

**Molekularer Magnetismus von homo- und hetero-
oligonuklearen phenolatverbrückten
3d-4f-Verbindungen**

INAUGURAL-DISSERTATION

Zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

2015

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Michael Großhauser

aus Heilbronn

INAUGURAL-DISSERTATION

Zur

Erlangung der Doktorwürde

der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

2015

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Michael Großhauser

aus Heilbronn

Tag der mündlichen Prüfung: 17.07.2015

**Molekularer Magnetismus von homo- und hetero-
oligonuklearen phenolatverbrückten
3d-4f-Verbindungen**

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba

Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Für meine Familie

Roads? Where we're going we don't need roads.

Dr. Emmett Brown (Back to the future)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2011 bis Juli 2015 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.

Danksagung

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

In erster Linie danke ich Prof. Dr. Peter Comba, der mir die Themenstellung erst ermöglichte. Auch die stete Bereitschaft für fachliche und menschliche Fragestellungen war eine wichtige Grundlage für die Vollendung dieser Arbeit. Die gewährten Freiräume in der Ausführung der Themen ermöglichten kreative Ansätze und Lösungen. Zudem danke ich ihm für die außergewöhnlich gute Arbeitsatmosphäre.

I want to thank Prof. Mark Riley for the great Australian hospitality, the warm welcome in Brisbane and the help and discussions with the MCD spectroscopy.

Zudem danke ich Prof. Rüdiger Klingeler für die Möglichkeit *high-field*-ESR-Spektren zu messen und zusammen mit Dr. Changhyun Koo und Jaena Park zu interpretieren.

Prof. Dr. Markus Enders danke ich für die Einblicke in die paramagnetische NMR-Spektroskopie und Markus Hiller für die vielen Nachmittage der Messung.

Marlies von Schoenebeck-Schilli und Karin Stelzer danke ich für die Hilfe bei den vielen Verwaltungsangelegenheiten und die netten Gespräche.

Dr. Marion Kerscher danke ich für das stets offene Ohr, die Hilfe bei vielen Problemen und die lustigen Unterhaltungen.

Dr. Bodo Martin danke ich für die Hilfe bei den vielen Fragen bezüglich Computerproblemen und die netten Kaffeediskussionen.

Prof. Dr. Hubert Wadepohl für die vielen Problembesprechungen und die Strukturlösungen.

Dennis Müller Danke ich von ganzem Herzen für die tiefe Freundschaft, den täglichen Austausch über „unser“ Thema, die Hilfsbereitschaft, und die schöne Zeit auch abseits des Laboralltags.

Im besonderen Maik Jakob gebührt großer Dank für das offene Ohr bei den täglichen Problemen im Labor und auch außerhalb. Danke auch für schnelle Versorgung mit benötigten Chemikalien, der Hilfe an den Messgeräten und die Freundschaft.

Ich danke zudem Anna-Maria Rensland für die vielen unzähligen Aufheiterungen in den Kaffeepausen, der gegenseitigen Versorgung mit den unterschiedlichen Unitäten und der Freundschaft auch außerhalb der Labors.

Ich danke Prof Annie Powell und Prof. Frank Meyer dafür, mir die ac-SQUID-Messungen in ihren Arbeitsgruppen zu ermöglichen und Dr. Valeriu Mereacre und Dr. Serhiy Demeshko für deren Durchführungen.

Einen besonderen Dank möchte ich Bianca Pokrandt widmen. Die Betreuung im Forschungspraktikum war wissenschaftlich begeisternd und mit einer angenehmen Laboratmosphäre begleitet. Die Labornachbarschaft während der Masterarbeit war schön und es war mir eine Freude sie dem Themengebiet näherzubringen.

Das Lesen dieser Arbeit wäre ohne die Korrekturen von Dennis und Bianca unmöglich gewesen. Ich kann meinen Dank nicht in Worte fassen!

Ich danke Rudi Eitel und Andreas Reiser für die Hilfe am SQUID und die vielen Gespräche.

Ich danke Simone Bosch, Kathrin Benzing, Nina Mehrkens, Katharina Rübenacker, Annika Eisenschmidt, Arkadius Waleska, Johannes Straub, Markus Rössler, Michael Westphal, Henning Rudolph und allen aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Comba für die Besprechungen von Problemstellungen und der guten Zeit bei allen Veranstaltungen in und um INF 503. Dies gilt auch für Yasaman Riahi, Philipp Butzug, Julian Anton, Tanju Eligüzel, Marc Herrmann, Dominik Scheid, Thomas Zessin und alle Mitglieder der Arbeitsgruppe Linti. Generell danke ich allen für die außergewöhnlich einzigartige Arbeitsatmosphäre.

Stefan Helmle danke ich im speziellen für die Heranführung an das Themengebiet des molekularen Magnetismus, Sascha Hausberg für die vielen interessanten Unterhaltungen und Kinobesuche und beiden für die freundschaftliche Aufnahme.

Ich danke den Forschungspraktikanten Markus Bender, Marcel Schädler und Vanessa Müller für ihren großen Einsatz.

Ich danke den Damen der Elementaranalyse, der OCI-Masse, den Feinmechanikern, der Chemikalienausgabe, den Schlossern, den Elektrikern, dem Putzpersonal und allen sonstigen Institutionen, ohne die der universitäre Ablauf unmöglich wäre.

Zuletzt danke ich meiner ganzen Familie und all meinen Freunden für die Unterstützung in den letzten Jahren und das Ertragen des konstanten Genörgels. Der größte Dank gilt meiner Frau, die mich seit Jahren unterstützt, die mich nie fallen lässt und mit der mich die größte Freundschaft und Liebe verbindet. Danke für die vielen schweren und langen Monate voller Entbehrungen. Ich liebe dich. Meinem Sohn Lukas danke ich dafür, dass er mir an jedem noch so trüben Tag ein Lachen auf das Gesicht zaubern kann. Beide gaben mir stets die Kraft und den Grund zur Vollendung dieser Arbeit.

Ich danke natürlich allen für die der Platz nicht mehr gereicht hat oder die ich vergessen habe. Danke!

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XIX
Ligandenverzeichnis	XXIII
Verbindungsverzeichnis	XXV
Kurzfassung	XXVII
Abstract	31
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Grundlagen des molekularen Magnetismus	5
2.1. Einheitensystem	5
2.2. Paramagnetismus	6
2.3. Molekularer Magnetismus	10
2.4. Einzelmolekülmagnetismus	15
2.5. Magnetismus der Seltenen Erden	19
3. Dinukleare Verbindungen	21
3.1. Theorie	21
3.2. Homodinukleare 4f-Verbindungen	23
3.2.1. Kenntnisstand	23
3.2.2. Synthese und strukturelle Eigenschaften	24
3.2.3. Magnetische Eigenschaften	31
3.2.4. High-field-ESR-Spektroskopie	34
3.2.5. Molekularer magnetischer Zirkulardichroismus (MCD)	37
3.2.6. Schlussfolgerung	47
3.3. Heterodinukleare 3d-4f-Verbindungen	50
3.3.1. Kenntnisstand	50
3.3.2. Ligandensynthese	50
3.3.3. Dinukleares Ni(II)-Dy(III) System	52

3.3.3.1. Synthese und strukturelle Eigenschaften	52
3.3.3.2. Magnetische Eigenschaften	55
3.3.4. Dinukleare Co(II)-Ln(III) Systeme	58
3.3.4.1. Synthese und strukturelle Eigenschaften	58
3.3.4.2. Magnetische Eigenschaften	59
3.3.5. Schlussfolgerung	61
4. Trinukleare Verbindungen.....	63
4.1. Theorie.....	63
4.2. Homotrinukleare 4f-Verbindungen	65
4.2.1. Kenntnisstand.....	65
4.2.2. Synthese und strukturelle Eigenschaften.....	66
4.2.3. Magnetische Eigenschaften.....	71
4.2.4. Schlussfolgerung	75
4.3. Heterotrinukleare 3d-4f-Verbindungen.....	77
4.3.1. Komplexe der Verbindungsklasse Ni(II) ₂ Ln(III).....	77
4.3.1.1. Kenntnisstand	77
4.3.1.2. Ligandensynthese	77
4.3.1.3. Synthese und strukturelle Eigenschaften von Ni(II) ₂ Ln(III)	78
4.3.1.4. Magnetische Eigenschaften von Ni(II) ₂ Ln(III)	88
4.3.1.5. Paramagnetische NMR Spektroskopie	94
4.3.2. Komplexe der Verbindungsklasse Co(III) ₂ Ln(III).....	100
4.3.2.1. Kenntnisstand	100
4.3.2.2. Synthese und Eigenschaften von Co(III) ₂ Ln(III)	100
4.3.2.3. Homotrinukleare Co(II/III)-Verbindungen	105
4.3.2.4. Spektroskopische Daten	110
4.3.2.5. Magnetische Eigenschaften von Co(III) ₂ Ln(III) und Co(II/III)	111

4.3.3. Schlussfolgerung	116
5. Zusammenfassung und Ausblick	117
6. Experimenteller Teil	123
6.1. Materialien und Methoden	123
6.1.1. Chemikalien	123
6.1.2. Magnetische Messungen	123
6.1.3. UV-Vis-NIR-Messungen	124
6.1.4. ICP-Emissionsspektroskopie	124
6.1.5. Elementaranalysen	124
6.1.6. Röntgenstrukturanalysen	124
6.1.7. Magnetischer Zirkulardichroismus (MCD)	125
6.1.8. <i>High-Field</i> -ESR-Spektroskopie	125
6.1.9. Paramagnetische NMR Spektroskopie	125
6.2. Synthesen	127
6.2.1. Ligandensynthesen	127
6.2.1.1. Synthese von 2,6-Bis[(bis(2-pyridylmethyl)amino)methyl]-4-methylphenol (HBpmb) ^[47, 48]	127
6.2.1.2. Synthese von 1,4,7-Tritosyl-1,4,7-triazacyclononan ^[185]	128
6.2.1.3. Synthese von 1,4,7-Triazacyclononantrihydrochlorid ^[185]	128
6.2.1.4. Synthese von 1,4,7-Triazacyclononan ^[185]	129
6.2.1.5. Synthese von 6,6',6''-((1,4,7-Triazacyclonan-1,4,7-triyl)tris(methylen))tris(2-methoxy-4-methylphenol) (H ₃ L ^{tacn})	130
6.2.1.6. Synthese von 6,6',6''',6''''-((1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10tetrayl)-tetrakis-(methylen))-tetrakis(2-methoxy-4-methylphenol) (H ₄ L ^{cyclen})	131
6.2.2. Komplexsynthesen	132
6.2.2.1. Synthese der homodinuklearen 4f-Komplexe mit Ligand HBpmb	132

6.2.2.2. Synthese der heterodinuklearen 3d-4f-Komplexe mit Ligand H_4L^{cyclen}	134
6.2.2.3. Synthese der homotrinnuklearen 4f-Komplexe mit Ligand H_4L^{cyclen}	135
6.2.2.4. Synthese der heterotrinnuklearen $Ni(II)_2Ln(III)$ -Komplexe mit Ligand H_3L^{tacn}	136
6.2.2.5. Synthese der heterotrinnuklearen $Co(III)_2Ln(III)$ -Komplexe mit Ligand H_3L^{tacn}	141
6.2.2.6. Synthese der homonuklearen $Co(III)$ -Komplexe mit Ligand H_3L^{tacn}	142
7. Literaturverzeichnis	143
8. Anhang	151
8.1. Anhang A: Kristallographische Daten	151
8.2. Anhang B: Magnetische Kenngrößen und Konstanten	161
8.2.1. Magnetische Kenngrößen: Umrechnung von Energieeinheiten	161
8.2.2. Konstanten	161
8.2.3. Übersicht der magnetischen Eigenschaften	162
8.3. Anhang C: MCD	164
8.4. Anhang D: NMR-Spektren	176
8.4.1. 6,6',6''-((1,4,7-Triazacyclonan-1,4,7-triyl)tris(methylen)) tris(2-methoxy-4-methylphenol) (H_3L^{tacn})	176
8.4.2. 6,6',6'',6'''((1,4,7,10-Tetraazacyclododecane- 1,4,7,10tetrayl)tetrakis(methylene))tetrakis(2-methoxy-4-methylphenol) (H_4L^{cyclen})	177
8.5. Anhang E: Magnetische Messungen	178
8.5.1. Homodinukleare 4f-Verbindungen $Ln(III)_2$	178
8.5.2. Heterotrinnukleare 3d-4f-Verbindungen $Ni(II)_2Ln(III)$	180

Abkürzungsverzeichnis

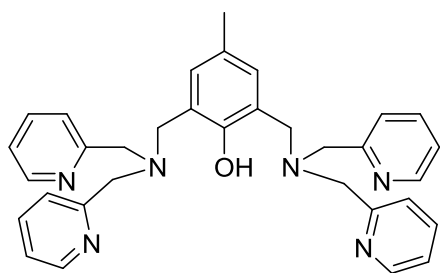
ac	Wechselstrom (<i>alternating current</i>)
AOM	<i>angular overlap model</i>
äq	äquatorial
eq	(Mol-)Äquivalente
ax	axial
B	magnetische Flussdichte
ber.	berechnet
B_s	Brillouin-Funktion
C	Curie-Konstante
cgs	Zentimeter Gramm Sekunde (<i>centimetre gram second</i>)
D	axialer Nullfeldaufspaltungsparameter
D	Tensor der Nullfeldaufspaltung
dc	Gleichstrom (<i>direct current</i>)
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
dest.	destilliert
E	Energie
E	rhombischer Nullfeldaufspaltungs-Parameter
$E(S)$	Eigenwerte von S
E_n	Energieniveaus
ESI	Elektronenspray-Ionisation (<i>electrospray ionization</i>)
ESR	Elektronenspinresonanz
<i>emu</i>	elektromagnetische Einheit (<i>electro magnetic unit</i>)
<i>esu</i>	elektrostatische Einheit (<i>electrostatic unit</i>)
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
exp.	experimentell
g	Landé-Faktor
h	Stunde (<i>hour</i>)
H	externes magnetisches Feld
H	Hamiltonian-Operator
Hpiv	Pivalinsäure

Abkürzungsverzeichnis

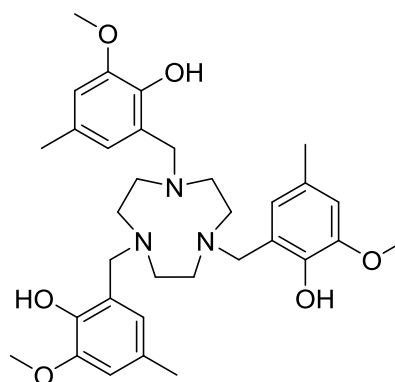
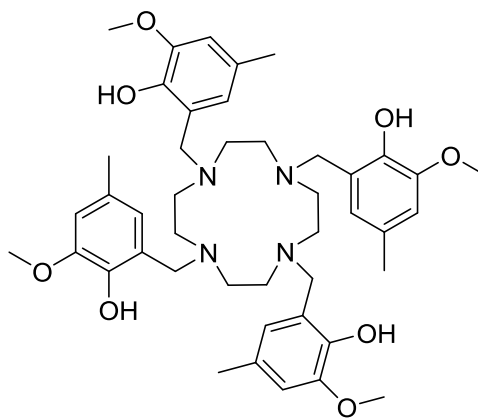
HR	hochaufgelöst (<i>high resolution</i>)
hs	<i>high-spin</i>
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
k_B	Boltzmann-Konstante
konz.	konzentriert
L	Bahndrehimpulsquantenzahl
LM	Lösungsmittel
ls	<i>low-spin</i>
M	Magnetisierung
M	Molar
m/z	Masse zu Ladungs-Verhältnis
M^+	Molekülpeak
MCD	Magnetischer Cirkulardichroismus (<i>magnetic circular dichroism</i>)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeO	Methoxy
MeOH	Methanol
Min	Minute
ml	Milliliter
M_s	magnetische Quantenzahl zugehörig zu S
MS	Massenspektrometrie
M_W	molare Masse
N_A	Avogadro-Konstante
NIR	Nahes Infrarot
NMR	magnetische Kernresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
OAc ⁻	Acetat
Piv ⁻	Pivalat
ppm	Teile von einer Million (<i>parts per million</i>)
PTFE	Polytetrafluorethylen
Py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
S	Gesamtspin
\bar{S}	Spin-Operator
XX	

S	Spinquantenzahl
SI	Internationales Einheitensystem (<i>système international d'unités</i>)
SIM	Einzelionenmagnet (<i>single-ion magnet</i>)
SMM	Einzelmolekülmagnet (<i>single-molecule magnet</i>)
SQUID	supraleitende Quanteninterferenzeinheit (<i>superconducting quantum interference device</i>)
T	Temperatur
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
U	Energiebarriere für die Spinumkehr bei Einzelmolekülmagneten
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbar (<i>visible</i>)
ZFS	Nullfeldaufspaltung (<i>zero field splitting</i>)
δ	chemische Verschiebung
θ	Weiss-Konstante
μ_0	magnetische Feldkonstante
μ_B	Bohr'sches Magneton
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
μ_n	mikroskopische Magnetisierung
χ	magnetische Suszeptibilität
χ^d	diamagnetische Suszeptibilität
χ_{mol}	molare Suszeptibilität
χ^p	paramagnetische Suszeptibilität
χ'	<i>in-phase</i> Suszeptibilität
χ''	<i>out-of-phase</i> Suszeptibilität

Ligandenverzeichnis



HBpmb

H₃L^{tacn}H₄L^{cyclen}

Verbindungsverzeichnis

Co(II/III) ₃	[Co(II){Co(III)(L ^{tacn}) ₂ }]ClO ₄
Co(III) ₂ Dy(III)	[Dy(III){Co(III)(L ^{tacn}) ₂ (OH ₂) ₃](ClO ₄) ₂
Co(III) ₂ Gd(III)	[Gd(III){Co(III)(L ^{tacn}) ₂ (OH ₂) ₃](ClO ₄) ₂
Co(III) ₂ Y(III)	[Y(III){Co(III)(L ^{tacn}) ₂ (OH ₂) ₃](ClO ₄) ₂
Co(II)-Dy(III)	[Dy(III){Co(II)(H ₂ L ^{cyclen})}(piv) ₂ (OH ₂)]ClO ₄
Dy(III) ₂	[Dy(III) ₂ (Bpmb)(OAc) ₄]PF ₆
Dy(III) ₃	[Dy(III)(Dy(III)(HL ^{cyclen})) ₂ (OH ₂) ₂](ClO ₄) ₃
Er(III) ₂	[Er(III) ₂ (Bpmb)(OAc) ₄]PF ₆
Gd(III) ₂	[Gd(III) ₂ (Bpmb)(OAc) ₄]PF ₆
Gd(III) ₃	[Gd(III)(Gd(III)(HL ^{cyclen})) ₂ (OH ₂) ₂](ClO ₄) ₃
Ho(III) ₂	[Ho(III) ₂ (Bpmb)(OAc) ₄]PF ₆
HBpmb	2,6-Bis[(bis(2-pyridylmethyl)amino)methyl]-4-methylphenol
H ₃ L ^{tacn}	6,6',6''-((1,4,7-Triazacyclonon-1,4,7-triyl)tris(methylen)) tris(2-methoxy-4-methylphenol)
H ₄ L ^{cyclen}	6,6',6'',6'''-((1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10tetrayl)- tetrakis-(methylen))-tetrakis(2-methoxy-4-methylphenol)
Lu(III) ₂	[Lu(III) ₂ (Bpmb)(OAc) ₄]PF ₆
Nd(III) ₂	[Nd(III) ₂ (Bpmb)(OAc) ₄]PF ₆
Ni(II) ₂ Y(III)	[Y(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ }]ClO ₄
Ni(II) ₂ La(III)	[La(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ }]ClO ₄
Ni(II) ₂ Ce(III)	[Ce(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ }]ClO ₄
Ni(II) ₂ Nd(III)	[Nd(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ }]ClO ₄
Ni(II) ₂ Sm(III)	[Sm(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ (OH ₂)]ClO ₄
Ni(II) ₂ Eu(III)	[Eu(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ (OH ₂)]ClO ₄
Ni(II) ₂ Gd(III)	[Gd(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ }]ClO ₄
Ni(II) ₂ Tb(III)	[Tb(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ (OH ₂)]ClO ₄
Ni(II) ₂ Dy(III)	[Dy(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ }]ClO ₄
Ni(II) ₂ Ho(III)	[Ho(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ }]ClO ₄

Verbindungsverzeichnis

Ni(II) ₂ Er(III)	[Er(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ } ₂]ClO ₄
Ni(II) ₂ Tm(III)	[Tm(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ } ₂]ClO ₄
Ni(II) ₂ Lu(III)	[Lu(III){Ni(II)(L ^{tacn}) ₂ } ₂]ClO ₄
Ni(II)-Dy(III)	[Dy(III){Ni(II)(H ₂ L ^{cyclen})}(piv) ₂ (OH ₂) ₂]ClO ₄
Tb(III) ₂	[Tb(III) ₂ (Bpmb)(OAc) ₄]PF ₆
Tb(III) ₃	[Tb(III)(Tb(III)(HL ^{cyclen}) ₂ (OH ₂) ₂](ClO ₄) ₃
Y(III) ₂	[Y(III) ₂ (Bpmb)(OAc) ₄]PF ₆
Y(III) ₃	[Y(III)(Y(III)(HL ^{cyclen}) ₂ (OH ₂) ₂](ClO ₄) ₃

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese mehrkerniger Metallkomplexe in denen 4f-Elemente koordiniert sind. Hierzu wurden Liganden synthetisiert die, durch Ausnutzung der Oxophilie, gezielt 4f-Elemente koordinieren. Zudem wurden Liganden dargestellt, die zusätzlich präorganisierte Bindungstaschen für 3d-Elemente aufweisen.

Der erste Teil dieser Arbeit befasst sich mit homodinuklearen Verbindungen der dreiwertigen 4f-Elemente (Kapitel 3.2). Eine Serie der zweikernigen Ln(III)_2 ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$) konnte synthetisiert und charakterisiert werden. Mit Ausnahme des Nd(III) -Derivats wurden Kristalle erhalten und Strukturen gelöst, die unterschiedliche Koordinationszahlen an beiden Zentren aufzeigen. Die magnetischen Messungen sind in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Werten und zeigen einen antiferromagnetischen Kurvenverlauf auf. In den dynamischen ac-SQUID-Messungen zeigen sich für Dy(III)_2 ein schwaches SMM-Verhalten. Unter Verwendung von CASSCF(9,7)-Rechnungen konnten die magnetischen Daten eindeutig interpretiert werden. Anhand von MCD-Spektroskopie konnte das unterschiedliche Ligandenfeld beider Zentren nachgewiesen werden. Unter Verwendung von *high-field*-ESR-Spektroskopie wurde eine intramolekulare dipolare Wechselwirkung gefunden und quantifiziert.

Im zweiten Teil (Kapitel 3.3) wird die Synthese und Analyse heterodinuklearer Verbindungen besprochen. Es war möglich zwei Derivate Ni(II)-Dy(III) und Co(II)-Dy(III) zu synthetisieren und zu charakterisieren. Die magnetischen Messungen zeigen eine ferromagnetische Wechselwirkung für Ni(II)-Dy(III) und eine antiferromagnetische für Co(II)-Dy(III) . Ac-SQUID-Messungen zeigten ein SMM Verhalten für Ni(II)-Dy(III) und keines für Co(II)-Dy(III) . Durch Berechnung der Anisotropieachsen der Dy(III) -Zentren beider Moleküle wurde eine Ausrichtung der Achse in Ni(II)-Dy(III) entlang der Kernverbindungsachse und in Co(II)-Dy(III) senkrecht dazu gefunden. In Ni(II)-Dy(III) kann daher von einer additiven Wechselwirkung beider Einzelionenanisotropien ausgegangen werden. Als Ursache konnten die Co-Liganden an Dy(III) (Pivalat) ausgemacht werden, da diese, wie in den Kristallstrukturen beider Moleküle ersichtlich, unterschiedlich und entlang der Dy(III) -Anisotropieachse orientiert sind.

