

**Anisotropie und Austauschmechanismen
in ein- und mehrkernigen
cyanoverbrückten Bispidinkomplexen**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

2010

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Stefan Helmle
aus Heidelberg

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

2010

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Stefan Helmle
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2010

**Anisotropie und Austauschmechanismen
in ein- und mehrkernigen
cyanoverbrückten Bispidinkomplexen**

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2007 bis Oktober 2010 unter der Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

Auszüge dieser Arbeit werden in „Inorganic Chemistry“ veröffentlicht.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Heidelberg im Oktober 2010

Für meine Familie

Danksagung

An diese Stelle möchte ich allen Danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Peter Comba für die interessante Themenstellung, die fachliche und menschliche Betreuung, die gewährten Freiheiten in der Bearbeitung dieses Themas und einer außerordentlich angenehmen Arbeitsatmosphäre

Prof. Dr. Mihail Atanasov für die fruchtbaren Diskussionen, Anregungen und unerlässliche Hilfe

Prof. Dr. Graeme Hanson for his help regarding the simulations of the EPR-spectra

Dr. Euan Brechin, Dr. Alessandro Prescimone and the rest of the group for their friendly admission in their group during the stay in Edinburgh

Marlies von Schoenebeck-Schilli und Karin Stelzer für die Hilfe bei allen Verwaltungsangelegenheiten und der Einführung in die Geheimnisse von EndNote

Dr. Marion Kerscher für ihre Geduld bei Diskussionen, auch wenn wir mal wieder aneinander vorbeigeredet haben, der Hilfe im Laboralltag und für die tolle Zeit

Dr. Bodo Martin für die geduldige Hilfe bei Computerfragen und den äußerst interessanten Erörterungen beim Morgenkaffee

Christoph Busche für die Hilfsbereitschaft, Freundschaft, Korrekturlesen der Arbeit und einer schönen Zeit sowohl im Labor als auch in Edinburgh

Phillip Butzug, Christina Haaf und Maik Jakob für die Hilfsbereitschaft eines manchmal nervigen Laborkollegen, Freundschaft und dem einen oder anderen gemeinsamen Whisky Tasting

Sascha Hausberg und Steffen Wunderlich für die Freundschaft, der Durchführung und Hilfe bei DFT-Rechnungen und der stoischen Ruhe beim Lösen von Computerproblemen

Thomas Zessin für die Hilfsbereitschaft beim Strukturlösen

Dem gesamten AK Comba und AK Linti für die tolle Zeit und der hervorragenden Arbeitsatmosphäre

Meinen Forschungspraktikanten Michael Haberberger und Marcel Wieteck für ihren Einsatz

Meiner Familie für die Unterstützung, insbesondere auch meiner Lieblingsschwägerin Ute Helmle fürs sprachliche Glätten meiner Arbeit. Ohne euch wäre all das nicht möglich gewesen

Zuletzt danke ich ganz besonders meiner Freundin Cornelia Scheibe für die Geduld und die Unterstützung während der Promotionszeit und dem unerschütterlichen Glauben an mich.

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Liganden	XV
Abstract	XVII
Kurzfassung	XIX
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Mononukleare Bispidinkomplexe	5
2.1 Theorie	5
2.2 Kenntnisstand	11
2.3 d^3 -Konfiguration - $[\text{Cr}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Br}_2$	14
2.4 d^5 -Konfiguration - $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$	16
2.5 d^6 -Konfiguration - Bispidinkomplexe von Eisen	19
2.5.1 Darstellung und Strukturdiskussion	19
2.5.2 Spektroskopische und magnetische Eigenschaften	22
2.6 d^8 -Konfiguration - Bispidinkomplexe von Nickel	28
2.6.1 Darstellung und Strukturdiskussion	28
2.6.2 UV/Vis-Spektren	31
2.6.3 Magnetische Eigenschaften	32
2.6.4 Qualitative Korrelation zwischen Ligandenfeld und Nullfeldaufspaltung	35
2.7 Schlussfolgerung	36
3 Homodinukleare Bispidinkomplexe	39
3.1 Theorie	39
3.2 Kenntnisstand	43
3.3 Darstellung und Strukturdiskussion	45
3.4 IR- und UV/Vis-Spektroskopie	48
3.5 Magnetische Eigenschaften	50

Inhaltsverzeichnis

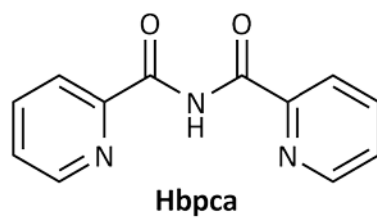
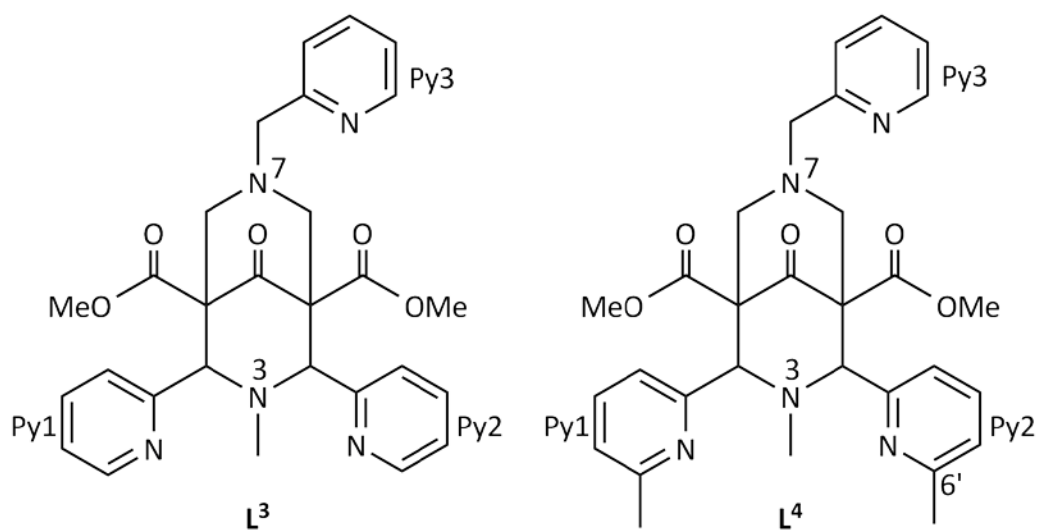
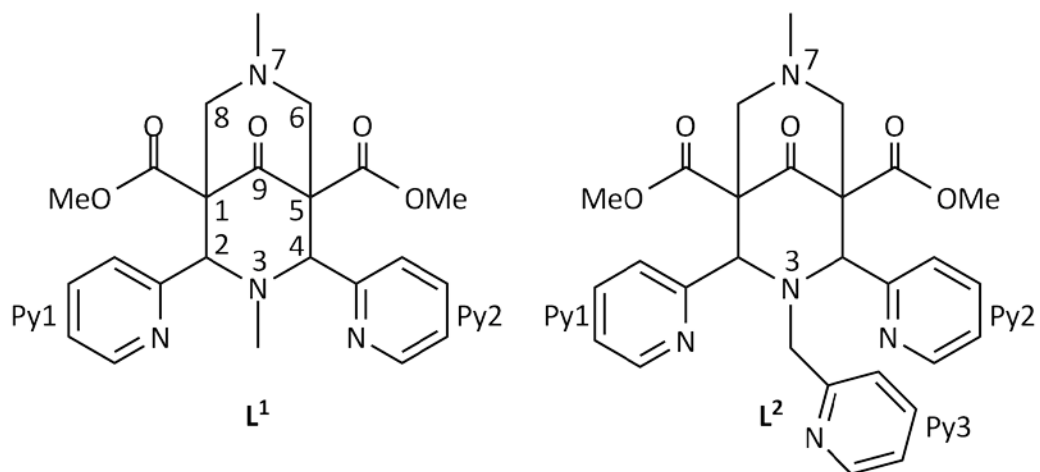
3.6	ESR-Spektroskopie	52
3.6.1	$[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$	52
3.6.2	$[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ und $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$	53
3.7	Ligandenfeldanalyse	57
3.8	Schlussfolgerung.....	61
4	Heterodinukleare Komplexe	63
4.1	Theorie.....	63
4.2	Kenntnisstand	65
4.3	Strukturdiskussion	68
4.3.1	Allgemeine Darstellung der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Komplexe	68
4.3.2	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$	72
4.3.3	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (<i>cis</i> -Isomer)	73
4.3.4	Jahn-Teller Isomere von $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (<i>N7</i> - und <i>Py</i> -Isomer).....	74
4.4	Spektroskopische Daten	75
4.5	Magnetische Eigenschaften.....	77
4.5.1	Verwendete Modelle.....	77
4.5.2	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$	78
4.5.3	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (<i>N7</i> -Isomer) und $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (<i>cis</i> -Isomer)	80
4.5.4	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (<i>Py</i> -Isomer)	82
4.6	ESR-Daten	84
4.7	DFT-Rechnungen.....	86
4.8	Schlußfolgerung.....	89
5	Heterotrinukleare Komplexe	91
5.1	Theorie.....	91
5.2	Kenntnisstand	94

5.3	Darstellung und Strukturdiskussion	95
5.4	Spektroskopische Daten	98
5.5	Magnetische Eigenschaften.....	100
5.5.1	$[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$	100
5.5.2	$[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$	102
5.5.3	$[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$	104
5.6	Schlussfolgerung.....	107
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	109
7	Experimenteller Teil	113
7.1	Materialien und Methoden	113
7.1.1	Chemikalien	113
7.1.2	Magnetische Messungen	113
7.1.3	Infrarot-Messungen	114
7.1.4	UV/Vis-Messungen	114
7.1.5	ESR-Spektroskopie.....	114
7.1.6	ICP-Emissionsspektroskopie.....	114
7.1.7	Elementaranalyse	114
7.1.8	Röntgenstrukturanalyse	115
7.1.9	Synthese der Liganden	115
7.1.10	Synthese der Vorstufen.....	116
7.2	Synthesen	116
7.2.1	Synthese der mononuklearen Bispidinkomplexe	116
7.2.2	Synthese der homodinuklearen Bispidinkomplexe	124
7.2.3	Synthese der heterodinuklearen Komplexe.....	126
7.2.4	Synthese der heterotrinuklearen Komplexe	128
7.2.5	Synthese von $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{N}_3)]$ und $[\text{NaFe}(\text{bpca})(\text{N}_3)(\text{CH}_3\text{CN})]$	131

Inhaltsverzeichnis

8	Literaturverzeichnis	133
9	Anhang	139
	Anhang A - Verwendete Abkürzungen	139
	Anhang B - Magnetische Kenngrößen	143
	Anhang C - ESR-Spektren	144
	Anhang D - Kristallographische Daten	145

Verzeichnis der Liganden



Abstract

The aim of this work was to synthesize oligonuclear cyanobridged bispidine complexes and to determine their magnetic properties. For this purpose, a series of mononuclear bispidine complexes of Cr^{III}, Mn^{II}, Fe^{II} and Ni^{II} were synthesized and studied with respect to their inherent anisotropy. The results led to a direct correlation of the type of bispidine ligand with the respective zero-field splitting. Furthermore, in these systems a clear dependence of the anisotropy as well as the spin groundstate with changing coligands was observed.

In the second part the electronic structure of cyanobridged homodinuclear Cu^{II}-bispidine complexes was studied. Two different bispidine-type ligands were used; based on spectroscopic data (EPR- and UV/Vis-spectroscopy), the exchange interactions were analyzed via a thorough ligand field approach. The results show, that the differences in the alignment of the Jahn-Teller axes of the mononuclear subunits leads to a considerable deviation of the exchange interaction, in particular the components of the zero-field splitting D and E .

Based on these results the studies were then extended to ferromagnetically coupled Fe^{III}-Cu^{II} species. The direct comparison of two Jahn-Teller-isomeric structures allowed to give a correlation between the position of the Jahn-Teller axis on the Cu^{II} site and the zero-field splitting in such a system. The magnetic measurements as well as the EPR spectroscopy show that the anisotropy of dinuclear Fe^{III}-Cu^{II} complexes can be maximized by a geometry, where the Jahn-Teller axis lies perpendicular to the Fe^{III}-Cu^{II} axis. Once the Jahn-Teller axis is parallel to the Fe^{III}-Cu^{II} axis, the anisotropic exchange will be reduced to the dipolar component of D .

The last chapter describes the magnetic properties of trinuclear bimetallic complexes. With different types of Ni^{II}- or Mn^{II}- bispidine complexes and a common Fe^{III}-precursor, the zero-field splitting could be optimized. Based on the structural data, the trinuclear compounds also show a correlation between the long axis of the Ni^{II}-center, which is a result of the preorganization of the bispidine ligand, and the resulting anisotropy.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften mehrkerniger cyanoverbrückter Bispidinkomplexe. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Serie einkerniger Bispidinkomplexe (Cr^{III} , Mn^{II} , Fe^{II} und Ni^{II}) dargestellt und bezüglich der auftretenden Anisotropie untersucht. Dadurch konnten direkte Zusammenhänge zwischen der Art des Bispidinliganden und der resultierenden Nullfeldaufspaltung gezogen werden. Ebenso zeigte sich, dass sowohl die Anisotropie als auch der Spingrundzustand eine starke Abhängigkeit von den Koliganden in diesen Systemen besitzen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden homodinukleare Cu^{II} -Bispidinkomplexe eingehend bezüglich deren elektronischen Strukturen untersucht. Dazu wurden zwei verschiedene Bispidinliganden verwendet und, gestützt durch spektroskopische Daten (ESR- und UV/Vis-Spektroskopie), die Austauschmechanismen über einen ausführlichen ligandenfeldtheoretischen Ansatz beschrieben. Daraus ergibt sich, dass durch die unterschiedlichen Lagen der Jahn-Teller Achsen der einkernigen Untereinheiten, vor allem im Vergleich der Anteile der Nullfeldaufspaltung D und E , abweichende Anisotropien resultieren.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden die Studien auf ferromagnetisch gekoppelte Fe^{III} - Cu^{II} Spezies erweitert. Dabei ermöglichte der direkte Vergleich an zwei Jahn-Tellerisomeren Strukturen eine Korrelation zwischen der Lage der Jahn-Teller Achse am Cu^{II} -Zentrum und der Größe der Nullfeldaufspaltung dieser Systeme. Es konnte durch magnetische Messungen und ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass die Anisotropie derartiger zweikerniger Fe^{III} - Cu^{II} Komplexe maximiert wird, wenn die Jahn-Teller Achse orthogonal zur Fe^{III} - Cu^{II} Achse liegt. Sobald die Jahn-Teller Achse parallel zur Fe^{III} - Cu^{II} Achse liegt, wird der anisotrope Austausch auf einen reinen dipolaren Anteil von D reduziert.

Der letzte Abschnitt beschreibt die magnetischen Eigenschaften von dreikernigen bimetallischen Komplexen. Erneut konnte hier durch den Einsatz unterschiedlicher Bispidinkomplexe von Ni^{II} und Mn^{II} und eines Fe^{III} -Vorläuferkomplexes die uniaxiale Nullfeldaufspaltung modifiziert. Auch in den dreikernigen Systemen ist durch die vorliegenden strukturellen Daten ein Zusammenhang der Lage der langen Achse am Ni^{II} -Zentrum, die durch die Präorganisation des Bispidinliganden zustande kommt, und der resultierenden Anisotropie möglich.

1 Einleitung und Zielsetzung

Das physikalische Phänomen „Magnetismus“ haben wir in unserer Gesellschaft schon vor langer Zeit, beispielsweise in Form von Kompassen zur Navigation auf See, genutzt. Heutzutage begegnet uns der Magnetismus im Alltag, ohne dass wir es oftmals realisieren. Magnete sind zu einem untrennbaren Bestandteil unseres Lebens geworden. So finden sie ihren Einsatz in Lautsprechern, Mikrofonen und Fernsehern, in verschleißfreien Bremsen in Zügen und Lastkraftwagen. Bei medizinischen Untersuchungen, wie der Magnetresonanztomographie, finden supraleitende Magnete ihren Einsatz zur Darstellung körpereigenen Gewebes. Magnete finden ebenso Verwendung in der Datenverarbeitungs- und Telekommunikationstechnik als Speicher und Schalter.

Aber auch die Natur nutzt seit jeher den Magnetismus. So orientieren sich beispielsweise Rotkehlchen anhand von Magnetitkörnchen auf ihrem Flug am Magnetfeld der Erde.^[1] Die erste wissenschaftliche Abhandlung „De Magnete“ über das Thema Magnetismus stammt von Sir William Gilbert, dem Leibarzt der englischen Königin Elisabeth I., in der er die Theorie aufstellte, die Erde fungiere als ein großer Magnet.^[2]

Heutzutage sind die Mechanismen des Magnetismus gut untersucht und seit den Theorien zur Quantenmechanik wird der Magnetismus auch auf der mikroskopischen Ebene intensiv untersucht. Als Pionier auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus hat Olivier Kahn im zwanzigsten Jahrhundert viel zum besseren Verständnis von magnetischen Phänomenen auf molekularer Ebene beigetragen.^[3] Ein neu geschürtes Interesse und intensive Forschungen auf diesem Gebiet wurden zu Beginn der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts ausgelöst,^[4,5] durch die Entdeckung, dass der schon zehn Jahre zuvor entdeckte Komplex $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ ^[6] (Mn_{12}ac) mit einem Gesamtspin von $S = 10$, bei tiefen Temperaturen eine langsame Relaxation der Magnetisierung zeigt. Diese langsame Relaxation beruht darauf, dass bei Anlegen eines Magnetfeldes der $M_S = -S$ Zustand besetzt wird und auch nach Abschalten des Magnetfeldes bestehen bleibt. Derartige Moleküle werden als Einzelmolekülmagnete (SMM) bezeichnet. Grund für dieses Verhalten ist die Energiebarriere U , die beide möglichen Zustände ($M_S = -S$ und $+S$) voneinander separiert. Die Effizienz, wie die Energiebarriere maximiert werden kann, liegt der Formel $U = |D|S^2$

($U = |D|(S^2 - 1/4)$ für halbzahligen Spin) zugrunde, wobei D negativ sein muss. Jedoch liegt die effektive (wahre) Energiebarriere (U_{eff}) durch Effekte wie das Quantentunneln der Magnetisierung^[7] unterhalb der theoretischen (U).

Generell könnten derartige Einzelmolekülmagnete (SMM) den Einsatz in Quantencomputern^[8] finden, um so komplexe Probleme wie das Durchforsten sehr großer Datenbanken (Grover-Algorithmus)^[9] oder die Produktzerlegung extrem großer Zahlen (Shor-Algorithmus)^[10] immens zu beschleunigen. Eine weitere Anwendung bietet der Einsatz als Speichermedium. Zu diesem Zweck wurden bereits Untersuchungen am Protein Ferritin als potentieller Kandidat durchgeführt.^[11-14] Um Einzelmoleküle allerdings als Speichermedien in großem Maßstab nutzen zu können, wären Blocktemperaturen ($T_B \approx U_{\text{eff}}$) im Bereich der Raumtemperatur von Nöten. Auch der Einsatz von molekularen Magneten als „magnetische Kühlschränke“ im Tieftemperaturbereich ist ein vielversprechendes Forschungsgebiet.^[15,16] Hierbei soll der verstärkte magnetokalorische Effekt von Nanomagneten für die adiabatische Entmagnetisierung ausgenutzt werden.

In Bezug auf Euphorie und (Miss)Erfolge zeigt das Interesse auf diesen Gebieten verblüffende Ähnlichkeiten mit der Entwicklung im Bereich der Hochtemperatursupraleiter, ausgelöst durch die Entdeckung der Oxocuprate durch Bednorz und Müller^[17] im Jahre 1986 und führte bis heute zu einer immens anwachsenden Zahl an bekannten Einzelmolekülmagneten^[18]. Bedingt durch die quadratische Beziehung vom Spin zu der sich daraus ergebenden Energiebarriere war und ist auch heute noch die Idee naheliegend, Systeme mit großer Spinquantenzahl S aufzubauen, auch wenn eine kürzlich erschienene theoretische Arbeit eine S^0 -Abhängigkeit^[19] der Energiebarriere nahelegt.

Erst etwa 15 Jahre nach der eingehenden Untersuchung von Mn_{12}ac wurde die bis dahin bestehende höchste Energiebarriere des Mn_{12}ac durch den Komplex $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_6]$ ($S = 12$) mit einer effektiven Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 86.4$ K abgelöst. Andere auf Mangan basierende Komplexe, wie Mn_{10} ($S = 22$)^[20], Mn_{25} ($S = 51/2$)^[21] und Mn_{19} ($S = 83/2$)^[22] besitzen zwar einen hohen Spingrundzustand, weisen allerdings eine geringe Anisotropie, also ein kleines D und damit eine relativ geringe Energiebarriere auf. Dies beruht darauf, dass diese Komplexe oftmals in einer Stufe über eine Ein-Topf Reaktion hergestellt werden und sich dem Experimentator dadurch die Möglichkeit der Synthesekontrolle und damit der Kontrolle der Anisotropie D weitestgehend

entzieht. Die Anisotropie ist somit offensichtlich ein weiteres wichtiges Kriterium bei der Synthese von Einzelmolekülmagneten. Sie setzt sich aus zwei Faktoren zusammen, der Einzelionenanisotropie und dem anisotropen Austausch (Spin-Spin Anisotropie).

Ein weitestgehend vernachlässigtes Konzept ist die Synthese bimetallischer Cluster, obwohl dadurch bei geeigneter Wahl der Übergangsmetalle eine gewünschte ferromagnetische Wechselwirkung erzielt werden kann.^[23] Dies liegt hauptsächlich darin begründet, dass der eingesetzte Ligand die Möglichkeit zeigen muss, die entsprechenden Übergangsmetalle selektiv zu verbrücken. Hier zeigen sich die Vorteile von Cyanid, das nicht nur Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen, wie z. B. beim Berliner Blau, sondern auch unterschiedliche Metalle nach dem HSAB-Prinzip^[24] selektiv verbrücken kann. In 2002 konnte so der bis dato erste cyanoverbrückte Einzelmolekülmagnet hergestellt werden.^[25]

Ziel dieser Arbeit war der systematische Aufbau cyanidverbrückter Mehrkernkomplexe unter Verwendung von Übergangsmetallbispidinen. Zu diesem Zweck sollten einkernige Bispidinkomplexe^[26] zunächst auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht werden, um über Modifikationen des Bispidinliganden eine Vorauswahl für geeignete Kandidaten treffen zu können. Weiterführend wurden, zum Teil über ligandenfeldtheoretische Betrachtungen, Korrelationen zwischen Struktur und Austauschmechanismen in zweikernigen Systemen erarbeitet, mit dem Hintergrund, ein besseres Verständnis in Bezug auf die resultierende Anisotropie zu erhalten. Dazu wurden homodinukleare Cu^{II}-Bispidinkomplexe hergestellt und intensiv untersucht. Weiterführend wurden zweikernige Fe^{III}-Cu^{II} Spezies, die Jahn-Teller Isomere zueinander darstellen, synthetisiert. Die Auswirkungen der abweichenden Lagen der Jahn-Teller Achsen macht sie dabei zu interessanten Systemen, um die resultierende Anisotropie genauer zu verstehen. Bestehende Theorien über die Korrelation zwischen Austauschmechanismen und strukturelle Eigenschaften^[27,28] galt es in den Arbeiten zu den dreikernigen Bispidinkomplexen zu nutzen und zu validieren. Aus diesem Grund wurden durch Variation des Bispidinliganden verschiedenartige Strukturen erzeugt und eingehend untersucht.

2 Mononukleare Bispidinkomplexe

2.1 Theorie

Das gebräuchliche Einheitensystem im Bereich des molekularen Magnetismus ist das CGS-emu System. In der vorliegenden Arbeit werden zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften ebenso CGS-emu Einheiten verwendet. Eine Tabelle mit Definitionen, Einheiten und Umrechnungsfaktoren in SI-Einheiten findet sich im Anhang.

Bringt man eine Probe in ein magnetisches Feld, erfährt sie eine Magnetisierung (M), die bei kleinen Magnetfeldern (H) in erster Näherung von der Beziehung

$$M = \chi H \quad \text{Gleichung 2.1}$$

abhängt, wobei χ die magnetische Suszeptibilität darstellt. Übergangsmetallkomplexe zeichnen sich zumeist dadurch aus, dass sie ein paramagnetisches Verhalten zeigen und damit eine positive magnetische Suszeptibilität aufweisen. Generell wird bei jeglichem magnetischen Experiment die absolute Suszeptibilität gemessen, die sich aus der Summe eines paramagnetischen (χ_p) und diamagnetischen (χ_D) Anteils zusammensetzt.

$$\chi = \chi_p + \chi_D \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Der diamagnetische Anteil hat seinen Ursprung in der Bewegung der Elektronen, die in einem angelegten magnetischen Feld als geladene Teilchen beschrieben werden. Durch das angelegte Feld werden nach der Lenzschen Regel in den Elektronenbahnen der Moleküle Ströme und damit ein Magnetfeld induziert, das dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist. Der diamagnetische Anteil ist zwar in der Regel, mit Ausnahme von z. B. Enzymen, recht klein (in der Größenordnung von $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), muss aber in der Messung berücksichtigt werden, um den reinen paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität zu erhalten. Eine Korrektur der magnetischen Daten kann dabei über die Pascal-Konstanten^[29] oder über die nachfolgende empirische Formel^[3] erfolgen,

$$\chi_D = kM \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \text{Gleichung 2.3}$$

wobei M die Molmasse und k ein Faktor zwischen 0.4 und 0.5 ist. In diesem und allen folgenden Kapiteln wird für die Auswertung der magnetischen Suszeptibilität immer die molare Suszeptibilität (χ_M) angegeben, deren Wert bereits um den diamagnetischen Anteil korrigiert wurde.

Um nun den makroskopischen Wert der Magnetisierung (M) zu erhalten, müssen alle mikroskopischen Magnetisierungen (μ_n), die in der Quantenmechanik über

$$\mu_n = -\frac{\delta E_n}{\delta H} \quad \text{Gleichung 2.4}$$

definiert sind, aufsummiert werden. Unter Berücksichtigung der Boltzmann-Verteilung ergibt sich für die makroskopische Magnetisierung.

$$M = \frac{N \sum_n \left(-\frac{\delta E_n}{\delta H} \right) \exp\left(-\frac{E_n}{kT} \right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT} \right)} \quad \text{Gleichung 2.5}$$

Diese generelle Gleichung erfordert jedoch die Kenntnis jedes einzelnen Energieniveaus (E_n) und ist daher nicht praktikabel. Eine Vereinfachung dieser Formel stammt aus dem Jahr 1932 und wurde über einen störungstheoretischen Ansatz von John Hasbrouck Van Vleck entwickelt.^[30] Er zerlegte dazu die Energieniveaus des Systems über eine Taylorreihenentwicklung:

$$E_n = E_n^{(0)} + HE_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} + \dots \quad \text{Gleichung 2.6}$$

Mit der Annahme, dass das angelegte Magnetfeld (H) nicht zu groß und die Temperatur (T) nicht zu klein ist, erhält man für die molare Suszeptibilität die Van Vleck Gleichung:

$$\chi_M = \frac{N_A \sum_n \left(E_n^{(1)} \right)^2 \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT} \right)}{kT \sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT} \right)} \quad \text{Gleichung 2.7}$$

wobei k die Boltzmann-Konstante und N_A die Avogadrozahl ist.

Über den obigen Ausdruck (Gleichung 2.7) ist es naheliegend davon auszugehen, dass Übergangsmetalle, die keine Spin-Bahn Kopplung aufweisen und in einem diamagnetischen

($S = 0$) Grundzustand vorliegen, eine negative Suszeptibilität besitzen, da $\chi_p = 0$ ist und nur der diamagnetische Anteil sich auswirkt. Ein davon abweichendes Ergebnis liegt jedoch meist vor, bedingt durch einen sogenannten temperaturunabhängigen Paramagnetismus χ_{TIP} . Dieser hat seinen Ursprung in einer Wechselwirkung eines z. B. diamagnetischen Grundzustands mit angeregten Zuständen, sofern die Energielücke zwischen diesen nicht zu groß ist. Die Folge ist ein zusätzlicher positiver Betrag der Suszeptibilität, welcher in der Größenordnung der diamagnetischen Suszeptibilität liegt. Der χ_{TIP} ist aber keineswegs begrenzt auf diamagnetische Systeme und muss oftmals als Korrektur auch bei paramagnetischen Systemen mit einbezogen werden.

Das einfachste Beispiel im molekularen Magnetismus sind einkernige paramagnetische Verbindungen, die keine Spin-Bahn Kopplung zeigen und deren erster angeregter und Grundzustand energetisch gut voneinander separiert sind, so dass keine Wechselwirkung zwischen ihnen auftritt. In diesem Fall sind die Energieniveaus durch die $2S+1$ Zeeman Komponenten gegeben:

$$E_n = M_s g \mu_B H \quad \text{Gleichung 2.8}$$

Dabei ist g , da wir ein isotropes System betrachten der Landé-Faktor mit 2.0023 und μ_B das Bohrsche Magneton. Einsetzen in die Van Vleck-Gleichung (Gleichung 2.7) führt zum Curie-Gesetz^[31], das schon vor der Einführung der Quantenmechanik bekannt war,

$$\chi_M = \frac{N g^2 \mu_B^2}{3kT} S(S+1) \quad \text{Gleichung 2.9}$$

Basierend auf dieser Gleichung sind verschiedene graphische Auftragungen der Suszeptibilität gegen die Temperatur möglich. In der Literatur wird zumeist χ_M , $1/\chi_M$ bzw. $\chi_M T$ gegen T aufgetragen. Für paramagnetische Substanzen bietet sich letztere Darstellung an (siehe Abbildung 2.1).

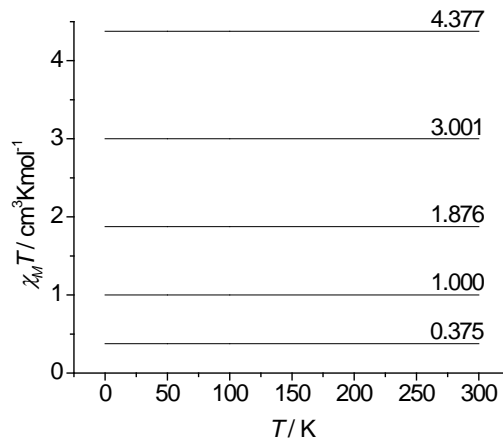


Abbildung 2.1: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität ($\chi_M T$) gegen die Temperatur für $S = 1/2$; 1; $3/2$; 2 und $5/2$ (für $g = 2.0023$).

In der Praxis weichen die gemessenen Werte jedoch zumeist von den oben gezeigten ab. Dies liegt an der bisherigen, nicht ganz korrekten, isotropen Betrachtung des Systems, die keinerlei Wechselwirkung zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen zulässt. Zieht man jedoch die Spin-Bahn Kopplung in Betracht, also die Wechselwirkung des Bahndrehimpulses eines Elektrons mit seinem Spin, die bei nicht geschlossenen Schalen auftritt, so wird der g -Wert anisotrop und weicht vom Landé-Faktor ab. Der einfachste Fall sind hier Systeme mit einem Spin von $S = 1/2$, wie beispielsweise Cu^{II} , dessen g -Werte (typischerweise $g_x = g_y < g_z$) größer als $g = 2$ sind. Komplizierter kann es für Komplexe werden, die einen Triplett-Zustand oder größer ($S \geq 1$) aufweisen. Kommt es zusätzlich zur zuvor erwähnten Spin-Bahn Kopplung zu einer Verzerrung bezüglich der kubischen Symmetrie (O_h oder T_d), so resultiert daraus eine sogenannte Nullfeldaufspaltung.

Das klassische Beispiel (Abbildung 2.2) zur qualitativen Beschreibung der Nullfeldaufspaltung ist Ni^{II} ($S = 1$) in oktaedrischer Umgebung (O_h). Ausreichend zur Beschreibung ist die Symmetriegruppe O . Dann sind hier der Grundzustand der 3A_2 -Term und der erste angeregte Zustand der 3T_2 -Term. Durch eine trigonale Verzerrung der Symmetrie (D_3) wird der angeregte Zustand 3T_2 in 3E und 3A_1 aufgespalten, der Grundzustand hingegen bleibt unbeeinträchtigt. Die Darstellung des dreifach entarteten $S = 1$ Zustands für die Symmetriegruppe O ist T_1 . Das bedeutet im Einzelnen: wird zunächst die Spin-Bahn Kopplung betrachtet, so wird aus dem direkten Produkt ($T_1 \times A_2$) des Grundzustandes T_2 und somit ist erneut keine Aufspaltung des Grundzustands erreicht. Kombiniert man jedoch beide Effekte miteinander, Verzerrung und Spin-Bahn Kopplung, so wird die Darstellung des $S = 1$ (T_1)

Zustands in D_3 -Symmetrie zu A_1 und E transformiert. Es kann leicht gezeigt werden, dass der zweifach entartete Zustand E zu $M_S = \pm 1$ und A_1 zu $M_S = 0$ gehört und somit die Nullfeldaufspaltung D der Energieunterschied zwischen diesen beiden Zuständen ist.

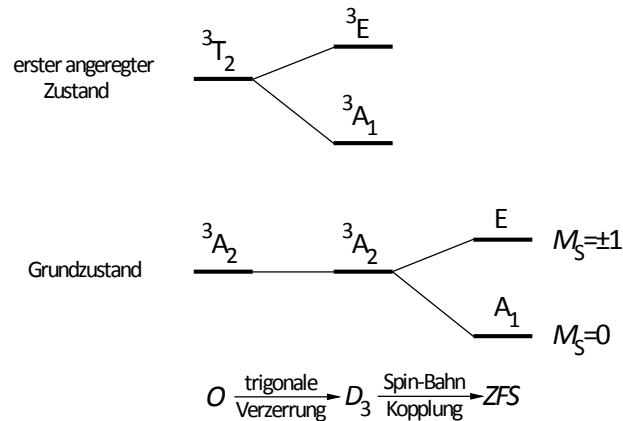


Abbildung 2.2: Qualitative Beschreibung der Nullfeldaufspaltung (ZFS).

Eine quantitative Beschreibung des kompletten ZFS-Hamilton Operator ist sehr kompliziert.^[32] Deshalb werden oft einige Vereinfachungen eingeführt. Durch geeignete Wahl der Achsen wird eine Diagonalmatrix erhalten und der **D**-Tensor kann in folgender Form ausgedrückt werden,

$$\hat{H}_{ZFS} = D[\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad \text{Gleichung 2.10}$$

wobei D die axiale und E die rhombische Nullfeldaufspaltung sind und die diagonalen Terme des **D**-Tensors darstellen.

$$D = 3D_{zz}/2 \quad \text{Gleichung 2.11}$$

$$E = |D_{xx} - D_{yy}|/2 \quad \text{Gleichung 2.12}$$

Für eine ausschließlich axiale Verzerrung der Komplexgeometrie wird der rhombische Teil der Nullfeldaufspaltung $E = 0$ und für $D < 0$ ergibt sich ein Aufspalten der Multiplets, wie sie in Abbildung 2.3 gezeigt wird.

Der Effekt der Nullfeldaufspaltung wirkt sich auf die magnetische Suszeptibilität aus. Wird von einem Spin-Triplett Molekül $\chi_M T$ gegen T aufgetragen, so kann beobachtet werden, dass durch die Nullfeldaufspaltung bei tiefen Temperaturen die Suszeptibilität absinkt. Es ist

Mononukleare Bispidinkomplexe

jedoch sehr schwierig, bis unmöglich, die Größenordnung und das Vorzeichen von D anhand der Auftragung von $\chi_M T$ gegen T zu bestimmen.

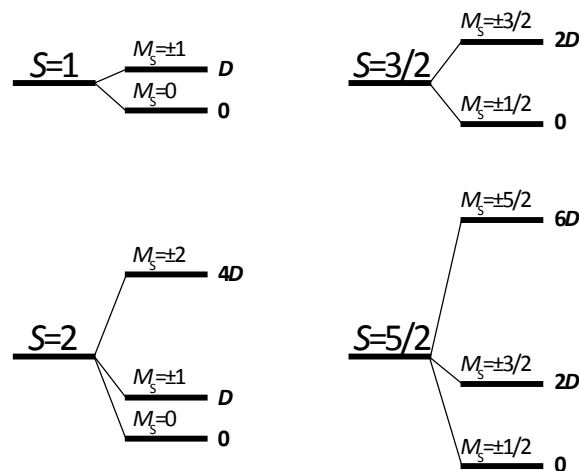


Abbildung 2.3: Nullfeldaufspaltung der Multiplets $S = 1; 3/2; 2; 5/2$

Darum wird eine Auftragung der Magnetisierung M gegen H/T gewählt. Aus dieser sogenannten reduzierten Magnetisierung lässt sich D ermitteln, auch wenn oftmals das Vorzeichen unsicher bleibt. Dafür werden bei verschiedenen Magnetfeldern in einem Temperaturbereich von 2-10 K die Magnetisierungskurven aufgenommen. Für ein $S = 1$ System mit axialer Symmetrie ($E = 0$) ist in Abbildung 2.4 die reduzierte Magnetisierung für den Fall $D = 5 \text{ cm}^{-3}$ und -5 cm^{-3} gezeigt.

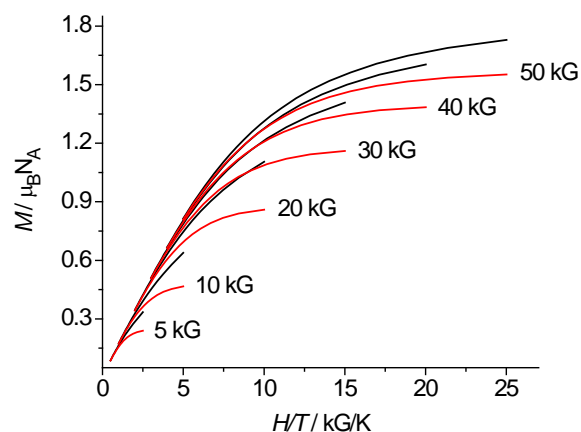


Abbildung 2.4: Reduzierte Magnetisierung für ein Spin-Triplett System in axialer Symmetrie für $D = -5 \text{ cm}^{-3}$ (—) und $D = 5 \text{ cm}^{-3}$ (---) ($g = 2$)

Zur Simulation der reduzierten Magnetisierung der hier besprochenen einkernigen Bispidinkomplexe wurde die Simulationssoftware `juIX`^[33] verwendet, welche zur Simulation

der Nullfeldaufspaltung den Spin-Hamilton Operator aus Gleichung 2.10 gebraucht. Aus bereits erwähnten Gründen wurden, soweit beide Simulationen eine gute Übereinstimmung lieferten, zwei Parametersätze mit jeweils positivem und negativem D -Wert angegeben.

2.2 Kenntnisstand

Wie schon zuvor erwähnt, ist es ein Ziel des Molekularen Magnetismus die Energiebarriere U_{eff} zu erhöhen. Dabei beruhen die meisten Versuche zur Erreichung dieses Ziel auf der Erhöhung des Spinzustandes durch immer größere Clustersysteme, da der Spin S in zweiter Ordnung proportional mit U_{eff} einhergeht. Untersuchungen konnten jedoch zeigen, dass bei größeren Systemen die Nullfeldaufspaltung D drastisch abnimmt^[19] und teilweise sogar fast vollständig verschwinden kann^[22]. Bei genauerer Betrachtung weisen diese Cluster oftmals eine starke Abweichung der (sofern vorhanden) Jahn-Teller Achsen der einzelnen Spinzentren zueinander auf, woraus eine starke Reduzierung der Nullfeldaufspaltung resultiert.^[34] Ein anderer Ansatz bietet die systematische Vergrößerung von D , um so die Energiebarriere zu maximieren. Eine interessante Methodik dazu bietet die Kombination von $4f$ Ionen mit $3d$ Komplexen, die aufgrund der $4f$ -Elektronen eine hohe Einzelionenanisotropie und somit eine hohe Energiebarriere U aufweisen.^[35] So konnte erstmals für ein einkerniges System, ein achtfach koordinierter Tb^{III}-Doppeldeckerkomplex unter Verwendung von Phthalocyanin als Ligand, charakteristisches Einzelmolekülmagnetverhalten nachgewiesen werden.^[36,37] Eine kürzlich erschienene Arbeit zeigt, dass ähnliches Verhalten auch für $3d$ -Übergangsmetalle möglich ist.^[38] Hierbei handelt es sich um einen fünffach koordinierten, trigonal-bipyramidalen, einkernigen Fe^{II}-Komplex mit einer vergleichsweise großen Nullfeldaufspaltung von $D = -39.6 \text{ cm}^{-1}$, für den eine langsame Relaxation der Magnetisierung beobachtet werden konnte. Methoden wie hochfrequente ESR-Messungen, Nullfeld-ESR, Mößbauer-Spektroskopie, magnetischer zirkularer Dichroismus (MCD) und magnetische Neutronenstreuung erlauben nicht nur die Bestimmung der Größe der Nullfeldaufspaltung, sondern auch des Vorzeichens von D .^[32] Jedoch handelt es sich hierbei nicht um generell zugängliche Methoden und desweiteren sind sie nur limitiert einsetzbar. Daher ist es sinnvoll, ein passendes Modell zu entwickeln, welches die Vorhersage der Nullfeldaufspaltung und deren Vorzeichen ermöglicht. Prinzipiell gibt es eine Faustregel, die es in vielen Fällen ermöglicht vorherzusagen, welches Vorzeichen

D für einkernige Komplexe besitzt.^[32] Für Übergangsmetalle mit weniger als halb besetzten d -Orbitalen ($< d^5$; Spin-Bahn Kopplungskonstante: $\lambda > 0$) erwartet man eine positive Nullfeldaufspaltung für elongierte Oktaeder und für Übergangsmetalle mit mehr als halb besetzten d -Orbitalen ($> d^5$; $\lambda < 0$) erhält man ein negatives D für komprimierte Oktaeder.

Da gerade einfache Modelle bisher fehlen, ist es, um den systematischen Aufbau mehrkerniger Komplexe mit einer negativen Nullfeldaufspaltung zu ermöglichen, notwendig explizit die magnetischen Eigenschaften der dieser Arbeit zugrunde liegenden Bispidinkomplexe zu untersuchen. Die Bispidinliganden leiten sich vom 3,7-Diazacyclo[3.3.1]nonan Grundgerüst (Abbildung 2.5) ab und besitzen folglich ein starres Rückgrat. Eine Vielzahl an Bispidinvarianten mit zwei bis sechs Donorfunktionen ist mittlerweile bekannt.^[26] Bedingt durch das starre Grundgerüst der Bispidinliganden sind diese recht unelastisch und unflexibel. Dies führt zu teilweise sehr hohen Komplexstabilitäten.^[39-41] Trotzdem sind sie aufgrund ihrer elastischen Koordinationssphäre in ihrer Koordinationsfähigkeit mit Metallen unselektiv^[42], was an der großen Anzahl an Übergangsmetallkomplexen der Bispidine von Vanadium bis Zink in unterschiedlichsten Oxidationszahlen deutlich wird.^[26]

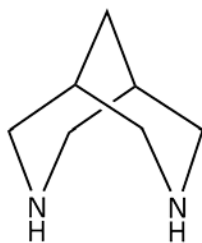


Abbildung 2.5: Das Bispidongerüst (3,7-Diazacyclo[3.3.1]nonan)

Der Großteil der strukturell bekannten Bispidinkomplexe zeigt eine Elongation entlang der Metall-N7 Bindung, bedingt durch die im Vergleich zu N3 große Flexibilität der N7-Donorfunktion.^[26] Durch gezielte Modulation der Bispidinkomplexe, beispielsweise der Einführung einer Donorgruppe an N3 bzw. N7, durch sterisch anspruchsvolle Gruppen am C6' der Pyridine Py1 und Py2 (Abbildung 2.6) aber auch durch die Wahl des Co-Liganden, lässt sich allerdings die Lage der elongierten Achse verändern und von Cu^{II}-Bispidinen konnten so alle drei „pseudo“ Jahn-Teller Isomere^[43,44] zugänglich gemacht werden. Gerade diese Eigenschaften machen Bispidinkomplexe zu interessanten Ausgangsverbindungen für molekulare Magnete, da entscheidend in ihre elektronische Struktur eingegriffen und die

2.3 d^3 -Konfiguration - $[\text{Cr}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Br}_2$

$[\text{Cr}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Br}_2$ wurde zunächst über die Cr^{II} Zwischenstufe aus CrBr_2 und L^3 unter Sauerstoffausschluss und anschließender Oxidation des zweiwertigen Chroms hergestellt. Die Struktur des erhaltenen Komplexes ist in Abbildung 2.7 und ausgewählte strukturelle Daten in Tabelle 2.2 dargestellt. Cr^{III} ist durch den Liganden L^3 fünffach koordiniert mit einer Elongation entlang der N7-Cr Bindung (2.150(3) Å). Die sechste Koordinationsstelle ist durch ein Bromid besetzt, welches *trans* zu N7 steht, mit einer Bindungslänge von Cr-Br = 2.466(1) Å. Die N7-Cr-Br Achse zeigt hier auffallende Unterschiede in den Bindungslängen im Vergleich zur N7-Cr-Cl Achse in $[\text{Cr}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}^{[46]}$ (Cr-N7 = 2.218 Å bzw. Cr-Cl = 2.307 Å).

Tabelle 2.2: Ausgewählte Strukturellen Daten von $[\text{Cr}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Br}_2$ und $[\text{Cr}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}^{[46]}$ (die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

	$[\text{Cr}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Br}_2$	$[\text{Cr}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}^{[46]}$
	Abstände [Å]	
Cr-N(3)	2.079(3)	2.102(7)
Cr-N(7)	2.150(3)	2.218(7)
Cr-N _{py1}	2.046(3)	2.052(7)
Cr-N _{py2}	2.055(3)	2.046(6)
Cr-X ^{E a)}	2.053(3) ^{c)}	2.294(3) ^{e)}
Cr-X ^{A b)}	2.466(1) ^{d)}	2.307(3) ^{e)}
N(3) ... N(7)	2.877	2.887
	Winkel [°]	
N(3)-Cr-N(7)	85.74(10)	83.69(28)
N(3)-Cr-N _{py1}	80.59(11)	80.76(29)
N(3)-Cr-N _{py2}	81.22(11)	80.45(26)
N(3)-Cr-X ^{E a)}	168.20(11) ^{c)}	177.05(21) ^{e)}
N(3)-Cr-X ^{A b)}	97.33(8) ^{d)}	94.32(23) ^{e)}

a) X^E Koordinationsstelle *trans* zu N3 b) X^A Koordinationsstelle *trans* zu N7 c) X^E = Pyridin-N d) X^A = Br e) X^E = X^A = Cl

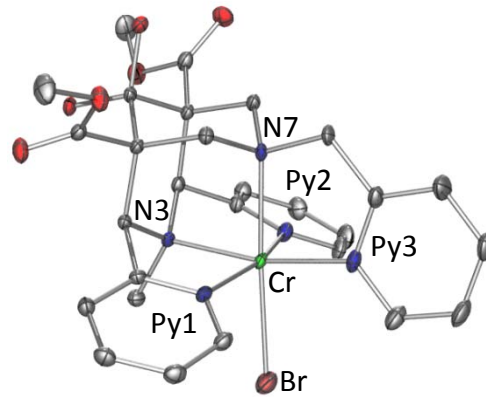


Abbildung 2.7: POV-Ray-Plot^[47] des Komplexations von $[\text{Cr}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{Br}]^{2+}$ (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit; H-Atome aus Gründen der Übersicht entfernt).

Das UV/Vis- Spektrum vom Cr^{III} -Komplex zeigt die gewohnten drei Übergänge für *pseudo-O_h*-Symmetrie bei 19200 cm^{-1} , 24300 cm^{-1} bzw. 29500 cm^{-1} , die den Übergängen vom ${}^4\text{A}_{2g}$ Term in die ${}^4\text{T}_{2g}$ (F), ${}^4\text{T}_{1g}$ (F) bzw. ${}^4\text{T}_{1g}$ (G) Terme zugeordnet werden können. Zusätzlich sind bei ungefähr 37500 cm^{-1} und bei etwa 49000 cm^{-1} $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge der Pyridinliganden zu erkennen, sowie eine Schulter im Bereich zwischen $30000\text{-}35000 \text{ cm}^{-1}$, die auf einen Ligand-Metall *charge-transfer* hinweist.

Die magnetische Suszeptibilität der gepulverten Kristalle (Abbildung 2.8), aufgenommen bei einem Feld von 500 G, nimmt bei Raumtemperatur einen Wert von $1.877 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ an und passt damit zu einem Spinquartett (erwartet für $S = 3/2$: $1.876 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; $g = 2$). Ab etwa 50 K bis 2 K nimmt die magnetische Suszeptibilität rapide bis auf einen Wert von $1.529 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ab. Dies deutet auf eine Nullfeldaufspaltung hin, was durch die Messung der reduzierten Magnetisierung (Abbildung 2.8) bestätigt wird. Die beste Übereinstimmung der Simulation der experimentellen Daten wurde für $g = 1.93$; $D = -1.57 \text{ cm}^{-1}$; $E/D = 0.133$ und $g = 1.93$; $D = 1.60 \text{ cm}^{-1}$; $E/D = 0.121$ erhalten, und die Nullfeldaufspaltung liegt damit deutlich über der ähnlicher bekannter Cr^{III} -Komplexe.^[48-50] Da durch die Messung der reduzierten Magnetisierung keine Aussage über das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung getroffen werden kann, sind jeweils zwei Parametersätze angegeben. Legt man jedoch die Regel zu Grunde, dass für d^3 -Konfiguration bei verzerrter oktaedrischer Symmetrie $g_z > g_{x,y}$ ist, so ist davon auszugehen, dass das D ein positives Vorzeichen besitzt.^[32]

Der Anstieg der Suszeptibilität im Bereich von 45 K bis 70 K ist auf einen Sauerstoffeintrag im Messgerät zurückzuführen und ist auch in diversen weiteren Messungen, die in dieser Arbeit

abgebildet sind, zu erkennen. Sauerstoff zeigt in diesem Bereich verschiedene magnetische Übergänge,^[51-53] die allerdings das Gesamtergebnis der Messung nicht beeinflussen.

Die g -Werte des Cr^{III} -Bispidinkomplexes über ESR-Spektroskopie zu bestimmen, war wie erwartet aufgrund der hohen Nullfeldaufspaltung nicht möglich. Lediglich das Grundrauschen war während der Messung zu erkennen.

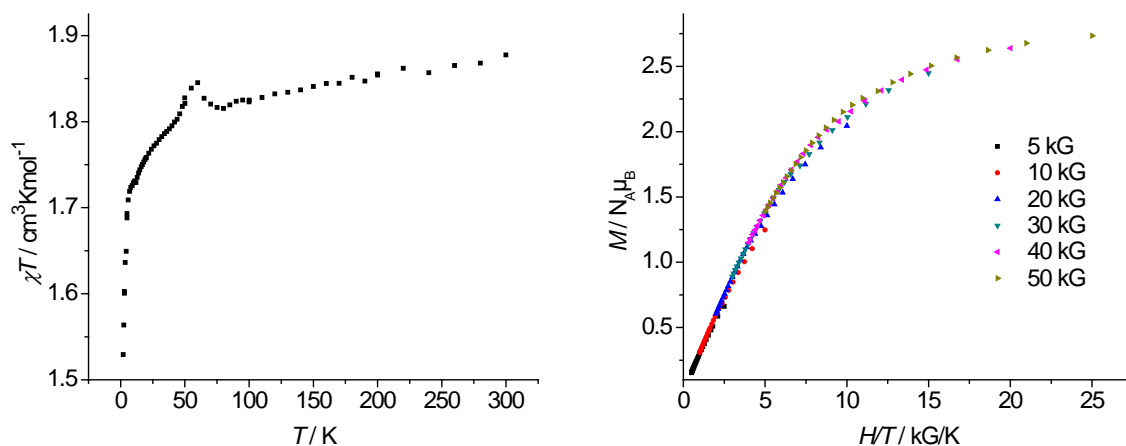


Abbildung 2.8: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur (links) und der Magnetisierung gegen H/T (rechts) für $[\text{Cr}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Br}_2$.

