Prozesse, die über den ersten angeregten Zustand verlaufen. Bei **6** wurden bei einem Magnetfeld von 0,1 T mehrere Relaxationsprozesse gefunden. Ein Prozess bei niedrigen Temperaturen läuft über eine Energiebarriere von ungefähr 5 K und mit einer langsamen Relaxationsgeschwindigkeit von circa $9 \cdot 10^{-5}$ s. Erhöht man die Temperatur, ist nicht mehr nur der Grundzustand besetzt. Hierbei wird der erste angeregte Zustand populiert, sodass auch Prozesse über diesen Zustand an Bedeutung gewinnen. Daraus entsteht ein zweiter Relaxationsprozess, der deutlich schneller ist als der erste, aber eine größere Energiebarriere besitzt.

Im Rahmen des Kapitels 5 war es möglich verschiedene homoleptische Azidometallate in guten Ausbeuten ohne den Einsatz, giftiger oder flüchtiger Chemikalien zu synthetisieren. Dabei konnte besonders mit großen organischen Kationen, durch direkten Phasentransfer, sehr gute Ausbeuten bei Eisen-, Cobalt- und Kupfer Azidometallaten erzielt werden. Die erwähnten Metalle bilden jedoch sehr einfache, also oft einkernige oder zweikernige Komplexe mit diesen Kationen. Will man komplexere Azidometallatanionen synthetisieren ist es nötig strukturell

anspruchsvollere Kationen einzusetzen. Dabei wurde im Rahmen dieser Arbeit auf ein-, zwei- und dreiwertige Imidazolium Kationen zurückgegriffen, die alle mit Kupfer kristalline Azidometallate bilden. Die erhaltenen Kristallstrukturen dieser Verbindungen ähneln sich. Alle Strukturen beinhalten ausschließlich EO verbrückende Azide, die sowohl über die Basisebene eines Oktaeders oder einer quadratischen-Pyramide als auch über ihre Jahn-Teller Achse verbrücken. Diese Art der Verbrückung konnte in heteroleptischen Kupferaziden erst einmal⁷³ und in homoleptischen Kupferaziden noch nie beobachtet werden. Auch die Zahl der verbrückenden Azide wird durch den Einsatz der Imidazolium Kationen erhöht, sodass alle Verbindungen kettenförmige Strukturen annehmen, deren Monomere aus vier bis acht Cu²⁺-Ionen bestehen. Dabei zeigt die magnetische Messung von **12** ein interessantes Verhalten. Durch die abwechselnden starken ferromagnetischen Wechselwirkungen über die verbrückenden Azide, innerhalb eines Dimers und die schwach antiferromagnetischen Wechselwirkungen über die in der Jahn-Teller Achse verbrückenden Azide bildet sich eine sogenannte Haldane Kette. Eine antiferromagnetische Kette aus S=1 Einheiten, die über Symmetrie geschützte Zustände verfügt und dadurch über interessante topologische Eigenschaften verfügt. Die Azidometallate besitzen ebenfalls interessante chemische Reaktivitäten. Verkürzt man die Länge des zweiwertigen Imidazolium Kations kommt es zur Bildung eines Carbens, über das sich ein Imid, welches sich durch Zersetzung des Azids bildet, einschließen lässt. Im Falle des Azidocuprats lässt sich so ein zuvor unzugängliches Azacyanin erzeugen. Verwendet man das Azidocobaltat entsteht der kinetisch inerte Co³⁺-Komplex, der eine Zwischenstufe der mechanistischen Bildung des Azacyanin Kations zeigt.

In Kapitel 6.1 konnte erfolgreich mittels eines homoleptischen Azidoferrats als Precursor eine heterometallische Verbindung mit 15 Aziden pro Molekül hergestellt werden. Eine weitere Besonderheit der Struktur ist die große Zahl an gebundenen Aziden. Bis jetzt existiert in der Literatur (Stand: Januar 2016) kein Molekül, das mehr Azide pro Molekül gebunden hat. Lediglich eine organometallische Ytterbiumverbindung verfügt mit 14 Aziden über eine ähnliche Anzahl.¹ Die Wechselwirkungen zwischen Eisen und Gadolinium als auch zwischen den beiden Gadoliniumionen sind ferromagnetisch. Mit 0,24 cm⁻¹ für Fe-Gd und 0,01 cm⁻¹ für Gd-Gd sind die Wechselwirkungen wie erwartet sehr schwach. Dennoch sind die Fe-Gd Wechselwirkungen stärker als die Gd-Gd Wechselwirkung. Es lässt sich daher vermuten, dass diese Wechselwirkung über einen größeren Superaustauschanteil

verfügen als die Gd-Gd Wechselwirkung, die beinahe durch reine Dipolare Wechselwirkungen erklärt werden kann.

In Kapitel 6.2 ist es gelungen aus einem Azidomanganat eine Verbindung mit einer hohen Anzahl an Aziden herzustellen. Auch wenn hier weniger Azide im Molekül vorhanden sind als bei **15** ist die Zahl der Azide mit zwölf beachtlich. Die Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung ist mit 43,8 K im Vergleich zu anderen $\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2$ Butterfly Strukturen,¹⁰² aber auch im Vergleich zu anderen heterometallischen Mn-Dy Verbindungen hoch.^{103–108} In keiner anderen Mn-Dy Verbindung kann ein ähnliches Relaxationsverhalten festgestellt werden. Es existieren zwei verschiedene Relaxationsprozesse, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Frequenzen auftauchen, wobei der zweite Prozess bei niedrigen Temperaturen, ein Maximum oberhalb des Messbereiches unseres SQUIDs zeigt. Es scheint als würde der zweite Relaxationsprozess, der bei niedrigen Temperaturen und hohen Frequenzen abläuft, über ein temperaturabhängiges Maximum verfügen. Wahrscheinlich liegt die Ursache für die verschiedenen Relaxationsprozessen in der Wechselwirkung zwischen dem Mn^{3+} und dem Dy^{3+} . Bei niedrigen Temperaturen werden magnetische Wechselwirkungen einbezogen. Der Hochtemperaturvorgang, zwischen 2,8 und 3,8 K basiert daher wahrscheinlich auf Einzelionen-Magnetismus und der Niedrigtemperaturverlauf, zwischen 1,8 und 2,6 K stellt den gesamtmolekularen Magnetismus dar.¹⁰⁹

Durch den Einsatz eines zusätzlichen Koliganden ist es in Kapitel 6.3 gelungen ein Azidverbrücktes Fe^{3+} Dimer mit zwei Ln^{3+} Ionen in einer planaren, ringförmigen Koordinationsverbindung zu kombinieren. Durch die Kombination von magnetischen Messungen, EPR- und Mößbauerspektroskopie konnten bei diesem Molekül ebenfalls detaillierte Einblicke in die intramolekularen magnetischen und elektronischen Prozesse erlangt werden. Um einen genauen Blick auf die Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Metallzentren zu erhalten wurden statische Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen mit EPR Spektroskopie kombiniert. Dabei wurde festgestellt, dass die Fe-Fe Wechselwirkungen ferromagnetisch sind. Die Wechselwirkungen zwischen Fe und Ln nehmen in ihrer Stärke mit der Ordnungszahl der Lanthanidionen ab. Um die langsame Relaxation der Magnetisierung dieser Verbindungen zu beobachten, wurden frequenz- und temperaturabhängige AC Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass Fe_4Tb_2 **19**,

Fe_4Dy_2 **20** und Fe_4Ho_2 **21** SMM Verhalten zeigen. Die Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung ist bei **19** mit 40,0 K am höchsten und schwächt sich bis **22** auf 24,1 K ab. Genauso verhält es sich mit der Maximaltemperatur, bei der ein AC Signal beobachtet werden kann. Dass Ho^{3+} Derivate überhaupt langsame Relaxation der Magnetisierung zeigen, ist selten und konnte hier zum ersten Mal in dieser Reihe von Fe^{3+} -Ln SMMs beobachtet werden.^{119–125} Erstaunlich ist, dass die Höhe der Energiebarriere mit der Stärke der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Fe_2 Einheiten und dem Lanthanid korreliert. (Tabelle 6-11) Tb^{3+} hat die stärkste Wechselwirkung mit Fe_2 und besitzt gleichzeitig auch die höchste Energiebarriere. Obwohl in allen anderen Fe-4f Verbindungen mit Triethanolaminderivaten als Ligand Dy^{3+} , auf Grund seiner Eigenschaften als Kramers Ion der bessere SMM ist. Weiterhin ist bemerkenswert, dass die Arrheniuskurven bei niedrigen Temperaturen nicht abflachen. Das heißt, dass bei niedrigen Temperaturen keine Raman Spin-Gitter Relaxationsprozesse oder Tunnelprozesse vorkommen. Beide Verhalten, also die Korrelation der SMM Eigenschaften mit der Stärke der ferromagnetischen Wechselwirkung und die fehlenden Relaxationsprozesse, die typisch für Einzelionenrelaxation sind, erinnern eher an rein 3d basierte SMMs.¹⁵ Die Rolle der Fe_2 Einheit für die Relaxationsgeschwindigkeit wurde dann mittels ^{57}Fe Mößbauerspektroskopie aufgeklärt. Es wurde festgestellt, dass die Verbindungen, die SMMs sind, bei niedrigen Temperaturen selbst ohne angelegtes Magnetfeld eine Zeeman Aufspaltung in den Eisenkernen induzieren.

Der Einsatz des Pentaazidoferrats resultierte in Kapitel 6.4 in einer Mischung aus Propargyldiethanolamin und Lanthanidnitrat nicht in den Einbau des Azids sondern in einer sechskernigen heterometallischen Verbindung in der ein Lanthaniddimer auf beiden Seiten von zwei Eisendimeren umgeben ist. Diese Verbindung konnte mit einer großen Zahl verschiedener Lanthanide synthetisiert werden (Y^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} - Er^{3+} **23-29**) Die magnetischen Eigenschaften all dieser Verbindungen sind dominiert durch die stark antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Fe^{3+} Ionen. Die Wechselwirkungen zwischen den Lanthaniden, die aus der Suszeptibilität bei 0,1 T erhalten wurden, sind dabei ebenfalls antiferromagnetisch. Eine Ausnahme bildet **29** Fe_4Er_2 bei dem sich bei niedrigen Temperaturen eine ferromagnetische Wechselwirkung zeigt. Aus der Magnetisierungsmessung bei unterschiedlich starken Magnetfeldern leitet sich für die Verbindungen **26-29** ein metamagnetisches Verhalten ab, bei dem ein Übergang zwischen zwei verschiedenen magnetischen Zuständen

erfolgt. Der Übergang dieses Verhalten folgt für jedes Lanthanid bei unterschiedlichen Temperaturen und Magnetfeldern, wobei das Magnetfelder das zum Angeregten Zustand führt größer wird, je kleiner die Ordnungszahl des Lanthanids ist. Dieses Verhalten entspricht der Stärke der Lanthanid-Lanthanid Wechselwirkung, die wie in Kapitel 6.3 erklärt, mit zunehmender Ordnungszahl stärker wird. Sowohl **26** Fe₄Tb₂ als auch **27** Fe₄Dy₂ zeigen langsame Relaxation der Magnetisierung. **26** zeigt jedoch selbst bei moderaten Magnetfeldern keine Maxima im Messbereich, während **27** ein Wechselfeldsuszeptibilitätssignal bis zu 13 K zeigt. Die frequenzabhängige Messung zeigt zwei verschiedenen Maxima, die jeweils in unterschiedlichen Temperaturbereichen auftauchen. Mittels Arrhenius- und Cole-Cole Diagrammen konnten diese Maxima zwei verschiedenen Relaxationsprozessen zugeordnet werden, die über- beziehungsweise unterhalb von 4 K auftauchen. Um die magnetischen Eigenschaften und Relaxationsprozesse genauer untersuchen zu können wurde die Verbindung mittels ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie untersucht. Die Hyperfeinaufspaltung ist im Falle von **26** und **27** viel kleiner. Die starken antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Eisenionen dominieren also auch die Mößbauerspektren. Trotzdem kann man an der Größe der Hyperfeinaufspaltung einen klaren Unterschied zwischen Tb³⁺ und Dy³⁺ erkennen. Legt man an beide Verbindungen ein Magnetfeld an, verschwindet die zusätzliche Hyperfeinaufspaltung der Lanthanidionen und man sieht nur den Beitrag des tatsächlich angelegten Magnetfelds. Dieses Verhalten ist konsistent mit den Beobachtungen aus den magnetischen Eigenschaften. Im Grundzustand des Moleküls sind die magnetischen Momente der Lanthanidionen nicht parallel angeordnet, sodass die unvollständige Auslöschung zwischen den Lanthanidionen eine schwache zusätzliche Hyperfeinaufspaltung in den Eisenkernen induziert. Beide Verbindungen verfügen über einen angeregten Zustand, der nahe am Grundzustand liegt und der bei Erhöhung der Temperatur oder beim Anlegen eines schwachen Magnetfelds besetzt wird. In diesem Zustand löschen sich die magnetischen Momente der Lanthanidionen gegenseitig aus, sodass der zusätzliche Beitrag der Lanthanidionen zu der Hyperfeinaufspaltung der Eisenkerne verschwindet.

Experimenteller Teil

8.1 FT-IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden entweder als Transmissionsspektren mit einem FT-IR Spektrometer „Perkin Elmer Spectrum GX“ als KBr-Pressling in einem Bereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} bei einer Auflösung von 1,5 cm^{-1} , oder an einem „Bruker Platinum Alpha ATR“ aufgenommen.

8.2 Elementaranalyse

Zur Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffanteile wurde eine Elementaranalyse mit Hilfe eines „Vario EL“ Gerätes der Firma Perkin Elmer genutzt.