In Kapitel 4.2 wird die Synthese von homotrinuklearen Ln(III)_3 -Verbindungen ($\text{Ln(III)} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) beschrieben und auf ihre magnetischen Eigenschaften analysiert. In

den Kristallstrukturen ist eine gewinkelte symmetrische Anordnung der drei Zentren zu sehen. Zudem wurden für das zentrale und die äußeren Ionen unterschiedliche Koordinationszahlen gefunden. Die magnetischen Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten und folgen antiferromagnetischen Kurvenverläufen. In den ac-SQUID-Messungen ergab nur Dy(III)_3 Signale und diese sind nicht quantifizierbar. Durch eine diamagnetische Verdünnung von Dy(III)_3 in Y(III)_3 wurden bessere Signale erhalten, die allerdings auch nicht auswertbar waren. Dies veranschaulicht, dass durch die Entfernung der Ionen voneinander die Relaxation der Magnetisierung teilweise unterdrückt werden kann. Durch die Berechnung der Orientierung der Anisotropieachsen wurde deutlich, dass keine der lokalen Achsen der drei magnetischen Zentren in Dy(III)_3 gleichgerichtet sind. Für Gd(III)_3 wurde anhand der magnetischen Messungen eine sehr kleine Wechselwirkung zwischen den Zentren bestimmt.

Eine Serie von $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ Komplexen ($\text{Ln(III)} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) wurde synthetisiert und charakterisiert (Kapitel 4.3.1). Bei den Kristallstrukturen der Moleküle waren, außer bei $\text{Ni(II)}_2\text{Sm(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Eu(III)}$ und $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$, eine lineare Anordnung der drei Zentren und eine *pseudo*- C_3 -Achse entlang der Metallverbindungsachse feststellbar. In $\text{Ni(II)}_2\text{Sm(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Eu(III)}$ und $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$ sind zusätzlich Aqua-Liganden am Lanthanid koordiniert, wodurch eine gewinkelte Struktur erreicht wird. Die magnetischen Messungen zeigen wie erwartet einen antiferromagnetischen Kurvenverlauf. Die dreikernige $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ -Verbindungen, $\text{Ni(II)}_2\text{Y(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{La(III)}$ und $\text{Ni(II)}_2\text{Lu(III)}$, konnten als dinukleare Ni(II) -Verbindungen analysiert werden und ergaben elektronische Parameter für die Ni(II) -Ionen. Durch Subtraktion der Suszeptibilitäten dieser Verbindungen wurden schwache ferromagnetische Kurvenverläufe bei den Sm(III) -, Eu(III) -, Ho(III) -, Er(III) - und Dy(III) -Derivaten aufgezeigt. Paramagnetische NMR-Messungen von $\text{Ni(II)}_2\text{Dy(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Er(III)}$ und $\text{Ni(II)}_2\text{Y(III)}$ stimmen mit CASSCF-Rechnungen dahingehend überein, dass eine lineare Anordnung der Einzelionenanisotropien der drei Zentren vorliegt. Trotzdem wurde in den ac-SQUID-Messungen kein SMM-Verhalten detektiert. Die CASSCF-Rechnungen identifizierten das Ligandenfeld am Lanthanid als Ursache hierfür.

Abschließend (Kapitel 4.3.2) wird eine Serie von $\text{Co(III)}_2\text{Ln(III)}$ -Komplexen ($\text{Ln(III)} = \text{Y, Gd, Dy}$) vorgestellt. In der Kristallstruktur von $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ waren an das Gd(III) drei

zusätzliche Aqua-Liganden koordiniert. UV-Vis-NIR-Spektroskopie bestätigte die Oxidationsstufe von Kobalt als +3. Die magnetischen Messungen zeigten einen ferromagnetischen Kurvenverlauf. Der untypische Kurvenverlauf lässt auf ein mögliches Vorhandensein von Radikalen schließen. Die Verbindung $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$ wurde durch ac-SQUID-Messungen als SMM charakterisiert.

Abstract

The aim of this thesis is the synthesis of polynuclear metal complexes with transition metal and 4f-element centers. Therefore, ligands were designed and prepared, which include the utilization of the oxophilicity, in order to specifically coordinate 4f-elements and preorganized binding pockets for 3d-elements.

The first part of this thesis deals with compounds of trivalent homodinuclear 4f-elements (chapter 3.2). A series of dinuclear Ln(III)_2 ($\text{Ln(III)} = \text{Y, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu}$) was synthesized and characterized. With the exception of the derivative Nd(III) , crystal structures, showing different coordination numbers at both centers, were obtained. The magnetic measurements are in good agreement with the expected values and show an antiferromagnetic behavior, while the dynamic ac-SQUID measurements for Dy(III)_2 show a weak SMM behavior. Through CASSCF(9.7) calculation for this behavior was possible. MCD-spectroscopy detected different ligand fields for both Ln(III) -center, which revealed a wider influence on the specific centers. In the high-field EPR an intramolecular dipolar interaction in Gd(III)_2 was found and quantified, which allows an interpretation of the magnetic measurements.

The second part (chapter 3.3) focuses on two heterodinuclear complexes and the synthesis and analysis of heterodinuclear complexes. It was possible to synthesize and characterize two derivatives Ni(II)-Dy(III) and Co(II)-Dy(III) . Ac-SQUID measurements showed SMM behavior for Ni(II)-Dy(III) but none for Co(II)-Dy(III) . The calculated anisotropy axis of the Dy(III) centers of both molecules indicates an alignment of the axis along the metal-metal-axis in Ni(II)-Dy(III) , while Co(II)-Dy(III) aligns perpendicular to it. For Ni(II)-Dy(III) may therefore be assumed that an additive interaction of both anisotropies takes place. The co-ligands (Hpiv) could be identified to be the reason, as they take different positions at the Ln(III) -ions in the crystal structures of both molecules: In both cases the pivalates are coordinating along the anisotropy axis, in Ni(II)-Dy(III) one pivalate coordinates along the metal-metal-axis, whereas both do coordinate perpendicular to this axis in Co(II)-Dy(III) .

In section 4.2, a series of homotrimeric Ln(III)_3 complexes ($\text{Ln} = \text{Y, Gd, Tb, Dy}$) were synthesized and characterized. The crystal structures confirmed a bent arrangement of the three centers. In addition, different coordination numbers were found for the

central and the terminal ions. The magnetic measurements show a good agreement with the expected values and follow antiferromagnetic behavior. In the ac-SQUID measurements only Dy(III)_3 shows signals, and these are not quantifiable. A diamagnetic dilution of Dy(III)_3 in Y(III)_3 provided better signals but they were not evaluable. This, however, also illustrates that the relaxation of the magnetization can be suppressed to some extent because of the distance of the centers from one another. The calculation of the anisotropy axes revealed that the orientation of the local axes of the three magnetic centers were rectified in Dy(III)_3 . For Gd(III)_3 a very small interaction between the centers was determined.

A series of $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ complexes ($\text{Ln(III)} = \text{Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) was synthesized and characterized (section 4.3.1). The crystal structures of the molecules show a linear alignment of the three centers and a *pseudo*- C_3 -axis along the metal-metal axis, except for $\text{Ni(II)}_2\text{Sm(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Eu(III)}$ and $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$. In $\text{Ni(II)}_2\text{Sm(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Eu(III)}$ and $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$ aqua ligands were also coordinated to the lanthanide, resulting a bent structure. The magnetic measurements showed the expected behavior and antiferromagnetic interactions. The diamagnetic 4f-compounds $\text{Ni(II)}_2\text{Y(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{La(III)}$ and $\text{Ni(II)}_2\text{Lu(III)}$ were analyzed as dinuclear Ni(II) compounds and allowed to determine parameters for the Ni(II) ions. Subtracting the magnetic measurements of these compounds, weak ferromagnetic curves showed in some derivatives. Paramagnetic NMR measurements are consistent with CASSCF calculations and indicate that a linear arrangement of the anisotropy of the centers exists. Nevertheless, in the ac-SQUID measurements no SMM-behavior was detected. The CASSCF calculations identify the ligand field on the lanthanide centers as the reason for the lack of SMM behavior.

Finally, in section 4.3.2, a series of $\text{Co(III)}_2\text{Ln(III)}$ complexes ($\text{Ln(III)} = \text{Y, Gd, Dy}$) is presented. The crystal structure of the $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ complex shows three additional aqua ligands were coordinated on the Gd(III)-ion. UV-Vis spectroscopy confirmed the oxidation state 3+ for cobalt. The magnetic measurements showed a ferromagnetic curve. The atypical curve suggests a possible presence of free radicals. The compound $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$ was characterized through ac-SQUID measurements as SMM.

1. Einleitung und Zielsetzung

In der modernen digitalen Welt werden dem Menschen wenig Grenzen aufgezeigt. Sei es in der Verfügbarkeit aller Daten oder deren auf der Welt. Die existierenden Schranken der Physik der zugrundeliegenden Technik werden dabei oft kaschiert. So werden immer kleinere Nanoarchitekturen zum Aufbau von Schaltkreisen benötigt. Je mehr Daten in *Clouds* gespeichert werden, umso mehr Speicher muss weltweit zur Verfügung stehen. Genau in diese Prämisse greift das seit Anfang der 1990er Jahre bekannte Phänomen des Einzelmolekülmagnetismus ein.^[1]

Heutzutage werden einzelne Bits, eine „1“ oder eine „0“, als sogenannte „Cluster“-Bereiche auf Speichermedien geschrieben. Diese „Cluster“-Bereiche bestehen aus mehreren tausend Atomen, die Weiss'sche Bezirke genannt werden.^[2] Weiss'sche Bezirke bezeichnen beim Magnetismus mikroskopisch kleine gleichmagnetisierte Domänen in den Kristallen eines ferromagnetischen Stoffes. Aufgrund des Effekts des Einzelmolekülmagnetismus wäre es möglich ein einzelnes Molekül, welches üblicherweise aus ca. 100 Atomen besteht, mit einem Bit zu belegen. So könnten Speichermedien erzeugt werden, die dasselbe Volumen wie aktuelle besitzen, jedoch über die ca. 40.000-fache Speicherkapazität verfügen.^[3] Um eine Magnetisierung in einem Molekül zu speichern, darf allerdings die Blocktemperatur -die Temperatur, ab der eine Relaxation der Magnetisierung stattfindet- nicht überschritten werden. Für eine industrielle Anwendung müssten jedoch Blocktemperaturen im Bereich der Raumtemperatur erreicht werden, was bisher noch nicht möglich ist.

Die Einführung der Quantentheorie in den 1930er Jahre ermöglichte ein tieferes Verständnis des Magnetismus und rückte den Fokus vom makroskopisch beobachtbaren Effekt eines Magneten auf dessen mikroskopische Wechselwirkung und Zustände, was vor allem den Arbeiten von Van Vleck, Heisenberg und Dirac zu verdanken ist. Olivier Kahn wiederum richtete über 50 Jahre später das Thema neu aus, indem er den molekularen Magnetismus als „unverzichtbar multidisziplinär“ bezeichnete und die Veränderung der Magnetochemie hin zum molekularen Magnetismus begründete.^[4] In allen Bereichen der Chemie und der Physik wird heutzutage praktisch und theoretisch an einer Weiterentwicklung des Themas gearbeitet. Auch Versuche, Komplexe an Oberflächen von Materialien aufzubringen sind im Moment in der Entwicklung und zeigten bereits einige interessante

Eigenschaften, u.a. dass sich an Oberflächen die magnetischen Eigenschaften komplett ändern können.^[5] Der Bereich der „magnetischen Kühlschränke“ zeigt mit seinen Erfolgen, wie ein Weg in die industrielle Nutzung aussehen kann.^[6] In diesem Feld werden magnetokalorische Effekte eines Materials ausgenutzt, indem magnetische Moleküle sich in einem Magnetfeld erwärmen und beim Austritt daraus wieder abkühlen.

Die Metalle der Seltenen Erden sind in der modernen Technik unverzichtbar. Diese werden in Bauteilen von Mobiltelefonen und Fernsehern verarbeitet. Oft werden die Begriffe Metalle der Seltenen Erden, Lanthanide und Lanthanoide fälschlicherweise synonym verwendet. Als Lanthanide werden die Metalle mit den Ordnungszahlen 57 bis 71, Lanthan (La) bis Lutetium (Lu), bezeichnet. Wird Lanthan aus dieser Gruppe genommen, so werden die restlichen 14 Elemente als Lanthanoide bezeichnet und zusammen mit Scandium (Sc) und Yttrium (Y) ergeben sich 17 Elemente, welche als Seltene Erden referenziert werden. Im Bereich des molekularen Magnetismus finden die Metalle der Seltenen Erden in den letzten zehn Jahren deutlich mehr Beachtung als zuvor.^[7-9]

Das Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Einzelmolekülmagneten. Diese sollen unter Verwendung von Lanthaniden erzeugt und mit spektroskopischen Methoden, die bisher zur Charakterisierung dieser Verbindungen nur selten oder nicht verwendet wurden, untersucht werden.

In dieser Arbeit werden oligonukleare Komplex-Verbindungen mit Seltenen Erden hergestellt. Von großem Interesse waren homonukleare Komplexe der Seltenen Erden und mit Übergangsmetallen gekoppelte heteronukleare Systeme. Hierfür mussten geeignete Liganden geplant und synthetisiert werden, die sowohl eine Bindungstasche, gezielt für Übergangsmetallionen, und eine für Seltene Erdenmetallionen besitzen. Weiterführend wurden die Komplexe auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Eine Analyse des Ligandenfeldes von homonuklearen Verbindungen der Seltenen Erden wurde durchgeführt, um dessen Auswirkung auf die elektronischen und die daraus resultierenden magnetischen Eigenschaften zu bestimmen. Die magnetische Zirkulardichroismus-Spektroskopie (MCD, *magnetic circular dichroism*) als neue Methode im Bereich der molekularen Lanthanid-Verbindungen wurde etabliert. Durchgeführte Messungen wurden mit *ab initio* CASSCF-Rechnungen bestätigt. Die dynamische ac-SQUID Methode wurde für die

Bestimmung der Einzelmolekülmagneteigenschaften gewählt, bzw. die Methode sollte einen genaueren Einblick in die Relaxationsprozesse der Moleküle bieten. In Kombination mit MCD-, *high-field*-ESR- und paramagnetischer NMR-Spektroskopie ist eine Beschreibung der elektronischen Eigenschaften möglich und bildet somit die Grundlage für neue Lösungsansätze für die Vorhersage der SMM-Eigenschaften.

2. Grundlagen des molekularen Magnetismus

2.1. Einheitensystem

Das in der physikalischen Welt anerkannte SI-Einheitensystem (*Système International d'unités*) hat sich im Bereich des molekularen Magnetismus nie durchgesetzt. Hier wird das *cgs-emu*-Einheitensystem (*centimeters, grams, seconds*) als Standard verwendet.^[4] Diese Tatsache wurde damit begründet, dass lange bevor das SI-Einheitensystem eingeführt wurde, schon im interdisziplinären Bereich des molekularen Magnetismus geforscht wurde. Das *cgs*-Einheitensystem bildet somit einen Grundstock an Einheiten für viele Bereiche der Physik, da Zentimeter, Gramm und Sekunden überall identisch verwendet werden. Im Gegensatz dazu haben einige Untersysteme, wie z.B. das *cgs-esu*- (*electrostatic units*) und *cgs-emu*- (*electromagnetic units*) Einheitensystem, das *cgs*-System erweitert. Das *cgs-emu*-System wurde im Bereich des molekularen Magnetismus eingeführt, basierend auf der Definition eines magnetischen Momentes.^[10, 11]

Die grundlegenden Größen, die zur Auswertung der magnetisch gemessenen Daten benötigt werden, sind das angelegte Magnetfeld H und die sich dadurch verändernde magnetische Flussdichte B . Diese Änderung spiegelt sich in der Magnetisierung M wieder. Der Unterschied zwischen dem SI- (Gleichung 2) und dem *cgs-emu*-Einheitensystem (Gleichung 1) besteht in der magnetischen Vakuumpempeabilität μ_0 , welche im *cgs-emu*-System gleich eins ist.

$$B = H + 4\pi M \quad \text{Gleichung 1}$$

$$B = \mu_0 (H + M) \quad \text{Gleichung 2}$$

Eine Tabelle mit den wichtigsten magnetischen Kenngrößen und Konstanten in SI- und *cgs*-Einheiten ist in Anhang B zu finden.

Die Beziehung zwischen der molaren Magnetisierung M und dem äußeren magnetischen Feld H wird durch die molare magnetische Suszeptibilität χ_{mol} (Gleichung 3) dargestellt, welche die Dimension $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ hat.

$$\chi_{mol} = \partial M / \partial H \quad \text{Gleichung 3}$$

Die Umrechnung zwischen der Suszeptibilität im SI- und im *cgs-emu*-System erfolgt gemäß Gleichung 4.

$$\chi_{mol} (cgs) = 4\pi \cdot 10^{-6} \cdot \chi_{mol} (SI) \quad \text{Gleichung 4}$$

Der Faktor 10^{-6} resultiert aus der Umrechnung der beiden Einheitensysteme. Der Faktor 4π resultiert aus der Differenz von Gleichung 1 und Gleichung 2.

2.2. Paramagnetismus

Magnete liegen immer als Dipole vor. Diese Tatsache ist eine der grundlegenden Unterschiede zwischen dem Magnetismus und der Elektrizität. Einen Magnet zu teilen führt dazu, zwei Magnete zu erhalten, die jeweils auch Dipole sind. Im Gegensatz dazu, ist die Grundlage der Elektronik, dass positive und negative Ladungen getrennt werden können. Trotz dieser grundverschiedenen Annahmen, führt die Bewegung einer Ladung zur Ausbildung eines Dipols, womit beide Bereiche einen Verknüpfungspunkt haben.

Am einfachsten kann dieses Prinzip erklärt werden, indem ein Kreis mit dem Radius R angenommen wird, in welchem eine Ladung q mit der Geschwindigkeit v zirkuliert. Es wird ein magnetisches Moment μ senkrecht zur Ebene der bewegten Ladung erzeugt. Die Größe ergibt sich aus dem Produkt des Stroms I und der Fläche des Kreises A .

Für die Fläche A wird πR^2 angenommen. Der Kreisumfang wird mit $2\pi R$ in die Periodendauer T eingesetzt und es wird $T = 2\pi R/v$ erhalten. Der Strom ist gegeben, indem die Ladung durch die Periodendauer geteilt wird.

$$\mu = qvR/2 \quad \text{Gleichung 5}$$

Hieraus ergibt sich die direkte Proportionalität zwischen dem magnetischen Moment μ und dem Drehimpuls L der sich bewegenden Ladung. Der Drehimpuls ist über das Vektorprodukt des Positionsvektors \vec{R} der Ladung und des Impulses $m\vec{v}$ gegeben (Gleichung 6).

$$L = \vec{R} \times m\vec{v} = m\vec{v}\vec{R} \cdot \sin(\theta) \quad \text{Gleichung 6}$$

Wobei θ der Winkel der beiden Vektoren \vec{v} und \vec{R} ist. Da Radius R zum Impuls mv orthogonal steht ($\theta = 90^\circ$), resultiert hieraus $\sin(\theta) = 1$. Durch eine Umformung nach $\vec{v}\vec{R}$ und Einsetzen in Gleichung 5, wird das magnetische Moment μ (Gleichung 7) erhalten.

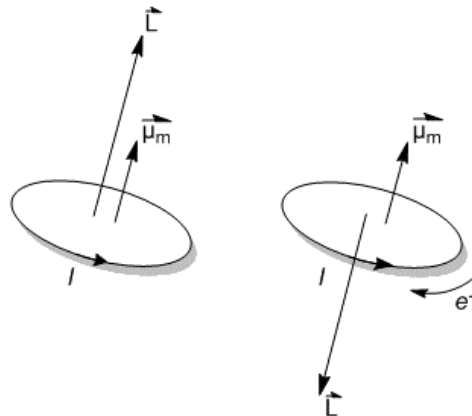


Abbildung 1: Beziehung zwischen Drehimpuls \vec{L} und magnetischem Moment $\vec{\mu}$ für Ströme von positiven (links) und negativen (rechts) Ladungen I .

$$\vec{\mu} = \frac{q\vec{L}}{2m} \quad \text{Gleichung 7}$$

Bei Betrachtung des Magnetismus sind durch Elektronen entstandene Ströme von Interesse, wobei $\vec{\mu}$ und \vec{L} in entgegengesetzte Richtung zeigen (Abbildung 1). Unter Verwendung der Masse eines Elektrons (m_e) und dessen Ladung ($-e$) kann das Moment für ein Elektron berechnet werden (Gleichung 8).

$$-\vec{\mu} = \frac{e\vec{L}}{2m_e} \quad \text{Gleichung 8}$$

Über diese Gleichung lässt sich das magnetische Moment für ein Atom mit einem Elektron und dem Drehimpuls L berechnen. Besitzt ein Atom mehrere Elektronen in nicht vollbesetzten Schalen, so bildet sich deren Gesamtdrehimpuls über: $L_{tot} = \sum_i L_i$. Da der orbitale Drehimpuls gequantelt ist, ergibt sich dieser als ganzzahliges Vielfaches des Plank'schen Wirkungsquantums \hbar : $L = \sqrt{l(l+1)} \cdot \hbar$; $L_z = l\hbar$. Über das Einsetzen dieser Definitionen in Gleichung 7, wird die fundamentale Einheit des Magnetismus, das Bohr'sche Magneton μ_B , erhalten. Das aus der gequantelten Schale resultierende magnetische Moment μ (Gleichung 9) ist selbst auch wieder gequantelt.

$$\vec{\mu}_l = -\frac{e\hbar}{2m_e} \cdot \sqrt{l(l+1)} = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar} \quad \text{Gleichung 9}$$

Der intrinsische Drehimpuls des Elektrons ist über $S = \hbar/2$, mit den Komponenten $S_z = m_S \hbar$ und $m_S = \pm 1/2$ verknüpft. Daraus folgt das intrinsische magnetische Moment μ_e gemäß Gleichung 10.

$$\mu_e = -g_J \mu_B \frac{S}{\hbar} \quad \text{Gleichung 10}$$

Der Landé-Faktor g_J ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Spin und Drehimpuls. Für Elektronen ist $g_J = 2.0023$. Er ist über Gleichung 11 definiert.

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{Gleichung 11}$$

Über Aufsummieren aller Orbital- und Spindrehimpulse von Atomen und Ionen kann deren magnetisches Moment in Einheiten von Bohr'schen Magnetonen pro Atom berechnet werden.

Bei der Berechnung eines Mols an magnetischen Momenten wird zuerst auf den $S = 1/2$ Fall eingegangen. Wird ein Magnetfeld B in z-Richtung angelegt, ergibt sich aus $\mu_z = -g_J \mu_B m_S$ mit $m_S = \pm 1/2$, unter Verwendung der Zeeman-Gleichung (Gleichung 12), die Energie U für jedes Moment.

$$E_{Zee} = -\mu \cdot B = -\left(-\frac{g_J \mu_B}{\hbar} S \cdot B\right) = g_J \mu_B m_S B \quad \text{Gleichung 12}$$

Die parallel ausgerichteten magnetischen Momente werden energetisch herabgesetzt und die antiparallelen erhöht. Die Differenz beider Energien ΔE_{Zee} ist in Gleichung 13 gegeben.

$$\Delta E_{Zee} = g_J \mu_B m_S B - (-g_J \mu_B m_S B) = 2g_J \mu_B m_S B = g_J \mu_B B \quad \text{Gleichung 13}$$

Für einen Spin $S > 1/2$ werden, durch die auftretende Zeeman-Aufspaltung, $2S+1$ verschiedene energetische Zustände erhalten. Die Energien können gemäß Gleichung 12 berechnet werden.