2.4 d^5 -Konfiguration - $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$

Die Struktur von $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ (Abbildung 2.9 und Tabelle 2.3) zeigt zum Teil Ähnlichkeiten in den Mn-N Abständen zu literaturbekannten Manganbispidinkomplexen.^[46] Der mittlere Mn-N Abstand liegt bei 2.271 Å, wobei die Mn-N7 Bindung erwartungsgemäß leicht elongiert ist (2.325(2) Å). Die sechste Koordinationstelle ist von einem Wassermolekül besetzt und besitzt eine kurze Bindung zu Mn^{II} (2.136(2) Å). Vergleicht man das bekannte $[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]\text{Cl}$ ^[54] mit $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$, so ist ein auffallender Unterschied in der Mn-N7 Bindungslänge zu erkennen (2.415 Å bei $[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]\text{Cl}$ vs. 2.325 Å bei $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$). Diese strukturelle Diskrepanz führt dazu, dass beide Komplexe drastisch unterschiedliche magnetische Eigenschaften aufweisen (siehe unten).

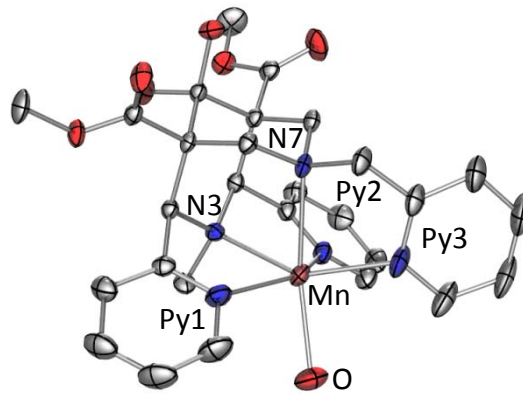


Abbildung 2.9: POV-Ray-Plot^[47] des Komplexations von $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2]^{2+}$ (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit; H-Atome aus Gründen der Übersicht entfernt).

Tabelle 2.3: Ausgewählte Strukturellen Daten von $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]\text{Cl}^{[54]}$ (die berechneten Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

	$[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$	$[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]\text{Cl}^{[54]}$
Abstände [Å]		
Mn-N(3)	2.275(2)	2.2829(1)
Mn-N(7)	2.325(2)	2.4151(1)
Mn-N _{Py1}	2.254(2)	2.2714(1)
Mn-N _{Py2}	2.291(2)	2.2622(1)
Mn-N _{Py3}	2.211(2)	2.1910
Mn-X ^{a)}	2.136(2) ^{b)}	2.3914(1)
N(3) ... N(7)	2.919	2.943
Winkel [°]		
N(3)-Mn-N(7)	78.77(7)	77.507(2)
N(3)-Mn-N _{Py1}	74.04(8)	73.599(2)
N(3)-Mn-N _{Py2}	72.20(7)	74.010(2)
N(3)-Mn-N _{Py3}	147.22(8)	149.085(2)
N(3)-Mn-X ^{a)}	115.27(8) ^{b)}	112.147(2)

^{a)} X^A Koordinationsstelle *trans* zu N7 ^{b)} X^A = H₂O ^{c)} X^A = Cl

Da *hs*-Mn^{II} nur quantenchemisch verbotene Übergänge besitzt, sind hier nur drei Banden im UV/Vis-Spektrum zu sehen. Zwei davon stammen erneut von den Ligandenpyridinen (38150 cm^{-1} bzw. 47850 cm^{-1}) und eine von einem Ligand-Metall *charge-transfer* bei etwa 32000 cm^{-1} . Die π - π^* Übergänge der Ligandenpyridine sind auch in den weiteren hier

Mononukleare Bispidinkomplexe

untersuchten Bispidinkomplexen zu erkennen und es wird deshalb nicht weiter darauf eingegangen.

$[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ liegt in einer $hs-d^5$ Konfiguration vor und besitzt somit ein Spinsextett ($S = 5/2$) als Grundzustand. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität der gepulverten Kristalle in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K und einem angelegten Magnetfeld von 500 G bestätigen das erwartete paramagnetische Verhalten für einen $hs-d^5$ Komplex. Der $\chi_M T$ -Wert von $4.125 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur stimmt gut mit dem erwarteten Wert von $4.377 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $g = 2$ überein. Die magnetischen Daten des zuvor erwähnten $[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]\text{Cl}^{[45]}$ zeigen ebenfalls einen $hs-d^5$ Komplex mit fast identischem $\chi_M T$ -Wert von $4.144 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Im Gegensatz dazu erfolgt bei der Auftragung der Magnetisierung gegen H/T (reduzierte Magnetisierung) nur bei $[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]\text{Cl}$ eine starke Aufspaltung der Isfeldlinien, was auf eine hohe Nullfeldaufspaltung hindeutet. Bei $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ hingegen ist dergleichen nicht zu beobachten (siehe Abbildung 2.10). Ein Fit beider Datensätze war allerdings nicht möglich.

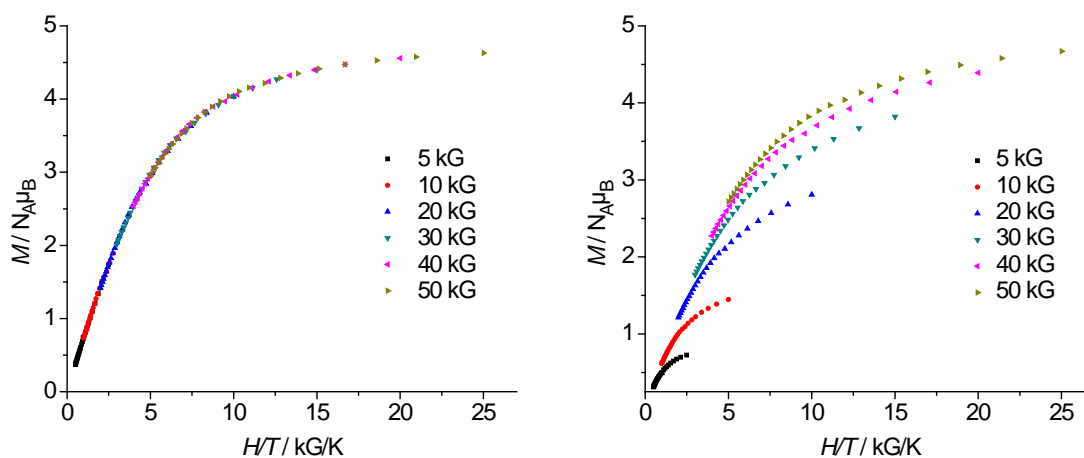


Abbildung 2.10: reduzierte Magnetisierung von $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ (links) und $[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]\text{Cl}^{[45]}$ (rechts).

Eine Erklärung für dieses deutlich unterschiedliche Verhalten in Bezug auf die reduzierte Magnetisierung liegt unter anderem einerseits in der starken axialen Verzerrung entlang der N7-Mn-Cl Achse für $[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]\text{Cl}$ und andererseits in der nahezu oktaedrischen Symmetrie für $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$. Diese Verzerrung wiederum resultiert, verglichen zum Wasser, aus dem stärkeren *trans*-Einfluss des Chloridliganden.

Für $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ wurde ein X-Band Festkörper ESR-Spektrum der gepulverten Kristalle bei 115 K aufgenommen (Abbildung 2.11). Die Simulation des experimentellen

Spektrums erfolgte über die Simulationssoftware XSophe^[55]. Obwohl zwischen dem simulierten und experimentellen Spektrum keine gute Übereinstimmung erzielt wurde, ist deutlich eine Nullfeldaufspaltung des $S = 5/2$ Grundzustands des Mn^{II} -Komplexes zu erkennen. Über die Simulation ergeben sich folgende Parameter: $g_x = g_y = g_z = 1.98$, $D = 0.134 \text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0.087$ bei einer isotropen Linienbreite von $\sigma_B = 290 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Die experimentellen Daten sind, gerade auch in Bezug auf die starke Linienverbreiterung, im Einklang mit literaturbekannten Mn^{II} -Komplexen.^[56] Die simulierten ESR-Parameter bestätigen somit die χT gegen T Kurven und die Kurven der reduzierten Magnetisierung.

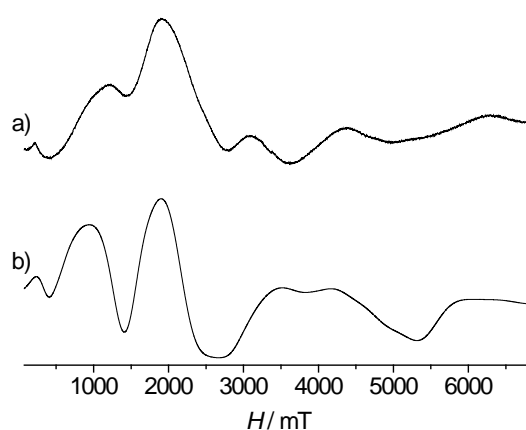


Abbildung 2.11: ESR-Spektrum von $[Mn(L^3 \times H_2O)OH_2](PF_6)_2$. a) experimentelles Spektrum, gemessen bei 115 K ($\nu = 9.448025 \text{ GHz}$) b) simuliertes Spektrum von $[Mn(L^3 \times H_2O)OH_2](PF_6)_2$

2.5 d^6 -Konfiguration - Bispidinkomplexe von Eisen

2.5.1 Darstellung und Strukturdiskussion

Fe^{II} Komplexe stellen aus mehreren Gründen interessante magnetische Systeme dar: (i) in hs -Konfiguration besitzen sie einen Spingrundzustand von $S = 2$ und aufgrund der Orbitalbesetzung ($t_{2g}^4 e_g^2$) sind sie schwach Jahn-Teller aktiv; (ii) einige Fe^{II} Komplexe gehören zu den *Spin-Crossover* Systemen. Die Änderung des Spinzustands kann dabei durch thermische Population, Veränderung des Drucks oder auch durch Lichteinstrahlung induziert werden, was strukturelle und magnetische Änderungen mit sich führt.^[57-59]

Die Eisenkomplexe der Bispidine sind bereits eingehend auf ihre katalytischen Eigenschaften bezüglich der Oxidation von Olefinen^[60-62] und Alkanen^[63] sowie der Halogenierung von

Mononukleare Bispidinkomplexe

Alkanen^[64] untersucht worden. Gerade auch in der Katalyse zeigt sich, dass vermutlich der Spinzustand der reaktiven Intermediate eine wichtige Bedeutung hat und diese Intermediate einen *Spin Crossover* zeigen können.^[65]

In diesem Abschnitt werden, ausgehend vom Liganden L^3 , verschiedene Fe^{II} -Bispidinkomplexe der Form $[Fe^{II}(L^3)X](ClO_4)_2$ ($X = MeOH, MeCN, \text{ und } N_3^-$) vorgestellt, wobei nur der Ligand an der sechsten Koordinationsstelle alterniert wurde. Von den drei Verbindungen konnten Kristallstrukturen erhalten werden (Abbildung 2.12) und ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 2.4 angegeben.

Tabelle 2.4: Ausgewählte strukturelle Daten von $[Fe(L^3)HOMe](ClO_4)_2$, $[Fe(L^3 \times MeOH)N_3]ClO_4$ und $[Fe(L^3 \times H_2O)NCMe](ClO_4)_2$ (die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

	$[Fe(L^3)HOMe](ClO_4)_2$	$[Fe(L^3 \times MeOH)N_3]ClO_4$	$[Fe(L^3 \times H_2O)NCMe](ClO_4)_2$
	Abstände [Å]		
Fe-N(3)	2.177(3)	2.208(2)	2.002(3)
Fe-N(7)	2.293(3)	2.333(2)	2.094(3)
Fe-N _{py1}	2.163(3)	2.180(2)	1.975(3)
Fe-N _{py2}	2.231(3)	2.204(2)	1.978(4)
Fe-N _{py3}	2.110(3)	2.140(2)	1.958(3)
Fe-X _A ^{a)}	2.120(3) ^{b)}	2.046(2) ^{c)}	1.931(4) ^{d)}
N(3) ... N(7)	2.923	2.892	2.838
	Winkel [°]		
N(3)-M-N(7)	81.6(1)	79.06(7)	87.7(1)
N(3)-M-N _{py1}	77.0(1)	76.71(8)	83.9(1)
N(3)-M-N _{py2}	76.5(1)	75.58(8)	83.3(1)
N(3)-M-N _{py3}	158.9(1)	152.03(8)	172.3(1)
N(3)-M-X _A ^{a)}	103.3(1)	111.11(9)	94.6(1)

^{a)} Koordinationsstelle *trans* zu N(7) ^{b)} gebunden an ein Sauerstoffatom eines Methanolmoleküls ^{c)} gebunden an ein Stickstoffatom eines Azidions ^{d)} gebunden an ein Stickstoffatom eines Acetonitrilmoleküls

Die Herstellung der jeweiligen Fe^{II} -Bispidine erfolgte ähnlich und unterscheidet sich lediglich in der Art des Lösungsmittels. Es wurden jeweils ein Äquivalent $Fe^{II}(ClO_4)_2$ und Ligand L^3 in entgastem Lösungsmittel bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Für $[Fe(L^3)HOMe](ClO_4)_2$ wurde dabei MeOH und für $[Fe(L^3 \times H_2O)NCMe](ClO_4)_2$ MeCN als

Lösungsmittel verwendet. Zur Synthese des Azidkomplexes wurde, ausgehend von einer methanolischen Lösung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$, NaN_3 zur Lösung gegeben.

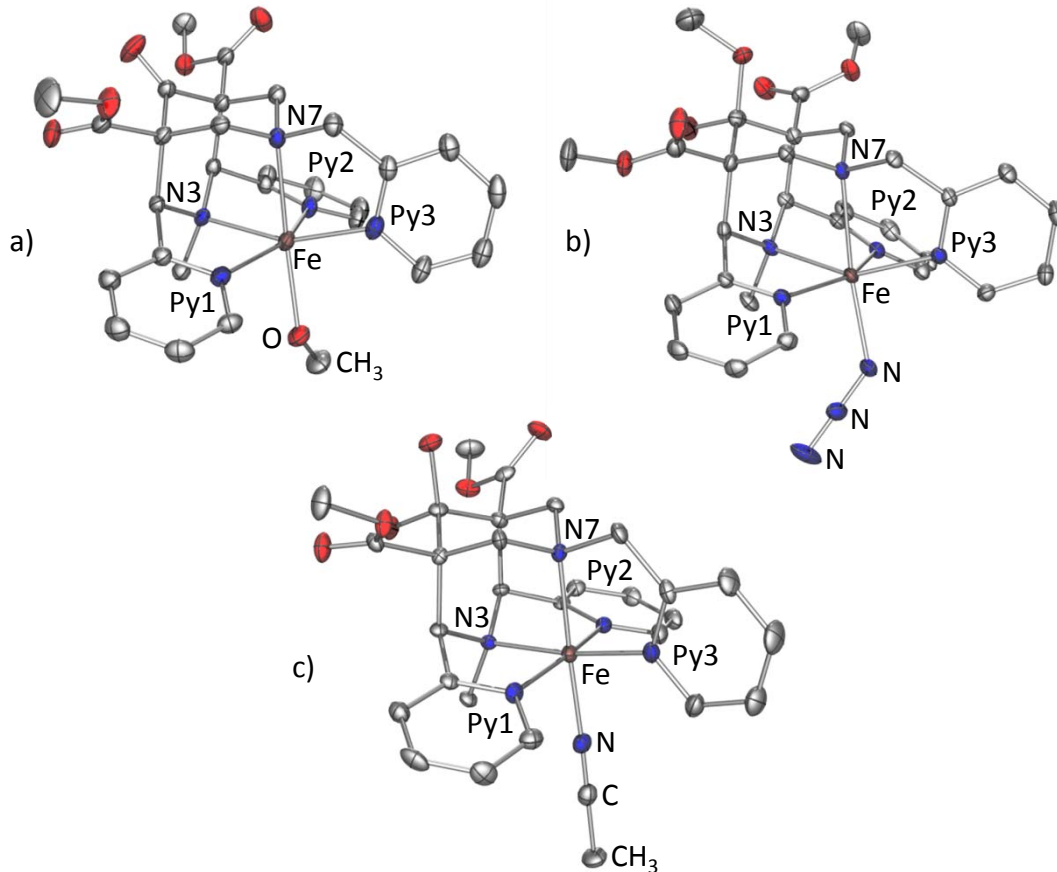


Abbildung 2.12: POV-Ray-Plots^[47] der Komplexkationen von a) $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}]^{2+}$, b) $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\text{N}_3]^+$, c) $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}]^{2+}$ (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit; H-Atome aus Gründen der Übersicht entfernt)

Die Komplexe mit MeOH und Azid als Koliganden zeigen große Ähnlichkeiten in ihren Bindungslängen. Bei beiden liegt eine lange Bindung entlang Fe-N7 vor, mit 2.293(3) Å für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$ bzw. 2.333(2) Å für $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\text{N}_3]\text{ClO}_4$. Im Mittel betragen die Fe-N/X Bindungslängen 2.182 Å für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$ bzw. 2.185 Å für $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\text{N}_3]\text{ClO}_4$ und deuten so jeweils auf eine *hs*-Konfiguration ($t_{2g}^4 e_g^2$) der Fe^{II} -Komplexe hin. Zu erwarten war aus vorherigen Studien^[66], dass durch leichte Modifikation des Koliganden das Ligandenfeld in Richtung einer *ls*-Konfiguration verändert werden kann. Tatsächlich kann für $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ eine abweichende Struktur beobachtet werden. Die Fe-N Bindungslängen in der Ebene betragen hier im Mittel 1.978 Å

und die Fe-N7 Bindung ist mit 2.094 Å wie erwartet leicht elongiert. Das gebundene Acetonitril mit seiner im Vergleich zu MeOH bzw. Azid größeren Ligandenfeldstärke bewirkt also eine größere Aufspaltung des Ligandenfelds und daraus resultiert nach der strukturellen Betrachtung eine *ls*-Konfiguration von Fe^{II}.

2.5.2 Spektroskopische und magnetische Eigenschaften

Die magnetischen Daten der Suszeptibilität in einem Temperaturbereich von 2-300 K (Abbildung 2.13) bekräftigen das Vorliegen eines Quintettgrundzustands ($S = 2$) für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\text{N}_3]\text{ClO}_4$. Beide Verbindungen weisen ein ähnliches magnetisches Verhalten bezüglich der temperaturabhängigen Suszeptibilität mit χT -Werten bei Raumtemperatur von $3.530 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ bzw. $3.501 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\text{N}_3]\text{ClO}_4$ auf (Erwartungswert: $3.001 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; für $S = 2$ und $g = 2$). Bei tiefen Temperaturen ist ein starkes Absinken der Werte ($2.000 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ bzw. $1.490 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\text{N}_3]\text{ClO}_4$ bei 2 K) zu erkennen, ein Indiz für eine starke Nullfeldaufspaltung bei beiden Fe^{II}-Komplexen.

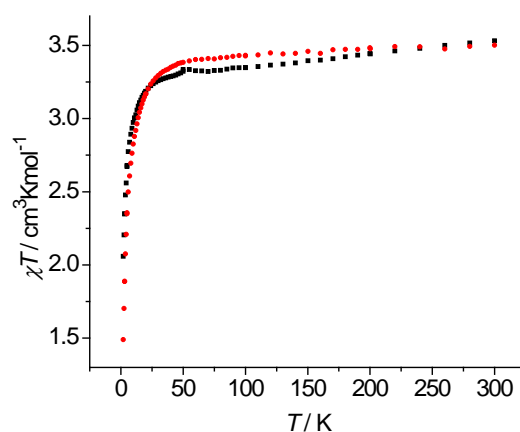


Abbildung 2.13: Auftragung der Suszeptibilität gegen die Temperatur für (■) $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ (■) $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\text{N}_3]\text{ClO}_4$

Die reduzierte Magnetisierung (Abbildung 2.14) zeigt bei beiden Komplexen eine starke Nullfeldaufspaltung. Dabei erhält man für den Fit von $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ zwei Datensätze mit $g = 2.204$, $D = 8.758$, $E/D = 0.333$ (fix) und $g = 2.281$, $D = -13.134$, $E/D = 0.267$. Für den Azidkomplex ergibt sich nur ein sinnvoller Parametersatz mit $g = 2.124$, $D = 8.082$ und $E/D = 0.205$. Da beide Strukturen Ähnlichkeiten in Bindungslängen und Winkeln aufweisen,

kann somit für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$ ein positives D angenommen werden und zeigt damit ähnliche magnetische Eigenschaften wie $[\text{Fe}(\text{L}^1)](\text{OTf})_2$.^[45]

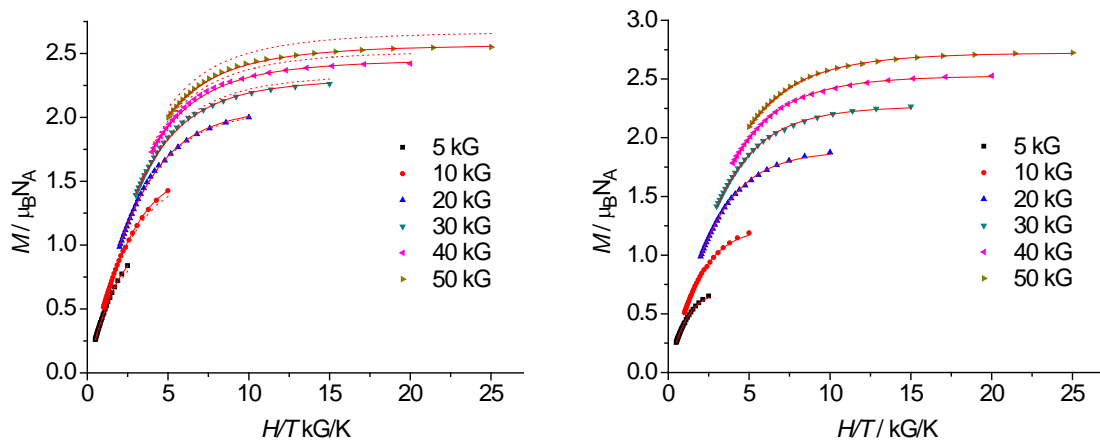


Abbildung 2.14: Auftragung der Magnetisierung gegen H/T für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$ (links) und $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\text{N}_3]\text{ClO}_4$ (rechts) (Symbole: experimentelle Daten; durchgezogene Linie: Parametersatz für negatives D ; gepunktete Linie: Parametersatz für positives D)

Setzt man $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$ für mehrere Stunden einer MeCN-Atmosphäre aus, kommt es zu einem Farbwechsel von gelb nach orange-braun. Dies deutet auf einen Lösungsmittelaustausch von MeOH mit MeCN hin. $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$ zeigt im Festkörper UV/Vis-Spektrum eine Bande bei 24900 cm^{-1} (Abbildung 2.15). Diese kann einem Übergang vom ${}^5T_{2g}$ in einen 5E_g Term (O_h -Symmetrie) zugeordnet werden. Nach Aussetzen einer MeCN-Atmosphäre und mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum, verschiebt sich die Bande bei 24900 cm^{-1} zu 23000 cm^{-1} und eine Schulter bei ungefähr 22200 cm^{-1} entsteht. Beide Banden können dem formalen ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ Übergang in quasi-tetragonal verzerrter Symmetrie (${}^1T_{1g} \rightarrow {}^1E_g + {}^1A_{1g}$) zugeordnet werden. Eine weitere Bande erscheint bei 18900 cm^{-1} und kann dem ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ Übergang zugewiesen werden. Die unsymmetrische Bandenform der in MeCN-Atmosphäre erzeugten Spezies lässt vermuten, dass noch ein gewisser Anteil an $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$ vorhanden ist.

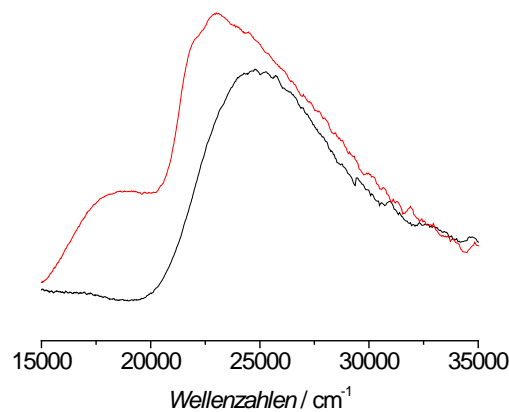


Abbildung 2.15: Festkörper UV/Vis-Spektren (in Aluminiumoxid) von $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ (—) und nach Aussetzen einer MeCN-Atmosphäre (—).

Um in einem System einen *Spin-Crossover* nachzuweisen, muss ein Hysterese-Verhalten vorliegen. Dazu wird im ersten Schritt die entsprechende Probe abgekühlt, dann ein Magnetfeld angelegt und beim Aufwärmen die Suszeptibilität aufgenommen. Im zweiten Schritt wird die Probe erneut gemessen nur dieses Mal während des Abkühlens bei angelegtem Magnetfeld. Der erste Prozess wird dabei als *Zero Field Cooled (ZFC)* und der zweite als *Field Cooled (FC)* bezeichnet. Ein Hysterese-Verhalten liegt dann vor, wenn beide gemessenen Kurven im Bereich des *Spin-Crossovers* voneinander abweichen.

Wird für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ nach Aussetzen einer MeCN-Atmosphäre die magnetische Suszeptibilität in einem Bereich von 2-370 K über eine *ZFC*- und *FC*-Sequenz gemessen, werden die beiden Kurven in Abbildung 2.16 erhalten. Diese zeigen ein ganz anderes Verhalten als $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ (Abbildung 2.13 a) und können einer low-spin Verbindung mit einem geringen Anteil an *hs*-Komplex zugewiesen werden. Der Anstieg bei 370 K kann dabei durch das Einsetzen eines *spin-cross overs* erklärt werden. Der leicht unterschiedliche Verlauf der beiden Kurven in Abbildung 2.16 deutet jedoch weniger auf ein Hystereseverhalten, als vielmehr auf einen Verlust des Lösungsmittels hin.

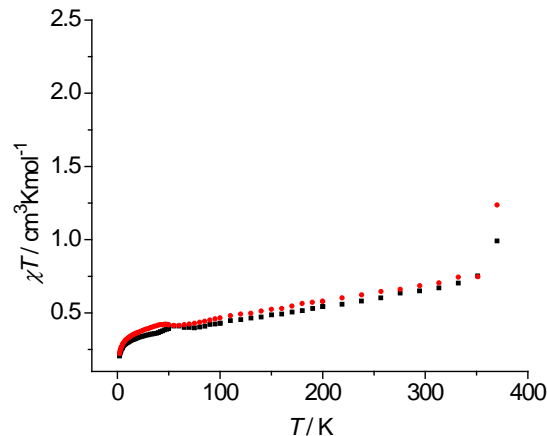


Abbildung 2.16: Auftragung der Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$ nach Aussetzen einer MeCN-Atmosphäre (■) ZFC; (■) FC

Vermutlich entsteht also $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$, wobei MeOH mit MeCN ausgetauscht wird. Wird der Fe^{II} -Komplex basierend auf L^3 direkt in MeCN hergestellt, erhält man die Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$, die in Abbildung 2.12 c) dargestellt ist. Wird hierfür die Suszeptibilität im Bereich von 2-370 K und einem Feld von 500 G gemessen (Abbildung 2.17), kann ein etwas anderes Verhalten als für $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOME}](\text{ClO}_4)_2$ in MeCN-Atmosphäre beobachtet werden. Bei der ZFC-Sequenz steigt zunächst der χT -Wert bis $2.078 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 370 K. Wird die Probe nun über die FC-Sequenz von 370 K bis auf 2 K gemessen, wird eine unterschiedliche Kurve verglichen mit der Kurve bei der ZFC-Sequenz erhalten. Es scheint ein Übergang von einem *ls*- $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ zu einem *hs*-Zustand statt zu finden. Im Gegensatz zu der Spezies aus Abbildung 2.16 verläuft dieser *Spin-Crossover* jedoch nicht reversibel. Allerdings ist auch hier wieder von Anfang an vermutlich ein größerer Anteil an einer *hs*-Spezies vorhanden, was die erhöhten Werte bei tiefen Temperaturen für die ZFC-Sequenz ($0.727 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 100 K) erklärt. Die FC-Kurve entspricht jedoch auch keiner reinen *hs*-Spezies ($1.964 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 294 K; Erwartungswert: $3.001 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Denkbar wäre auch, dass eine *is*-Spezies ($S = 1$) als Grundzustand involviert ist, wofür ein χT -Wert von $1.000 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ erwartet werden würde. Wird die gleiche Sequenz (ZFC und FC) nur bis 300 K gemessen (Abbildung 2.17), ist deutlich ein *Spin-Crossover* zu erkennen, der in diesem Fall reversibel verläuft. Dies bekräftigt die Vermutung, dass bis Temperaturen von 300 K ein *Spin-Crossover* statt findet und MeCN in diesem Temperaturbereich gebunden bleibt. Darüber hinaus allerdings dissoziiert das koordinierte Solvensmolekül bei $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$.^[67,68] An dieser Stelle sei angemerkt, dass beim Messvorgang die

Mononukleare Bispidinkomplexe

Apparatur unter ständigem Vakuum steht, und daher das Lösungsmittel bei Temperaturen über 300 K dem System entzogen werden kann. Dies hat zur Folge, dass sich eine *hs*-Spezies bildet, die sich nicht mehr zurückbilden kann.

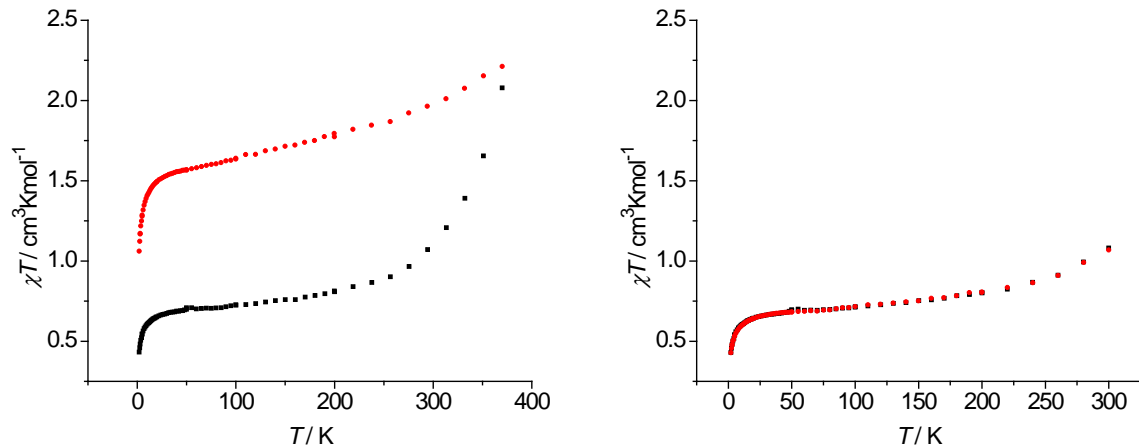


Abbildung 2.17: Auftragung der Suszeptibilität im Temperaturbereich 2-370 K (links) und 2-300 K (rechts) für $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ (■) ZFC; (■) FC

Dass der gesamte Prozess des Desolvatisierens und Solvatisierens mit MeCN auch reversibel ist, ist in Abbildung 2.18 zu sehen. Dazu wurde $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ erst für sieben Tage bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet und anschließend der Verlauf der Suszeptibilität von 2-200 K aufgenommen. Hier ist ein fast identisches Verhalten wie in Abbildung 2.17 links zu erkennen. Wird diese Probe danach für zwei Tage einer MeCN-Atmosphäre ausgesetzt und anschließend für drei Stunden im Hochvakuum getrocknet, liegt der Fe^{II} -Komplex vermehrt im *ls*-Zustand vor und ähnelt wieder der Ausgangsverbindung in Abbildung 2.17 (ZFC).

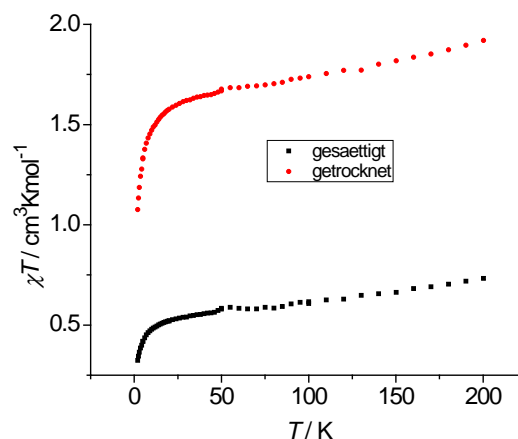


Abbildung 2.18: Auftragung der Suszeptibilität im Temperaturbereich 2-200 K für $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ nach MeCN-Atmosphäre (■) und nach 7 Tage Trocknen im Hochvakuum (■)

Erwartungsgemäß weisen die Festkörper UV/Vis-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ nach Absättigung mit MeCN (Abbildung 2.19) große Ähnlichkeiten auf. Hier liegen die drei Banden für $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ bei etwa 19000 cm^{-1} , eine Schulter bei 22100 cm^{-1} und die intensivste Bande bei 23900 cm^{-1} . Auch bei $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ gibt die unsymmetrische Bandenform (siehe auch Abbildung 2.15) Anlass, das Vorliegen einer Mischung mit einer *hs*-Spezies zu vermuten.

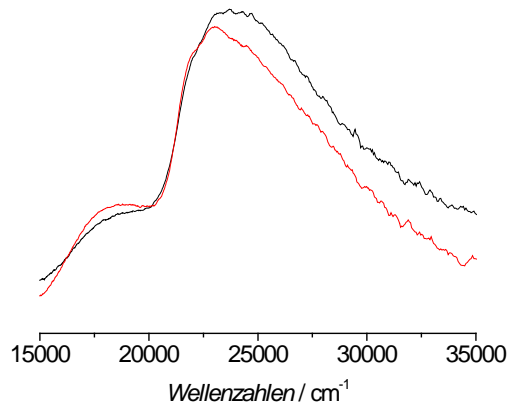


Abbildung 2.19: Vergleich der Festkörper UV/Vis-Spektren (in Aluminiumoxid) von (—) $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ und (—) $[\text{Fe}(\text{L}^3)\text{HOMe}](\text{ClO}_4)_2$ nach Aussetzen in einer MeCN-Atmosphäre.

Fe^{II} -Bispidine liegen bei Raumtemperatur nicht nur in Lösung^[69] sondern auch als Feststoffe in der Nähe eines *Spin-Crossover* Systems. Eine strukturelle Analyse von $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ bei Temperaturen über 300 K konnte aufgrund fehlender Daten nicht vorgenommen werden. Entsprechende Kristalle von $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$, die bei 370 K unter Vakuum verwahrt wurden, zeigten aufgrund von Rissen keine Streuung im Diffraktometer. Nach vorliegender Analytik ist jedoch davon auszugehen, dass $[\text{Fe}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{ClO}_4)_2$ bei Temperaturen ab ungefähr 250 K einen *Spin-Crossover* von *ls*- nach *hs*-Zustand vollzieht. Ausgeschlossen werden kann allerdings nicht, dass eventuell auch eine *is*-Spezies involviert ist. Ab Temperaturen über 300 K kommt es zu einem Verlust des koordinierten Acetonitrils, damit zu einer Erniedrigung des Ligandenfelds und es entsteht eine *hs*-Spezies.

2.6 d^8 -Konfiguration - Bispidinkomplexe von Nickel

2.6.1 Darstellung und Strukturdiskussion

Nickelkomplexen kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie oftmals eine sehr hohe Einzelionenanisotropie aufweisen, die in einem Bereich von -22.3 cm^{-1} bis $+53 \text{ cm}^{-1}$ liegt.^[70,71] Die Synthese der hier besprochenen Nickelbispidine erfolgte dabei zunächst als Perchlorat-, Nitrat- oder Tetrafluoroboratkomplex und teilweise wurden diese anschließend mit einer NH_4PF_6 -Lösung umkristallisiert. Die Kristallstrukturen der dabei erhaltenen Ni^{II} -Bispidinkomplexe sind in Abbildung 2.20 dargestellt und ausgewählte strukturelle Daten in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Die Strukturen der Ni^{II} -Bispidine weisen alle eine gewohnt lange N7-Ni- X_A Achse auf.^[40] Dabei variiert die Ni-N7 Bindung zwischen $2.106(4) \text{ \AA}$ für $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]\text{NO}_3$ bzw. $2.214(4) \text{ \AA}$ für $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ und tendenziell ist die N3-Ni- X_E Achse kürzer mit Bindungslängen zwischen $2.042(3) \text{ \AA}$ für $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]\text{NO}_3$ und $2.096(3) \text{ \AA}$ für $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$. Mit Ausnahme von $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ liegen die Ni^{II} -Bispidine in grober Näherung als gestreckte Oktaeder (D_{4h}) vor. Der auf den Liganden L^4 basierende Ni^{II} -Komplex zeigt hingegen eine gestauchte Oktaedersymmetrie mit zwei langen Achsen entlang $\text{N}_{\text{Py}1}$ -Ni- $\text{N}_{\text{Py}2}$ (durchschnittlich 2.208 \AA) bzw. N7-Ni- X_A (2.131 \AA) und einer gestauchten Achse entlang N3-Ni- X_E (2.064 \AA). Die Stauchung liegt in der Einführung der Methylgruppen an C6' der Pyridine begründet. Diese bewirken eine sterische Spannung, woraus eine Aufweitung der $\text{N}_{\text{Py}1}$ -Ni- $\text{N}_{\text{Py}2}$ Achse resultiert. Desweiteren kommt es zu einer vergleichsweise kurzen Ni- N_A Bindung von $2.085(4) \text{ \AA}$ (vgl. Ni- X_A Abstände Tabelle 2.5), da der Koligand (MeCN) durch die Aufweitung der $\text{N}_{\text{Py}1}$ -Ni- $\text{N}_{\text{Py}2}$ Achse eine geringere sterische Spannung erfährt. Im direkten Vergleich der beiden Komplexe mit MeCN als Koligand, zeigt $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$, mit Ausnahme der Ni- $\text{N}_{\text{Py}1/2}$ -Bindungen, welche im Mittel 2.082 \AA betragen, ähnliche Bindungslängen wie $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$. Dies hat, wie sich noch zeigt, deutliche Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften (siehe unten).

Der Vergleich der beiden Ni^{II} -Strukturen des Liganden L^1 ($[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]\text{NO}_3$) zeigt deutliche Unterschiede. Das als bidentater Ligand fungierende Nitrat-Ion verursacht eine starke Verzerrung der Struktur, erkennbar am X_E -Ni- X_A Winkel

(60.9(1)° für $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]\text{NO}_3$ vs. 80.9(1)° für $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$). Auch die entsprechenden Bindungslängen entlang der beiden Achsen N7-Ni-N_A und N3-Ni-N_E weisen teilweise erhebliche Unterschiede von bis zu 0.068 Å im Fall der Ni-N7 Bindung und 0.036 Å bei Ni-N3 auf.

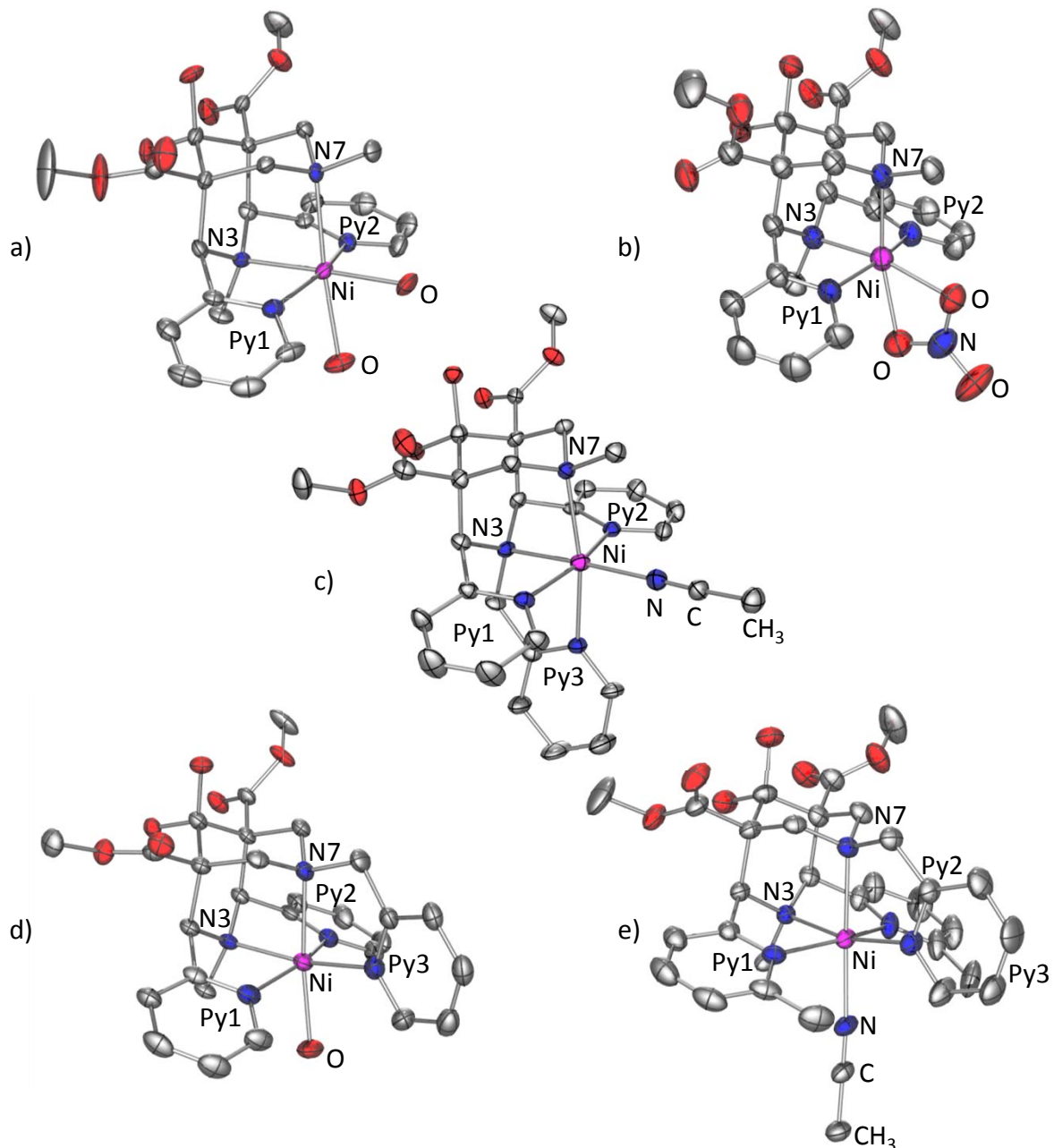


Abbildung 2.20: POV-Ray-Plots^[47] der Komplexationen von a) $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, b) $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]^+$, c) $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}]^{2+}$ d) $[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2]^{2+}$ (PF_6^- und ClO_4^- -Strukturen sind sehr ähnlich; siehe Tabelle 2.5), e) $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}]^{2+}$ (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit; H-Atome aus Gründen der Übersicht entfernt).

Tabelle 2.5: Ausgewählte Strukturellen Daten von $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]\text{NO}_3$, $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ (die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

	$[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$	$[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]\text{NO}_3$	$[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2^{\text{a)}$	$[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$	$[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$
Abstände [Å]						
Ni-N(3)	2.078(3)	2.042(3)	2.066(3)/2.096(3)	2.087(3)	2.071(3)	2.073(3)
Ni-N(7)	2.174(3)	2.106(4)	2.214(4)/2.192(3)	2.179(4)	2.157(3)	2.176(3)
Ni-N _{Py1}	2.081(3)	2.055(3)	2.062(4)/2.081(3)	2.073(5)	2.095(3)	2.175(4)
Ni-N _{Py2}	2.040(3)	2.079(3)	2.102(4)/2.081(3)	2.050(5)	2.041(3)	2.240(4)
Ni-X _E ^{b)}	2.071(3) ^{d)}	2.102(3) ^{e)}	2.051(4)/2.067(4) ^{g)}	2.043(4) ^{f)}	2.040(3) ^{f)}	2.054(4) ^{f)}
Ni-X _A ^{c)}	2.134(3) ^{d)}	2.166(4) ^{e)}	2.125(4)/2.092(4) ^{f)}	2.140(4) ^{d)}	2.105(2) ^{d)}	2.085(4) ^{g)}
N(3) ... N(7)	2.893	2.862	2.923/2.907	2.914	2.882	2.870
Winkel [°]						
N(3)-Ni-N(7)	85.7(1)	87.2(1)	86.1(1)/ 85.4(1)	86.2(2)	85.9(1)	84.9(1)
N(3)-Ni-N _{Py1}	81.1(1)	81.9(1)	81.1(1)/ 82.3(1)	81.2(2)	79.9(1)	78.1(2)
N(3)-Ni-N _{Py2}	81.7(1)	81.5(1)	81.7(1)/ 80.9(1)	81.2(2)	81.1(1)	80.3(1)
N(3)-Ni-X _E ^{a)}	177.4(1)	167.3(2)	176.7(2)/ 177.5(2)	169.2(2)	166.9(1)	166.8(2)
N(3)-Ni-X _A ^{b)}	98.4(1)	106.4(1)	83.8(1)/ 83.7(1)	98.7(2)	99.8(1)	98.5(1)

^{a)} Da in der Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Strukturen vorliegen, sind jeweils zwei Abstände und Winkel angegeben. ^{b)} Koordinationsstelle *trans* zu N(3) ^{c)} Koordinationsstelle *trans* zu N(7) ^{d)} gebunden an ein Sauerstoffatom eines Wassermoleküls ^{e)} gebunden an ein Nitration als bidentater Ligand ^{f)} gebunden an ein Stickstoffatom eines Pyridins (Py3) ^{g)} gebunden an ein Stickstoffatom eines Acetonitrils.

2.6.2 UV/Vis-Spektren

Die Spektren der Ni^{II}-Bispidine sind in Abbildung 2.21 zusammengefasst und in Tabelle 2.6 die Übergänge in Wellenzahlen angegeben. Die energetisch größten Übergänge zeigt mit 12400 cm^{-1} (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(\text{F})$) und 18700 cm^{-1} (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$) $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ und die niedrigsten Übergänge mit 9900 cm^{-1} (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(\text{F})$), ungefähr 15700 cm^{-1} und 16500 cm^{-1} $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$. Die beiden Übergänge bei ungefähr 16000 cm^{-1} für $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ zeigen, dass hier eine Symmetrierniedrigung der Komplexgeometrie vorliegt. Wird von einer *quasi* D_{4h} -Symmetrie ausgegangen, können die beiden Energien den ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ bzw. ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ Übergängen zugeordnet werden. Desweiteren ist bei allen Ni^{II}-Bispidinkomplexen, außer bei $[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$, noch jeweils eine Schulter im Bereich von 11100 cm^{-1} bis 12300 cm^{-1} zu beobachten, welche dem spinverbotenen ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ zugeordnet werden können. Zu beachten ist jedoch, dass die UV/Vis-Spektren aufgrund der Auflösung nur eine vorsichtige Aussage über die Energien der Übergänge zulässt. Trotzdem ist qualitativ zu erkennen, dass die Bande des ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$ Übergangs bei $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ im Gegensatz zu den anderen Ni^{II}-Spezies am ehesten gaussartig verläuft und keine Aufspaltung des ${}^3T_{1g}(\text{F})$ Terms zu erkennen ist. Dies lässt sich über ein vergleichsweise oktaedrisches Ligandenfeld, bedingt durch die sechs ähnlichen Stickstoffdonoren (siehe Struktur Abbildung 2.20 c)), erklären.

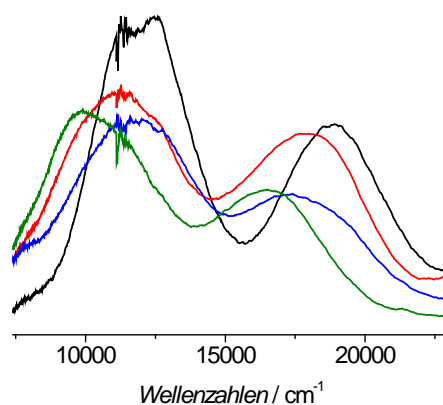


Abbildung 2.21: Vergleich der Festkörper UV/Vis-Spektren (in Aluminiumoxid) von (—) $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]\text{NO}_3$; (—) $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$; (—) $[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ und (—) $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ im Bereich der ersten beiden Übergänge.

Mononukleare Bispidinkomplexe

Tabelle 2.6: Elektronische Übergänge der Ni^{II}-Bispidine

	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (F)$ ^{a)}	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (P)$
	[cm ⁻¹]			
[Ni(L ¹ ×H ₂ O) ₂ O ₂ NO]NO ₃	11200	12300 (sh)	17900	~29900 (sh)
[Ni(L ² ×H ₂ O)NCMe](PF ₆) ₂	12400	~11300	18700	~30000
[Ni(L ³ ×H ₂ O)OH ₂](PF ₆) ₂	11800	--	17350; ~18300	~30000 (sh)
[Ni(L ⁴ ×H ₂ O)NCMe](PF ₆) ₂	9900	~11100	~15700; 16500	~27300

^{a)} Die Spektren zeigen teilweise unsymmetrische Banden für den ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (F)$ Übergang. ${}^3T_{1g}$ spaltet für D_{4h} -Symmetrie in 3E_g und ${}^3A_{2g}$ auf (siehe Text), weshalb zwei Werte angegeben sind.

2.6.3 Magnetische Eigenschaften

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Ni^{II}-Bispidine wurde von allen Komplexen die magnetische Suszeptibilität bei 500 G in einem Temperaturbereich von 2-300 K gemessen (siehe Abbildung 2.22).

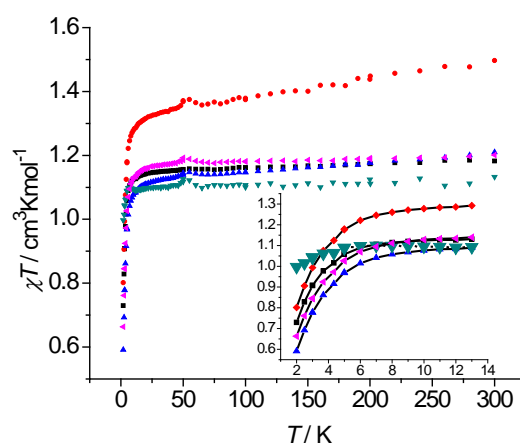


Abbildung 2.22: Auftragung der Suszeptibilität gegen die Temperatur für (■) [Ni(L¹×H₂O)(OH₂)₂](PF₆)₂, (●) [Ni(L¹×H₂O)₂O₂NO]NO₃, (▼) [Ni(L²×H₂O)NCMe](PF₆)₂, (▲) [Ni(L³×H₂O)OH₂](PF₆)₂ und (◄) [Ni(L⁴×H₂O)NCMe](PF₆)₂ (Ausschnitt zeigt den Tieftemperaturbereich).

Mit Ausnahme von [Ni(L¹×H₂O)₂O₂NO]NO₃ liegen die χT -Werte bei Raumtemperatur alle im Bereich zwischen 1.133-1.210 cm³ K mol⁻¹ (siehe Tabelle 2.7), was für $S = 1$ Systeme mit einem leicht größeren g -Wert als dem des freien Elektrons übereinstimmt (Erwartungswert für $g = 2$; 1.000 cm³ K mol⁻¹). Der Wert für [Ni(L¹×H₂O)₂O₂NO]NO₃ ist bei Raumtemperatur mit 32

$1.497 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ unerwartet hoch und deutet auf einen hohen g -Wert hin. Bei tiefen Temperaturen, ab etwa 15 K, weichen die Kurven der Ni^{II} -Bispidine stark vom Curie-Verhalten ab. Ein auffallender Unterschied ist bei $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ zu beobachten (siehe Abbildung 2.22 Ausschnitt). Die Abweichung vom Curie-Verhalten ist hier vergleichsweise gering. Generell deutet das Verhalten der Ni^{II} -Bispidine bei tiefen Temperaturen auf eine deutliche Nullfeldaufspaltung hin.