8.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Isostrukturelle Verbindungen wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen. Dazu wurde das Stoe Stadi P Pulverdiffraktometer benutzt. Dieses besitzt eine Kupferquelle mit Cu-K α -Strahlung mit $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die erhaltenen raw-Dateien wurden mit der WinXPow-Software bearbeitet.¹⁴⁰

8.4 Röntgeneinkristallographie

Die hier dargestellten Strukturen wurden mit Hilfe von Röntgeneinkristallographie auf Flächendetektordiffraktometern gemessen. Dabei wurden verschiedene Geräte benutzt: IPDS I und II der Firma Stoe, Smart Apex der Firma Bruker und Supernova der Firma Rigaku. Wobei die beiden letzteren Diffraktometer über einen CCD Detektor verfügen. Kleine Kristalle oder Kristalle, die schlecht streuen, wurden am ANKA, der Synchrotronstrahlenquelle des KIT mit einer Synchrotronwellenlänge von $\lambda = 0,8 \text{ \AA}$ gemessen. Dabei werden die Kristalle mit Perfluoretheröl am Goniometerkopf befestigt. Um die Elementarzelle zu bestimmen werden zuerst einige Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln aufgenommen und erst daraufhin wird eine vollständige Messung anhand der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten gestartet. Alle Aufnahmen werden anschließend ausgelesen und integriert. Bei der darauffolgenden Datenreduktion werden die Reflexintensitäten durch den Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur umgerechnet. Die Strukturbestimmung und -verfeinerung erfolgt mittels des Computerprogramms SHELXTL¹⁴¹ oder OLEX2¹⁴². Die hier

dargestellten Molekülstrukturen wurden mit dem Computerprogramm Diamond 4.1¹⁴³ erstellt und bearbeitet

8.5 SQUID-Messungen

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften einer polykristallinen Probe wurde mit einem SQUID-Magnetometer MPMS-XL der Firma Quantum Design durchgeführt. Dabei ist ein Temperaturbereich zwischen 1.8 und 400 K messbar. Das DC-Feld ist in einem Bereich zwischen -7 und +7 T einstellbar. Die erhaltenen magnetischen Daten wurden um den diamagnetischen Beitrag des Probehalters korrigiert. Die AC-Suszeptibilitätsmessungen wurden bei Frequenzen zwischen 1 und 1500 Hz und einem oszillierenden Feld von $3 \cdot 10^{-4}$ T aufgenommen.

8.6 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines AMX 300, AV 400 oder AV 600 der Firma Bruker aufgenommen. Die ^1H - und ^{13}C -Spektren wurden in deuterierten Lösemitteln gemessen, wobei Tetramethylsilan als Referenz verwendet wurde ($\delta = 0$ ppm).

8.7 Synthese

Alle Experimente wurden unter aeroben Bedingungen unter Normaldruck durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien sind kommerziell erhältlich und wurden, wenn nicht anders erwähnt, ohne vorherige Aufreinigung eingesetzt.

1 $[\text{Dy}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3][18\text{cr6}]$

0,045 g $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) wurden zusammen mit 0,026 g 18-Krone-6 in 10mL Methanol eine Stunde lang gerührt. Danach wurde die Lösung abfiltriert in in einem verschlossenen Gefäß eine Woche stehen gelassen bis sich farblose Kristalle bilden, die nicht weiter analysiert wurden.

2 $[\text{Dy}(18\text{cr6})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})]\text{Br}_3$

0,051 g $\text{Dy}(\text{Br})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) wurden zusammen mit 0,026 g 18-Krone-6 in 10mL Methanol eine Stunde lang gerührt. Danach wurde die Lösung abfiltriert in in einem verschlossenen Gefäß mehrere Wochen stehen gelassen bis sich farblose Kristalle bilden, die nicht weiter analysiert wurden.

4 $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2\text{L2}]\text{NO}_3$

4 wurde entsprechend einer Literaturvorschrift synthetisiert.⁴⁸ 0,114 g (2 mmol) frisch destilliertes Diaminocyclohexan wurden mit 0,135 g (2 mmol) 2,6 Diformylpyridin und (0,45 g) (1 mmol) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ für vier Stunden in 10 mL Methanol unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert und in Methanol umkristallisiert. *Anal.* berechnet. C, 40.18; H, 4.25; N, 15.62%; Gefunden: C, 39,84; H, 4,12; N, 15,81 %

5 $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2\text{L3}]\text{NO}_3$

Eine Verreibung von 2-Pyridincarboxaldehyd (0,02 g 0,2 mmol) und Triethylentetramin (0,015 g 0,1 mmol) wurden mit 0,045 g $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) in 10 mL Methanol für 60 Minuten gerührt. Über Nacht entstehen farblose Kristalle. *Anal.* berechnet. C, 31,45; H, 3,81; N, 18,34%; Gefunden: C, 30,88; H, 4,06; N, 19,13 % IR (ATR) $/\text{cm}^{-1}$: 2926(w), 2869(w), 1593(m), 1600(m), 14878(s), 1461(m), 1347(s), 1325(s) 1306(m), 1277(s), 1033(m), 751(m), 443(m)

6 $[\text{Dy}(\text{Ac})_2\text{L1}]\text{Ac}$

6 wurde entsprechend einer Literaturvorschrift synthetisiert.⁴⁶ Eine Mischung aus 0,045g $\text{Dy}(\text{Ac})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,0 mmol), 0,114 g (2 mmol) frisch destilliertes Diaminocyclohexan und 0,135 g (2 mmol) 2,6 Diformylpyridin wurden in 50 mL Methanol unter Rückfluß sechs Stunden lang gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die entstehende ölige Flüssigkeit verfestigt sich nachdem sie mehrmals mit 10 mL Diethylether gewaschen wird. Der Feststoff wird danach in wenig Chloroform gelöst und mit Diethylether überschichtet. Es bilden sich Kristalle des gewünschten Produkts über Nacht. IR (ATR) $/\text{cm}^{-1}$: 3260(b), 1540 (s), 1451(s), 1433(s), 1396(s), 1200(m), 815(m), 743(m), 716(s), 679(s), 648(s), 615(s), 587(s), 426(s)

7 $[\text{Ph}_4\text{P}]_2^+[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]^{2-}$

0,162 g (1 mmol) Eisen(III)chlorid, 0,84 g (2 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid und 0,325 g (5 mmol) NaN_3 werden in 5 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 10 mL Dichlormethan überschichtet und zwei Stunden lang stark gerührt. Danach wird die organische Phase vom Wasser abgetrennt und mit Kalziumchlorid getrocknet und im Abzug abgedampft. Es entstehen tiefrote Kristalle. *Anal.* Berechnet C 61.02, H 4.27, N 22.24; gefunden: C 62.13, H 4.546, N 22.84 IR (ATR) $/\text{cm}^{-1}$: 3422(br), 2042(s), 1584(w), 1482(w), 1435(m), 1327(m), 1105(s), 995(m), 759(m), 720(s), 689(s), 523(vs)

8 $[\text{nBu}_4\text{N}]_2^+[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$

0,17 g (1 mmol) Kupfer(II)chlorid, 0,666g (2 mmol) Tetrabutylammoniumbromid und 0,325 g (5 mmol) NaN_3 werden in 5 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 10 mL Dichlormethan überschichtet und zwei Stunden lang stark gerührt. Danach wird die organische Phase vom Wasser abgetrennt und mit Kalziumchlorid getrocknet und im Abzug abgedampft. Es entstehen schwarze, hygroskopische Kristalle. *Anal.* Berechnet C 44.48, H 8.4, N 32.42; gefunden: C 44.26, H 9.288, N 27.36 IR (ATR) $/\text{cm}^{-1}$: 2959(s), 2872(m), 2024(vs), 1488(m), 1465(m), 1380(m), 1290(m), 1151(w), 1027(w), 880(m), 743(m)

9 $[\text{Pr}_4\text{N}]_2^+[\text{CoCl}(\text{N}_3)_3]^{2-}$

0,236 g (1 mmol) Cobalt(II)chlorid, 0,532 g (2 mmol) Tetrapropylammoniumbromid und 0,325 g (5 mmol) NaN_3 werden in 5 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 10 mL Dichlormethan überschichtet und zwei Stunden lang stark gerührt. Danach wird die organische Phase vom Wasser abgetrennt und mit Kalziumchlorid getrocknet und im Abzug abgedampft. Es entstehen blaue Kristalle. *Anal.* Berechnet C 50.27, H 9.74, N 24.8% gefunden: C 40.48, H 9.706, N 23.85% IR (ATR) $/\text{cm}^{-1}$: 2971(m), 2877(m), 2040(vs), 1486(m), 1339(s), 970(vs), 846(w), 761(m)

K2 $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2$

K2 wurde an Hand einer Literaturvorschrift synthetisiert.¹⁴⁴ Dabei wurde 1-Methylimidazol (1,0 g, 1,2 mmol) mit α , α' -Dibromo-p-Xylol (1,58 g, 6,0 mmol) 36 Stunden lang in THF unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert und mit THF und Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. *Anal.* Berechnet: C 44.88, H 4.71, N 13.09%; gefunden: C 44.27, H 4.467, N 11.97%, IR (ATR) $/\text{cm}^{-1}$: 3038(br), 1572(m), 1558(m), 1417(w), 1362(m), 1162(vs), 844(s), 763(vs), 733(vs), 657(m), 618(vs), 496(m). $^1\text{H NMR}$ (DMSO-d_6) δ 9.20 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.45 (s, 4H), 5.41 (s, 4H), 3.84 (s, 6H, CH_3) ppm.

K3 $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Br}_3$

K3 wurde an Hand einer Literaturvorschrift synthetisiert.¹⁴⁵ Zu einer Lösung aus 1,3,5-tris(Bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol (4,0 g, 0,01 mol) in 20 mL Toluol wurden 1-

Methylimidazol (4,1 g, 0,05 mmol) langsam zugegeben. Nach Zugabe von 20mL Diethylether entsteht ein fahlgelber Niederschlag, der mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. *Anal.* Berechnet: C 44.67, H 5.15, N 13.02%; gefunden: C 42.42, H 5.189, N 12.68% IR (ATR) /cm⁻¹: 3334(br), 3062(br), 1570(s), 1452(m), 1333(m), 1154(vs), 996(m), 814(m), 760(s), 722(m), 617(vs), 479(s). ¹H NMR (D₂O): δ 8.71 (s, NCHN, 3H), 7.56, 5.65 (br. NCHCHN, each 3H), 4.65 (s, CH₂, 6H), 3.94 (s, NCH₃, 9H), 2.41 (s, ArCH₃, 9H) ppm.

10 [Cu₈(N₃)₂₀]⁴⁻(BmIm)₄⁺

0,017 g (0,1 mmol) Kupfer(II)chlorid, 0,042 g (0,1 mmol) **K2** und 0,033 g (5 mmol) NaN₃ wurden in 20 mL MeOH gelöst und 30 Sekunden lang gerührt. Die Mischung wird dann schnell abfiltriert. Nach 5 Minuten entstehen dunkelbraune nadelförmige Kristalle. *Anal.* Berechnet: C, 20.17; H, 3.17; N, 49.98% gefunden: C, 20,12, H3,09, N, 48,23%; IR (KBr) /cm⁻¹: 3127(br), 2925(br), 2069(vs), 1585(s), 1307(m), 699(m)

12 [Cu₂(N₃)₆]²⁻(K₂)²⁺

0,017 g (0,1 mmol) Kupfer(II)chlorid 0,042 g (0,1 mmol) **K2** und 0,033 g (5 mmol) NaN₃ wurden in 5 mL DMF gelöst. Die Mischung wird zehn Minuten lang gerührt und anschließend mit 20 mL MeOH überschichtet. Innerhalb von einer Woche entstehen tiefschwarze nadelförmige Kristalle. *Anal.* Berechnet: C 29.68, H 3.11, N 47.59%; gefunden: C 29.65, H 3.168, N 45.52%; IR (ATR) /cm⁻¹: 3086(br), 2075(vs), 2035(vs), 1556(m), 1447(m), 1418(m), 1333(m), 1287(s), 1159(s), 1112(m), 1022(m), 838(m), 770(s), 743(s), 729(m), 618(s), 507(m)

13 [Cu₄(N₃)₁₂]⁴⁻[C₉H₁₂N₅]₄⁺

0,017 g (0,1 mmol) Kupfer(II)chlorid, 0,15 g (0,1 mmol) Bismethylimidazolium Bromid und 0,033 g (5 mmol) NaN₃ wurden in 5 mL DMF gelöst. Es entsteht sofort ein dunkelbrauner Niederschlag. Nach zehn Minuten rühren wurde der Niederschlag abfiltriert und die gelbe Lösung verschlossen stehen gelassen. Über Nacht entstehen schwarze quaderförmige Kristalle. ESI-MS (+): 190,11 m/z; *Anal.* Berechnet: C, 28.46; H, 3.18; N, 51.63% gefunden: C, 28,34; H, 3,39; N, 47,98%, IR (ATR) /cm⁻¹: 3127(br), 2925(br), 2069(vs), 1585(s), 1307(m), 699(m)

14 Co₂(N₃)₆(C₉H₁₇N₅)

0,026 g (0,1 mmol) Kupfer(II)chlorid, 0,15 g (0,1 mmol) Bismethylimidazolium Bromid und 0,033 g (5 mmol) NaN_3 wurden in 20 mL Methanol gelöst. Die entstehende grüne Lösung wird eine Stunde bei 100°C gerührt. Danach wird die DMF Lösung mit 30 mL Acetonitril überschichtet. Nach zwei Wochen entstehen rote Kristalle. *Anal.* Berechnet: C, 28,66; H, 3,74; N, 51,98% gefunden: C, 27,94; H, 3,72; N, 46,85% IR (ATR) $/\text{cm}^{-1}$: 3069(br), 1585(w), 1385(s), 1171(m), 766(w), 625(w)

15 $[\text{Fe}_3\text{Gd}_2(\text{N}_3)_{15}(\text{OH})_3(\text{tipaH}_3)_2]^{3-}$

0,25 g (1 Äquiv.) Eisen(III)chlorid, 0,6 g (2 Äquiv.) Tetrabutylammoniumbromid und 0,4 g (5 Äquiv.) NaN_3 werden in 5 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 10 mL Dichlormethan überschichtet und zwei Stunden lang stark gerührt. Danach wird die organische Phase vom Wasser abgetrennt und mit Kalziumchlorid getrocknet. Die erhaltene Lösung wird anschließend zu einer Ethanollösung mit 0,188 g (1 Äquiv.) Triethanolamin und 0,285 g [0,5 Äquiv.] $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ getropft. *Anal.* Berechnet: IR (KBr) $/\text{cm}^{-1}$: 3393 (bm), 2983 (m), 2902 (m), 2864 (s), 2095 (s), 2067 (s), 2054 (s), 1548 (s), 1449 (w), 1418 (s), 1346 (w), 1074 (s), 894 (m), 847 (s), 683 (m), 618 (m)

16 $[\text{Mn}_4\text{Dy}_2(\text{teaH}_2)_4(\text{N}_3)_{12}]^-$

0,2 g (1 Äquiv.) Mangan(II)chlorid, 0,64 g (4 Äquiv.) Tetrabutylammoniumbromid und 1,642 g (5 Äquiv.) NaN_3 werden in 5 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird mit 10 mL Dichlormethan überschichtet und zwei Stunden lang stark gerührt. Danach wird die organische Phase vom Wasser abgetrennt und mit Kalziumchlorid getrocknet. Die erhaltene Lösung wird anschließend zu einer Ethanollösung mit 0,188 g (1 Äquiv.) Triethanolamin und 0,285 g [0,5 Äquiv.] $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ getropft. *Anal.* Berechnet: C, 34,49; H, 6,70; N, 30,242% gefunden: C, 34,15; H, 6,54; N, 30,18%.