Die molare Magnetisierung M_{mol} (Gleichung 14) ergibt sich aus dem Produkt der Spins, welche entlang des Feldes liegen und dem magnetischen Moment jedes Spins.

$$M_{mol} = \mu_e (N_+ - N_-) \quad \text{Gleichung 14}$$

N_+ und N_- stellen die Anzahl an magnetischen Momenten entlang und entgegen des angelegten Feldes dar. Ihre Summe entspricht der Avogadro-Konstante N_A . N_+ und N_- sind über die Boltzmann Beziehung $N_-/N_+ = e^{-\Delta E_{Zee}/k_B T}$ verknüpft, welche in $N_+ =$

$N_+/(1 + e^{-\Delta E_{Zee}/k_B T})$ und $N_- = N_A \cdot e^{-\Delta E_{Zee}/k_B T}/(1 + e^{-\Delta E_{Zee}/k_B T})$ aufgeteilt werden kann. Bei der Reduzierung der Temperatur auf null, verschwindet der Exponentialteil, wodurch beide Werte N_+ und N_- ihre limitierenden Werte N_A und null ergeben. Die molare Magnetisierung erreicht dadurch ihren Sättigungsbetrag (M_{sat} , Gleichung 15).

$$M_{sat} = N_A g \mu_B S \quad \text{Gleichung 15}$$

Um die molare Magnetisierung abhängig vom Feld und der Temperatur zu bestimmen kann unter Verwendung von Gleichung 14 und Einsetzen von N_+ und N_- in Gleichung 15 die Gleichung 16 erhalten werden.

$$M_{mol}(B, T) = M_{sat} B_S \left(\frac{g \mu_B S B}{k_B T} \right) \quad \text{Gleichung 16}$$

Zu Darstellung der molaren Magnetisierung (Gleichung 16) wird oft die Brillouin Funktion $B_S(x)$ (Gleichung 17) verwendet.

$$B_S \left(\frac{g \mu_B S B}{k_B T} \right) = \left(\frac{2S+1}{2S} \right) \coth \left(\frac{(2S+1) g \mu_B S B}{k_B T} \right) - \frac{1}{2S} \coth \left(\frac{1 g \mu_B S B}{k_B T} \right) \quad \text{Gleichung 17}$$

In Abbildung 2 sind Auftragungen der Brillouin Funktion für verschiedene Spins S und Temperaturen T zu finden.

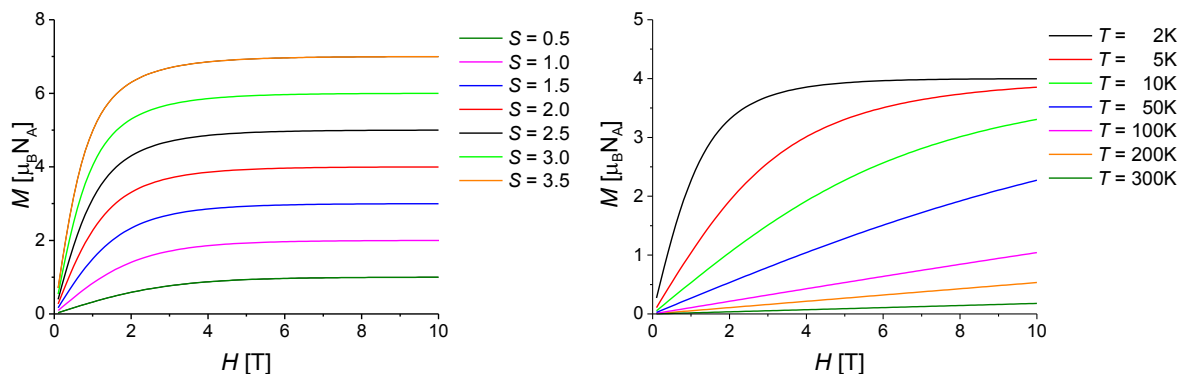


Abbildung 2: Auftragung der Brillouin Funktion für verschiedene S (links) mit $g = 2$ und $T = 2K$ und unterschiedliche T (rechts) mit $g = 2$ und $S = 1$.

Wird eine Probe in ein äußeres magnetisches Feld H versetzt, so erfährt diese eine molare Magnetisierung. In Gleichung 3 und Gleichung 18 wird der direkte Zusammenhang dieser beiden Größen, Suszeptibilität χ_{mol} , gezeigt.

$$M_{mol} = \chi_{mol} \cdot H \quad \text{Gleichung 18}$$

Diese Beziehung ist bei einem schwachen Magnetfeld gültig. Dann ist die magnetische Suszeptibilität unabhängig vom angelegten Magnetfeld. Die Summe aus den diamagnetischen χ_d und paramagnetischen χ_p Teilen bildet die absolute magnetische Suszeptibilität (Gleichung 19).

$$\chi_{mol} = \chi_p + \chi_d \quad \text{Gleichung 19}$$

Der Diamagnetismus ist temperaturunabhängig. Zudem ist der Beitrag der Magnetisierung und Suszeptibilität negativ, was auf das Fehlen ungepaarter Elektronen und der daraus resultierenden Aufhebung der Spins in den gepaarten Elektronen beruht. Daher muss eine diamagnetische Korrektur auf Messwerte angewendet werden. Diese kann entweder über die Pascal-Konstanten exakt bestimmt^[12] oder über Gleichung 20 berechnet werden. Bei großen Molekülen, wie z.B. Proteinen, bei denen das Verhältnis an paramagnetischen Zentren zum diamagnetischen Rest sehr klein ist, oder Molekülen, bei denen die Magnetisierung klein ist, wie z.B. Cu(II) oder Radikale, empfiehlt sich eine genaue Berechnung über die Pascal-Konstanten.

$$\chi_d = k \cdot M_W \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad \text{Gleichung 20}$$

Der Wert für k liegt zwischen 0.4 und 0.5. Es handelt sich um eine empirische Formel.

2.3. Molekularer Magnetismus

Schon vor Einführung der Quantenchemie war das Curie-Gesetz bekannt. Es erklärt das Verhalten eines Paramagneten im Festkörper und dessen Suszeptibilität.

$$\chi_{mol} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M_{mol}}{H} = M_{sat} \left(\frac{g_J \mu_B S B}{k_B T H} \right) = \frac{N_A g_J^2 \mu_B^2 S(S+1) B}{3 k_B T H} = \frac{C B}{T H} \quad \text{Gleichung 21}$$

$$C = \frac{N_A g_J^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 k_B} \quad \text{Gleichung 22}$$

In Gleichung 21 sind die *Curie*-Konstante C , sowie die drei Messparameter B , H und T enthalten. Die *Curie*-Konstante (Gleichung 22) besteht aus der Avogadro-Konstanten N_A , dem *Landé*-Faktor g , dem *Bohr'schen*-Magneton μ_B und der *Boltzmann*-Konstante k_B . Das Verhältnis B/H entspricht der magnetischen Permeabilität μ_0 . Da diese aber im *cgs-emu*-Einheitensystem einem Wert von ca. eins entspricht, wird die klassische Darstellung des *Curie*-Gesetzes (Gleichung 23) erhalten.^[13]

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} \cdot \mu_0 \approx \frac{C}{T} = \frac{N_A g_J^2 \mu_B^2}{3k_B T} S(S+1) \quad \text{Gleichung 23}$$

Bei einer Auftragung von $\chi_{mol}T$ gegen T kürzt sich T aus dem Nenner in Gleichung 23 heraus. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, führt dies dazu, dass nach dem *Curie*-Gesetz jedem Spin ein bestimmter $\chi_{mol}T$ -Wert zuzuordnen ist. ^[13]

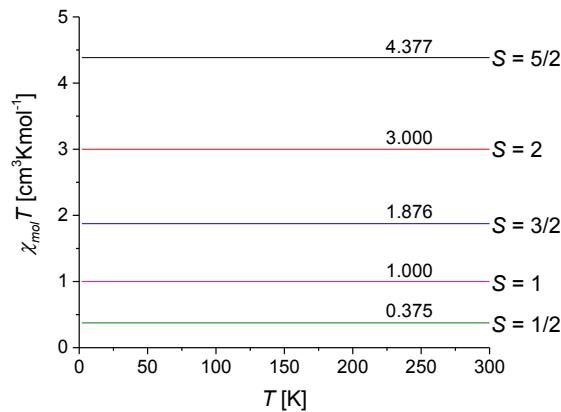


Abbildung 3: Auftragung von $\chi_{mol}T$ gegen T nach dem *Curie*-Gesetz.

Eine Erweiterung des *Curie*-Gesetzes bildet das *Curie-Weiss*-Gesetz. Dieses geht von nicht unabhängigen Spins im System aus. Hierfür nahm *Pierre Weiss* an, dass das Feld, welches auf ein magnetisches Zentrum wirkt aus zwei Termen besteht. Zum einen besteht es aus dem angelegten Feld und zum anderen aus einem Feld das proportional zur Magnetisierung der Probe ist (Gleichung 24).^[14]

$$B_{tot} = B + \lambda \cdot M \quad \text{Gleichung 24}$$

Die Proportionalität zwischen der Magnetisierung und dem molekularen Feld wird über λ dargestellt. B_{tot} wird daraufhin in dieselbe Herleitung eingesetzt, welche schon beim *Curie*-Gesetz angewendet wurde. Nach Einsetzen in Gleichung 16 wird Gleichung 25 erhalten.

$$M_{mol} = \frac{C}{T - \lambda C} B \quad \text{Gleichung 25}$$

Der Term λC wird durch θ , welches als *Curie-Weiss*-Temperatur definiert ist, ersetzt. Die Suszeptibilität kann wieder hergeleitet werden, indem analog zu Gleichung 21 vorgegangen wird.

$$\chi_{mol} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M_{mol}}{H} = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{C}{T - \theta} \approx \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Gleichung 26}$$

Mit Gleichung 26 steht auch die Definition der *Curie-Weiss-Gleichung*.^[14] Die *Curie-Weiss-Temperatur* stellt eine Konstante dar, welche die Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten in einer Probe angibt. Dies bedeutet für molekulare Systeme, dass es sich um intermolekulare Wechselwirkungen handelt. Ist der Wert für θ positiv, so liegen ferromagnetische Wechselwirkungen vor, ist er negativ, liegen antiferromagnetische Wechselwirkungen vor. In Abbildung 4 sind die $1/\chi_{mol}$ und $\chi_{mol}T$ gegen T Auftragnungen für jeweils negative und positive θ zu finden. Die *Curie-Weiss-Temperatur* θ wird in Kelvin angegeben.

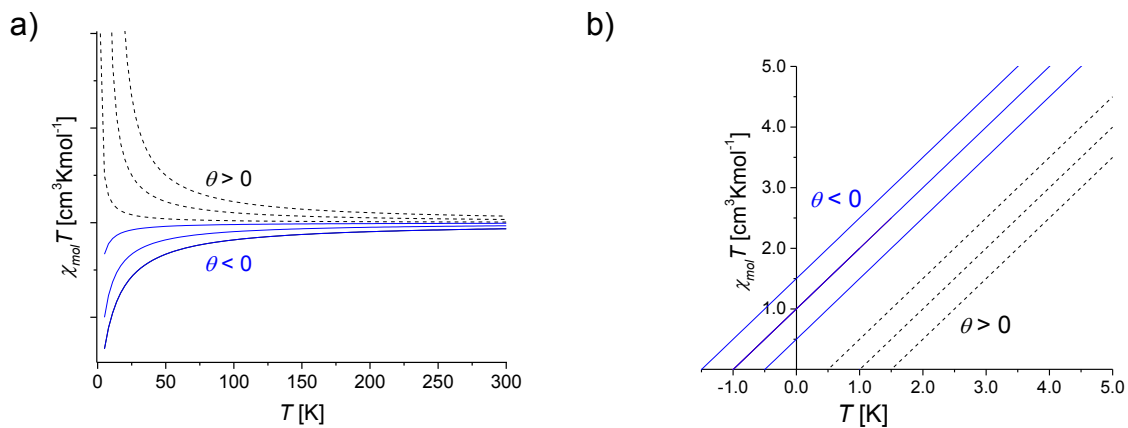


Abbildung 4: Auftragung von a) $\chi_{mol}T$ und b) $1/\chi_{mol}$ jeweils gegen T nach dem Curie-Weiss-Gesetz.

Einen anderen Ansatz verfolgte Van Vleck 1932. Dieser beruht auf der klassischen Physik, in der die Magnetisierung durch die Störung eines angelegten Magnetfeldes eine Energieänderung bewirkt (Gleichung 27).

$$M = - \frac{\partial E}{\partial H} \quad \text{Gleichung 27}$$

Ein Molekül mit verschiedenen Energiezuständen E_n ($n = 1, 2, \dots$) besitzt die mikroskopische Magnetisierung μ_n , bei welcher ebenfalls durch eine Störung durch ein externes Magnetfeld eine Energieänderung stattfindet (Gleichung 28).

$$\mu_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H} \quad \text{Gleichung 28}$$

Werden diese mikroskopischen molaren Magnetisierungen aufsummiert und mit der Boltzmann-Verteilung gewichtet, wird Gleichung 29 erhalten. Diese ist auch als Fundamentalgleichung des molekularen Magnetismus bekannt und wird zur makroskopischen Größe der Magnetisierung.

$$M_{mol} = \frac{N_A \sum_n \left(\frac{\partial E_n}{\partial H} \right) e^{\left(-\frac{E_n}{k_B T} \right)}}{\sum_n e^{\left(-\frac{E_n}{k_B T} \right)}} \quad \text{Gleichung 29}$$

Da es sich bei Gleichung 29 aber um eine allgemein formulierte Gleichung handelt, ist diese für eine praktische Anwendung nicht zu gebrauchen. Darum hat *Van Vleck* Vereinfachungen getroffen, wodurch eine Definition für die Suszeptibilität entsteht, welche *Van Vleck*-Gleichung heißt (Gleichung 30).^[15]

$$\chi_{mol} = \frac{N_A \sum_n \left(\frac{\partial E_n^{(1)2}}{\partial H} - 2E_n^{(2)} \right) e^{\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T} \right)}}{\sum_n e^{\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T} \right)}} \quad \text{Gleichung 30}$$

Für den *spin-only*-Fall lässt sich aus Gleichung 30 das *Curie*-Gesetz (Gleichung 23) herleiten.^[13]

Aufgrund der *Curie*- und *Curie-Weiss*-Gleichungen bieten sich für die graphische Auswertung erhaltener Daten die Auftragungen χ_{mol} , $1/\chi_{mol}$ und $\chi_{mol}T$ gegen T an. Die Auftragung von $\chi_{mol}T$ gegen T erweist sich für die in dieser Arbeit besprochenen Systeme als die bevorzugte, da hier deutlicher auch die Unterschiede zwischen intra- und inter-molekularen Wechselwirkungen sichtbar sind. In Kapitel 3.1 wird dieser Sachverhalt genauer betrachtet.

Bei auftretender Spin-Bahn-Kopplung verlieren die oben genannten Gesetze an Exaktheit. Bei einer schwachen Spin-Bahn-Kopplung wird meist das effektive magnetische Moment μ_{eff} betrachtet. Dieses kann über Gleichung 31 berechnet werden.

$$\mu_{eff} = \mu_B \sqrt{L(L + 1) + 4S(S + 1)} \quad \text{Gleichung 31}$$

Darüber hinaus besteht eine Verbindung zwischen μ_{eff} und $\chi_{mol}T$, sodass die Werte ineinander überführt werden können. In Gleichung 32 ist der Umrechnungsfaktor zu finden.

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B\chi_{mol}T}{N_A\mu_B^2}} \approx 2.82787 \cdot \sqrt{\chi_{mol}T} \quad \text{Gleichung 32}$$

Eine Tabelle mit den berechneten und beobachteten Daten für die freien Metallionen der 3d-Serie ist im Anhang B zu finden.

Die Nullfeldaufspaltung ist ein Phänomen bei der auch ohne das Einwirken eines externen Feldes eine Aufspaltung der *Zeeman*-Niveaus beobachtet wird. Hierzu muss der Grundzustand eine Spin-Multiplizität $S > 1/2$ besitzen. Unter Vernachlässigung des Bahndrehimpulses kann der phänomenologische Nullfeldaufspaltungs-Hamiltonoperator H_{ZFS} entsprechend Gleichung 33 formuliert werden.^[16]

$$H_{ZFS} = \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S} \quad \text{Gleichung 33}$$

Es sind der Tensor \vec{D} der Nullfeldaufspaltung und \vec{S} als Gesamtspinoperator enthalten. Unter Bezugnahme auf die Zeeman-Aufspaltung und auf die Annahme, dass g und \vec{D} dieselbe axiale Ausrichtung haben, kann Gleichung 34 ausformuliert werden.

$$H_{ZFS} = g_u \mu_B \vec{S}_u H_u + D \left[\frac{\vec{S}_z^2 - S(S+1)}{3} \right] + E \left(\vec{S}_x^2 - \vec{S}_y^2 \right) \quad \text{Gleichung 34}$$

D und E sind die axialen und rhombischen Parameter der Nullfeldaufspaltung. Der Index u gibt jeweils die Ausrichtung der entsprechenden Komponenten entlang des Feldes H_u an.

In Abbildung 5 ist in einer qualitativen Beschreibung das Beispiel von Ni(II) in einer trigonal prismatischen Umgebung (D_3) zu finden. Die Nullfeldaufspaltung D ergibt sich durch die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustandsterm A_1 und dem ersten angeregten E-Term. Eine weitere Zeeman-Aufspaltung, z.B. durch Anlegen eines

äußeren Feldes oder dem Feld eines anderen Moleküls, wäre größer als die Nullfeldaufspaltung.^[17]

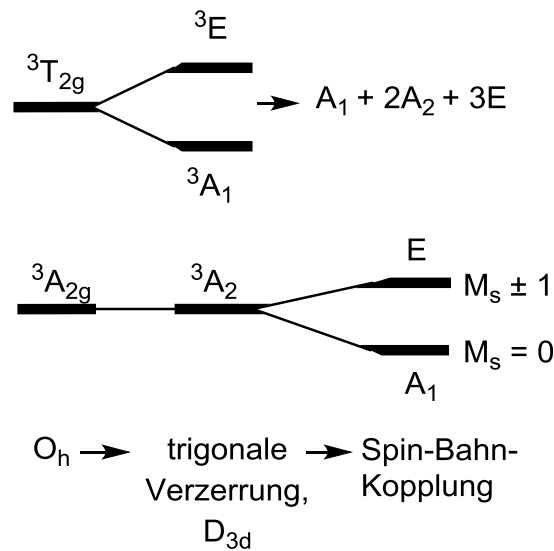


Abbildung 5: Qualitative Beschreibung der Nullfeldaufspaltung für ein Ni(II).

Das Vorhandensein einer Nullfeldaufspaltung bildet die Voraussetzung für eine Anisotropie an den magnetischen Zentren. Dies wiederum bildet die Grundlage für das Verhalten als Einzelmolekülmagnet.

2.4. Einzelmolekülmagnetismus

Die Entdeckung, dass es Moleküle mit metallischen Zentren gibt, welche bei Flüssigheliumtemperaturen ihre Magnetisierung für einen langen Zeitraum behalten, ohne dass dabei ein externes Feld angelegt werden muss, markierte zum Beginn der 1990er Jahre den Grundstein für die Forschung an Einzelmolekülmagneten (*single molecule magnets*, SMM).^[1, 18] Der Prototyp dieser Klasse koordinationschemischer Verbindungen ist der zwölferkernige Mangan-Acetat-Cluster $[Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4]$ ($Mn_{12}Ac$).^[19]

Grundlage des SMM-Verhaltens bildet das Vorhandensein von zwei, über eine Potentialbarriere U getrennte magnetische Zustände $\pm M_S$. U hat sich zu einer Kenngröße im Bereich der SMM entwickelt. Diese Energiebarriere wird über Gleichung 35 oder Gleichung 36 beschrieben.

$$U = D \cdot |S^2|$$

Gleichung 35

$$U = D \cdot |S^2 + 0.25|$$

Gleichung 36

Hier stellen D den axialen Tensor der Nullfeldaufspaltung und S den Gesamtspin dar. Gleichung 35 gilt für ganzzahlige und Gleichung 36 für halbzahlige Spins. Veranschaulicht wird die Höhe der Potentiale üblicherweise über einen Doppelpotential, wie in Abbildung 6 abgebildet. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes ($H > 0$) werden die Potentialtöpfe gegeneinander verschoben. Die Zustände mit Spin parallel zum äußeren Feld werden energetisch stabilisiert und die mit entgegengesetztem Spin destabilisiert. Der SMM wird magnetisiert, indem der energetisch günstigere Zustand besetzt wird. Wird das Feld anschließend abgestellt, so kann das System durch Relaxation wieder zum thermischen Gleichgewicht zurückkehren. Es bestehen drei mögliche Relaxationspfade. Die klassische Möglichkeit stellt die thermische Relaxation (Abbildung 6, I) dar. Um eine Gleichverteilung der Zustände zu erlangen, muss hier die gesamte Höhe der Potentialbarriere U überwunden werden, dies ist auch der Grund, warum das Hauptaugenmerk auf der Vergrößerung dieser Barriere liegt. Allerdings kann durch das Quantentunneln der Magnetisierung zwischen Grund- und angeregten Zuständen (Abbildung 6 II und III), diese Energiebarriere umgangen werden. In diesen Fällen wird die Energiebarriere U_{eff} genannt. Häufig wird diese Barriere in der Einheit von K angegeben. Weit verbreitet ist ebenfalls die Angabe der Blocktemperatur T_B (*blocking temperature*), der Temperatur, ab der es zu einer schnellen Relaxation des Systems kommt. Definiert wurde diese schnelle Relaxation von Gatteschi, Villain und Sessoli^[20] als die Relaxationszeit τ , bei welcher das System für eine vollständige Relaxation 100 Sekunden benötigt. Da es sich hierbei um eine messbare Temperatur handelt, wird T_B in K angegeben. Daher ist Vorsicht geboten, da in einigen Publikationen U_{eff} ebenfalls in K angegeben wird, so kann schnell eine Verwechslung stattfinden. Der Umrechnungsfaktor beträgt $1.0 \text{ K} = 0.695 \text{ cm}^{-1}$.

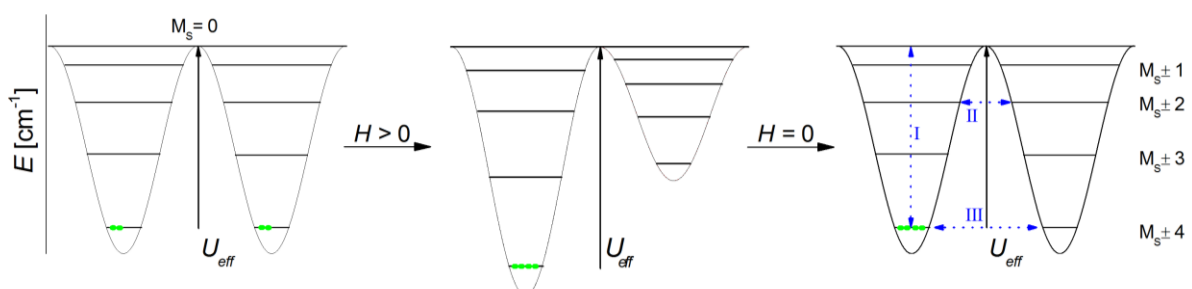


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Magnetisierung und magnetischen Relaxationsprozesse eines $S = 4$ Systems.