Die Messung der Magnetisierung gegen H/T bestätigt das Vorliegen einer Nullfeldaufspaltung (siehe Abbildung 2.23). Die erhaltenen Parametersätze (siehe Tabelle 2.7) der gefitteten Kurven variieren, mit Ausnahme von $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$, nur leicht. Das größte $|D|$ zeigen $[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ und $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ mit jeweils etwa $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$, aber auch mit einer großen rhombischen Nullfeldaufspaltung von $E/D = 0.268-0.333$. Auch die auf L^1 basierenden Ni^{II} Komplexe zeigen mit $|D| = 4-4.5 \text{ cm}^{-1}$ eine vergleichbar große Anisotropie, dabei sind für $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ zwei extreme Parametersätze möglich; einmal eine rhombische Anisotropie ($E/D = 0.333$) für ein negatives D und eine axiale Anisotropie ($E/D = 0$) für ein positives D . Tendenziell kann in diesem Fall eher von einer axialen Anisotropie ausgegangen werden, berücksichtigt man die strukturellen Daten von $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$. Und damit liegt am wahrscheinlichsten eine positive Nullfeldaufspaltung vor. Auf Basis dieser Betrachtung muss, mit Ausnahme von $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ (gestauchter Oktaeder), auch für die restlichen Ni^{II} -Bispidine eine positive Nullfeldaufspaltung angenommen werden, da ähnliche strukturelle Daten vorliegen. Bekräftigt wird diese Vermutung weiterhin durch die Tatsache, dass ein elongierter Oktaeder für Ni^{II} -Komplexe im allgemeinen ein positives D verursacht.^[72]

Wie bereits erwähnt, bildet $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ in dieser Reihe eine Ausnahme. Der Fit der reduzierten Magnetisierung ergibt $|D| = 1.8-2.4 \text{ cm}^{-1}$ und liegt im Vergleich 2 bis 3 cm^{-1} niedriger. Allerdings ist aufgrund der schwachen Aufspaltung der Isfeldlinien eine Bestimmung der rhombischen Anisotropie nicht möglich.

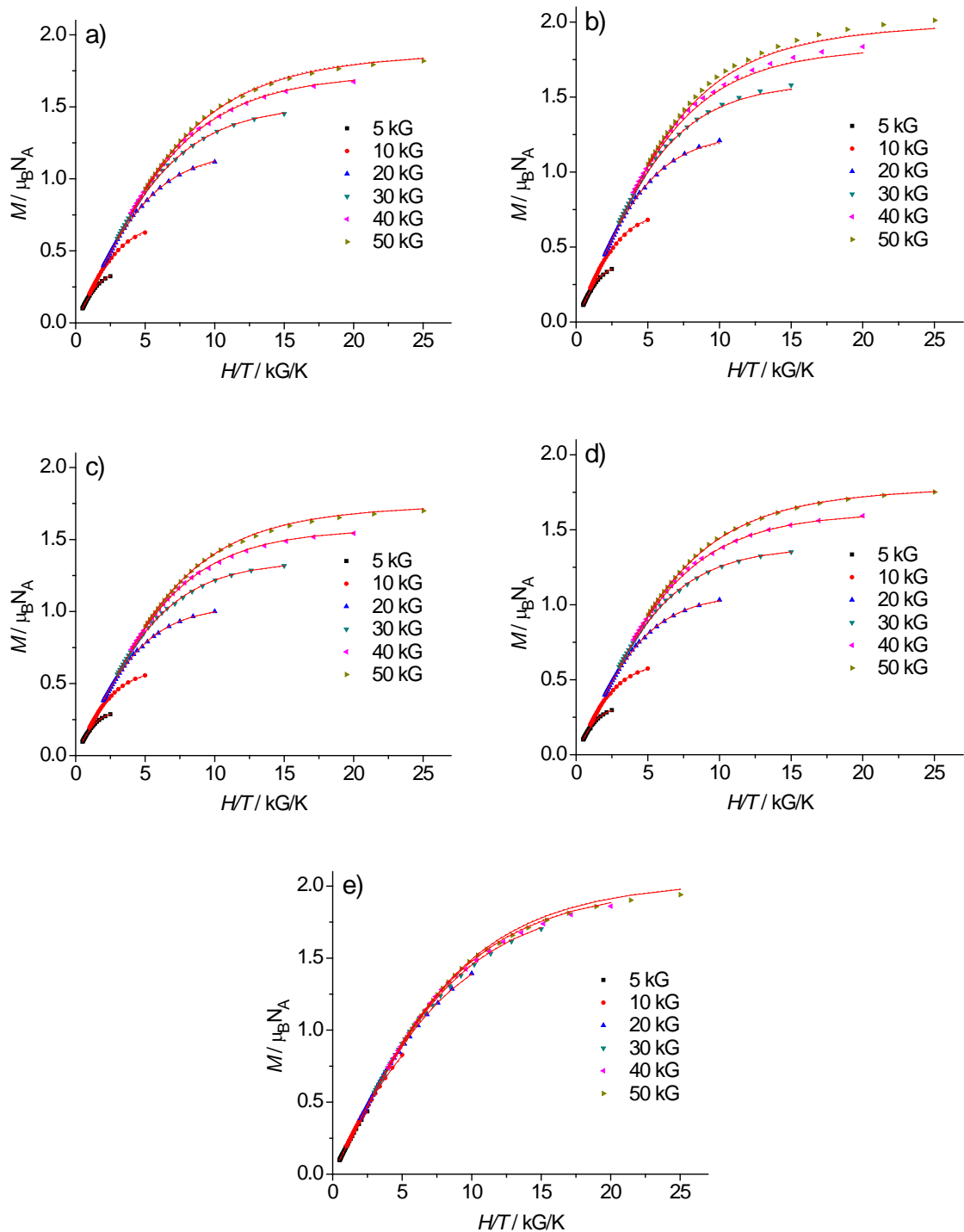


Abbildung 2.23: Auftragung der Magnetisierung gegen H/T für a) $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})(\text{OH}_2)_2](\text{PF}_6)_2$, b) $[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]\text{NO}_3$, c) $[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$, d) $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$, e) $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ (Symbole: experimentelle Daten; durchgezogene Linie: Parametersatz für negatives D ; gepunktete Linie: Parametersatz für positives D)

Tabelle 2.7: Mit $j\lambda X^{[33]}$ gefittete Parameter der Ni^{II}-Bispidine und χT -Werte bei Raumtemperatur

	χT (300 K) [cm ³ K mol ⁻¹]	g	D [cm ⁻¹]	E/D
[Ni(L ¹ ×H ₂ O)(OH ₂) ₂](PF ₆) ₂	1.182	2.149	-4.072	0.333 ^{a)}
		2.140	4.037	0.000
[Ni(L ¹ ×H ₂ O)O ₂ NO]NO ₃	1.497	2.298	-4.468	0.333 ^{a)}
		2.290	4.414	0.174
[Ni(L ² ×H ₂ O)NCMe](PF ₆) ₂	1.133	2.10	-1.8 bis -2.4	-- ^{b)}
		2.10	1.8 bis 1.9	-- ^{b)}
[Ni(L ³ ×H ₂ O)OH ₂](PF ₆) ₂	1.210	2.127	-4.878	0.333 ^{a)}
		2.124	4.839	0.280
[Ni(L ⁴ ×H ₂ O)NCMe](PF ₆) ₂	1.201	2.163	-4.909	0.333 ^{a)}
		2.159	4.862	0.268

^{a)} Wert wurde beim Fit konstant gehalten. ^{b)} kein aussagekräftiger Wert zu erhalten

2.6.4 Qualitative Korrelation zwischen Ligandenfeld und Nullfeldaufspaltung

Eine quantitative Beziehung zwischen dem Ligandenfeld eines tetragonal verzerrten Komplexes und der Nullfeldaufspaltung ist über die Beziehung^[73]

$$D = 4\lambda^2 \left(\frac{k_x^2}{E_{xz,yz}} - \frac{k_z^2}{E_{xy}} \right) \quad \text{Gleichung 2.13}$$

gegeben. Hierbei ist $E_{xz,yz}$ der ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3E_g$ Übergang, E_{xy} der ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3B_{2g}$ Übergang und k_x und k_z die Kovalenzreduktionsfaktoren in der xy -Ebene und z -Achse; λ die Spin-Bahn Kopplungskonstante des freien Nickelions ($\lambda = -335$)^[74]. Da in den UV/Vis-Spektren ein Aufspalten der ersten Bande nicht beobachtet werden konnte, soll hier von der vereinfachten Formel für oktaedrische Systeme ausgegangen werden.

$$D = 4\lambda^2 \left(\frac{k_x^2 - k_z^2}{\Delta} \right) \quad \text{Gleichung 2.14}$$

Hierbei hat Δ die übliche Bedeutung der Ligandenfeldaufspaltung und ist mit dem ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ Übergang aus den UV/Vis-Spektren gleich zu setzen ist. Wird nun zur qualitativen

Mononukleare Bispidinkomplexe

Abschätzung der Betrag der D -Werte aus Tabelle 2.7 und die entsprechenden Ligandenfeldenergien (Tabelle 2.6) der jeweiligen Ni^{II}-Bispidinkomplexe in Gleichung 2.14 eingesetzt und nach $k_x^2 - k_z^2$ aufgelöst erhält man die in Tabelle 2.8 angegebenen Werte.

Tabelle 2.8: Kovalenzreduktionsfaktoren ($k_x^2 - k_z^2$) der Ni^{II}-Bispidinkomplexe im Vergleich

	$k_x^2 - k_z^2$
$[\text{Ni}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{NO}]\text{NO}_3$	0.11
$[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$	0.05
$[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$	0.13
$[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$	0.11

Das Ergebnis aus Tabelle 2.8 ist folgendermaßen zu interpretieren: Die Ni^{II}-Komplexe der Liganden L^1 , L^3 und L^4 zeigen ähnliche Werte für $k_x^2 - k_z^2$, also damit auch ähnliche Verhältnisse der Kovalenzreduktionsfaktoren zueinander. Bei $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ ergibt die Berechnung hingegen mit 0.05 einen vergleichsweise kleinen Wert und damit ähnliche Kovalenzreduktionsfaktoren in xy -Ebene und z -Richtung. Dies passt zu der gaussähnlichen Kurve des UV/Vis-Spektrums von $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$, welche mit einer eher oktaedrischen Ligandenfeldaufspaltung übereinstimmt. Als Folge daraus ergibt sich, verglichen mit den restlichen Ni^{II}-Bispidinkomplexen, eine geringere Nullfeldaufspaltung. Dass das UV/Vis-Spektrum ein oktaedrisches Ligandenfeld zeigt, ist wiederum auf die sechs Stickstoffdonoren zurückzuführen und die vergleichsweise oktaedrische Koordinationsumgebung von $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ (siehe Abbildung 2.20 und Tabelle 2.5). Folglich lässt sich generell anhand der UV/Vis-Spektren eine Abschätzung der Nullfeldaufspaltung machen, wobei das Vorzeichen trotzdem ungewiss bleibt.

2.7 Schlussfolgerung

Der direkte Vergleich der Mn^{II}-Bispidinkomplexe mit L^3 als Bispidinligand zeigt, dass Koliganden einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben können. In diesem speziellen Fall kommt es durch den Austausch des Chloridliganden durch Wasser zu einer drastischen Verminderung der tetragonalen Verzerrung (Mn-N7 = 2.415 Å bei $[\text{Mn}(\text{L}^3)\text{Cl}]\text{Cl}$ vs. Mn-N7 = 2.325 Å bei $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$) im Komplex und gleichzeitig einer drastischen Verminderung der Nullfeldaufspaltung.

Ebenso sind, wie für die Fe^{II}-Bispidine dargestellt wurde, durch geeignete Wahl der Koliganden *Spin-Crossover* Systeme zugänglich, auch wenn zur vollständigen Beschreibung der Systeme noch weitere Untersuchungen nötig sind. Eine mögliche Modifikation der Systeme bietet hier der Einsatz von spektrochemisch stärkeren Koliganden, um den *ls-hs*-Übergang zu tieferen Temperaturen in Richtung Raumtemperatur hin zu verschieben. Auch eine leichte Variation des Bispidinliganden könnte zu einer Verschiebung des *Spin-Crossovers* führen.

Generell zeigen die Fe^{II}-Bispidine die größten *D*-Werte in der Reihe der Bispidinkomplexe und geben so Anlass für intensivere Untersuchungen der verschiedenen Variationen der Fe^{II}-Bispidine bezüglich ihrer Anisotropie und eines möglichen SMM-Verhaltens. Erste Ergebnisse konnten zwar kein SMM-Verhalten bestätigen^[45], jedoch fehlen hier noch gezielte Studien. Gerade die Bispidine zweiter Generation eröffnen durch ihre strukturell interessanten Komplexgeometrien neue Möglichkeiten.^[41]

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass sich durch die Präorganisation der Bispidine die elongierte Achse in den Ni^{II}-Komplexen vorbestimmen lässt. Die Ni^{II}-Bispidine zeichnen sich desweiteren durch ihre moderate Einzelionenanisotropie von ungefähr 4-5 cm⁻¹ aus. Diese Kombination macht die Ni^{II}-Bispidine so gezielt für mehrkernige Komplexe mit einer optimierten uniaxialen Nullfeldaufspaltung einsetzbar. Besonders für [Ni(L²×H₂O)NCMe](PF₆)₂ konnte ein qualitativer Ansatz geliefert werden, der eine Korrelation zwischen den Kovalenzen und der Nullfeldaufspaltung in den Nickelkomplexen erlaubt. Somit ermöglicht diese einfache Korrelation derartige Systeme zu modifizieren.

3 Homodinukleare Bispidinkomplexe

3.1 Theorie

Im vorherigen Kapitel wurden einkernige Komplexe und deren magnetischen Eigenschaften, vor allem bezüglich einer auftretenden Nullfeldaufspaltung, behandelt. In mehrkernigen verbrückten Komplexen interessieren zudem die magnetischen Austauschmechanismen zwischen zwei oder mehreren paramagnetischen Zentren über ihre diamagnetischen Brückenliganden. Die einfachsten mehrkernigen Systeme stellen dabei homodinukleare Systeme dar, auf deren theoretische Betrachtung hier eingegangen wird.

Der wohl bekannteste Fall sind $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X-Cu}^{\text{II}}$ Komplexe mit zwei $S = 1/2$ Zentren verbrückt über einen einatomigen Brückenliganden. Eine Betrachtung über die MO-Theorie liefert durch die Linearkombination der drei Atomorbitale das folgende Bild (Abbildung 3.1): (i) Ein Orbital ist bindend und wird von zwei der vier zur Verfügung stehenden Elektronen besetzt; (ii) eines ist quasi nicht-bindend; (iii) und ein weiteres ist anti-bindend. Es kommt nun zu zwei möglichen Besetzungszuständen der nicht-bindenden und anti-bindenden Orbitale, die davon abhängen, ob die magnetischen Orbitale gleiche Symmetrie besitzen oder orthogonal (quasi-orthogonal) zueinander sind.

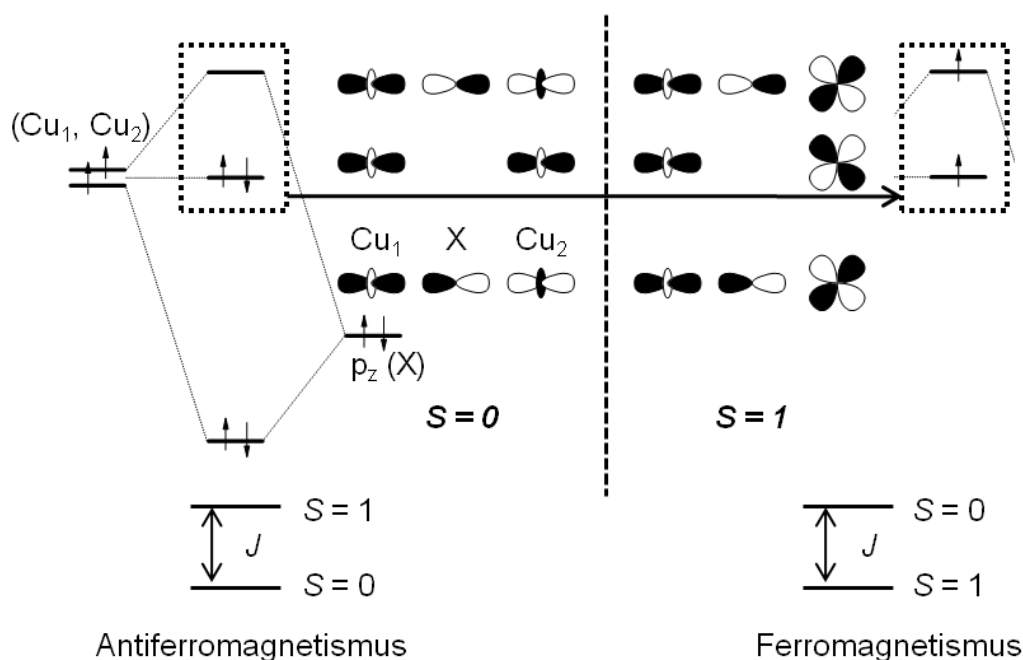


Abbildung 3.1: Konzept der antiferromagnetischen und ferromagnetischen Wechselwirkung eines $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X-Cu}^{\text{II}}$ Systems anhand des MO-Schemas.

Liegt gleiche Symmetrie der MO's vor, so kommt es zu einer doppelten Besetzung des nicht-bindenden Orbitals; es resultiert eine antiferromagnetische Wechselwirkung (Grundzustand $S = 0$) zwischen den zwei Cu^{II} Zentren. Im zweiten Fall sind die magnetischen Orbitale orthogonal (das Überlappungsintegral $S = 0$) und es entsteht eine ferromagnetische Kopplung (Grundzustand $S = 1$). Die entstehende Energielücke J , der sogenannte isotrope Wechselwirkungsparameter zwischen den beiden magnetischen Orbitalen, also nicht-bindendes und anti-bindendes, ist dabei recht klein und beträgt in der Regel null bis wenige hundert Wellenzahlen. Deshalb hat die Temperatur, also die thermische Besetzung dieser Orbitale, einen drastischen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Ein spezieller Fall liegt im Grenzbereich bei einer sehr großen negativen isotropen Wechselwirkung von mehreren hundert Wellenzahlen vor; nämlich mit einem antiferromagnetischen Grundzustand. Dort spricht man von Diamagnetismus.

Die phänomenologische Beschreibung der isotropen Wechselwirkung erfolgt über den Heisenberg-Dirac-Van Vleck Operator (HDVV),^[30,75,76]

$$\hat{H} = -J\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B \quad \text{Gleichung 3.1}$$

wobei J den isotropen Austausch zwischen dem Spin S_A und S_B beschreibt. An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass in der Literatur verschiedene Definitionen des HDVV auftreten, wie $\hat{H} = -2J\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B$ bzw. $\hat{H} = J\mathbf{S}_A\mathbf{S}_B$. In dieser Arbeit wurde der Hamilton-Operator aus Gleichung 3.1 verwendet.

Ein mathematischer Ausdruck, der von Bleaney und Bowers das erste Mal verwendet wurde, um die magnetische Suszeptibilität eines zweikernigen Cu^{II} Systems zu beschreiben,^[77] ist in Gleichung 3.2 gezeigt,

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT\left(3 + \exp^{-J/kT}\right)} \quad \text{Gleichung 3.2}$$

wobei die Variablen und Konstanten ihre gewohnte Bedeutung haben (siehe Kapitel 2). Mit dieser Gleichung lassen sich für zweikernige Systeme mit $S_A = S_B = 1/2$ die Daten der magnetischen Suszeptibilität, d.h. die χ_M gegen T bzw. nach Umformung $\chi_M T$ gegen T Kurven, auswerten (Abbildung 3.2).

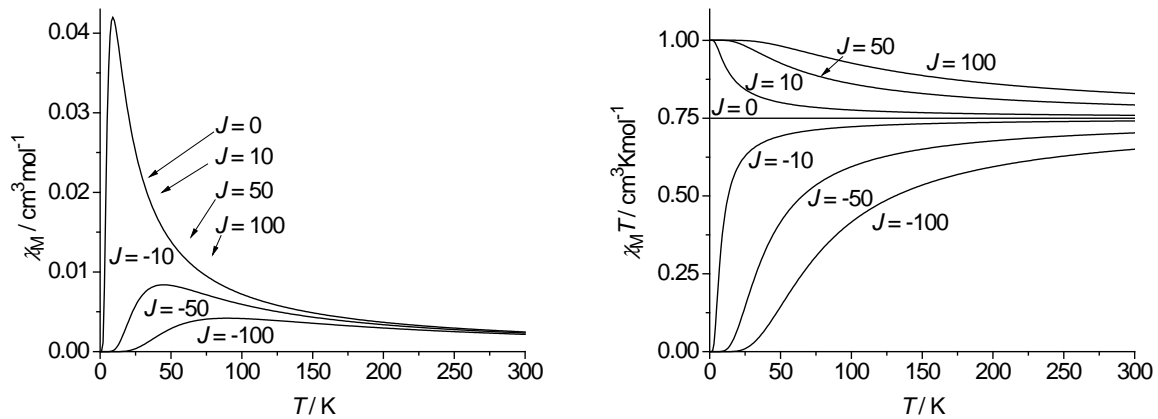


Abbildung 3.2: χ_M gegen T Kurven (links) bzw. $\chi_M T$ gegen T (rechts) Kurven eines zweikernigen Cu^{II} Systems ($S_A = S_B = 1/2$) für verschiedene J -Werte (in cm^{-1}); $g = 2$

Aus diesen beiden Darstellungen der Suszeptibilität gegen die Temperatur wird offensichtlich, dass sich eine Auftragung von χ_M gegen T für antiferromagnetische Systeme anbietet, da diese Auftragung ein Maximum in der Suszeptibilitätskurve erkennen lässt. Für die Lage dieses Maximums gilt für $S_A = S_B = 1/2$.

$$T_{\max} = 0.900|J| \quad \text{Gleichung 3.3}$$

Für ferromagnetische Systeme hingegen liefert diese Kurve kaum Aufschluss und es bietet sich dort eine Auftragung $\chi_M T$ gegen T an.

Natürlich kann ein derartiges magnetisches Verhalten nur für ideale Systeme beobachtet werden. Effekte wie beispielsweise intermolekulare Wechselwirkungen verursachen ein starkes Abweichen bei tiefen Temperaturen. Oftmals zeigen antiferromagnetisch gekoppelte polynukleare Komplexe ein starkes Ansteigen der Suszeptibilität im Tieftemperaturbereich, eine Eigenschaft, die auf einen geringen Anteil an ungekoppelter mononuklearer Spezies zurückzuführen ist. Dies lässt sich in der oben erwähnten Gleichung 3.2 durch einen zusätzlichen Term, der einen prozentualen Anteil (ρ) an ungekoppelter einkerniger Spezies mit einbezieht, korrigieren.

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT\left(3 + \exp^{-J/kT}\right)}(1 - \rho) + \frac{Ng^2\mu_B^2}{2kT}\rho \quad \text{Gleichung 3.4}$$

Homodinukleare Bispidinkomplexe

Prinzipiell ist die Beschreibung der magnetischen Eigenschaften für homodinukleare Cu^{II}-Systeme über den HDVV-Hamilton Operator zwar legitim, da sie oftmals einen realistischen Temperaturverlauf der Suszeptibilität wiedergeben kann, aber doch sehr vereinfacht, da nur eine rein isotrope Kopplung J berücksichtigt wird.

Genauer lässt sich ein homodinukleares Cu^{II}-System über folgenden Spin-Hamilton Operator beschreiben:

$$H_{int} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{J}_{12} \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{G}_{12} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 \quad \text{Gleichung 3.5}$$

J stellt hier den isotropen, \mathbf{J}_{12} den anisotropen und \mathbf{G}_{12} den antisymmetrischen Austausch dar.

Der anisotrope Austausch (\mathbf{J}_{12}) umfasst auch die nicht-diagonalen Terme des Tensors. Die diagonalen Terme können mit der üblichen Schreibweise der Nullfeldaufspaltung D und E verglichen werden. Die Nullfeldaufspaltung (D) setzt sich dabei aus zwei Teilen zusammen. Der dipolare Austausch (D_{dip}) kommt dadurch zustande, dass (in erster Näherung) die beiden Cu^{II} Zentren als Punktladungen angesehen werden können und somit jedes Cu^{II} Zentrum das magnetische Moment des jeweiligen anderen Zentrums, durch Störung des magnetischen Feldes, beeinflusst. Der anisotrope Austausch (D_{anis}), der aus einem kombinierten Effekt der lokalen Spin-Bahn Kopplung und dem Austausch der beiden magnetischen Zentren resultiert. Die Dipol-Dipol Wechselwirkung zeigt dabei eine Abstandsabhängigkeit mit r^{-3}

$$D_{dip} = -\left(\frac{2g_z^2 + (g_x^2 + g_y^2)}{2}\right) \cdot \frac{\mu_B^2}{2r_{12}^3} \quad \text{Gleichung 3.6}$$

und kann damit auf der einen Seite zur Abstandsbestimmung strukturell unbekannter Verbindungen herangezogen werden.^[78] Andererseits dient sie bei bekannten Strukturen zur Bestimmung des rein anisotropen Austauschs (D_{anis}).

Der antisymmetrische Austausch (\mathbf{G}_{12}) tritt bei stark asymmetrischen Verbindungen auf, deren zweikernige Einheit weder Zentrosymmetrie noch C_{nv} -Symmetrie besitzt. Dieser Effekt hat denselben Ursprung wie der anisotrope Austausch, also ein synergetischer Effekt aus Spin-Bahn Kopplung und magnetischem Austausch.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von antiferromagnetisch gekoppelten homodinuklearen Cu^{II}-Systemen ist allerdings nicht empfindlich für den anisotropen bzw. antisymmetrischen Austausch. Die ESR-Spektroskopie bietet eine geeignete Meßmethodik, da sie die Aufklärung der gesamten elektronischen Struktur von Cu^{II}-Cu^{II} Systemen ermöglicht. Die Energie eines homodinuklearen Cu^{II}-Systems wird dabei durch den Spin-Hamilton Operator (\hat{H}_{Total} , Gleichung 3.7), basierend auf der Summe der individuellen Spin Operatoren (\hat{H}_i , $i = 1,2$) von den isolierten Cu^{II}-Zentren und dem Hamilton-Operator \hat{H}_{Int} aus Gleichung 3.5, beschrieben.^[79-81]

$$\hat{H}_{Total} = \sum_{i=1}^2 \hat{H}_i + \hat{H}_{Int} \quad \text{Gleichung 3.7}$$

$$\hat{H}_i = \mu_B^2 \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i - g_n \mu_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}_i \quad \text{Gleichung 3.8}$$

In Gleichung 3.8 sind dabei \mathbf{S}_i und \mathbf{I}_i die Elektronen- und Kernspinvektor Operatoren; \mathbf{g}_i und \mathbf{A}_i sind die Elektronen-Zeeman und Hyperfeinkopplungs-Matrizen; g_n beschreibt den gyromagnetischen Faktor des Kerns, μ_B und μ_n sind das Bohrsche- und Kernmagneton und \mathbf{B} das angelegte Magnetfeld.

Ist der isotrope Austausch $J \gg D$ (*strong exchange limit*), so können die anderen Terme (\mathbf{J}_{12} und \mathbf{G}_{12}) des Spin-Hamilton Operator \hat{H}_{Total} (Gleichung 3.7) als Störung betrachtet werden. Der isotrope Austausch führt dann dazu, dass (vergleichbar mit der magnetischen Messung) eine starke Temperaturabhängigkeit der Intensität des Triplettsignals ($S = 1$) der zweikernigen Cu^{II}-Spezies besteht. Bei antiferromagnetisch gekoppelten Systemen folgt die thermische Besetzung des Triplett-Zustands der Boltzmann-Verteilung, und bei geeigneter Wahl der Messtemperatur kann die elektronische Struktur einer zweikernigen Cu^{II}-Spezies detektiert und ausgewertet werden.

3.2 Kenntnisstand

Die am sorgfältigsten untersuchten zweikernigen Komplexe sind die mit Kupfer(II) als Übergangsmetallionen. Dabei zeigt der bei weitem größte Anteil, bedingt durch die zumeist gleiche Symmetrie der magnetischen Orbitale, eine antiferromagnetische Kopplung. Anhand

eines Cu^{II}-Dimers wurde 1951 das Phänomen der magnetischen Wechselwirkung innerhalb eines Moleküls zum ersten Mal aufgezeigt. Dabei konnte Guha^[82] am dimeren Kupfer(II)acetat Monohydrat beobachten, dass die magnetische Suszeptibilität (χ_M) ein Maximum bei 270 K aufweist. Bis dahin war das ein Phänomen, das in der Art noch nicht beobachtet wurde. Durch ESR-Messungen konnten Bleaney und Bowers^[77] zeigen, dass ein $S = 0$ Grundzustand vorliegen muss. Bei höheren Temperaturen wird dabei der erste angeregte Zustand ($S = 1$) thermisch populiert. Dieses Verhalten kann nur durch eine Wechselwirkung der beiden ungepaarten e_g -Elektronen erklärt werden. Neueste Studien an dimeren Cu^{II}-carboxylatkomplexen offenbaren, dass zum genauen Verständnis derartiger Systeme immer noch Bedarf für aktuelle Forschung besteht.^[83] Interessante neue Aspekte bietet die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von zweikernigen Cu^{II}-Verbindungen unter Druck.^[84] Die Kombination zwischen strukturellen und magnetischen Daten unter Druckveränderungen ermöglicht so ein tieferes Verständnis der Austauschmechanismen in zweikernigen Cu^{II}-Spezies.

Eine große Zahl an zweikernigen Cu^{II}-Komplexen mit unterschiedlichen Brückenliganden wurde seit den Arbeiten von Guha und Bleaney und Bowers hergestellt und unter anderem durch DFT-basierende Analysen eingehend untersucht. Unter diesen zweikernigen Cu^{II}-Komplexen gibt es jedoch nur wenige, die auf Cyanid als Brückenligand basieren, da Cyanid dafür bekannt ist, Cu^{II} zu Cu^I zu reduzieren und dabei selbst zu Dicyan oxidiert wird^[85]. Ein Modell, das den magnetischen Austausch zwischen cyanidverbrückten Cu^{II}-NC-M^{III} Fragmenten über Spin-Delokalisation und -Polarisation beschreibt^[86] und ein auf Ligandenfeldtheorie basierendes quantenchemisches Modell wurden in einer Arbeit von Atanasov et al.^[27] beschrieben und auf eine Reihe von dreikernigen Cyanometallaten^[28] angewendet. Neuere Arbeiten an Cu^{II}-X-Cu^{II} Systemen (X = Halogenide^[87], CN⁻^[88]) haben gezeigt, dass sowohl die Art der Bindung mit den Cu^{II}-Zentren, als auch eine verschiedenartige Cu^{II}-X-Cu^{II} Geometrie und die Natur der Liganden eine wichtige Rolle für die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren spielt. So zeigt sich bei cyanidverbrückten Systemen eine starke Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung in Bezug darauf, ob eine *cisoid*e oder *transoid*e Struktur im Komplex vorliegt (siehe Abbildung 3.3).^[88]

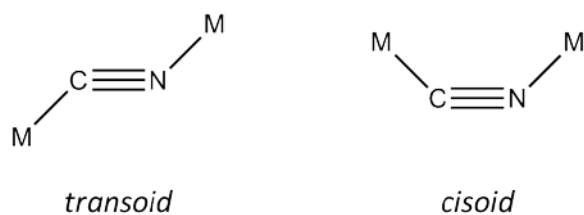


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der verbrückenden Motive des Cyanidliganden

Um ein besseres Verständnis über die Austauschwechselwirkungen zu erhalten, stellen cyanidverbrückte homodinukleare Systeme mit gekoppelten Cu^{II} -Zentren und der einfachen Elektronenkonfiguration ($t_{2g}^6 e_g^3$) immer noch ein interessantes Zielsystem dar.

3.3 Darstellung und Strukturdiskussion

Dieses Kapitel beschreibt zweikernige Cu^{II} Systeme, die über einen Cyanidliganden miteinander verbrückt sind. Die Synthese von $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ erfolgte zunächst über das Monomer $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$, das über Zugabe von Tetraethylammoniumcyanid zu einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{L}^1)](\text{BF}_4)_2$ in Nitromethan hergestellt wurde. In einer weiteren Reaktion von einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ und einem Äquivalent $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{OH}_2)_2](\text{BF}_4)_2$ konnte das entsprechende Dimer erhalten werden. Bei der Herstellung von $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ konnte direkt das Monomer $[\text{Cu}(\text{L}^2)](\text{BF}_4)_2$ mit NaCN zum Dimer umgesetzt werden. Beim Versuch, das entsprechende Dimer vom pentadentaten Liganden L^3 (isomer zu L^2) zu erhalten, war es nur möglich das Monomer $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{CN}]\text{BF}_4$ zu isolieren. Desweiteren wurde auch ein zweikerniger cyanidverbrückter Ni^{II} -Komplex ($[\{\text{Ni}(\text{L}^3)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$) mit dem Liganden L^3 synthetisiert.

Von den fünf beschriebenen Verbindungen konnten Kristallstrukturen (Abbildung 3.4) erhalten und auf der Grundlage der Strukturdaten (Tabelle 3.1) die magnetischen und spektroskopischen Unterschiede der homodinuklearen Cu^{II} -Komplexe eingehend untersucht werden.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Strukturellen Daten von $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$, $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$, $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$, $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{CN}]\text{BF}_4$ und $[\{\text{Ni}(\text{L}^3)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

	$[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$	$[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$	$[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$	$[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{CN}]\text{BF}_4$	$[\{\text{Ni}(\text{L}^3)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3^{\text{a)}$
	Abstände [Å]				
M ^{b)} -N(3)	2.013(4)	2.037(3)	2.026(3)	2.133(2)	2.098(4), 2.097(4)
M-N(7)	2.295(4)	2.385(3)	2.250(3)	2.083(2)	2.170(3), 2.179(3)
M-N _{Py1}	2.007(4)	2.023(3)	1.997(3)	2.381(2)	2.062(4), 2.062(4)
M-N _{Py2}	1.998(4)	1.993(3)	2.006(3)	2.383(2)	2.132(4), 2.117(4)
M-N _{Py3}	(2.99) ^{c)}	2.598(3)	--	2.020(2)	2.052(4), 2.071(4)
M-C/N ^{d)}	1.948(4)	1.971(4)	1.933(4) ^{e)}	1.983(2) ^{e)}	2.047(4), 2.062(4)
C-N	1.162(9)	1.148(7)	1.137(5)	1.150(3)	1.171(7), 1.118(7)
M1...M2	5.053(1)	5.091(1)	--	--	5.265(3), 5.240(3)
	Winkel [°]				
M-C-N/N-C	176.6(2)	178.8(5)	178.8(4)	176.2(2)	178.7(3), 177.9(3)
N(3)-M-C/N	171.6(2)	176.6(1)	167.7(1)	98.15(7)	98.5(1), 99.0(2)
N(7)-M-C/N	103.9(2)	101.2(1)	107.4(1)	175.29(7)	176.1(2), 175.0(2)
N _{Py1} -M-C/N	97.3(2)	97.2(1)	97.4(1)	87.74(7)	89.4(2), 89.0(2)
N _{Py2} -M-C/N	98.1(2)	97.7(1)	97.2(1)	89.34(7)	87.4(1), 88.1(2)
N _{Py3} -M-C/N	--	97.6(1)	--	93.82(7)	93.9(2), 93.8(2)

^{a)} Da in der Elementarzelle zwei kristallographisch unabhängige Strukturen vorliegen, sind jeweils zwei Abstände und Winkel angegeben.

^{b)} M = Cu^{II} oder Ni^{II} ^{c)} schwache Bindung zu einem Fluor-Atom des BF₄⁻ Gegenions ^{d)} Da für das Cyanid eine 50:50 Fehlordnung vorliegt, ist eine mittlere Bindungslänge angegeben ^{e)} Das Cyanid ist über das C-Atom am Cu^{II} gebunden.

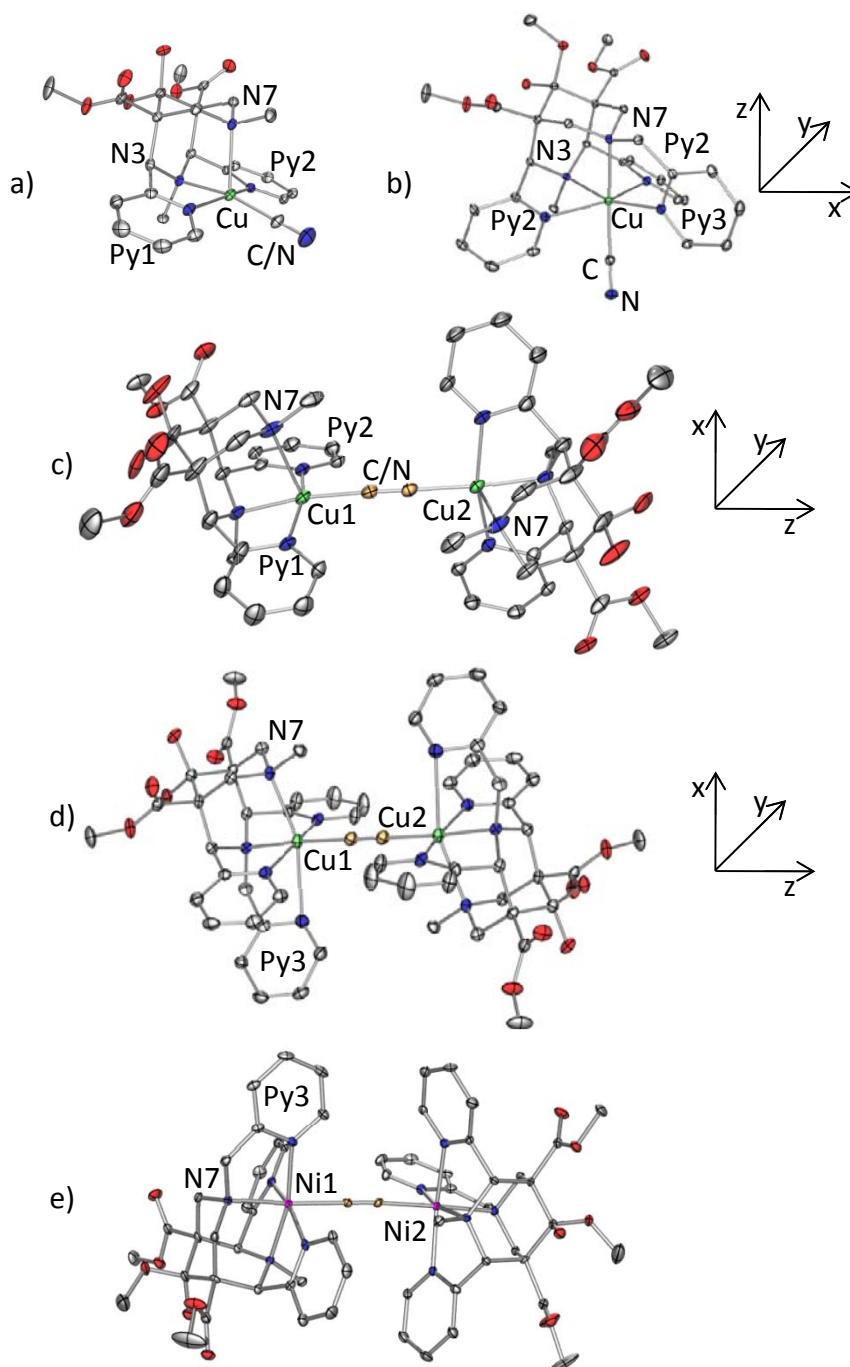


Abbildung 3.4: POV-Ray-Plots^[47] der Komplekationen von a) $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]^+$, b) $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{CN}]^+$, c) $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}]^+$, d) $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}]^+$, e) $[\{\text{Ni}(\text{L}^3)\}_2\text{CN}]^+$ (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit; H-Atome aus Gründen der Übersicht entfernt). Die Koordinatensysteme dienen als Referenz für die weiteren Analysen.

Die strukturellen Eigenschaften der ein- und zweikernigen Bispidinkomplexe liegen im erwarteten Rahmen, verglichen mit den bereits bekannten Bispidinkomplexen.^[26,46,89] Dies wird gerade beim Vergleich der $\text{N3}\cdots\text{N7}$ Abstände ($2.86 \text{ \AA} - 2.92 \text{ \AA}$) bzw. auch den M-N Bindungslängen deutlich. Mit Ausnahme des Cu^{II} Komplexes von L^3 zeigen alle Komplexe eine Elongation entlang der Cu-N7-Bindung, die orthogonal zur N3-Cu-CN Achse steht. Beim

Cu^{II}-Komplex des Liganden L³ hingegen führt das starke Ligandenfeld des Cyanids zu einer Destabilisierung der pseudo-Jahn-Teller Achse entlang des N7-Cu-CN Vektors. Es kommt dadurch zu einem Wechsel der sonst bevorzugten langen Achse entlang N7-Cu und zu einer Elongation entlang der Py1-Cu-Py2 Achse.^[28] Dieser Wechsel der pseudo-Jahn-Teller Achse von N7-Cu zu Py1-Cu-Py2 ist nicht unerwartet, da von den Cu^{II}-Bispidinkomplexen alle drei tetragonal elongierten, isomeren Strukturen bekannt sind.^[44,90]

In Bezug auf die magnetischen Eigenschaften der zweikernigen Cu^{II}-Komplexe $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ und $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ spielen drei strukturelle Faktoren eine wichtige Rolle: (i) Die Linearität der Cyanidbrücke (Cu1-C-N, N-C-Cu2),^[88] (ii) der Cu1...Cu2 Abstand, und (iii) die Orthogonalität der magnetischen Orbitale.^[91] In beiden vorliegenden Fällen ist die Verbrückung fast perfekt linear (176.6° und 178.8°). Auch die Cu1...Cu2 Abstände weichen zwar signifikant, also außerhalb des kristallographischen Fehlers, aber mit 0.038 Å Unterschied (Tabelle 3.1) nur geringfügig voneinander ab. Allerdings unterscheiden sich beide Strukturen stark in der Anordnung der Cu^{II}-Untereinheiten zueinander. Im Falle von $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ liegt ein Torsionswinkel um N7-Cu1...Cu2-N7 mit 87.2° vor und führt dazu, dass die beiden pseudo-Jahn-Teller Achsen der Cu^{II}-Untereinheiten nahezu perfekt senkrecht zueinander stehen. Bei $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ hingegen liegt eine zentrosymmetrische Struktur vor, wodurch der Torsionswinkel 180° beträgt und deshalb die pseudo-Jahn-Teller Achsen parallel zueinander stehen. In beiden Fällen sind sie jedoch, wie erwartet, senkrecht zur Cyanidbrücke. Gerade diese Unterschiede (Anordnung der Jahn-Teller Achsen und Cu1...Cu2 Abstände) führen zu signifikanten Unterschieden im elektronischen und magnetischen Verhalten der beiden Dimere (siehe magnetische und ESR-Daten). Ein weiterer wichtiger struktureller Aspekt, der vor allem einen Einfluss auf die ESR-Spektren hat, ist die Tatsache, dass die nächsten intermolekularen Cu...Cu Abstände bei 8.804 Å für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ und 8.914 Å für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ liegen. Dies führt zu Wechselwirkungen zwischen den molekularen Einheiten (siehe ESR-Spektroskopie).

3.4 IR- und UV/Vis-Spektroskopie

Die IR-Spektren der drei zweikernigen Komplexe zeigen alle die charakteristischen Cyanid Streckschwingungen von cyanidverbrückten Verbindungen.^[92] Für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ erhält man eine Bande bei 2182 cm⁻¹ und ist im Vergleich mit dem entsprechenden Monomer

$[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ ($\nu(\text{CN}) = 2152 \text{ cm}^{-1}$) typischerweise um 30 cm^{-1} zu höheren Energien verschoben.^[88] Beim $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ liegt die $\nu(\text{CN})$ Schwingung mit 2165 cm^{-1} energetisch niedriger, wenn auch die C-N Bindung um 0.038 \AA etwas kürzer als für das auf L^1 basierende Dimer ist. Bekannt ist, dass sich die CN-Bindungsordnung nur wenig in den Bindungslängen der Cyanide bemerkbar macht, dass aber im IR-Spektrum von entsprechenden Cyanidkomplexen deutliche Unterschiede in der Streckschwingung auftreten können.^[85] Deshalb besitzen auch terminale und verbrückende Cyanidliganden in der Regel ähnliche C-N Abstände aber deutliche Unterschiede in der $\nu(\text{CN})$ Schwingung. Für $\{[\text{Ni}(\text{L}^3)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ erscheint eine breite Bande bei 2150 cm^{-1} , was im erwarteten Bereich für cyanidverbrückte zweikernige Ni^{II} -Komplexe liegt.^[88] Verglichen mit den Kupfer-Dimeren erscheint die CN-Streckschwingung bei niedrigeren Energien, was auf eine schwächere π -Rückbindung in $\{[\text{Ni}(\text{L}^3)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ zurückgeführt werden kann.

Die Festkörper UV/Vis-Spektren (Abbildung 3.5) der zweikernigen Cu^{II} -Verbindungen zeigen einen deutlichen Unterschied in den dd -Banden. Dabei treten für $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ zwei Übergänge bei etwa 9700 cm^{-1} (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$) und bei 17000 cm^{-1} (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$) und für $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ eine Schulter bei etwa 8500 cm^{-1} (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$) und eine Bande bei 15800 cm^{-1} (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$) auf. Der einkernige Komplex $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ zeigt ebenso zwei Übergänge (Abbildung 3.5). Einmal bei ungefähr 12600 cm^{-1} eine Schulter die dem ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ Übergang zugeordnet werden kann und eine Bande bei 17750 cm^{-1} vom ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ Übergang. Die Energien der ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ Übergänge werden dem Elektronenübergang vom HOMO - 1 ins HOMO zugeordnet. Dabei ist für $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ das HOMO - 1 das d_{z^2} und das HOMO das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Für die beiden zweikernigen Cu^{II} -Komplexe sind nach der hier verwendeten Konvention des Koordinatensystems für $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ das HOMO - 1 d_{x^2} (Cu1) und d_{y^2} (Cu2) bzw. das HOMO $d_{z^2-y^2}$ (Cu1) und $d_{z^2-x^2}$ (Cu2) und für $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ das d_{x^2} bzw. $d_{z^2-y^2}$ -Orbital (siehe Konvention des Koordinatensystems Abbildung 3.4). Die Energiedifferenz zwischen HOMO - 1 und HOMO werden nach der obigen Diskussion von $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ über $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ bis $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ größer. Grundsätzlich ist dieses Ergebnis unerwartet, wenn nur die Cu-N7 Bindungslängen als Erklärung betrachtet werden. $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ zeigt mit $2.385(3) \text{ \AA}$ den längsten und $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ mit $2.250(3) \text{ \AA}$ den kürzesten Cu-N7 Abstand, weshalb auch für $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ im Vergleich zu den beiden anderen Cu^{II} -Spezies der größte Jahn-Teller

Effekt zu erwarten wäre. Somit sollte in $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ also die größte Aufspaltung der e_g -Orbitale und damit eine höhere Energie des ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ Übergang resultieren. Eine mögliche Erklärung, dass im Fall der drei Cu^{II} -Spezies jedoch eine umgekehrte Reihenfolge vorliegt ist vermutlich sowohl im Cu-CN/NC Abstand als auch im N7-Cu-C/N Bindungswinkel begründet. Die Cu-CN/NC Bindungslängen nehmen von $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ (1.971(4) Å) über $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ (1.948(4) Å) bis $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ (1.933(4) Å) ab. Die N7-Cu-C/N Winkel hingegen nehmen von $101.2(1)^\circ$ über $103.9(2)^\circ$ bis $107.4(1)^\circ$ zu. Das bedeutet, dass einerseits ein kürzerer Cu-CN/NC Abstand zu einer Destabilisierung des HOMO und andererseits die schlechtere Überlappung des N7-Donors zu einer Stabilisierung des HOMO - 1 führt.

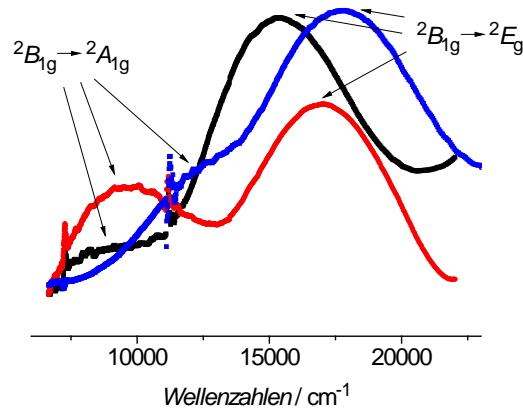


Abbildung 3.5: Festkörper UV/Vis-Spektren von $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ (—), $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ (—) und der einkernigen Verbindung $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ (—)

3.5 Magnetische Eigenschaften

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde an den gepulverten Kristallen der Cu^{II} -Dimere bei 500 G in einem Temperaturbereich von 2 – 300 K durchgeführt. Die Plots χ_M gegen T zeigen ein Maximum bei etwa 80 K ($\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$) und 65 K ($\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$) und ein stetiges Abfallen zu höheren Temperaturen (Abbildung 3.6). Unterhalb von 15 K steigt bei beiden Komplexen die Suszeptibilität (χ_M) wieder stark an. Dies ist auf eine Verunreinigung durch kleine Mengen des jeweiligen monomeren Cu^{II} -Komplexes zurückzuführen.^[3] Generell ist dieses Verhalten im Einklang mit einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen zwei Cu^{II} -Zentren mit einem lokalen Spin von $S = 1/2$. Die $\chi_M T$ -Werte nehmen bei Raumtemperatur $0.891 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ und 50

$0.885 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ an und liegen im erwarteten Bereich für zwei entkoppelte $S = 1/2$ Zentren mit einem g -Wert über dem g -Faktor des freien Elektrons. Die Daten der magnetischen Suszeptibilität wurden mit der Bleaney-Bowers Funktion (Gleichung 3.4) basierend auf einem isotropen Austausch Spin-Hamilton Operator $H = -J\text{S}_1\text{S}_2$ ($S_1 = S_2 = 1/2$) gefittet. Zusätzlich wurde die Funktion um einen temperaturunabhängigen paramagnetischen Term erweitert (Gleichung 3.9).

$$\chi_M = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT\left(3 + \exp^{-J/kT}\right)}(1 - \rho) + \frac{Ng^2\beta^2}{2kT}\rho + \chi_{\text{TIP}} \quad \text{Gleichung 3.9}$$

Die beste Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Daten erhält man mit $J = -103.9 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.17$ und $\rho = 0.0674$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ ($R^2 = 0.967$) und $J = -76.5 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.15$ und $\rho = 0.0446$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ ($R^2 = 0.992$). Dabei wurde für beide Systeme ein $\chi_{\text{TIP}} = 120 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ angenommen.^[3]

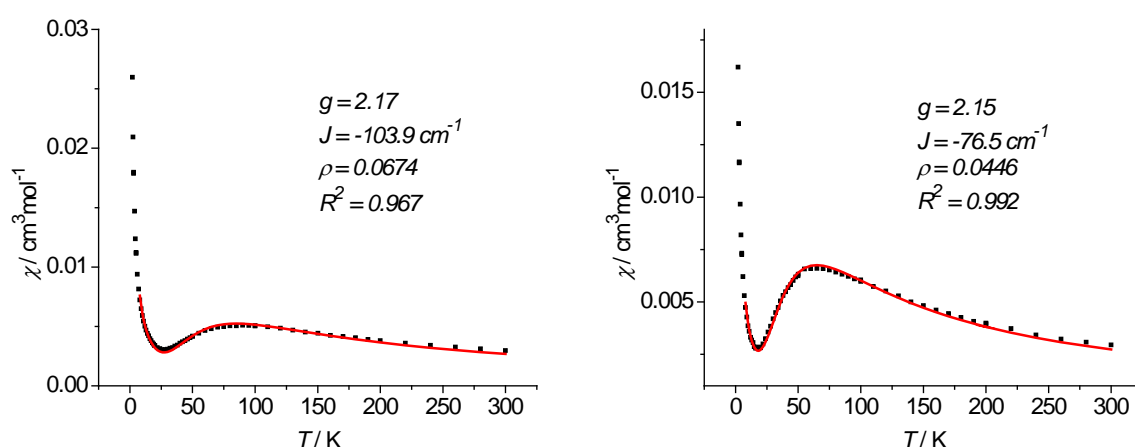


Abbildung 3.6: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ (links) und $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ (rechts). (■) experimentelle Daten (—) Fit an die Bleaney-Bowers Funktion (Gleichung 3.9)

Berechnungen der isotropen Kopplungskonstante J für die Verbindungen $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ und $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$, basierend auf einen *broken-symmetry* Ansatz^[93], unter Verwendung des B3LYP Funktionals und einer Kombination von TZVP und 6-31G* Basissätze^[94] zeigen mit guter Übereinstimmung den gleichen Trend,^[95] nämlich $J = -128.6 \text{ cm}^{-1}$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ und -103.4 cm^{-1} für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$.