17 $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{Piv}_6(\text{H}_2\text{O})_3)[\text{Piv}] \cdot 2\text{PivH}]$

Eine Mischung aus $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (10,0 g, 24,8 mmol) und 2,2 Dimethylpropansäure (28,0 g, 274,0 mmol) werden für ungefähr 2 Stunden auf 200°C , erhitzt bis kein NO_2 mehr entweicht. Nachdem die Mischung auf ca. 100°C abgekühlt ist werden 85 mL Ethanol und 15 mL Wasser zugegeben. Über Nacht entstehen rot-braune hexagonale Kristalle, die abfiltriert werden und aus einer Mischung aus Ethanol(50mL) und Wasser (10mL) umkristallisiert werden. Nach 4 Tagen wurde das kristalline Produkt abfiltriert,

mit Hexan und Toluol gewaschen und an der Luft getrocknet. *Anal.* berechnet. C, 44,46; H, 7,36; N, 0,00;%. Gefunden: C, 45,10; H, 7,75; N, 0,00 %.

18 $[\text{Fe}_4\text{Y}_2(\text{Htea})_4(\text{piv})_{3,57}(\text{N}_3)_{6,43}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Triethanolamin (425mg, 2.85mmol), $[\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{Piv})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{Piv} \cdot 2\text{PivH}$ (250mg, 0.24mmol), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (300mg, 0.74mmol), Natriumazid (290mg, 4.46mmol) und $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (343 mg, 0.74mmol) wurden unter ständigem Rühren in 20mL Ethanol gelöst und über 30 Minuten auf 80°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde filtriert und das Filtrat wurde in einem geschlossenen Schnappdeckelglas stehen gelassen. Nach ungefähr einer Stunde entstanden, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, orange Einkristalle, die an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 110mg (16,9% basierend auf Y). *Anal.* berechnet. C, 30,56; H, 5,75; N, 18,69%. Gefunden: C, 30,62; H, 5,80; N, 18,75 %. IR (KBr) / cm^{-1} : 3404 (b, m), 2955 (m), 2896 (m), 2856 (s), 2096 (s), 2077 (s), 2058 (s), 1537(s), 1480 (m), 1454 (w), 1423 (m), 1360 (w), 1346 (w), 1280 (w), 1231 (m), 1094 (s), 1067 (s), 1026 (m), 916 (m), 898 (s), 649 (m), 609 (m), 540 (w), 482 (m).

19 $[\text{Fe}_4\text{Gd}_2(\text{Htea})_4(\text{piv})_{2,68}(\text{N}_3)_{7,32}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **18**, außer, dass $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch die gleiche Menge $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgetauscht wurde. Ausbeute: 200mg (30,4% basierend auf Gd). *Anal.* berechnet. C, 25,27; H, 4,77; N, 20,46 %. Gefunden: C, 25,18; H, 4,75; N, 20,4 %. IR (KBr) / cm^{-1} : 3393 (b, m), 2962 (m), 2900 (m), 2864 (s), 2095 (s), 2077 (s), 2061 (s), 1540 (s), 1484 (m), 1458 (w), 1423 (s), 1385 (w), 1364 (w), 1285 (w), 1228 (m), 1095 (s), 1074 (s), 1023 (m), 916 (m), 900 (s), 647 (m), 608 (m), 555 (w), 489 (w).

20 $[\text{Fe}_4\text{Tb}_2(\text{Htea})_4(\text{piv})_{3,95}(\text{N}_3)_{7,05}] \cdot 3,5\text{H}_2$

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **18**, außer, dass $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch die gleiche Menge $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgetauscht wurde. Ausbeute: 70mg (10,6% basierend auf Tb). *Anal.* berechnet. C, 26.04; H, 4.82; N, 19.71%. Gefunden: C, 26,05; H, 4,77; N, 19,70 %. IR (KBr) / cm^{-1} : 3410 (b, m), 2962 (m), 2900 (m), 2863 (s), 2099 (s), 2077 (s), 2059 (s), 1539 (s), 1484 (m), 1458 (w), 1423 (s), 1365 (w), 1353 (w), 1285 (w), 1229 (m), 1094 (s), 1072 (s), 1023 (m), 919 (m), 900 (s), 648 (m), 608 (m), 551 (w), 488 (m).

21 $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2(\text{Htea})_4(\text{piv})_{3,1}(\text{N}_3)_{6,9}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **18**, außer, dass $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ durch die gleiche Menge $Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ausgetauscht wurde. Ausbeute: 120 mg (18% basierend auf Dy). *Anal.* berechnet. C, 26,43; H, 4,82; N, 19,28%. Gefunden: C, 26,39; H, 4,80; N, 19,28 %. IR (KBr) / cm^{-1} : 3421 (b, m), 2963 (m), 2904 (m), 2860 (s), 2099 (s), 2078 (s), 2060 (s), 1539 (s), 1484 (m), 1459 (w), 1423 (m), 1365 (b, w), 1285 (w), 1228 (m), 1095 (s), 1073 (s), 1024 (m), 920 (m), 901 (s), 649 (m), 608 (m), 553 (w), 490 (m).

22 $[Fe_4Ho_2(Htea)_4(piv)_{3,13}(N_3)_{6,87}] \cdot 2,5H_2O$

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **18**, außer, dass $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ durch die gleiche Menge $Ho(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ausgetauscht wurde. Ausbeute: 90mg (13,6% basierend auf Ho). *Anal.* berechnet. C, 26.57; H, 4.79; N, 19.23%. Gefunden: C, 26,53; H, 4,78; N, 19,29 %. IR (KBr) / cm^{-1} : 3402 (b, m), 2963 (m), 2900 (m), 2864 (s), 2100 (s), 2079 (s), 2054 (s), 1536 (s), 1484 (m), 1458 (w), 1423 (s), 1366 (w), 1353 (w), 1285 (w), 1229 (m), 1094 (s), 1072 (s), 1023 (m), 919 (m), 900 (s), 648 (m), 608 (m), 551 (w), 488 (m).

23 $Fe_4Y_2O_2(piv)_6(NO_3)_2(EtOH)_2(pdea)_4$

(45 mg, 0,1mmol) $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, (70mg, 0,1mmol) $[Fe_3O(Piv_6(H_2O)_3][Piv] \cdot 2PivH$ und (60mg, 0,5mmol) Propargyldiethanolamin werden in 10mL Ethanol bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt. Anschließend wird die Lösung abfiltriert und geschlossen eine Woche stehen gelassen. Die erhaltenen braunen Kristalle werden abfiltriert und an der Luft getrocknet. *Anal.* berechnet. C, 44.42; H, 6.88; N, 4.60;%. Gefunden: C, 43,95; H, 7,26; N, 4,53 %. IR (KBr) / cm^{-1} : 3273(br), 2968(br), 1584(s), 1385(s), 1096(m), 624(m), 500(w)

24 $Fe_4Pr_2O_2(piv)_6(NO_3)_2(EtOH)_2(pdea)_4$

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **23**, außer, dass $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ durch die gleiche Menge $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ausgetauscht wurde. *Anal.* berechnet. C, 43.84; H, 6.81; N, 4.56;%. Gefunden: C, 43,93; H, 6,92; N, 4,79 %. IR (KBr) / cm^{-1} : 3254(br), 2952(br), 1579(s), 1385(s), 1094(m), 623(m), 502(w)

25 $Fe_4Gd_2O_2(piv)_6(NO_3)_2(EtOH)_2(pdea)_4$

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **23**, außer, dass $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ durch die gleiche Menge $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ausgetauscht wurde. *Anal.* berechnet. C, 42.06; H,

6.51; N, 4.36;%. Gefunden: C, 41,56; H, 6,26; N, 4,53 % IR (KBr) /cm⁻¹: 3294(br), 2953(br), 1588(s), 1388(s), 1086(m), 619(m), 496(w)

26 Fe₄Tb₂O₂(piv)₆(NO₃)₂(EtOH)₂(pdea)₄

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **23**, außer, dass Y(NO₃)₃·6H₂O durch die gleiche Menge Tb(NO₃)₃·6H₂O ausgetauscht wurde. *Anal.* berechnet. C, 42.00; H, 6.50; N, 4.35;%. Gefunden: C, 42,24; H, 6,45; N, 4,53 % IR (KBr) /cm⁻¹: 3299(br), 2951(br), 1586(s), 1379(s), 1094(m), 625(m), 500(w)

27 Fe₄Dy₂O₂(piv)₆(NO₃)₂(EtOH)₂(pdea)₄

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **23**, außer, dass Y(NO₃)₃·6H₂O durch die gleiche Menge Dy(NO₃)₃·6H₂O ausgetauscht wurde. *Anal.* berechnet. , C 41.89; H, 6.48; N, 4.34;%. Gefunden: C, 41,56; H, 6,58; N, 4,12 % IR (KBr) /cm⁻¹: 3272(br), 2967(br), 1584(s), 1385(s), 1097(m), 625(m)

28 Fe₄Ho₂O₂(piv)₆(NO₃)₂(EtOH)₂(pdea)₄

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **23**, außer, dass Y(NO₃)₃·6H₂O durch die gleiche Menge Ho(NO₃)₃·6H₂O ausgetauscht wurde. *Anal.* berechnet. C, 41.81; H, 6.47; N, 4.33;%. Gefunden: C, 41,72; H, 7,05; N, 4,13 % IR (KBr) /cm⁻¹: 3314(br), 2967(br), 1583(s), 1385(m), 1095(m), 624(m), 470(w)

29 Fe₄Er₂O₂(piv)₆(NO₃)₂(EtOH)₂(pdea)₄

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **23**, außer, dass Y(NO₃)₃·6H₂O durch die gleiche Menge Er(NO₃)₃·6H₂O ausgetauscht wurde. *Anal.* berechnet. C, 41.73; H, 6.46; N, 4.33; %. Gefunden: C, 41,26; H, 6,66; N, 4,38 % IR (KBr) /cm⁻¹: 3273(br), 2946(br), 1579(s), 1384(s), 1086(m), 625(m), 499(w)

30 Fe₄Dy_{0,4}Y_{1,8}O₂(piv)₆(NO₃)₂(EtOH)₂(pdea)₄

Die Verbindung wurde genauso synthetisiert wie **23**, außer, dass eine 10:1 Mischung aus Y(NO₃)₃·6H₂O und Dy(NO₃)₃·6H₂O verwendet wurde. *Anal.* berechnet. C, 43.89; H, 6.79; N, 4.55;%. Gefunden: C, 43,95; H, 7,28; N, 4,53 % IR (KBr) /cm⁻¹: 3281(br), 2949(br), 1582(s), 1387(s), 1079(m), 615(m), 508(w)

9 Anhang

Tabelle 9-1 Ergebnisse der Anpassung des Cole-Cole Diagramms von 4

| T [K] | χ_s | χ_t | τ | α |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| 9,2 | 0,34225 | 0,8623 | 3,99E-06 | 0,28037 |
| 8,8 | 0,32612 | 0,8986 | 9,35E-06 | 0,16414 |
| 8,4 | 0,41721 | 0,93936 | 2,06E-05 | 0,11385 |
| 8 | 0,40827 | 0,98449 | 3,04E-05 | 0,11115 |
| 7,6 | 0,33672 | 1,03452 | 3,98E-05 | 0,10414 |
| 7,2 | 0,33888 | 1,08935 | 5,98E-05 | 0,08912 |
| 6,8 | 0,30118 | 1,15311 | 8,12E-05 | 0,09853 |
| 6,4 | 0,30076 | 1,22262 | 1,18E-04 | 0,09165 |
| 6 | 0,27428 | 1,30275 | 1,64E-04 | 0,1019 |
| 5,6 | 0,27333 | 1,39384 | 2,35E-04 | 0,10981 |
| 5,2 | 0,25974 | 1,49975 | 3,38E-04 | 0,12302 |
| 4,8 | 0,26809 | 1,6206 | 4,95E-04 | 0,13383 |
| 4,4 | 0,26402 | 1,77208 | 7,17E-04 | 0,15663 |
| 4 | 0,23198 | 1,93254 | 0,00102 | 0,20188 |
| 3,6 | 0,25048 | 2,14896 | 0,00147 | 0,20269 |
| 3,2 | 0,24833 | 2,41683 | 0,00207 | 0,21896 |
| 2,8 | 0,25055 | 2,74444 | 0,0029 | 0,2269 |
| 2,4 | 0,24945 | 3,14461 | 0,00402 | 0,22805 |
| 2 | 0,24516 | 3,63831 | 0,00559 | 0,22479 |

Tabelle 9-2 Ergebnisse der Anpassung des Cole-Cole Diagramms von 5

| T [K] | χ_s | χ_t | τ | α |
|-------|----------|----------|----------|----------|
| 8 | 0,42787 | 2,55497 | 7,46E-05 | 0,01373 |
| 7,6 | 0,47926 | 2,68384 | 1,05E-04 | 0,0173 |
| 7,2 | 0,52425 | 2,82201 | 1,48E-04 | 0,02036 |
| 6,8 | 0,6082 | 2,97914 | 2,14E-04 | 0,01731 |
| 6,4 | 0,61502 | 3,15685 | 2,97E-04 | 0,0265 |
| 6 | 0,6707 | 3,35527 | 4,27E-04 | 0,02811 |
| 5,6 | 0,99235 | 3,55553 | 7,84E-04 | 1,07E-06 |
| 5,2 | 0,85901 | 3,81733 | 8,85E-04 | 1,17E-06 |
| 4,8 | 0,90213 | 4,03799 | 0,00108 | 1,54E-06 |
| 4,4 | 1,03958 | 4,45574 | 0,00173 | 1,47E-06 |
| 4 | 1,13856 | 4,79569 | 0,00235 | 2,03E-06 |
| 3,6 | 1,08611 | 5,44106 | 0,00291 | 0,10838 |
| 3,2 | 1,18575 | 6,06913 | 0,00361 | 0,13002 |
| 2,8 | 1,31388 | 6,85425 | 0,00433 | 0,14901 |
| 2,4 | 1,46864 | 7,86705 | 0,00515 | 0,17639 |
| 2 | 1,64846 | 9,28066 | 0,00617 | 0,2041 |