Die temperaturunabhängige Relaxationszeit (τ_0) gibt die Zeit an, welche ein magnetisierter SMM benötigt um wieder zum Grundzustand zurückzukehren. Zur Bestimmung von sowohl U_{eff} , als auch τ_0 kann dieselbe Messung zur Bestimmung herangezogen werden. Üblicherweise wird hierzu in ac-SQUID-Magnetometern die Suszeptibilität bei einem angelegten Wechselstrom (*alternating current*, ac) von etwa 1.0 bis 5.0 T, in einem Temperaturbereich von üblicherweise 1.5 bis 50.0 K, gemessen. Die ac-SQUID-Magnetometer verfügen über zwei Spulen, eine entlang der zu messenden Probe (*direct current*, dc, Gleichstrom) und eine senkrecht dazu (ac). Im Idealfall sollte an der dc-Spule kein Feld angelegt sein, jedoch kann ein angelegtes Feld eine zu schnelle Relaxation unterdrücken und der auswertbare Bereich kann damit in den messbaren Bereich verschoben werden. Die von der dc-Spule gemessene Suszeptibilität wird *in-phase*-Suszeptibilität χ' und die von der ac-Spule gemessene wird *out-of-phase*-Suszeptibilität χ'' genannt. Analog zum Konzept der imaginären Zahlen in der Mathematik stellt χ' den Real- und χ'' den Imaginärteil einer Messung dar. Nur wenn $\chi'' > 0$ ist, kann es sich um einen SMM handeln. Die Frequenz (ν) des Wechselstroms wird normalerweise im Bereich von 1 bis 1500 Hz variiert. Daher ist die daraus folgende Magnetisierung zeitabhängig und kann mit einer temperaturspezifischen Relaxationszeit (τ) bestimmt werden.

Um τ_0 und U_{eff} zu bestimmen, muss jeweils $\ln(\tau)$ der einzelnen Temperaturen gegen $1/T$ aufgetragen werden. Der lineare Graphenverlauf lässt sich mit der *Arrhenius*-artigen Gleichung 37 fiten.

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{U_{\text{eff}}/k_B T} \quad \text{Gleichung 37}$$

Der erste in der Literatur untersuchte SMM war Mn_{12}Ac . Dieser zwölkernige Mangan-Cluster wird über Oxido- und Acetato-Brückenliganden verknüpft und enthält acht Mn(III) und vier Mn(IV) Zentren. Durch eine ferrimagnetische Kopplung, resultiert ein Gesamtspin von $S = 10$. Da der axiale Nullfeldaufspaltungsparameter $D = -0.46 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, kommt es zu einer Barriere U_{eff} von 43 cm^{-1} . Bei 2.0 K benötigt die Relaxation zwei Monate und bei 1.5 K wird eine komplette Relaxation nach geschätzten 40 Jahren erreicht.

In den folgenden Jahren konzentrierten sich viele Arbeitsgruppen auf die Synthese von mehrkernigen Übergangsmetall-Clustern. Im Fokus lag eine Maximierung des Gesamtspin S . Dies ist einer von zwei veränderbaren Parametern in Gleichung 35 und

Gleichung 36. Der Gesamtspin fließt quadriert in die Energiebarriere mit ein. Einige erfolgreiche Beispiele für hohe für hohe Blocktemperaturen mit hohem Spin sind Mn_6 ($S = 12$, $U_{eff} = 62 \text{ cm}^{-1}$)^[21], Mn_{25} ($S = 51/2$, $U_{eff} = 14.3 \text{ cm}^{-1}$)^[22] und Mn_{19} ($S = 83/2$, $U_{eff} = 4 \text{ cm}^{-1}$)^[23]. Aufgrund der meist sehr geringen Anisotropie ($D < 1 \text{ cm}^{-1}$), sind hier aber die Verbesserungen bei U_{eff} und T_B eher gering, zudem fällt auf, dass mit der Vergrößerung des Gesamtspins eine kleine Energiebarriere einhergeht.

Zusätzlich zu der Diskrepanz in mehrkernigen Clustern, zwischen dem hohen Gesamtspin und der geringen Anisotropie, kommt die Tatsache, dass Gleichung 35 zu einer Fehlinterpretation des Zusammenhangs von D und S führt. Bei genauer Betrachtung stellt sich heraus, dass die Anisotropiebarriere (Gleichung 35) grundsätzlich keine Funktion von S ist (Gleichung 38 - Gleichung 40).^[24]

$$D_{kl}^{SOC-(0)} = -\frac{1}{S^2} \sum_{b(S_B=S)} \Delta_b^{-1} \left\langle 0SS \left| \sum_i h_k^{SO}(i) s_{i,z} \right| bSS \right\rangle \times \left\langle bSS \left| \sum_i h_l^{SO}(i) s_{i,z} \right| 0SS \right\rangle$$

Gleichung 38

$$D_{kl}^{SOC-(-1)} = -\frac{1}{S(2S-1)} \sum_{b(S_B=S-1)} \Delta_b^{-1} \left\langle 0SS \left| \sum_i h_k^{SO}(i) s_{i,+1} \right| bS-1S-1 \right\rangle \times \left\langle bS-1S-1 \left| \sum_i h_l^{SO}(i) s_{i,-1} \right| 0SS \right\rangle$$

Gleichung 39

$$D_{kl}^{SOC-(+1)} = -\frac{1}{(S+1)(2S+1)} \sum_{b(S_B=S+1)} \Delta_b^{-1} \left\langle 0SS \left| \sum_i h_k^{SO}(i) s_{i,-1} \right| bS+1S+1 \right\rangle \times \left\langle bS+1S+1 \left| \sum_i h_l^{SO}(i) s_{i,+1} \right| 0SS \right\rangle$$

Gleichung 40

Δ_b stellt den Energieunterschied zwischen dem Multiplett b und dem Spin-Bahnkopplungsfreien Multiplett des Grundzustands dar. Die Definition ergibt sich dementsprechend aus der Differenz der Energie beider Zustände: $\Delta_b = E_b - E_0$. Wird Gleichung 38 - Gleichung 40 in Gleichung 35 eingesetzt, kürzt sich $|S|^2$ oder $1/S$ bleibt stehen. Diese Gleichungen basieren auf den genauen Eigenzuständen des Born-Oppenheimer Hamiltonoperators und sind auf einer Störungstheorie zweiter Ordnung formuliert.

Wird die Vergrößerung des Gesamtspins eines Systems als eine Stellschraube angenommen, mit der am Verhalten als SMM gedreht werden kann, so ist die andere Stellschraube die Vergrößerung der Anisotropie. Wie bereits gesehen, verspricht diese Änderung mehr Erfolg, erfordert aber auch mehr Planungsarbeit. Soll S vergrößert werden, so kann dies umgesetzt werden, indem mehr paramagnetische Zentren eingebaut werden. Im Fall der Anisotropie ist dies nicht so einfach. Für einzelne Zentren muss eine bestimmte Geometrie vorhergesagt werden, die mit einem zu synthetisierenden Liganden umgesetzt wird. Dies gelang bereits bei einigen einkernigen Übergangsmetallkomplexen mit $\text{Fe(I)}^{[25]}$, $\text{Fe(II)}^{[26]}$ und $\text{Co(II)}^{[27]}$ Zentren. Metalle der Seltenen Erden sind dafür bekannt, bereits als freie Ionen eine starke Anisotropie zu besitzen. Zudem ist der Ligandenfeldeffekt bei diesen viel geringer und die Koordinationsgeometrie hat grundlegend wesentlich weniger Einfluss. Ein starkes Interesse an der Verwendung von Seltenen Erden in SMMs ist daher naheliegend.

2.5. Magnetismus der Seltenen Erden

Die hohe magnetische Einzelionenanisotropie, über welche Lanthanoid-Ionen verfügen, macht sie zu perfekten Bausteinen für SMMs, allerdings führt eben diese starke Anisotropie zu komplexen elektronischen Strukturen. Im Vergleich mit 3d-Übergangsmetallionen ist die Spin-Bahn-Kopplung durch die höhere Atommasse viel stärker; während das Ligandenfeld kleiner ist, da die 4f-Elektronen durch die äußeren 5s- und 5p-Elektronen stark abgeschirmt werden. Dies bedeutet auch, dass die Vereinfachungen und bekannten Methoden, welche im Fall der Übergangsmetallionen mit Erfolg angenommen werden und bei den Lanthaniden zu großen Divergenzen führen können. Hier muss das große ungequenchte Bahnmoment mitberücksichtigt werden. Als Annahme können bei der Erläuterung der magnetischen Eigenschaften von 4f-Ionen meist die angeregten Zustände unberücksichtigt gelassen werden. Alle dreiwertigen Lanthanoid-Ionen, außer Gadolinium(III), haben entartete Grundzustände^[28], die mit Ausnahme von Europium(III) jeweils besetzt sind.^[29]

Im Bereich der SMMs ist Dy(III) das am häufigsten verwendete Metallion der Seltenen Erden. In erster Linie ist dies der Fall, da Dy(III) einen zweifach entarteten Grundzustand (Kramers-Ion) und eine hohe Anzahl an $\pm m_J$ Quantenzahlen besitzt. Aus der Valenzelektronenzahl ($4f^9$) leitet sich das Termsymbol der Spin-Bahn-

Kopplung ab, welches ${}^6H_{15/2}$ ($S = 5/2$; $L = 5$; $J = 15/2$) lautet. Da der Energiebeitrag der Spin-Bahn-Kopplung generell mit einem Beitrag von ca. 1000 cm^{-1} größer ist, als die des Ligandenfeldes mit etwa 100 cm^{-1} ,^[30] ist die mit der Spin-Bahn-Kopplung verbundene Quantenzahl J , eine aussagekräftige Größe für Berechnungen der magnetischen Daten. Aus diesem Grund ist hier die Annahme, dass sich die Spin-Bahn-Kopplung als eine Störung auf das Ligandenfeld verhält hinfällig. Vielmehr ist das Ligandenfeld als Störung der Spin-Bahn-Kopplung zu betrachten, was anschaulich am Beispiel von $\text{Dy}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3$ gezeigt wurde.^[31]

Trotz des geringeren Ligandenfeldes, ist eben dieses auch ausschlaggebend für das Vorhandensein eines Verhaltens als SMM. Wird die Form der 4f-Elektronendichten der Lanthanide betrachtet, so zeigt sich, dass diese nach deren Ähnlichkeit, in abgeflachte „Oblaten“ -Ce(III), Pr(III), Nd(III), Tb(III), Dy(III) und Ho(III)- oder gestreckte Kreisel - Pm(III), Sm(III), Er(III), Tm(III) und Yb(III)- eingruppiert werden können.^[32] Anhand dieser Elektronendichten kann bestimmt werden, welches Ligandenfeld benötigt wird um für ein bestimmtes Lanthanid zu einem möglichst anisotropen Grundzustand zu führen. Am Beispiel der „oblaten“ Ionen würde sich aufgrund der fast ausschließlich in äquatorialer Ebene befindlichen Elektronendichte eine sandwichartige Komplexstruktur empfehlen. Diese Verbindungsklasse gehört tatsächlich zu den SMMs. Die Bisphthalocyanin-Komplexe $[\text{LnPc}_2]^n$ ($\text{Ln(II/III)} = \text{Tb, Dy, Ho}$; $\text{H}_2\text{Pc} = \text{Phthalocyanin}$; $n = -1, 0, +1$) waren die ersten Lanthanoid-SMMs.^[33-35] Die Potentialbarriere für Tb(III) ist immer noch eine der höchsten bekannten mit $U_{\text{eff}} = 566 \text{ cm}^{-1}$, wobei T_B nicht bestimmt wurde.^[33]

Da bei Lanthaniden die Kopplung zwischen Gesamtbahndrehimpuls und Gesamtspin stark ist, kann das effektive magnetische Moment μ_{eff} mit Hilfe von Gleichung 41 berechnet werden. Hierbei wird g_J als Landé-Faktor bezeichnet (Gleichung 11).^[36]

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)} \quad \text{Gleichung 41}$$

Im Anhang B sind für Lanthanoid(III)-Ionen die Landé-Faktoren für den jeweiligen Grundzustand, die berechneten $\chi_{\text{mol}} T$ -Werte und die experimentellen $\chi_{\text{mol}} T$ -Werte bei Raumtemperatur zusammengefasst.^[4, 37]

3. Dinukleare Verbindungen

3.1. Theorie

Magnetismus existiert aufgrund der Ausrichtung eines magnetischen Moments, welches die Ausrichtung anderer magnetischer Momente beeinflusst. Auf atomaren Größenordnungen ist dies eine elektrostatische Wechselwirkung, wobei die Regeln der Quantenmechanik gelten. Die elektrostatische Energie zweier elektronischer Wellenfunktionen wird verringert, wenn beide über entgegengesetzt ausgerichtete magnetische Momente verfügen. Sind beide Wellenfunktionen orthogonal zueinander, so richten sich beide magnetische Momente parallel aus. Diese Energie beinhaltet die Austauschsterme der symmetrischen oder antisymmetrischen Wellenfunktionen, weshalb diese Energie Austauschenergie genannt wird. Eine parallele Ausrichtung wird ferromagnetische und eine entgegengesetzte Ausrichtung wird antiferromagnetische Kopplung genannt.^[4]

Ein klassisches Beispiel zur Veranschaulichung für den magnetischen Austausch bei mehrkernigen Komplexen ist ein zweikerniger Kupfer(II)-Komplex ($S = 1/2$), mit einem einatomigen Brückenliganden zwischen den zwei Kupfer-Ionen. Gruppentheoretische Betrachtungen ergeben bei einer linearen Kombination der drei Atomorbitale –je eines der Metallionen und eines des Liganden– drei Molekülorbitale: ein bindendes, welches von zwei der vier Elektronen besetzt ist, ein antibindendes und ein quasi nichtbindendes Orbital. Da nur das antibindende und nichtbindende Orbital für die magnetischen Eigenschaften verantwortlich sind, werden diese auch magnetische Orbitale genannt. Die zwei anderen Elektronen verteilen sich entweder im antibindenden und nichtbindenden Orbital, oder besetzen beide das nichtbindende Orbital. Die Besetzung ist davon abhängig, ob die magnetischen Orbitale gleiche Symmetrie besitzen oder orthogonal zueinander stehen. Bei gleicher Symmetrie der Molekülorbitale kommt es zu einer doppelten Besetzung des nichtbindenden Orbitals (Grundzustand: Singulett-Zustand ($S = 0$)); es liegt eine antiferromagnetische Wechselwirkung vor (Abbildung 7a). Im anderen Fall sind die magnetischen Orbitale orthogonal zueinander und es werden das antibindende und das nichtbindende Orbital jeweils einfach besetzt (Grundzustand: Triplett-Zustand ($S = 1$)); es resultiert eine ferromagnetische Wechselwirkung (Abbildung 7b).^[4]

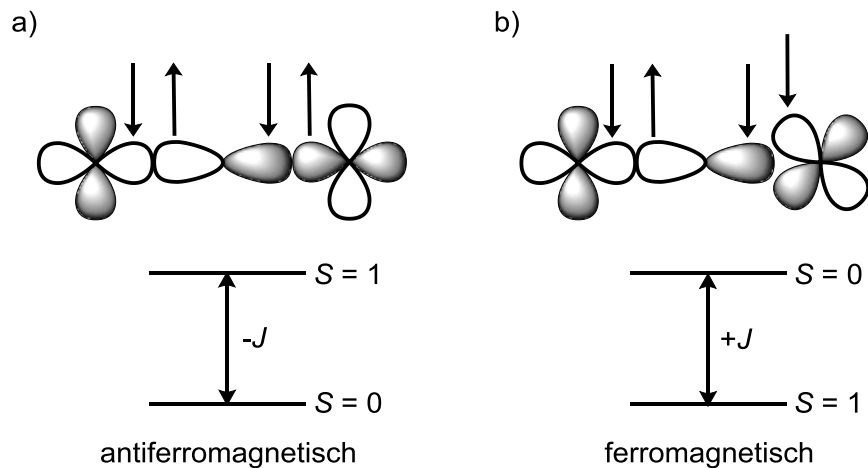


Abbildung 7: Darstellung einer a) antiferromagnetischen und b) ferromagnetischen Wechselwirkung.^[4]

Die Energiedifferenz der beiden magnetischen Orbitale wird oft durch den isotropen Wechselwirkungsparameter J beschrieben. Die isotrope Wechselwirkung wird formal durch eine Kopplung der lokalen Spin-Operatoren S_A und S_B beschrieben (Gleichung 42).

$$H_{\text{HDVV}} = -JS_A S_B \quad \text{Gleichung 42}$$

Diese phänomenologische Beschreibung geht auf Heisenberg zurück und wurde von Dirac und Van Vleck weiterentwickelt.^[15] Daher wird H im Allgemeinen Heisenberg-Dirac-Van Vleck-Operator (HDVV) genannt.^[38, 39] Die Eigenwerte lassen sich berechnen, indem die additive Zusammensetzung des Gesamtspin S aus den einzelnen Spins, S_A und S_B ($S = S_A + S_B$, d.h. $S^2 = S_A^2 + S_B^2 + 2 S_A S_B$) einbezogen wird, woraus sich die Energiewerte, wie in Gleichung 43 dargestellt, ergeben.

$$E(S, S_A, S_B) = -\frac{J}{2} [S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \quad \text{Gleichung 43}$$

Da S_A und S_B konstant sind lassen sich Energiewerte für S (Gleichung 44) wie folgt formulieren:

$$E(S) = -\frac{J}{2} [S(S+1)] \quad \text{Gleichung 44}$$

Der isotrope Wechselwirkungsparameter lässt sich aus der Differenz der beiden Energiezustände $E(S = 0)$ und $E(S = 1)$ berechnen.

1952 erfolgte durch B. Bleaney und K. A. Bowers die erste detaillierte Beschreibung anhand von Kupferacetat.^[40] Aus der Van Vleck-Gleichung (Gleichung 29) wurde

Gleichung 45 erhalten, mit der sich das Verhalten der magnetischen Suszeptibilität beschreiben lässt.

$$\chi_M = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{kT(3 + e^{-J/kT})} \quad \text{Gleichung 45}$$

In Abbildung 8 ist die Auftragung von Gleichung 45 für verschiedene positive und negative J -Werte zu finden.

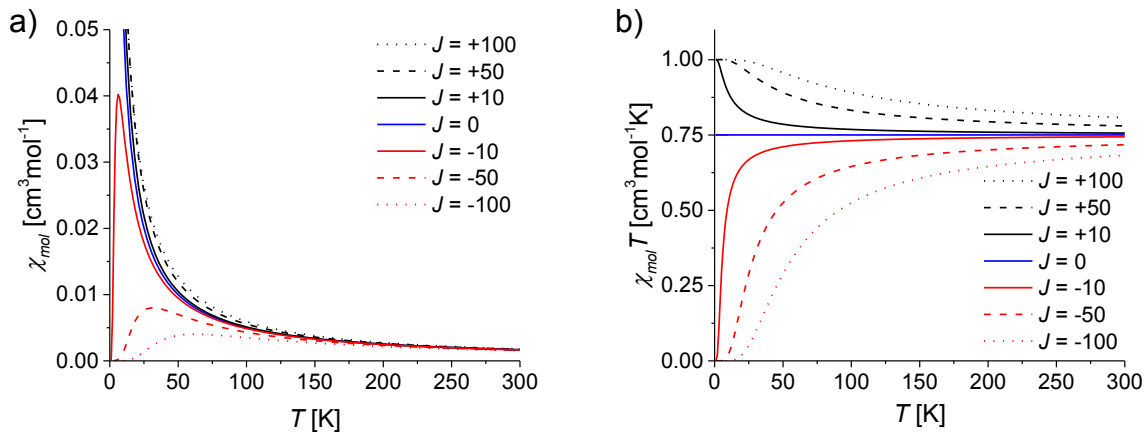


Abbildung 8: Auftragung von a) χ_{mol} und b) $\chi_{mol}T$ gegen die Temperatur für ein zweikerniges Cu(II) System für verschiedene J -Werte (in cm^{-1}) bei einem g -Wert von 2.0.

Anhand der Auftragungen in Abbildung 8 zeigt sich, dass die Darstellung von $\chi_{mol}T$ gegen die Temperatur einen besseren Überblick anhand des Kurvenverlaufs gibt, ob es sich um ein ferro- oder antiferromagnetisches System handelt.

3.2. Homodinukleare 4f-Verbindungen

3.2.1. Kenntnisstand

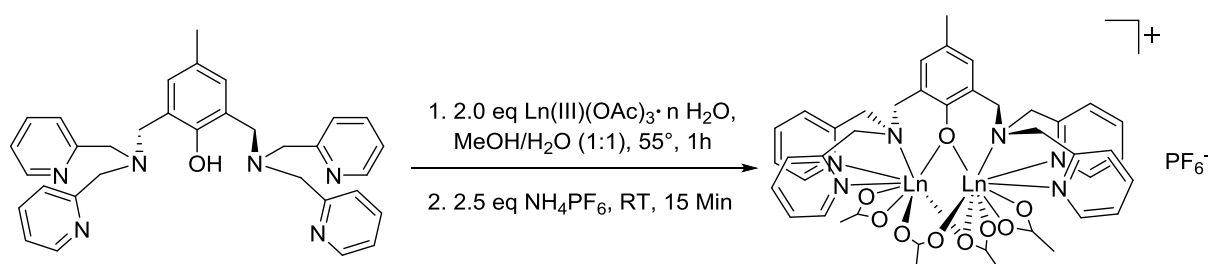
Verbindungen, die mehrere Lanthanid Atome beinhalten, sind weitläufig bekannt und untersucht.^[9] Besonders unter zweikernigen Lanthanid-Verbindungen finden sich viele SMMs.^[41] Dinukleare Lanthanid SMMs sind wichtige Modellsysteme, die verwendet werden können, um die grundlegende Frage, ob die Relaxation der Einzelionen oder eines gekoppelten Systems schneller ist, zu beantworten. Einzelionenmagnete (*single ion magnets*; SIMs), sowie mehrkernige Komplexe, bei denen die Metallzentren in der Struktur deutlich voneinander getrennt sind, wurden bereits reichhaltig in der Literatur veröffentlicht.^[28, 33, 42-45]

Die in der Natur der 4f-Orbitalen liegende radiale Kontraktion und deren kernnahe Einbettung, führt dazu, dass sehr schwache intramolekulare Austauschkopplungen in polymetallischen Lanthanid-Verbindungen vorliegen. Folglich wird die überwiegende Mehrheit der polymetallischen Ln-SMMs, über die magnetischen Eigenschaften der Einzelioneneffekte dominiert. Die Bestimmung der Austauschkopplungskonstanten J aus den experimentellen Daten, unter Verwendung des Spin-Hamiltonoperators, ist im Falle der *spin-only* Gadoliniumverbindungen üblicherweise möglich ($^8S_{7/2}$, $g = 2.0$), während für andere Lanthanide die Wirkungen der Spin-Bahn-Kopplung diese Aufgabe viel aufwändiger gestalten kann. Polymetallische Gadoliniumverbindungen haben typischerweise J -Werte im Bereich von $0.1 - 3.0 \text{ cm}^{-1}$, was viel kleiner als jede Energiebarriere ist.^[9]

Asymmetrische Bislanthanid-, insbesondere Bisdysprosium-Verbindungen^[46] bieten die Möglichkeit, die Wechselwirkungen zwischen 4f-Ionen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen und damit unterschiedlichem Einfluss auf die Anisotropie und die daraus resultierenden dynamischen magnetischen Eigenschaften, zu untersuchen.

3.2.2. Synthese und strukturelle Eigenschaften

Der bekannte Ligand HBpmb wurde nach Literaturvorgaben synthetisiert und in guter Ausbeute erhalten.^[47, 48] Unter aeroben Bedingungen wurden zwei Äquivalente der Trisacetato-Salze verschiedener dreiwertiger Selten Erdmetalle (Y, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu) mit einem Äquivalent des Liganden in Methanol direkt zum Komplex umgesetzt. Durch Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat und Aufkonzentrieren der Lösung konnten, außer im Fall von Neodymium(III) (Nd), Kristalle erhalten werden. Die erhaltenen Kristallstrukturen wurden ebenso wie hochauflösende Massenspektrometrie und Elementaranalyse zur Charakterisierung der Komplexe verwendet.