3.6 ESR-Spektroskopie

3.6.1 $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$

Aufgrund des großen Parametersatzes, der bei der Simulation von zweikernigen Systemen benötigt wird, wurde zunächst ein Festkörper ESR-Spektrum des auf L^1 basierenden Cu^{II} -Monomers ($[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$) bei 35 K gemessen (Abbildung 3.7). Die dabei erhaltenen g - und A -Werte konnten als Startwerte für die weiteren Simulationen der Cu^{II} -Dimere, insbesondere $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$, verwendet werden.

Für die Simulation des Spektrums von $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ wurde die Simulationssoftware XSophe^[55] verwendet. Die experimentellen Daten wurden dazu zunächst über eine Fourier-Transformation von hochfrequentem Rauschen befreit und anschließend wurde die Grundlinie des Spektrums korrigiert. Für das Cu^{II} -Zentrum wurden aufgrund der leicht verzerrten Koordinationsgeometrie drei g -Werte und drei A -Werte (Hyperfeinkopplung) erhalten. Im Spektrum ist desweiteren die Superhyperfeinkopplung zu den N-Atomen zu erkennen und somit konnten unter Miteinbeziehung von drei direkt am Cu^{II} -Zentrum gebundenen N-Atomen (für N7 ist keine Superhyperfeinkopplung zu erwarten) und einem weiteren vom Cyanid stammenden auch deren A -Werte bestimmt werden (siehe Tabelle 3.2). Die gefundenen Parameter stehen dabei in Einklang mit denen bekannter tetragonal-verzerrter Cu^{II} -Bispidinkomplexe.^[96]

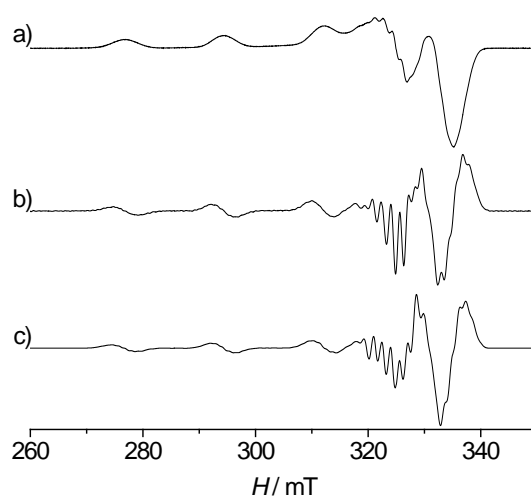


Abbildung 3.7: ESR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$ a) erste Ableitung des experimentellen Spektrums, gemessen bei 35 K ($\nu = 9.352823$ GHz) b) zweite Ableitung des experimentellen Spektrums c) zweite Ableitung der Simulation.

Tabelle 3.2: Erhaltene ESR-Parameter für $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{CN}]\text{BF}_4$.

Kern	g_x	g_y	g_z
Cu	2.049	2.052	2.204
	$A_x^{\text{a)}}$	$A_y^{\text{a)}}$	$A_z^{\text{a)}}$
Cu	18	19	179
$\text{N}_{\text{Py}1/\text{Py}2}$	14	12	11
N3	8	12	13
N_{CN}	3	4	10

^{a)} in 10^{-4} cm^{-1}

Das Festkörper ESR-Spektrum von $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{CN}]\text{BF}_4$ zeigte lediglich ein stark verbreitertes isotropes Signal, was auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Darum wurden diesbezüglich keine weiteren Experimente durchgeführt.

3.6.2 $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ und $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$

Für beide zweikernigen Cu^{II} -Verbindungen wurden X-Band Festkörper ESR-Spektren der gepulverten Kristalle aufgenommen. Zunächst wurden dazu temperaturabhängige ESR-Spektren im Bereich von 6 bis 78.5 K für $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ und 5 bis 72.5 K für $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ aufgenommen (Abbildung 3.8). Bei 6 bzw. 5 K, wo der angeregte Triplett-Zustand nicht thermisch besetzt ist, kann man klar das Vorhandensein einer einkernigen Cu^{II} -Spezies erkennen. Dies steht im Einklang mit den zuvor erwähnten magnetischen Messungen. Auch bei höheren Temperaturen ist dieser Anteil noch klar zu erkennen. Da, wie erwartet, die Cu^{II} -Kerne antiferromagnetisch gekoppelt sind, ist das Signal des angeregten Triplett-Zustands ($S = 1$) durch thermische Population (Boltzmann-Verteilung) erst bei höheren Temperaturen zu beobachten. Die Temperatur, bei der der Triplett-Zustand zu sehen ist, ist dabei abhängig von der Energielücke J zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand ($J = E(S = 0) - E(S = 1)$).

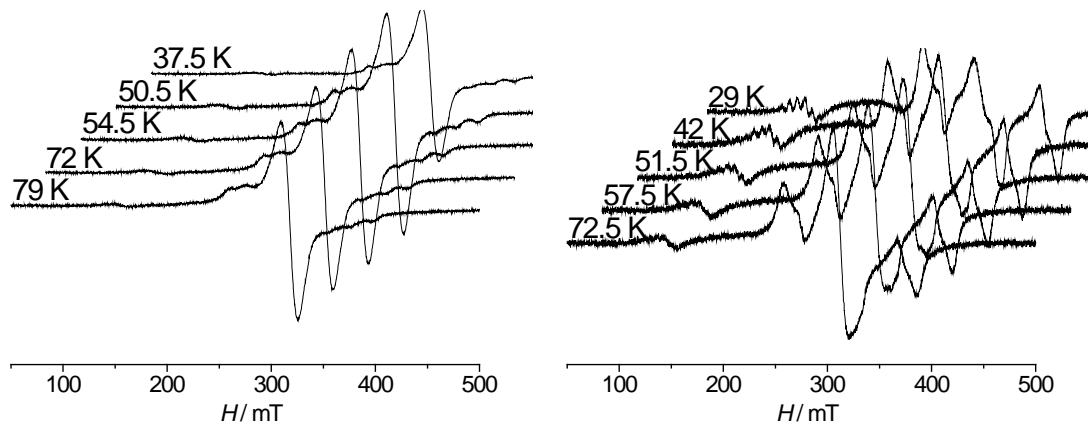


Abbildung 3.8: Temperaturabhängige ESR-Messung (1. Ableitung) von $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ (links) und $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ (rechts).

Die beste Auflösung der beiden Triplet-Zustände konnte bei 37.5 K für $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ bzw. 29 K für $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ erreicht werden. Um das Signal der reinen zweikernigen Spezies zu erhalten, wurden die Spektren wieder über eine Fourier-Transformation, Korrektur der Grundlinie und anschließender Subtraktion des Signals der einkernigen Spezies bearbeitet (siehe Anhang B). Die Spektren zeigen die erlaubten $\Delta M_S = \pm 1$ Übergänge in einem Bereich von ungefähr 200-450 mT und intensive, gut aufgelöste formal verbotene $\Delta M_S = \pm 2$ Übergänge bei ungefähr 160 mT. Die Computersimulation der ESR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Simulationssoftware MoSophe,^[97] basierend auf dem Spin-Hamilton Operator (\hat{H}_{Total} , siehe Gleichung 3.7), wobei sowohl ein isotroper (J), als auch ein anisotroper (J_{12}) Term im Austausch-Hamilton Operator berücksichtigt wurde.

Im Normalfall erfolgt der größte Anteil von anisotropem Austausch (J_{12}) bei \hat{H}_{int} über eine Dipol-Dipol Wechselwirkung der beiden Cu^{II} -Zentren, die eine Abhängigkeit zum Abstand mit r^{-3} (siehe Theorie) aufweist. Im Falle der beiden Cu^{II} -Dimere $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ und $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}\}(\text{BF}_4)_3$ zeigte sich jedoch unter Verwendung des Simulationsprogramms, dass beim Einsetzen der Raumkoordinaten der beiden Cu^{II} -Zentren, die aus der Kristallstruktur entnommen wurden, die simulierten Nullfeldaufspaltungen viel zu klein sind, verglichen mit den experimentellen Daten. Daher wurde MoSophe modifiziert^[98] und ein weiterer Term der Nullfeldaufspaltung integriert, der durch einen Spin-Bahn Beitrag dritter Ordnung im anisotropen Austausch auftreten kann, welcher proportional zu $(\Delta g/g)^2$ ist.^[80] In der Simulation der Spektren der beiden Komplexe wurde das Koordinatensystem (siehe Abbildung 3.4 für Referenzachsen) so gelegt, dass die Matrizen von g (von Cu1 und Cu2)

Diagonalmatrizen darstellen. Ein antisymmetrischer Austausch (\mathbf{G}_{12}) wurde dabei nicht berücksichtigt. Für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ ist diese Vernachlässigung aufgrund der zentrosymmetrischen Struktur berechtigt. Für das niedriger-symmetrische $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ ist dies jedoch nur erfolgt, um bei der Simulation eine Überparametrisierung zu vermeiden. Eine weitere Vereinfachung ist, dass der Tensor \mathbf{J}_{12} für die Simulation diagonalisiert wurde, um die üblichen Bezeichnungen der Nullfeldaufspaltung mit der axialen (D_{exch}) und der orthorhombischen Nullfeldaufspaltung (E_{exch}) zu erhalten. Der Index „exch“ deutet an, dass nicht-diagonale Anteile des Tensors \mathbf{J}_{12} vernachlässigt wurden. Die Rotation um die Hauptachse des Tensors bezüglich der g -Matrix ist über die Euler Winkel α und β gekennzeichnet.

Eine gute Übereinstimmung der Computersimulation mit den experimentellen Daten (Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10) erhält man mit dem Spin-Hamilton Operator aus Gleichung 3.7 und den Parametern aus Tabelle 3.4.

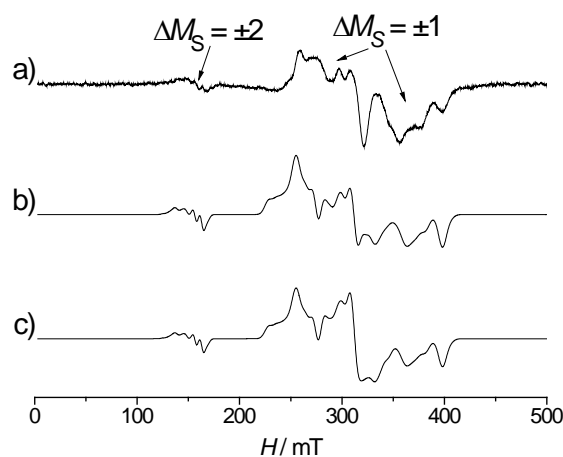


Abbildung 3.9: ESR-Spektrum der 1. Ableitung von $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$. a) experimentelles Spektrum, gemessen bei 37.5 K ($\nu = 9.40637$ GHz) b) simuliertes Spektrum von $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$; reine intramolekulare Wechselwirkung in Betracht gezogen c) Simulation mit einem zusätzlichen Anteil intermolekularer Wechselwirkung.

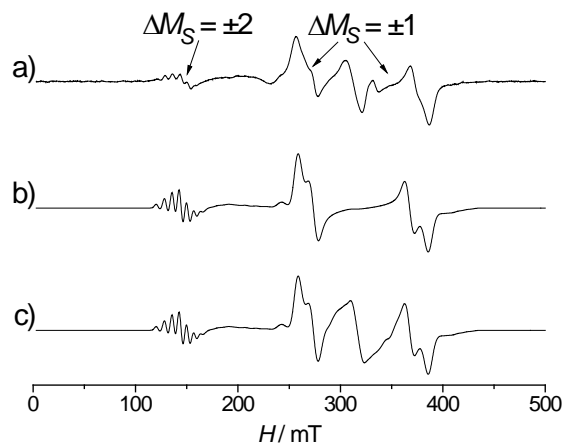


Abbildung 3.10: ESR-Spektrum von $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$. a) experimentelles Spektrum, gemessen bei 29 K ($\nu = 9.40372$ GHz) b) simuliertes Spektrum von $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$; reine intramolekulare Wechselwirkung in Betracht gezogen c) Simulation mit einem zusätzlichen Anteil intermolekularer Wechselwirkung.

Nicht unerwartet musste eine intermolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkung mit einbezogen werden, da der kürzeste $[\{\text{Cu}^{\text{II}}\}_2] \cdots [\{\text{Cu}^{\text{II}}\}_2]$ Abstand zwischen zwei molekularen Einheiten weniger als 9 Å beträgt. Um erneut eine Überparametrisierung zu vermeiden, wurde diese Wechselwirkung als rein isotrop eingerechnet, mit $g_{\text{iso}} = 2.137$, $A_{\text{iso}} = 70.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ und $g_{\text{iso}} = 2.12$, $A_{\text{iso}} = 68.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ ($g_{\text{iso}} = 1/3 (g_x + g_y + g_z)$ und $A_{\text{iso}} = 1/3 (A_x + A_y + A_z)$).

Vergleicht man die erhaltenen Parameter der Spektren von $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ und $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ (Tabelle 3.4), so wird deutlich, dass die g - und A -Matrizen der beiden Spezies recht ähnlich sind, aber ein großer Unterschied in der axialen (D_{exch}) und der rhombischen ($E_{\text{exch}}/D_{\text{exch}}$) Nullfeldaufspaltung vorliegt. Ausgehend von den strukturellen Daten (Abbildung 3.4 und Tabelle 3.1) und den Daten der UV/Vis-Spektren (Abbildung 3.5) ist dieses Ergebnis sicher nicht unerwartet. In $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ stehen die pseudo-Jahn-Teller Achsen fast orthogonal zueinander und so wird verglichen zu $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$, bei dem sie parallel zueinander stehen, die axiale Nullfeldaufspaltung vermindert und gleichzeitig die rhombische Nullfeldaufspaltung erhöht. Eine quantitative Analyse wurde über einen Ansatz mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie erarbeitet.

3.7 Ligandenfeldanalyse

Es hat sich gezeigt, dass eine auf Ligandenfeld-Theorie basierende Analyse (LF-DFT), die alle Mikrozustände und alle wichtigen Wechselwirkungen wie Spin-Bahn und Jahn-Teller Kopplung mit einbezieht, wichtig ist, um genau die elektronischen Wechselwirkungen in polynuklearen austauschgekoppelten Übergangsmetallkomplexen zu beschreiben.^[99,100] Deshalb wurde ein auf Ligandenfeld-Theorie basierender Ansatz verwendet, um die Energieniveaus der gekoppelten Cu^{II}-Ionen zu berechnen.^{[27,28,93,101,102][103]} Dazu wurde von den erhaltenen UV/Vis-Spektren (siehe Abbildung 3.5) ausgegangen, um so mit Hilfe der *dd*-Banden einen direkten Zugriff auf die relativen Energien der einzelnen *d*-Orbitale und die in mehrkernigen Komplexen einhergehenden elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren zu haben. Eine ausführliche Analyse mit LF-DFT war jedoch aufgrund von SCF-Konvergenzproblemen der DFT-Rechnungen nicht möglich. Deshalb wurden die Ergebnisse der ESR-Simulationen mit Hilfe der optischen und magnetischen Daten und des angular overlap Modells (AOM), mit einer $1/r^6$ -Abhängigkeit (*r* ist der Metall-Ligand Abstand) der e_σ und e_π Parameter,^[104,105] untermauert. Die e_σ und e_π Parameter wurden an die UV/Vis-Spektren der zweikernigen Cu^{II}-Komplexe angepasst, um somit die Eigenwerte der Ligandenfeldmatrizen \hat{V}_{LF}^1 und \hat{V}_{LF}^2 der beide Cu^{II}-Zentren zu erhalten. Die Berechnung erfolgte dabei über das AOMX Programmpaket.^[106] Dafür wurde das in Abbildung 3.4 definierte Koordinatensystem zur Berechnung der Ligandenfeldmatrizen \hat{V}_{LF}^1 und \hat{V}_{LF}^2 und der Parameter des Spin-Hamilton Operators \hat{H} (siehe Gleichung 3.10) verwendet. Die Theorie dazu soll hier kurz in Grundzügen dargestellt werden, da eine ausführliche Beschreibung bereits in der Literatur erfolgt ist.^[107]

Der Hamilton-Operator in Gleichung 3.10 beschreibt die Energieniveaus in einem zweikernigen Cu^{II}-System:

$$\hat{H} = \hat{V}_{LF}^1 + \hat{V}_{LF}^2 + \zeta_1(S_1 \cdot I_1) + \zeta_2(S_2 \cdot I_2) + \hat{H}_{exch}^{12} + \hat{H}_Z^1 + \hat{H}_Z^2 \quad \text{Gleichung 3.10}$$

Dabei handelt es sich bei \hat{V}_{LF}^1 und \hat{V}_{LF}^2 um die bereits erwähnten Operatoren des Ligandenfelds vom Cu1- und Cu2-Ion. $\zeta_1(S_1 \cdot I_1)$ und $\zeta_2(S_2 \cdot I_2)$ sind die dazugehörigen Spin-Bahn Kopplungsoperatoren, wobei ζ für Systeme mit d^9 -Konfiguration und elongierter

Achse ein negatives Vorzeichen hat.^[32] \hat{H}_Z^1 und \hat{H}_Z^2 sind die Zeeman-Operatoren; d. h. $\mu_B(2S_1 + k_1I_1)$ und $\mu_B(2S_2 + k_2I_2)$ mit dem Kovalenzreduktionsfaktor k_i ; \hat{H}_{exch}^{12} (Gleichung 3.11) ist der orbitalabhängige Austauschterm und beschreibt die Austauschwechselwirkung zwischen Cu1 und Cu2, wobei $j_{\mu\nu}$ die effektive Wechselwirkung von zwei Spins in den magnetischen Orbitalen $\mu 1$ von Cu1 und $\nu 2$ von Cu2 beschreibt.

$$\hat{H}_{exch}^{12} = \sum_{\mu 1=1}^5 \sum_{\nu 2=1}^5 j_{\mu\nu} S_{\mu 1} S_{\nu 2} \quad \text{Gleichung 3.11}$$

Die Eigenwerte der Ligandenfeldmatrizen lieferten unter Berücksichtigung der Spin-Bahn Kopplung ($\zeta = 622 \text{ cm}^{-1}$) die vier theoretischen Energieübergänge mit 9656, 16148, 17209 und 17868 cm^{-1} für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ bzw. mit 8490, 14836, 16136 und 16641 cm^{-1} für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$. Aus diesen Übergängen konnten die g -Werte der zweikernigen Cu^{II} -Komplexe berechnet werden (Tabelle 3.4).

Wird nur der diagonale Austausch des orbitalabhängigen Austauschterms \hat{H}_{exch}^{12} beachtet, so ergeben sich zwei verschiedene Kopplungsparameter; $j_{\sigma\sigma}$ und $j_{\sigma\pi}$. Das Heisenberg-Austauschintegral $j_{\sigma\sigma}$ (siehe Gleichung 3.11) bewirkt aufgrund der gleichen Symmetrie der magnetischen Orbitale einen antiferromagnetischen Austausch. Für die beiden zweikernigen Cu^{II} -Verbindungen ergibt sich $j_{\sigma\sigma} = -170 \text{ cm}^{-1}$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ (da $T_{\text{max}} = 94 \text{ K}$; siehe Abbildung 3.6) bzw. $j_{\sigma\sigma} = -120 \text{ cm}^{-1}$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ ($T_{\text{max}} = 67 \text{ K}$; Abbildung 3.6). Für $j_{\sigma\pi}$ erhält man einen ferromagnetischen Austausch, welcher im Fall von $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ über den Austausch des einfach besetzten $d_{z^2-x^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}d_{z^2} - \frac{1}{2}d_{x^2-y^2}$ Orbitals von Cu1 und den doppelt besetzten d_{x^2} und d_{y^2} Orbitalen von Cu2 und umgekehrt, zustande kommt. Für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ verhält es sich ebenso, nur dass der einfach besetzte Zustand bei Cu2 das $d_{z^2-y^2}$ Orbital (siehe Abbildung 3.4 für Konvention des Koordinatensystems) ist.

Wird unter Verwendung von Gleichung 3.11 \hat{H}_{int} (Gleichung 3.5) umgeformt, so wird der Spin-Hamilton Operator aus Gleichung 3.12 erhalten,

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} = & -J(s_{1x} \cdot s_{2x} + s_{1y} \cdot s_{2y} + s_{1z} \cdot s_{2z}) + (2D/3)(2s_{1z} \cdot s_{2z} - s_{1x} \cdot s_{2x} - s_{1y} \cdot s_{2y}) \\ & + 2E(s_{1x} \cdot s_{2x} - s_{1y} \cdot s_{2y}) + J_{xy}(s_{1x} \cdot s_{2y} + s_{1y} \cdot s_{2x}) + J_{xz}(s_{1x} \cdot s_{2z} + s_{1z} \cdot s_{2x}) + J_{yz}(s_{1y} \cdot s_{2z} + s_{1z} \cdot s_{2y}) \\ & + G_x(s_{1y} \cdot s_{2z} - s_{1z} \cdot s_{2y}) + G_y(s_{1z} \cdot s_{2x} - s_{1x} \cdot s_{2z}) + G_z(s_{1x} \cdot s_{2y} - s_{1y} \cdot s_{2x}) \end{aligned}$$

Gleichung 3.12

welcher sowohl den isotropen Austausch (J), die diagonalen Terme des anisotropen (D und E), die nicht-diagonalen Terme des anisotropen Austauschs ($J_{xy,xz,yz}$) und den antisymmetrischen Austausch ($G_{x,y,z}$) beinhaltet.

Unter Verwendung des erhaltenen Parametersatzes der Ligandenfeldmatrix (aus der AOM-Rechnung) und unter Beachtung der Spin-Bahn Kopplung und des $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Austauschs, können so die einzelnen Parameter der Nullfeldaufspaltung aus Gleichung 3.12 erhalten werden (siehe Tabelle 3.3).

Wie anhand von Tabelle 3.3 ersichtlich wird, ergibt sich ein immenser Parametersatz bestehend aus neun verschiedenen Parametern des Spin-Hamilton Operators, die nur schwierig über Simulationen der experimentellen Daten zu erhalten sind. Nach Diagonalisieren der Matrix von \hat{H}_{int} neun Parameter erhalten, welche in sehr guter Übereinstimmung mit den erhaltenen experimentellen Daten der ESR-Spektroskopie sind (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.3: Berechnete Parameter für \hat{H}_{int} (in cm^{-1}) für $\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}(\text{BF}_4)_3$ und $\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}(\text{BF}_4)_3$

Parameter	$\{[\text{Cu}(\text{L}^1)]_2\text{CN}(\text{BF}_4)_3$			$\{[\text{Cu}(\text{L}^2)]_2\text{CN}(\text{BF}_4)_3$		
	total	anisotrop	Dipol-Dipol ^{a)}	total	anisotrop	Dipol-Dipol ^{a)}
J	-99.670	-99.671	0.001	-71.432	-71.433	0.001
D	3.696	3.718	-0.022	-0.053	-0.031	-0.022
E	0.052	0.052	0.000	0.005	0.006	0.000
J_{xy}	0.025	0.025	0.000	0.000	0.000	0.000
J_{xz}	-1.201	-1.201	0.000	-0.002	-0.002	0.000
J_{yz}	-0.147	-0.147	0.000	-0.028	-0.028	0.000
G_x	-6.176	-6.176	0.000	0.000	0.000	0.000
G_y	-0.759	-0.759	0.000	0.000	0.000	0.000
G_z	39.155	39.155	0.000	0.000	0.000	0.000

^{a)} Berechnet über die Cu-Cu-Abstände aus den strukturellen Daten der Komplexe und den berechneten g -Werten aus Tabelle 3.4

Homodinukleare Bispidinkomplexe

Tabelle 3.4: Anisotrope Spin-Hamilton Parameter für die homodinuklearen Cu^{II} Komplexe $\{Cu(L^1)\}_2CN\}(BF_4)_3 \times 1.35H_2O$ und $\{Cu(L^2)\}_2CN\}(BF_4)_3$ von der Simulation^{a)} der ESR-Spektren und von der LFT-Rechnung

Cu ^{II}	$\{Cu(L^1)\}_2CN\}(BF_4)_3$		$\{Cu(L^2)\}_2CN\}(BF_4)_3$	
	Experiment	LFT	Experiment	LFT
<i>Cu^{II}-Zentren 1 und 2 sind strukturell und elektronisch identisch</i>				
g_z	2.055	2.041	2.025	2.052
g_x	2.096	2.073 ^{b)}	2.096	2.066
g_y	2.260	2.265 ^{b)}	2.240	2.290
A_z ^{a)}	8	-	8	-
A_x ^{a)}	8	- ^{b)}	8	-
A_y ^{a)}	195	- ^{b)}	190	-
<i>Parameter des Spin-Hamilton Operators</i>				
J ^{c)}	-103.9 ^{d)}	-73.9	-76.5 ^{d)}	-71.4
D_{dip} ^{c)}	-0.022 ^{e)}	-0.022	-0.022 ^{e)}	-0.022
D_{exch} ^{c)}	-0.070	-0.030	-0.159	-0.041
E_{exch}/D_{exch}	0.205	0.200	0.080	0.073

^{a)} in 10^{-4} cm^{-1} ^{b)} x und y Achsen sind für beide Cu-Zentren vertauscht (siehe Abbildung 3.4) ^{c)} in cm^{-1} ^{d)} Daten aus den SQUID-Messungen (Abbildung 3.6) ^{e)} ermittelt über den Abstand der beiden Cu-Zentren (mit Verwendung der kristallographischen Raumkoordinaten)

Die Ligandenfeldanalyse führt in beiden Fällen zu einem negativen Vorzeichen von D_{exch} mit $D_{exch} = -0.030 \text{ cm}^{-1}$ und $E_{exch} = 0.006 \text{ cm}^{-1}$ ($E_{exch}/D_{exch} = 0.200$) für $\{Cu(L^1)\}_2CN\}(BF_4)_3$ bzw. $D_{exch} = -0.041 \text{ cm}^{-1}$ und $E_{exch} = 0.003 \text{ cm}^{-1}$ ($E_{exch}/D_{exch} = 0.073$) für $\{Cu(L^2)\}_2CN\}(BF_4)_3$. Diese Werte für D_{exch} und E_{exch} sind vergleichbar mit den experimentell erhaltenen Werten und das negative Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung in Übereinstimmung mit einer kürzlich erschienenen Arbeit über dimere Cu^{II}-carboxylatkomplexe.^[83] Der Vergleich der LFT-Analyse mit den Parametern aus der Simulation zeigt eine exzellente Übereinstimmung der orthorhombischen Nullfeldaufspaltung. Die Abweichung der axialen Nullfeldaufspaltung (D_{exch}) mit einem Faktor von über zwei (für $\{Cu(L^1)\}_2CN\}(BF_4)_3$) bzw. vier (für $\{Cu(L^2)\}_2CN\}(BF_4)_3$), liegt darin begründet, dass für $j_{\sigma\pi}$ aufgrund der anfangs erwähnten Konvergenzprobleme ein $j_{\sigma\pi}$ -Wert aus einer bekannten Arbeit über ein Cu^{II}-NC-Fe^{II} Paar^[27] (mit $j_{\sigma\pi} = 20 \text{ cm}^{-1}$) verwendet wurde. Beachtet man, dass D_{exch} eine nahezu lineare

Abhängigkeit von $j_{\sigma\pi}$ zeigt, dann ergibt sich mit $j_{\sigma\pi} = 77.6 \text{ cm}^{-1}$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ bzw. $j_{\sigma\pi} = 47 \text{ cm}^{-1}$ für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ eine exakte Übereinstimmung der berechneten und simulierten Werte.

In den Simulationen der ESR-Spektren wurde für beide Spezies der antisymmetrische Austausch vernachlässigt, was für die zentrosymmetrische Struktur von $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ legitim ist. Bei der durchgeführten LFT-Analyse wurde auch der antisymmetrische Austausch berücksichtigt. Für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ zeigt sich, dass aufgrund der stark asymmetrischen Struktur eine schlechte Überlagerung der Achsen für g und J_{12} vorliegt. Das hat zur Folge, dass der antisymmetrische Austausch große Werte annimmt und für eine vollständige Beschreibung der elektronischen Struktur von $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ unabdingbar ist.

3.8 Schlussfolgerung

Wie am Anfang bereits erwähnt wurde, konnte in früheren Studien gezeigt werden, dass in erster Linie drei strukturelle Faktoren (siehe Strukturdiskussion) die magnetischen Eigenschaften beeinflussen.^[88] Sowohl die Linearität des verbrückenden Cyanid-Liganden als auch der Cu-Cu Abstand können in diesem Fall aufgrund der geringen Unterschiede von nur 0.038 \AA und 2.2° als beeinflussende Faktoren ausgeschlossen werden. Deshalb kann ein direkter Zusammenhang zwischen Auswahl des Ligandensystems und Auswirkungen auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften im Folgenden gezogen werden.

Gerade die Bispidinliganden zeigen, dass durch eine geringe Veränderung der Koordinationssphäre, eine Beeinflussung der magnetischen und elektronischen Eigenschaften resultieren kann.^[28] Zwei Effekte, die durch die Wahl des Bispidinliganden hervorgerufen werden, lassen sich dabei als maßgeblich ausweisen: (i) der elektronische Einfluss des Liganden und die damit einhergehende Aufspaltung der d -Orbitale; (ii) und die durch sterische Effekte der Bispidinliganden verursachte Anordnung der Cu^{II} -Untereinheiten (zentrosymmetrische Anordnung für $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ vs. asymmetrische für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$). Die Auswirkungen, wie in dieser detaillierten Studie gezeigt werden konnte, werden erst durch die Kombination aus ESR-Spektroskopie und LFT-Analyse ersichtlich. Einerseits zeigen beide Komplexe einen starken anisotropen Austausch, der direkt der Wechselwirkung zwischen einfach besetztem $d_{z^2-x^2}$ ($d_{z^2-y^2}$ für Cu2 bei

$[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$) und doppelt besetztem angeregtem d_{x^2} bzw. d_{y^2} -Orbital über das Austauschintegral $j_{\sigma\pi}$ zugeordnet werden kann. Dabei übersteigt der Wert des anisotropen Austauschs D_{exch} den dipolaren Anteil D_{dip} um bis zu einem Faktor von fast acht im Fall von $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ (siehe Tabelle 3.4). Andererseits zeigt sich im Vergleich der beiden zweikernigen Cu^{II} -Komplexe doch ein drastischer Unterschied, sowohl in der Größe von D_{exch} (-0.070 cm^{-1} vs. 0.159 cm^{-1}), als auch dem orthorhombischen Anteil der Nullfeldaufspaltung $E_{\text{exch}}/D_{\text{exch}}$ (0.205 vs. 0.080). Der zwar geringe, aber nicht zu vernachlässigende Anteil von $J_{yz} = -0.028$ (siehe Tabelle 3.3) bei $[\{\text{Cu}(\text{L}^2)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ hat zur Folge, dass die Hauptachse von \mathbf{J}_{12} und damit auch D_{exch} und E_{exch} um 66° bezüglich der x-Achse der \mathbf{g} -Matrix versetzt ist. Bei $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ kommt aufgrund der asymmetrischen Struktur ein starker antisymmetrischer Anteil \mathbf{G}_{12} der Nullfeldaufspaltung hinzu und führt dazu, dass die Hauptachsen von \mathbf{g} , \mathbf{J}_{12} und \mathbf{G}_{12} weit voneinander abweichen. Dies erklärt unter anderem den geringen axialen und hohen orthorhombischen Anteil der Nullfeldaufspaltung für $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$.

4 Heterodinukleare Komplexe

4.1 Theorie

In diesem Abschnitt sollen die Grundlagen beschrieben werden, die zum Verständnis der Austauschmechanismen in zweikernigen Komplexen mit unterschiedlichen paramagnetischen Zentren wichtig sind.

Der vollständige Spin-Hamilton Operator, der ein beliebiges, miteinander in Wechselwirkung tretendes Übergangsmetallpaar beschreibt, kann über folgende Gleichung ausgedrückt werden,

$$\hat{H} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{J}_{12} \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{G}_{12} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{D}_2 \cdot \mathbf{S}_2 \quad \text{Gleichung 4.1}$$

wobei J , \mathbf{J}_{12} und \mathbf{G}_{12} die üblichen Bedeutungen haben (siehe Kapitel 3 Theorie) und \mathbf{D}_1 sowie \mathbf{D}_2 die Einzelionenanisotropien darstellen. Im vorliegenden Kapitel werden speziell die magnetischen Eigenschaften von $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Systemen untersucht, wobei das Fe^{III} im low-spin Zustand vorliegt. Das hat zur Folge, dass beide magnetischen Zentren einen Spin von $S_{\text{Fe}} = S_{\text{Cu}} = 1/2$ aufweisen. Da eine Nullfeldaufspaltung erst bei einem Spin von $S \geq 1$ auftreten kann, fallen die letzten beiden Terme der Gleichung 4.1 weg. Durch Vernachlässigung des antisymmetrischen Austauschs \mathbf{G}_{12} und der nicht-diagonalen Terme des anisotropen Austauschs \mathbf{J}_{12} (J_{xy} , J_{xz} und J_{yz}) erhält man folgenden vereinfachten Operator, der $1s\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Systeme beschreibt

$$\hat{H} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + D(\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + g\mu_B(S_x B_x + S_y B_y + S_z B_z) \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Der Verlauf der Suszeptibilität der hier behandelten Systeme kann teilweise in erster Näherung mit einem rein isotropen Spin-Hamilton Operator und mit der aus Kapitel 3 bekannten Bleaney-Bowers Gleichung für $\chi_M T$ beschrieben werden.

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2 \mu_B^2}{kT \left(3 + \exp^{-J/kT} \right)} + \chi_{\text{TIP}} T \quad \text{Gleichung 4.3}$$

Heterodinukleare Bispidinkomplexe

Für g wird der gemittelte isotrope Wert in der Form $g = (g_{\text{Cu}} + g_{\text{Fe}})/2$ verwendet. Prinzipiell kann diese Vereinfachung angewendet werden, wenn $J \gg D$ ist. Dadurch sind die Spinzustände ($S = 0$ und $S = 1$) gut voneinander separiert und D kann nur als Störung im Tieftemperaturbereich betrachtet werden (siehe Abbildung 4.1). In diesem Fall kann Gleichung 4.3 zur Beschreibung der temperaturabhängigen Suszeptibilität, mit Ausnahme des Tieftemperaturbereichs, verwendet werden.

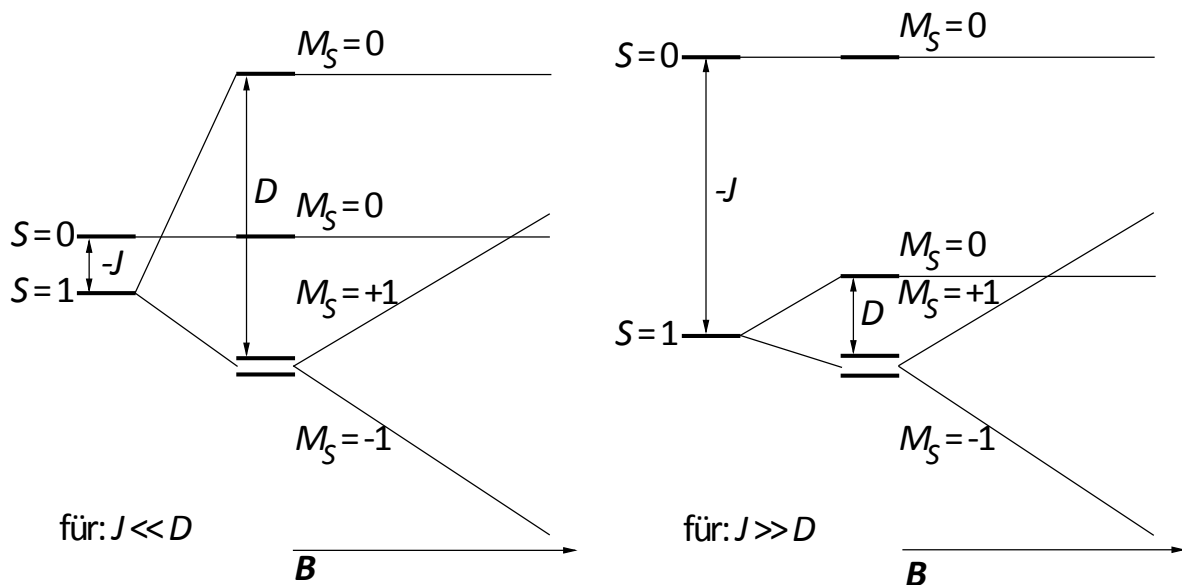


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Energieniveaus eines ferromagnetischen Systems ($S_1 = S_2 = 1/2$) mit $J \ll D$ und $J \gg D$

Beachtet man das zuvor Erwähnte nicht, kann es zu Fehlinterpretationen der magnetischen Daten kommen (siehe auch Diskussion).

Bei kleinem (in der Größenordnung von einigen hundertstel bis zehntel Wellenzahlen) D kann die elektronische Struktur wiederum über ESR-Spektroskopie bestimmt werden. Der vollständige Hamilton-Operator, der die Energien eines zweikernigen Systems beschreibt, wurde bereits in Kapitel 3 (siehe \hat{H}_{Total}) diskutiert und wurde auch hier für die Simulation der ESR-Spektren von einer $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ -Spezies eingesetzt.

Liegt in dem betrachteten Spinsystem keine oder nur eine vernachlässigbar kleine Nullfeldaufspaltung vor, kann aus einem Experiment, bei dem die Sättigungsmagnetisierung gemessen wird, der Spingrundzustand erhalten werden. Wie bereits besprochen, ist das Curie-Gesetz nur dann gültig, wenn H/kT klein ist. Stimmt diese Bedingung nicht mehr, wenn also H/kT groß wird, so kann die makroskopische Magnetisierung M (siehe Kapitel 2;

Gleichung 2.5) über eine Verteilungsfunktion (Gleichung 4.5), die Brillouin-Funktion (Gleichung 4.4), in Abhängigkeit des Feldes beschrieben werden.

$$M = N_A g_e \mu_B S B_S \quad \text{Gleichung 4.4}$$

mit:

$$B_S = \left[\frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \cdot \frac{g_e \mu_B S H}{kT}\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} \cdot \frac{g_e \mu_B S H}{kT}\right) \right] \quad \text{Gleichung 4.5}$$

Bei großem H/kT strebt die Magnetisierung gegen einen Grenzwert, die Sättigungsmagnetisierung M_S :

$$M_S = N g \mu_B S \quad \text{Gleichung 4.6}$$

Die experimentellen Daten der Magnetisierung wurden teilweise mit Hilfe der Brillouin-Funktion simuliert.

4.2 Kenntnisstand

Eine Erweiterung der vermeintlich einfachen elektronischen Struktur der im vorherigen Kapitel besprochenen homodinukleare Komplexe stellen cyanidverbrückte $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Spezies dar. Mit Fe^{III} in $1s$ -Konfiguration ($t_{2g}^5 e_g^0$) und Cu^{II} ($t_{2g}^6 e_g^3$) ergibt sich ein Zweielektronensystem, anhand dessen die magnetischen Austauschpfade untersucht werden können. Anhand der Elektronenkonfiguration und der dadurch zustande kommenden Orthogonalität der magnetischen Orbitale (Fe^{III} : t_{2g}^5 , Cu^{II} : e_g^3) wird bei linearer Anordnung ein ferromagnetischer Austausch erwartet.^[91]

Eine überschaubare Anzahl an zweikernigen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Komplexen und deren magnetische Eigenschaften sind bekannt.^[108,109] Das Hauptinteresse an $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ -Spezies galt bisher eher der Untersuchung als Modell für die oxidierte Form von eukaryotischer Cytochrom c Oxidase.^[110-113] Die Schwierigkeit, solche zweikernigen Systeme basierend auf Cyanid als Brückenligand zu synthetisieren, liegt zumeist darin begründet, dass prominente Fe^{III} -Vorläuferkomplexe, wie beispielsweise das Hexacyanoferrat, die Tendenz zur Bildung von ausgeprägten Netzwerken haben. Um dies zu vermeiden, bieten sich multidentate Liganden wie z.B. Tp^- (Hydrotris-(pyrazolyl)-Borat), pcq^- (8-(Pyridin-2-carboxamido)quinolin

Anion) oder $\text{bpca}^{-[114]}$ (Bis(2-pyridylcarbonyl)amidat Anion) und deren entsprechende Tricyano-eisenkomplexe^[115,116] an. Diese Komplexe besitzen aus folgenden Gründen eine vielseitige Anwendung als Bausteine für die gezielte Synthese von Mehrkernkomplexen: (i) Komplexe wie beispielsweise $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ besitzen eine negative Ladung und begünstigen somit den Aufbau polynuklearer Systeme mit zumeist kationischen Übergangsmetallkomplexen, bei gleichzeitig guter Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln wie z. B. Dichlormethan; (ii) das Jahn-Teller aktive $1s\text{-Fe}^{\text{III}}$ besitzt einen ungelöschten Bahndrehimpuls, wodurch ein Einfluss auf die magnetische Anisotropie in den erhaltenen polynuklearen Komplexen resultiert;^[117,118] (iii) theoretische Studien, die den Effekt von Spin-Bahn Kopplung auf sowohl den isotropen, als auch anisotropen Austausch genauer untersuchen, wurden bereits an linearen cyanoverbrückten $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Paaren ausführlich beschrieben und daher sind die möglichen Austauschpfade und deren Effekt auf die magnetischen Eigenschaften gut verstanden.^[27,86] Darin werden Einflüsse wie Symmetrierniedrigung, Ligandeneffekte und Lage der Jahn-Teller (JT) Achse auf die Austauschmechanismen diskutiert.

Wie auch hier gezeigt werden soll, ist die JT Achse und deren Lage entscheidend für eine starke bzw. schwache Anisotropie in polynuklearen Komplexen, wenn diese auf JT aktiven Übergangsmetallen basieren. Studien an einer Familie von Mn^{III} -Komplexen (mononuklear bis pentanukleare Verbindungen) ergaben einen direkten Zusammenhang der axialen Nullfeldaufspaltung in Bezug auf die Lage der einzelnen Jahn-Teller Achsen zueinander.^[34] Daraus geht hervor, dass die uniaxiale Nullfeldaufspaltung D in Clustern nahezu verschwindet, wenn eine starke Abweichung von einer perfekten Parallelität der Jahn-Teller Achsen zueinander vorliegt. Ein treffendes Beispiel in der Chemie der cyanoverbrückten $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Cluster ist der Einzelmolekülmagnet $[(\text{Tp})_8(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_8(\text{CN})_{24}]^{4+}$, der einen Spingrundzustand von $S = 7$ aufweist, aufgrund einer relativ niedrigen uniaxialen Anisotropie ($D = -0.16 \text{ cm}^{-1}$) jedoch nur eine berechnete Energiebarriere von $U = 7.8 \text{ cm}^{-1}$ besitzt.^[119] In Abbildung 4.2 ist ein Ausschnitt aus der Struktur von $[(\text{Tp})_8(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cu}^{\text{II}}_6\text{Fe}^{\text{III}}_8(\text{CN})_{24}]^{4+}$ dargestellt. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass vornehmlich zwei der zuvor erwähnten Effekte für die niedrige Nullfeldaufspaltung verantwortlich sind. Zum einen liegt die Fe^{III} -Untereinheit in einer trigonal verzerrten Struktur vor (Symmetrierniedrigung) und zum anderen stehen die JT Achsen der Cu^{II} -Zentren (entlang der Cu-O Bindung) orthogonal zueinander (Abweichung der Parallelität).

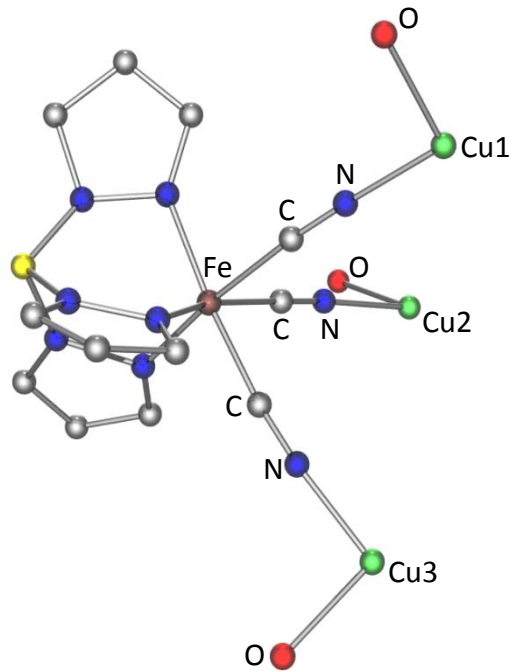


Abbildung 4.2: Ausschnitt der sich wiederholenden Einheit des Komplexkation $[(Tp)_8(H_2O)_6Cu^II_6Fe^III_8(CN)_{24}]^{4+}$.^[119]

Dass nicht nur dynamischer und statischer Jahn-Teller Effekt (JTE) Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften haben können, zeigen zwei Beispiele, die in der Literatur beschrieben wurden. Im ersten Fall handelt es sich um einen anionischen zweikernigen Cu^II -Komplex, dessen Brückenligand $C_2S_4^{2-}$ (Tetrathiooxalat) einen markanten Jahn-Teller Effekt zweiter Ordnung zeigt, wodurch eine bemerkenswert hohe isotrope Wechselwirkung von mehr als 800 cm^{-1} zustande kommt.^[120] Das zweite Beispiel beruht ebenfalls auf einem JTE zweiter Ordnung. Darin wird ein zweikerniges azidverbrücktes Ni^II -System beschrieben.^[121] Die Messungen der Suszeptibilität des zweikernigen Ni^II -Komplexes zeigt eine Art Hystereseverhalten. Dabei ergeben sich deutliche Unterschiede in den Suszeptibilitäten wenn einmal beim Abkühlen und das andere Mal beim Aufwärmen die magnetischen Daten gesammelt werden. Der Grund hierfür liegt an einem Phasenübergang des Moleküls, wiederum bedingt durch einen JTE zweiter Ordnung.

In diesem Kapitel werden unter anderem die magnetischen Eigenschaften von zwei auf dem Liganden L^3 basierenden statischen Jahn-Teller Isomeren untersucht. Diese beiden Strukturen bieten damit eine exzellente Möglichkeit die Auswirkungen des reinen JTE auf die Austauschmechanismen hin zu untersuchen.

4.3 Strukturdiskussion

4.3.1 Allgemeine Darstellung der Fe^{III} - Cu^{II} Komplexe

Die Cu^{II} -Bispidine zeigen meist eine Elongation entlang der Metall-N7 Achse.^[26] Allerdings kann es, bedingt durch das starke Ligandenfeld des Cyanids, zu einem Wechsel der Jahn-Teller Achse von Cu-N7 zu N_{Py1} -Cu- N_{Py2} kommen.^[28,107] Durch geeignete Wahl des Bispidinliganden kann jedoch die Lage der Jahn-Teller Achse in den entsprechenden cyanoverbrückten Fe^{III} - Cu^{II} Spezies erzwungen und die resultierende Nullfeldaufspaltung optimiert werden. Beispielsweise findet die Verbrückung über das Cyanid im vierzähligen Liganden L^1 ausschließlich *trans* zur Cu-N3 Bindung statt, wie im letzten Kapitel gezeigt werden konnte.

Zu diesem Zweck wurden unter Verwendung von $[Cu^{II}(L^n)(OH_2)_x](PF_6)_2$ ($n = 1, x = 2$ und $n = 3, x = 1$) und $TBA[Fe(bpca)(CN)_3]$ vier zweikernige Fe^{III} - Cu^{II} Komplexe hergestellt und diese in Hinblick auf ihre magnetischen sowie ihre elektronischen Eigenschaften (ESR- und UV/Vis-Messungen) eingehend untersucht. Die Untersuchungen wurden unter anderem auch durch DFT-Rechnungen gestützt.

Die Cyanidliganden in $TBA[Fe(bpca)(CN)_3]$ sind meridional angeordnet und bieten generell drei mögliche Koordinationsstellen an (siehe Abbildung 4.3). So konnten von der Fe^{III} - Cu^{II} Spezies mit dem Liganden L^3 für die Cu^{II} -Untereinheit drei verschiedene Isomere erhalten werden. Bei einem der Isomere erfolgt dabei die Verbrückung über das *cis*-ständige Cyanid (*cis*-Isomer). Bei zweien findet die Verbrückung hingegen zu einem der *trans*-ständigen Cyanid statt. Dabei handelt es sich um JT-Isomere, wobei einmal die lange Achse entlang der N7-Cu-Cyanid (*N7*-Isomer) und das andere Mal entlang der $Py1$ -Cu- $Py2$ Bindung (*Py*-Isomer) liegt. Im Verlauf der folgenden Diskussion werden die Bezeichnungen *cis*-Isomer für das erste Koordinationsisomer bzw. *N7*- und *Py*-Isomer für die beiden *trans* gebundenen

JT-Isomere verwendet. In Abbildung 4.3 ist zum besseren Verständnis eine schematische Darstellung der vier $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Spezies demonstriert.

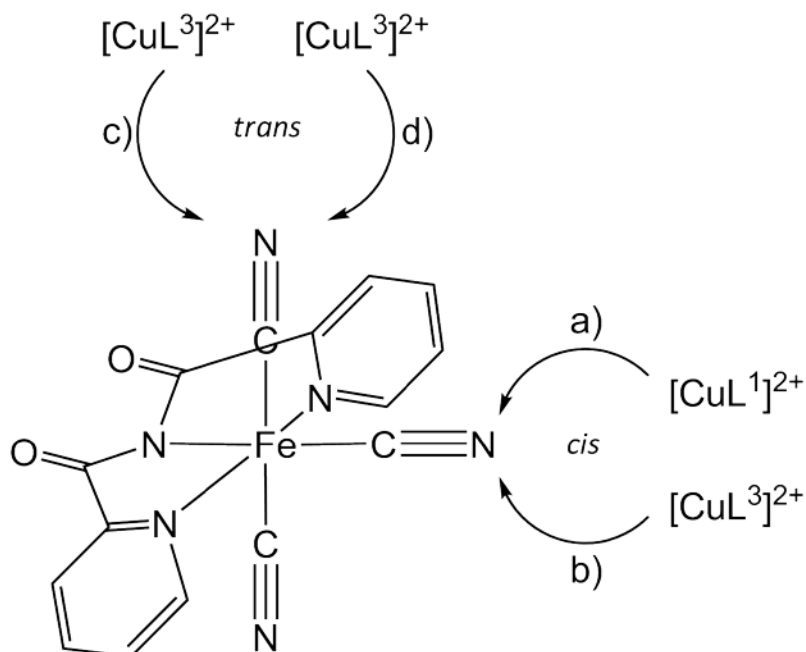


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der erhaltenen heterodinuklearen Komplexe der allgemeinen Formel $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^n)\}]\text{X}$ (für a), c) und d) ist $\text{X} = \text{PF}_6^-$; bzw. für b) $\text{X} = [\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$). c) und d) sind Jahn-Teller Isomere zueinander und b) das dazugehörige Koordinationsisomer (*cis*-Isomer).

Bei der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Spezies mit dem vierzähligen Liganden L^1 erfolgt die Verbrückung wie beim zuvor erwähnte *cis*-Isomer über das *cis*-ständige Cyanid von $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$.

Von drei der vier Verbindungen konnten Kristallstrukturen (Abbildung 4.4) erhalten werden. Allerdings war es nicht möglich geeigneten Kristalle von $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, jedoch von dem entsprechenden Komplex mit BF_4^- als Gegenion (siehe Diskussion). In Tabelle 4.1 sind ausgewählte strukturelle Daten der erhaltenen Strukturen zusammengefasst.