Tabelle 9-3 Ergebnisse der Anpassung des Cole-Cole Diagramms von **6**

| T [K] | $\chi_{S,total}$ | $\chi_{T1} - \chi_{S1}$ | τ_1 | α_1 | $\chi_{T2} - \chi_{S2}$ | τ_2 | α_2 |
|-------|------------------|-------------------------|----------|------------|-------------------------|----------|------------|
| 3,8 | 7,99E-07 | 2,43612 | 2,80E-05 | 0,08976 | 0,23643 | 0,08501 | 0,36581 |
| 3,6 | 9,00E-07 | 2,5512 | 4,82E-05 | 0,10141 | 0,2726 | 0,09149 | 0,33067 |
| 3,4 | 7,03E-08 | 2,67777 | 8,01E-05 | 0,12647 | 0,30317 | 0,1008 | 0,26121 |
| 3,2 | 1,07E-07 | 2,81298 | 1,26E-04 | 0,15198 | 0,32298 | 0,1164 | 0,19847 |
| 3 | 1,12E-07 | 2,95919 | 1,92E-04 | 0,17104 | 0,33978 | 0,1414 | 0,14747 |
| 2,8 | 6,79E-16 | 3,13997 | 3,07E-04 | 0,19693 | 0,40315 | 0,19843 | 0,10956 |
| 2,6 | 1,22E-15 | 3,32754 | 4,20E-04 | 0,20711 | 0,42184 | 0,17029 | 0,04194 |
| 2,4 | 9,70E-16 | 3,50851 | 5,49E-04 | 0,21948 | 0,52285 | 0,19595 | 0,07887 |
| 2,2 | 1,01E-15 | 3,75338 | 6,99E-04 | 0,22271 | 0,60846 | 0,23947 | 0,08531 |
| 2 | 5,80E-16 | 4,0261 | 8,62E-04 | 0,2123 | 0,61602 | 0,27918 | 0,06381 |

Tabelle 9-4 Ergebnisse der Anpassung des Cole-Cole Plots von **12** ohne externes Magnetfeld

| Temperatur [K] | χ_S | χ_T | T_{Cole} | α | $T_{Arrhenius}$ | $T_{Cole} - T_{Arrhenius}$ |
|----------------|------------|----------|------------|----------|-----------------|----------------------------|
| 10 | 0,00018332 | 0,0011 | 9,6691E-05 | 0,16331 | -- | -- |
| 9,5 | 0,00019545 | 0,00114 | 0,00013841 | 0,15939 | -- | -- |
| 9 | 0,000183 | 0,00119 | 0,00018921 | 0,1693 | 0,00015405 | 3,5166E-05 |
| 8,5 | 0,00015779 | 0,00125 | 0,00025365 | 0,18406 | 0,00021918 | 3,4474E-05 |
| 8 | 0,00016397 | 0,00131 | 0,0003488 | 0,19222 | 0,00030759 | 0,00004121 |
| 7,5 | 0,00014808 | 0,00139 | 0,00045482 | 0,21518 | 0,00041518 | 3,9639E-05 |
| 7 | 0,000148 | 0,00147 | 0,00058801 | 0,23613 | 0,00054773 | 4,0279E-05 |
| 6,5 | 0,00014036 | 0,00156 | 0,00073209 | 0,26524 | 0,00068631 | 4,5776E-05 |
| 6 | 0,00012728 | 0,00166 | 0,00087576 | 0,29749 | 0,00086587 | 9,892E-06 |
| 5,5 | 0,00011703 | 0,00177 | 0,00102 | 0,32506 | 0,00101 | 0,00001307 |
| 5 | 0,00010742 | 0,00188 | 0,00117 | 0,34818 | 0,00111 | 0,00006028 |
| 4,5 | 9,4089E-05 | 0,002 | 0,00132 | 0,36837 | 0,00127 | 0,00004921 |
| 4 | 8,5629E-05 | 0,00212 | 0,0015 | 0,38769 | 0,00145 | 0,00004924 |
| 3,5 | 8,2538E-05 | 0,00224 | 0,00178 | 0,40042 | 0,00172 | 0,00005998 |
| 3 | 7,7312E-05 | 0,00233 | 0,0021 | 0,41177 | 0,00209 | 0,00001047 |
| 2,5 | 8,2158E-05 | 0,00238 | 0,00277 | 0,42281 | 0,00261 | 0,0001586 |
| 2 | 7,8953E-05 | 0,00235 | 0,00422 | 0,44385 | 0,00372 | 0,00049759 |

Tabelle 9-5 Ergebnisse der Anpassung des Cole-Cole Plots von **12** bei einem Magnetfeld von 0,03 T

| Temperatur [K] | χ_S | χ_T | T_{Cole} | α | $T_{\text{Arrhenius}}$ | $T_{\text{Cole}} - T_{\text{Arrhenius}}$ |
|----------------|----------|----------|-------------------|----------|------------------------|--|
| 1,8 | 1,27E-04 | 0,00295 | 0,01333 | 0,43699 | 0,00942 | 0,00391 |
| 2,19 | 1,59E-04 | 0,00301 | 0,00879 | 0,40322 | 0,00789 | 8,99E-04 |
| 2,58 | 1,65E-04 | 0,003 | 0,00709 | 0,39509 | 0,0065 | 5,98E-04 |
| 2,97 | 1,81E-04 | 0,00287 | 0,00578 | 0,37204 | 0,00557 | 2,12E-04 |
| 3,36 | 1,73E-04 | 0,0028 | 0,0052 | 0,37747 | 0,00472 | 4,73E-04 |
| 3,76 | 1,70E-04 | 0,0027 | 0,00455 | 0,3695 | 0,00435 | 1,98E-04 |
| 4,15 | 1,78E-04 | 0,00256 | 0,00397 | 0,35151 | 0,00398 | -1,24E-05 |
| 4,52 | 1,79E-04 | 0,00242 | 0,00344 | 0,33573 | 0,00342 | 1,55E-05 |
| 4,91 | 1,84E-04 | 0,00229 | 0,00292 | 0,31462 | 0,00298 | -5,44E-05 |
| 5,3 | 1,91E-04 | 0,00216 | 0,00247 | 0,28969 | 0,00261 | -1,41E-04 |
| 5,69 | 1,90E-04 | 0,00205 | 0,00205 | 0,26831 | 0,00213 | -8,56E-05 |
| 6,08 | 1,89E-04 | 0,00194 | 0,00168 | 0,24571 | 0,00178 | -1,03E-04 |
| 6,48 | 1,92E-04 | 0,00184 | 0,00136 | 0,22276 | 0,0014 | -4,06E-05 |
| 6,86 | 1,90E-04 | 0,00175 | 0,00108 | 0,20158 | 0,00119 | -1,09E-04 |
| 7,25 | 1,89E-04 | 0,00168 | 8,42E-04 | 0,18224 | 8,93E-04 | -5,09E-05 |
| 7,65 | 1,86E-04 | 0,00161 | 6,42E-04 | 0,16949 | 7,18E-04 | -7,53E-05 |
| 8 | 1,78E-04 | 0,00155 | 4,87E-04 | 0,16137 | 5,01E-04 | -1,40E-05 |
| 8,4 | 1,81E-04 | 0,00149 | 3,70E-04 | 0,15263 | 3,71E-04 | -7,30E-07 |
| 8,83 | 1,83E-04 | 0,00144 | 2,80E-04 | 0,14646 | 2,64E-04 | 1,54E-05 |
| 9,22 | 1,96E-04 | 0,00139 | 2,14E-04 | 0,13908 | 1,91E-04 | 2,22E-05 |
| 9,61 | 1,96E-04 | 0,00134 | 1,62E-04 | 0,13715 | 1,36E-04 | 2,63E-05 |

Tabelle 9-6 Ergebnisse der Anpassung des Cole-Cole Plots von **12** bei einem Magnetfeld von 0,05 T

| Temperatur [K] | χ_S | χ_T | T_{Cole} | α | $T_{\text{Arrhenius}}$ | $T_{\text{Cole}} - T_{\text{Arrhenius}}$ |
|----------------|----------|----------|-------------------|----------|------------------------|--|
| 1,8 | 1,32E-04 | 0,00301 | 0,01739 | 0,42073 | 0,01181 | 0,00559 |
| 2 | 1,49E-04 | 0,00304 | 0,01364 | 0,40044 | 0,01062 | 0,00301 |
| 2,2 | 1,42E-04 | 0,00312 | 0,01246 | 0,4044 | 0,00936 | 0,00309 |
| 2,4 | 1,61E-04 | 0,00306 | 0,01105 | 0,39004 | 0,00884 | 0,00221 |
| 2,6 | 1,67E-04 | 0,00304 | 0,01006 | 0,38411 | 0,00794 | 0,00212 |
| 2,8 | 1,69E-04 | 0,00301 | 0,00937 | 0,38184 | 0,00737 | 0,002 |
| 3 | 1,73E-04 | 0,00296 | 0,00869 | 0,37645 | 0,00709 | 0,0016 |
| 3,2 | 1,71E-04 | 0,00292 | 0,00813 | 0,37517 | 0,00704 | 0,00109 |
| 3,4 | 1,75E-04 | 0,00285 | 0,00754 | 0,36783 | 0,00624 | 0,0013 |
| 3,6 | 1,75E-04 | 0,0027 | 0,00668 | 0,35962 | 0,00614 | 5,34E-04 |
| 3,8 | 1,78E-04 | 0,00263 | 0,00615 | 0,34923 | 0,00579 | 3,64E-04 |
| 4 | 1,76E-04 | 0,00257 | 0,00574 | 0,3446 | 0,00545 | 2,88E-04 |
| 4,2 | 1,77E-04 | 0,00249 | 0,00529 | 0,33728 | 0,00487 | 4,24E-04 |
| 4,4 | 1,79E-04 | 0,00243 | 0,00484 | 0,32519 | 0,00465 | 1,87E-04 |
| 4,6 | 1,79E-04 | 0,00235 | 0,00442 | 0,31614 | 0,00422 | 2,02E-04 |
| 4,8 | 1,80E-04 | 0,00228 | 0,00401 | 0,3041 | 0,00372 | 2,88E-04 |
| 5 | 1,82E-04 | 0,00221 | 0,00361 | 0,29148 | 0,00355 | 5,89E-05 |
| 5,2 | 1,80E-04 | 0,00215 | 0,00326 | 0,28365 | 0,00313 | 1,36E-04 |
| 5,4 | 1,85E-04 | 0,00209 | 0,00292 | 0,26796 | 0,00283 | 8,99E-05 |
| 5,6 | 1,83E-04 | 0,00203 | 0,00261 | 0,25839 | 0,00244 | 1,74E-04 |
| 5,8 | 1,83E-04 | 0,00198 | 0,00233 | 0,24686 | 0,00227 | 5,18E-05 |
| 6 | 1,83E-04 | 0,00192 | 0,00205 | 0,23459 | 0,00215 | -9,47E-05 |
| 6,2 | 1,87E-04 | 0,00178 | 0,0014 | 0,20213 | 0,00195 | -5,44E-04 |
| 6,4 | 1,82E-04 | 0,00174 | 0,00121 | 0,19548 | -- | -- |
| 6,6 | 1,79E-04 | 0,00169 | 0,00105 | 0,18727 | -- | -- |
| 6,8 | 1,79E-04 | 0,00166 | 9,08E-04 | 0,17968 | 0,00136 | -4,52E-04 |
| 7 | 1,81E-04 | 0,00162 | 7,79E-04 | 0,17209 | 0,00118 | -3,99E-04 |
| 7,2 | 1,76E-04 | 0,00159 | 6,68E-04 | 0,1675 | 0,00101 | -3,46E-04 |
| 7,4 | 1,78E-04 | 0,00155 | 5,74E-04 | 0,16246 | 8,21E-04 | -2,47E-04 |
| 7,6 | 1,79E-04 | 0,00152 | 4,93E-04 | 0,15742 | 7,23E-04 | -2,30E-04 |
| 7,8 | 1,79E-04 | 0,00149 | 4,21E-04 | 0,15518 | 6,09E-04 | -1,87E-04 |
| 8 | 1,82E-04 | 0,00146 | 3,62E-04 | 0,14954 | 5,28E-04 | -1,66E-04 |
| 8,2 | 1,78E-04 | 0,00144 | 3,10E-04 | 0,1477 | 4,44E-04 | -1,35E-04 |
| 8,4 | 1,84E-04 | 0,00141 | 2,67E-04 | 0,14438 | 3,91E-04 | -1,24E-04 |
| 8,6 | 1,98E-04 | 0,00139 | 2,33E-04 | 0,1383 | 3,40E-04 | -1,07E-04 |
| 8,8 | | | | | 2,63E-04 | |

Tabelle 9-7 Ergebnisse der Anpassung des Cole-Cole Plots von **12** bei einem Magnetfeld von 0,1 T

| Temperatur [K] | χ_S | χ_T | T_{Cole} | α | $T_{\text{Arrhenius}}$ | $T_{\text{Cole}} - T_{\text{Arrhenius}}$ |
|----------------|----------|----------|-------------------|----------|------------------------|--|
| 1,8 | 1,25E-04 | 0,00298 | 0,01661 | 0,40821 | 0,00959 | 0,00702 |
| 2 | 1,46E-04 | 0,00301 | 0,0133 | 0,3863 | 0,00888 | 0,00442 |
| 2,2 | 1,50E-04 | 0,00303 | 0,01185 | 0,38179 | 0,00805 | 0,00379 |
| 2,4 | 1,57E-04 | 0,00302 | 0,0112 | 0,38109 | 0,00638 | 0,00483 |
| 2,6 | 1,66E-04 | 0,003 | 0,01005 | 0,37004 | 0,00682 | 0,00323 |
| 2,8 | 1,68E-04 | 0,00295 | 0,00931 | 0,36472 | 0,00638 | 0,00293 |
| 3 | 1,71E-04 | 0,0029 | 0,00876 | 0,36265 | 0,00628 | 0,00248 |
| 3,2 | 1,72E-04 | 0,00286 | 0,00832 | 0,35952 | 0,00566 | 0,00266 |
| 3,4 | 1,75E-04 | 0,0028 | 0,00777 | 0,35284 | 0,00555 | 0,00222 |
| 3,6 | 1,75E-04 | 0,00274 | 0,00735 | 0,34955 | 0,00545 | 0,0019 |
| 3,8 | 1,72E-04 | 0,00258 | 0,00647 | 0,33659 | 0,00505 | 0,00142 |
| 4 | 1,73E-04 | 0,00257 | 0,00623 | 0,33371 | 0,0049 | 0,00133 |
| 4,15 | 1,73E-04 | 0,00243 | 0,00538 | 0,3192 | 0,00477 | 6,17E-04 |
| 4,52 | 1,78E-04 | 0,00229 | 0,00449 | 0,29636 | 0,00439 | 1,05E-04 |
| 4,91 | 1,74E-04 | 0,00218 | 0,00375 | 0,28167 | 0,00395 | -2,02E-04 |
| 5,3 | 1,77E-04 | 0,00206 | 0,00303 | 0,25766 | 0,00318 | -1,45E-04 |
| 5,7 | 1,80E-04 | 0,00195 | 0,00241 | 0,23593 | 0,00282 | -4,07E-04 |
| 6 | 1,79E-04 | 0,00186 | 0,00189 | 0,21676 | 0,00235 | -4,60E-04 |
| 6,48 | 1,77E-04 | 0,00177 | 0,00145 | 0,19918 | 0,00175 | -3,04E-04 |
| 6,87 | 1,75E-04 | 0,00169 | 0,00109 | 0,18364 | 0,00144 | -3,52E-04 |
| 7,25 | 1,78E-04 | 0,00161 | 8,10E-04 | 0,16871 | 0,00108 | -2,75E-04 |
| 7,64 | 1,79E-04 | 0,00155 | 5,97E-04 | 0,15733 | 8,09E-04 | -2,12E-04 |
| 8,04 | 1,81E-04 | 0,00149 | 4,42E-04 | 0,14819 | 5,28E-04 | -8,64E-05 |
| 8,42 | 1,89E-04 | 0,00144 | 3,27E-04 | 0,13806 | 3,79E-04 | -5,20E-05 |
| 8,82 | 1,98E-04 | 0,00139 | 2,45E-04 | 0,13261 | 2,69E-04 | -2,42E-05 |
| 9,2 | 2,10E-04 | 0,00134 | 1,84E-04 | 0,12619 | 2,03E-04 | -1,97E-05 |