Schema 1: Allgemeine Reaktionsgleichung der Komplexierung von $\text{Ln(III)(OAc)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($n = 6, 7$) mit HBpmb.

Anhand der Kristallstrukturen (Abbildungen 9 und 10) konnte ein isomorphes Strukturmodell festgestellt werden. Alle Verbindungen kristallisieren in der P21/c monoklinen Raumgruppe. In dem Bislanthanid-Komplexkation sind der deprotonierte bischelatisierende Ligand HBpmb und vier weitere Acetate enthalten. Die beiden Metallzentren sind asymmetrisch koordiniert; eines achtfach (Ln1) und eines neunfach (Ln2), und über den $\mu_2\text{-O}_{\text{Ph}}^9$ Phenolatsauerstoff verbrückt. Der Winkel Ln1-O_{Ph}⁹-Ln2 variiert zwischen 107.73° und 109.25°. Aufgrund magnetostruktureller Beziehungen wird für stumpfe Winkel (>90°) eine antiferromagnetische Kopplung vorausgesagt.^[4] Beide Zentren sind mit je einem tertiären Amin und zwei Pyridinen des Liganden koordiniert. Zusätzlich treten verschiedene Modi der Bindung an Acetaten auf. Einer der Acetate bindet terminal an das Ln2 Zentrum und verbrückt gleichzeitig über das $\mu_1\text{-O}_{\text{Ac}}^5$ Sauerstoffatom. Außerdem koordiniert ein $\mu_2\text{-CH}_3\text{COO-}\kappa^2\text{O}:\text{O}'$ das jeweils beide Zentren mit einem $\mu_1\text{-O}_{\text{Ac}}^3$ - und $\mu_1\text{-O}_{\text{Ac}}^4$ -Sauerstoff verbrückt. An jedem der beiden Metalle koordiniert zusätzlich ein terminales Acetat. Je nach Art des Sauerstoffdonoratoms variiert die Bindungslänge zum Lanthanid signifikant. Der Abstand der beiden Lanthanide schwankt zwischen 3.767Å und 3.812Å. Eine Übersicht aller signifikanten Längen und Winkel ist in Tabelle 1 zu finden.

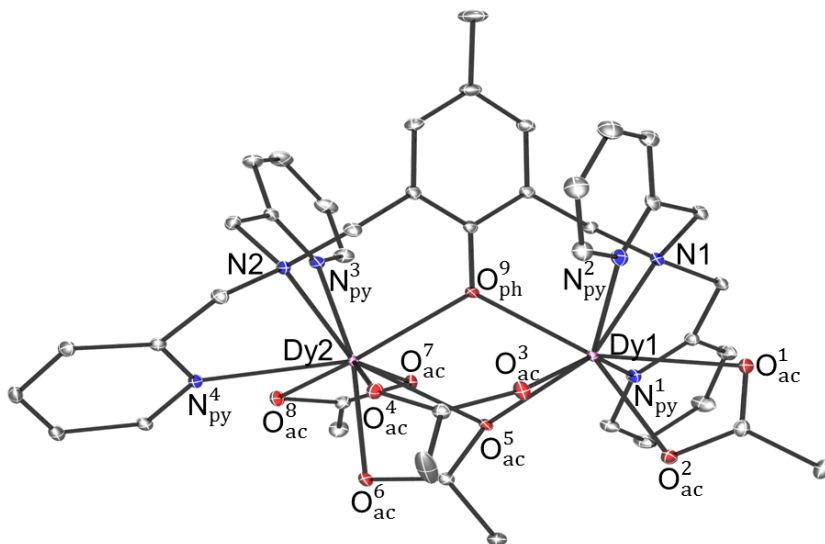
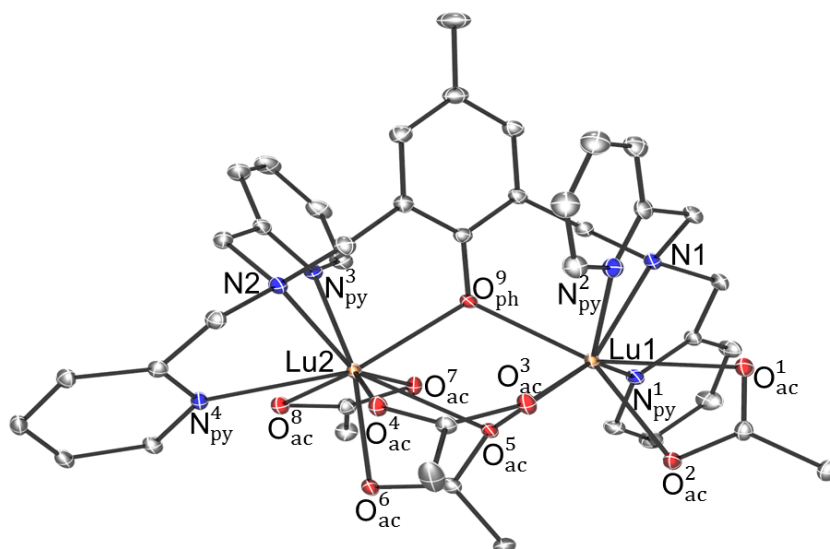
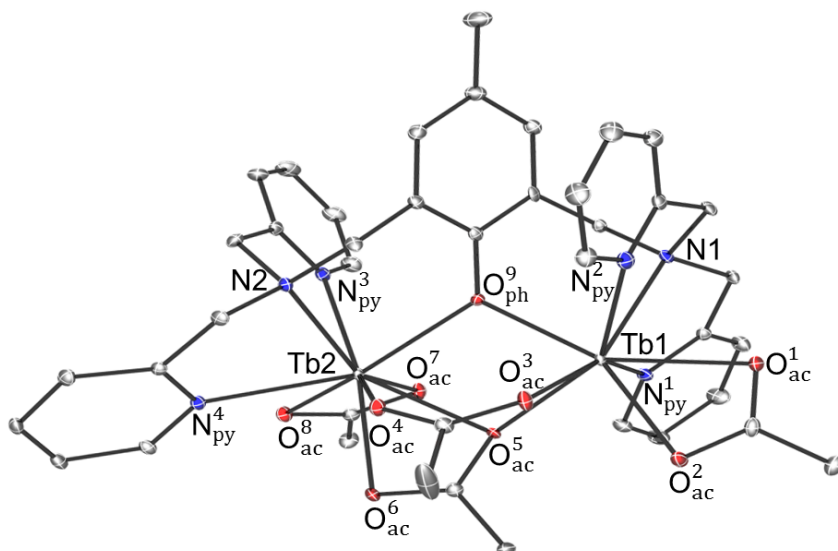


Abbildung 9: Ortep-Plot der Kristallstruktur von $[\text{Dy}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

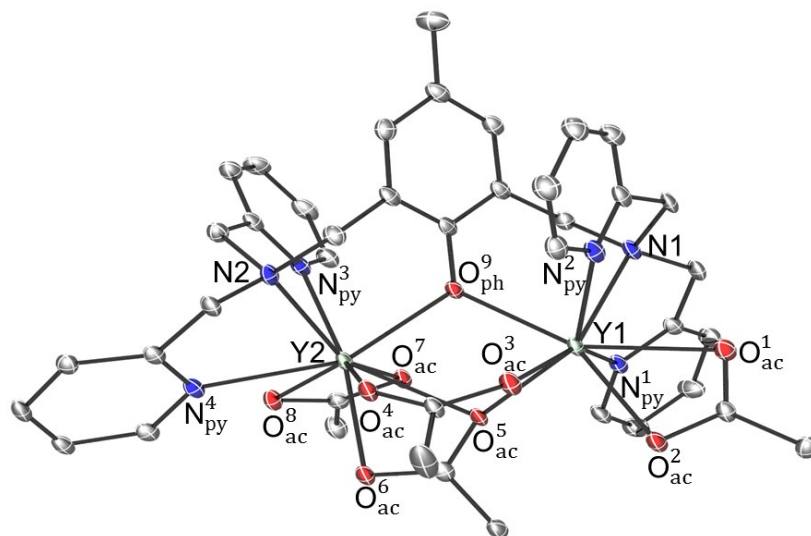
a)



b)



c)



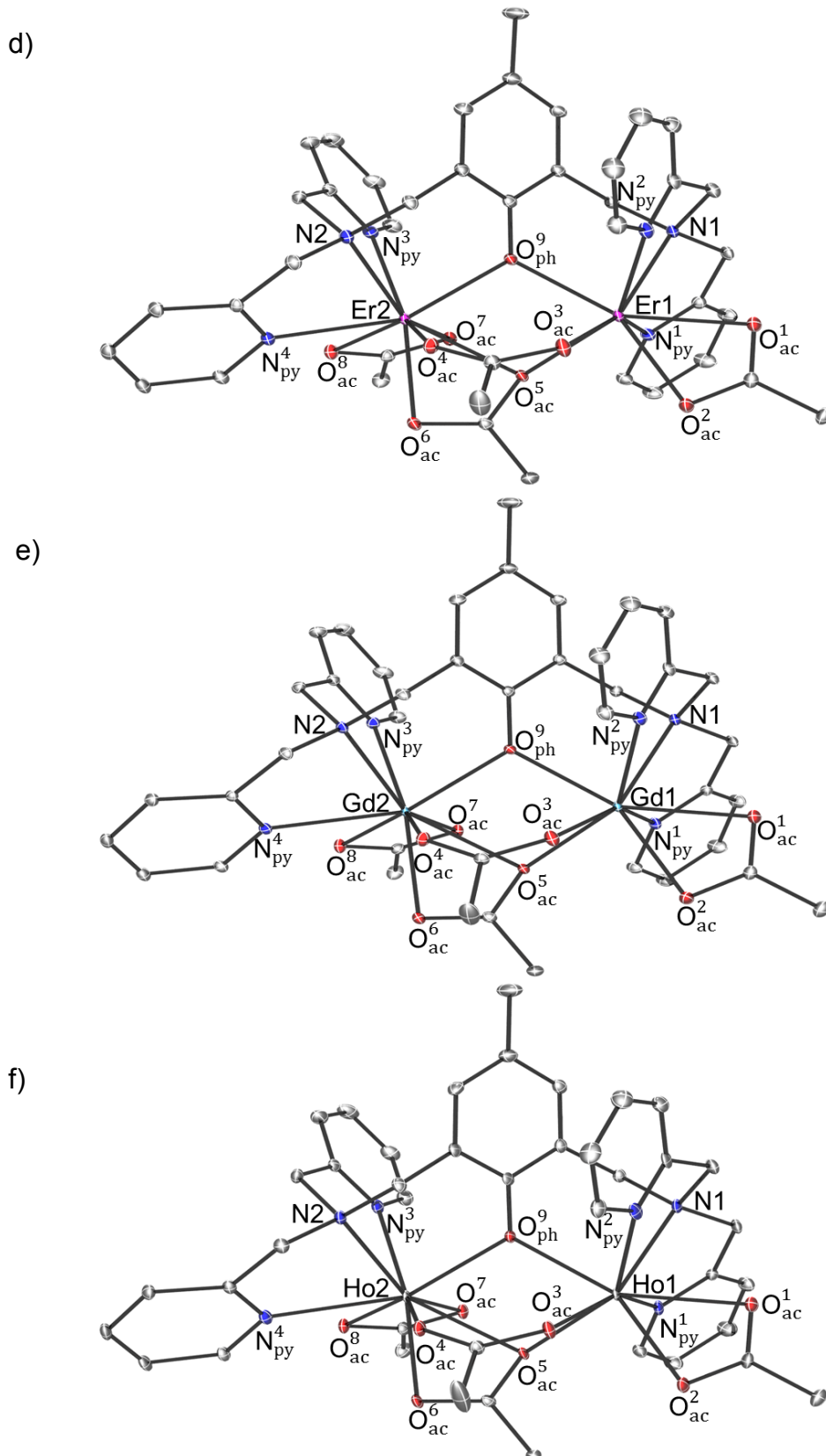


Abbildung 10: Ortep-Plots der Kristallstrukturen von a) $[\text{Lu}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$, b) $[\text{Tb}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$, c) $[\text{Y}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$, d) $[\text{Er}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$, e) $[\text{Gd}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$ und f) $[\text{Ho}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

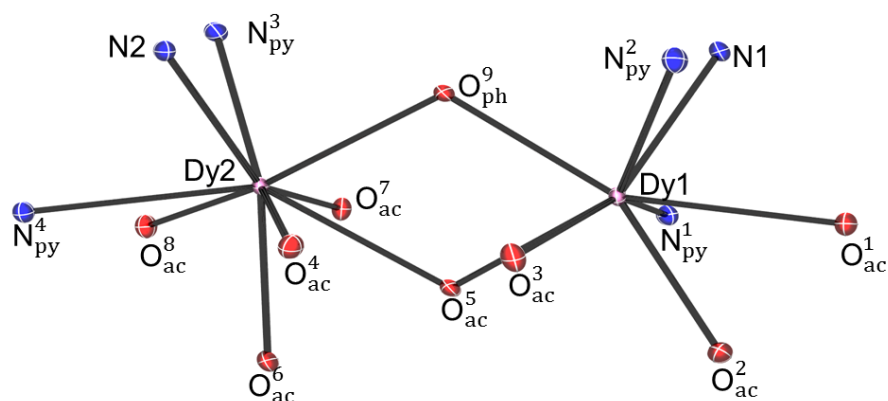


Abbildung 11: Pov-Ray-Plot der ersten Koordinationssphäre von $[\text{Dy}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die innere Koordinationssphäre ist am Beispiel der dinuklearen Dy(III)-Verbindung in Abbildung 11 zu sehen. Das neunfach koordinierte Ln1-Zentrum ist am besten als eine durch die literaturbekannte Muffin Form anzusehen.^[49] Eine Seite ist eine pentagonale Pyramide, die andere wird von einer Dreiecksfläche überdacht. Das achtfach koordinierte Ln2-Zentrum hat eine verzerrte quadratische Grundfläche, welche ebenso zweifach überdacht ist. Auch hier ist eine Seite von einem Dreieck überdacht, in der Literatur wird dieser Strukturtyp als triangulärer Dodekaeder bezeichnet.^[49] Für die beiden in Abbildung 12 zu sehenden Polyeder kann eine ikosaedrische Symmetrie angenähert werden.

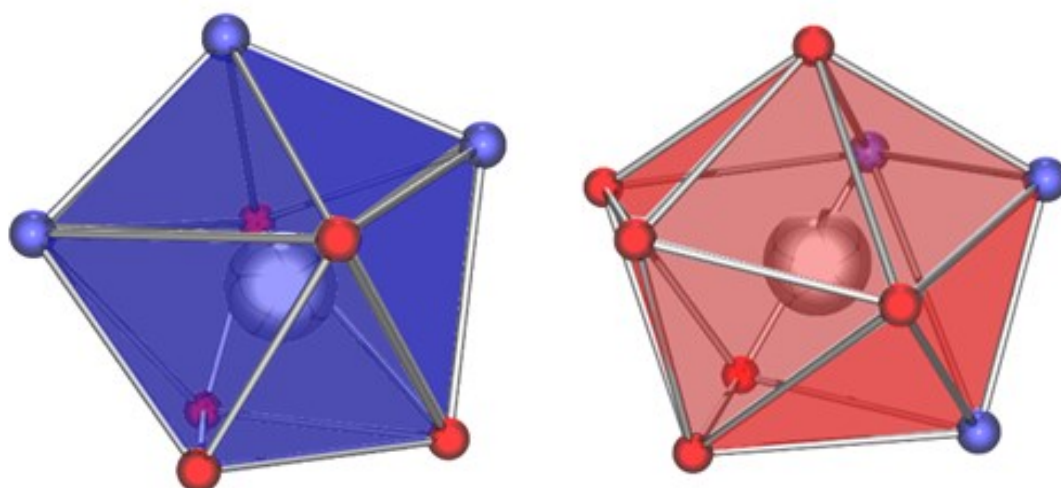


Abbildung 12: Koordinationspolyeder der Ln2- (links, blau) und Ln1-Zentren (rechts, rot) von $\text{Dy}(\text{III})_2$.

Tabelle 1: Ausgewählte strukturelle Daten von $[\text{Ln}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ (Längen in Einheiten von Å und Winkel in °. Die Standardabweichung ist in Klammer angegeben).

d in [Å]; \angle in [°]	$[\text{Ln}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$						
	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Lu
Ln1-Ln2	3.775(3)	3.791(1)	3.812(2)	3.794(1)	3.773(2)	3.767(1)	3.729(1)
Ln1-O _{Ac} ¹	2.363(4)	2.373(2)	2.381(3)	2.372(2)	2.360(3)	2.353(2)	2.324(2)
Ln1-O _{Ac} ²	2.373(4)	2.407(2)	2.400(3)	2.385(2)	2.372(3)	2.372(2)	2.353(2)
Ln1-O _{Ac} ³	2.284(4)	2.313(2)	2.305(3)	2.299(2)	2.283(3)	2.271(2)	2.241(2)
Ln1-O _{Ac} ⁵	2.276(4)	2.317(1)	2.307(3)	2.304(2)	2.285(3)	2.277(1)	2.251(2)
Ln2-O _{Ac} ⁴	2.347(4)	2.375(2)	2.373(3)	2.354(2)	2.345(3)	2.340(2)	2.310(2)
Ln2-O _{Ac} ⁵	2.450(4)	2.464(2)	2.473(3)	2.459(2)	2.445(3)	2.439(2)	2.419(2)
Ln2-O _{Ac} ⁶	2.456(4)	2.508(2)	2.493(3)	2.477(2)	2.459(3)	2.446(2)	2.415(3)
Ln2-O _{Ac} ⁷	2.402(4)	2.438(2)	2.425(3)	2.415(2)	2.399(3)	2.392(2)	2.372(2)
Ln2-O _{Ac} ⁸	2.408(4)	2.432(2)	2.420(3)	2.410(2)	2.401(3)	2.402(2)	2.385(2)
Ln1-O _{Ph} ⁹	2.312(4)	2.334(1)	2.340(3)	2.313(2)	2.314(3)	2.308(2)	2.273(2)
Ln2-O _{Ph} ⁹	2.342(4)	2.360(1)	2.358(3)	2.356(2)	2.339(3)	2.330(1)	2.300.0(2)
Ln1-N1	2.549(4)	2.570(2)	2.572(3)	2.563(2)	2.549(3)	2.540(2)	2.513(2)
Ln2-N2	2.585(5)	2.633(2)	2.603(4)	2.594(2)	2.579(4)	2.580(2)	2.553(3)
Ln1-N _{Py} ¹	2.536(5)	2.575(2)	2.557(4)	2.548(2)	2.535(4)	2.523(2)	2.499(3)
Ln1-N _{Py} ²	2.535(5)	2.570(2)	2.548(4)	2.536(2)	2.517(4)	2.518(2)	2.498(3)
Ln2-N _{Py} ³	2.552(5)	2.557(2)	2.562(3)	2.552(2)	2.538(3)	2.532(2)	2.508(3)
Ln2-N _{Py} ⁴	2.554(4)	2.558(2)	2.578(3)	2.562(2)	2.557(3)	2.550(2)	2.525(2)
\angle Ln1-O _{Ph} ⁹ -Ln2	108.44(15)	107.73(6)	108.50(11)	108.73(6)	108.35(11)	108.61(6)	109.25(8)

Intermolekulare Wechselwirkungen spielen oft eine wichtige Rolle bei der Interpretation von magnetischen und spektroskopischen Daten von Feststoffen. Aus diesem Grund muss die Umgebung eines Moleküls genau nach möglichen intermolekularen Kontaktpunkten untersucht werden. Evaluert wird dies an der Struktur des dinuklearen Dy(III)-Komplexes. Eine entscheidende Kontaktmöglichkeit kann eine mögliche π - π -Wechselwirkung sein. Jeweils ein Pyridin der neunfach (Py2) und eines der achtfach koordinierten Seite (Py1) reihen sich mit dem zentralen Phenol (Ph) in einer Linie, wie in Abbildung 13 zu sehen ist. Die Abstände zwischen Ph und Py1, bzw. Py2 sind in einem ähnlichen Bereich mit 3.462 Å und 3.847 Å. Die aromatischen Ringe liegen nicht parallel zueinander, allerdings weichen diese nicht in

allzu großem Maße ab. Der Winkel zwischen Ph und Py1 beträgt 20.24° und zu Py2 38.62° . Weiterführend zeigen sich Kontakte zu den Pyridinen benachbarter Moleküle. Die Abstände in beide Richtungen -die Abstände Py1-Py2' und Py2-Py1'- betragen 4.135 \AA . Eine Übersicht aller Abstände und Winkel ist in Tabelle 2 zu finden.

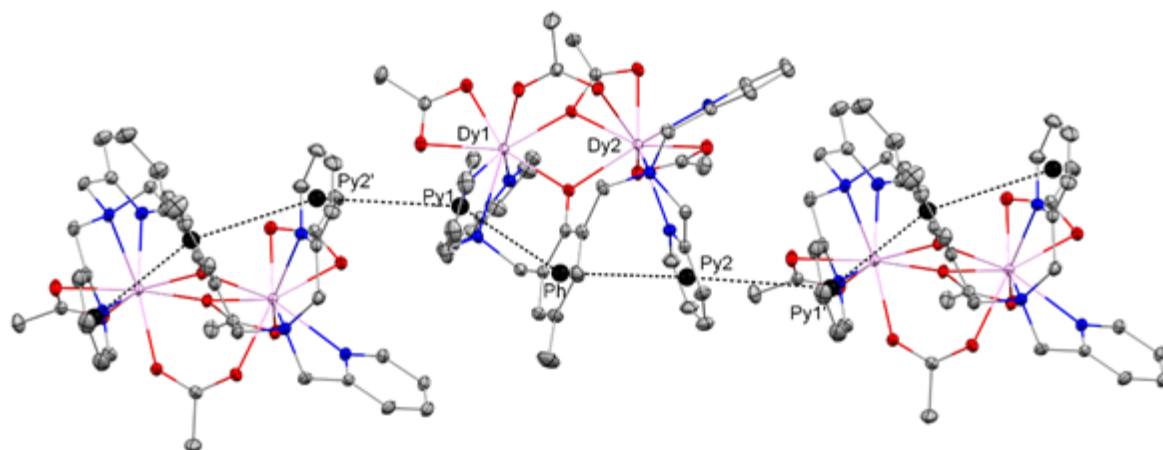


Abbildung 13: Mercury Plot von $[\text{Dy}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$ und den benachbarten Molekülen. Die schwarzen Kugeln zeigen das Symmetriezentrum der Pyridin- und Phenolringe. Durch die gestrichelten Linien werden die direkten Verbindungen zu den benachbarten aromatischen Ringen aufgezeigt.

Tabelle 2: Ausgewählte Abstände zwischen den aromatischen Pyridin- und Phenolaromaten und den Winkeln zwischen den Aromatenflächen der Verbindungen $\text{Ln}(\text{III})_2$.

d in [Å]; \angle in [°]	Y(III) ₂	Gd(III) ₂	Tb(III) ₂	Dy(III) ₂	Ho(III) ₂	Er(III) ₂	Lu(III) ₂
Py2'-Py1	4.073	4.040	4.085	4.084	4.081	4.135	4.090
Py1-Ph	3.843	3.857	3.867	3.858	3.837	3.847	3.813
Ph-Py2	3.471	3.453	3.477	3.473	3.464	3.462	3.458
Py2-Py1'	4.073	4.040	4.085	4.084	4.081	4.135	4.090
\angle Py2'-Py1	21.86	20.45	20.80	21.68	22.03	23.04	23.37
\angle Py1-Ph	37.87	38.40	38.36	38.24	38.28	38.62	37.86
\angle Ph-Py2	20.64	20.93	20.46	20.77	20.53	20.24	20.29
\angle Py2-Py1'	21.86	20.45	20.80	21.68	22.03	23.04	23.37

3.2.3. Magnetische Eigenschaften

Der Verlauf der Suszeptibilität der verschiedenen paramagnetischen dinuklearen 4f-Verbindungen von 2.0 bis 300.0 K und einem Feld von 0.1 T ist in Abbildung 14 zu finden. Der Kurvenverlauf legt eine antiferromagnetische Koppelung der beiden magnetischen Zentren im Komplex nahe.