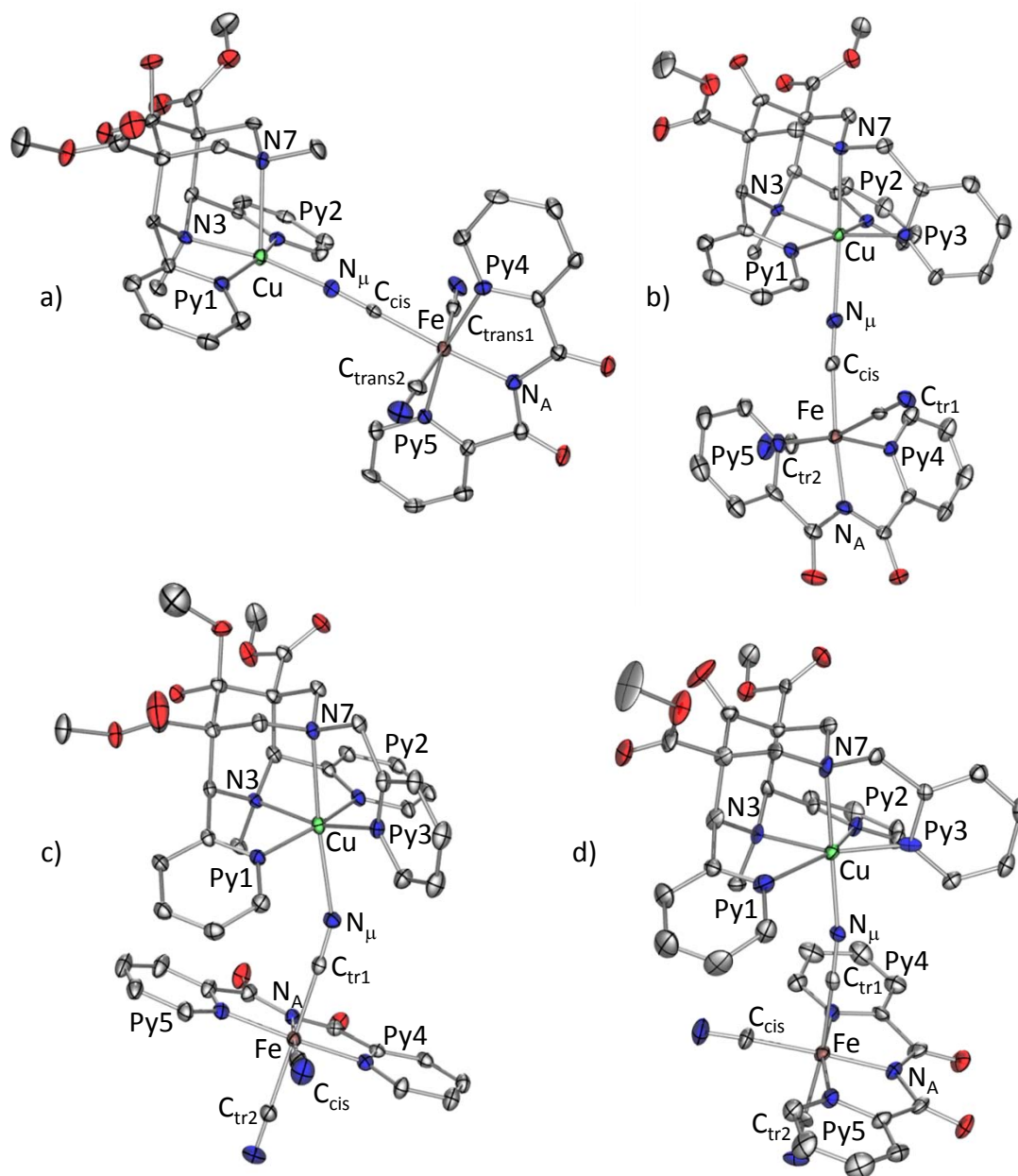


Abbildung 4.4: POV-Ray-Plots^[47] der Komplexkationen von a) $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\}]^+$, b) *cis*-Isomer, $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ c) *N7*-Isomer, $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ d) *Py*-Isomer, $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit; H-Atome aus Gründen der Übersicht entfernt).

Tabelle 4.1: Ausgewählte strukturelle Daten von $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\}]\text{BF}_4$, $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (*cis*-Isomer), $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (*N7*-Isomer) und $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (*Py*-Isomer) (Standardabweichung ist in Klammern angegeben). Jahn-Teller Achsen bei den Cu-Zentren sind hervorgehoben.

	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\}]\text{BF}_4$	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ <i>cis</i> -Isomer	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ <i>N7</i> -Isomer	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ <i>Py</i> -Isomer
	Abstände [Å]			
Cu-N(3)	2.009(5)	2.050(3)	2.049(2)	2.131(6)
Cu-N(7)	2.300(5)	2.379(4)	2.350(2)	2.076(8)
Cu-N _{Py1}	1.957(5)	2.004(4)	2.029(2)	2.329(7)
Cu-N _{Py2}	1.966(5)	2.055(3)	2.024(3)	2.405(7)
Cu-N _{Py3}	2.980^{a)}	2.024(4)	2.043(3)	1.964(7)
Cu-N _μ	1.931(6)	2.302(5)	2.375(3)	1.967(8)
C-N	1.160(7)	1.134(6)	1.153(4)	1.180(10)
Cu...Fe	4.995(2)	5.215(1)	5.350(1)	5.071(2)
Fe-C _{cis}	1.916(7)	1.923(6)	1.956(4)	1.944(9)
Fe-C _{trans1}	1.940(8)	1.971(6)	1.968(3)	1.961(11)
Fe-C _{trans2}	1.931(8)	1.978(6)	1.946(3)	1.933(11)
Fe-N _{Amid}	1.857(5)	1.874(4)	1.902(3)	1.872(6)
Fe-N _{Py4}	1.967(5)	1.980(4)	1.969(2)	1.953(7)
Fe-N _{Py5}	1.977(5)	1.973(4)	1.961(2)	1.955(7)
	Winkel [°]			
Cu-N-C	173.0(5)	154.7(4)	154.4(2)	169.1(7)
Fe-C-N	177.9(5)	174.5(4)	176.5(3)	173.5(7)

^{a)} schwache Bindung zu einem Fluorid-Atom vom BF_4^- -Gegenion

4.3.2 $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$

$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$ wurde durch Zugabe einer Lösung von $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ in Dichlormethan zu einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{L}^1)](\text{PF}_6)_2$ in einer 1 : 1-Mischung aus $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ im äquimolaren Verhältnis bei Raumtemperatur hergestellt. Die erhaltene Kristallstruktur aus Abbildung 4.4 a) stammt dabei aus einem Ansatz, bei dem $[\text{Cu}(\text{L}^1)](\text{BF}_4)_2$ eingesetzt wurde. Allerdings konnte bei diesem Ansatz außer der Einkristalle zur Strukturbestimmung kein genügend sauberes Produkt erhalten werden, was vermutlich auf ein ähnliches Lösungsverhalten des erhaltenen Produkts und der Edukte zurückzuführen ist. Da nur eine schwache Bindung des BF_4^- -Ions vorliegt (2.980 Å) und dergleichen im Falle des PF_6^- -Ions zu erwarten ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Komplexkationen weitestgehend strukturell identisch sind. Im weiteren Verlauf der Diskussion wird auf diese Kristallstruktur Bezug genommen.

Die Cu- und Fe-Zentren sind über das Cyanid *trans* zum Amid Stickstoff des bpca-Liganden des Fe-Zentrums und *trans* zu N3 des Cu-Zentrums miteinander verbunden, wobei mit einem Cu-N-C Winkel von 173.0(5)° eine nahezu lineare Bindung über die Cyanidbrücke vorliegt (ähnlich $[\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}_2\text{CN}](\text{BF}_4)_3$ (siehe Kapitel 3); Cu-N-C/C-N = 176.6(2)°). Die beiden Metallzentren sind 4.995(2) Å voneinander separiert, was vergleichbar mit bekannten cyanoverbrückten $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Verbindungen ist^[119,122]. Das Cu-Zentrum des zweikernigen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Komplexes weist desweiteren sehr ähnliche Bindungslängen auf wie die auf L^1 basierende homodinukleare Cu^{II} -Verbindung (Kapitel 3). Dabei liegt die Jahn-Teller Achse entlang N7-Cu-FBF₃ mit einem Cu-N7 Abstand von 2.300(5) Å und Cu-FBF₃ = 2.980 Å. Das Fe^{III} liegt in low-spin Konfiguration ($t_{2g}^5 e_g^0$) vor, wobei der Abstand von Fe^{III} zu den Pyridinen des bpca-Liganden ($\text{Fe-N}_{\text{py4/5}}$) im Mittel bei 1.972 Å liegt. Die restlichen drei Fe-Cyanid Bindungslängen und die $\text{Fe-N}_{\text{Amid}}$ Bindung befinden sich in einem Bereich zwischen 1.857(5) Å bis 1.940(8) Å. Vergleicht man diese Bindungslängen mit dem entsprechenden $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$ -Komplexanion^[123], mit Fe-N und Fe-C Abständen, die im Bereich zwischen 1.893 Å und 1.959 Å liegen, so zeigt sich im $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Komplex eine leicht verzerrt oktaedrische Struktur um das Eisenzentrum. Diese Verzerrung und die daraus resultierende Anisotropie hat, wie später noch gezeigt werden soll, Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften (siehe unten). Die Pyridinebenen der Fe- und Cu-Zentren sind um fast 90°

zueinander gekippt ($N_{Py4}-Fe\cdots Cu-N_{Py1} = 87.3^\circ$). Verantwortlich dafür sind vermutlich eine Kombination aus sterischen und $\pi-\pi$ -Stapeleffekten^[124], wobei die Pyridine des Liganden L^1 alternierend in einem mittleren Abstand von 5.097 Å übereinanderliegen.

4.3.3 $\{[Fe(bpca)(CN)_3]\{Cu(L^3)\}[Fe(bpca)(CN)_3]\}$ (*cis*-Isomer)

Die Darstellung von $\{[Fe(bpca)(CN)_3]\{Cu(L^3)\}[Fe(bpca)(CN)_3]\}$ (*cis*-Isomer) erfolgte durch Zugabe von einem Äquivalent $[Cu(L^3)](PF_6)_2$, gelöst in Acetonitril, zu einem Äquivalent $TBA[Fe(bpca)(CN)_3]$, in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Dabei konnten grüne Kristalle in einer guten Qualität für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Verglichen mit den beiden anderen $Fe^{III}-Cu^{II}$ Verbindungen des Liganden L^3 (siehe unten; *N7*- und *Py*-Isomer) kokristallisiert ein $[Fe(bpca)(CN)_3]^-$ -Komplexanion statt PF_6^- . Selektiv entsteht dabei $\{[Fe(bpca)(CN)_3]\{Cu(L^3)\}[Fe(bpca)(CN)_3]\}$ nur dann, wenn die beiden Edukte $[Cu(L^3)](PF_6)_2$ und $TBA[Fe(bpca)(CN)_3]$ in einem 1:1 Verhältnis vorgelegt werden.

Die Cu- und Fe-Zentren der zweikernigen Verbindung sind wie beim *cis*-Isomer über das Cyanid *trans* zum Amid-N verbunden, wobei das Cu^{II} über das N-Atom und das Fe^{III} über das C-Atom gebunden ist. In diesem Fall kann eine starke Abweichung von der Linearität ($Cu-N-C = 154.7(4)^\circ$) beobachtet werden. Dies hat, wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, einen starken Einfluss auf die magnetischen Daten (siehe unten). Die magnetischen Eigenschaften werden ebenso durch die Lage der Jahn-Teller Achse des Cu-Zentrums beeinflusst. In $\{[Fe(bpca)(CN)_3]\{Cu(L^3)\}[Fe(bpca)(CN)_3]\}$ liegt sie wie im auf L^1 basierenden $Fe^{III}-Cu^{II}$ Komplex entlang der *N7*-Cu Bindung (2.379(4) Å). Aufgrund des hier verwendeten fünfzähligen Liganden findet jedoch die Verbrückung zu Fe^{III} , im Gegensatz zu $\{[Fe(bpca)(CN)_3]\{Cu(L^1 \times H_2O)\}\}BF_4$, *trans* zu *N7*, also entlang der *N7*-Cu- N_μ Achse ($Cu-N_\mu = 2.302(5)$ Å) statt. Dies führt dazu, dass der $Fe\cdots Cu$ Abstand mit 5.215(1) Å sehr lang ist. Das Fe-Zentrum besitzt mit der $N_{Amid}-Fe-N_{cis}$ Achse eine tendenziell komprimierte Achse mit $Fe-N_{Amid}$ 1.874(4) Å und $Fe-N_{cis}$ 1.923(6) Å. Der sterisch anspruchsvollere Ligand L^3 (im Vergleich zu L^1 besitzt er ein zusätzliches Pyridin *trans* zu *N3*) sorgt offensichtlich für eine starke Abweichung von einer linearen Verbrückung der beiden Metallzentren. Im Fall des *cis*-Isomers ist ein Ausweichen der sterischen Spannung durch ein Verkippen wie im $\{[Fe(bpca)(CN)_3]\{Cu(L^1 \times H_2O)\}\}BF_4$ nicht möglich und daraus resultiert eine stark verzerrte Molekülstruktur (siehe Abbildung 4.4b)).

4.3.4 Jahn-Teller Isomere von $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (*N7*- und *Py*-Isomer)

Werden zwei Äquivalente $[\text{Cu}(\text{L}^3)](\text{PF}_6)_2$ mit einem Äquivalent $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ zur Reaktion gebracht, so erhält man sowohl in einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ Lösungsmittelgemisch als auch in MeOH die zweikernige Verbindung $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$. Strukturell jedoch entstehen zwei unterschiedliche Komplexe, die Jahn-Teller Isomere zueinander darstellen (siehe Abbildung 4.4c) und d)). Wichtig dabei ist, dass ein Verhältnis $[\text{Cu}(\text{L}^3)](\text{PF}_6)_2$ zu $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ von 2 : 1 vorliegt, da sonst als Konkurrenzprodukt das zuvor besprochene $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (*cis*-Isomer) entsteht. Zur Vereinfachung wird im folgenden Verlauf für die Struktur in Abbildung 4.4c) die Bezeichnung *N7*-Isomer verwendet, was auf die Jahn-Teller Achse entlang der $\text{N7-Cu-N}_{\text{trans}1}$ hinweist, und *Py*-Isomer für Abbildung 4.4d), dessen Jahn-Teller Achse entlang $\text{N}_{\text{Py}1}\text{-Cu-N}_{\text{Py}2}$ liegt. Anzumerken ist allerdings, dass die Synthese des *Py*-Isomers nicht reproduziert werden konnte. Eine Erklärung hierfür wird im späteren Verlauf (siehe DFT-Rechnungen) gegeben.

Bei beiden Isomeren sind die Fe- und Cu-Zentren über eines der am Fe^{III} -Zentrum *trans* zueinander stehenden Cyanide verbunden und bilden somit Koordinationsisomere zu $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$. Wie zuvor bereits erwähnt zeichnet im *N7*-Isomer die N7-Cu (2.350(2) Å) und die Cu-N_{μ} Bindung (2.375(3) Å) die Jahn-Teller Achse des Cu^{II} -Zentrums aus und führt zum längsten $\text{Fe}\cdots\text{Cu}$ Abstand von 5.350(1) Å. Der JT-Effekt und die gleichen sterischen Effekte wie beim *cis*-Isomer für diese lange Bindung verantwortlich gemacht werden. Im *Py*-Isomer hingegen sind die N7-Cu Bindung (2.076(8) Å) und die Cu-N_{μ} Bindung (1.967(8) Å) kurz und die lange Achse liegt entlang den $\text{N}_{\text{Py}1}\text{-Cu-N}_{\text{Py}2}$ Bindungen (2.329(7) Å bzw. 2.405(7) Å). So ergibt sich für das *Py*-Isomer verglichen mit dem *N7*-Isomer ein deutlich kürzerer $\text{Fe}\cdots\text{Cu}$ Abstand von 5.071(2) Å. Erwähnt werden sollte hier, dass für Cu^{II} -Bispidinkomplexe zwei energetisch ähnlich stabile Isomere existieren können, wobei die (pseudo)-Jahn-Teller Achse einmal entlang der N7-Cu Bindung und das andere Mal entlang der $\text{Py}1\text{-Cu-Py}2$ Achse vorkommt.^[44,125] Deshalb ist dieses Ergebnis prinzipiell nicht unerwartet.

Beide hier vorgestellten Komplexe weichen von der Linearität der Verbrückung über das Cyanid ab, wobei die Abweichung beim *N7*-Isomer mit Cu-N-C 154.4(2)° und Fe-C-N 176.5(3)° etwas größer ist als für das *Py*-Isomer mit Cu-N-C 169.1(7)° und Fe-C-N 173.5(7)°.

Dabei liegt bei beiden Komplexen eine schwach cisoide Struktur vor (siehe Kapitel 3; Abbildung 3.3). Vergleicht man die Bindungslängen beider Isomere auf dem Fe^{III}-Zentrum miteinander, so fällt auf, dass beim *N7*-Isomer mit einem Bindungslängenbereich von 1.902(3) Å bis 1.969(2) Å eine eher oktaedrische Geometrie und im *Py*-Isomer eine leicht komprimierte Geometrie vorliegt, wobei die kurze Achse entlang der Fe-N_{Amid} (1.872(6) Å) und der Fe-C_{cis} Bindung (1.944(9) Å) liegt.

Die intermolekularen Abstände der vier Fe^{III}-Cu^{II} Komplexe, gerade die Fe...Fe und Cu...Cu Abstände, weichen sehr stark voneinander ab. Die Fe...Fe bzw. Cu...Cu Abstände liegen dabei zwischen 7.113 Å (*N7*-Isomer) und 9.089 Å ([{Fe(bpca)(CN)₃}{Cu(L¹×H₂O)}](BF₄)₂) bzw. 8.529 Å ([{Fe(bpca)(CN)₃}{Cu(L¹×H₂O)}](BF₄)₂) und 9.819 Å (*Py*-Isomer). Die intermolekularen Fe...Cu Abstände hingegen liegen bei allen recht ähnlich zwischen 8.301 Å und 8.591 Å.

4.4 Spektroskopische Daten

IR-Spektren der vier Fe-Cu Verbindungen wurden aufgenommen, wobei die charakteristischen ν(CN)-Schwingungen (Abbildung 4.5) zu beobachten sind. Für die auf L¹ basierende Verbindung kann man drei Banden erkennen, zwei davon bei niedrigeren Wellenzahlen (2120 cm⁻¹ bzw. 2126 cm⁻¹), die den unverbrückten Cyaniden zugeordnet werden können und eine starke Bande bei höheren Wellenzahlen für das verbrückte Cyanid bei 2173 cm⁻¹.^[85] Ein analoger Trend der Verschiebung der Cyanidbanden, wie bei den homodinuklearen Cu-Komplexen (siehe Kapitel 3) gezeigt wurde, kann auch bei dem strukturell ähnlichen, auf L³ basierenden *Py*-Isomer beobachtet werden. Verglichen zum vorher erwähnten [{Fe(bpca)(CN)₃}{Cu(L¹)}]PF₆ liegt die Verschiebung der Streckschwingung des verbrückten Cyanids im *Py*-Isomer [{Fe(bpca)(CN)₃}{Cu(L³)}]PF₆ um etwa 29 cm⁻¹ niedriger (ν(CN) = 2144 cm⁻¹). Auch hier sind zwei weitere Banden bei 2129 cm⁻¹ und 2117 cm⁻¹ zu sehen, die wiederum den unverbrückten Cyaniden zugeschrieben werden können. Ein anderes Bild ergibt sich bei den *N7*- und *cis*-Isomeren. Beim *N7*-Isomer sind nur zwei Cyanid-Streckschwingungen bei 2127 cm⁻¹ und 2135 cm⁻¹ zu beobachten. Für das *cis*-Isomer sind eine etwas intensivere Bande bei 2124 cm⁻¹ und zwei sehr schwache Banden bei 2133 cm⁻¹ und ungefähr 2143 cm⁻¹ zu erkennen. Bedenkt man die ähnliche Herstellung (gleiches Lösungsmittel und Temperatur), so deutet die Bande bei 2143 cm⁻¹ eventuell auf einen geringen Anteil an *Py*-Isomer hin. Die eingesetzte Vorstufe TBA[Fe(bpca)(CN)₃] zeigt

nach eigener Messung im Rahmen dieser Arbeit mit 2123 cm^{-1} und 2138 cm^{-1} ähnliche Streckschwingungen wie das *cis*- und *N7*-Isomer (Literaturwert^[116]: eine Bande bei $\nu(\text{CN}) = 2122\text{ cm}^{-1}$). Da beide $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Spezies über den Cyanidliganden sehr schwach gebunden sind, ($\text{Cu-NC} = 2.350(2)\text{ \AA}$ und $2.378(4)\text{ \AA}$) kommt damit eine schwache Metall-Cyanid Rückbindung zustande. Deshalb ist auch zu erwarten, dass beide Verbindungen ähnliche Cyanidbanden wie die Vorstufe $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ aufweisen.^[85] Beim *cis*-Isomer kommt noch der zusätzliche Punkt zum Tragen, dass als Anion $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$ kokristallisiert.

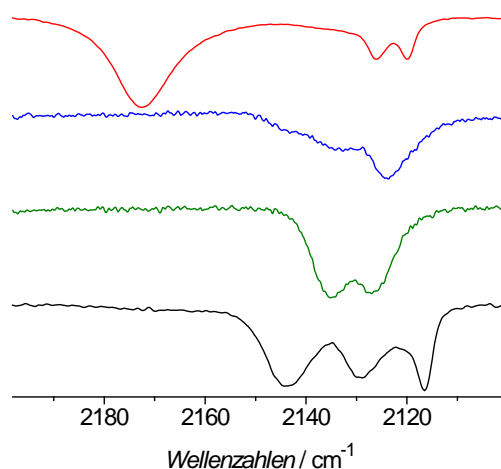


Abbildung 4.5: IR-Spektren im Bereich der CN-Streckschwingung von $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$ (rot), $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (*cis*-Isomer; blau), $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (*N7*-Isomer; olivgrün), und $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (*Py*-Isomer; schwarz).

Die Festkörper UV/Vis-Spektren der vier $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Verbindungen sind in Abbildung 4.6 aufgeführt. Die vier Spektren weisen große Ähnlichkeiten für die Übergänge des Fe^{III} -Zentrums auf, besitzen jedoch vor allem im Bereich der *dd*-Übergänge des Cu^{II} -Zentrums ($8500\text{ cm}^{-1} - 16500\text{ cm}^{-1}$) klare Unterschiede. Der auf L^1 basierende Fe-Cu Komplex zeigt den energiereichsten ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ -Übergang mit 16550 cm^{-1} und eine Schulter bei 9400 cm^{-1} (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ -Übergang). Wie bei den strukturellen und IR-Daten beobachtet man für das *N7*-Isomer und das *cis*-Isomer nahezu identisches Verhalten, mit *dd*-Übergängen von etwa 15200 cm^{-1} (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$) und 8900 cm^{-1} (${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$). Das Spektrum des *Py*-Isomers fällt durch energetisch kleinere *dd*-Übergänge auf. Hier liegt der ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ -Übergang (14400 cm^{-1}) um etwa 800 cm^{-1} sowie der ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ -Übergang mit 8400 cm^{-1} um etwa 500 cm^{-1} niedriger als bei den vergleichbaren Komplexen (*cis*-Isomer und *N7*-Isomer). Dieser Unterschied lässt sich durch die verschiedenartige Lage der Jahn-Teller Achse in den drei Komplexen erklären.

Vermutlich führen die längeren Cu-N_{Py1/2} Abstände im Fall des *Py*-Isomers zu einer schwächeren Ligandenfeldaufspaltung. Ein ähnliches Bild liegt bei den UV/Vis-Spektren der isomeren Cu^{II}-Verbindungen basierend auf den Liganden L² (zwei kurze Cu-N_{Py} Bindungen und eine lange Cu-N_{Py} Bindung) und L³ (drei kurze N_{Py} Bindungen) vor.^[96] Bei [Cu(L³)NCMe]²⁺ sind im Gegensatz zu [Cu(L²)NCMe]²⁺ die elektronischen Übergänge zu höheren Wellenzahlen verschoben. Damit liegen vergleichbare Verhältnisse wie in den *cis*- und *N7*-Isomeren vor, die beide drei kurze Cu-N_{Py} Bindungen aufweisen. Das *Py*-Isomer hingegen besitzt zwei lange und eine kurze Cu-N_{Py} Bindungen. Jedoch darf nicht vernachlässigt werden, dass sich beispielsweise auch eine geringfügige Verzerrung des Bispidinrückrats auf die UV/Vis-Spektren auswirken kann. Die drei Übergänge (²T_{2g} → ²A_{2g}; ²T_{2g} → ²E_g und ²T_{2g} → ²A_{1g}) der *ls*-Fe^{III}-Zentren der vier Fe-Cu Verbindungen sind ähnlich zu jenen der Vorstufe TBA[Fe(bpca)(CN)₃] (22000 cm⁻¹ sh; 23700 cm⁻¹; 27400 cm⁻¹).

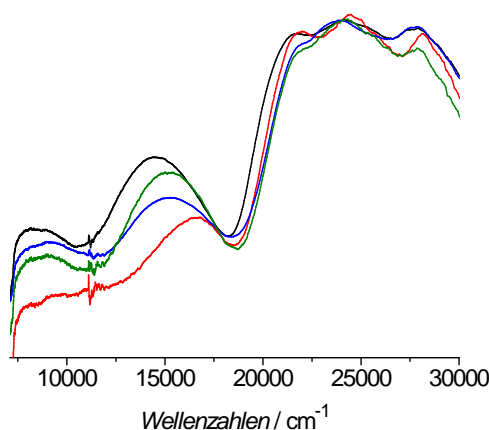


Abbildung 4.6: Festkörper UV/Vis-Spektren von [Fe(bpca)(CN)₃]{Cu(L¹)}PF₆ (rot), [Fe(bpca)(CN)₃]{Cu(L³)}[Fe(bpca)(CN)₃] (*cis*-Isomer; blau), [Fe(bpca)(CN)₃]{Cu(L³×MeOH)}PF₆ (*N7*-Isomer; olivgrün), und [Fe(bpca)(CN)₃]{Cu(L³)}PF₆ (*Py*-Isomer; schwarz).

4.5 Magnetische Eigenschaften

4.5.1 Verwendete Modelle

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde an den gepulverten Kristallen der vier Fe-Cu-Verbindungen in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem magnetischen Feld von 500 G durchgeführt. Für die Verbindungen [Fe(bpca)(CN)₃]{Cu(L¹)}PF₆, [Fe(bpca)(CN)₃]{Cu(L³)}[Fe(bpca)(CN)₃] (*cis*-Isomer) und [Fe(bpca)(CN)₃]{Cu(L³×MeOH)}PF₆

(N7-Isomer) konnten die magnetischen Suszeptibilitäten mit Hilfe der Bleaney-Bowers Gleichung aus Gleichung 4.3, basierend auf einem isotropen Austausch Spin-Hamilton Operator $H = -J S_1 S_2$ ($S_1 = S_2 = 1/2$), gefittet werden.

Für das *cis*-Isomer wurde aufgrund des $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$ Komplexanions für den Fit ein zusätzlicher paramagnetischer Beitrag für ein $S = 1/2$ Spinzentrum mit einbezogen (Gleichung 4.7).

$$\chi_M T = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{kT\left(3 + \exp^{-J/kT}\right)} + \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT} + \chi_{\text{TIP}} T \quad \text{Gleichung 4.7}$$

Da für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$ und dem *Py*-Isomer eine Nullfeldaufspaltung vorlag, wurden deren experimentelle Daten der reduzierten Magnetisierung – M gegen H/T – mit Hilfe eines anisotropen Modells (siehe Theorie Gleichung 4.2), das für eine Serie an dreikernigen cyanidverbrückten Komplexen der allgemeinen Form $\{\text{M}^1\}\text{CN}\{\text{M}^2\}$ entwickelt wurde,^[28] gefittet.

4.5.2 $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$

Der Plot $\chi_M T$ gegen T des zweikernigen Fe-Cu Komplexes basierend auf dem Liganden L^1 zeigt ein Maximum bei 14 K mit einem Wert von $1.014 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und ein stetiges Abfallen bei niedrigeren Temperaturen (siehe Abbildung 4.7), was auf eine Nullfeldaufspaltung zurückzuführen ist. Das stetige Ansteigen der Suszeptibilität bei höheren Temperaturen ist durch den Beitrag eines temperaturunabhängigen Paramagnetismus (χ_{TIP}) zu erklären. Bei Raumtemperatur nimmt die Suszeptibilität einen Wert von $1.005 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ an. Generell ist das magnetische Verhalten im Einklang mit einer schwachen ferromagnetischen Kopplung zwischen zwei $S = 1/2$ Zentren.

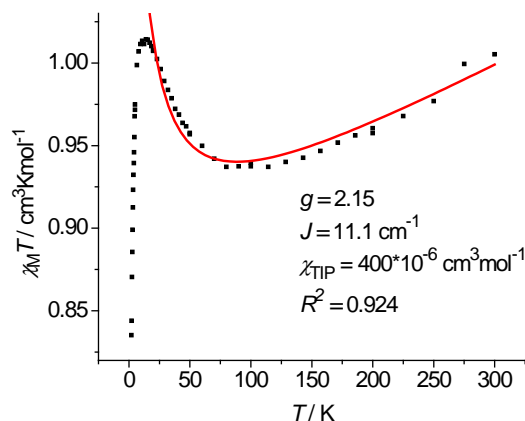


Abbildung 4.7: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$. (■) experimentelle Daten (—) gefittete Daten (Gleichung 4.3).

Die beste Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Fit, unter Verwendung von Gleichung 4.3, erhält man mit $g = 2.15$, $J = 11.1 \text{ cm}^{-1}$ und $\chi_{\text{TIP}} = 400 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.924$), wobei der Tieftemperaturbereich aufgrund der vorherrschenden Nullfeldaufspaltung im Fit nicht berücksichtigt wurde.

Die Auftragung M gegen H/T von $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$ zeigt eine Aufspaltung der Isfeldlinien (siehe Abbildung 4.8) und bestätigt die bereits zuvor erwähnte Vermutung, dass im Komplex $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$ eine Nullfeldaufspaltung vorliegt.

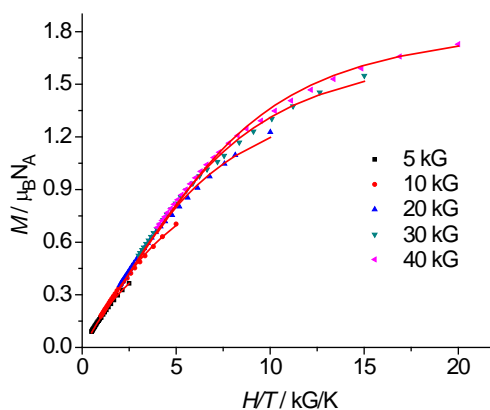


Abbildung 4.8: Auftragung der experimentellen (Symbole) und gefittete (rote Linien) Daten der Magnetisierung gegen H/T für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$.

Der Fit der reduzierten Magnetisierung gibt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten für $D = -4.60 \text{ cm}^{-1}$, $E = -0.41 \text{ cm}^{-1}$ ($E/D = 0.089$), $g = 2.09$ und $J = 2.96 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Standardabweichung $\sigma = 0.015$. Die axiale Nullfeldaufspaltung D ist damit vergleichbar mit bekannten cyanidverbrückten Fe-Cu Verbindungen.^[122,126,127] Auch

ein nicht zu vernachlässigender orthorombischer Anteil der Nullfeldaufspaltung $E = -0.41 \text{ cm}^{-1}$ muss in den Fit der magnetischen Daten mit einbezogen werden. Der deutliche Unterschied der isotropen Kopplung J von etwa 8 cm^{-1} zwischen den beiden Methoden (Gleichung 4.3 vs. Gleichung 4.2) ist damit zu erklären, dass einerseits die Bedingungen für den isotropen Fit durch die vorliegende Nullfeldaufspaltung nicht gegeben ist (siehe auch Theorie). Andererseits erweist es sich als schwierig einen genauen Wert der J -Kopplung über das anisotrope Modell allein aus den Daten der reduzierten Magnetisierung zu bestimmen.

4.5.3 **$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (N7-Isomer) und $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (cis-Isomer)**

Beide Verbindungen weisen ähnliche strukturelle Eigenschaften auf, wie z.B. den Fe...Cu Abstand (N7-Isomer: $5.350(1) \text{ \AA}$; cis-Isomer: $5.215(1) \text{ \AA}$) und die Lage der Jahn-Teller Achse. Somit war zu erwarten, dass sich auch eine Ähnlichkeit in den magnetischen Eigenschaften, speziell in den Plots $\chi_{\text{M}}T$ gegen T (Abbildung 4.9) und der reduzierten Magnetisierung (Abbildung 4.10), zeigt. Der Kurvenverlauf beider Spezies weist zunächst ein stetiges Absinken bis etwa 30 K auf und danach ein stetiges Ansteigen bis 2 K. Der maximale Wert bei 2 K beträgt $1.111 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für das N7-Isomer bzw. $1.462 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für das cis-Isomer. Bei Raumtemperatur liegen $\chi_{\text{M}}T$ -Werte von $1.000 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (N7-Isomer) und $1.468 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (cis-Isomer) vor. Dabei liegen die Werte bei Raumtemperatur im erwarteten Rahmen für spinenkoppelte Systeme mit leicht erhöhten g -Werten, wobei für das N7-Isomer zwei $S = 1/2$ Spinzentren und für das cis-Isomer drei $S = 1/2$ Spinzentren (ein zusätzliches Fe^{III} -Zentrum durch das Gegenion) vorliegen. Beide Verbindungen weisen, wie auch bei $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$ (siehe oben) gezeigt wurde, einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf, der in der Simulation berücksichtigt wurde. Auch hier belegen die magnetischen Daten das Vorliegen einer, wenn auch schwachen, ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den beiden Spinzentren Cu^{II} und Fe^{III} .

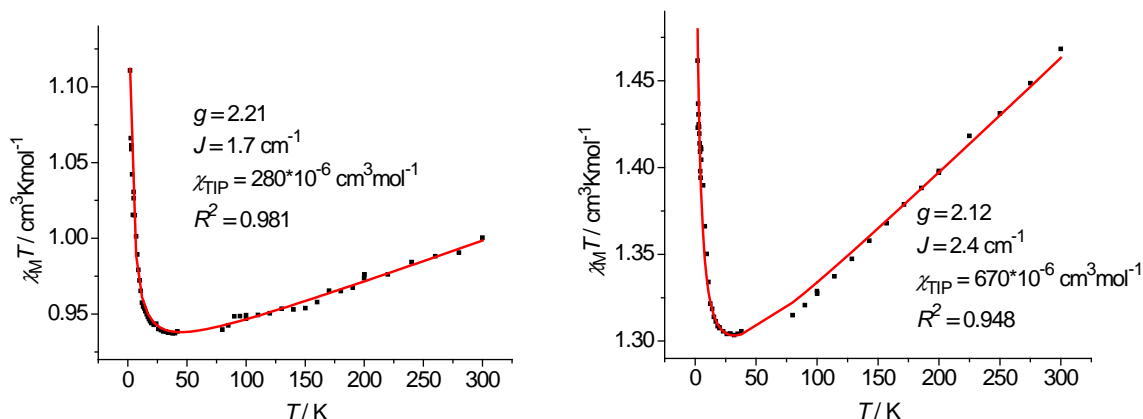


Abbildung 4.9: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (*N7*-Isomer) (links) und $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (*cis*-Isomer) (rechts). (■) experimentelle und (—) gefittete Daten mit Gleichung 4.3 (*N7*-Isomer) bzw. Gleichung 4.7 (*cis*-Isomer).

Die Simulation der experimentellen Daten erfolgte für das *N7*-Isomer mit Gleichung 4.3 und liefert einen isotropen Parametersatz mit $g = 2.21$, $J = 1.7 \text{ cm}^{-1}$ und $\chi_{\text{TIP}} = 280 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.981$). Für das *cis*-Isomer erhält man mit Gleichung 4.7 folgende Parameter; $g = 2.12$, $J = 2.4 \text{ cm}^{-1}$ und $\chi_{\text{TIP}} = 670 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($R^2 = 0.948$).

Desweiteren wurden von beiden Verbindungen reduzierte Magnetisierungen gemessen (Abbildung 4.10). Diese zeigen für beide Fe^{III} - Cu^{II} Spezies keinerlei Auseinanderdriften der Isofeldlinien. Dies bedeutet, dass nur eine Nullfeldaufspaltung im Bereich von wenigen hundertstel bis zehntel Wellenzahlen vorliegt.

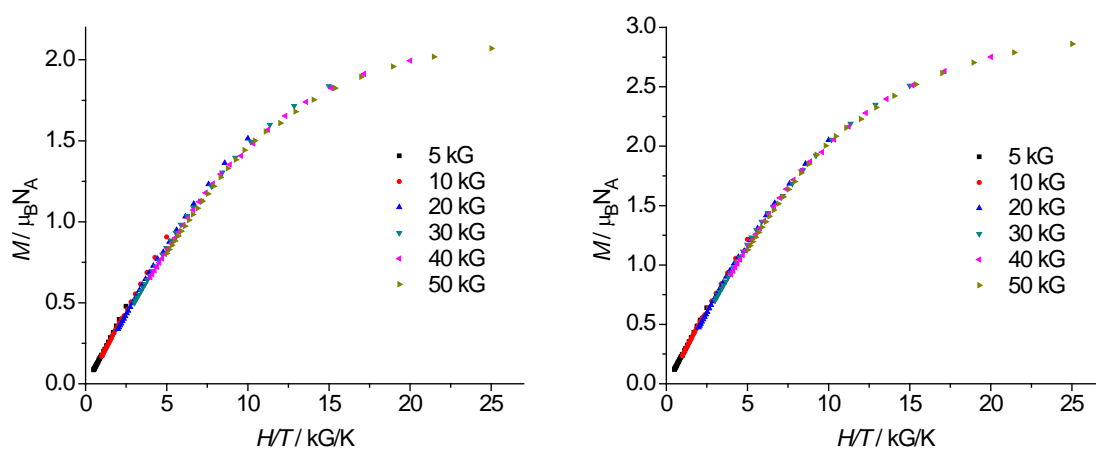


Abbildung 4.10: Auftragung der Magnetisierung gegen H/T für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (*N7*-Isomer; links) und $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (*cis*-Isomer; rechts)

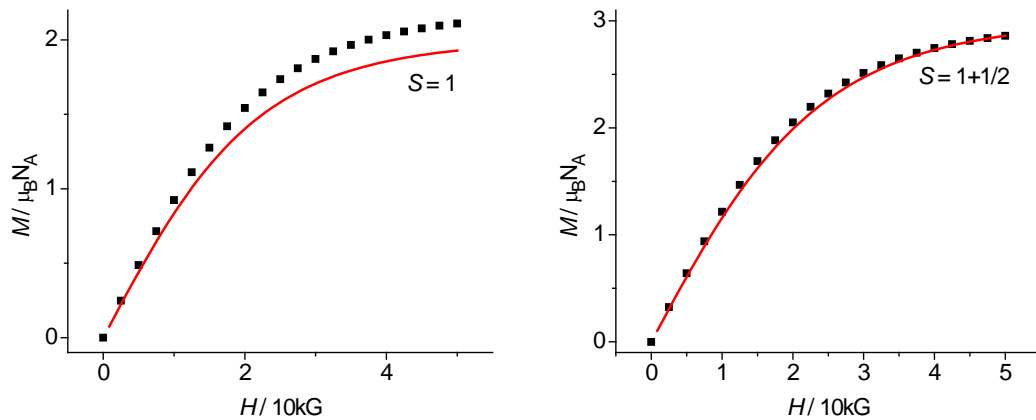


Abbildung 4.11: Auftragung der experimentellen Daten der Magnetisierung für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (N7-Isomer; links) und $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (cis-Isomer; rechts). (■) experimentelle Daten (—) simulierte Daten über die Brillouin-Funktion (Gleichung 4.4) für $g = 2.00$.

Die Magnetisierungskurven (Abbildung 4.11), aufgenommen bei 2 K, wurden mittels der Brillouin-Funktion (Gleichung 4.4) simuliert. Diese bestätigen für beide Fe-Cu Komplexe das Vorliegen eines ferromagnetisch gekoppelten Systems mit zwei $S = 1/2$ Metallzentren ($S_{\text{Fe}} = S_{\text{Cu}} = 1/2$), wobei für das cis-Isomer wiederum ein zusätzlicher Beitrag des Komplexanions $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$ ($S_{\text{Fe}} = 1/2$) mit einbezogen wurde.

4.5.4 $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (Py-Isomer)

Für das Py-Isomer ergibt sich ein ganz anderes Bild für die magnetische Suszeptibilität, als bei den zuvor diskutierten $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Verbindungen. Der $\chi_{\text{M}}T$ gegen T Plot (siehe Abbildung 4.12) lässt auf den ersten Blick eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren vermuten. Die $\chi_{\text{M}}T$ -Werte des Py-Isomers nehmen von Raumtemperatur ($0.956 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) zu niedrigen Temperaturen gehend kontinuierlich ab, bis bei 18 K ein rapides Absinken der Suszeptibilität auf $0.631 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K zu beobachten ist.

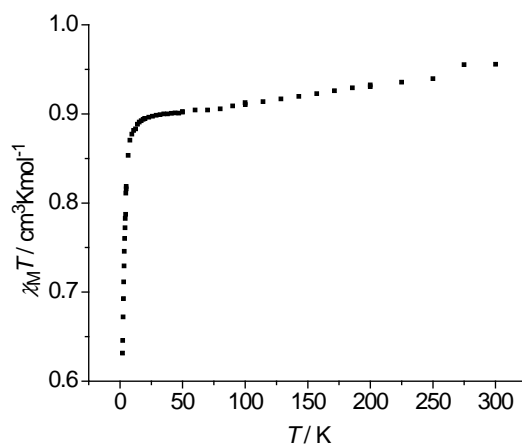


Abbildung 4.12: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (*Py*-Isomer).

Betrachtet man jedoch die strukturellen Daten des *Py*-Isomers, so erweist sich eine antiferromagnetische Kopplung der beiden $S = 1/2$ Zentren als nicht plausibel, da zwar eine von der Linearität abweichende Verbrückung mit $\text{Cu-N-C} = 169.1(7)^\circ$ und $\text{Fe-C-N} = 173.5(7)^\circ$ der beiden Metallzentren vorliegt, aber dennoch eine Orthogonalität der magnetischen Orbitale^[91] gewährleistet sein sollte. Desweiteren zeigen die vorherigen Verbindungen, die dem *Py*-Isomer strukturell ähnlich sind, ferromagnetisches Verhalten. Daher ist zu vermuten, dass dieses starke Absinken der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen auf eine Nullfeldaufspaltung zurückzuführen ist. Ein Fit des χT gegen T Plots war aufgrund der erwähnten Nullfeldaufspaltung für eine ferromagnetische Kopplung nicht möglich. Ebenso ergab aber auch ein Fit über eine antiferromagnetische Kopplung keine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Misst man eine reduzierte Magnetisierung, bei der H/T gegen T aufgetragen wird, ist ein starkes Auseinanderdriften der Isofeldlinien zu erkennen (siehe Abbildung 4.13). Wie $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$ zeigt auch das *Py*-Isomer eine starke axiale Nullfeldaufspaltung. Der Fit der experimentellen Daten über den Spin-Hamilton Operator aus Gleichung 4.2 ergibt $D = -5.27 \text{ cm}^{-1}$, $E = -0.44 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.00$ und $J = 2.99 \text{ cm}^{-1}$ mit $\sigma = 0.015$.

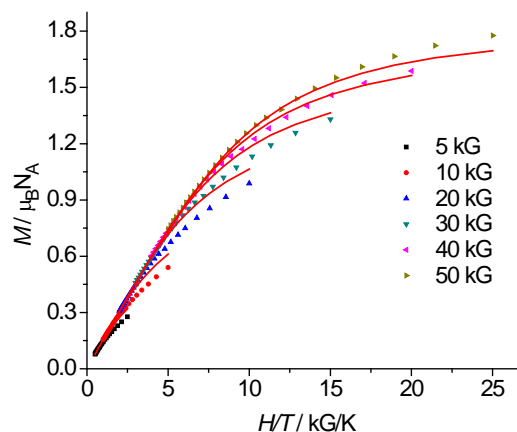


Abbildung 4.13: Auftragung der experimentellen (Symbole) und gefitteten (rote Linien) Daten der Magnetisierung gegen H/T für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (Py-Isomer).

Folglich liegt nach dem Ergebnis der reduzierten Magnetisierung eine ferromagnetische Kopplung in einer Größenordnung der zuvor erwähnten *N7*- und *cis*-Isomere vor. Allerdings ist im Fall des *Py*-Isomers $D > J$, wodurch das Maximum des $\chi_M T$ gegen T Plots durch die hier zum Tragen kommende Nullfeldaufspaltung überdeckt wird. Deshalb lässt der $\chi_M T$ gegen T Plot der experimentellen Daten zunächst ein antiferromagnetisches Verhalten vermuten.

4.6 ESR-Daten

Desweiteren wurden X-Band ESR-Spektren der gepulverten Kristalle in einem Bereich von 6 K bis 18 K aufgenommen. Der auf L^1 basierende $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Komplex und das *Py*-Isomer ergaben wie erwartet kein Signal in den ESR-Spektren, was auf die hohe Nullfeldaufspaltung im Bereich von einigen Wellenzahlen zurückzuführen ist und es bei X-Band ESR-Spektroskopie nur möglich ist, Nullfeldaufspaltungen bis ungefähr eine halbe Wellenzahl zu detektieren. Für die beiden Verbindungen mit der Jahn-Teller Achse entlang der *N7*-Cu-NC Bindung konnten ESR-Spektren erhalten werden, wobei jedoch für das *cis*-Isomer eine starke Linienverbreiterung des Signals es nicht erlaubte, einen entsprechenden Parametersatz zu erschließen. Für das *N7*-Isomer hingegen war es möglich, eine Auswertung der experimentellen Daten mittels der Simulationssoftware MoSophe^[97] vorzunehmen (siehe Abbildung 4.14). Aufgrund der schwach ferromagnetischen Kopplung der Cu- und Fe-Zentren ($J = 1.7 \text{ cm}^{-1}$; siehe Abbildung 4.9) konnte bei 6 K ein schwaches Signal erhalten werden. Im ESR-Spektrum ist ein Signal des Triplettzustandes ($S = 1$) zu erkennen, das bei höheren

Temperaturen, wie zu erwarten, stark abnimmt. Zusätzlich zu den erlaubten $\Delta M_S = \pm 1$ Übergängen im Bereich von 250-410 mT ist auch der formal verbotene $\Delta M_S = \pm 2$ Übergang bei ungefähr 150 mT zu beobachten.

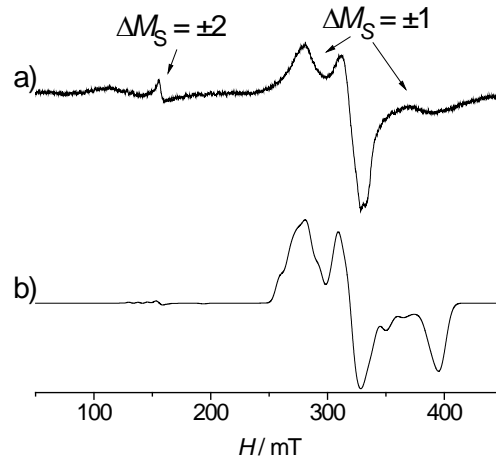


Abbildung 4.14: ESR-Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (N7-Isomer) a) experimentelles Spektrum gemessen bei 6 K ($\nu = 9.414239$ GHz) b) simuliertes Spektrum von $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (N7-Isomer).

Die Simulation des ESR-Spektrums erfolgte über den aus Kapitel 3 bekannten Spin-Hamilton Operator \hat{H}_{Total} , der hier zur Übersicht noch einmal angegeben ist.

$$\hat{H}_{\text{Total}} = \sum_{i=1}^2 \hat{H}_i + \hat{H}_{\text{Int}} \quad \text{Gleichung 4.8}$$

$$\hat{H}_i = \mu_B^2 \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{S}_i + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i - g_n \mu_n \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}_i \quad \text{Gleichung 4.9}$$

$$H_{\text{Int}} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{J}_{12} \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{G}_{12} \cdot \mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2 \quad \text{Gleichung 4.10}$$

Die Konstanten und Variablen haben dabei ihre übliche Bedeutung. In diesem Fall war ein Miteinbeziehen eines anisotropen Austauschs (\mathbf{J}_{12}) nicht notwendig, und dies ist wohl durch einen größeren Fe...Cu Abstand bedingt durch die Lage der Jahn-Teller Achse auf Seiten des Kupfers (entlang N7-Cu-NC) zu erklären. Dadurch erfolgt vermutlich nur ein vernachlässigbarer anisotroper Austausch und die auffallend schwache Nullfeldaufspaltung kann durch eine reine Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen den beiden Spinzentren gefittet werden. Hingegen zeigte sich, dass durch die stark verzerrte Molekülgeometrie

(C_1 -Symmetrie) ein antisymmetrischer Austausch (\mathbf{G}_{12}) berücksichtigt werden musste. Der erhaltene Parametersatz der Simulation der experimentellen Daten des *N7*-Isomers ist in Tabelle 4.2 angegeben.

Tabelle 4.2: Erhaltene ESR-Parameter für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (*N7*-Isomer).

Kern	g_x	g_y	g_z
Cu	2.062	2.065	2.230
Fe	1.42	2.29	2.50
$J^{\text{a)}}$		1.80	
$D_{\text{dip}}^{\text{a)}}$		-0.023 ^{b)}	
$G_x^{\text{a)}}$		0.19	
$G_y^{\text{a)}}$		0.24	
$G_z^{\text{a)}}$		0.35	

^{a)} in cm^{-1} ^{b)} berechnet über den Fe...Cu Abstand

Die Simulation der ESR-Spektren bestätigt somit die Daten der magnetischen Messungen des *N7*-Isomers mit einer schwachen ferromagnetischen Kopplung (1.7 bzw. 1.8 cm^{-1}) und einer verschwindend geringen Nullfeldaufspaltung ($D_{\text{dip}} = -0.023$). Eine verwandte elektronische Struktur kann so auch für das strukturell ähnliche *cis*-Isomer angenommen werden.

4.7 DFT-Rechnungen

Die auf DFT basierenden Berechnungen der isotropen Wechselwirkungskonstanten (J) der Fe^{III} - Cu^{II} Komplexe erfolgte über den *broken-symmetry* Ansatz.^[93,94] Aufgrund von Konvergenzproblemen bei der Geometrieoptimierung wurden für die vier Verbindungen, ausgehend von den strukturellen Daten, *single-point* Rechnungen mit dem Softwarepaket Gaussian09^[128] unter Verwendung des B3LYP-Funktional^[129] und dem TZVP-Basisatz^[130] durchgeführt. Vergleicht man die experimentell erhaltenen J -Werte mit den berechneten Werten (Tabelle 4.3), so ist für $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$ (die Berechnung erfolgte auf der Basis der strukturellen Daten von $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1 \times \text{H}_2\text{O})\}]\text{BF}_4$) eine sehr gute und im Fall der beiden strukturell ähnlichen Koordinationsisomeren (*cis*- und *N7*-Isomer) eine exzellente Übereinstimmung zu erkennen. Für das *Py*-Isomer ergeben die Berechnungen allerdings eine antiferromagnetische Kopplung mit $J_{\text{DFT}} = -10 \text{ cm}^{-1}$ (vergleiche

$J_{\text{exp}} = +2.99 \text{ cm}^{-1}$). An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Genauigkeit der DFT-Rechnungen generell im Bereich von wenigen Kilokalorien liegt. Das heißt, dass die hier erfolgten Berechnungen der J -Kopplungen mit Energieunterschieden von wenigen Wellenzahlen innerhalb des Fehlers von DFT-Rechnungen (z. B. im Fall des *Py*-Isomers: $10 \text{ cm}^{-1} \approx 0.03 \text{ kcal}$) liegen. Desweiteren erfolgten die Berechnung des *high-spin* und *broken-symmetry* Zustands auf der Basis der Kristallstruktur und befinden sich damit offensichtlich nicht im energieoptimierten Zustand. Da Energieveränderungen durch strukturelle Relaxationen in der Größenordnung von wenigen Wellenzahlen liegen,^[131] mag dies im Fall des *Py*-Isomers dafür verantwortlich sein, dass fälschlicherweise eine antiferromagnetische Kopplung berechnet wurde.