Tabelle 9-8 Ergebnisse der Anpassung des Cole-Cole Plots von **12** bei einem Magnetfeld von 0,15 T

| Temperatur [K] | χ_S | χ_T | T_{Cole} | α | $T_{\text{Arrhenius}}$ | $T_{\text{Cole}} - T_{\text{Arrhenius}}$ |
|----------------|----------|----------|-------------------|----------|------------------------|--|
| 1,78 | 1,14E-04 | 0,00302 | 0,01278 | 0,39602 | 0,00823 | 0,00455 |
| 2,19 | 1,41E-04 | 0,003 | 0,00938 | 0,37174 | 0,00643 | 0,00296 |
| 2,58 | 1,49E-04 | 0,00296 | 0,00814 | 0,36977 | 0,0057 | 0,00244 |
| 2,96 | 1,63E-04 | 0,00272 | 0,00641 | 0,35447 | 0,00553 | 8,79E-04 |
| 3,4 | 1,67E-04 | 0,00262 | 0,00581 | 0,34447 | 0,00529 | 5,22E-04 |
| 3,8 | 1,65E-04 | 0,00252 | 0,00527 | 0,33759 | 0,00483 | 4,37E-04 |
| 4,15 | 1,70E-04 | 0,00238 | 0,00459 | 0,31887 | 0,00462 | -2,79E-05 |
| 4,5 | 1,71E-04 | 0,00227 | 0,00396 | 0,30071 | 0,0038 | 1,58E-04 |
| 4,9 | 1,72E-04 | 0,00215 | 0,00333 | 0,28127 | 0,00342 | -9,61E-05 |
| 5,3 | 1,72E-04 | 0,00204 | 0,00275 | 0,26243 | 0,00327 | -5,24E-04 |
| 5,7 | 1,75E-04 | 0,00194 | 0,00224 | 0,24105 | 0,00257 | -3,23E-04 |
| 6,1 | 1,78E-04 | 0,00185 | 0,00178 | 0,22015 | 0,00205 | -2,68E-04 |
| 6,5 | 1,74E-04 | 0,00176 | 0,00141 | 0,20609 | 0,00163 | -2,21E-04 |
| 6,9 | 1,80E-04 | 0,00168 | 0,00109 | 0,18456 | 0,00125 | -1,65E-04 |
| 7,3 | 1,80E-04 | 0,00161 | 8,24E-04 | 0,1712 | 9,84E-04 | -1,61E-04 |
| 7,6 | 1,79E-04 | 0,00155 | 6,24E-04 | 0,16028 | 7,28E-04 | -1,05E-04 |
| 8 | 1,84E-04 | 0,00149 | 4,71E-04 | 0,14668 | 5,91E-04 | -1,20E-04 |
| 8,4 | 1,87E-04 | 0,00143 | 3,52E-04 | 0,13928 | 4,31E-04 | -7,95E-05 |
| 8,8 | 1,94E-04 | 0,00139 | 2,66E-04 | 0,13252 | 3,22E-04 | -5,52E-05 |

Tabelle 9-9 Ergebnisse der Anpassung des Cole-Cole Plots von **12** bei einem Magnetfeld von 0,2 T

| Temperatur [K] | χ_S | χ_T | T_{Cole} | α | $T_{\text{Arrhenius}}$ | $T_{\text{Cole}} - T_{\text{Arrhenius}}$ |
|----------------|----------|----------|-------------------|----------|------------------------|--|
| 1,78 | 1,19E-04 | 0,00322 | 0,01022 | 0,38664 | 0,0073 | 0,00292 |
| 2,19 | 1,35E-04 | 0,00308 | 0,00782 | 0,37788 | 0,00566 | 0,00216 |
| 2,58 | 1,51E-04 | 0,00297 | 0,00661 | 0,37019 | 0,0048 | 0,00182 |
| 2,97 | 1,56E-04 | 0,00283 | 0,00573 | 0,36626 | 0,00429 | 0,00145 |
| 3,36 | 1,52E-04 | 0,00273 | 0,00524 | 0,36724 | 0,00372 | 0,00152 |
| 3,76 | 1,65E-04 | 0,00258 | 0,00462 | 0,35283 | 0,00374 | 8,74E-04 |
| 4,14 | 1,59E-04 | 0,00234 | 0,00386 | 0,33648 | 0,00327 | 5,88E-04 |
| 4,53 | 1,69E-04 | 0,00224 | 0,00337 | 0,3138 | 0,00292 | 4,45E-04 |
| 4,92 | 1,75E-04 | 0,00215 | 0,00294 | 0,29494 | 0,00269 | 2,53E-04 |
| 5,31 | 1,69E-04 | 0,00203 | 0,00239 | 0,27421 | 0,00251 | -1,19E-04 |
| 5,7 | 1,77E-04 | 0,00193 | 0,002 | 0,25135 | 0,00199 | 1,05E-05 |
| 6,08 | 1,80E-04 | 0,00184 | 0,00163 | 0,22949 | 0,00179 | -1,63E-04 |
| 6,47 | 1,81E-04 | 0,00176 | 0,00131 | 0,2107 | 0,00138 | -6,83E-05 |
| 6,86 | 1,81E-04 | 0,00168 | 0,00103 | 0,19398 | 0,00106 | -2,60E-05 |
| 7,25 | 1,77E-04 | 0,00161 | 8,03E-04 | 0,18546 | 8,53E-04 | -5,05E-05 |
| 7,65 | 1,86E-04 | 0,00154 | 6,24E-04 | 0,16262 | 7,34E-04 | -1,10E-04 |
| 8,03 | 1,86E-04 | 0,00149 | 4,76E-04 | 0,15407 | 5,60E-04 | -8,45E-05 |
| 8,43 | 1,87E-04 | 0,00143 | 3,63E-04 | 0,14435 | 4,21E-04 | -5,83E-05 |
| 8,81 | 2,07E-04 | 0,00138 | 2,84E-04 | 0,1292 | 3,17E-04 | -3,29E-05 |
| 9,2 | 2,20E-04 | 0,00134 | 2,22E-04 | 0,11627 | 2,29E-04 | -7,13E-06 |

Tabelle 9-10 Kristallographische Daten von **1** und **2**

| | 1 | 2 |
|--------------------------|--|---|
| Summenformel | C ₄₈ H ₁₁₂ Dy ₄ N ₁₂ O ₇₂ | C ₅₂ H ₁₂₈ Br ₁₂ Dy ₄ O ₃₆ |
| Molare Masse [g/mol] | 2659.49 | 2938.41 |
| Messtemperatur [K] | 223(2) | 223(2) |
| Kristallsystem | Orthorombisch | Monoklin |
| Raumgruppe | Pnma | P2 ₁ /c |
| a [Å] | 15.274 | 14.125(3) |
| b [Å] | 14.274 | 9.597(2) |
| c [Å] | 11.061 | 17.698(4) |
| α° | | 90 |
| β° | 90 | 90.00(3) |
| γ° | | 90 |
| Volumen[Å ³] | 2411.6 | 2395.9(9) |
| Z | | 1 |
| ρ [g/cm ³] | | 1.831 |
| μ [mm ⁻¹] | | 3.185 |
| F(000) | 1324.0 | 1409.4 |
| Strahlung | MoKα | Mo Kα |
| Gemessene Reflexe | | 16889 |
| Unabhängige Reflexe | 2532 | 4686 |
| Verfeinerte Parameter | 2532/0/171 | 4686/3/240 |
| Goof | 1.094 | 0.924 |
| wR ₂ | R ₁ = 0.0608, wR ₂ = 0.1486 | R ₁ = 0.0642, wR ₂ = 0.1548 |
| R ₁ [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0646, wR ₂ = 0.1523 | R ₁ = 0.0904, wR ₂ = 0.1676 |
| Min/max | 1.86/-4.38 | 1.13/-3.79 |
| Restelektronendichte | | |

Tabelle 9-11 Kristallographische Daten von **5**, **6** und **7**

| | 5 | 6 | 7 |
|----------------------------|--|---|--|
| Summenformel | C ₁₈ H ₂₆ DyN ₉ O ₁₀ | C ₂₈ H ₃₉ DyN ₆ O ₈ | C ₄₈ H ₄₀ FeN ₁₅ P ₂ |
| Molare Masse [g/mol] | 690.98 | 750.15 | 944.74 |
| Messtemperatur [K] | 233(2) | 180(2) | 223(2) |
| Kristallsystem | Monoklin | Triklin | Monoklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | P-1 | C2/c |
| a [Å] | 16.5349(10) | 9.8603(4) | 11.7369(15) |
| b [Å] | 7.9228(5) | 12.8174(6) | 18.103(2) |
| c [Å] | 20.5778(13) | 13.2167(5) | 21.962(3) |
| α° | | 90 | 90.00 |
| β° | 111.066(7) | 82.767(3) | 91.789(15) |
| γ° | | 90 | 90.00 |
| Volumen[Å ³] | 2515.6(3) | 1502.78(12) | 4664.1(11) |
| Z | | 4 | 2 |
| ρ [g/cm ³] | | 1.824 | 1.658 |
| μ [mm ⁻¹] | | 3.041 | 2.545 |
| F(000) | 1372.0 | 758.0 | 1956.0 |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Gemessene Reflexe | | 19350 | 11176 |
| Unabhängige Reflexe | 4924 | 6811 | 3249 |
| Verfeinerte Parameter | 4924/17/344 | 6811/5/407 | 3249/0/312 |
| GooF | 0.997 | | 1.040 |
| wR ₂ | R ₁ = 0.0398, wR ₂ = 0.0963 | R ₁ = 0.0283, wR ₂ = 0.0571 | R ₁ = 0.0441, wR ₂ = 0.0884 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0594, wR ₂ = 0.1040 | R ₁ = 0.0314, wR ₂ = 0.0593 | R ₁ = 0.0870, wR ₂ = 0.1019 |
| Min/max | 0.86/-1.44 | 0.86/-0.70 | 0.19/-0.38 |
| Restelektronendichte | | | |

Tabelle 9-12 Kristallographische Daten von **8**, **9** und **10**

| | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------|--|---|---|
| Summenformel | C ₄₈ H ₄₀ Cu ₂ N ₁₈ P ₂ | C ₂₄ H ₅₆ ClCoN ₁₁ | C ₁₆ H ₃₀ Br _{0.08} Cu ₄ N _{33.76} |
| Molare Masse [g/mol] | 1058.00 | 593.18 | 955.93 |
| Messtemperatur [K] | 150(2) | 223(2) | 150(2) |
| Kristallsystem | Monoklin | Monoklin | Triklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | I2/a | P-1 |
| a [Å] | 11.6459(15) | 16.369(2) | 8.4093(12) |
| b [Å] | 7.5911(7) | 13.1460(9) | 13.1372(18) |
| c [Å] | 27.536(5) | 31.529(4) | 16.814(2) |
| α° | | 90 | 76.978(2) |
| β° | 100.706(11) | 90.00 | 89.879(2) |
| γ° | | 90 | 89.629(2) |
| Volumen[Å ³] | 2391.9(6) | 6760.9(13) | 1809.7(4) |
| Z | | 2 | 8 |
| ρ [g/cm ³] | | 1.469 | 1.166 |
| μ [mm ⁻¹] | | 1.013 | 0.617 |
| F(000) | 1084.0 | 2568.0 | 962.0 |
| Strahlung | MoKα | MoKα (λ = 0.71073) | Synchrotron (λ = 0.80000) |
| Gemessene Reflexe | | 20404 | 14388 |
| Unabhängige Reflexe | 4898 | 3530 | 8690 |
| Verfeinerte Parameter | 4898/18/316 | 3530/0/335 | 8690/37/510 |
| GooF | 0.941 | | 0.901 |
| wR ₂ | R ₁ = 0.0502, wR ₂ = 0.1168 | R ₁ = 0.0472, wR ₂ = 0.0890 | R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0960 |
| R ₁ [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0740, wR ₂ = 0.1251 | R ₁ = 0.1039, wR ₂ = 0.1050 | R ₁ = 0.0462, wR ₂ = 0.1014 |
| Min/max | 0.41/-0.94 | 0.34/-0.30 | 0.97/-0.73 |
| Restelektronendichte | | | |
| | | | 2 |
| | | | 1.754 |
| | | | 3.425 |
| | | | 21747 |

Tabelle 9-13 Kristallographische Daten von **11**, **12** und **13**

| | 11 | 12 | 13 |
|----------------------------|---|---|--|
| Summenformel | C ₁₆ H ₃₀ Cu ₃ N ₂₈ | C ₁₆ H ₂₀ Cu ₂ N ₂₂ | C ₃₆ H ₄₈ Cu ₄ I _{0.14} N _{55.58} |
| Molare Masse [g/mol] | 805.30 | 647.62 | 1531.34 |
| Messtemperatur [K] | 223(2) | 180(2) | 293(2) |
| Kristallsystem | Triklin | Monoklin | Monoklin |
| Raumgruppe | P-1 | P2 ₁ /c | Cc |
| a [Å] | 8.3485(12) | 5.4753(2) | 14.9588(19) |
| b [Å] | 13.119(2) | 14.8046(4) | 29.595(5) |
| c [Å] | 14.969(2) | 15.6201(4) | 13.2017(17) |
| α° | | 79.250(17) | 90 |
| β° | 80.545(16) | | 92.365(3) |
| γ° | | 88.140(18) | 90 |
| Volumen[Å ³] | 1588.9(4) | 1265.08(7) | 5831.0(14) |
| Z | | 2 | 2 |
| ρ [g/cm ³] | | 1.683 | 1.700 |
| μ [mm ⁻¹] | | 2.051 | 1.737 |
| F(000) | 818.0 | 656.0 | 3106.0 |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Gemessene Reflexe | | 11006 | 11703 |
| Unabhängige Reflexe | 5805 | 3064 | 6575 |
| Verfeinerte Parameter | 5805/0/424 | 3064/0/182 | 6575/68/884 |
| GooF | 0.895 | | 1.059 |
| wR ₂ | R ₁ = 0.0581, wR ₂ = 0.1313 | R ₁ = 0.0304, wR ₂ = 0.0638 | R ₁ = 0.0539, wR ₂ = 0.1157 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.1080, wR ₂ = 0.1495 | R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0667 | R ₁ = 0.0859, wR ₂ = 0.1274 |
| Min/max | 0.96/-0.91 | 0.30/-0.30 | 0.34/-0.63 |
| Restelektronendichte | | | |