Der $\chi_{mol}T$ -Wert der dinuklearen Nd(III) Spezies ist bei 300.0 K $2.94 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und ist damit leicht niedriger als der für den $^4I_{9/2}$ Grundzustand erwartete Wert von $3.28 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ (Anhang B, Tabelle 16). In einem literaturbekannten alkoxyverbrückten dinuklearen Nd(III)-Komplex wurde ein ähnlicher Wert von $2.84 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ gemessen.^[50] Der $\chi_{mol}T$ -Wert sinkt auf einen Wert von $0.94 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 2.3 K. Bei weiterer Absenkung der Temperatur auf 2.0 K werden $1.03 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ erreicht, was einen geringen Anstieg gegenüber 2.3 K bedeutet und auf eine intermolekulare Wechselwirkung oder eine strukturelle Änderungen hindeutet.

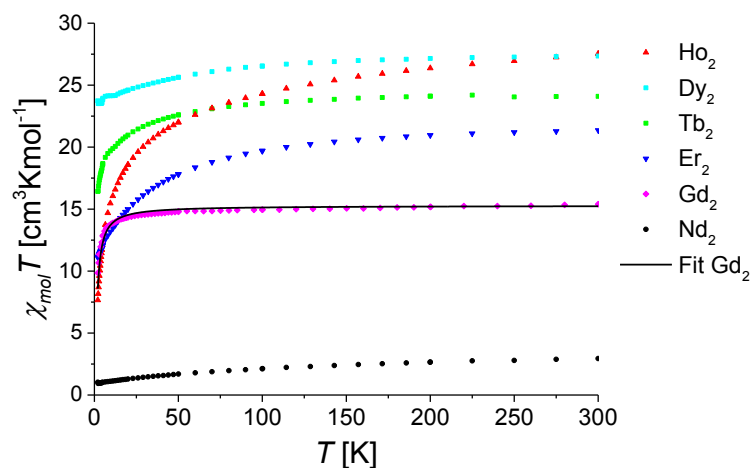


Abbildung 14: Auftragung von $\chi_{mol}T$ gegen die Temperatur für alle synthetisierten paramagnetischen dinuklearen 4f-Verbindungen. Die Linie (—) zeigt die gefitteten Daten für den isotropen Fit für die dinukleare Gd(III)-Verbindung.

Der Wert für $\chi_{mol}T$ im Falle des zweikernigen Gd(III) Komplexes ist $15.10 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 300.0 K ebenso geringfügig niedriger als der errechnete Wert für die freien Ionen von $15.86 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ im Fall von zwei ungekoppelten $^8S_{7/2}$ Zentren. Einer leichten Verkleinerung des Wertes auf $14.16 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 23.3 K folgt eine größere Absenkung bei 2.0 K auf $9.71 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Diese starke Absenkung ist relativ untypisch für zweikernige Gd(III)-Verbindungen^[51] und kann in einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren oder einer Dipol-Dipol Wechselwirkung

zwischen mehreren Molekülen begründet sein. Ein Fit der Daten ist mit der literaturbekannten Gleichung 46 möglich.^[52]

$$\chi_M T = \frac{2g^2 N_A \mu_B^2}{k} \frac{140e^{56J/kT} + 91e^{42J/kT} + 55e^{30J/kT} + 30e^{20J/kT} + 14e^{12J/kT} + 5e^{6J/kT} + e^{2J/kT}}{15e^{56J/kT} + 13e^{42J/kT} + 11e^{30J/kT} + 9e^{20J/kT} + 7e^{12J/kT} + 5e^{6J/kT} + 3e^{2J/kT} + 1}$$

Gleichung 46

Ein guter Fit kann für $J = -0.065 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 1.97$ gefunden werden. Dies stimmt mit der Annahme einer schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen beiden Gd(III) überein. Vergleichbare zweikernige Gd(III)-Komplexe haben antiferromagnetische Kopplungskonstanten in ähnlicher Größenordnung.^[52]

Bei 300.0 K beträgt der $\chi_{mol} T$ -Wert für die Tb(III)-Verbindung $24.10 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Dieser Wert liegt oberhalb des berechneten Wertes von $23.64 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für die beiden ungekoppelten Zentren, die je über einen 7F_6 Grundzustand verfügen. Einer leichten Absenkung von $\chi_{mol} T$ auf $22.86 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ bei 60 K folgt eine große Absenkung bei 2.0 K auf $16.42 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$.

Einen ähnlichen Verlauf wird bei dem Dy(III)-Komplex gefunden. Für die beiden ungekoppelten Zentren mit einem ${}^6H_{15/2}$ Grundzustand wird bei 300.0 K ein $\chi_{mol} T$ -Wert von $28.34 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ erwartet, dieser wird allerdings mit $27.34 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ unterschritten. Eine flache Absenkung der Kurve bei 2.3 K führt zu einem Wert von $23.52 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, steigt dann aber nochmals bei 2.0 K auf einen Wert von $23.73 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ an.

Der signifikanteste Unterschied zwischen dem $\chi_{mol} T$ -Wert bei niederen und höheren Temperaturen ist bei der Ho(III)-Spezies zu finden. Bei 300.0 K wird ein Wert von $21.36 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ gemessen, welcher signifikant niedriger, als der erwartete Wert für die beiden 5I_8 Grundzustand-Metallzentren ist ($28.14 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$). Eine extrem starke Abnahme der Suszeptibilität auf einen Wert von $11.11 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ findet bei 2.0 K statt.

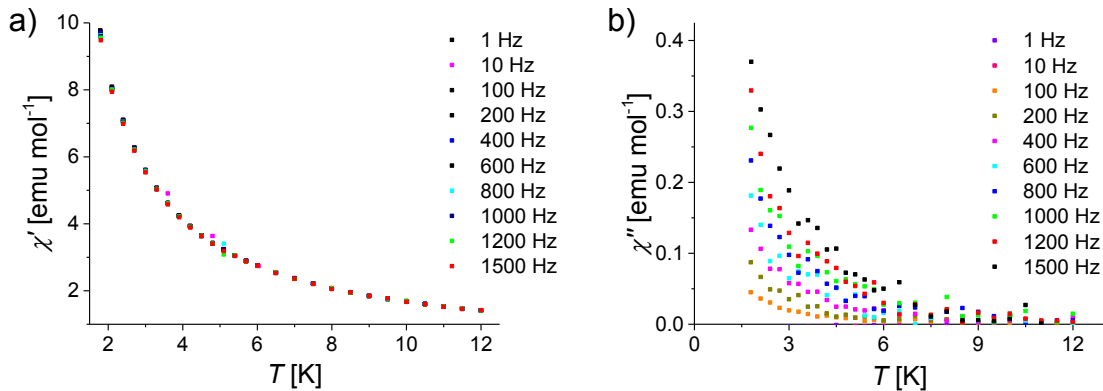


Abbildung 15: Auftragung der a) *in-phase* und b) *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur für Dy(III)_2 bei verschiedenen Frequenzen.

In Abbildung 15 sind die ac-SQUID-Messungen von Dy_2 abgebildet. Diese ergaben bei allen Verbindungen im Temperaturbereich von 1.8 bis 20.0 K und im Frequenzbereich des Wechselstroms keine erkennbaren Maxima. Lediglich der dinukleare Dy(III) -Komplex zeigt eine Aufspaltung der Isolinien in der *out-of-phase* Suszeptibilität (Abbildung 15b). Dies lässt auf ein Maximum unterhalb der messbaren 1.8 K schließen. Durch eine lineare Auftragung des Verhältnisses χ''/χ' , welches mit Gleichung 47 gefittet werden kann, lässt sich das Verhalten des schwachen SMMs grob quantifizieren.^[53, 54]

$$\ln(\chi''/\chi') = \ln(\omega\tau_0) + U_{\text{eff}}/kT \quad \text{Gleichung 47}$$

Hieraus ergibt sich für $U_{\text{eff}} \approx 1.97$ K und $\tau_0 \approx 1.62 \cdot 10^{-6}$ s (Abbildung 16). Dies liegt im Bereich vergleichbarer Systeme.^[54]

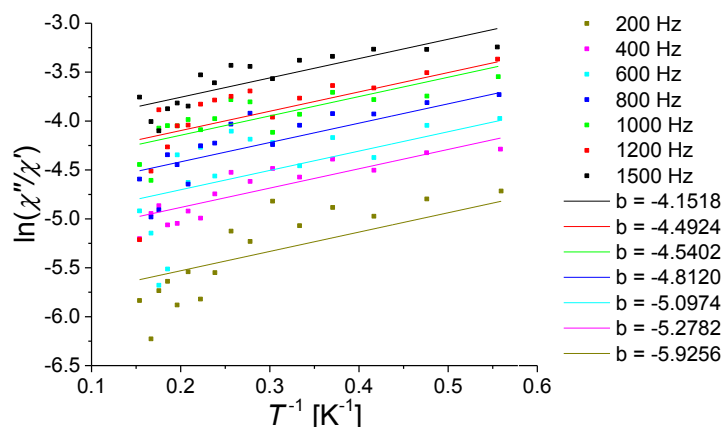


Abbildung 16: Auftragung des natürlichen Logarithmus von χ''/χ' (siehe Abbildung 15) gegen T^{-1} für $[\text{Dy(III)}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$. Die Steigung entspricht $U_{\text{eff}} \approx 1.97$ K.

Die Auftragungen der Magnetisierungen M gegen das angelegte Feld H und der reduzierten Magnetisierungen für alle Ln(III)_2 -Verbindungen sind in Anhang E zu finden.

3.2.4. High-field-ESR-Spektroskopie

Das ESR-Spektrum von Gd(III)_2 wurde bei einem Feld von 15.0 T in einem Frequenzbereich von 32 bis 321 GHz und einer Temperatur von 4.0 K gemessen. In Abbildung 17 ist die Auftragung der Frequenz gegen das Magnetfeld dargestellt. Jedes Spektrum zeigt zwei Signale, die über eine Resonanzlinie angepasst wurden. Die Form der Signale ermöglicht eine qualitative Aussage über die Anisotropie. Während das Magnetfeld größer wird verkleinert sich die Intensität. Dieses Verhalten in Festkörperspektren lässt auf eine *easy axis*-Anisotropie schließen.^[55, 56] Die ersten Signale folgen einer Resonanzlinie, die Werten von $g_{\parallel} = 2.02 \pm 0.01$ und $\Delta_{\parallel} = 5.90 \pm 1.05$ GHz entsprechen, wohingegen bei den zweiten Signalen ein g -Wert von $g_{\perp} = 1.97 \pm 0.01$ und $\Delta_{\perp} = -3.53 \pm 0.94$ GHz erreicht wird.

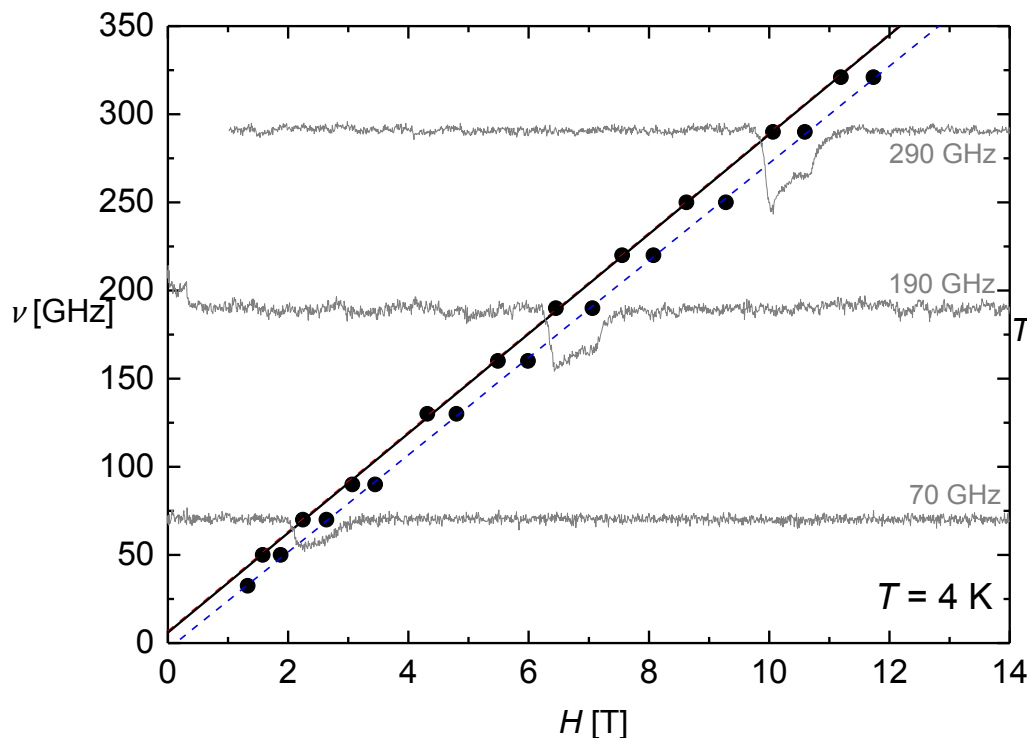


Abbildung 17: Auftragung von H gegen ν für zwei Resonanzmoden bei 4.0 K.^[57]

Abbildung 18 zeigen die temperaturabhängigen ESR-Spektren von Gd(III)_2 bei einer Frequenz von 130 GHz. Mit steigender Temperatur kann eine Verschiebung der relativen Intensitäten beider Signale beobachtet werden. Das erste Signal, welches bei einem niedrigeren Feld detektiert wird, verliert an Intensität, wohingegen das zweite Signal, bei einem höheren Feld, an Intensität zunimmt. Bei Temperaturen über 60.0 K tritt nur noch ein Signal auf. Der Verlauf der Gewichtungverschiebung der beiden Signale impliziert eine negative axiale Anisotropie $D < 0.0 \text{ cm}^{-1}$.

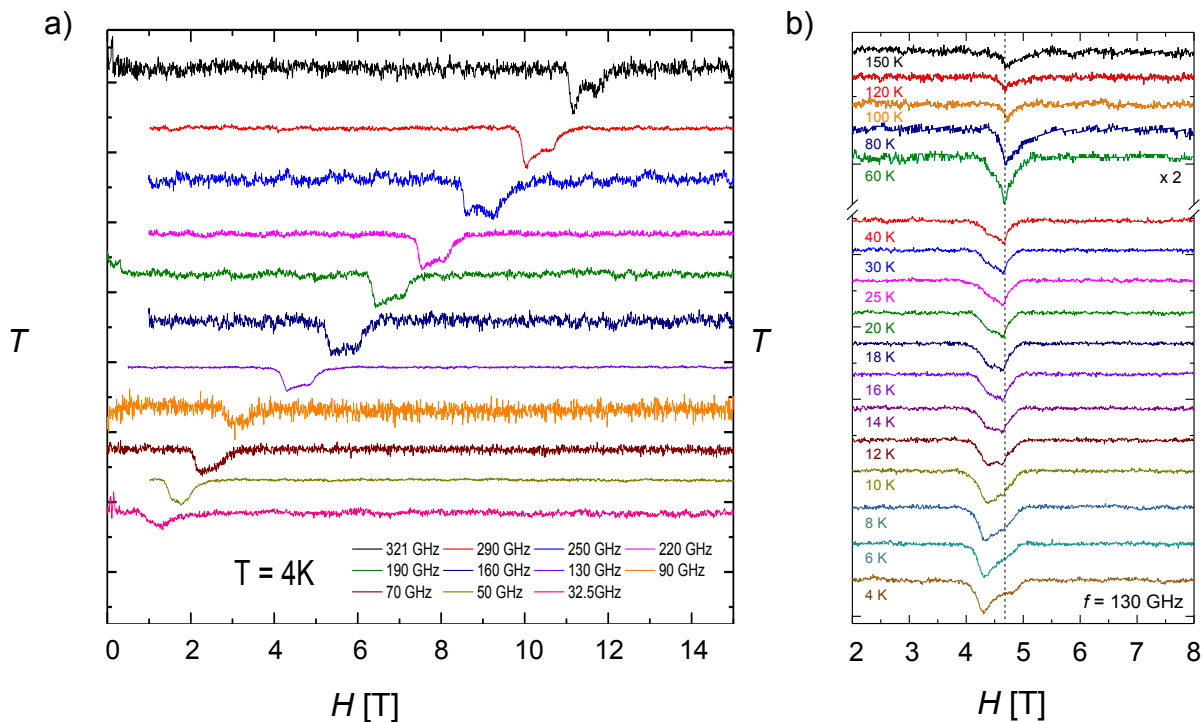


Abbildung 18: Auftragung von a) des frequenzabhängigen ESR-Spektrums bei 4.0 K und b) des temperaturabhängigen ESR-Spektrums von 4.0 bis 150.0 K bei $\nu = 130 \text{ GHz}$. Die vertikal gepunktete Linie in b) entspricht $g = 1.98$ und die Intensitäten für der Spektren bei $T \geq 60.0 \text{ K}$ wurden mit zwei multipliziert.^[57]

Die magnetische Anisotropie ist die Ursache der Nullfeldaufspaltung in Abbildung 17. Ausgelöst wird die Anisotropie durch Spin-Bahn-Kopplung und dipolare Wechselwirkungen. Bei den meisten SMMs ist die Größenordnung der dipolaren Wechselwirkungen bei 0.0 bis 1.0 cm^{-1} und die der Spin-Bahn-Kopplung bei ca. 100 cm^{-1} . Daher können im Normalfall dipolare Wechselwirkungen aufgrund großer uniaxialer Anisotropien vernachlässigt werden.

Im Fall von Gd_2 ist der Bahndrehmoment gelöscht ($L = 0$), wodurch der Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung nicht vorhanden ist. Da aber eine Nullfeldaufspaltung beobachtet wird, muss diese von dipolaren Wechselwirkungen herrühren. Das Magnetfeld,

welches von einem Dipol, in einer dipolaren Wechselwirkung, erzeugt wird folgt Gleichung 48.

$$B = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^5} [3 (\mu \cdot R) R - \mu] \quad \text{Gleichung 48}$$

Wobei μ_0 die Vakuumpermeabilität, r der Abstand zwischen beiden Dipolen, μ ist das magnetische Moment der Ionen und R die Position des Ions im Bezug zum Ursprung ist. Eine Berechnung des Dipol-Magnetfeldes ergibt $B = 0.23 \text{ cm}^{-1}$.

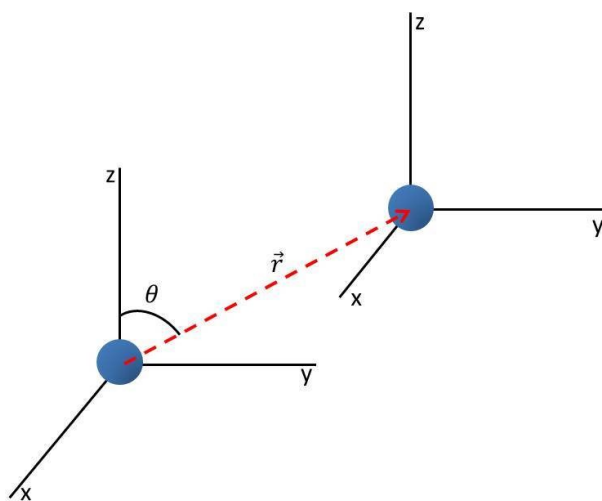


Abbildung 19: Zwei Gd(III)-Ionen mit denselben zugrundeliegenden Koordinatensystemen. Die blauen Kugeln stellen die Gd(III)-Ionen dar, deren Abstand zueinander r ist. Der Winkel θ gibt den Winkel zwischen z-Achse und dem Vektor des Abstands \vec{r} an.^[57]

Eine Ausrichtung der z-Achse des magnetischen Dipol entlang des externen angelegten Magnetfeldes wird angenommen. Der Wechselwirkungsparameter J zwischen beiden Gd(III)-Ionen kann dem Fit der dc-SQUID-Messung der Suszeptibilität in Kapitel 3.2.3 entnommen werden und ist -0.13 cm^{-1} . Die Beträge des Dipolmagnetfeldes und der Wechselwirkung beider Zentren liegen in einer ähnlichen Größenordnung, was das Miteinbeziehen der dipolaren Wechselwirkungen verdeutlicht.

Die durch die dipolaren Wechselwirkungen induzierte Anisotropie D_{dipolar} kann über Gleichung 49^[58] berechnet werden und gilt für schwach gekoppelte Gd(III)-Ionen.^[59]

$$D_{\text{dipolar}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g^2 (1 - 3 \cos^2 \theta) \mu_B^2}{2 r^3} \quad \text{Gleichung 49}$$

Der Winkel zwischen den beiden Gd(III)-Ionen wird hier als θ angegeben. Aufgrund der Annahme, dass beide Gd(III)-Ionen entlang der z-Achse ausgerichtet sind und

dasselbe Koordinatensystem teilen, ergibt sich für den Winkel $\theta = 0^\circ$. Hieraus folgt für die Bestimmung von $D_{\text{dipolar}} = -0.06 \text{ cm}^{-1} = -1.94 \text{ GHz}$.

Die Verwendung des Multispin-Hamiltonoperators H_{ms} (Gleichung 50) ermöglicht eine vollständige Interpretation des ESR-Spektrums.

$$H_{\text{ms}} = -JS_1 \cdot S_2 + g\mu_B \sum_{i=1}^2 S_i \cdot H + D_{\text{dipolar}} S_{1z} S_{2z} \quad \text{Gleichung 50}$$

Der erste Term des Hamiltonoperator H_{ms} beschreibt die Wechselwirkung zwischen beiden Gd(III)-Ionen, während der zweite den Zeemann-Effekt beschreibt und der dritte die, auf der dipolaren Wechselwirkung basierenden, magnetische Anisotropie des Systems. Mit Gleichung 50 können die gemessenen Werte in Abbildung 17 reproduziert werden.^[60] Die Simulation ergibt für die Nullfeldaufspaltung $\Delta = 6.79 \text{ GHz}$, was nahe am für den im vereinfachten Fall bestimmten Wert $\Delta_{\parallel} = 5.90 \pm 1.05 \text{ GHz}$ liegt. Die Simulation in Abbildung 17 stimmt mit den gemessenen Werten gut überein, die Ursache der auftretenden Nullfeldaufspaltung ist somit in den intramolekularen dipolaren Wechselwirkungen begründet.

3.2.5. Molekularer magnetischer Zirkulardichroismus (MCD)

In den 1930er Jahren bildete die notwendige Erkenntnis von Faraday, dass ein longitudinales Magnetfeld, ein Feld in Richtung der Lichtausbreitung, optische Aktivität in Materie induzieren kann, die Grundlage für die MCD-Spektroskopie.^[61-63] Die quantenmechanische Theorie der magnetisch optischen Rotationsdispersion (MOR) wurde für den Bereich außerhalb der Absorptionsbanden formuliert und kurz darauf für MCD und MOR Effekte, welche als „anormale Dispersion“ referenziert wurden, in diesen Bereichen erweitert. Allerdings wurde wenig Aufwand betrieben die MCD-Spektroskopie bis in die 1960er Jahre als Technik zu verfeinern.^[64] Seither ist eine große Vielzahl an MCD-Spektren gemessen worden. Die Methode ist auf verschiedenste Proben anwendbar, so sind sowohl stabile Moleküle in Lösungen, in Feststoffen und in der Gasphase, als auch instabile Moleküle in Edelgasmatrix^[65] zugänglich. In jüngerer Zeit hat MCD nützliche Anwendung bei der Untersuchung von biologisch wichtigen Systemen, einschließlich Metalloenzyme und Proteinen, die Metallzentren enthalten, gefunden.