Tabelle 4.3: Übersicht der erhaltenen Spin-Hamilton Parameter aus experimentellen und gerechneten Daten der heterodinuklearen Komplexe $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$, $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}][\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (*cis*-Isomer), $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3 \times \text{MeOH})\}]\text{PF}_6$ (*N7*-Isomer) und $[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^3)\}]\text{PF}_6$ (*Py*-Isomer) (antiferromagnetische Kopplung siehe Text)

	$[\{\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3\}\{\text{Cu}(\text{L}^1)\}]\text{PF}_6$	<i>cis</i> -Isomer	<i>N7</i> -Isomer	<i>Py</i> -Isomer
g_{iso}	2.15 ^{a)} /2.09 ^{b)}	2.12 ^{a)}	2.21 ^{a)} /2.09 ^{c) d)}	2.00 ^{b)}
$J_{\text{exp}} [\text{cm}^{-1}]$	11.1 ^{a)} /2.96 ^{b)}	2.4 ^{a)}	1.7 ^{a)} /1.8 ^{c)}	2.99 ^{b)}
$J_{\text{DFT}} [\text{cm}^{-1}]$	14	2	2	-10
$D [\text{cm}^{-1}]$	-4.60 ^{b)}	--	-0.023 ^{c)}	-5.27 ^{b)}
$E [\text{cm}^{-1}]$	-0.41 ^{b)}	--	--	-0.44 ^{b)}

^{a)} über den Fit der magnetischen Suszeptibilität mit Gleichung 4.3 bzw. Gleichung 4.7. ^{b)} über den Fit der reduzierten Magnetisierung mit dem anisotropen Modell (siehe Gleichung 4.2). ^{c)} über die Simulation des ESR-Spektrums. ^{d)} g_{iso} aus dem arithmetischen Mittel der sechs g -Parameter der ESR-Simulation (Tabelle 4.2)

Wie schon zu Beginn des Kapitels erwähnt, konnte die Synthese des *Py*-Isomers nicht reproduziert werden. Daher ist zu vermuten, dass thermodynamische und kinetische Effekte bei der Bildung der beiden *JT*- und des *cis*-Isomers involviert sind, wobei die Wahl des Lösungsmittels und der Fe^{III} zu Cu^{II} Konzentrationen die jeweilige Produktbildung dirigieren. Zu diesem Zweck wurden die freien Enthalpien der drei Isomere (*Py*-, *N7*- und *cis*-Isomer) berechnet und miteinander verglichen. Dazu konnten die bereits erhaltenen freien Enthalpien der zuvor erwähnten *single-point* Rechnungen der drei Isomere verwendet werden. Um nun die Isomere direkt miteinander vergleichen zu können wurde das

N7-Isomer entsprechend am C9-Atom modifiziert um die Ketoform des Bispidinliganden zu erhalten (die freien Bispidinliganden liegen an C9 - siehe Verzeichnis der Liganden - in der Ketoform vor, können in Übergangsmetallkomplexen jedoch wie im Fall des *N7*-Isomers auch in Halbacetalform vorliegen). Entsprechend wurde das *Py*-Isomer der Vollständigkeit halber in die Halbacetalform überführt. Die Berechnungen erfolgten erneut über das Softwarepaket Gaussian09^[128] unter Verwendung des bereits erwähnten Basissatzes und Funktionals. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

Tabelle 4.4: *Single-point* DFT-Rechnungen der freien Enthalpien der Isomere (Bezugsnullpunkt die stabilste Fe^{III}-Cu^{II} Spezies; *N7*-Isomer)

	<i>N7</i> -Isomer	<i>cis</i> -Isomer	<i>Py</i> -Isomer
Ketoform	0 kJ/mol	0.1 kJ/mol	28.5 kJ/mol
Halbacetalform	0 kJ/mol	--	108.5 kJ/mol

Die Ergebnisse zeigen, dass das *N7*-Isomer und *cis*-Isomer thermodynamisch ähnlich gut zugänglich sind, wobei wohl Lösungsmittelleffekte (MeOH für das *N7*-Isomer und MeCN für das *cis*-Isomer) und Eduktverhältnis (Fe^{III}/Cu^{II} 1/2, *N7*-Isomer und 1/1, *cis*-Isomer) das jeweilige Isomer bevorzugt entstehen lassen. Die zusätzlichen 28.5 kJ/mol zeigen, dass das *Py*-Isomer das thermodynamisch instabilere JT-Isomer darstellt. Daraus lässt sich schließen, dass die Bildung des *Py*-Isomers einen kinetischen Reaktionspfad verfolgt. Die Berechnung der freien Enthalpie der Halbacetalform vom *Py*-Isomer, zeigt zwar den gleichen Trend, liegt aber mit 108.5 kJ/mol weit über dem berechneten Wert der Ketoform. Ein Grund dafür liegt wahrscheinlich in der Modifikation des *Py*-Isomers durch die sterisch anspruchsvollere Methoxygruppe am C9. In den vorliegenden Kristallstrukturen ordnen sich die Esthergruppen in den *N7*- und *Py*-Isomeren leicht abweichend voneinander an und eine identische Anordnung von sowohl Methoxy- als auch Esthergruppen war im modifizierten *Py*-Isomer (Halbacetalform) nicht möglich. In den *single-point*-Rechnungen ist es vermutlich zu einem größeren Beitrag an van der Waals Wechselwirkungen zwischen der Methoxy- und Esthergruppen gekommen. Dadurch ist vermutlich der erhöhte Wert zu erklären.

4.8 Schlußfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass die Kombination von einem meridional angeordneten Tris-cyano-Fe^{III} Komplex und dem Einsatz von Cu^{II}-Bispidinen eine Optimierung der axialen Nullfeldaufspaltung ermöglichen kann. Eindrucksvoll zeigt sich dies an den isolierten JT-Isomeren, deren strukturelle Daten einen kooperativen JT-Effekt (CJTE) prinzipiell ausschließen und somit auf einen rein statischen JTE hindeuten. Der Leser sei hier auf die in der Literatur bekannten Arbeiten zu JTE und CJTE verwiesen.^[132,133] Folgendes Bild kann aus den hier erhaltenen Daten gezeichnet werden (siehe auch Abbildung 4.15): (i) Das *Py*-Isomer zeigt eine größere Nullfeldaufspaltung als die auf dem Liganden L¹ basierende Fe^{III}-Cu^{II} Spezies (-5.27 cm⁻¹ vs. -4.60 cm⁻¹) und der Ligand L³ ist deshalb prinzipiell zu bevorzugen, auch wenn eventuelle Packungseffekte und Sterik eine Rolle spielen mögen. (ii) Die Lage der Jahn-Teller Achse entlang der Metallachse Fe...Cu führt, abgesehen von einer Dipol-Dipol Wechselwirkung, zu einer fast vollständigen Auslöschung der Nullfeldaufspaltung, wie das Beispiel der *N7*- und *cis*-Isomere zeigt. Eine strikte orthogonale Anordnung der JT-Achse bezüglich der Metallachse Fe...Cu verursacht folglich eine maximale Nullfeldaufspaltung, wohingegen eine parallele Anordnung der JT-Achse entlang der Fe...Cu Achse die Nullfeldaufspaltung weitestgehend auslöscht. Dies sollte bei der Synthese cyanidverbrückter Fe^{III}-Cu^{II} Verbindungen berücksichtigt werden, um ein mögliches Einzelmolekülmagnetverhalten zu erreichen.

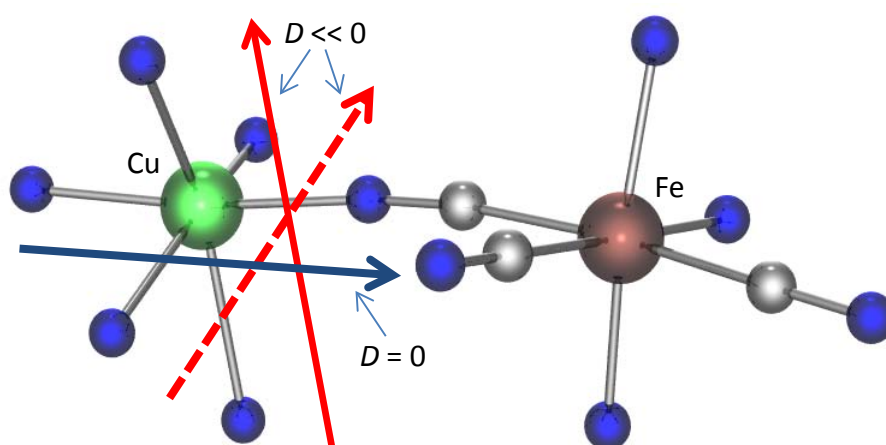


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung eines cyanidverbrückten Fe^{III}-Cu^{II} Komplexes und dessen theoretische Nullfeldaufspaltung in Abhängigkeit von der Lage der JT-Achse (JT-Achse orthogonal zu Fe...Cu; roter Pfeil; $D \ll 0$ und JT-Achse parallel zu Fe...Cu; blauer Pfeil; $D = 0$)

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die in der Literatur bekannten rechteckigen Komplex $[(\text{Tp})\text{Fe}(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{Tp})]_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{Tp})\text{Fe}(\text{CN})_3\text{Cu}(\text{bpca})]_2$.^[134] In beiden Fällen ist die Koordinationssphäre von Cu^{II} verzerrt quadratisch planar. Teilt man beide Strukturen wie in Abbildung 4.15 gedanklich in ihre zweikernigen $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Paare, so liegt im ersten Fall eine starke Abweichung von der orthogonalen Lage der JT-Achse zur $\text{Fe}\cdots\text{Cu}$ Achse (116.4°) vor, was sich in den magnetischen Daten derart auswirkt, dass keine Nullfeldaufspaltung zu messen ist. Im zweiten Fall hingegen ist die JT-Achse nahezu orthogonal zur $\text{Fe}\cdots\text{Cu}$ Achse (93.8°) und daraus resultiert eine Nullfeldaufspaltung von -1.15 cm^{-1} .

5 Heterotrinnukleare Komplexe

5.1 Theorie

Eine der Hauptmotivationen des Molekularen Magnetismus ist die Synthese von Einzelmolekülmagneten. Derartige Moleküle zeichnen sich dadurch aus, dass ihre $+M_S$ - und $-M_S$ -Zustände durch eine Potentialbarriere U , beschrieben über den Spin-Hamilton Operator,

$$H = DS_z^2 \quad \text{Gleichung 5.1}$$

voneinander getrennt sind. Dazu ist ein negatives D notwendig, so dass die $M_S = \pm S$ Zustände die niedrigsten Energieniveaus darstellen. In Abbildung 5.1 ist das Schema der Potentialtöpfe eines SMM mit Spingrundzustand $S = 4$ dargestellt. Im Normalzustand sind die positiven und negativen M_S -Zustände gleich besetzt (Abbildung 5.1 a). Wird ein Magnetfeld H entlang der z -Richtung angelegt, kommt es zu einer Manipulation des Systems und die $-M_S$ -Zustände werden energetisch stabilisiert, wohingegen die $+M_S$ -Zustände destabilisiert werden (Abbildung 5.1 b). Ist T sehr klein und die Energiebarriere U groß, wird nur der $M_S = -4$ Zustand populiert und auch nach Abschalten des Feldes verweilt das System im $M_S = -4$ Zustand (Abbildung 5.1 c).

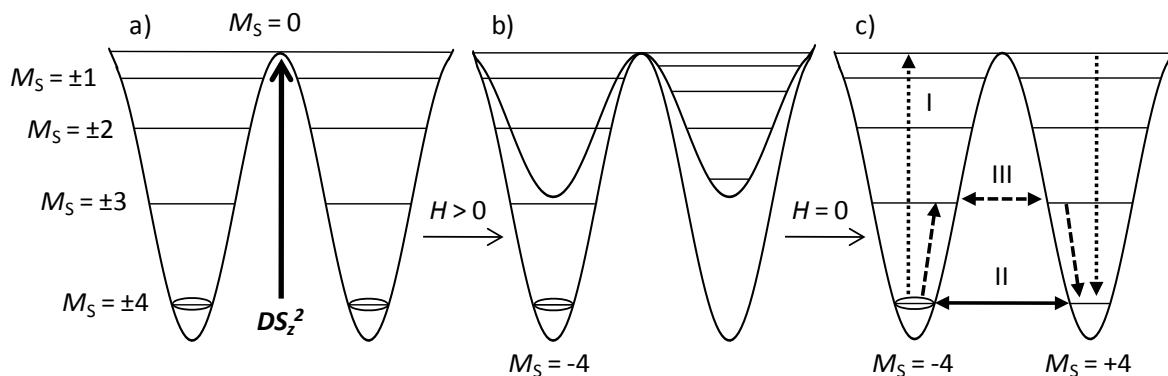


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Potentialtöpfe eines SMM mit $S = 4$; a) ohne äußeres Feld, b) mit angelegtem Feld und c) nach Abschalten des Feldes (I. thermische Relaxation II. Quantentunneln der Magnetisierung; III. Quantentunneln der Magnetisierung aus einem thermisch angeregten Zustand;)

Heterotrinnukleare Bispidinkomplexe

Nach Abschalten des Feldes, kann das System wieder langsam relaxieren. Die thermische Relaxation (Abbildung 5.1 c I) folgt dabei dem Arrhenius Gesetz und die berechnete Energiebarriere U ergibt für ganzzahlige Spinsysteme

$$U = |DS^2| \quad \text{Gleichung 5.2}$$

und für halbzahlige

$$U = \left| D \left(S^2 - \frac{1}{4} \right) \right| \quad \text{Gleichung 5.3}$$

Dabei ist zu beachten, dass die effektive Energiebarriere U_{eff} oft niedriger ist, als die berechnete U . Der Grund hierfür liegt in den durch Quantentunneln auftretenden Relaxationspfaden, die in Abbildung 5.1 c schematisch dargestellt sind (II und III). Eine vermeintlich einfache Schlussfolgerung, die sich aus der Korrelation der Energiebarriere, Spin und Anisotropie ergibt, ist, dass durch Erhöhung von sowohl D als auch S eine höhere Energiebarriere zu erreichen ist.

In dreikernigen Komplexen können die isotropen Austauschmechanismen über ein Dreiecksschema dargestellt werden

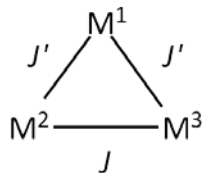


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der isotropen Wechselwirkung in dreikernigen Komplexen mit $M^1 \neq M^2 = M^3$.

Da die Metallzentren ($M^2 = M^3$) als äquivalent angenommen werden, ergeben sich zwei J -Werte (J und J'), die zur Beschreibung der isotropen Wechselwirkung relevant sind. Der Spin-Hamilton Operator, der unter Einbeziehung der Zeeman-Aufspaltung diese dreikernigen Systeme beschreibt, ist

$$\hat{H} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_3) - J'(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) + g\mu_B(\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3) \cdot B \quad \text{Gleichung 5.4}$$

mit $\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_3$. In g sind die einzelnen g -Werte (mit $g_2 = g_3$ und g_1) über Gleichung 5.5

$$g = \frac{g_2[S(S+1) + S'(S'+1) - S_1(S_1+1)] + g_1[S(S+1) - S'(S'+1) + S_1(S_1+1)]}{2S(S+1)} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

zusammengefasst. Die Energieeigenwerte für die Van Vleck-Gleichung (ohne Berücksichtigung der Zeeman-Aufspaltung) ergeben sich durch

$$E(S, S') = -\frac{J}{2}S(S+1) - \frac{J'-J}{2}S'(S'+1) \quad \text{Gleichung 5.6}$$

wobei S' Werte von $S' = 0, 0+1, \dots, 2S_2$ annehmen kann und S von $|S'-S_1|$ bis $S'+S_1$ in Schritten von 1 variiert.

Die Formel zur Beschreibung der Suszeptibilität ergibt sich durch Einsetzen der Energieeigenwerte in die Van Vleck Gleichung (Kapitel 2; Gleichung 2.7),

$$\chi_M T = \frac{N\mu_B^2}{3k} \frac{\sum_{S'=0}^{2S_2} \sum_{S=|S'-S_1|}^{S'+S_1} g^2 S(S+1)(2S+1) e^{-\frac{E(S,S')}{kT}}}{\sum_{S'=0}^{2S_2} \sum_{S=|S'-S_1|}^{S'+S_1} (2S+1) e^{-\frac{E(S,S')}{kT}}} + \chi_{TIP} \cdot T \quad \text{Gleichung 5.7}$$

wobei zusätzlich ein Beitrag eines temperaturunabhängigen Paramagnetismus χ_{TIP} mit einbezogen wurde. Zur Simulation der experimentellen Suszeptibilität wurde diese Gleichung in ein MATLAB-Skript implementiert.^[28,135]

Für die Beschreibung der reduzierten Magnetisierung von $[\{\text{Ni}(\text{L}^4)(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ wurde wiederum ein MatLab-Skript^[135] verwendet. Ausgehend von folgendem Spin-Hamilton Operator,

$$H = D(\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + g\mu_B(S_x B_x + S_y B_y + S_z B_z) \quad \text{Gleichung 5.8}$$

der voraussetzt, dass eine starke isotrope Kopplung und dadurch eine gute Separation der Spinzustände vorliegt. Dann kann beispielsweise bei einer ferromagnetischen Kopplung der maximal mögliche Spinzustand zur Beschreibung der reduzierten Magnetisierung verwendet werden. In diesem Fall konnte davon ausgegangen werden (siehe magnetische Eigenschaften), weshalb eine isotrope Kopplung J im Spin-Hamilton Operator vernachlässigt wird.

5.2 Kenntnisstand

Auch heute noch ist, seit der Beschreibung der magnetischen Natur des Berliner Blau im Jahr 1928,^[136] die Popularität von cyanidverbrückten Metallkomplexen ungebrochen, wie die Zahl der Übersichtsartikel^[137-141] zeigt. Eine Vielzahl an cyanidverbrückten Verbindungen besitzen Anwendungen, wie beispielsweise als Magnete bei Raumtemperatur^[142-144] oder im Photomagnetismus^[145-149].

Gerade das ambidente Verhalten des Cyanids macht es zu einem interessanten Brückenliganden, da sich kontrolliert entweder gleiche Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen oder verschiedenartige Übergangsmetalle selektiv über entweder das C- oder N-Atom verbrücken lassen. Bei den klassischen Berliner Blau Verbindungen können die elektronischen Austauschpfade über ein einfaches Modell erklärt werden, welches zwei Metallzentren, verbrückt über den Cyanidliganden, involviert.^[150,151] Prinzipiell erweist sich die Synthese von konkreten molekularen Einheiten als schwierig, da zumeist ein- bis dreidimensional vernetzte Anordnungen entstehen.^[140] Eine sehr effektive Methode cyanoverbrückte Komplexe mit vorhersagbaren und modifizierbaren magnetischen Eigenschaften zu erhalten, ist der systematische Aufbau über einkernige Bausteine. Dieser synthetische Ansatz des systematischen Aufbaus polynuklearer Komplexe hat, bezüglich des Ansatzes über Selbstorganisation (*self-assembly*) der Edukte, den offensichtlichen Vorteil der Produktkontrolle der herzustellenden Moleküleinheiten. Multidentate Liganden können hier, wie bereits in den Studien zu den heterodinuklearen Systemen (Kapitel 4) beschrieben wurde, die räumliche Struktur und so die Dimension der Komplexe durch geeignete Wahl des Gegenparts festlegen. So konnten durch den Einsatz eines Fe^{III}-Cyano Zentrum in Kombination mit Ni^{II}-Komplexen bereits Kettenstrukturen oder auch molekulare Einheiten mit interessanten magnetischen Eigenschaften, wie Einzelkettenmagnetverhalten (SCM)^[152,153] und Einzelmolekülmagnetverhalten (SMM)^[154-156] erzeugt werden. Intermolekulare Wechselwirkungen, die sich durch Wasserstoffbrückenbindungen oder π - π -Wechselwirkungen bemerkbar machen, können ein Einzelmolekülmagnetverhalten verhindern. Dies lässt sich jedoch durch den Einsatz großer Gegenionen, wodurch eine gute Separation der intermolekularen Metall-Metall Abstände erreicht wird, abwenden.^[157]

In diesem Abschnitt werden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von diskreten dreikernigen bimetallicen Komplexen vorgestellt. Aus den Schlussfolgerungen der vorherigen Studien sollte ein systematischer Aufbau dreikerniger Strukturen über folgende Überlegungen erfolgen: (i) Der Einsatz von $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$ als Baustein hat bereits gezeigt, dass eine hohe Anisotropie möglich ist (siehe Kapitel 4). (ii) Eine hohe Einzelionenanisotropie könnte die uniaxiale Nullfeldaufspaltung weiter erhöhen,^[27] weshalb sich die Ni^{II} -Bispidine (siehe Kapitel 2) anbieten. (iii) Ebenso könnte eine Erhöhung des Gesamtspingrundzustands durch den Einsatz von Mn^{II} den gewünschten Effekt eines Einzelmolekülmagnetverhaltens liefern. Zu diesem Zweck wurden drei dreikernige Verbindungen der allgemeinen Form $[\{\text{M}(\text{L}^n \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$ und Mn^{II} ; $n = 3, 4$ für Ni^{II} und $n = 3$ für Mn^{II}) hergestellt und auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht.

5.3 Darstellung und Strukturdiskussion

Von $[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ und $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ konnten Kristalle, allerdings nicht von ausreichender Qualität, erhalten werden, so dass ein vollständiges Lösen und Verfeinern der Strukturen nicht möglich war. Durch eine starke Fehlordnung des bpca-Liganden und der Gegenionen war es nicht möglich, die vollständige Struktur der beiden heterotrinnuklearen Verbindungen zu erhalten. Vermutlich ist auch eine starke Fehlordnung von Solvensmolekülen vorhanden. Dennoch war es möglich, das Grundgerüst der dreikernigen Einheit über eine anisotrope Verfeinerung zu erhalten und in Abbildung 5.3 sind die erhaltenen Daten der Strukturen dargestellt. Beim Vergleich der Strukturen ist der Unterschied im $\text{M}^{\text{II}}\text{-N-C}$ Winkel ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$) hervorzuheben. Eine vorsichtige Betrachtung der vorliegenden Daten liefert für $[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ einen Mn-N-C Winkel von ca. 153° . Bei der dreikernigen Ni^{II} -Verbindung hingegen ergibt sich ein Winkel von ca. 168° . Für beide Verbindungen liegt also eine gewinkelte Struktur vor, die im Fall der dreikernigen Mn^{II} -Verbindung stärker ausgeprägt ist.

Die Mn-N Bindungslängen liegen alle in einem Bereich zwischen 2.1 \AA bis 2.3 \AA . Dies lässt auch bei den unvollständig gelösten Strukturen den Schluss zu, dass es sich, nicht unerwartet für cyanoverbrückte Mn^{II} -Komplexe,^[28,158-160] um Mn^{II} in *hs*-Konfiguration handelt.

Heterotrinnukleare Bispidinkomplexe

Für die dreikernige Ni^{II}-Verbindung liegen die Ni-N Bindungslängen im Bereich zwischen 2.0 Å bis 2.15 Å, wobei die Aussage getroffen werden kann, dass eine elongierte Achse mit etwa 2.15 Å entlang Ni-N7 liegt. Gestützt wird dies durch die Struktur der dazugehörigen einkernigen Verbindung [Ni(L³×H₂O)OH₂](PF₆)₂, die ebenfalls eine elongierte Ni-N7 Achse (2.179(4) Å; siehe Kapitel 2) zeigt.

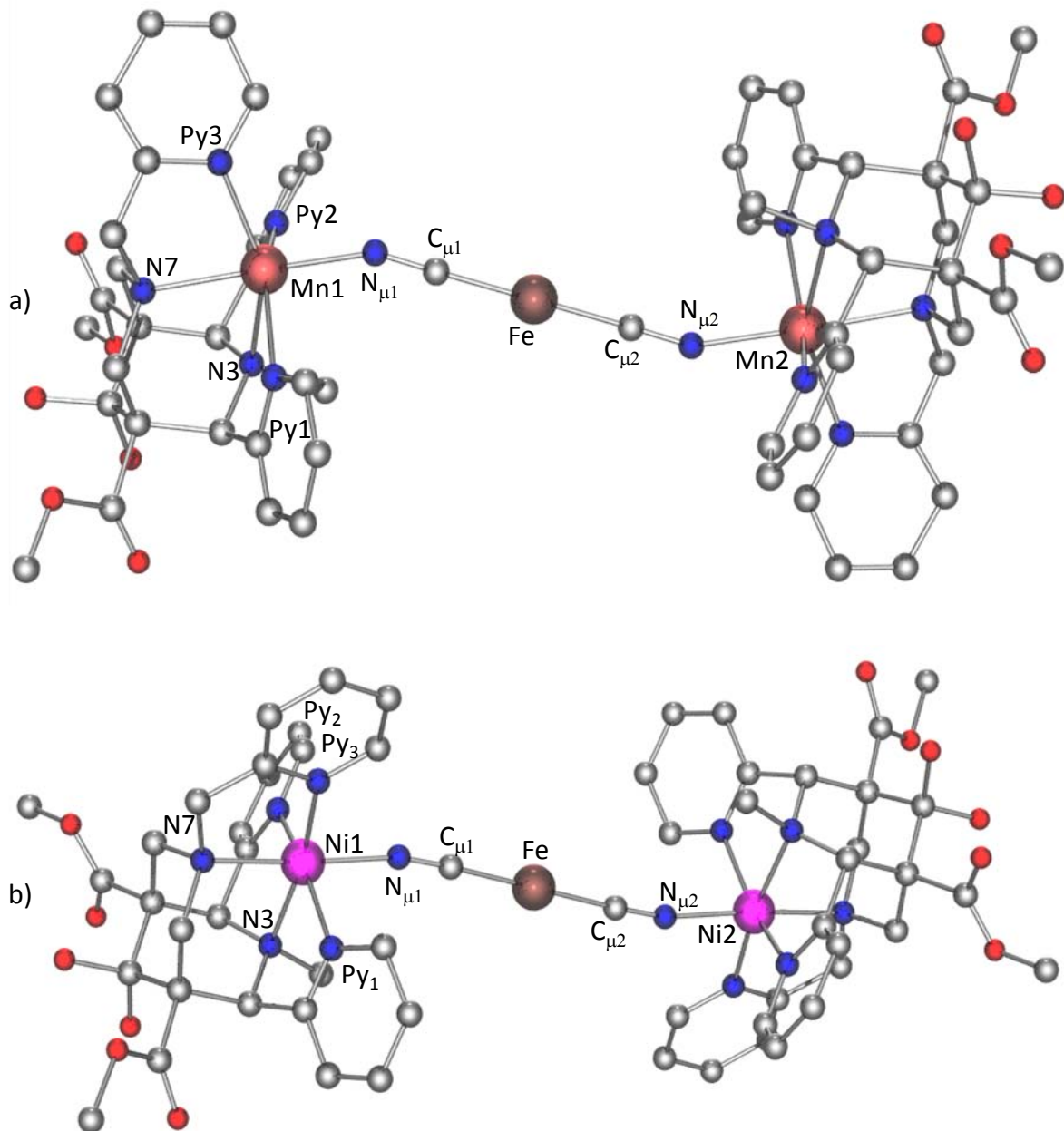


Abbildung 5.3: Darstellung der Komplexkationen von a) $[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpcn})\text{CN}\}]^{3+}$ und b) $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpcn})\text{CN}\}]^{3+}$ (Der bpcn-Ligand ist auf Grund seiner starken Fehlordnung nicht dargestellt; H-Atome sind aus Gründen der Übersicht entfernt).

Kristalle von guter Qualität konnten von $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ erhalten und die Struktur (Abbildung 5.4) vollständig gelöst und verfeinert werden. Zur Übersicht sind in Tabelle 5.1 ausgewählte strukturelle Daten angegeben.

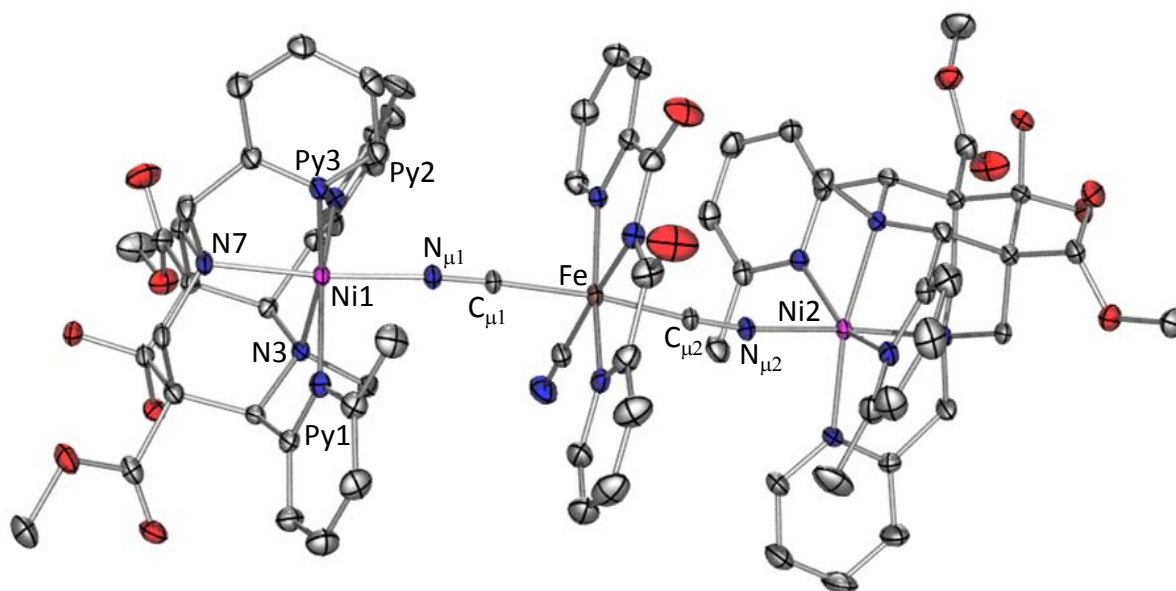


Abbildung 5.4: POV-Ray-Plot^[47] des Komplexations von $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}]^{3+}$ (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit; H-Atome aus Gründen der Übersicht entfernt).

Tabelle 5.1: Ausgewählte strukturelle Daten von $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (Standardabweichungen sind in Klammern angegeben).

$[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$			
Abstände [Å]		Abstände [Å]	
Ni-N(3)	2.075(2)/2.100(2)	Fe-N _{Py4}	1.964(2)
Ni-N(7)	2.143(2)/2.132(2)	Fe-N _{Py5}	1.965(2)
Ni-N _{Py1}	2.132(2)/2.176(2)	Fe-N _A	1.900(2)
Ni-N _{Py2}	2.330(2)/2.271(2)		
Ni-N _{Py3}	2.070(2)/2.067(2)		
Ni-N _{μ1/2}	2.032(2)/2.022(2)	Fe-C _{μ1/2} -N _{μ1/2}	177.2(2)/176.6(2)
C _{μ1/2} -N _{μ1/2}	1.141(2)/1.138(2)	Ni-N _{μ1/2} -C _{μ1/2}	170.3(2)/171.2(2)
Ni...Fe	5.099(1)/5.080(1)	N(3)-Ni-NC	98.5(1)/97.7(1)
Ni...Ni	10.134	N(7)-Ni-NC	174.9(1)/176.1(1)
Fe-C _{μ1/2}	1.948(2)/1.943(2)	N _{Py1} -Ni-NC	91.2(1)/87.5(1)
Fe-C _{cis}	1.948(2)	N _{Py2} -Ni-NC	82.2(1)/86.1(1)
		N _{Py3} -Ni-NC	93.3(1)/93.5(1)

Die Verbrückung über das Cyanid erfolgt in $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ schwach cisoid, mit Ni-N_μ-C_μ Winkeln von 170.3(2)° und 171.2(2)° bzw. Fe-C_μ-N_μ Winkeln von

177.2(2)° und 176.6(2)°. Dabei liegen die Ni...Fe Abstände mit 5.099(1) Å bzw. 5.080(1) Å im Bereich bekannter cyanoverbrückter Fe^{III}-Ni^{II} Komplexe.^[28,152,154-156,161] Der Vergleich der in $\{[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})]_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}\}(\text{PF}_6)_3$ vorliegenden Ni(L⁴)-Untereinheit mit der einkernigen Struktur von $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ (siehe Kapitel 2) zeigt, dass im dreikernigen Komplexkation die quasi tetragonale Struktur stärker ausgeprägt ist, wobei die N7-Ni-N_μ Achse etwas stärker verkürzt (ungefähr 0.039 Å für N7-Ni bzw. 0.058 Å für Ni-N_μ) und die Achse entlang N_{Py1}-Ni-N_{Py2} etwas stärker elongiert ist (im Mittel ungefähr 0.019 Å). Die beiden Ni(L⁴)-Untereinheiten sind dabei um fast 180° zueinander gekippt (N_{Py3}-Ni1...Ni2-N_{Py3} = 156.26°) und dies führt zu einer Situation, bei der die elongierten Achsen (N_{Py1}-Ni-N_{Py2}) annähernd parallel zueinander ausgerichtet sind. Tendenziell kann auch eine leicht elongierte oktaedrische Struktur für das zentrale Fe^{III} Kation mit der langen Achse entlang N_{Py4}-Fe-N_{Py5} (1.964(2) Å bzw. 1.965(2) Å) beobachtet werden, die ebenfalls annähernd parallel zu den beiden elongierten Achsen der Ni(L⁴)-Untereinheiten steht. Gut separiert voneinander betragen die nächsten intermolekularen Abstände Ni...Ni 10.058 Å, Fe...Fe 13.159 Å und Fe...Ni 10.862 Å.

5.4 Spektroskopische Daten

Die Streckschwingungen der Cyanidbanden der diskutierten dreikernigen Komplexe zeigen jeweils verglichen mit dem Vorläuferkomplex TBA[Fe(bpca)(CN)₃] (2123 cm⁻¹ und 2138 cm⁻¹) eine breite, zu höheren Wellenzahlen verschobene Bande mit 2141 cm⁻¹ ($\{[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})]_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}\}(\text{PF}_6)_3$), 2158 cm⁻¹ ($\{[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})]_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}\}(\text{PF}_6)_3$) bzw. 2172 cm⁻¹ ($\{[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})]_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}\}(\text{PF}_6)_3$) und je eine Bande bei 2130 cm⁻¹ für die beiden Ni-Spezies sowie für die Mn-Spezies eine Schulter bei 2128 cm⁻¹ (Abbildung 5.5). Die energetisch niedrigeren Banden können jeweils dem endständigen Cyanid am Fe^{III}-Vorläuferkomplex und die zu höheren Wellenlängen verschobenen den verbrückten Cyaniden zugeordnet werden. Die beiden auf L³ basierenden Komplexe von Mn^{II} und Ni^{II} zeigen ein zunächst unerwartetes Verhalten in den Energien der verbrückten Cyanidbanden. Generell sollte bei identischen Strukturen die Cyanidbande beim entsprechenden Ni^{II}-Komplex aufgrund einer ausgeprägteren π-Rückbindung und damit einhergehenden stärkeren Erniedrigung der Bindungsordnung zu niedrigeren Energien verschoben sein. Jedoch weist $\{[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})]_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}\}(\text{PF}_6)_3$ eine um etwa 15° stärker abgewinkelte

Struktur als $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ auf. Dies hat zur Folge, dass die π - π -Wechselwirkung (Überlappungsintegral der Wellenfunktion) der d -Orbitale des Mangans mit dem π^* -Orbital des Cyanidliganden abgeschwächt ist, woraus die schwächere Streckschwingung resultiert. Die gleiche Betrachtung kann auch für den Vergleich der beiden dreikernigen Ni^{II} -Komplexe herangezogen werden (168° für $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ vs. 171° für $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$). Allerdings werden elektronische Effekte, die durch die unterschiedlichen Liganden (L^3 bzw. L^4) zustande kommen, ebenso einen Einfluss auf die Streckschwingung haben.

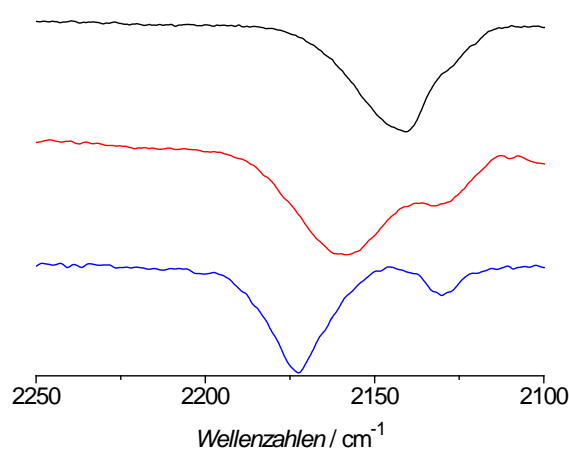


Abbildung 5.5: IR-Spektren im Bereich der CN-Streckschwingung von $[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (schwarz), $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (rot) und $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (blau).

Das UV/Vis-Spektrum der gepulverten Kristalle von $[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ zeichnet sich zusätzlich zu den Fe^{III} -Banden des Vorläuferkomplexes $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (siehe Kapitel 4) durch eine schwache Bande bei 17100 cm^{-1} aus. Es kann nicht zweifelsfrei belegt werden, ob es sich dabei um einen quantenmechanisch verbotenen Übergang oder um eine Verunreinigung handelt, weshalb keine weitere Interpretation des UV/Vis-Spektrums erfolgt.

Für die auf L^3 basierende Nickelstruktur sind im Festkörper UV/Vis-Spektren für die $\text{Ni}(\text{L}^3)$ -Einheit die ersten beiden Übergänge bei 11350 cm^{-1} (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$) und bei 16850 cm^{-1} (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$) klar zu zuordnen (Abbildung 5.6). Desweiteren ist eine schwache Schulter bei etwa 12400 cm^{-1} zu sehen, die vermutlich durch einen ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ Übergang (siehe UV/Vis-Spektren der Ni^{II} -Bispidinkomplexe; Kapitel 2) entsteht. Bei $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ hingegen ist der erste elektronische Übergang

(${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) bei 9450 cm^{-1} und wiederum eine schwache Bande bei ungefähr 11400 cm^{-1} (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$) zu erkennen. Die Bande für den ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ Übergang liegt bei 16900 cm^{-1} . Der Unterschied von 1900 cm^{-1} für den ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ Übergang liegt darin begründet, dass bei $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ im Gegensatz zu $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ die lange Achse entlang der beiden Pyridine Py1 und Py2 liegt und spiegelt somit den Trend aus dem vorherigen Kapitel (*N7*- vs. *Py*-Isomer) wieder. Der dritte Übergang ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ist bei beiden Komplexen nicht einwandfrei zuzuordnen, da in diesem Bereich auch die Übergänge der Fe^{III} -Einheit liegen, deren Zuordnung ebenfalls nicht einwandfrei möglich ist.

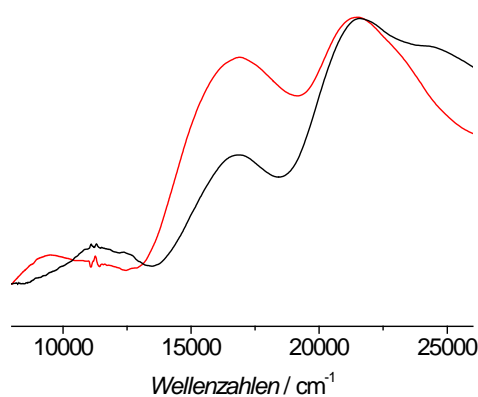


Abbildung 5.6: Festkörper UV/Vis-Spektren von $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (schwarz) und $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (rot).

5.5 Magnetische Eigenschaften

5.5.1 $[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$

Das Verhalten der magnetischen Suszeptibilität von $[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (Abbildung 5.7) in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feld von 500 G ist vergleichsweise ungewöhnlich, da ähnliche Verbindungen^[28] ein ferromagnetisches Verhalten aufweisen. Hier jedoch deutet der temperaturabhängige Verlauf der Suszeptibilität auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung hin. Der χT -Wert sinkt dabei zunächst kontinuierlich bis zu einem Minimum von $7.928\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ bei 32 K und steigt dann wieder bis $10.634\text{ cm}^3\text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K an. Wie bereits mehrfach erwähnt, besteht eine Korrelation zwischen Austauschmechanismus und Winkelabhängigkeit.^[88] So kann in dieser Verbindung der Winkel von ungefähr 153° dafür verantwortlich gemacht werden, dass ein

Wechsel von typischerweise ferromagnetischem zu antiferromagnetischem Austausch stattfindet. Der χT -Wert bei Raumtemperatur ($8.851 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) liegt etwas unter dem Erwartungswert ($9.129 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) für ein entkoppeltes System mit zwei $S = 5/2$ ($hs\text{-Mn}^{\text{II}}$) und einem $S = 1/2$ ($ls\text{-Fe}^{\text{III}}$) Spinzentrum.

Über den isotropen Fit (Gleichung 5.7) erhält man eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Fe^{III} und den Mn^{II} -Zentren mit $J_{\text{MnFe}} = -6.27 \text{ cm}^{-1}$ und eine verschwindend geringe ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Mn^{II} -Kappen ($J_{\text{MnMn}} = 0.21 \text{ cm}^{-1}$), die für den Anstieg des χT -Werts bei tiefen Temperaturen verantwortlich gemacht werden kann.

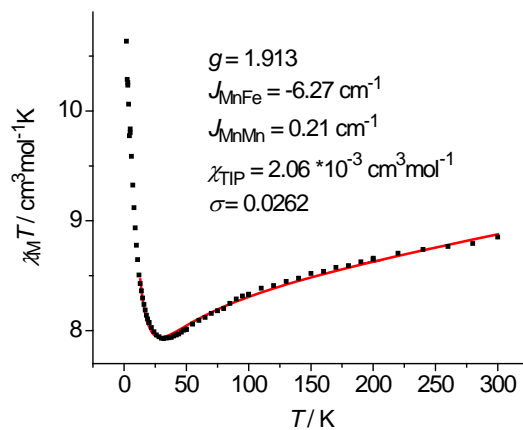


Abbildung 5.7: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur für $\{[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})]_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}\}(\text{PF}_6)_3$. (■) experimentelle Daten (—) gefittete Daten über den isotropen Fit (Gleichung 5.7).

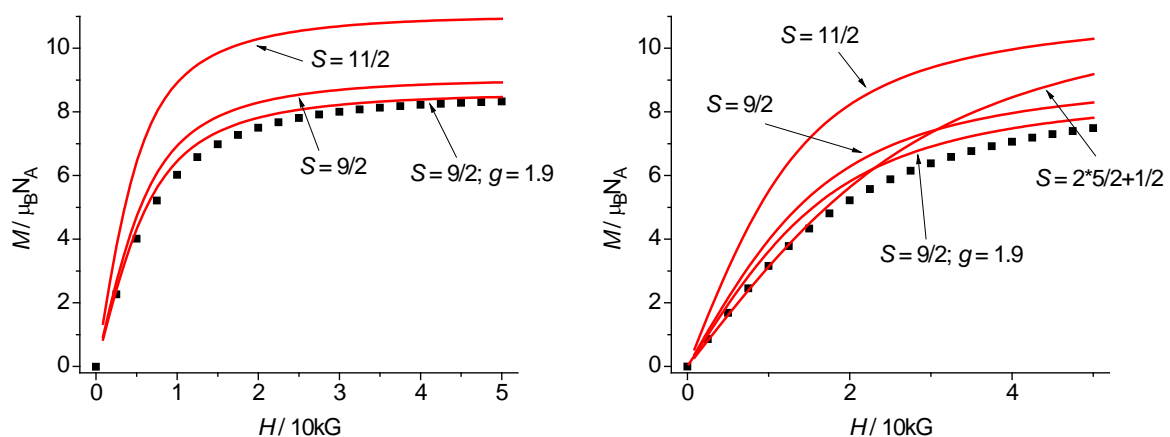


Abbildung 5.8: Auftragung der experimentellen Daten der Magnetisierung für $\{[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})]_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}\}(\text{PF}_6)_3$. (■) experimentelle Daten für 2 K (links) und 5 K (rechts) (—) simulierte Daten für ferromagnetischen ($S = 11/2$), antiferromagnetischen ($S = 9/2$) und entkoppelten Grundzustand ($S = 2 \times 5/2 + 1/2$) über die Brillouin-Funktion (siehe Kapitel 4; Gleichung 4.4).

Unterstützt wird das antiferromagnetische Verhalten durch die Simulation der Brillouin-Funktion bei 2 K und 5 K (Abbildung 5.8), welcher für einen g -Wert von 1.9 und einem Spin-Grundzustand von $S = 9/2$ sg_{ut} übereinstimmt.

Wie schon das Ergebnis des einkernigen Vorläuferkomplexes $[\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ (Kapitel 2) vermuten lässt, ist in der Auftragung der Magnetisierung gegen H/T von $[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (Abbildung 5.9) kein Auseinanderlaufen der Isfeldlinien und damit keine Nullfeldaufspaltung zu beobachten. Darum wurden keine weiteren Untersuchungen bezüglich eines Einzelmolekülmagnetverhaltens durchgeführt.

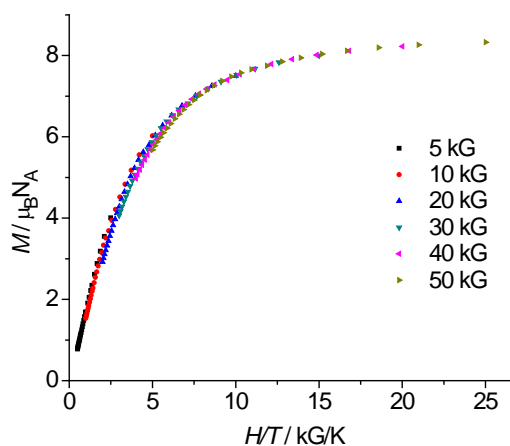


Abbildung 5.9: Auftragung der experimentellen Daten der Magnetisierung gegen H/T für $[\{\text{Mn}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$

5.5.2 $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$

Der χT gegen T Plot der gepulverten Kristalle von $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (Abbildung 5.10) im Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feld von 500 G zeigt deutlich ein ferromagnetisches Verhalten. Das zuerst schwache Absinken der Suszeptibilität von $3.112 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (Erwartungswert für $S = 2 \times 1 + 1/2$; $2.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) bei 300 K auf $3.040 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 157 K ist auf einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (χ_{TIP}) zurückzuführen und erklärt auch unter anderem den leicht erhöhten χT -Wert bei Raumtemperatur. Der χT -Wert wird maximal bei 5 K mit $3.965 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und nimmt bei tieferen Temperaturen wieder ab, was über eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung der Ni^{II} -Kappen miteinander, sowie eine eventuelle ZFS erklärt werden kann.

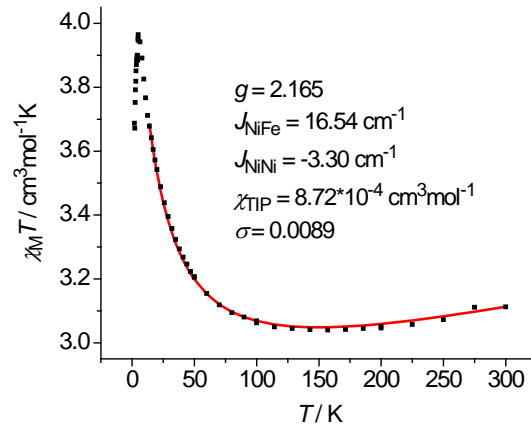


Abbildung 5.10: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\{\text{Ni}(\text{L}^3\text{xH}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$. (■) experimentelle Daten (—) gefittete Daten über isotropen Fit (Gleichung 5.7).

Der isotrope Fit liefert für $[\{\text{Ni}(\text{L}^3\text{xH}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ einen Parametersatz mit $g = 2.165$; $J_{\text{NiFe}} = 16.54 \text{ cm}^{-1}$; $J_{\text{NiNi}} = -3.30 \text{ cm}^{-1}$ und $\chi_{\text{TIP}} = 8.72 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei einer Standardabweichung von $\sigma = 0.0089$ und zeigt damit das erwartete Verhalten.^[28]

Der Brillouin-Fit bei 2 K (Abbildung 5.11 links) zeigt eine schlechte Übereinstimmung mit einem ferromagnetisch Verhalten und unterstützt damit eine bei tiefen Temperaturen auftretende schwache antiferromagnetische Wechselwirkung und Nullfeldaufspaltung. Bei 5 K (Abbildung 5.11 rechts) hingegen bestätigt sich, dass ein $S = 5/2$ Grundzustand und damit ein überwiegend ferromagnetischer Austausch vorliegt.

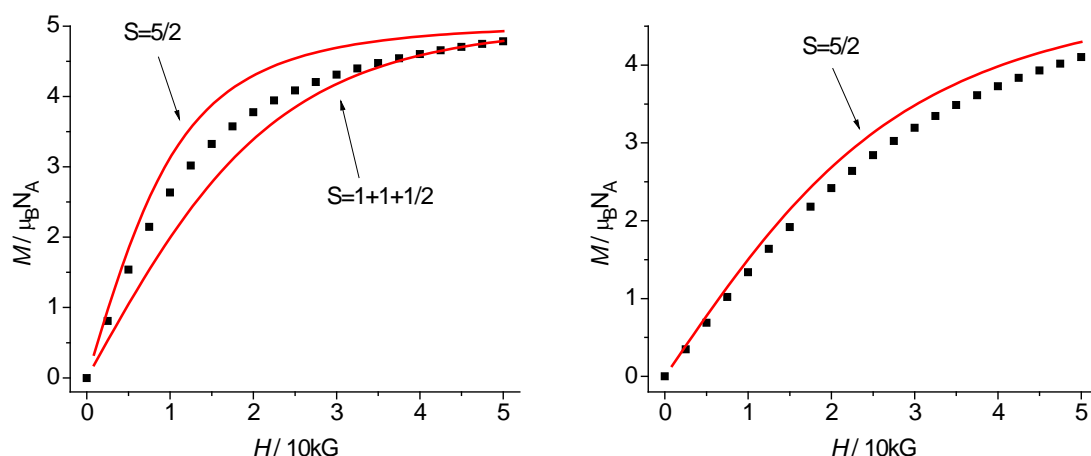


Abbildung 5.11: Auftragung der experimentellen Daten der Magnetisierung für $[\{\text{Ni}(\text{L}^3\text{xH}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$. (■) experimentelle Daten für 2 K (links) und 5 K (rechts) (—) simulierte Daten für ferromagnetischen ($S = 5/2$) und entkoppelten Grundzustand ($S = 2 \times 1 + 1/2$) über die Brillouin-Funktion (siehe Kapitel 4; Gleichung 4.4).

Die Darstellung der reduzierten Magnetisierung (Abbildung 5.12) zeigt nur eine sehr schwache ZFS, weshalb es nicht möglich war, ein aussagekräftiges Ergebnis eines Fits zu erhalten.

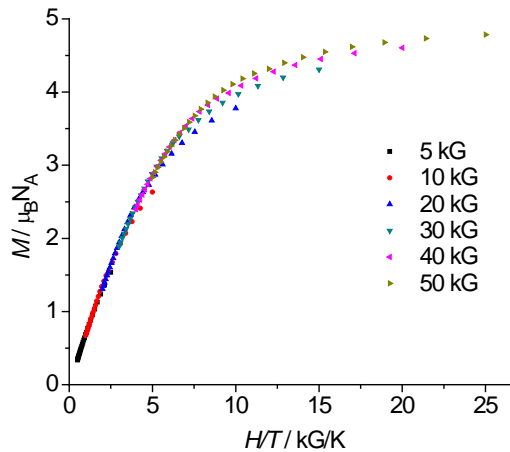


Abbildung 5.12: Auftragung der experimentellen Daten der Magnetisierung gegen H/T für $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$.

Dieses Ergebnis wirkt zunächst überraschend, liefert doch der vorsichtige strukturelle Vergleich von $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ mit den Daten von $[\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{OH}_2](\text{PF}_6)_2$ (siehe Kapitel 2) eine grundsätzlich ähnliche Koordinationsphäre um das zweiwertige Nickel (ähnliche Ni-N Bindungslängen und Elongation der Ni-N7 Achse). Der einkernige Vorläuferkomplex zeigt allerdings eine ZFS im Bereich von $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Grund für das Löschen der Anisotropie muss also in der Koordination im dreikernigen Komplex und ähnlich wie bei den $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ Spezies (Kapitel 4), die Lage der elongierten Achse sein. Im vorliegenden Fall liegt, wie bereits erwähnt wurde, nach vorsichtiger Betrachtung der strukturellen Daten eine elongierte Achse entlang Ni-N7 (siehe Abbildung 5.3) und somit entlang der Ni...Fe Bindungsachse. Im vorherigen Kapitel konnte bereits gezeigt werden, dass dies zu einer fast vollständigen Auslöschung der Nullfeldaufspaltung führt.