Tabelle 9-14 Kristallographische Daten von **14**, **15** und **16**

| | 14 | 15 | 16 |
|----------------------------|---|---|--|
| Summenformel | C ₂₂ H ₃₂ Co ₂ N ₃₀ | C ₆₈ H ₁₅₈ Cl ₂ Fe ₃ Gd ₂ N ₅₀ O _{9.5} | C ₅₆ H ₁₂₄ Dy ₂ Mn ₄ N ₄₂ O ₁₂ |
| Molare Masse [g/mol] | 834.63 | 2381.39 | 2122.73 |
| Messtemperatur [K] | 150(2) | 150(2) | 150(2) |
| Kristallsystem | Monoklin | Triklin | Monoklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | P-1 | P2 ₁ /c |
| a [Å] | 9.969(3) | 16.989(2) | 17.178(4) |
| b [Å] | 18.570(5) | 17.111(2) | 15.074(4) |
| c [Å] | 10.566(3) | 22.479(3) | 17.795(4) |
| α° | | 90 | 90.00 |
| β° | 116.620(18) | 80.570(2) | 93.283(4) |
| γ° | | 90 | 90.00 |
| Volumen[Å ³] | 1748.7(9) | 5445.3(13) | 4600.3(18) |
| Z | | 2 | 2 |
| ρ [g/cm ³] | | 1.585 | 1.452 |
| μ [mm ⁻¹] | | 1.016 | 2.319 |
| F(000) | 856.0 | 2464.0 | 2164.0 |
| Strahlung | MoKα | synchrotron (λ = 0.80000) | synchrotron (λ = 0.80000) |
| Gemessene Reflexe | | 8949 | 104822 |
| Unabhängige Reflexe | 2151 | 23854 | 9745 |
| Verfeinerte Parameter | 2151/147/250 | 23854/17/1225 | 9745/2/528 |
| GooF | 1.010 | | 1.055 |
| wR ₂ | R ₁ = 0.0954, wR ₂ = 0.2190 | R ₁ = 0.0291, wR ₂ = 0.0737 | R ₁ = 0.0705, wR ₂ = 0.1755 |
| R ₁ [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.1696, wR ₂ = 0.2503 | R ₁ = 0.0345, wR ₂ = 0.0757 | R ₁ = 0.0808, wR ₂ = 0.1806 |
| Min/max | | | |
| Restelektronendichte | 0.51/-1.13 | 1.47/-1.16 | 2.47/-1.48 |

Tabelle 9-15 Kristallographische Daten von **17**, **18** und **19**

| | 17 | 18 | 19 |
|-------------------------------------|---|---|---|
| Summenformel | $C_{47}H_{103}Fe_4N_{25}O_{22}Y_2$ | $C_{45.4}H_{100.12}Fe_4Gd_2N_{25.96}O_{21.36}$ | $C_{47}H_{103}Fe_4N_{25}O_{22}Tb_2$ |
| Molare Masse [g/mol] | 1771.76 | 1889.53 | 1911.78 |
| Messtemperatur [K] | 150(2) | 150(2) | 100(2) |
| Kristallsystem | Monoklin | Monoklin | Monoklin |
| Raumgruppe | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ | $P2_1/n$ |
| a [Å] | 10.2598(10) | 10.2661(8) | 10.2469(7) |
| b [Å] | 17.091(3) | 17.1652(12) | 17.1602(13) |
| c [Å] | 22.703(2) | 22.8568(19) | 22.6606(17) |
| α° | | 90 | 90 |
| β° | 100.993(8) | 100.929(7) | 100.924(1) |
| γ° | | 90 | 90 |
| Volumen[Å ³] | 3907.9(9) | 3954.8(5) | 3912.4(5) |
| Z | | 2 | 2 |
| ρ [g/cm ³] | | 1.506 | 1.587 |
| μ [mm ⁻¹] | | 2.271 | 2.445 |
| F(000) | 1836.0 | 1914.0 | 1940.0 |
| Strahlung | MoK α | MoK α | MoK α |
| Gemessene Reflexe | | 30520 | 42650 |
| Unabhängige Reflexe | 5084 | 7511 | 7628 |
| Verfeinerte Parameter | 5084/61/418 | 7511/51/442 | 7628/61/434 |
| GooF | 1.001 | | 0.986 |
| wR ₂ | R ₁ = 0.0700, wR ₂ = 0.1632 | R ₁ = 0.0594, wR ₂ = 0.1403 | R ₁ = 0.0634, wR ₂ = 0.1528 |
| R ₁ [I > 2 σ (I)] | R ₁ = 0.1004, wR ₂ = 0.1761 | R ₁ = 0.0916, wR ₂ = 0.1537 | R ₁ = 0.0666, wR ₂ = 0.1546 |
| Min/max | | | |
| Restelektronendichte | 1.02/-0.69 | 0.88/-2.00 | 2.39/-1.16 |

Tabelle 9-16 Kristallographische Daten von **20**, **21** und **27**

| | 20 | 21 | 27 |
|--------------------------|--|--|--|
| Summenformel | C ₄₇ H ₁₀₃ Dy ₂ Fe ₄ N ₂₅ O ₂₂ | C ₄₇ H ₁₀₃ Fe ₄ Ho ₂ N ₂₅ O ₂₂ | C ₅₂ H ₉₆ Dy ₂ Fe ₄ N ₆ O ₂₆ |
| Molare Masse [g/mol] | 1918.94 | 1923.80 | 1769.74 |
| Messtemperatur [K] | 150(2) | 150(2) | 150(2) |
| Kristallsystem | Monoklin | Monoklin | Monoklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | P2 ₁ /n | C2/c |
| a [Å] | 10.2615(8) | 10.2509(8) | 29.675(3) |
| b [Å] | 17.3606(14) | 17.3887(11) | 11.1402(13) |
| c [Å] | 22.6506(17) | 22.622(2) | 23.874(2) |
| α° | | 90 | 90 |
| β° | 100.959(1) | 101.053(7) | 119.886(6) |
| γ° | | 90 | 90 |
| Volumen[Å ³] | 3961.5(5) | 3957.6(6) | 6842.8(12) |
| Z | | 2 | 2 |
| ρ [g/cm ³] | | 1.609 | 1.614 |
| μ [mm ⁻¹] | | 2.654 | 2.768 |
| F(000) | 1944.0 | 1948.0 | 3576.0 |
| Strahlung | MoKα | MoKα | MoKα |
| Gemessene Reflexe | | 20033 | 37167 |
| Unabhängige Reflexe | 7585 | 7799 | 6954 |
| Verfeinerte Parameter | 7585/61/418 | 7799/36/422 | 6954/70/481 |
| GooF | 1.025 | | 0.954 |
| wR ₂ | R ₁ = 0.0503, wR ₂ = 0.1290 | R ₁ = 0.0703, wR ₂ = 0.1740 | R ₁ = 0.0511, wR ₂ = 0.1152 |
| R ₁ [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0831, wR ₂ = 0.1453 | R ₁ = 0.0909, wR ₂ = 0.1854 | R ₁ = 0.0787, wR ₂ = 0.1215 |
| Min/max | | | |
| Restelektronendichte | 2.13/-0.89 | 1.12/-3.03 | 1.05/-2.32 |

Tabelle 9-17 Kristallographische Daten von **26** und **30**

| | 26 | 30 |
|--------------------------|--|---|
| Summenformel | C ₅₂ H ₉₂ Fe ₄ N ₆ O ₂₆ Tb ₂ | C ₅₂ H ₉₂ Dy _{0.42} Fe ₄ N ₆ O ₂₆ Y _{1.58} |
| Molare Masse [g/mol] | 1758.55 | 1649.62 |
| Messtemperatur [K] | 100(2) | 150(2) |
| Kristallsystem | Monoklin | Monoklin |
| Raumgruppe | C2/c | C2/c |
| a [Å] | 29.575(2) | 29.662(3) |
| b [Å] | 11.1444(8) | 11.0710(9) |
| c [Å] | 23.8299(16) | 23.831(2) |
| α° | | 90 |
| β° | 119.748(1) | 120.043(7) |
| γ° | | 90 |
| Volumen[Å ³] | 6819.2(8) | 6774.5(11) |
| Z | | 4 |
| ρ [g/cm ³] | | 1.713 |
| μ [mm ⁻¹] | | 2.955 |
| F(000) | 3552.0 | 3390.0 |
| Strahlung | MoKα | MoKα |
| Gemessene Reflexe | | 43270 |
| Unabhängige Reflexe | 7896 | 7770 |
| Verfeinerte Parameter | 7896/27/481 | 7770/15/406 |
| Goof | 1.103 | 0.923 |
| wR ₂ | R ₁ = 0.0266, wR ₂ = 0.0625 | R ₁ = 0.0570, wR ₂ = 0.1278 |
| R ₁ [>2σ(I)] | R ₁ = 0.0289, wR ₂ = 0.0637 | R ₁ = 0.0908, wR ₂ = 0.1388 |
| Min/max | 1.00/-0.55 | 0.92/-2.06 |
| Restelektronendichte | | |

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 Spinsystem mit Anisotropie entlang der Magnetfeldachse a) ohne Feld sind beide Potentialmulden gleich besetzt. b) Beim Anlegen eines Magnetfeldes ist nur die Potentialmulde mit $MS = -S$ besetzt. c) Nach Ausschalten des Magnetfeldes kehrt das System stufenweise in die Ausgangslage zurück.¹⁴**Fehler! Textmarke nicht definiert.**

Abbildung 2-2 Die magnetische Relaxation kann durch Tunneln zwischen thermisch aktivierten Zuständen erfolgen.¹⁴ 4

Abbildung 2-3 Hystereseschleife von $Mn_{12}A$: Ohne äußeres Magnetfeld (vgl.: Abb.2.4a) B: Magnetisierung erreicht ihr Maximum (vgl. Abb. 2.4b) C: Abschalten des äußeren Magnetfeldes (vgl. Abb. 2.4c) D: Stufen innerhalb der Hystereseschleife durch Quantentunneln (vgl. Abb. 2.6).^{3,5,16} 5

Abbildung 2-4 Entwicklung der Spinerwartungswerte bei angelegtem Magnetfeld in z- (oben) und x- (unten) Richtung für ein Spinsystem mit $S=5/2$, $D=-5$ und $D/E=0.01$. Man sieht, dass die Zeeman Aufspaltung in x-Richtung erst ab ca. 2T einen Effekt hat.¹⁷...

Abbildung 2-5 Elektronische Wechselwirkung bei Lanthaniden (hier: Tb^{3+}) und ihre typische Größenordnung.²⁰ 8

Abbildung 2-6 Links oben: Struktur der $Tb(pc)_2$ Doppeldeckers, rechts oben: Struktur der freien Elektronendichten von Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} und Yb^{3+} . Links unten: Mechanismus des Spinblocking für oblate und prolate Lanthanide. Das Oblate Ion muss zur Reorientierung der Magnetisierung durch den energetisch ungünstigen axialen Übergangszustand. Rechts unten: Prolate Lanthanidionen passieren den energetisch ungünstigen äquatorialen Übergangszustand.²¹ 9

Abbildung 2-7 Wechselwirkung zwischen zwei Spinzentren. Der Energieunterschied zwischen Singulett und Triplettzustand entspricht J .¹⁹ 10

Abbildung 2-8 σ - Überlappung führt zu stark Antiferromagnetischer Wechselwirkung, π - Überlappung führt zu schwach antiferromagnetischen Wechselwirkungen und orthogonale Orbitale (keine Überlappung) führt zu ferromagnetischen Wechselwirkungen.¹⁹ 12

Abbildung 2-9 Orbitaldiagramm eines Triplettzustands im Hund-Mulliken Modell.¹⁹. 13

Abbildung 2-10 Wechselwirkung zweier NMOs nach dem Kahn-Briant-Modell.¹⁹ 14

Abbildung 2-11 Cu – O - Cu Winkel vs Kopplungskonstante J ergibt eine lineare Abhängigkeit.²⁶ 15