MCD-Spektroskopie ist eine Methode um die elektronische Struktur von Grund- als auch angeregten Zuständen zu detektieren. Dies ist zwar ebenso über die Absorptionsspektroskopie möglich, jedoch bietet das MCD einige klare Vorteile. Ein Übergang, welcher in einem Absorptionsspektrum von einem größeren Übergang überlagert ist, kann hier besser sichtbar sein. Eine mögliche Ursache ist, dass die erste Ableitung des schwächeren Übergangs viel größer ist oder, dass dieser Übergang ein negatives Vorzeichen im MCD besitzt. Zudem kann es vorkommen, dass ein Übergang in einem Absorptionsspektrum nicht detektierbar ist, da dieser unterhalb der Messgenauigkeit des experimentellen Aufbaus liegt. Aufgrund der höheren Sensitivität der MCD-Spektroskopie sind solche Übergänge oftmals sichtbar. Wichtig sind hier die Auswahlregeln welche durch die zwei Operatoren der Drehimpuls- $\Delta l = \pm 1$ und der magnetischen Quantenzahl $\Delta m = 0, \pm 1$ bestimmt werden.^[66]

Das MCD-Signal (ΔA) leitet sich von der Absorption von linkshändig (*left handed circular polarization*, LCP) und rechtshändig polarisiertem (*right handed circular polarization*, RCP) Licht ab (Gleichung 51).

$$\Delta A = \frac{A_- - A_+}{A_- + A_+} \quad \text{Gleichung 51}$$

Bei der Messung wird eine Probe, welche sich in einem zum Licht longitudinalen Magnetfeld befindetet, mit RCP oder LCP Licht durchstrahlt. Es wird gleichzeitig ein Absorptionsspektrum und ein CD-Spektrum aufgenommen, die Differenz beider Spektren ergibt das MCD. Die sichtbaren Signale sind in A-, B- und C-Terme aufgeteilt. A-Terme sind bei dem Vorhandensein eines entarteten angeregten Zustands zu sehen und B-Terme werden detektiert, wenn die angeregten Zustände sich energetisch so nahe sind, dass sie untereinander mischen.^[67] Ein C-Term wird nur bei Molekülen beobachtet, welche über einen Grundzustand-Paramagnetismus verfügen. A- und B-Terme sind zudem temperaturunabhängig.^[68] Dies gilt nicht für C-Terme, diese würden weiter ansteigen bis eine magnetische Sättigung erreicht ist.^[69]

In Abbildung 20a und Abbildung 21a werden die MCD-Spektren, inklusive der Benennung der Multipletts, von $[\text{Nd(III)}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ (Nd(III)_2) und $[\text{Dy(III)}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ (Dy(III)_2) dargestellt. Die Spektren wurden in einem gefrorenen Methanol/Ethanol-Gemisch (3:1) bei einem Feld von 5.0 T und einer Temperatur von 8.0 K aufgenommen. Die Absorptionsspektren wurden simultan

gemessen, sind jedoch von keiner guten Qualität, da die Absorptionswerte sehr gering sind und trotz einiger Versuche konnte das Signal-Rausch-Verhältnis nicht signifikant verbessert werden. Die phasensensitive Detektion welche in der MCD-Messung inbegriffen ist, ist sehr empfindlich gegenüber schwachen Signalen und der Messhintergrund hat fast keinen Einfluss, wodurch die f-f Übergänge klar beobachtet werden können.

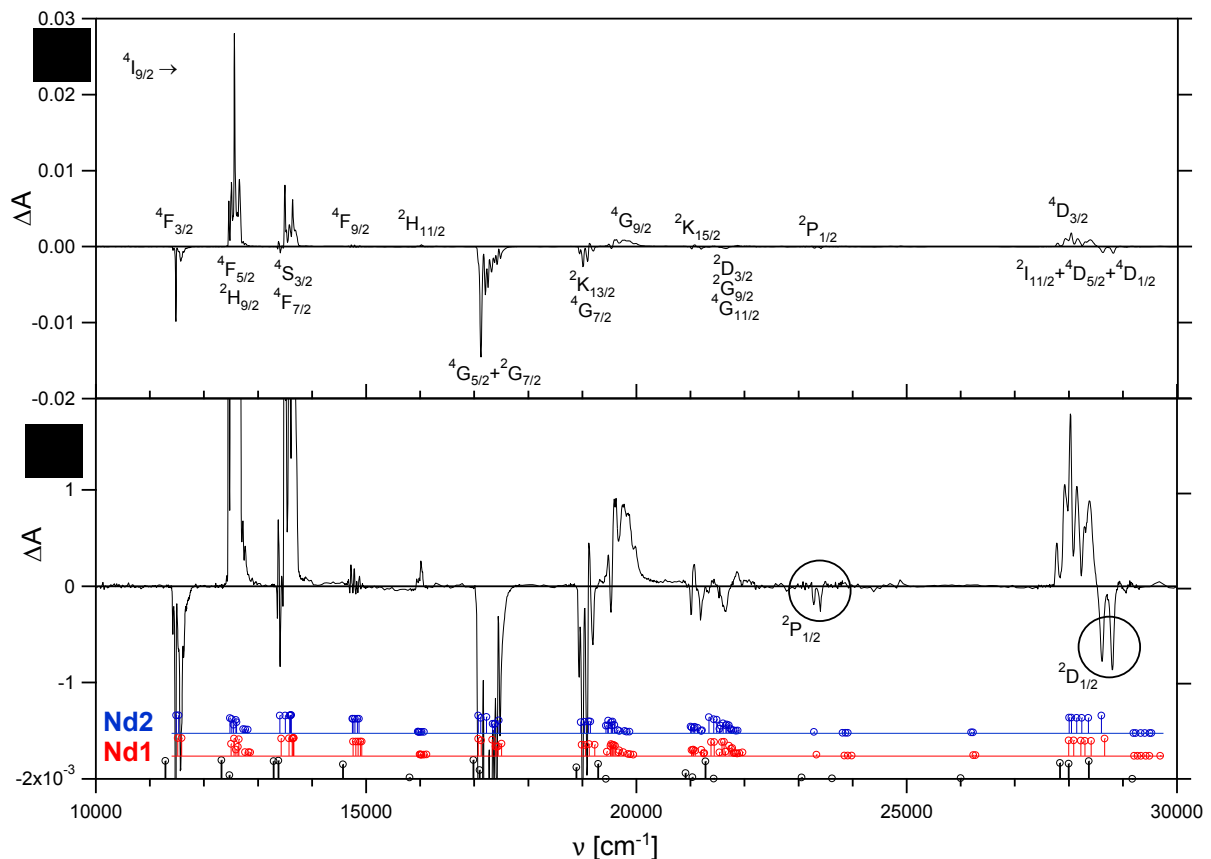


Abbildung 20: a) Komplettes MCD-Spektrum mit voller Intensität und b) komplettes Spektrum bei skaliertem Intensitätsmaßstab, zur Darstellung schwächerer Banden von Nd(III)_2 bei 8.0 K und 5.0 T. Die unteren Strichspektren stellen die berechneten Werte für das freie Nd(III) -Ion (schwarz) und den Nd1 (rot) und Nd2 Zentren (blau) dar. Die Übergänge der $^2P_{1/2}$ und $^2D_{1/2}$ Zustände sind für beide Zentren gut zu erkennen.

Die Spektren können im Sinne einer Überlagerung des Einzelionenspektrums für f-f Übergänge interpretiert werden. Für Nd(III) wären 192 Kramers Dubletts zu erwarten und für Dy(III) 1001. Im Fall von Nd(III)_2 werden tatsächlich 96 Signale im Bereich von $9000\text{--}300.000\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, beim Dy(III) sind dies 116. Da die beiden Lanthanid-Zentren in $[\text{Ln(III)}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ ein unterschiedliches Ligandenfeld erfahren, ergibt sich eine große Anzahl an Übergängen in den Spektren, welche anhand von Ligandenfeldberechnungen interpretiert werden.

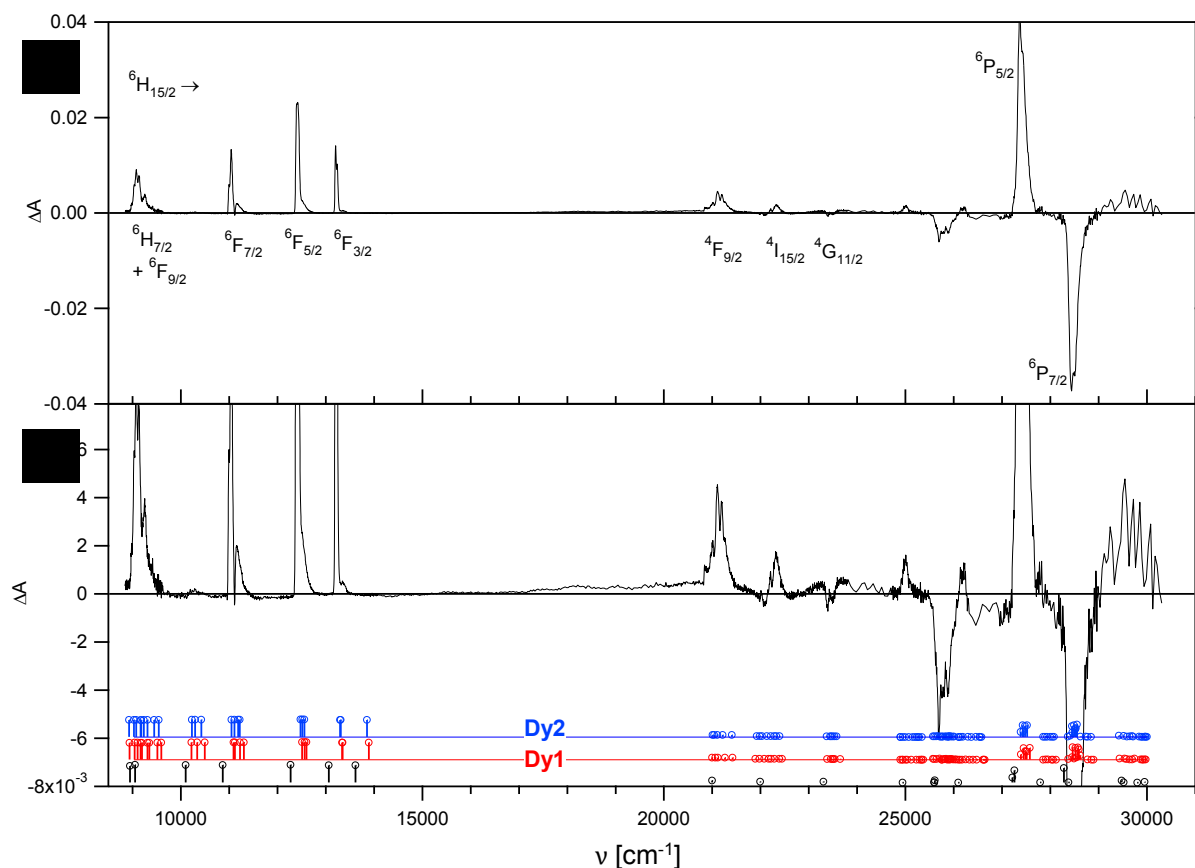


Abbildung 21: a) Komplettes MCD-Spektrum mit voller Intensität und b) komplettes Spektrum bei skaliertem Intensität, zur Darstellung schwächerer Banden von Dy(III)_2 bei 8.0 K und 5.0 T. Die unteren Strichspektren stellen die berechneten Werte für das freie Dy(III) Ion (schwarz) und den Dy1 (rot) und Dy2 Zentren (blau) dar.

Die aus dem berechneten Ligandenfeld hervorgegangenen Werte für die aufgespaltenen Zustände der zweikernigen Verbindungen, lassen darauf schließen, dass die Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren sehr gering ist. Daher kann die optische Spektroskopie als Überlagerung zweier Einzelionenspektren angesehen werden. Der zu lösende Hamiltonian besteht aus der kompletten Serie an Atomtermen inklusive des Ligandenfeldes der atomaren Umgebung. Die Atomterme beinhalten die Elektron-Elektron Abstoßung (F^2 , F^4 , F^6), Spin-Bahn-Kopplung (ζ) und Terme höherer Ordnung, welche die Zweikörper Wechselwirkungsparameter (α , β , γ), die Dreikörperparameter (T^k , $k = 2, 3, 4, 6, 7, 8$) und die magnetischen Parameter (M^k , $k = 0, 2, 4$) behandeln. Die magnetischen Parameter fassen zudem die Spin-Spin-, höhere Spin-Bahn- und elektrostatische Spin-Bahn-Wechselwirkungen (P^k , $k = 2, 4, 6$) zusammen. Diese 19 Atomparameter sind aus der Literatur für Nd(III) ^[70] und Dy(III) ^[71] in LaCl_3 übernommen worden. Es handelt sich hierbei um verlässliche Werte, welche nicht die

Fehler enthalten, die bei anderen Rechnungen durch die Verwendung falscher Matrixelemente auftreten.^[70, 72] Eine Übersicht der Werte ist in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Parameter der freien Ionen welche in der Berechnung des Ligandenfeldes benutzt wurden. Für jede Lanthanid-Seite in den dinuklearen Spezies wurde derselbe Satz an Parametern des entsprechenden Metallions verwendet.

Parameter	Nd ^[70]	Dy ^[71]	Parameter	Nd ^[70]	Dy ^[71]
F^2	71934	90840	P^2	281.0	551.0
F^4	52276	63956	T^2	354.7	283.0
F^6	35466	48775	T^3	40.2	26.4
ζ	879.1	1921.0	T^4	59.4	-10.3
α	22.140	16.803	T^6	-293.4	-349.0
β	-653.5	-595.0	T^7	348.5	387.0
γ	1565.1	1882.0	T^8	348.8	338.0
M^0	1.942	2.600			

Für ein Lanthanid mit keiner direkten Symmetrie gibt es 27 unabhängige B_{kq} Parameter.^[73] Für eine genaue Bestimmung dieser Parameter sind nicht genügend experimentelle Daten vorhanden. Allerdings besteht hier die Möglichkeit, die Beziehung der „angular overlap model“ (AOM) Parameter mit den B_{kq} Parametern zu nutzen, welche durch Urland gegeben wurden.^[74]

Die Interpretation des MCD-Spektrums einer Lanthanidverbindung ist nur unter Verwendung der Ligandenfeldbetrachtung möglich, wie es bis hier dargestellt wurde. Da bei Lanthaniden das Ligandenfeld kleiner ist als z.B. bei Übergangsmetallen, und dafür die Energie der Spin-Bahn-Kopplung größer, ist hier die Vorgehensweise ungemein komplizierter. Hier wird die Formulierung des Ligandenfeldhamiltonoperators nach Görrler-Walrand und Binnemans in Gleichung 52 verwendet.^[75]

$$H_{LF} = \sum_{k=2,4,6} B_{k0} C_0^k + \sum_{q=1}^k [B_{kq} (C_{-q}^k + (-1)^q C_q^k) + i B'_{kq} (C_{-q}^k - (-1)^q C_q^k)] \quad \text{Gleichung 52}$$

Die Tensoren C_q^k sind mit der Kugelfunktion Y_q^k durch $C_q^k = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k$ verknüpft. Obwohl es sich hier um ein komplexes Ligandenfeld handeln kann, sind die 27 möglichen B_{kq} und B'_{kq} Parameter real. Durch diverse komplexe Annahmen und Vereinfachungen, konnte Urland eine 27x27 reale Matrix aufstellen, bei der die Reste der AOM Matrix

zur generellen Verschiebung der Energieebenen beitragen. Hieraus folgend sind die B_{kq} , bzw. B'_{kq} Parameter über Gleichung 53 gegeben.^[74]

$$B_{kq} = (-1)^q \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \operatorname{Re}(R_k c_{kq})$$

Gleichung 53

$$B'_{kq} = -(-1)^q \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi}} \operatorname{Im}(R_k c_{kq})$$

Mit diesem Ansatz kann ein Ligandenfeld anhand der Eckpositionen der Liganden und einer sinnvollen Abschätzung der AOM-Parameter bestimmt werden.

Eine detaillierte Untersuchung von neun Lanthanid-Komplexen mit gemischten N- und O-Donoren, bei der die B_{kq} Ligandenfeldparameter anhand ihrer Spektren gefittet wurden, ist bekannt.^[76] Ein Satz an e_σ und e_π Parametern, welcher die B_{kq} Parameter bei der unterschiedlichen Geometrie und Bindungslängen reproduzieren konnte, ist gefunden worden. Die Werte lauten für ein tertiäres Amin ($R = 2.739 \text{ \AA}$) $e_\sigma = 384 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\pi = 0$, für Imine ($R = 2.491 \text{ \AA}$) $e_\sigma = 742 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\pi = 122 \text{ cm}^{-1}$ und für Phenolate ($R = 2.222 \text{ \AA}$) $e_\sigma = 258 \text{ cm}^{-1}$ und $e_\pi = 190 \text{ cm}^{-1}$.^[76] Skaliert auf die Bindungslängen in $[\text{Ln(III)}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ und unter der Annahme, dass $e_{\sigma/\pi}$ proportional zu $1/R^8$ ist, werden die in Tabelle 4 gegebenen Werte erhalten. Unter Verwendung dieses Satzes an Parametern wurde das Ligandenfeld für sowohl Nd(III)_2 , als auch für Dy_2 berechnet.

Tabelle 4: Übersicht der AOM Parameter des Ligandenfelds der beiden Zentren Ln1 und Ln2. Die Winkel θ und ϕ sind der Dy(III)-Kristallstruktur entnommen (Abbildung 9) und beziehen sich auf die z-Achse entlang der Ln1-Ln2 Verbindung und die y-Achse senkrecht zur Ln1-Ln2- O_{Ph}^9 Ebene.

Ln1	$e_\sigma [\text{cm}^{-1}]$	$e_\pi [\text{cm}^{-1}]$	$\theta [^\circ]$	$\phi [^\circ]$	Ln2	$e_\sigma [\text{cm}^{-1}]$	$e_\pi [\text{cm}^{-1}]$	$\theta [^\circ]$	$\phi [^\circ]$
O_{Ph}^9	187.0	138.0	36.02	0.00	O_{Ph}^9	161.0	119.0	35.25	0.00
O_{Ac}^1	196.0	145.0	173.02	169.46	O_{Ac}^4	163.0	120.0	68.51	109.79
O_{Ac}^2	146.0	108.0	118.26	177.59	O_{Ac}^5	115.0	84.0	35.78	198.42
O_{Ac}^3	196.0	145.0	72.23	248.90	O_{Ac}^6	108.0	80.0	87.19	184.09
O_{Ac}^5	194.0	143.0	38.62	161.58	O_{Ac}^7	133.0	98.0	81.90	261.52
N1	653.0	0.0	108.94	31.38	O_{Ac}^8	135.0	99.0	134.47	246.86
N_{Py}^1	619.0	101.0	94.28	96.89	N2	594.0	0.0	103.55	44.19
N_{Py}^2	642.0	106.0	106.83	319.10	N_{Py}^3	611.0	101.0	109.11	335.06
					N_{Py}^4	594.0	98.0	147.31	107.86

Die schlussendliche Berechnung der f-Zustandsenergien ist wohlbekannt.^[73, 77, 78] Es wurde eine komplette Übereinstimmung mit den Berechnungen von Yeung und Tanner gefunden, da auch hier der Spin-Spin Wechselwirkungsteil der M^k Parameter verwendet wurde.^[70]

Da die Wechselwirkung der Energien mit dem äußeren Magnetfeld interessant sind, werden die g -Werte berechnet, wofür isolierte Kramers Dubletts angenommen werden. Hierzu wurde die Vorgehensweise von Gerloch und McMeeking^[79] zur Berechnung und Diagonalisierung des g^2 Tensors verwendet, um die grundsätzlichen Werte und Richtungen zu erhalten.

Abbildung 20b und Abbildung 21b zeigen eine detaillierte Sicht auf die Spektren. Unterhalb der Spektren sind Strichspektren zu finden, welche die Positionen der berechneten Energien für die freien Ionen, das Ln1- und das Ln2-Zentrum wiedergeben. Die Höhe dieser Striche gibt einen Hinweis auf die relative Intensität der Übergänge. Diese sind anhand des Anteils der berechneten Wellenfunktion, welcher den gleichen Spin wie der Grundzustand besitzt, bestimmt worden. In Anhang C sind die Tabellen mit allen experimentellen und berechneten Energien für jedes Lanthanid zu finden. Hier muss bemerkt werden, dass kein Fitten der Parameter an die experimentellen Spektren versucht wurde, da die Spektren der überlagerten Zentren 73 ($19 + 27 \cdot 2$) Parameter benötigen würden. Allerdings wird durch das Verwenden der Ln(III):LaCl₃ Atomparameter und dem, aus der Koordinationsgeometrie jedes Zentrums erhaltenen Ligandenfeld, ein Zugang erhalten. Für jede dinukleare Lanthanid-Verbindung wurden dieselben Atomparameter für Ln1 und Ln2, allerdings verschiedene spezifische Ligandenfelder, verwendet. Für die dinukleare Nd(III)- und die Dy(III)-Verbindung wurden dieselben Ligandenfelder jeweils für Ln1 und Ln2 verwendet.

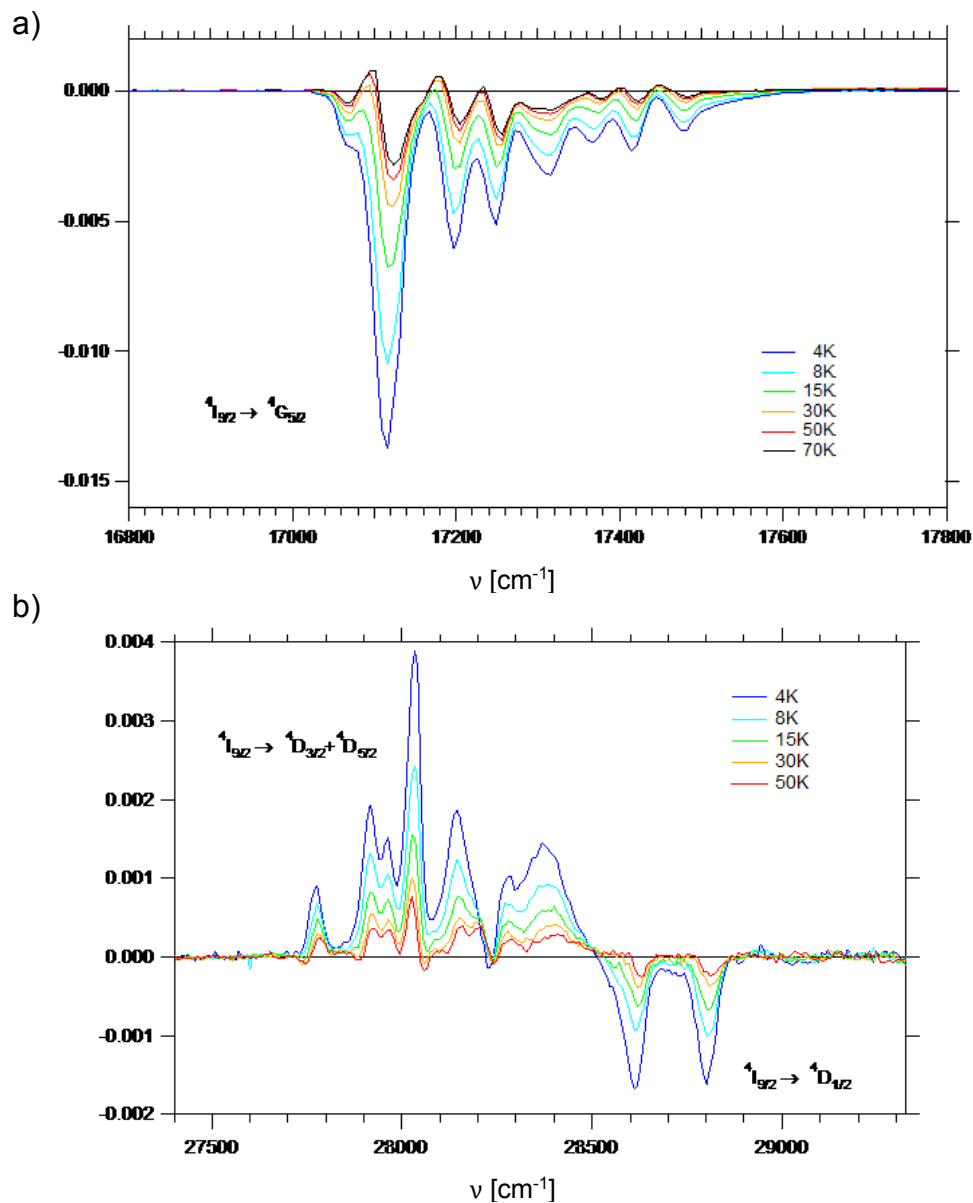


Abbildung 22: MCD-Spektren von Nd(III)_2 bei 5.0 T für die Multipletts a) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$ und b) ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{5/2} + {}^4D_{3/2}$ bei verschiedenen Temperaturen.