5.5.3 $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$

Die Kurve für die magnetische Suszeptibilität für $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ (Abbildung 5.13) zeigt ebenso ein deutlich ferromagnetisches Verhalten. Der χT -Wert sinkt zunächst von $3.176 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (300 K), bedingt durch einen χ_{TIP} , um ein Maximum bei 10 K von $3.529 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ anzunehmen. Der χT -Wert von $3.176 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ entspricht einem

ungekoppelten Spinsystem mit $S = 2 \times 1(\text{Ni}^{\text{II}}) + 1/2(\text{Fe}^{\text{III}})$ (Erwartungswert für $S = 5/2$ und $g = 2$: $2.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) und einem leicht erhöhten g -Wert. Das Maximum bei 10 K ist in Einklang mit einem Spingrundzustand von $S = 5/2$. Die Abnahme der Kurve im Tieftemperaturbereich ist wiederum auf eine Kombination aus ZFS und einer antiferromagnetischen Wechselwirkung der Ni^{II} -Kappen, vermittelt über die NC-Fe-CN Brücke, zurückzuführen.

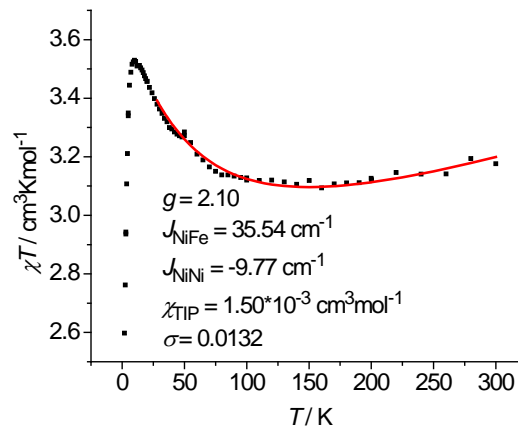


Abbildung 5.13: Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$. (■) experimentelle Daten (—) gefittete Daten über isotropen Fit (Gleichung 5.7).

Die Simulation der experimentellen Daten über den Spin-Hamilton Operator aus Gleichung 5.4 liefert den folgenden Parametersatz; mit $g = 2.1$; $J_{\text{NiFe}} = 35.54 \text{ cm}^{-1}$; $J_{\text{NiNi}} = -9.77 \text{ cm}^{-1}$ und $\chi_{\text{TIP}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ($\sigma = 0.0132$). Der ermittelte isotrope Austausch zwischen Ni^{II} und Fe^{III} übertrifft dabei merklich den J_{NiFe} -Wert von $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$. Auch die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Ni^{II} -Kappen ist ungewöhnlich hoch. Es sei hier bemerkt, dass der qualitative Vergleich zwischen den strukturellen und IR-Daten der beiden Verbindungen $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ und $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ den sichtbaren Unterschied zwischen den J_{NiFe} -Werten plausibel erklären kann. Erstere Verbindung zeigt einen günstigeren Ni-N-C Winkel ($170.3(2)^\circ/171.2(2)^\circ$ vs. 168°) und außerdem, als eine Konsequenz daraus, eine um 24 cm^{-1} energiereichere Cyanidbande. Durch die direkte Korrelation zwischen Wechselwirkung der d -Orbitale des Metalls und dem π^* -Orbital des Liganden^[27] bedeutet dies im Umkehrschluss einen stärkeren isotropen Austausch.

Heterotrinukleare Bispidinkomplexe

Die Simulationen der Brillouin-Funktion der Magnetisierungskurve bei 2 K und 5 K zeigen beide eine starke Abweichung vom erwarteten Verhalten für einen $S = 5/2$ Spingrundzustand.

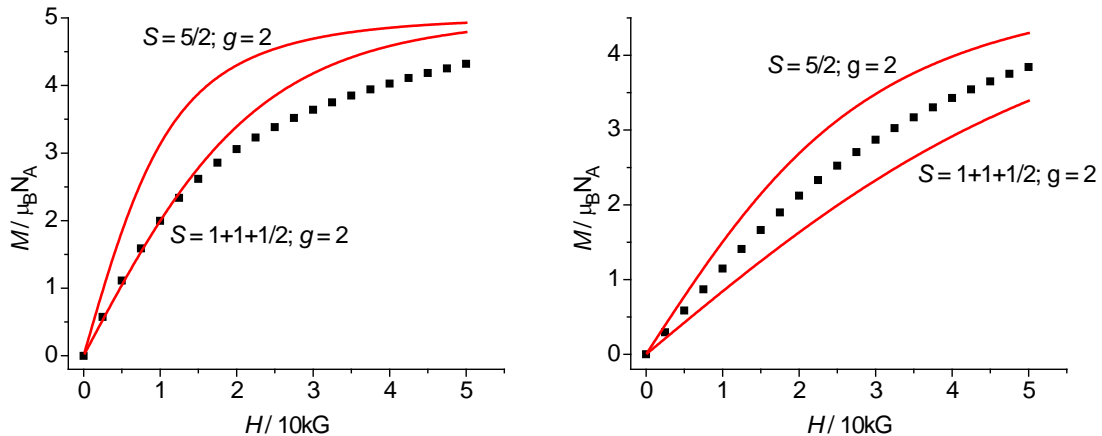


Abbildung 5.14: Auftragung der experimentellen Daten der Magnetisierung für $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$. (■) experimentelle Daten für 2 K (links) und 5 K (rechts) (—) simulierte Daten für einen ferromagnetischen ($S = 5/2$) und entkoppelten Grundzustand ($S = 2 \times 1 + 1/2$) über die Brillouin-Funktion (siehe Kapitel 4; Gleichung 4.4).

Wie schon bei $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ kann auf der einen Seite diese starke Abweichung über den bei tiefen Temperaturen vorherrschenden Antiferromagnetismus begründet werden. Betrachtet man jedoch die Kurve der reduzierten Magnetisierung ist eine deutlich in Erscheinung tretende ZFS, die eine Simulation der Magnetisierungskurve nach der Brillouin-Funktion unbrauchbar macht, zu erkennen.

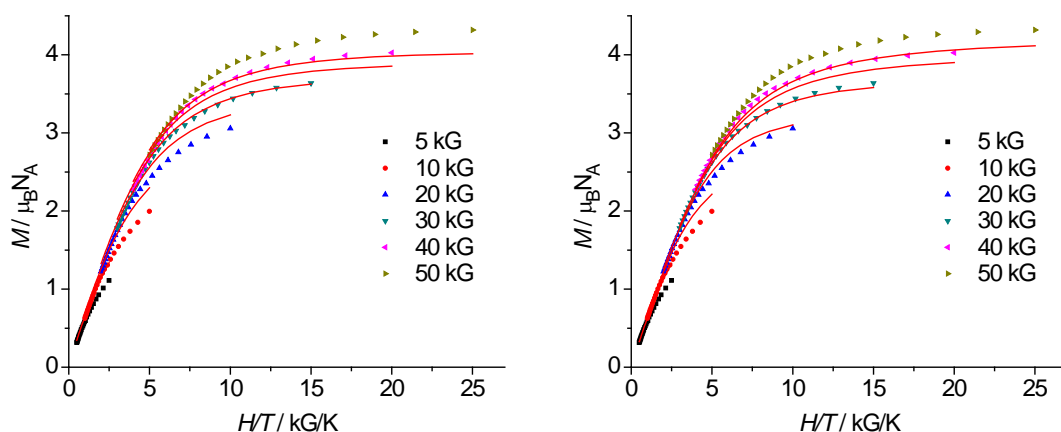


Abbildung 5.15: Auftragung der experimentellen (Symbole) und gefittete (rote Linien) Daten der Magnetisierung gegen H/T für $[\{\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ über den Spin-Hamilton Operator aus Gleichung 5.8. links: Simulation für positives D . rechts: Simulation für negatives D .

Die starke isotrope Kopplung zwischen den Zentren erlaubt es zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltung den Spin-Hamilton Operator aus Gleichung 5.8 für ein $S = 5/2$ Spinsystem anzuwenden. Das Vorzeichen der Nullfeldaufspaltung konnte in diesem Fall jedoch nicht einwandfrei erfolgen, weshalb zwei Parametersätze angegeben werden; einmal mit $g = 1.905$, $D = 2.180 \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0.063 \text{ cm}^{-1}$ ($E/D = 0.029$; $\sigma = 0.120$) und für negatives Vorzeichen $g = 1.836$, $D = -1.098 \text{ cm}^{-1}$ und $E = -0.007 \text{ cm}^{-1}$ ($E/D = 0.006$; $\sigma = 0.096$). Anzumerken ist, dass gerade bei hohen Feldern (4 T und 5 T) eine größere Abweichung der Simulationen zu den experimentellen Werten vorliegt. Zu derartigen Abweichungen kann es kommen, wenn sich die mikrokristalline Probe im Magnetfeld ausrichtet. Da bei der Probenzubereitung allerdings das Pulver in Teflonband eingepresst wird, kann dieser Effekt ausgeschlossen werden und eine derzeitige Erklärung dieser Abweichung steht noch aus.

Eine AC-Suszeptibilitätsmessung bei 1.8 K, die von Dr. Yanhua Lan vom Arbeitskreis von Prof. Dr. Annie Powell durchgeführt wurde, zeigt keine langsame Relaxation der Magnetisierung. Angesichts des Ergebnisses der reduzierten Magnetisierung mag es daran liegen, dass eine positive Nullfeldaufspaltung vorliegt. Möglich ist jedoch auch, dass eine negative ZFS vorliegt, aber die Energiebarriere nicht groß genug ist, um in diesem Bereich ein Einzelmolekülmagnetverhalten zu zeigen. Effekte wie Quantentunneln der Magnetisierung, welches durch einen rhombischen Anteil der Nullfeldaufspaltung begünstigt wird, könnten dafür verantwortlich sein. Ohne weitere Untersuchungen ist dies jedoch nicht einwandfrei zu klären.

5.6 Schlussfolgerung

Anhand der dreikernigen Ni^{II}-Derivate konnte gezeigt werden, dass über die Sterik des Liganden dem System eine Anisotropie aufgezwungen werden kann. In den einkernigen Ni^{II}-Bispidinkomplexen (Kapitel 2) konnte bereits gezeigt werden, dass vermutlich die Präorganisation der Bispidinliganden eine verzerrt oktaedrische Komplexgeometrie induziert. Bei $[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ bewirkt die Einführung von Methylgruppen am C6'-Atom der Pyridine Py1 und Py2, dass im dreikernigen Komplex die Elongation der Ni(L⁴)-Einheit im Gegensatz zu $[\{\text{Ni}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ entlang der N_{Py1}-Ni-N_{Py2} Achse erfolgt. Das führt dazu, dass die Hauptachse der Nullfeldaufspaltung orthogonal zur Metall-Metall Bindungsachse steht. Allerdings liegt in der dreikernigen Spezies des

Bispidinliganden L^4 auch noch eine leicht elongierte N7-Ni Bindung (2.137 Å) vor. Das hat vermutlich zur Folge, dass daraus eine nur moderate Anisotropie des dreikernigen Komplexes resultiert. Warum die Einzelionenanisotropie im Fall des auf L^3 basierenden dreikernigen Nickelderivats nahezu vollständig gelöscht wird und ein Einzelmolekülmagnetverhalten im Fall von $[\{Ni(L^4 \times H_2O)(NC)\}_2\{Fe(bpca)CN\}](PF_6)_3$ ausbleibt, bedarf noch eingehender Untersuchung und weiterer Experimente.

Generell zeigt jedoch diese Studie, dass eine Modifikation derartiger Systeme durch Wahl des Bispidinliganden möglich ist und erlaubt zumindest eine qualitative Korrelation zwischen Größe der Anisotropie (wenn auch das Vorzeichen zu diesem Zeitpunkt ungewiss bleibt) derartiger Komplexe und Lage der elongierten Achse der Ni^{II} -Einheit. Eine große axiale ZFS ist möglich, wenn die elongierte Achse orthogonal zur Metall-Metall Bindungsachse steht. Eine Auslöschung der axialen Nullfeldaufspaltung hingegen wird erreicht, wenn die Hauptachse von D entlang der Bindungsachse von $Ni^{II} \cdots Fe^{III}$ erfolgt (vergleiche D von $[Ni(L^3 \times H_2O)OH_2](PF_6)_2$ vs. D von $[\{Ni(L^3 \times H_2O)(NC)\}_2\{Fe(bpca)CN\}](PF_6)_3$).

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptaugenmerk der Studien zu den einkernigen Bispidinkomplexen richtete sich darauf, eine magnetische „Landkarte“ für diese und künftige Arbeiten gerade bezüglich der magnetischen Anisotropie von Bispidinkomplexen zu erstellen. Offensichtlich erweist sich nicht nur die Wahl des Übergangsmetalls für die Größe der Anisotropie als entscheidender Faktor, sondern auch die Wahl des Bispidinliganden spielt eine entscheidende Rolle, wie der Vergleich des auf L^2 basierenden Ni^{II} -Komplex mit den restlichen Ni^{II} -Derivaten zeigt. Aber auch unterschiedliche Koliganden können entscheidend die magnetischen Eigenschaften verändern. So führt einerseits der Austausch des Chlorids durch Wasser im Komplexkation $[Mn(L^3)Cl]^{2+}$ zu einer drastischen Auslöschung der Nullfeldaufspaltung. Andererseits bewirkt der Einsatz verschiedener Koliganden im Fall der Fe^{II} -Komplexe einen Wechsel des Grundzustands vom *hs*-Zustand bei $[Fe(L^3)HOMe](ClO_4)_2$ zum *Spin-Crossover* System in $[Fe(L^3)NCMe](ClO_4)_2$ und eröffnet so ein neues interessantes Einsatzgebiet für die Fe^{II} -Bispidinkomplexe.

Die Arbeiten an den homodinuklearen Cu^{II} -Komplexen machen die Wichtigkeit eines genauen ligandenfeldtheoretischen Ansatzes deutlich, um derartige Systeme genauestens zu untersuchen. Jahn-Teller aktive Übergangsmetalle wie Cu^{II} stellen wichtige Komponenten zur Synthese von Einzelmolekülmagneten dar, wie die vielen Beispiele unter Verwendung von Mn^{III} , Cu^{II} und auch *ls*- Fe^{III} zeigen.^[18] Hier konnte ausführlich demonstriert werden, wie sich der Einsatz verschiedenartiger Bispidinliganden und die damit einhergehende Molekülgeometrie auf die Austauschwechselwirkung, insbesondere den anisotropen Austausch, auswirkt.

Eindrucksvoll kann diese Auswirkung im Fall der Fe^{III} - Cu^{II} Spezies beobachtet werden. Durch das Vorliegen eines rein statischen Jahn-Teller Effekts im *Py*- und *N7*-Isomer erlaubt die Arbeit aus Kapitel 4 eine eindeutige Korrelation zwischen der Lage der Jahn-Teller Achse in mehrkernigen Komplexen und deren Auswirkung auf die Anisotropie. Als Konsequenz wird hier die Theorie bestätigt, dass die Jahn-Teller Achse orthogonal zur Fe^{III} - Cu^{II} Bindung stehen muss, um die axiale Nullfeldaufspaltung *D* zu maximieren.^[86] Eine Auslöschung der

Anisotropie wird hingegen im umgekehrten Fall, also die JT Achse längs der Metall-Metall Bindung, erreicht.

Die Studien der einkernigen Bispidinkomplexe bis hin zu den Fe^{III}-Cu^{II} Spezies können so als Vorbereitung zu den Arbeiten an den heterotrinuklearen Komplexen gesehen werden. Als eine Folge dieser Arbeiten bestand die Aufgabe, eine Komplexstruktur aufzubauen, deren Vorläuferkomplexe eine bereits hohe Einzelionenanisotropie aufweisen und deren resultierende Komplexgeometrie eine elongierte Achse senkrecht zur Metall-Metall Bindungsachse besitzt. Die Ni^{II}-Bispidine gehören zwar nicht zu den Jahn-Teller aktiven Übergangsmetallen, aber die Präorganisation der Bispidinliganden führt zur Ausbildung einer elongierten Achse, die im Normalfall entlang der Ni-N7 Bindung liegt. Diese kann aber durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Reste verschoben werden. Und genau in dieser Präorganisation kann der Schlüssel zur erfolgreichen Synthese von Einzelmolekülmagneten liegen. Es konnte zwar für den vielversprechenden Komplex $[\{\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})(\text{NC})\}_2\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})\text{CN}\}](\text{PF}_6)_3$ kein SMM-Verhalten nachgewiesen werden und die Erklärung, ob das Ausbleiben durch eine positive Nullfeldaufspaltung oder eine zu geringe Energiebarriere begründet ist, steht noch aus. Jedoch bestätigt der magnetostrukturelle Vergleich der beiden erhaltenen dreikernigen Ni^{II}-Fe^{III}-Ni^{II} Spezies (Elongation der Ni^{II}-Einheit entlang vs. orthogonal zur Ni^{II}-Fe^{III} Bindung), dass eine direkte Korrelation zwischen der Lage der elongierten Achse und der Größe der Nullfeldaufspaltung besteht. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse könnte trotz geringerer Nullfeldaufspaltung der Einsatz des auf L² basierenden Ni^{II}-Komplexes möglicherweise ein geeignetes magnetisches Verhalten liefern. In $[\text{Ni}(\text{L}^2 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ liegt die elongierte Achse entlang N7-Ni-N_{Py3} und die Koordination am Cyanid-Stickstoff des $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$ kann nur *trans* zu N3 erfolgen. Folglich stünde die elongierte Achse senkrecht zur Ni^{II}-Fe^{III} Bindung.

Weiterführend wäre auch der Einsatz von Mn^{III}-Bispidinkomplexen vielversprechend, da deren Jahn-Teller Effekt in Kombination mit dem anisotropen Austausch mit $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$, wie in Kapitel 4 für die Fe^{III}-Cu^{II} Spezies diskutiert wurde, eine möglicherweise eine starke Nullfeldaufspaltung hervorruft. Die Schwierigkeit besteht allerdings darin, dass Mn^{III}-Bispidine bislang noch nicht isoliert werden konnten.

Einen möglicherweise weiteren Ansatz könnten die Bispidine der zweiten Generation^[41] bieten. Ihre trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie eröffnet neue magneto-

strukturelle Eigenschaften, die auch zur Darstellung für mehrkernige Komplexe interessant sein könnten.

Zuletzt soll, wenn auch bislang kein Mehrkernkomplex isoliert werden konnte, ein neuer Ansatz zur Herstellung von Mehrkernkomplexen vorgestellt werden. Dieser geht von einer Variation des $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]^-$ Komplexes aus, wobei die Cyanid-Liganden durch Azide ersetzt wurden. Die Struktur von $\text{NPh}_4[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{N}_3)_3]$ ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

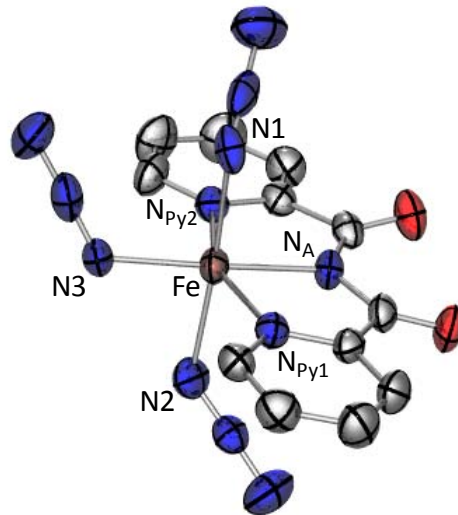


Abbildung 6.1: POV-Ray-Plot^[47] des Komplexions von $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{N}_3)_3]^-$ (thermische Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit; H-Atome aus Gründen der Übersicht entfernt).

Die grundlegende Idee dieses Ansatzes ist, dass, wie die Messungen der magnetischen Eigenschaften zeigen, ein *hs*-Zustand ($S = 5/2$) für den Fe^{III} -Komplex vorliegt und in entsprechenden azidverbrückten mehrkernigen Komplexen so der Gesamtspin erhöht würde. Als gewünschten Nebeneffekt weist der Komplex eine sichtliche Nullfeldaufspaltung in der Messung der Magnetisierung gegen H/T auf.

7 Experimenteller Teil

7.1 Materialien und Methoden

Warnung! Auch wenn bei den Synthesen der hier beschriebenen Komplexe keine Probleme mit den Perchloratsalzen auftraten, so sind diese doch potentiell explosiv. Sie sollten deshalb nur in kleinen Mengen und ohne starkes Erhitzen gehandhabt werden.

Cyanide und Blausäure sind sehr giftig. Sie sollten nur innerhalb eines gutfunktionierenden Abzugs gehandhabt werden. Das Ansäuern cyanidhaltiger Lösungen ist unter allen Umständen zu vermeiden.

Cyanidreste werden entweder durch Zugabe von 20%iger Eisen(II)sulfat-Lösung zur schwach alkalischen Lösung und längerem Stehen, oder durch Oxidation mit einer 30%igen Wasserstoffperoxidlösung bei einem pH-Wert von 10-11 vernichtet.^[162]

Azide sind potentiell als explosiv in Gegenwart von Schwermetallen und Metallsalzen einzustufen.

Das Ansäuern azidhaltiger Lösungen ist unter allen Umständen zu vermeiden.

Azide werden durch Iod in Gegenwart von Natriumthiosulfatlösung unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt.

7.1.1 Chemikalien

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Alle technischen Lösungsmittel wurden zur Reinigung vor dem Gebrauch destilliert.

7.1.2 Magnetische Messungen

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Komplexe wurde die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Suszeptibilität (χ) in einem Temperaturbereich von 2-300 K bzw. 2-370 K und einem Feldbereich von 0-5T gemessen. Das verwendete Gerät ist ein MPMS-XL 5T SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design. Die gepulverten

Proben wurden in PTFE-Band eingepresst, um eine feldinduzierte Ausrichtung des Pulvers zu vermeiden, und in einem Kunststoffstrohhalm als Probenhalter befestigt. Die Daten wurden für den Diamagnetismus des Probenhalters korrigiert. Zur Korrektur des diamagnetischen Anteils der Probe wurden die Pascal-Konstanten verwendet.^[29]

7.1.3 Infrarot-Messungen

Die Infrarotspektren wurden als Kaliumbromidpressling auf einen 16 PC FT-IR Gerät und einem Spectrum 100 FT-IR-Spetrometer der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

7.1.4 UV/Vis-Messungen

Die UV-Vis-Spektren wurden als Pulverspektrum mit Titandioxid bzw. Aluminiumoxid auf einem V-570 UV/Vis/NIR Spectrophotometer der Firma Jasco aufgenommen.

7.1.5 ESR-Spektroskopie

X-Band ESR-Spektren (9.5 GHz) wurden auf einem Bruker Biospin ELEXSYS E-500 Spektrometer mit einem zylindrischen Resonator im TE₁₀₁ Modus aufgenommen. Das System ist mit einem Oxford Instruments ESR 900 continuous liquid helium flow Kryostaten mit einer ITC 4 Temperaturkontroller ausgerüstet.

7.1.6 ICP-Emissionsspektroskopie

Die ICP-OES-Messung wurde auf einem VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES Gerät der Firma Varian ausgeführt. Der Komplex wurde für die Messung entweder mit konzentrierter Salpetersäure und Wasserstoffperoxid oder mit konzentrierter Salzsäure zerstört und mit Wasser in Lösung gebracht.

7.1.7 Elementaranalyse

Quantitative Analysen wurden im mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt. Für die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und

Stickstoffgehalts wurde eine Vario EL Elementaranalysenapparatur der Firma Elementar verwendet. Die Berichtsnummern sind in Klammern angegeben.

7.1.8 Röntgenstrukturanalyse

Intensitätsmessungen wurden bei tiefen Temperaturen entweder mit einer STOE IPDS I image plate oder einem Bruker AXS Smart 1000 CCD Diffraktometer (beide Mo-K α Strahlung, Graphit Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die erhaltenen Daten vom Smart 1000 wurden für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert. Absorptionskorrekturen für einen Teil der Daten vom IPDS wurden numerisch durchgeführt. Messungen am Smart 1000, sowie das Lösen und Verfeinern der jeweiligen Strukturen wurden von Prof. Dr. Hubert Wadepohl durchgeführt.

Die am IPDS erhaltenen Strukturen wurden mit der Software WinGX^[163] (Version 1.80.05) über die Patterson-Methode^[164] gelöst und verfeinert. Die Verfeinerung erfolgte mit kleinsten Fehlerquadraten gegen F^2 (volle Matrix).^[165] Dabei wurden alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. Die meisten Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen eingesetzt und mit einem Reitermodell verfeinert.

7.1.9 Synthese der Liganden

Die Synthese der Piperidone und Bispidine (L¹-L⁴) erfolgte gemäß Literaturangaben^[69,166,167] und die Reinheit wurde mittels ¹H-NMR und Elementaranalyse bestätigt.

Bis(2-pyridylcarbonyl)amin wurde ähnlich einer bestehenden Literaturangabe^[114] synthetisiert. Dazu wurde gemäß Literaturvorschrift 1,3,5-Tris(2-pyridyl)triazin mit CuSO₄ in Wasser für 30 Minuten unter Rückfluss gerührt und die erhaltene blaue Suspension über Nacht zur vollständigen Ausfällung bei 4°C gelagert. Anschließend wurde der Feststoff filtriert und mit Wasser, Chloroform und Na₂H₂EDTA versetzt. Nach Zugabe von einem Äquivalent NaOH bezogen auf 1,3,5-Tris(2-pyridyl)triazin wurde für 45 Minuten gerührt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mehrfach mit Chloroform extrahiert. Die so erhaltene schwach grüne organische Phase wurde mittels Na₂SO₄ getrocknet und danach über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck und anschließendem Trocknen im Hochvakuum wurde ein weißer Feststoff (Ausbeute: 56 %)

erhalten, der mittels $^1\text{H-NMR}$, HR-ESI Massenspektroskopie und Elementaranalyse bestätigt wurde.

7.1.10 Synthese der Vorstufen

Die Synthese von CrBr_2 erfolgte gemäß Literaturangabe.^[168] Das CrBr_2 wurde ohne weitere Bestimmung der Reinheit eingesetzt.

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpca})_2]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})(\text{Cl})_2(\text{OH}_2)]$, sowie $\text{TBA}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ wurden gemäß Literaturangaben hergestellt^[169,170] und mittels Elementaranalyse, HR-ESI Massenspektroskopie und IR-Spektroskopie bestätigt.

7.2 Synthesen

7.2.1 Synthese der mononuklearen Bispidinkomplexe

$[\text{Cr}(\text{L}^3 \times \text{H}_2\text{O})\text{Br}]\text{Br}_2 \times \text{EtOH}$

CrBr_2 (1.28 g; 4 mmol) wurden in absolutem MeOH (20 ml) unter Ar-Atmosphäre vorgelegt und portionsweise L^3 (1.50 g; 3 mmol) hinzugegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde für weitere 12 h unter Ar-Atmosphäre und anschließend für 2 h unter Luftzutritt zur vollständigen Oxidation von Chrom(II) zu Chrom(III) gerührt. Durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur, konnten dunkelrote Kristalle erhalten werden, die filtriert, mit wenig MeOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 1.98 g; 2.27 mmol (76 %, bezogen auf L^3)

$\text{C}_{30}\text{H}_{37}\text{Br}_3\text{CrN}_5\text{O}_7$ $M = 871.35 \text{ g/mol}$

Elementaranalyse (25636) ber. (%): C 41.35 H 4.28 N 8.04

gef. (%): C 41.56 H 4.30 N 8.42

UV/Vis Pulver (Al_2O_3) [cm^{-1}] *d-d:* 19200; 24300; 29600

strukturelle Daten (Bezeichnung): co_sh44

Synthese der Mn^{II}-Bispidinkomplexe

L³ (5.16 g; 10 mmol) wurde in MeOH (30 ml) vorgelegt und bis fast zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine methanolische Lösung (5 ml) von Mn(ClO₄)₂·6H₂O (3.62 g; 10 mmol) hinzugegeben. Durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels auf etwa die Hälfte und anschließender Etherdiffusion wurde ein weißlicher kristalliner Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde filtriert und mit reichlich kaltem EtOH und kaltem MeOH gewaschen. Ausbeute: 6.25 g; 7.7 mmol (77 %)

Das entsprechende Hexafluorophosphat-Salz wurde durch Umkristallisation des Perchlorat-Salzes in heißem Wasser (~80°C), Zugabe von vier Äquivalenten einer gesättigten Ammoniumhexafluorophosphat-Lsg. und heißem Filtrieren der Lösung hergestellt. Nach wenigen Tagen Lagern bei 4°C konnten blass gelbe Kristalle in guten Ausbeuten (55 - 60 %) erhalten werden, die gesammelt und im Hochvakuum getrocknet wurden.

[Mn(L³)(OH₂)](ClO₄)₂·1.5H₂O C₂₈H₃₄Cl₂MnN₅O_{15.5} M = 814.44 g/mol

Elementaranalyse (27042) ber. (%): C 41.29 H 4.21 N 8.60

gef. (%): C 41.42 H 4.35 N 8.53

[Mn(L³·H₂O)(OH₂)](PF₆)₂ C₂₈H₃₃F₁₂MnN₅O₇P₂ M = 896.46 g/mol

Elementaranalyse (27360) ber. (%): C 37.51 H 3.71 N 7.81

gef. (%): C 37.72 H 3.77 N 7.88

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] π-π*-Pyridin: 38200; 47850

strukturelle Daten (Bezeichnung): sh388

Synthese der Fe^{II}-Bispidinkomplexe

[Fe(L³)(HOMe)](ClO₄)₂·H₂O

L³ (515 mg; 1 mmol) wurde unter Ar-Atmosphäre in entgastem Methanol (25 ml) unter Erwärmen gelöst und portionsweise Fe(ClO₄)₂ (254 mg; 1 mmol) hinzugegeben. Der sich

Experimenteller Teil

bildende gelbe Niederschlag wurde unter Ar-Atmosphäre nach kurzem Rühren von der Mutterlauge getrennt und mit wenig entgastem Methanol gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Die Mutterlauge wurde im N₂-Strom auf etwa die Hälfte eingengt und anschließend zur Kristallisation bei 4°C stehen lassen. Ausbeute: 397 mg; 0.48 mmol (48 %)

C₂₉H₃₅Cl₂FeN₅O₁₅ M = 820.36 g/mol

<i>Elementaranalyse (28304)</i>	ber. (%):	C 42.46	H 4.30	N 9.54
	gef. (%):	C 42.72	H 4.48	N 8.36

HR-ESI MS (m/z); in MeOH [C₂₉H₃₃ClFeN₅O₁₀]⁺; 702.1263 (ber.: 702.1265)

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] *d-d*: 24900

strukturelle Daten (Bezeichnung): sh448a

[Fe(L³×MeOH)(N₃)]ClO₄×H₂O

L³ (2.06 g; 4 mmol) wurde unter Ar-Atmosphäre in entgastem Methanol (20 ml) unter Erwärmen gelöst und portionsweise Fe(ClO₄)₂ (1.02 g; 4 mmol) hinzugegeben. Die sich bildende gelbe Suspension wurde mit NaN₃ (260 mg; 4 mmol) versetzt und bei Raumtemperatur für 15 min. gerührt. Dabei entsteht zügig ein orangefarbener Niederschlag, der filtriert, mit wenig Methanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet wird. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Verdunstung der Mutterlauge erhalten. Ausbeute: 2.08 g; 2.7 mmol (68 %)

C₂₉H₃₅ClFeN₈O₁₁ M = 762.93 g/mol

<i>Elementaranalyse (28489)</i>	ber. (%):	C 45.65	H 4.62	N 14.69
	gef. (%):	C 46.15	H 4.51	N 14.63

HR-ESI MS (m/z); in MeOH [C₂₉H₃₃FeN₈O₆]⁺; 645.1876 (ber.: 645.1873)

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] *d-d*: 22800

strukturelle Daten (Bezeichnung): sh31

[Fe(L³×H₂O)(NCMe)](ClO₄)₂×H₂O

L³ (515 mg; 1 mmol) wurde unter Ar-Atmosphäre in entgastem CH₃CN (10 ml) unter Erwärmen gelöst und portionsweise Fe(ClO₄)₂ (254 mg; 1 mmol) hinzugegeben. Die entstandene braune Lösung wurde auf die Hälfte eingeeengt und durch anschließende Ether-Diffusion bei Raumtemperatur konnten braune Kristalle erhalten werden. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde die anfängliche Kristallisation bei 4°C aufbewahrt. Ausbeute: 415 mg; 0.49 mmol; (49 %)

C₃₀H₃₆Cl₂FeN₆O₁₅ M = 847.38 g/mol

<i>Elementaranalyse (27410)</i>	ber. (%):	C 42.52	H 4.28	N 9.92
	gef. (%):	C 42.41	H 4.35	N 10.07

HR-ESI MS (m/z); in MeCN [C₂₈H₃₁ClFeN₅O₁₀]⁺; 688.1101 (ber.: 688.1109)

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] *d-d*: 19000; 22100 (sh); 23900

strukturelle Daten (Bezeichnung): sh410

Allgemeine Synthesevorschrift der Ni^{II}-Bispidinkomplexe

Die Nickel(II)-Komplexe der Liganden L¹, L² und L³ wurden durch Zugabe einer konzentrierten methanolischen Lösung von entweder Nickel(II)perchlorat, Nickel(II)tetrafluoroborat oder Nickel(II)nitrat zu einer fast siedenden äquimolaren methanolischen Lösung der Liganden hergestellt. Durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels auf etwa die Hälfte und anschließender Etherdiffusion wurden blaue-violette Kristalle in moderaten bis guten Ausbeuten (40 - 75 %) erhalten.

Die entsprechenden Hexafluorophosphat-Salze wurden durch Umkristallisation der Perchlorat- bzw. Tetrafluoroboratsalze aus einem Acetonitril/Wasser-Gemisch für die Komplexe basierend auf L¹, L² und L³ bzw. reinem Acetonitril für [Ni^{II}(L⁴×H₂O)(NCMe)](PF₆)₂ und anschließender Ether-Diffusion unter Zugabe von 5-10 Äquivalenten Ammoniumhexafluorophosphat in moderaten bis guten Ausbeuten (45 - 80 %) hergestellt.

Experimenteller Teil

[Ni(L¹)(OH₂)₂](BF₄)₂×1.5H₂O	C ₂₃ H ₃₃ B ₂ F ₈ N ₄ NiO _{8.5}	M = 733.83 g/mol		
<i>Elementaranalyse (25635)</i>	ber. (%):	C 37.64	H 4.53	N 7.63
	gef. (%):	C 37.61	H 4.47	N 7.66
[Ni(L¹×H₂O)(OH₂)₂](PF₆)₂	C ₂₃ H ₃₂ F ₁₂ N ₄ NiO ₈ P ₂	M = 841.14 g/mol		
<i>Elementaranalyse (27048)</i>	ber. (%):	C 32.84	H 3.83	N 6.66
	gef. (%):	C 32.75	H 3.85	N 6.75
<i>strukturelle Daten (Bezeichnung):</i>	sh387			
[Ni(L¹×H₂O)O₂NO]NO₃×H₂O×MeOH	C ₂₄ H ₃₄ N ₆ NiO ₁₄	M = 689.25 g/mol		
<i>Elementaranalyse (27409)</i>	ber. (%):	C 41.82	H 4.97	N 12.19
	gef. (%):	C 41.79	H 4.80	N 12.44
<i>HR-ESI MS (m/z); in MeOH</i>	[C ₂₃ H ₂₈ N ₅ NiO ₉] ⁺ 576.1279 (ber.: 576.1241)			
<i>UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹]</i>	<i>d-d</i> : 11200; 12300; 17900; ~29900(sh)			
<i>strukturelle Daten (Bezeichnung):</i>	sh402			
[Ni(L²×H₂O)NCMe](PF₆)₂×2H₂O	C ₃₀ H ₃₈ F ₁₂ N ₆ NiO ₈ P ₂	M = 959.28 g/mol		
<i>Elementaranalyse (28766)</i>	ber. (%):	C 37.56	H 3.99	N 8.76
	gef. (%):	C 37.61	H 3.89	N 8.54
<i>UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹]</i>	<i>d-d</i> : ~11300; 12400; 18700; ~30000			
<i>strukturelle Daten (Bezeichnung):</i>	sh35			
[Ni(L³×H₂O)(OH₂)](ClO₄)₂	C ₂₈ H ₃₃ Cl ₂ N ₅ NiO ₁₅	M = 809.19 g/mol		
<i>Elementaranalyse (23847)</i>	ber. (%):	C 41.56	H 4.11	N 8.65
	gef. (%):	C 41.39	H 4.22	N 8.40
<i>strukturelle Daten (Bezeichnung):</i>	co_sh15_sq			

[Ni(L³)(OH₂)](BF₄)₂×2H₂O	C ₂₈ H ₃₅ B ₂ F ₈ N ₅ NiO ₈	M = 801.91 g/mol		
<i>Elementaranalyse (25049)</i>	ber. (%):	C 41.94	H 4.40	N 8.73
	gef. (%):	C 42.15	H 4.33	N 8.79
[Ni(L³×H₂O)(OH₂)](PF₆)₂×H₂O	C ₂₈ H ₃₅ F ₁₂ N ₅ NiO ₈ P ₂	M = 918.23 g/mol		
<i>Elementaranalyse (27333)</i>	ber. (%):	C 36.62	H 3.84	N 7.63
	gef. (%):	C 36.62	H 4.00	N 7.55
<i>HR-ESI MS (m/z); in MeOH</i>	[C ₂₈ H ₃₁ FN ₅ NiO ₆] ⁺	610.1623	(ber.: 610.1612)	
<i>UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹]</i>	<i>d-d:</i>	11800; 17350; ~18300; ~30000	(sh)	
<i>strukturelle Daten (Bezeichnung):</i>	sh401			
[Ni(L⁴×H₂O)(NCMe)](PF₆)₂	C ₃₂ H ₃₆ F ₁₂ N ₆ NiO ₅ P ₂	M = 933.29 g/mol		
<i>Elementaranalyse (27877)</i>	ber. (%):	C 41.18	H 3.89	N 9.00
	gef. (%):	C 41.23	H 4.14	N 8.90
<i>HR-ESI MS (m/z); in MeOH</i>	[C ₃₀ H ₃₅ FN ₅ NiO ₆] ⁺	638.1930	(ber.: 638.1925)	
<i>UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹]</i>	<i>d-d:</i>	9900; ~11100; ~15700; 16500; 27300		
<i>strukturelle Daten (Bezeichnung):</i>	chb345			

Allgemeine Synthesevorschrift der Cu^{II}-Bispidinkomplexe

Die Kupfer(II)-Komplexe der Liganden L¹, L² und L³ wurden ähnlich bekannter Literaturangabe^[171] durch Zugabe einer konzentrierten wässrigen Lösung von Kupfer(II)perchlorat oder entsprechend Kupfer(II)tetrafluoroborat zu einer fast siedenden äquimolaren methanolischen Lösung der Liganden hergestellt. Durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels und anschließender Etherdiffusion wurden blaue Kristalle des Produktes in guten bis sehr guten Ausbeuten (65 - 85 %) erhalten.

Experimenteller Teil

[Cu(L¹)(OH₂)₂](ClO₄)₂	C ₂₃ H ₃₀ Cl ₂ CuN ₄ O ₁₅	M = 736.95 g/mol		
<i>Elementaranalyse (21381)</i>	ber. (%):	C 37.48	H 4.10	N 7.60
	gef. (%):	C 37.18	H 4.23	N 7.47
[Cu(L¹)(OH₂)₂](BF₄)₂×H₂O	C ₂₃ H ₃₂ B ₂ CuF ₈ N ₄ O ₈	M = 729.68 g/mol		
<i>Elementaranalyse (25006)</i>	ber. (%):	C 37.86	H 4.42	N 7.68
	gef. (%):	C 38.08	H 4.41	N 7.74
[Cu(L²)(OH₂)](BF₄)₂×H₂O	C ₂₈ H ₃₃ B ₂ CuF ₈ N ₅ O ₇	M = 788.75 g/mol		
<i>Elementaranalyse (25007)</i>	ber. (%):	C 42.64	H 4.22	N 8.88
	gef. (%):	C 42.94	H 4.15	N 8.91
[Cu(L³)(OH₂)](ClO₄)₂×H₂O	C ₂₈ H ₃₃ Cl ₂ CuN ₅ O ₁₅	M = 814.04 g/mol		
<i>Elementaranalyse (20375)</i>	ber. (%):	C 41.31	H 4.09	N 8.60
	gef. (%):	C 41.13	H 4.10	N 8.63
[Cu(L³)(OH₂)](BF₄)₂×H₂O	C ₂₈ H ₃₃ B ₂ CuF ₈ N ₅ O ₇	M = 788.75 g/mol		
<i>Elementaranalyse (24718)</i>	ber. (%):	C 42.64	H 4.22	N 8.88
	gef. (%):	C 42.88	H 4.26	N 8.86

Durch Lösen der entsprechenden Kupferbispidin-Komplexe in Wasser und Zugabe von zehn Äquivalenten NH₄PF₆ wurden die Hexafluorophosphat Salze als Niederschlag erhalten. Anschließende Kristallisation aus Acetonitril mit Etherdiffusion ergab blaue Kristalle der reinen Komplexe in sehr guten Ausbeuten (80 - 90 %).

[Cu(L¹)(NCMe)(OH₂)](PF₆)₂	C ₂₅ H ₃₁ CuF ₁₂ N ₅ O ₆ P ₂	M = 851.02 g/mol		
<i>Elementaranalyse (26980)</i>	ber. (%):	C 35.28	H 3.67	N 8.23
	gef. (%):	C 35.13	H 3.92	N 8.09
[Cu(L³)(OH₂)](PF₆)₂×H₂O	C ₂₈ H ₃₃ CuF ₁₂ N ₅ O ₇ P ₂	M = 905.07 g/mol		

<i>Elementaranalyse (28204)</i>	ber. (%):	C 37.16	H 3.68	N 7.74
	gef. (%):	C 37.27	H 3.92	N 8.00

Synthese der mononuklearen Cu^{II}-cyanokomplexe

[Cu(L¹×H₂O)CN]BF₄

Zu [Cu(L¹)(OH₂)₂](BF₄)₂×H₂O (730 mg; 1 mmol), gelöst in 10 ml Nitromethan, wurde eine Lösung von Tetraethylammoniumcyanid (156 mg; 1 mmol), gelöst in 5 ml Nitromethan, gegeben. Die Lösung wurde für kurze Zeit bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in einer geringen Menge MeOH suspendiert, filtriert und erneut in MeOH gewaschen. Einzelne Kristalle wurden nach wenigen Tagen durch langsame Verdunstung des Filtrats erhalten. Der bläulich-violette Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 132 mg; 0.19 mmol; 19%.

C₂₄H₂₈BCuF₄N₅O₆ M = 632.86 g/mol

<i>Elementaranalyse (25580)</i>	ber. (%):	C 45.55	H 4.46	N 11.07
	gef. (%):	C 45.44	H 4.41	N 11.27

IR-Spektroskopie ν(C≡N): 2152 cm⁻¹ (m), 2125 cm⁻¹ (b)

HR-ESI MS (m/z); in MeOH [C₂₅H₃₀CuN₅O₆]⁺ 559.1487 (ber.: 559.1492)

strukturelle Daten (Bezeichnung): sh3absa_sq

[Cu(L³×MeOH)CN]BF₄

Zu [Cu(L³)(OH₂)](BF₄)₂×H₂O (789 mg, 1 mmol), gelöst in 5 ml Nitromethan, wurde eine Lösung von Tetraethylammoniumcyanid (188 mg, 1.2 mmol), gelöst in 5 ml Nitromethan, hinzugegeben. Die Lösung wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in einer geringen Menge MeOH suspendiert, filtriert und erneut in MeOH gewaschen. Einzelne Kristalle wurden nach wenigen Tagen durch langsame Verdunstung des Filtrats erhalten. Der bläulich-violette Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 452 mg; 0.62 mmol; 62%.

Experimenteller Teil

$C_{30}H_{33}BCuF_4N_6O_6$ $M = 723.97 \text{ g/mol}$

Elementaranalyse (25579) ber. (%): C 49.77 H 4.59 N 11.61

gef. (%): C 49.31 H 4.75 N 11.59

IR-Spektroskopie $\nu(C\equiv N)$: 2140 cm^{-1} (m)

strukturelle Daten (Bezeichnung): co_sh37

7.2.2 Synthese der homodinuklearen Bispidinkomplexe

$\{[Cu(L^1 \times H_2O)]_2CN\}(BF_4)_3 \times 2MeOH$

Zu einer Lösung von $[Cu(L^1)(OH_2)_2](BF_4)_2 \times H_2O$ (371 mg, 0.51 mmol) in heißem Methanol (20 ml) wurde eine heiße Lösung von $[Cu(L^1 \times H_2O)CN]BF_4$ (316 mg, 0.5 mmol) in Nitromethan (10 ml) gegeben. Nach kurzem Rühren und Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit einer kleinen Menge Methanol gut gewaschen, filtriert und der Vorgang von neuem wiederholt. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Verdunstung der Mutterlauge erhalten. Das erhaltene blau-violette Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 123 mg; 0.09 mmol (18%).

$C_{49}H_{64}B_3Cu_2F_{12}N_9O_{14}$ $M = 1390.59 \text{ g/mol}$

Elementaranalyse (25048) ber. (%): C 42.32 H 4.64 N 9.07

gef. (%): C 42.49 H 4.88 N 8.97

IR-Spektroskopie $\nu(C\equiv N)$: 2182 cm^{-1} (b)

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] d-d: 9500 (sh); 17000

strukturelle Daten (Bezeichnung): co_sh28a_sq

[{Cu(L²×H₂O)}₂CN](BF₄)₃

Zu einer Lösung von [Cu(L²)(OH₂)](BF₄)₂×H₂O (394 mg, 0.5 mmol) in Nitromethan (10 ml) wurde eine Lösung von NaCN (40 mg, 0.82 mmol) in H₂O (10 ml) hinzugegeben. Die Lösung wurde für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in einer kleinen Menge Methanol suspendiert, filtriert und der Vorgang von Neuem wiederholt. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Verdunstung der Mutterlauge erhalten. Das erhaltene blau-violette Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 82 mg; 0.06 mmol (22 %).

C₅₇H₆₂B₃Cu₂F₁₂N₁₁O₁₂ M = 1480.67 g/mol

<i>Elementaranalyse (25330)</i>	ber. (%):	C 46.24	H 4.22	N 10.41
	gef. (%):	C 46.21	H 4.25	N 10.44

IR-Spektroskopie ν(C≡N): 2165 cm⁻¹ (b)

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] d-d: 8500 (sh); 15500

strukturelle Daten (Bezeichnung): co_sh43_sq

[{Ni(L³×HOME)}₂CN](BF₄)₃×2H₂O

Zu einer Lösung von [Ni(L³)(OH₂)](BF₄)₂×2H₂O (401 mg, 0.5 mmol) in Methanol (10 ml) wurde eine Lösung von Tetrabutylammoniumcyanid (67 mg, 0.25 mmol) in Methanol (5 ml) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde noch kurze Zeit bei Raumtemperatur nachgerührt und unverschlossen stehen gelassen. Nach einem Tag konnten pinkfarbene Kristalle erhalten werden. Die Kristalle wurden gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 185 mg; 0.12 mmol (48 %).

C₅₉H₇₀B₃F₁₂N₁₁Ni₂O₁₄ M = 1535.05 g/mol

<i>Elementaranalyse (26079)</i>	ber. (%):	C 46.16	H 4.60	N 10.04
	gef. (%):	C 45.99	H 4.54	N 10.09

IR-Spektroskopie ν(C≡N): 2150 cm⁻¹ (b)

strukturelle Daten (Bezeichnung): co_sh46_sq

7.2.3 Synthese der heterodinuklearen Komplexe

[{Fe(bpca)(CN)₃}{Cu(L^I)}]PF₆·2H₂O

Zu einer Lösung von [Cu(L^I)(NCMe)(OH₂)](PF₆)₂ (170 mg, 0.2 mmol), in einer 1/1 Mischung aus MeCN/CH₂Cl₂, wurde langsam eine Lösung von TBA[Fe(bpca)(CN)₃] (120 mg; 0.2 mmol), in 8 ml CH₂Cl₂, zugetropft. Es bildet sich eine grüne Reaktionslösung, aus der nach kurzem Rühren bei Raumtemperatur ein grüner Feststoff ausfällt. Dieser wurde filtriert und mit wenig Methanol gewaschen. Das Produkt wurde im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 107 mg; 0.10 mmol (51 %)

C₃₈H₃₈CuF₆FeN₁₀O₉P M = 1043.13 g/mol

<i>Elementaranalyse (26979)</i>	ber. (%):	C 43.75	H 3.67	N 13.43
	gef. (%):	C 43.52	H 3.85	N 13.42

IR-Spektroskopie ν(C≡N): 2120; 2126, 2173 cm⁻¹

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] *d-d (Cu^{II}):* 9400 (sh); 16550

ICP-OES (Fe:Cu) 1.05 : 1

[{Fe(bpca)(CN)₃}{Cu(L^I·H₂O)}]BF₄

Zu einer methanolischen Lösung (60 ml) von TBA[Fe(bpca)(CN)₃] (61 mg; 0.1 mmol) wurde portionsweise [Cu(L^I)(OH₂)₂](BF₄)₂·H₂O (73 mg; 0.1 mmol) hinzugegeben und kurz (etwa 2 min.) bis fast zum Sieden erhitzt. Durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels konnten nach wenigen Tagen geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Aufreinigung der Kristalle führte jedoch vermutlich aufgrund von vergegenwärtigter Verunreinigung nicht zu einem analytisch sauberen Produkt, weshalb nur die Kristallstruktur zur weiteren Diskussion verwendet wurde.

strukturelle Daten (Bezeichnung): sh6a

[{Fe(bpca)(CN)₃}{Cu(L³×MeOH)}]PF₆×MeOH×H₂O (N7-Isomer)

Zu einer Lösung von [Cu(L³)(OH₂)](PF₆)₂×H₂O (181 mg, 0.2 mmol), in 50 ml MeOH, wurde langsam eine Lösung von TBA[Fe(bpca)(CN)₃] (60 mg, 0.1 mmol), in 10 ml MeOH, zugetropft. Die grüne Reaktionslösung wurde unter reduziertem Druck auf die Hälfte eingengt. Das Produkt konnte durch Etherdiffusion bei Raumtemperatur in Form von grünen Kristallen nach wenigen Tagen erhalten werden. Die Kristalle wurden gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 55 mg; 0.047 mmol (47 %, bezogen auf TBA[Fe(bpca)(CN)₃])

C₄₅H₄₇CuF₆FeN₁₁O₁₀P M = 1166.28 g/mol

Elementaranalyse (27459) ber. (%): C 46.34 H 4.06 N 13.21

gef. (%): C 46.43 H 4.08 N 13.08

IR-Spektroskopie ν(C≡N): 2127; 2135 cm⁻¹

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] *d-d (Cu^{II}):* 8900 ; 15200

strukturelle Daten (Bezeichnung): sh415

[{Fe(bpca)(CN)₃}{Cu(L³)}]PF₆×2H₂O (Py-Isomer)

Zu einer Lösung von [Cu(L³)(OH₂)](PF₆)₂×H₂O (181 mg, 0.2 mmol), in 5 ml MeCN, wurde langsam eine Lösung von TBA[Fe(bpca)(CN)₃] (60 mg, 0.1 mmol), in 10 ml CH₂Cl₂, zugetropft. Die Reaktionslösung wurde unter reduziertem Druck auf die Hälfte eingengt. Das Produkt konnte durch Etherdiffusion bei 4°C in Form von grünen Kristallen nach wenigen Tagen erhalten werden. Die Kristalle wurden kurz mit wenig Methanol gewaschen, gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 78 mg; 0.07 mmol (69 %, bezogen auf TBA[Fe(bpca)(CN)₃])

C₄₃H₄₁CuF₆FeN₁₁O₉P M = 1120.21 g/mol

Elementaranalyse (26963) ber. (%): C 46.10 H 3.69 N 13.75

gef. (%): C 46.27 H 3.58 N 13.80

IR-Spektroskopie ν(C≡N): 2117; 2129; 2144 cm⁻¹

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] *d-d (Cu^{II}):* 8400 ; 14400

strukturelle Daten (Bezeichnung): sh7

[{Fe(bpca)(CN)₃}{Cu(L³)}][Fe(bpca)(CN)₃]×5H₂O (cis-Isomer)

Zu einer Lösung von [Cu(L³)(OH₂)](PF₆)₂×H₂O (90.5 mg, 0.1 mmol), in 10 ml MeCN, wurde langsam eine Lösung von TBA[Fe(bpca)(CN)₃] (60 mg, 0.1 mmol), in 8 ml CH₂Cl₂, zugetropft. Das grüne Reaktionsgemisch wurde noch kurze Zeit bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel langsam bei Raumtemperatur verdunstet. Nach wenigen Tagen konnten grüne Kristalle erhalten werden. Diese wurden gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 58 mg; 0.04 mmol (83 % bezogen auf TBA[Fe(bpca)(CN)₃])

C₅₈H₅₅CuFe₂N₁₇O₁₄ M = 1389.40 g/mol

<i>Elementaranalyse (28217)</i>	ber. (%):	C 50.14	H 3.99	N 17.14
	gef. (%):	C 50.03	H 4.02	N 17.11

IR-Spektroskopie ν(C≡N): 2124; 2133 cm⁻¹

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] *d-d (Cu^{II}):* 8900 ; 15200

strukturelle Daten (Bezeichnung): sh28

7.2.4 Synthese der heterotrinnuklearen Komplexe

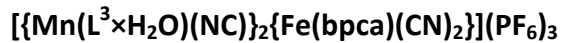
Allgemeine Synthesevorschriften für die dreikernigen auf L³ basierende Komplexe

Vorschrift 1

[M(L³)](PF₆)₂ (M=Ni, 184 mg; M=Mn, 179 mg; je 0.2 mmol) wurde in 8 ml eines 1/1-Gemisches von Acetonitril/Dichlormethan gelöst und langsam eine Lösung von TBA[Fe(bpca)(CN)₃] (60 mg, 0.1 mmol) in 8 ml Dichlormethan zugetropft. Die entstandene braune Reaktionslösung wurde kurz bei Raumtemperatur gerührt und durch anschließende Ether-Diffusion bei Raumtemperatur konnten nach wenigen Tagen hellbraune Kristalle erhalten werden. Diese wurden mit wenig Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Vorschrift 2

$[M(L^3)](PF_6)_2$ (M=Ni, 184 mg; M=Mn, 179 mg; je 0.2 mmol) wurde in 20 ml Methanol gelöst und langsam eine Lösung von TBA[Fe(bpca)(CN)₃] (60 mg, 0.1 mmol) in 8 ml Methanol bei Raumtemperatur zugetropft und kurz nachgerührt. Nach einigen Tagen langsamen Verdunstens des Lösungsmittels konnten ein hellbrauner kristalliner Feststoff erhalten werden. Dieser wurde filtriert und im Hochvakuum getrocknet.