| | |
|--|----|
| Abbildung 4-1 Schematische Darstellung dreier verschiedener Möglichkeiten, axiale Elektronendichten an Dy ³⁺ Verbindungen umzusetzen. Links: Theoretisches linear koordinierter Dy-Amidkomplex. ^{36,37} Mitte: Schematische Koordinationsumgebung des Dy ³⁺ Ions aus ⁸ . Rechts: Schematische Darstellung einer axialen Ligandenfeldumgebung. X entspricht dabei Anionischen Liganden, Z sind neutrale Donoratome..... | 20 |
| Abbildung 4-2 Kristallstruktur von 1 und 2 . Die gewünschte Struktur entsteht nicht. | 21 |
| Abbildung 4-3 Links: Kristallstruktur von 5 . Anionen sowie Lösemittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Rechts: Koordinationspolyeder des Dy ³⁺ Ions aus verschiedenen Perspektiven..... | 23 |
| Abbildung 4-4 Links: Kristallstruktur von 4 . Anionen sowie Lösemittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Rechts: Koordinationspolyeder des Dy ³⁺ Ions aus verschiedenen Perspektiven. CIF File entnommen aus ⁴⁹ | 24 |
| Abbildung 4-5 Links: Kristallstruktur von 6 . Anionen sowie Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Rechts: Koordinationspolyeder des Dy ³⁺ Ions aus verschiedenen Perspektiven..... | 25 |
| Abbildung 4-6 Ladungsverteilung in rot der Verbindungen 4 (Links), 5 (Mitte) und 6 (Rechts) an Hand des VB Modells zur Berechnung mit Magellan | 27 |
| Abbildung 4-7 Kristallstruktur von 4 mit Anisotropieachse in grün | 28 |
| Abbildung 4-8 Kristallstruktur von 5 mit Anisotropieachse in grün | 29 |
| Abbildung 4-9 Kristallstruktur von 6 mit Anisotropieachse in grün | 30 |
| Abbildung 4-10 Oben links: χT vs T bei einem äußeren Feld von 0,1 T von 4 , 5 und 6 . Oben rechts: M vs H bei 2 K von 4 , 5 und 6 . Unten links: M vs H bei 2, 3 und 5 K von 4 . Unten rechts: M vs H bei 2, 3 und 5 K von 6 | 31 |
| Abbildung 4-11 Out-of-phase Suszeptibilität von 4 , 5 und 6 bei den angegebenen DC Magnetfeldern und einem Wechselfeld von 3 Oe | 32 |
| Abbildung 4-12 Cole-Cole Diagramme von 4 , 5 und 6 mit Anpassung für ein (4 und 5) und zwei 6 Relaxationsprozesse | 34 |
| Abbildung 4-13 α vs T von Verbindung 4-6 . Bei 6 sind beide Relaxationsprozesse in schwarz und rot aufgetragen. | 35 |
| Abbildung 4-14 Arrhenius Diagramm von 4 , 5 und 6 mit Anpassung für den Hochtemperaturbereich. | 36 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 4-15 Schematische Darstellung der verschiedenen Spin-Gitter Relaxationsmechanismen. Blaue Linien entsprechen magnetischen Energieniveaus im Molekül und rote Linien entsprechen Energieniveaus im Kristallgitter. Gestrichelte Linien stehen für virtuelle Energieniveaus | 37 |
| Abbildung 4-16 Relaxationsraten von 4-6 in Abhängigkeit der Temperatur. Die rote Linie entspricht der Anpassung mit den Werten aus Tabelle 4-3..... | 39 |
| Abbildung 4-17 Schematische Darstellung der Relaxation von 6 mit den verschiedenen involvierten Prozessen..... | 43 |
| Abbildung 5-1 Spinverteilung in end on (links) und end to end (rechts) verbrückenden Azidometallaten ^{67,68} | 45 |
| Abbildung 5-2 Kernstrukturen von 7 (links), 8 (mitte) und 9 (rechts)..... | 46 |
| Abbildung 5-3 Struktur des $\text{Cu}_4(\text{N}_3)_{10}^{2-}$ Anions aus 10 | 49 |
| Abbildung 5-4 Packung von 10 . Links: Packung entlang der a Achse. Rechts: Packung entlang der b-Achse | 50 |
| Abbildung 5-5 Struktur des $[\text{Cu}_3(\text{N}_3)_8]^{2-}$ Anions von 11 | 51 |
| Abbildung 5-6 Packung von 11 . Links: Packung entlang der a Achse. Rechts: Packung entlang der b-Achse | 52 |
| Abbildung 5-7 Struktur des $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$ Anions von 12 | 53 |
| Abbildung 5-8 Packung von 12 . Links: Packung entlang der a Achse. Rechts: Packung entlang der b-Achse | 54 |
| Abbildung 5-9 links: χT vs T von 12 bei einem angelegten Magnetfeld von 0,1 T. rechts: M vs H bei 2, 3 und 5 K | 55 |
| Abbildung 5-10 Mechanismus bei der Bildung von 14 | 57 |
| Abbildung 5-11 Oben: Kernstruktur des Azidocuprat Anions von 13 und eines Azacyanine Kations. Unten links: Asymmetrische Einheit von 13 . Unten rechts: Elementarzelle von 14 in a Richtung | 58 |
| Abbildung 5-12 Kristallstruktur von 14 | 60 |
| Abbildung 6-1 a) Kristallstruktur des $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$. H Atome wurden zur besseren Übersicht ausgelassen. Die gestrichelten Linien entsprechen den magnetischen Hauptachsen der Dy^{III} Ionen. Die Pfeile geben die Richtung der lokalen magnetischen Momente im Grundzustand wieder. b) Austausch Spektrum von $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$. c) Plot der Magnetisierung (M) vs Magnetfeld (H) bei den angegebenen Temperaturen. Entnommen aus ⁶⁶ | 63 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 6-2 Kristallstruktur von 15 . Links: Verdeutlichung der Propellerstruktur. Rechts: Kernstruktur bei der zur besseren Sichtbarkeit alle Kohlenstoffatome entfernt wurden. Gestrichelte Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar. | 65 |
| Abbildung 6-3 Abbildung der vollen Elementarzelle von 15 | 67 |
| Abbildung 6-4 χT vs T von 15 bei einem angelegten Magnetfeld von 0,1 T. Die durchgezogene Linie entspricht dem Fit. | 69 |
| Abbildung 6-5 Spinmodell zum Fit von 15 | 70 |
| Abbildung 6-6 Magnetisierung vs Feldstärke bei 2, 3 und 5 K von 15 . Die durchgezogene Linie | 70 |
| Abbildung 6-7 a) Struktur des $[\text{Mn}_4\text{Dy}_2(\text{teaH}_2)_4(\text{N}_3)_{12}]^-$ Anions. b) Kernstruktur des Anions. Kohlenstoff und Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. c) Elementarzelle von 2 mit Kationen Blickrichtung entlang a. | 72 |
| Abbildung 6-8 Links: χT vs T von 16 bei einem angelegten Feld von 0,1 T. Rechts: Magnetisierung vs Feldstärke bei 2, 3 und 5 K..... | 75 |
| Abbildung 6-9 Links: Frequenz vs out-of-phase Suszeptibilität von 16 . Rechts: Arrheniusplot von 16 . Man beachte den zweiten Anstieg bei niedrigen Temperaturen | 76 |
| Abbildung 6-10 Cole-Cole Plot von 16 zwischen 1,8 und 2,8 K..... | 76 |
| Abbildung 6-11 a) Struktur von $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{Htea})_4(\text{piv})_3(\text{N}_3)_7]$. Wasserstoffe, die nicht an Sauerstoffe gebunden sind, sowie Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. b und c) Kernstruktur von 6 aus verschiedenen Richtungen zur Verdeutlichung des planaren Charakters..... | 79 |
| Abbildung 6-12 links: χT vs T von 3 mit einem angelegten Magnetfeld von 0,1 und 1 T. rechts: Magnetisierung in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke bei 2, 3 und 5 K. Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung durch einen Spinhamiltonian..... | 82 |
| Abbildung 6-13 Spinmodell von 17 | 83 |
| Abbildung 6-14 links: χT vs T von 18 mit einem angelegten Magnetfeld von 0,1 und 1 T. rechts: Magnetisierung in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke bei 2, 3 und 5 K. Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung durch einen Spinhamiltonian..... | 84 |
| Abbildung 6-15 Spinmodell von 18 | 85 |
| Abbildung 6-16 χT vs T von 18 , 19 , 20 und 21 | 85 |
| Abbildung 6-17 EPR Spektren von 17 (links) und 18 (rechts) bei verschiedenen Temperaturen (oben) und verschiedenen Frequenzen (mitte). Die Spektren bei verschiedenen Frequenzen wurden vertikal verschoben um einen besseren Überblick | |

| | |
|---|-----|
| zu gewährleisten. Rechtecke entsprechen dem Resonanz-Magnetfeld (unten). Die rote Linie gehört zu einer linearen Extrapolation zur Nullfeldaufspaltung. | 87 |
| Abbildung 6-18 EPR Spektren von 19 (links), 20 (mitte) und 21 (rechts) bei verschiedenen Temperaturen (oben) und verschiedenen Frequenzen (mitte). Die Spektren bei verschiedenen Frequenzen wurden vertikal verschoben um einen besseren Überblick zu gewährleisten. Rechtecke entsprechen dem Resonanz-Magnetfeld (unten). Die rote Linie gehört zu einer linearen Extrapolation zur Nullfeldaufspaltung. | 88 |
| Abbildung 6-19 a, b und c Temperatur vs out-of-phase Suszeptibilität von 19 , 20 und 21 . d: Arrheniusplot von 19 , 20 und 21 | 92 |
| Abbildung 6-20 Die Mößbauer Spektren von 3-7 bei 3 K (links) und bei 3 K in einem externen Magnetfeld bei 4 T (rechts)..... | 93 |
| Abbildung 6-21 Mößbauerspektrum bei 3 K und unterschiedlich starken Magnetfeldern von 18 Fe ₄ Gd ₂ | 94 |
| Abbildung 6-22 Vergleich der Stärke der Ln-3d Wechselwirkung in Abhängigkeit der Ordnungszahl des Lanthanids. Links: Trend aus ¹¹⁹ , Mitte: ¹¹⁸ , Rechts: Aktuelle Arbeit | 96 |
| Abbildung 6-23 links) Struktur von [Fe ₄ Ln ₂ O ₂ (piv) ₆ (NO ₃) ₂ (EtOH) ₂ (pdea) ₄]. Wasserstoffe, die nicht an Sauerstoffe gebunden sind, sowie Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht ausgeblendet. Rechts) Kernstruktur von 8 aus verschiedenen Richtungen zur Verdeutlichung des planaren Charakters | 98 |
| Abbildung 6-24 χT vs T von 24-29 (links) und 23 (rechts) bei einem externen Magnetfeld von 0,1 T..... | 101 |
| Abbildung 6-25 Magnetisierung vs externes Magnetfeld bei 2 K von 24-29 (links) und die Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds bei 2, 3 und 5 K von 23 | 103 |
| Abbildung 6-26 Magnetisierung in Abhängigkeit des externen Magnetfelds von 24-29 bei 2, 3 und 5 K | 104 |
| Abbildung 6-27 Erste Ableitung der Magnetisierung gegen das Magnetfeld von 26 , 27 , 28 und 29 | 105 |
| Abbildung 6-28 Wechselfeld Suszeptibilität in Abhängigkeit der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen von Fe ₄ Dy ₂) (27) (links) und in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern..... | 106 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 6-29 Wechselfeld Suszeptibilität in Abhängigkeit der Frequenz bei verschiedenen Magnetfeldstärken von Fe_4Tb_2 (26) (links) und Wechselfeld Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur von (26) bei 1000 Hz (rechts) | 106 |
| Abbildung 6-30 Wechselfeld Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen angelegten Magnetfeldern. In rot ist der Verlauf der Maxima bei unterschiedlichen Temperaturen für unterschiedliche Relaxationsmechanismen skizziert..... | 107 |
| Abbildung 6-31 Arrhenius Diagramme von 27 (Fe_4Dy_2) bei verschiedenen Magnetfeldstärken | 108 |
| Abbildung 6-32 Arrhenius Diagramme von 27 zusammengefasst bei verschiedenen Magnetfeldstärken | 109 |
| Abbildung 6-33 Cole-Cole Diagramme von 27 bei verschiedenen Magnetfeldern. Die durchgezogenen Linien entsprechen einer Anpassung mit der Formel aus Kapitel 4.2.1 | 110 |
| Abbildung 6-34 Die Cole-Cole isotherme bei 2 K und verschieden starken Magnetfeldern von 27 | 111 |
| Abbildung 6-35 Verlauf von α (blau) und der Differenz aus der Relaxationszeit aus dem Cole-Cole Diagramm und der direkt aus dem Wechselfeld Suszeptibilität bestimmten (rot) gegen die Temperatur und bei verschieden starken Magnetfeldern | 112 |
| Abbildung 6-36 Mößbauer Spektrum von 27 bei verschiedenen Temperaturen (rechts) und bei verschiedenen Magnetfeldern (links) | 114 |
| Abbildung 6-37 Mößbauer Spektrum von 26 bei 3 K und verschiedenen Magnetfeldern | 115 |
| Abbildung 6-38 Schematische Darstellung des möglichen Grundzustands (links) und des angeregt Zustands (rechts), der mittels Magnetfeld und Erhöhung der Temperatur besetzt wird. | 118 |

11 Literaturverzeichnis

- (1) Walter, M. D.; Weber, F.; Wolmershäuser, G.; Sitzmann, H. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 1903–1905.
- (2) Moore, G. E. *Electronics* **1965**, *38*, 114–117.
- (3) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. a. *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- (4) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; 1st ed.; John Wiley & Sons: Cambridge, 1993.
- (5) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873–5874.
- (6) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-Y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- (7) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 538–542.
- (8) Liu, J.-L.; Wu, J.-Y.; Chen, Y.-C.; Mereacre, V.; Powell, A. K.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Chen, X.-M.; Tong, M.-L. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13180–13184.
- (9) Le Roy, J. J.; Ungur, L.; Korobkov, I.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8003–8010.
- (10) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J.-P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502–506.
- (11) Vincent, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W.; Balestro, F. *Nature* **2012**, *488*, 357–360.
- (12) Thiele, S.; Balestro, F.; Ballou, R.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Science* **2014**, *344*, 1135–1138.
- (13) Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410*, 789–793.
- (14) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297.
- (15) Liddle, S. T.; van Slageren, J. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6655–6669.
- (16) Sessoli, R.; Tsai, H.-L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1816.
- (17) Bill, E. Spin Hamiltonian Formalism, 2015, Methods in Molecular Energy and Research.
- (18) Glaser, T. Introduction to Magnetochemistry, 2015, Methods in Molecular Energy and Research.
- (19) Launay, J. P.; Verdaguer, M. *Electrons in Molecules - From Basic Principles to Molecular Electronics*; 1st ed.; Oxford University Press: Oxford, 2014.
- (20) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085.
- (21) Lueken, H. *Magnetochemie*; 1st ed.; B.G. Teubner: Leipzig, 1999.

- (22) Kanamori, J. *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*, 87–98.
- (23) Goodenough, J. B. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *6*, 287–297.
- (24) Goodenough, J. B. *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 564–573.
- (25) Crawford, V. H.; Richardson, H. W.; Wasson, J. R.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107–2110.
- (26) Walsh, J. P. S.; Sproules, S.; Chilton, N. F.; Barra, A.-L.; Timco, G. A.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8464–8472.
- (27) Baldov, J. J.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Pali, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12565–12574.
- (28) Jiang, S. Da; Wang, B. W.; Sun, H. L.; Wang, Z. M.; Gao, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730–4733.
- (29) Brown, A. J.; Pinkowicz, D.; Saber, M. R.; Dunbar, K. R. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5962–5966.
- (30) Aldamen, M. A.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Martí-Gastaldo, C.; Gaita-Ariño, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874–8875.
- (31) Aldamen, M. a.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Martí-Gastaldo, C.; Luis, F.; Montero, O. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3467–3479.
- (32) Car, P.-E.; Perfetti, M.; Mannini, M.; Favre, A.; Caneschi, A.; Sessoli, R. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3751–3753.
- (33) Cucinotta, G.; Perfetti, M.; Luzon, J.; Etienne, M.; Car, P. E.; Caneschi, A.; Calvez, G.; Bernot, K.; Sessoli, R. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 1606–1610.
- (34) Liu, J.-L.; Chen, Y.-C.; Zheng, Y.-Z.; Lin, W.-Q.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Tong, M.-L. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3310–3316.
- (35) Chilton, N. F. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2097–2099.
- (36) Chilton, N. F.; Goodwin, C. A. P.; Mills, D. P.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 101–103.
- (37) Rogers, R. D.; Rollins, A. N.; Etzenhouser, D.; Voss, E. J.; Bauer, C. B. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3451–3462.
- (38) Backer-Dirks, J.; James, C. E.; Galas, A. M. R.; Ghotra, J. S.; Gray, C. J.; Hart, A. F.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2191–2198.
- (39) Smith, P. H.; Brainard, J. R.; Morris, D. E.; Jarvinen, G. D.; Ryan, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7437–7443.
- (40) Bligh, Annie, S., W.; Choi, N.; Cummins, Jon, W.; Evagorou, Evagoras, G.; Kelly, D. J.; McPartin, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3369–3376.
- (41) Lisowski, J.; Mazurek, J. *Polyhedron* **2002**, *21*, 811–816.
- (42) Lisowski, J.; Starynowicz, P. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 593–597.
- (43) Gregoliński, J.; Kochel, A.; Lisowski, J. *Polyhedron* **2006**, *25*, 2745–2754.