Vorschrift 1

Ausbeute: 138 mg, 0.07 mmol (69%)



Elementaranalyse (27067) ber. (%): C 42.85 H 3.65 N 11.26

gef. (%): C 43.15 H 3.79 N 11.38

IR-Spektroskopie $\nu(C\equiv N)$: 2141; 2128 cm^{-1}

UV/Vis Pulver (Al₂O₃) [cm⁻¹] *d-d (Mn^{II}):* 17100 (schwach)

ICP-OES (Mn:Fe) 1.92 : 1

Vorschrift 2

Ausbeute: 125 mg, 0.07 mmol (69%)



Elementaranalyse (27511) ber. (%): C 43.64 H 3.51 N 11.47

gef. (%): C 43.82 H 3.64 N 11.79



Vorschrift 1

Ausbeute: 136 mg, 0.07 mmol (68%)

$\text{C}_{71}\text{H}_{72}\text{F}_{18}\text{FeN}_{16}\text{Ni}_2\text{O}_{15}\text{P}_3$ M = 1997.55 g/mol

Elementaranalyse (27287) ber. (%): C 42.69 H 3.63 N 11.22

gef. (%): C 42.80 H 3.78 N 11.22

IR-Spektroskopie $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2158; 2130 cm^{-1}

UV/Vis Pulver (Al_2O_3) [cm^{-1}] *d-d* (Ni^{II}): 11350; 12400; 16850

ICP-OES ($\text{Ni}:\text{Fe}$) 1.96 : 1

Vorschrift 2

Ausbeute: 138 mg, 0.07 mmol (69%)

$\text{C}_{71}\text{H}_{72}\text{F}_{18}\text{FeN}_{16}\text{Ni}_2\text{O}_{15}\text{P}_3$ M = 1997.55 g/mol

Elementaranalyse (27460) ber. (%): C 42.69 H 3.63 N 11.22

gef. (%): C 42.71 H 3.75 N 11.18



$[\text{Ni}(\text{L}^4 \times \text{H}_2\text{O})\text{NCMe}](\text{PF}_6)_2$ (187 mg; 0.2 mmol) wurde in 55 ml eines 10/1-Gemisches aus Methanol/Acetonitril gelöst und langsam eine Lösung von $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{CN})_3]$ (60 mg, 0.1 mmol) in 10 ml Methanol bei Raumtemperatur zugetropft und kurz nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde danach unter reduziertem Druck entfernt. Der hellbraune Feststoff wurde dann in 10 ml eines 1/1 Gemisches aus Wasser/Acetonitril gelöst und durch Filtration von Feststoffen befreit. Das Lösungsmittel wurde durch langsames Verdunsten bis auf die Hälfte eingengt und danach mit 2 ml MeOH versetzt. Nach einigen Tagen langsamen Verdunstens des Lösungsmittels konnten grüne Kristalle erhalten werden. Diese wurden gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 73 mg, 0.03 mmol (35 %)

$C_{75}H_{84}F_{18}FeN_{16}Ni_2O_{17}P_3$	$M = 2089.69 \text{ g/mol}$			
<i>Elementaranalyse (28776)</i>	ber. (%):	C 43.11	H 4.05	N 10.72
	gef. (%):	C 43.08	H 4.17	N 10.57
<i>IR-Spektroskopie</i> $\nu(C\equiv N)$:		2172; 2130 cm^{-1}		
<i>UV/Vis Pulver</i> (Al_2O_3) [cm^{-1}]	<i>d-d</i> (Cu^{II}):	9450 ; ~ 11400		
<i>strukturelle Daten (Bezeichnung):</i>	sh34			

7.2.5 Synthese von $TPP[Fe(bpca)(N_3)]$ und $[NaFe(bpca)(N_3)(CH_3CN)]$

$[NaFe(bpca)(N_3)(CH_3CN)]$

$[Fe(bpca)(Cl)_2(OH_2)]$ (990 mg; 2.67 mmol) wurde in 50 ml MeCN suspendiert und bei Raumtemperatur portionsweise ein Überschuss an NaN_3 (605 mg; 9.3 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde nach etwa zwei Stunden filtriert, um die Lösung vom ausgefallenen NaCl zu befreien und durch anschließende Ether-Diffusion des Filtrats bei Raumtemperatur konnten nach wenigen Tagen dunkelrote Kristalle erhalten werden. Durch Verweilen der Lösung bei 4°C konnte die Ausbeute weiter erhöht werden. Ausbeute: 547 mg, 1.16 mmol (43 %)

$C_{14}H_{11}FeN_{13}NaO_2$ $M = 472.16 \text{ g/mol}$

IR-Spektroskopie $\nu(N_3)$: 2036 cm^{-1}

Ein mikroanalytisch sauberes Produkt konnte auch nach mehrfachem Aufarbeiten nicht erhalten werden, jedoch konnten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden.

strukturelle Daten (Bezeichnung): shm32_na

$TPP[Fe(bpca)(N_3)]$

Die Synthese erfolgte identisch wie $[NaFe(bpca)(N_3)(CH_3CN)]$, allerdings wurde nach Filtration der Reaktionslösung das Filtrat mit zwei Äquivalenten TPPCl versetzt und anschließend konnten über Etherdiffusion für die Röntgenstrukturanalyse geeignete

Experimenteller Teil

dunkelrote Kristalle erhalten werden. Auch nach Separation und Waschen der Produktkristalle in wenig Wasser konnte von TPP[Fe(bpca)(N₃)] kein mikroanalytisch sauberes Produkt erhalten werden.

C₃₆H₂₈FeN₁₂O₂P M = 747.51 g/mol

IR-Spektroskopie $\nu(\text{N}_3)$: 2034 cm⁻¹

strukturelle Daten (Bezeichnung): shmw32

8 Literaturverzeichnis

- [1] Wiltschko, W., *Zeitschrift für Tierpsychologie* **1968**, *25*, 537.
- [2] Gilbert, W., *De magnete magneticisque corporibus*, London 1600
- [3] Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley&Sons Inc.: New York, 1993.
- [4] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873.
- [5] Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A., *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [6] Lis, T., *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2042.
- [7] Friedman, J. R.; Sarachik, M. P.; Tejada, J.; Ziolo, R., *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830.
- [8] Leuenberger, M. N.; Loss, D., *Nature* **2001**, *410*, 789.
- [9] Grover, L. K., *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 4709.
- [10] Shor, P. In *Proc. 35th Ann. Symp. Foundations of Computer Science*; Goldwasser, Ed.; IEEE Computer Society Press: Los Alamitos, 1994.
- [11] Wong, K. K. W.; Douglas, T.; Gider, S.; Awschalom, D. D.; Chiolerio, A.; Mann, S., *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 279.
- [12] Harris, J. G. E.; Grimaldi, J. E.; Awschalom, D. D.; Chiolerio, A.; Loss, D., *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 3453.
- [13] Gider, S.; Awschalom, D. D.; Douglas, T.; Mann, S.; Chaparala, M., *Science* **1995**, *268*, 77.
- [14] Tejada, J.; Chudnovsky, E. M.; del Barco, E.; Hernandez, J. M.; Spiller, T. P., *Nanotechnology* **2001**, *12*, 181.
- [15] Evangelisti, M.; Candini, A.; Ghirri, A.; Affronte, M.; Brechin, E. K.; McInnes, E. J. L., *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*.
- [16] Karotsis, G.; Kennedy, S.; Teat, S. J.; Beavers, C. M.; Fowler, D. A.; Morales, J. J.; Evangelisti, M.; Dalgarno, S. J.; Brechin, E. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12983.
- [17] Bednorz, J. G.; Müller, K. A., *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 189.
- [18] Aromi, G.; Brechin, E. K., *Struct. Bonding* **2006**, *122*, 1.
- [19] Waldmann, O., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10035.
- [20] Stamatatos, T. C.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; Christou, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4134.
- [21] Murugesu, M.; Habrych, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- [22] Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clerac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926.
- [23] Martinez-Lillo, J.; Armentano, D.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Clemente-Juan, J. M.; Krzystek, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Faus, J., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3027.
- [24] Pearson, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [25] Sokol, J. J.; Hee, A. G.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7656.
- [26] Comba, P.; Kerscher, M.; Schiek, W., *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, *55*, 613.
- [27] Atanasov, M.; Comba, P.; Daul, C. A., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2449.
- [28] Atanasov, M.; Busche, C.; Comba, P.; Hallak, F. E.; Martin, B.; Rajaraman, G.; Slageren, J. v.; Wadepohl, H., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8112.
- [29] Pascal, P.; Pacault, A.; Hoarau, J., *Comptes Rendus des Seances de L'Academie des Sciences* **1951**, *233*, 1078.

- [30] Vleck, J. H. v. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*; Oxford University Press: Oxford, 1932.
- [31] Curie, P., *Ann. Chim. Phys.* **1895**, 5, 289.
- [32] Boca, R., *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 757.
- [33] Bill, E., Mühlheim/ Ruhr, 2008, juIX
- [34] Cirera, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Neese, F.; Kortus, J., *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 4078.
- [35] Mereacre, V.; Ako, A. M.; Clerac, R.; Wernsdorfer, W.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K., *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3577.
- [36] Ishikawa, N.; Sugita, M.; Tanaka, N.; Ishikawa, T.; Koshihara, S. Y.; Kaizu, Y., *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5498.
- [37] Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2931.
- [38] Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1224.
- [39] Born, K.; Comba, P.; Ferrari, R.; Lawrance, G. A.; Wadepohl, H., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 458.
- [40] Bleiholder, C.; Borzel, H.; Comba, P.; Ferrari, R.; Heydt, M.; Kerscher, M.; Kuwata, S.; Laurency, G.; Lawrance, G. A.; Lienke, A.; Martin, B.; Merz, M.; Nuber, B.; Pritzkow, H., *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8145.
- [41] Comba, P.; Haaf, C.; Wadepohl, H., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6604.
- [42] Comba, P.; Schiek, W., *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 21.
- [43] Comba, P.; Kerscher, M., *Cryst. Eng.* **2004**, 6, 197.
- [44] Comba, P.; Hauser, A.; Kerscher, M.; Pritzkow, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4536.
- [45] Busche, C., *Dissertation*, Universität Heidelberg 2009
- [46] Comba, P.; Kerscher, M.; Merz, M.; Müller, V.; Pritzkow, H.; Remenyi, R.; Schiek, W.; Xiong, Y., *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5750.
- [47] 3.6 ed., Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd., 2005,
- [48] Chiricio, R. D.; Carlin, R. L., *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3031.
- [49] Figgis, B. N.; Toogood, G. E., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2177.
- [50] Glaser, T.; Beissel, T.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Schunemann, V.; Meyer-Klaucke, W.; Trautwein, A. X.; Wieghardt, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2193.
- [51] Köbler, U.; Marx, R., *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 9809.
- [52] Awschalom, D. D.; Lewis, G. N.; Gregory, S., *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 586.
- [53] Gregory, S., *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 40, 723.
- [54] Comba, P.; Tarnai, M.; Wadepohl, H., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [55] Hanson, G. R.; Gates, K. E.; Noble, C. J.; Griffin, M.; Mitchell, A.; Benson, S., *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 903.
- [56] Goodgame, D. M. L.; El Mkami, H.; Smith, G. M.; Zhao, J. P.; McInnes, E. J. L., *Dalton Trans.* **2003**, 34.
- [57] Gütlich, P.; Hauser, A., *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 97, 1.
- [58] Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A., *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419.
- [59] Gütlich, P.; Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1811.
- [60] Bukowski, M. R.; Comba, P.; Lienke, A.; Limberg, C.; de Laorden, C. L.; Mas-Balleste, R.; Merz, M.; Que, L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3446.
- [61] Bautz, J.; Comba, P.; de Laorden, C. L.; Menzel, M.; Rajaraman, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8067.
- [62] Comba, P.; Rajaraman, G., *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 78.
- [63] Comba, P.; Maurer, M.; Vadivelu, P., *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10389.

- [64] Comba, P.; Wunderlich, S., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7293.
- [65] Bautz, J.; Comba, P.; Que, L., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7077.
- [66] Bautz, J., *Dissertation*, Universität Heidelberg 2006
- [67] Leita, B. A.; Neville, S. M.; Halder, G. J.; Moubaraki, B.; Kepert, C. J.; Letard, J. F.; Murray, K. S., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8784.
- [68] Amooore, J. J. M.; Neville, S. M.; Moubaraki, B.; Iremonger, S. S.; Murray, K. S.; Letard, J. F.; Kepert, C. J., *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1973.
- [69] Börzel, H.; Comba, P.; Hagen, K. S.; Merz, M.; Lampeka, Y. D.; Lienke, A.; Linti, G.; Pritzkow, H.; Tsymbal, L. V., *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 407.
- [70] Boca, R.; Dihan, L.; Haase, W.; Herchel, R.; Maslejova, A.; Papankova, B., *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *373*, 402.
- [71] Frydendahl, H.; Toftlund, H.; Becher, J.; Dutton, J. C.; Murray, K. S.; Taylor, L. F.; Anderson, O. P.; Tiekink, E. R. T., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4467.
- [72] Kennedy, B. J.; Murray, K. S.; Hitchman, M. A.; Rowbottom, G. L., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 825.
- [73] Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon Press: Oxford, 1970.
- [74] Figgis, B. N., *Nature* **1958**, *182*, 1958.
- [75] Heisenberg, W., *Z. Phys.* **1926**, *38*, 411.
- [76] Dirac, P. A. M., *Proc. R. Soc. London A* **1929**, *123*, 714.
- [77] Bleaney, B.; Bowers, K. D., *Proc. R. Soc. London A* **1952**, *214*, 451.
- [78] Comba, P.; Kerscher, M.; Lampeka, Y. D.; Lötzbeyer, L.; Pritzkow, H.; Tsymbal, L. V., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3387.
- [79] Pilbrow, J. R. *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
- [80] Bencini, A.; Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*; Springer: Berlin, 1990.
- [81] Smith, T. D.; Pilbrow, J. R., *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 173.
- [82] Guha, B., *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1951**, *206*, 353.
- [83] Ozarowski, A., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9760.
- [84] Prescimone, A.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K. K.; Moggach, S. A.; Warren, J. E.; Lennie, A. R.; Murrie, M.; Parsons, S.; Brechin, E. K., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 113.
- [85] Sharpe, A. G. *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals* New York, 1976.
- [86] Atanasov, M.; Comba, P.; Daul, C. A., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13332.
- [87] Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3769.
- [88] Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E.; Sculler, A.; Decroix, C.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M.; Rosenmann, I.; Julve, M., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5868.
- [89] Orpen, A. G.; Bramner, L.; Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Taylor, R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1.
- [90] Bentz, A.; Comba, P.; Deeth, R. J.; Kerscher, M.; Seibold, B.; Wadepohl, H., *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9518.
- [91] Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 4884.
- [92] Dows, D. A.; Haim, A.; Wilmarth, W. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *21*, 33.
- [93] Noodleman, L., *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- [94] Comba, P.; Hausberg, S.; Martin, B., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6751.
- [95] Die Berechnungen wurden von S. Hausberg durchgeführt
- [96] Comba, P.; Merz, M.; Pritzkow, H., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1711.

- [97] Hanson, G. R.; Noble, C. J.; Benson, S. In *High Resolution EPR: Applications to Metalloenzymes and Metals in Medicine*; Hanson, G. R., Berliner, L. J., Eds. 2009, p 105.
- [98] Modifiziert von Prof. Dr. G. R. Hanson; MoSophe (v 2.1.5)
- [99] Comba, P.; Kerscher, M., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 564.
- [100] Atanasov, M.; Comba, P.; Hausberg, S.; Martin, B., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2306.
- [101] Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Takano, Y.; Shigeta, Y.; Nagao, H.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K., *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223.
- [102] Atanasov, M.; Rauzy, C.; Baettig, P.; Daul, C. A., *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *102*, 119.
- [103] LFT-Rechnungen wurden von Prof. Dr. M. Atanasov durchgeführt
- [104] Comba, P.; Hambley, T. W.; Hitchman, M. A.; Stratemeier, H., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3903.
- [105] Comba, P., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 343.
- [106] Adamsky, H., AOMX a FORTRAN program for calculation of dn electron terms in the framework of Angular Overlap Model; available free in the Internet under: <http://www.aomx.de>,
- [107] Atanasov, M.; Comba, P.; Hanson, G. R.; Hausberg, S.; Helmle, S.; Wadepohl, H., *in preparation*.
- [108] Zou, J. H.; Xu, X. Y.; Xu, Z.; You, X. Z.; Huang, X. Y.; Zhang, W. L.; Shen, X. P.; Yu, Y. P., *J. Coord. Chem.* **1998**, *43*, 273.
- [109] D.-Y., W.; Sato, O., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 389.
- [110] Scott, M. J.; Lee, S. C.; Holm, R. H., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4651.
- [111] Lee, S. C.; Scott, M. J.; Kauffmann, K.; Münck, E.; Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *115*, 401.
- [112] Scott, M. J.; Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11357.
- [113] Corsi, D. M.; Murthy, N. N.; Young, V. G.; Karlin, D. D., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 848.
- [114] Kamiyama, A.; Noguchi, T.; Kajiwara, T.; Ito, T., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 507.
- [115] Lescouezec, R.; Vaissermann, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Verdaguer, M., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5943.
- [116] Ni, Z.-H.; Kou, H.-Z.; Zhang, L.-F.; Ni, W.-W.; Jiang, Y.-B.; Cui, A.-L.; Ribas, J.; Sato, O., *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9631.
- [117] Pali, A.; Ostrovsky, S. M.; Klokishner, S. I.; Tsukerblat, B. S.; Dunbar, K. R., *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 871.
- [118] Park, K.; Holmes, S. M., *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 224440.
- [119] Wang, S.; Zuo, J.-L.; Zhou, H.-C.; Choi, H. J.; Ke, Y.; Long, J. R.; You, X.-Z., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5940.
- [120] Vicente, R.; Ribas, J.; Alvarez, S.; Segui, A.; Solans, X.; Verdaguer, M., *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4004.
- [121] Escuer, A.; Vicente, R.; J., R.; Solans, X., *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1793.
- [122] Wang, C.-F.; Zuo, J.-L.; Bartlett, B. M.; Song, Y.; Long, J. R.; You, X.-Z., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *7*, 162.
- [123] Lescouezec, R.; Vaissermann, J.; Toma, L. M.; Carrasco, R.; Lloret, F.; Julve, M., *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2234.
- [124] Anzumerken ist, dass ein entsprechender π - π -Stapeleffekt durch das Gegenion (BF_4^- vs. PF_6^-) beeinflusst wird.
- [125] Comba, P.; Martin, B.; Prikhod'ko, A.; Pritzkow, H.; Rohwer, H., *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *6*, 1506.

- [126] Gu, Z. G.; Liu, W.; Yang, Q. F.; Zhou, X. H.; Zuo, J. L.; You, X. Z., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3236.
- [127] Li, X. M.; Wang, C. F.; Ji, Y.; Kang, L. C.; Zhou, X. H.; Zuo, J. L.; You, X. Z., *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9166.
- [128] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009, Gaussian 09, Revision A 02
- [129] Becke, A. D. J., *J. Chem. Phys. B* **1993**, *98*, 5648.
- [130] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R., *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [131] Neese, F., *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 526.
- [132] Bersuker, I. B., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1067.
- [133] Murphy, B.; Hathaway, B., *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 237.
- [134] Liu, W.; Wang, C.-F.; Li, Y.-Z.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10058.
- [135] The MathWorks Inc, 2005, Matlab
- [136] Davidson, D.; Welo, L. A., *J. Phys. Chem.* **1928**, *32*, 1191.
- [137] Lescouëzec, R.; Toma, L. M.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M.; Delgado, F. S.; Ruiz-Pérez, C.; Lloret, F.; Julve, M., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2691.
- [138] Dunbar, K. R.; Heintz, R. A. In *Progress in Inorganic Chemistry*; Karlin, K. D., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, London, 1997; Vol. 45, p 283-391.
- [139] Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Sculler, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F., *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190-192*, 1023.
- [140] Ohba, M.; Okawa, H., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313.
- [141] Cernák, J.; Orendác, M.; Potocenák, I.; Chomic, J.; Horendacová, A.; Skorsepa, J.; Feher, A., *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *224*, 51.
- [142] Entley, W. R.; Girolami, G. S., *Science* **1995**, *268*, 397.
- [143] Mallah, T.; Thiebaut, S.; Verdaguer, M.; Veillet, P., *Science* **1993**, *262*, 1554.
- [144] Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M., *Nature* **1995**, *378*, 701.
- [145] Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K., *Science* **1996**, *272*, 704.
- [146] Bleuzen, A.; Lomenech, C.; Escax, V.; Villain, F.; Varret, F.; Moulin, C. C. D.; Verdaguer, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648.
- [147] Svendsen, H.; Overgaard, J.; Chevallier, M.; Collet, E.; Iversen, B. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2780.
- [148] Ohkoshi, S.; Ikeda, S.; Hozumi, T.; Kashiwagi, T.; Hashimoto, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5320.
- [149] Ohkoshi, S.; Tokoro, H.; Hozumi, T.; Zhang, Y.; Hashimoto, K.; Mathoniere, C.; Bord, I.; Rombaut, G.; Verelst, M.; Moulin, C. C. D.; Villain, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 270.

- [150] Guedel, H. U.; Weihe, H., *Com. Inorg. Chem.* **2000**, *22*, 75.
- [151] Ruiz, E.; Rodríguez-Fortea, A.; Alvarez, S.; Verdaguer, M., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2135.
- [152] Wang, C. F.; Li, D. P.; Chen, X.; Li, X. M.; Li, Y. Z.; Zuo, J. L.; You, X. Z., *Chem. Commun.* **2009**, 6940.
- [153] Wen, H. R.; Wang, C. F.; Song, Y.; Gao, S.; Zuo, J. L.; You, X. Z., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8942.
- [154] Li, D. F.; Parkin, S.; Wang, G. B.; Yee, G. T.; Clerac, R.; Wernsdorfer, W.; Holmes, S. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4214.
- [155] Li, D. F.; Clerac, R.; Parkin, S.; Wang, G. B.; Yee, G. T.; Holmes, S. M., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5251.
- [156] Wu, D. Y.; Zhang, Y. J.; Huang, W.; Sato, O., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5500.
- [157] Comba, P.; Lampeka, Y. D.; Prikhod'ko, A. I.; Rajaraman, G., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3632.
- [158] Lescouezec, R.; Lloret, F.; Julve, M.; Vaissermann, J.; Verdaguer, M.; Llusar, R.; Uriel, S., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2065.
- [159] Smith, J. A.; Galan-Mascaros, J. R.; Clerac, R.; Dunbar, K. R., *Chem. Commun.* **2000**, 1077.
- [160] Jiang, L.; Feng, X. L.; Lu, T. B.; Gao, S., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5018.
- [161] Costa, V.; Lescouezec, R.; Vaissermann, J.; Herson, P.; Journaux, Y.; Araujo, M. H.; Clemente-Juan, J. M.; Lloret, F.; Julve, M., *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3912.
- [162] Autorenkolleg *Organikum* 21. Auflage ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [163] Farrugia, L. J., *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837.
- [164] Patterson, A. L., *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 372.
- [165] Sheldrick, G. M., *Acta Crystallog. B* **2008**, *A64*, 112.
- [166] Haller, R.; Unholzer, H., *Arch. Pharm.* **1971**, *304*, 654.
- [167] Comba, P.; Lopez de Laorden, C.; Pritzkow, H., *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 647.
- [168] Holah, D. G.; Fackler, J. P., *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 26.
- [169] Wen, H. R.; Wang, C. F.; Zuo, J. L.; Song, Y.; Zeng, X. R.; You, X. Z., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 582.
- [170] Wocadlo, S.; Massa, W.; Folgado, J. V., *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *207*, 199.
- [171] Merz, K. W.; Haller, R., *Pharm. Acta Helv.* **1963**, *38*, 442.

9 Anhang

Anhang A - Verwendete Abkürzungen

A_i	Hyperfein-Kopplungs Matrix
ac	Acetat
AOM	angular overlap Modell
B	angelegtes Magnetfeld
B_S	Brillouin-Funktion
CGS-emu	Maßsystem basierend auf cm, g, s und elektromagnetische Einheit (electromagnetic unit)
CJTE	kooperativer Jahn-Teller Effekt
χ	magnetische Suszeptibilität
χ_D	diamagnetische Suszeptibilität
χ_P	paramagnetische Suszeptibilität
χ_{TIP}	temperaturunabhängiger Paramagnetismus
χ_M	molare Suszeptibilität
DFT	Dichtefunktionaltheorie
D	axialer ZFS-Parameter
D	ZFS-Tensor
D_i	Einzelionenanisotropie
E	rhombischer ZFS-Parameter

Anhang

E_n	Energieniveaus
HR-ESI	High Resolution Electrospray Ionisation
FC	Field Cooled
g	g -Faktor
g_e	gyromagnetische Konstante, Landé-Faktor
\mathbf{G}_{12}	antisymmetrischer Austausch
H	Magnetfeldstärke
\hat{H}	Hamilton-Operator (allgemein)
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
hs	high-spin
\mathbf{l}_i	Kernspin-Vektor
ICP-OES	Inductively-coupled Plasma - optical Emission Spectroscopy Emissionsspektroskopie durch induktivgekoppeltes Plasma
J	isotroper Austausch
$J_{\mu\nu}$	Heisenberg-Austauschintegral
\mathbf{J}_{12}	anisotroper Austausch
JT	Jahn-Teller
JTE	Jahn-Teller Effekt
k	Kovalenzreduktionsfaktor
k	Boltzmann-Konstante
l	Bahndrehimpuls
LFDT	Ligandenfeld-Dichtefunktionaltheorie

l_s	low-spin
λ	Spin-Bahn Kopplungskonstante
M	Magnetisierung
M	Molmasse
M_S	Magnetquantenzahl zugehörig zu S
M_S	Sättigungsmagnetisierung
μ_B	Bohr-Magneton
μ_n	Kern-Magneton
μ_n	mikroskopische Magnetisierung
N	Avogadrozahl
OMe ⁻	Methanolat
OTf ⁻	Triflat (CF ₃ SO ₃ ⁻)
pcq ⁻	8-(Pyridin-2-carboxamido)quinolin Anion
Py	Pyridin
s	Spindrehimpuls
\hat{S}	Spinoperator
S	Spin
σ	Standardabweichung
SCF	Self-Consistent Field
SMM	Einzelmolekülmagnet (single molecule magnet)
T	Temperatur
TBA	Tetrabutylammonium

Anhang

T_B	Blocktemperatur
Tp^-	Hydrotris-(pyrazolyl)-Borat
TPP^+	Tetraphenylphosphonium Kation
U	berechnete Energiebarriere
U_{eff}	effektive Energiebarriere
\hat{V}_{LF}	Ligandenfeldoperator
ZFC	Zero Field Cooled
ZFS	Zero-Field Splitting (Nullfeldaufspaltung)
ζ	<i>single-electron</i> Spin-Bahn Kopplungsparameter

Anhang B - Magnetische Kenngrößen

Symbol	Größe	SI	CGS-emu	Faktor ^{a)}
μ_0	Vakuumpermeabilität	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	1	
\mathbf{B}	magnetische Induktion	$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ $\text{T} = \text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	$\mathbf{B} = \mathbf{H}^{(ir)} + 4\pi \mathbf{M}$ G	10^{-4} T/G
\mathbf{H}	Magnetfeldstärke	$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	Oe	$10^3 / 4\pi (\text{A} \cdot \text{m}^{-1}) / \text{Oe}$
\mathbf{B}	„angelegtes Magnetfeld“	$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ $\text{T} = \text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	G	10^{-4} T/G
\mathbf{M}	Magnetisierung	$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	G	$10^3 (\text{A} \cdot \text{m}^{-1}) / \text{G}$
\mathbf{M}_m	molare Magnetisierung	$\mathbf{M}_m = \mathbf{M} \cdot m^{b)} \cdot \text{M}^{-1 c)}$ $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\mathbf{M}_m = \mathbf{M} \cdot m \cdot \text{M}^{-1}$ $\text{G} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^{-3} (\text{A} \cdot \text{m}^2) / (\text{G} \cdot \text{cm}^3)$
χ	magnetische Volumenssuszeptibilität	$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}$ 1	$\mathbf{M} = \chi^{(ir)} \cdot \mathbf{H}^{(ir)}$ 1	4π
χ_m	molare magnetische Suszeptibilität	$\chi_m = \chi \cdot m \cdot \text{M}^{-1}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\chi_m^{(ir)} = \chi^{(ir)} \cdot m \cdot \text{M}^{-1}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$4\pi / 10^6 \text{ m}^3 / \text{cm}^3$

^{a)} Faktor, mit dem die CGS-emu-Einheit multipliziert werden muss um die SI-Einheit zu erhalten

^{b)} m = Masse g

^{c)} M = Molmasse g/mol

Anhang C - ESR-Spektren

Um die reinen Spektren der zweikernigen Cu^{II}-Spezies ($[\{Cu(L^1)\}_2CN](BF_4)_3 \cdot 1.35H_2O$ bzw. $[\{Cu(L^2)\}_2CN](BF_4)_3$; siehe Kapitel 3, Abbildung 9 und 10) zu erhalten wurde folgendermaßen vorgegangen: Die gemessenen Spektren bei 6 K ($[\{Cu(L^1)\}_2CN](BF_4)_3 \cdot 1.35H_2O$) bzw. 5 K ($[\{Cu(L^2)\}_2CN](BF_4)_3$), welche den einkernigen Verunreinigungen zugeordnet werden können, wurden von dem jeweiligen Spektrum mit der besten Auflösung des Halbfeldsignals (37.5 K für $[\{Cu(L^1)\}_2CN](BF_4)_3 \cdot 1.35H_2O$ bzw. 29 K für $[\{Cu(L^2)\}_2CN](BF_4)_3$) abgezogen. Die resultierenden Spektren (Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2) wurden für die weitere Analyse verwendet

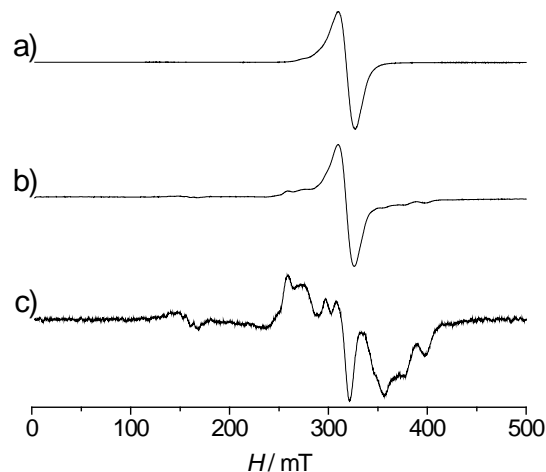


Abbildung 9.1: ESR-Spektren von $[\{Cu(L^1)\}_2CN](BF_4)_3 \cdot 1.35H_2O$ bei a) 6 K b) 37.5 K und c) das Spektrum nach Subtraktion des Signals a) von b).

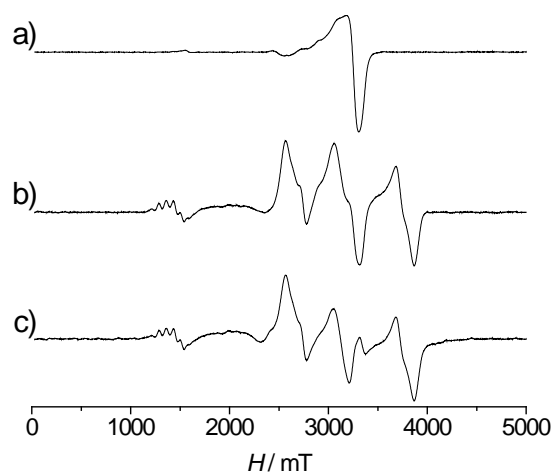


Abbildung 9.2: ESR-Spektren von $[\{Cu(L^2)\}_2CN](BF_4)_3$ bei a) 5 K b) 29 K und c) das Spektrum nach Subtraktion des Signals a) von b).

Anhang D - Kristallographische Daten

Bezeichnung	co_sh44	sh388	sh448a
Summenformel	C ₃₂ H ₄₇ Br ₃ CrN ₅ O ₁₀	C ₂₈ H ₃₃ F ₁₂ MnN ₅ O ₉ P ₂	C ₃₀ H ₃₇ Cl ₂ FeN ₅ O ₁₅
Molare Masse [g/mol]	953.48	928.47	834.4
Messtemperatur [K]	100(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triclinic	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	P -1	P 21/n	P -1
Zelldimensionen			
a [Å]	11.0287(12)	11.7097(12)	10.9461(17)
b [Å]	13.1033(14)	18.475(3)	14.828(2)
c [Å]	14.1948(15)	17.4990(17)	11.4979(18)
alpha [°]	101.466(2)	90	95.754(18)
beta [°]	111.056(2)	104.188(11)	106.633(18)
gamma [°]	91.993(2)	90	89.528(18)
Zellvolumen [Å ³]	1863.5(3)	3670.3(7)	1778.6(5)
Z	2	4	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.699	1.68	1.558
Absorptionskoeffizient [1/mm]	3.585	0.566	0.652
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	numerisch	keine
max. und min. Transmission	??	0.9417, 0.8177	--
F(000) [e]	966	1884	864
Kristallgröße [mm ³]	0.30 0.18x0.16	0.457x0.297x0.128	0.417x0.405x0.169
theta [°]	1.60 .. 32.22	2.11 .. 28.03	2.58 .. 30.39
Indexbereiche (h, k, l)	-15 ... 14, -19 ... 18, 0 ... 21	-15 ... 15, -24 ... 24, - 21 ... 23	-15 ... 15, -20 ... 20, - 16 ... 16
Beobachtete Reflexe	46507	35187	21110
Unabhängige Reflexe	12195	8614	9704
Reflexe mit I>2sigma(I)	??	5432	4902
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	92.5%	96.80%	90.20%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	12195 / 0 / 468	8614 / 2 / 574	9704 / 1 / 488
Goodness of fit	1.072	0.99	0.854
R-Werte (I>2sigma(I))	0.0562, 0.1552	0.066, 0.1739	0.0613, 0.1439
R-Werte (alle Daten)	0.0724, 0.1658	0.1001, 0.1911	0.1182, 0.161
Restelektronendichte [e/Å ³]	3.440, -2.148	1.557, -0.914	1.384, -0.416
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	STOE IPDS I	STOE IPDS I

Anhang

Bezeichnung	sh31	sh410	sh387
Summenformel	$C_{58}H_{66}Cl_2Fe_2N_{16}O_{20}$	$C_{30}H_{34}Cl_2FeN_6O_{14}$	$C_{23}H_{32}F_{12}N_4NiO_8P_2$
Molare Masse [g/mol]	1489.87	829.38	841.18
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Raumgruppe	P 21/n	P c 21 b	P 21/c
Zelldimensionen			
a [Å]	12.904(4)	9.0771(11)	11.1368(14)
b [Å]	13.924(3)	13.6159(12)	15.4443(15)
c [Å]	18.055(5)	27.763(3)	18.633(2)
alpha [°]	90	90	90
beta [°]	96.31(3)	90	76.400(14)
gamma [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	3224.7(15)	3431.3(6)	3115.1(6)
Z	2	4	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.534	1.605	1.794
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.621	0.674	0.851
Absorptionskorrektur	keine	numerisch	numerisch
max. und min. Transmission	--	0.9453, 0.8924	0.9212, 0.8222
F(000) [e]	1544	1712	1712
Kristallgröße [mm ³]	0.455x0.159x0.120	0.241x0.209x0.086	0.201x0.141x0.110
theta [°]	2.52 .. 30.33	2.1 .. 26.11	2.57 .. 30.45
Indexbereiche (h, k, l)	-18 ... 18, -19 ... 19, -25 ... 25	-11 ... -11, -16 ... 16, -34, ... 34	-15 ... 15, -21 ... 21, -26 ... 26
Beobachtete Reflexe	37724	26376	36666
Unabhängige Reflexe	9644	6726	9346
Reflexe mit I>2sigma(I)	3974	3684	4006
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	99.50%	99%	98.70%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	9644 / 0 / 447	6726 / 1 / 484	9346 / 4 / 473
Goodness of fit	0.723	0.661	0.786
R-Werte (I>2sigma(I))	0.0441, 0.0799	0.0380, 0.0518	0.0514, 0.1125
R-Werte (alle Daten)	0.1395, 0.0939	0.0856, 0.0589	0.1393, 0.1287
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.523, -0.368	0.438, -0.262	0.812, -0.647
Gerätetyp	STOE IPDS I	STOE IPDS I	STOE IPDS I

Bezeichnung	sh402	sh35	co_sh158_sq
Summenformel	C ₂₃ H ₂₈ N ₆ NiO ₁₂	C ₆₀ H ₆₈ F ₂₄ N ₁₂ Ni ₂ O ₁₅ P ₄	C ₂₈ H ₃₅ Cl ₂ N ₅ NiO ₁₆
Molare Masse [g/mol]	639.22	1894.56	827.22
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triclinic	triclinic	triclinic
Raumgruppe	P -1	P -1	P -1
Zelldimensionen			
a [Å]	9.0882(12)	12.1423(18)	10.7301(10)
b [Å]	12.7673(19)	18.639(3)	12.4888(12)
c [Å]	13.0343(17)	19.258(3)	14.1692(14)
alpha [°]	74.223(16)	109.229(15)	96.742(2)
beta [°]	87.444(16)	95.952(17)	90.420(2)
gamma [°]	84.492(17)	99.479(17)	107.063(2)
Zellvolumen [Å ³]	1448.4(3)	4000.2(10)	1800.9(3)
Z	2	2	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.466	1.573	1.526
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.74	0.674	0.765
Absorptionskorrektur	numerisch	keine	semi-empirisch
max. und min. Transmission	0.9297, 0.8304	--	??
F(000) [e]	664	1928	856
Kristallgröße [mm ³]	0.443x0.145x0.014	0.321x0.129x0.039	0.17x0.13x0.10
theta [°]	2.25 .. 28.18	2.61 .. 30.56	1.99 .. 26.73
Indexbereiche (h, k, l)	-11 ... 12, -16 ... 16, -17 ... 17	-17 ... 17, -26 ... 26, -27 ... 27	-13 ... 13, -15 ... 15, 0 ... 17
Beobachtete Reflexe	14254	48445	33812
Unabhängige Reflexe	6533	22162	7669
Reflexe mit I>2sigma(I)	3822	6152	??
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	91.90%	90.20%	100%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	6533 / 0 / 385	22162 / 0 / 1056	7669 / 21 / 429
Goodness of fit	1.114	1.114	1.114
R-Werte (I>2sigma(I))	0.0620, 0.1709	0.0663, 0.1243	0.0595, 0.1693
R-Werte (alle Daten)	0.0970, 0.1868	0.2151, 0.1726	0.0761, 0.1784
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.371, -0.690	0.709, -0.817	2.191, -0.643
Gerätetyp	STOE IPDS I	STOE IPDS I	Bruker AXS Smart 1000

Anhang

Bezeichnung	sh401	chb345	sh3absa_sq
Summenformel	$C_{28}H_{31}F_{12}N_5NiO_8P_2$	$C_{32}H_{38}F_{12}N_6NiO_6P_2$	$C_{24}H_{28}BCuF_4N_5O_6$
Molare Masse [g/mol]	914.23	951.33	632.86
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	orthorhombic	triclinic
Raumgruppe	P 21/n	P c 21 b	P -1
Zelldimensionen			
a [Å]	10.4632(10)	9.2105(9)	9.1823(18)
b [Å]	30.745(4)	13.5475(10)	11.544(2)
c [Å]	11.2314(12)	31.361(2)	14.416(3)
alpha [°]	90	90	93.71(3)
beta [°]	86.166(12)	90	95.65(3)
gamma [°]	90	90	109.51(3)
Zellvolumen [Å ³]	3605.0(7)	3913.2(5)	1425.6(5)
Z	4	4	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.684	1.615	1.474
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.744	0.686	0.839
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch
max. und min. Transmission	0.9291, 0.8271	0.8798, 0.7862	0.8566, 0.6674
F(000) [e]	1856	1944	650
Kristallgröße [mm ³]	0.363x0.201x0.099	0.383x0.334x0.188	0.74x0.48x0.19
theta [°]	2.25 .. 28.23	2.75 .. 30.46	1.9 .. 25.0
Indexbereiche (h, k, l)	-13 ... 13, -40 ... 40, -14 ... 14	-13 ... 13, -19 ... 16, -44 ... 35	-10 ... 10, -13 ... 13, 0 ... 16
Beobachtete Reflexe	33274	31016	10291
Unabhängige Reflexe	8674	9899	4752
Reflexe mit I>2sigma(I)	4170	7172	3205
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	97.70%	98.90%	94.2%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	8674 / 0 / 524	9899 / 1 / 540	4752 / 21 / 370
Goodness of fit	0.861	0.987	0.876
R-Werte (I>2sigma(I))	0.0755, 0.1929	0.0673, 0.1868	0.0420, 0.0935
R-Werte (alle Daten)	0.1379, 0.2236	0.0848, 0.2003	0.0657, 0.0978
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.245, -0.874	1.168, -1.030	0.398, -0.534
Gerätetyp	STOE IPDS I	STOE IPDS I	STOE IPDS I

Bezeichnung	co_sh37	co_sh28a_sq	co_sh43_sq
Summenformel	C ₃₀ H ₃₃ BCuF ₄ N ₆ O ₆	C ₄₇ H _{58.70} B ₃ Cu ₂ F ₁₂ N ₉ O _{13.35}	C ₅₇ H ₆₂ B ₃ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₁ O ₁₂
Molare Masse [g/mol]	723.97	1350.84	1480.69
Messtemperatur [K]	100(2)	100(2)	100(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1
Zelldimensionen			
a [Å]	15.0345(16)	10.927(1)	10.7803(12)
b [Å]	9.9685(11)	32.212(4)	11.4326(13)
c [Å]	20.304(2)	17.670(2)	15.2066(17)
alpha [°]	90	90	78.649(2)
beta [°]	98.743(2)	91.066(2)	70.449(2)
gamma [°]	90	90	71.260(2)
Zellvolumen [Å ³]	3007.6(6)	6218(1)	1664.1(3)
Z	4	4	1
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.599	1.443	1.478
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.807	0.784	0.739
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	semi-empirisch	semi-empirisch
max. und min. Transmission	0.7464, 0.6899	0.7452, 0.6455	0.7456, 0.6901
F(000) [e]	1492	2766	758
Kristallgröße [mm ³]	0.20× 0.20× 0.15	0.11× 0.09× 0.06	0.10× 0.07× 0.04
theta [°]	1.8 .. 32.3	2.0 .. 25.2	1.9 .. 26.4
Indexbereiche (h, k, l)	-21 ... 21, 0 ... 14, 0 ... 30	-13 ... 13, 0 ... 38, 0 ... 21	-12 ... 13, -13 ... 14, 0 ... 18
Beobachtete Reflexe	75769	51029	30953
Unabhängige Reflexe	10173	5548	6804
Reflexe mit I>2sigma(I)	8416	3834	5034
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	99.9%	99.4%	99.8%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	10173 / 21 / 438	5548 / 81 / 400	6804 / 59 / 467
Goodness of fit	1.091	1.169	1.091
R-Werte (I>2sigma(I))	0.0455, 0.1219	0.0670, 0.1929	0.0571, 0.1625
R-Werte (alle Daten)	0.0599, 0.1345	0.1026, 0.2109	0.0833, 0.1778
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.183, -0.620	1.488, -0.754	1.447, -0.766
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000

Anhang

Bezeichnung	co_sh46_sq	sh6a	sh415
Summenformel	C ₅₉ H ₆₆ B ₃ F ₁₂ N ₁₁ Ni ₂ O ₁₂	C ₄₁ H ₄₈ BCuF ₄ FeN ₁₀ O ₁₁	C ₄₆ H ₄₉ CuF ₆ FeN ₁₁ O ₁₀ P
Molare Masse [g/mol]	1499.08	1063.09	1180.32
Messtemperatur [K]	100(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombic	monoclinic	triclinic
Raumgruppe	C c c 2	P 21/c	P -1
Zelldimensionen			
a [Å]	11.079(6)	14.547(3)	13.1780(15)
b [Å]	34.385(18)	8.7751(18)	14.2581(18)
c [Å]	35.122(18)	36.276(7)	14.809(2)
alpha [°]	90	90	70.362(15)
beta [°]	90	98.29(3)	75.446(14)
gamma [°]	90	90	73.149(14)
Zellvolumen [Å ³]	13379(13)	4582.3(16)	2471.4(5)
Z	8	4	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.488	1.541	1.586
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.664	0.867	0.849
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	keine	numerisch
max. und min. Transmission	0.7464, 0.6725	--	0.8323, 0.9409
F(000) [e]	6176	2192	1212
Kristallgröße [mm ³]	0.26× 0.16× 0.11	0.197×0.088×0.055	0.252×0.202×0.074
theta [°]	1.2 .. 26.4	1.94 .. 24.24	2.39 .. 28.19
Indexbereiche (h, k, l)	0 ... 13, 0 ... 42, -43 ... 43	-16 ... 16, -9 ... 10, -41 ... 41	-17 ... 17, -18 ... 18, - 19 ... 19
Beobachtete Reflexe	124490	28591	24473
Unabhängige Reflexe	13689 [0.0723]	7320	11209
Reflexe mit I>2sigma(I)	10835	3065	5498
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	98.9%	99%	92.10%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	13689 / 51 / 904	7320 / 2 / 628	11209 / 0 / 694
Goodness of fit	1.058	0.706	0.806
R-Werte (I>2sigma(I))	0.0458, 0.1105	0.0499, 0.0972	0.053, 0.1134
R-Werte (alle Daten)	0.0723, 0.1239	0.1324, 0.1127	0.1133, 0.1323
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.789, -0.578	0.97, -0.360	1.1, -0.602
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	STOE IPDS I	STOE IPDS I

Bezeichnung	sh7	sh28	sh34
Summenformel	C ₄₉ H ₄₆ CuF ₆ FeN ₁₄ O ₇ P	C _{41.33} H ₃₄ Cu _{0.67} Fe _{1.33} N ₁ 2.67O _{6.67}	C ₇₇ H ₈₆ F ₁₈ FeN ₁₆ Ni ₂ O ₁₈ P ₃
Molare Masse [g/mol]	1207.36	931.64	2131.8
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triclinic	triclinic	triclinic
Raumgruppe	P -1	P -1	P -1
Zelldimensionen			
a [Å]	11.9937(19)	14.0723(17)	14.874(2)
b [Å]	15.051(2)	15.553(2)	15.085(2)
c [Å]	15.248(2)	16.878(2)	20.662(3)
alpha [°]	88.676(17)	110.874(16)	94.991(16)
beta [°]	85.715(18)	100.658(15)	92.929(16)
gamma [°]	80.332(18)	99.645(16)	97.710(16)
Zellvolumen [Å ³]	2705.6(7)	3280.6(8)	4567.5(10)
Z	2	3	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.482	1.415	1.55
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.775	0.829	0.728
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	keine
max. und min. Transmission	0.8526, 0.9466	0.8867, 0.9495	--
F(000) [e]	1236	1434	2186
Kristallgröße [mm ³]	0.408x0.151x0.066	0.197x0.134x0.081	0.3x0.177x0.150
theta [°]	1.91 .. 25.87	2.15 .. 28.18	2.51 .. 30.52
Indexbereiche (h, k, l)	-14 ... 14, -17 ... 18, - 18 ... 18	-17 ... 17, -20 ... 20, - 22 ... 22	-20 ... 21, -21 ... 21, - 29 ... 29
Beobachtete Reflexe	21097	32173	55199
Unabhängige Reflexe	9703	14738	25294
Reflexe mit I>2sigma(I)	3590	6158	12237
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	92.50%	91.40%	90.60%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	9703 / 0 / 716	14738 / 0 / 861	25294 / 0 / 1234
Goodness of fit	0.838	0.768	0.776
R-Werte (I>2sigma(I))	0.081, 0.1685	0.0549, 0.1184	0.0465, 0.0999
R-Werte (alle Daten)	0.1984, 0.2051	0.1462, 0.1411	0.1059, 0.114
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.237, -0.849	1.087, -0.845	0.973, -0.492
Gerätetyp	STOE IPDS I	STOE IPDS I	STOE IPDS I

Anhang

Bezeichnung	shm32_na	shmw32
Summenformel	C _{11.20} H _{8.80} Fe _{0.80} N _{10.40} N a _{0.80} O _{1.60}	C36 H28 Fe N12 O2 P
Molare Masse [g/mol]	377.76	747.52
Messtemperatur [K]	200(2)	200(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	orthorhombic
Raumgruppe	P 21/c	P 21 n b
Zelldimensionen		
a [Å]	9.7723(12)	9.6862(13)
b [Å]	25.839(3)	15.2260(15)
c [Å]	8.5160(11)	24.060(3)
alpha [°]	90.00	90.00
beta [°]	67.703(14)	90.00
gamma [°]	90.00	90.00
Zellvolumen [Å ³]	1989.6(4)	3548.4(7)
Z	5	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.576	1.399
Absorptionskoeffizient [1/mm]	0.823	0.522
Absorptionskorrektur	keine	keine
max. und min. Transmission	--	--
F(000) [e]	956	1540
Kristallgröße [mm ³]	0.394x0.325x0.320	0.355x0.300x0.223
theta [°]	2.70 .. 30.37	2.63 .. 30.51
Indexbereiche (h, k, l)	-13... 13, -36 ... 36, - 12 ... 12	-13 ... 13, -21 ... 21, - 33 ... 34
Beobachtete Reflexe	20988	42487
Unabhängige Reflexe	5796	10711
Reflexe mit I>2sigma(I)	4254	5817
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	96.70%	99.10%
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ²	Full-matrix least- squares on F ²
Daten/Beschränkungen/Parameter	5796 / 0 / 281	10711 / 1 / 469
Goodness of fit	0.981	0.772
R-Werte (I>2sigma(I))	0.0377, 0.0880	0.0369, 0.0704
R-Werte (alle Daten)	0.0555, 0.0928	0.0885, 0.0840
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.406, -0.422	0.447, -0.810
Gerätetyp	STOE IPDS I	STOE IPDS I