- (44) Backer-Dirks, J. D. J.; Gray, C. J.; Hart, F. a; Hursthouse, M. B.; Schoop, B. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 774–775.
- (45) Bligh, S.; Choi, N.; Gerald, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4119–4125.
- (46) De Cola, L.; Smailes, D. L.; Vallarino, L. M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1729–1732.
- (47) Gregolinski, J.; Lisowski, J.; Lis, T. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3161–3166.
- (48) Lisowski, J.; Starynowicz, P. *Polyhedron* **2000**, *19*, 465–469.
- (49) Chilton, N. F.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Soncini, A. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–7.
- (50) Guo, Y.-N.; Xu, G.-F.; Guo, Y.; Tang, J. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9953–9963.
- (51) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341–351.
- (52) Grahl, M.; Kötzler, J.; Seßler, I. *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *90–91*, 187–188.
- (53) Xiong, G.; Qin, X.-Y.; Shi, P.-F.; Hou, Y.-L.; Cui, J.-Z.; Zhao, B. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4255–4257.
- (54) Ungur, L.; Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Chibotaru, L. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4413–4417.
- (55) Le Roy, J. J.; Gorelsky, S. I.; Korobkov, I.; Murugesu, M. *Organometallics* **2015**, *34*, 1415–1418.
- (56) Li, Q.-W.; Liu, J.-L.; Jia, J.-H.; Chen, Y.-C.; Liu, J.; Wang, L.-F.; Tong, M.-L. *Chem. Commun.* **2015**, *4*, 5–8.
- (57) Gregson, M.; Chilton, N. F.; Ariciu, A.-M.; Tuna, F.; Crowe, I.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Liddle, S. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 155–165.
- (58) Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Kim, J. E.; Schelter, E. J.; Murugesu, M. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2737–2740.
- (59) Zhang, P.; Zhang, L.; Wang, C.; Xue, S.; Lin, S. Y.; Tang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4484–4487.
- (60) Habib, F.; Brunet, G.; Vieru, V.; Korobkov, I.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13242–13245.
- (61) Ungur, L.; Chibotaru, L. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20086–20090.
- (62) Yamashita, A.; Watanabe, A.; Akine, S.; Nabeshima, T.; Nakano, M.; Yamamura, T.; Kajiwara, T. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 4016–4019.
- (63) Blagg, R. J.; Ungur, L.; Tuna, F.; Speak, J.; Comar, P.; Collison, D.; Wernsdorfer, W.; McInnes, E. J. L.; Chibotaru, L. F.; Winpenny, R. E. P. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 673–678.
- (64) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236–14239.
- (65) Langley, S. K.; Wielechowski, D. P.; Vieru, V.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Abrahams, B. F.; Chibotaru, L. F.; Murray, K. S. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12236–12241.

- (66) Charlot, M.-F.; Kahn, O.; Chaillet, M.; Larrieu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574–2581.
- (67) Aebbersold, M. A.; Plantevin, O.; Pardi, L.; Kahn, O.; Bergerat, P.; Seggern, I. Von; Tuczek, F.; Öhrström, L.; Grand, A.; Lelievre-Berna, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5238–5245.
- (68) Fehlhammer, W. P.; Beck, W. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2013**, *639*, 1053–1082.
- (69) Portius, P.; Davis, M. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1011–1025.
- (70) Escuer, A.; Esteban, J.; Perlepes, S. P.; Stamatatos, T. C. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *275*, 87–129.
- (71) Kornath, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40*, 3135–3136.
- (72) Saha, S.; Koner, S.; Tuchagues, J.; Boudalis, A. K.; Okamoto, K.-I.; Banerjee, S.; Mal, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6379–6385.
- (73) Babu, B. K.; Biju, A. R.; Sunkari, S.; Rajasekharan, M. V.; Tuchagues, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 1444–1450.
- (74) Affleck, I.; Kennedy, T.; Lieb, E. H.; Tasaki, H. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 799–802.
- (75) Pollmann, F.; Berg, E.; Turner, A. M.; Oshikawa, M. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 75125.
- (76) Wierschem, K.; Sengupta, P. *Mod. Phys. Lett. B* **2014**, *28*, 1430017.
- (77) Huang, K. S.; Haddadin, M. J.; Olmstead, M. M.; Kurth, M. J. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1310–1315.
- (78) Munavalli, S.; Hsu, F.-L.; Poziomek, E. J. *Heterocycles* **1986**, *24*, 1893–1898.
- (79) Leubner, I. H. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1098–1102.
- (80) Zoltewicz, J. A.; Muiioz, S. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5820–5825.
- (81) Hu, X.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16322–16323.
- (82) Zolnhofer, E. M.; Käß, M.; Khusniyarov, M. M.; Heinemann, F. W.; Maron, L.; Van Gastel, M.; Bill, E.; Meyer, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15072–15078.
- (83) Habib, F.; Lin, P.; Long, J.; Korobkov, I.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8830–8833.
- (84) Chow, C. Y.; Bolvin, H.; Campbell, V. E.; Guillot, R.; Kampf, J. F.; Wernsdorfer, W.; Gendron, F. V.; Autschbach, J.; Pecoraro, V. L.; Mallah, T. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4148–4159.
- (85) Yu, W.-R.; Lee, G.-H.; Yang, E.-C. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3941–3949.
- (86) Liu, K.; Shi, W.; Cheng, P. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 74–122.
- (87) Liu, F.; Zeng, Y.-F.; Jiao, J.; Li, J.-R.; Bu, X.-H.; Ribas, J.; Batten, S. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *45*, 6129–6131.
- (88) Chandrasekhar, V.; Dey, A.; Das, S.; Kundu, S. *Cryst. Eng. Comm* **2014**, *16*,

1304–1310.

- (89) Hu, X.; Zeng, Y.-F.; Chen, Z.; Sanudo, E. C.; Liu, F.-C.; Ribas, J. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 421–426.
- (90) Yang, P.-P.; Wang, X.-L.; Li, L.-C.; Liao, D.-Z. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4155–4161.
- (91) Jiang, X.; Han, S.-D.; Zhao, R.; Xu, J.; Bu, X.-H. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 62319–62324.
- (92) Ako, A. M.; Burged, B.; Lan, Y.; Mereacre, V.; Clerac, R.; Buth, G.; Gomez-Coca, S.; Ruiz, E.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5764–5774.
- (93) Ako, A. M.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chem. Commun.* **2009**, 544–546.
- (94) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369–2387.
- (95) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.
- (96) Liu, J.-L.; Chen, Y.-C.; Guo, F.-S.; Tong, M.-L. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *281*, 26–49.
- (97) Karotsis, G.; Evangelisti, M.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9928–9931.
- (98) Zheng, Y.-Z.; Zhou, G.-J.; Zheng, Z.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1462–1475.
- (99) Li, H.; Shi, W.; Niu, Z.; Zhou, J.-M.; Xiong, G.; Li, L.-L.; Cheng, P. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 468–471.
- (100) Cremades, E.; Gómez-Coca, S.; Aravena, D.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10532–10542.
- (101) Berg, N.; Rajeshkumar, T.; Taylor, S. M.; Brechin, E. K.; Rajaraman, G.; Jones, L. F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5906–5918.
- (102) Pineda, E. M.; Chilton, N. F.; Tuna, F.; Winpenny, R. E. P.; McInnes, E. J. L. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5930–5941.
- (103) Li, M.; Ako, A. M.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Buth, G.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Wang, Z.; Gao, S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3375–3377.
- (104) Liu, J.-L.; Guo, F.-S.; Meng, Z.-S.; Zheng, Y.-Z.; Leng, J.-D.; Tong, M.-L.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Heroux, K. J.; Hendrickson, D. N. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1268–1272.
- (105) Chen, H.; Ma, C.-B.; Hu, M.-Q.; Wen, H.-M.; Chen, C.-N. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16737–16744.
- (106) Majeed, Z.; Mondal, K. C.; Kostakis, G. E.; Lan, Y.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4740–4743.
- (107) Shiga, T.; Onuki, T.; Matsumoto, T.; Nojiri, H.; Newton, G. N.; Hoshino, N.; Oshio, H. *Chem. Commun.* **2009**, 3568–3570.

- (108) Mereacre, V.; Ako, A. M.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14*, 3577–3584.
- (109) Mondal, K. C.; Sundt, A.; Lan, Y.; Kostakis, G. E.; Waldmann, O.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7668–7672.
- (110) Schmidt, S.; Prodius, D.; Novitchi, G.; Mereacre, V.; Kostakis, G. E.; Powell, A. K. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9825–9827.
- (111) Fujiwara, K.; Ishida, T. *Polyhedron* **2011**, *30*, 3073–3078.
- (112) Okazawa, A.; Shimada, T.; Kojima, N.; Yoshii, S.; Nojiri, H.; Ishida, T. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13351–13355.
- (113) Okazawa, A.; Nogami, T.; Nojiri, H.; Ishida, T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3110–3119.
- (114) Mereacre, V.; Klöwer, F.; Lan, Y.; Clérac, R.; Wolny, J. A.; Schünemann, V.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 807–814.
- (115) Rinck, J.; Novitchi, G.; Van den Heuvel, W.; Ungur, L.; Lan, Y.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Chibotaru, L. F.; Powell, A. K. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7746–7750.
- (116) Andruh, M.; Ramade, I.; Coddjovi, E.; Guillou, O.; Kahn, O.; Trombe, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1822–1829.
- (117) Ishida, T.; Watanabe, R.; Fujiwara, K.; Okazawa, A.; Kojima, N.; Tanaka, G.; Yoshii, S.; Nojiri, H. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13609–13619.
- (118) Shimada, T.; Okazawa, A.; Norimchi, K.; Yoshii, S.; Nojiri, H.; Ishida, T. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10555–10557.
- (119) Mereacre, V.; Lan, Y.; Clérac, R.; Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Wernsdorfer, W.; Buth, G.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5293–5302.
- (120) Zhao, X.-Q.; Lan, Y.; Zhao, B.; Cheng, P.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4911–4917.
- (121) Zhao, L.; Wu, J.; Ke, H.; Tang, J. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3519–3525.
- (122) Bag, P.; Chakraborty, A.; Rogez, G.; Chandrasekhar, V. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6524–6533.
- (123) Li, M.; Lan, Y.; Ako, A. M.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Buth, G.; Powell, A. K.; Wang, Z.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11587–11594.
- (124) Chandrasekhar, V.; Pandian, B. M.; Vittal, J. J.; Clerac, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1148–1157.
- (125) Chakraborty, A.; Bag, P.; Rivière, E.; Mallah, T.; Chandrasekhar, V. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8921–8932.
- (126) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577–581.
- (127) Abbas, G.; Lan, Y.; Mereacre, V.; Wernsdorfer, W.; Clérac, R.; Buth, G.; Sougrati, M. T.; Grandjean, F.; Long, G. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorg.*

- Chem.* **2009**, *48*, 9345–9355.
- (128) Mereacre, V. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10060–10063.
- (129) Mereacre, V.; Baniodeh, A.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15335–15337.
- (130) Yin, P.; Gao, S.; Zheng, L.-M.; Wang, Z.; Xin, X.-Q. *Chem. Commun.* **2003**, *1*, 1076–1077.
- (131) Mondai, K. C.; Kostakis, G. E.; Lan, Y.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9205–9213.
- (132) Kühne, I. A.; Magnani, N.; Mereacre, V.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1882–1885.
- (133) Mereacre, V.; Prodius, D.; Lan, Y.; Turta, C.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 123–128.
- (134) Baniodeh, A.; Mereacre, V.; Magnani, N.; Lan, Y.; Wolny, J. A.; Schünemann, V.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9666–9668.
- (135) Long, J.; Habib, F.; Lin, P. H.; Korobkov, I.; Enright, G.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5319–5328.
- (136) Ungur, L.; Langley, S. K.; Hooper, T. N.; Moubaraki, B.; Brechin, E. K.; Murray, K. S.; Chibotaru, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18554–18557.
- (137) Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Soncini, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 4126–4129.
- (138) Tang, J.; Hewitt, I.; Madhu, N. T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 1729–1733.
- (139) Xiang, H.; Mereacre, V.; Lan, Y.; Lu, T.-B.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7385–7387.
- (140) *Stoe WinXPow V2.25*; STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 2005.
- (141) Sheldrick, G. M. *SHELXTL 6.12* **2003**, Bruker AXS.
- (142) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. a K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- (143) Brandenburg, K. *Diam. 3.1, Cryst. IMPACT GbR* **2008**, Bonn, Deut.
- (144) Wang, R.; Yuan, L.; Macartney, D. H. *Chem. Commun.* **2006**, 2908.
- (145) Liu, F.; Chen, W.; You, X. *J. Solid State Chem.* **2002**, *169*, 199–207.

12 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dabei gilt ein großer Dank Prof. Dr. Annie K. Powell, die es mir ermöglicht hat, diese Arbeit unter ihrer Betreuung durchzuführen. Danken möchte ich für ihre Unterstützung und das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Dr. Chris Anson danke ich für die Verfeinerungen meiner Strukturen. Danke auch für die vielen Diskussionen und nützlichen Tipps in Bezug auf die Kristallographie. Zudem bedanke ich mich für das finale durchschauen der .cif Dateien und die Gelegenheit an ANKA messen zu dürfen.

Dr. Valeriu Mereacre danke ich sehr für seine Hilfe bei der Messung und Interpretation der Mößbauerspektren und seinen fachlichen Rat, sowohl die chemischen, als auch die physikalischen Aspekte dieses Themas betreffend.

Dr. Changhyun Koo und Prof. Dr. Rüdiger Klingeler vom Kirchhoff-Institut für Physik der Universität Heidelberg danke ich für die Messung und Auswertung der HF-EPR Spektren.

Dr. Krunoslav Prsa und Prof. Dr. Waldmann von der Universität Freiburg für die fachkundige Hilfe bei meinen nie endeten Fragen bezüglich Physik und Gurken.

Danken möchte ich ebenfalls Getraud Amschlinger für ihren Einsatz für den gesamten Arbeitskreis und ihr immer offenes Ohr für alle Sorgen und Belange.

Nadine Zilian, Irina Kühne und Martin Schlageter für die Korrektur der Arbeit.

Dem gesamten Arbeitskreis und besonders Nadine, Irina, Martin, Michi, Karl-Heinz und Paul für die coole Zeit während und nach der Arbeit.

Anschließend möchte ich mich bei Caro und meiner Familie bedanken, die mich immer unterstützt und mich dazu ermutigt haben, meinen eigenen Weg zu gehen. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.