Werden die beiden berechneten Strichspektren für Nd1 und Nd2 in Abbildung 20a verglichen, wird eine Verschiebung der Energien des freien Ions in höhere Energiebereiche sichtbar, wodurch eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Übergängen auftritt. Die Verteilung der berechneten Übergänge und jener des Experiments, stimmen sehr gut überein. Im Allgemeinen sind die experimentellen Intensitäten nahe an der anteilig berechneten Spinzusammensetzung.

Tabelle 5: Die berechneten g -Werte der $^4I_{9/2}$ und $^6H_{15/2}$ Grundzustandsmultipletts für die dinuklearen Nd(III)- und Dy(III)-Komplexe.

Nd1				Nd2			
Eng	$ g_1 $	$ g_2 $	$ g_3 $	Eng	$ g_1 $	$ g_2 $	$ g_3 $
0.0	0.405	0.977	4.958	0.0	0.006	1.618	3.561
78.0	0.038	1.620	3.299	58.5	0.223	1.024	2.309
150.2	0.404	0.985	3.318	103.7	0.444	1.682	3.441
391.9	0.967	1.320	2.460	313.8	1.225	1.822	3.126
526.5	0.412	1.244	3.189	484.2	1.535	2.321	3.099
Dy1				Dy2			
Eng	$ g_1 $	$ g_2 $	$ g_3 $	Eng	$ g_1 $	$ g_2 $	$ g_3 $
0.0	0.344	0.498	19.348	0.0	0.071	2.407	15.739
38.8	0.287	0.421	17.634	43.7	0.254	1.153	12.113
105.2	0.753	7.303	11.745	81.5	3.239	4.288	9.241
148.9	0.700	6.808	9.319	135.2	1.200	2.829	10.273
265.2	1.985	5.733	11.845	213.8	1.316	3.426	14.482
325.2	2.221	6.532	9.520	309.5	0.025	5.240	10.381
416.8	0.293	2.250	16.399	362.3	2.869	4.658	10.886
498.2	0.978	1.256	18.734	431.9	0.123	0.898	16.752

Abbildung 22 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Bereiche um die Übergänge $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ und $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{5/2} + ^4D_{3/2} (+ ^4D_{1/2})$, welche eindeutig ein C-Term Verhalten zeigen, was für dieses ungerade Elektronensystem erwartet wird. Wird die integrierte Intensität mit einer einfachen $S = 1/2$ Funktion in einem *variable temperature variable field* (VTVH) Graph gefittet, werden effektive g -Werte von 4.850 und 3.197 für die jeweilige Gruppe an Übergängen bestimmen. Verglichen mit den berechneten Grundzustands g -Werten von Nd1 (0.405, 0.977, 4.958) und Nd2 (0.006, 1.618, 3.561) in Tabelle 5, zeigt sich, dass die niederen Übergänge eher xy - und die späteren sowohl xy - als auch z -polarisiert sind. Der in Abbildung 22b zu sehende negative $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{1/2}$ Übergang ist sehr interessant, da nur ein Übergang hervorgesagt wird. Der Unterschied von $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den beiden Signalen muss in Übergängen beider Metallzentren begründet sein. Der $^4D_{1/2}$ Zustand sollte in Nd1 etwa 60 cm^{-1} höher liegen als in Nd2. Eine Berechnung der Energien als eine Funktion der Ligandenfeldstärke ist in Abbildung 88 (Anhang C) zu finden. Ein weiterer berechneter einzelner Übergang ist $^2P_{1/2}$ (siehe Abbildung 20b und Tabelle 18). Der höhere

Übergang ist für Nd1 vorhergesagt, der berechnete Abstand (15 cm^{-1}) ist aber in einem größeren Abstand zu dem beobachteten (123 cm^{-1}). Dies könnte auf einen signifikanten Unterschied des Ligandenfeldes beider Zentren hindeuten, was jedoch aufgrund unterschiedlicher Symmetrie beider Zentren zu erwarten war.

Das Spektrum von Dy₂ in Abbildung 21a wird von den Übergängen im nahen Infrarot ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_n$ ($n = 9/2, 7/2, 5/2, 3/2$) und im nahen UV Bereich ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}, {}^6\text{P}_{5/2}$ dominiert. Oberhalb von 20000 cm^{-1} sind die Quartett- und Sextettzustände stark gemischt (Tabelle 18), allerdings ist eine Identifikation der drei Komponenten des ${}^6\text{P}_{5/2}$ und der vier Komponenten des ${}^6\text{P}_{7/2}$ Zustandes, welche in den Quartettzuständen eingebettet sind, möglich. Die Übergänge aus den Komponenten dieser beiden Zustände erscheinen als ein positives und ein negatives Signal.

Für den ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2}$ Übergang wurde ein isoliertes Einzelsignal berechnet, wie allerdings in Abbildung 23a zu sehen ist, wird dies so nicht detektiert. Dies ist mit $\Delta J > 6$ in diesem Übergang begründet.^[75] Allerdings ist die kleine Aufspaltung, welche der ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$ Übergang aufzeigt, wohl durch die Aufteilung der zwei ${}^6\text{F}_{3/2}$ Komponenten innerhalb jeder Dy(III) Seite, die 8 cm^{-1} (Dy1) und 2 cm^{-1} (Dy2) beträgt, verursacht. Jedoch ist die berechnete Energie (40 cm^{-1}) zwischen den Übergängen beider Seiten sehr nah am gemessenen Übergang (35 cm^{-1}). Die beobachtete Aufspaltung von 23 cm^{-1} für den ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$ Übergang ist weniger eindeutig, da die Aufspaltung der ${}^6\text{F}_{5/2}$ Komponenten vergleichbar groß, wie der Energieunterschied der beiden Seiten, ist.

Abbildung 23b zeigt die Temperaturabhängigkeit des ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{7/2}$ Übergangs. Die Abhängigkeit ist geringer als bei Nd₂, was auf einen größeren g -Wert schließen lässt. Im Gegensatz zu der dinuklearen Nd(III)-Verbindung findet im unteren Randbereich der Signale keine Auslöschung der Ableitung der A-Terme statt. Der zusätzliche A-Term erscheint bei höheren Temperaturen 81 cm^{-1} niedriger in der Energie als eine Grundzustandsaufspaltung. Die berechneten kleinsten Energiewerte 39 cm^{-1} (Dy1) und 44 cm^{-1} (Dy2) deuten auch hier auf ein größeres Ligandenfeld hin.

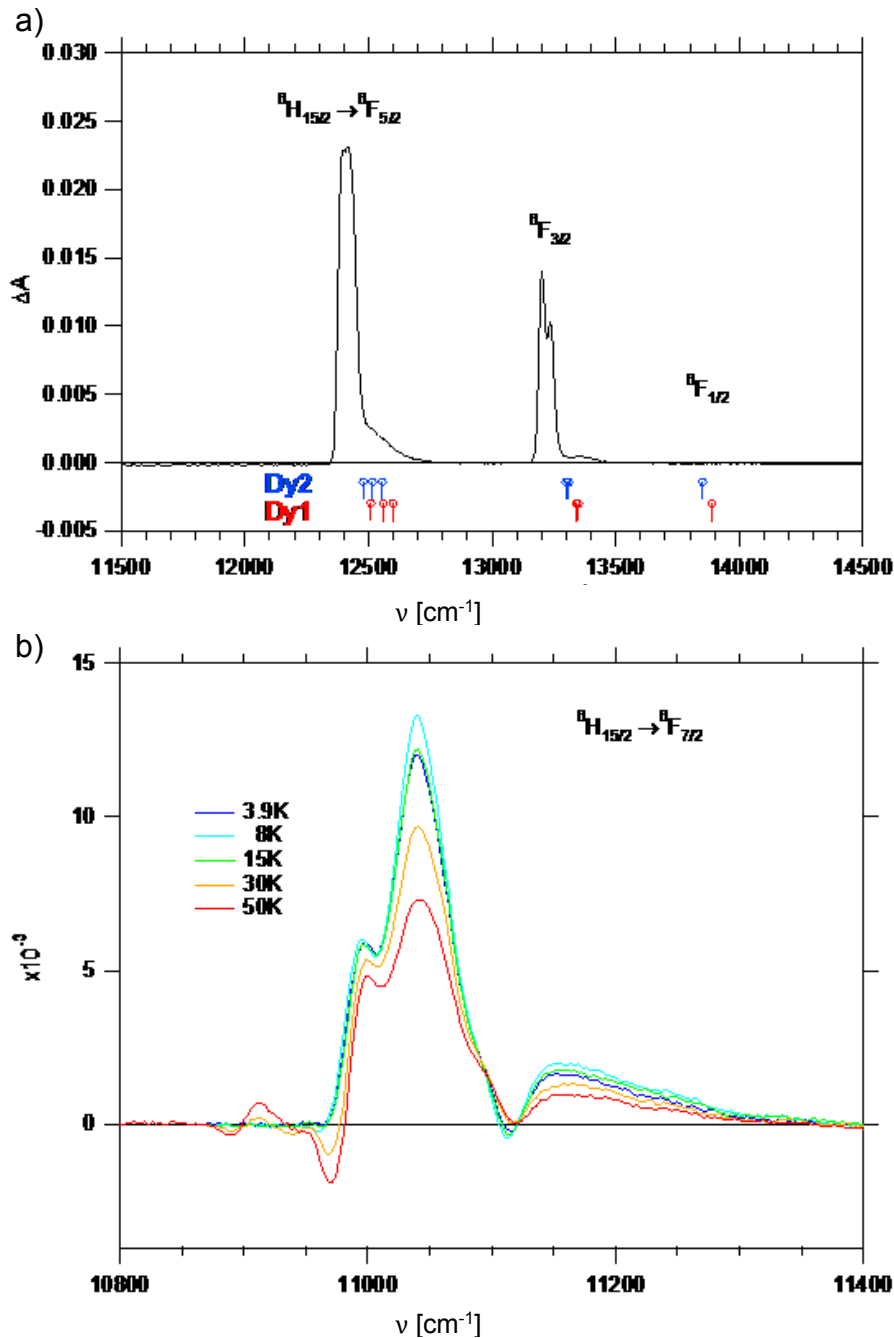


Abbildung 23: MCD-Spektren von Dy(III)₂ bei 5.0 T für die a) Multipletts ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{5/2}$, ${}^6F_{3/2}$, wobei der Übergang ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{1/2}$ nicht zu sehen ist, und b) die Temperaturabhängigkeit von ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6F_{7/2}$. Die unteren Strichspektren stellen die berechneten Werte für Dy1 (rot) und Dy2 (blau) dar.

3.2.6. Schlussfolgerung

Es wurde eine Reihe verschiedener dinuklearer Lanthanid-Verbindungen synthetisiert, an denen, unter Betrachtung der magnetischen und magneto-optischen (MCD) Eigenschaften, die Wechselwirkung und der Einfluss des Ligandenfeldes auf die

Metallionen beschrieben wurde. Die dinuklearen Komplexe zeigen zwei asymmetrische Zentren, eines ist acht- und eines neunfach koordiniert. Aufgrund des daraus resultierenden Ligandenfeldes beider Zentren gibt es Unterschiede in den MCD-Spektren und die jeweiligen Übergänge sind mittels Ligandenfeldberechnung zum ersten Mal an einer Komplexverbindung identifiziert worden.

Die Verbindungen zeigen kein oder nur schwaches SMM-Verhalten, wie im Fall des Dy(III)-Derivats. Da die Maxima in den dynamischen SQUID-Messung unterhalb des Minimums des Versuchsaufbaus liegen, lässt sich die Energiebarriere $U_{eff} \approx 1.97$ K und die Relaxationszeit $\tau_0 = 1.62 \cdot 10^{-6}$ s nur grob bestimmen.

Eine Erklärung hierfür bildet die Anordnung der Anisotropieachsen der beiden Dy(III)-Ionen. Diese wurden unter Verwendung der CASSCF(9,7)-Methode und unter Verwendung des Programms Molcas 8.0^[80], mit dem Basissatz ANO-RCC-VTZP (für Dy/Lu), ANO-RCC-VTZ (für C/N/O) und ANO-RCC-VDZP (für H), berechnet.^[81-83] In Abbildung 24 sind die Ausrichtungen der Anisotropien grafisch, anhand der g_z Komponente des g -Tensors des Grundzustands-Kramer-Doubletts des jeweiligen Dy(III)-Ions dargestellt. Diese zeigt für das für Dy1 auf den verbrückenden Phenolatsauerstoff und für Dy2 auf das C des Acetats, an denen die beiden Sauerstoffe O_{ac}^8 und O_{ac}^7 gebunden sind. Diese ungleiche Ausrichtung beider Anisotropien ist die Ursache der schnellen Relaxation von Dy(III)₂.

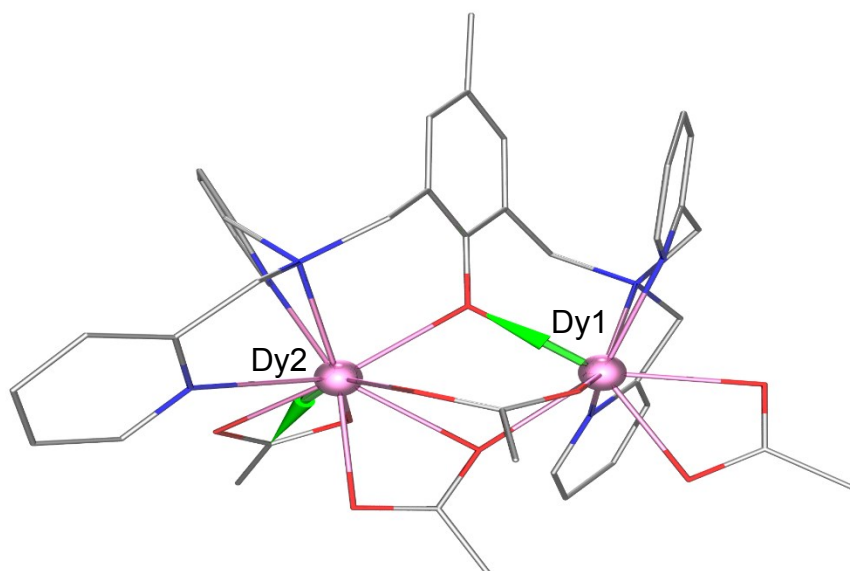


Abbildung 24: Ortep-Plot der g_z Komponente des g -Tensors (\rightarrow) des Grundzustands-Kramer-Doubletts des jeweiligen Dy(III)-Ions des Komplexkations von Dy(III)₂.^[83]

Symmetrische literaturbekannte homodinukleare Verbindungen zeigen häufig ein klares SMM-Verhalten,^[84-88] jedoch in seltenen Fällen auch ein ähnliches Verhalten, wie im hier gezeigten Beispiel.^[89] Generell sind dinukleare Lanthanid-Komplexe weiterhin von großem Interesse, da besonders an asymmetrischen Verbindungen, die Natur der Wechselwirkungen von Lanthaniden untereinander und mit dem Ligandenfeld untersucht werden kann.

Durch die Synthese von heterodinuklearen 3d-4f-Verbindungen kann zudem in eine neue Klasse von Verbindungen vorgedrungen werden. Diese Verbindungsklasse enthält wohlbeschriebene 3d-Zentren. Für diese stellt das Ligandenfeld den Hauptbeitrag zu deren elektronischen Struktur dar, was die Anisotropie der Übergangsmetalle gezielter beeinflussbar macht. Ein passendes Ligandendesign, welches zwei verschiedene Bindungstaschen, eine sauerstoff- und eine stickstoffdominierte vorgibt, sollte hier die Grundlage zur Koordination beider Metalle bilden, da das Lanthanid aufgrund seiner Oxophilie in die Bindungstasche mit dem größeren Sauerstoffanteil koordinieren wird.

3.3. Heterodinukleare 3d-4f-Verbindungen

3.3.1. Kenntnisstand

Das Interesse an 3d-4f-SMMs nimmt stetig zu, seit 2007 Chandrasekhar *et al.* einen trinuklearen $\text{Co(II)}_2\text{Gd(III)}$ -SMM vorstellten,^[90] 2011 synthetisierten Colacio, Ruiz-Sanchez *et al.* einen dinuklearen Ni(II)-Dy(III) -SMM^[91] und 2011 wurde von S. Brooker, A. Powell, Chibotaru *et al.* das erste Beispiel eines tetranuklearen 3d-4f-SMMs berichtet.^[92] Die vierkernige Verbindung $\text{Zn(II)}_3\text{Dy(III)}$, und kurz darauf $\text{Zn(II)}_3\text{Er(III)}$,^[93] wurden durch Verwendung von makrozyklischen Liganden hergestellt.

Während 3d-4f monolanthanide SMMs mit makrocyclischen Liganden selten sind, so gibt es viele Beispiele auf der Basis acyclischer Liganden.^[94]

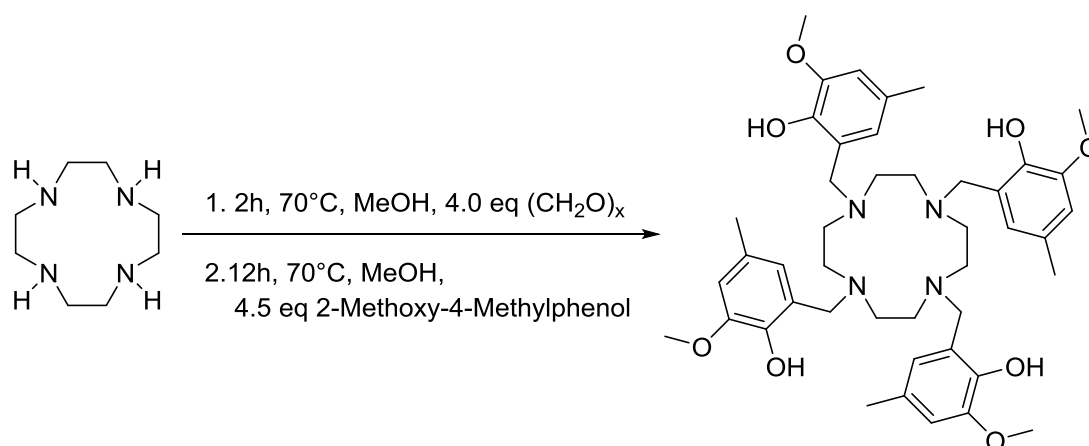
Im Falle von einkernigen Komplexen auf Basis von Lanthanid-Ionen mit starken Spin-Bahn-Kopplungseffekten, ist der Ursprung der Energiebarriere auf die Ligandenfeldaufspaltung des Grundzustandsmultiplett J zurückzuführen.^[20, 28, 32, 95] Die axialen Bestandteile des Ligandenfeldes stabilisieren ein axiales Dublett im Grundzustand, während die angeregten Spin-Bahn-Zustände energetisch stark angehoben sind.^[96] In mehrkernigen Komplexen ist die Situation, durch magnetische (Austausch- und dipolare-) Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Metallzentren, komplexer. Während im Niedertemperaturbereich die Austauschwechselwirkung die Blockierung der Magnetisierung erhöht,^[97] führt die Anwesenheit von benachbarten magnetischen Spins im mittleren und hohen Temperaturbereich zu einem fluktuierenden Magnetfeld, welches die magnetische Relaxation erleichtert.^[98] Diese konkurrierenden Faktoren stellen die Herausforderung dar, polynukleare SMMs mit 3d- und 4f-Metallen mit einer möglichst hohen Anisotropieenergiebarriere zu erhalten.

3.3.2. Ligandensynthese

Ligandensysteme die befähigt sind 3d-4f dinukleare Verbindungen zu bilden, verfügen über zwei verschieden geartete Bindungstaschen. So sind überwiegend stickstoffhaltige und eine überwiegend sauerstoffhaltige Bindungstasche vorhanden. Bei einer direkten eins zu eins Konkurrenz eines 3d- und eines 4f-Metallions, bindet das 3d-Metallion in die stickstoffhaltigere Bindungstasche und das 4f-Metallion aufgrund seiner Oxophilie in jene Bindungstasche, welche mehr Sauerstoffe enthält.^[7] Zudem sollte ein vorgegebener Brückenligand integriert sein. Bei 3d-4f-Komplexen stellten

sich in den letzten Jahren harte Phenolat-Sauerstoffatome als gute Brücken zwischen den Metallionen heraus.^[99]

3d-Metallkomplexe mit Cyclen-basierenden Liganden und Phenolatdonoren zeigen eine verzerrt oktaedrische Geometrie, bei der zwei Ecken des Polyeders durch die Phenolatsauerstoffe gebildet werden.^[100] Auch eine Koordination von Lanthaniden an die Phenolatsauerstoffe wurde bereits durchgeführt, wodurch trinukleare Komplexe erhalten wurden.^[101] Um eine möglichst hohe Flexibilität zu erhalten sind an allen vier Stickstoffatomen Phenolatdonoren angebracht. Diese Flexibilität von bis zu acht Donoren lässt die Möglichkeit eines zusätzlichen Einsatzes als Ligand für einen reinen 4f-Komplex offen.



Schema 2: Synthese des octadentaten Liganden H_4L^{cyclen} .

Der Ligand H_4L^{cyclen} wurde ausgehend aus Cyclen in Methanol synthetisiert (Schema 2). Dieses wird mit Paraformaldehyd umgesetzt, um über eine vierfache Mannich-Reaktion das vierfache Iminiumkation zu bilden. Das daraufhin zugegebene 2-Methoxy-4-Methylphenol kann über die freie *ortho*-Stellung am Ring nukleophil am Iminiumkation angreifen, wodurch sich nach Deprotonierung eine Methylenbrücke zwischen dem Stickstoff im Makrozyklus und dem Phenol bildet. Durch Zugabe von Ether und Kühlen der Lösung bei $-20^\circ C$ war es möglich den Liganden als Feststoff zu erhalten. Dieser wurde mittels hochauflösender Massenspektrometrie, Elementaranalyse und sowohl 1D-, als auch 2D-NMR-Spektroskopie charakterisiert (Anhang D, Abbildung 90).

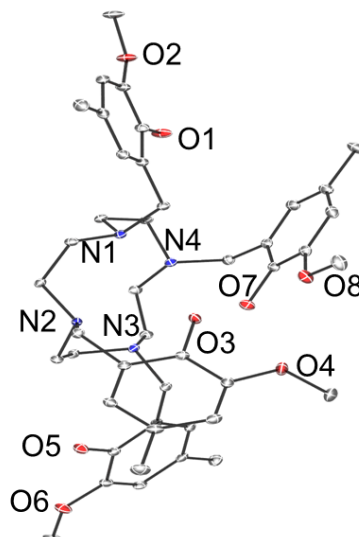


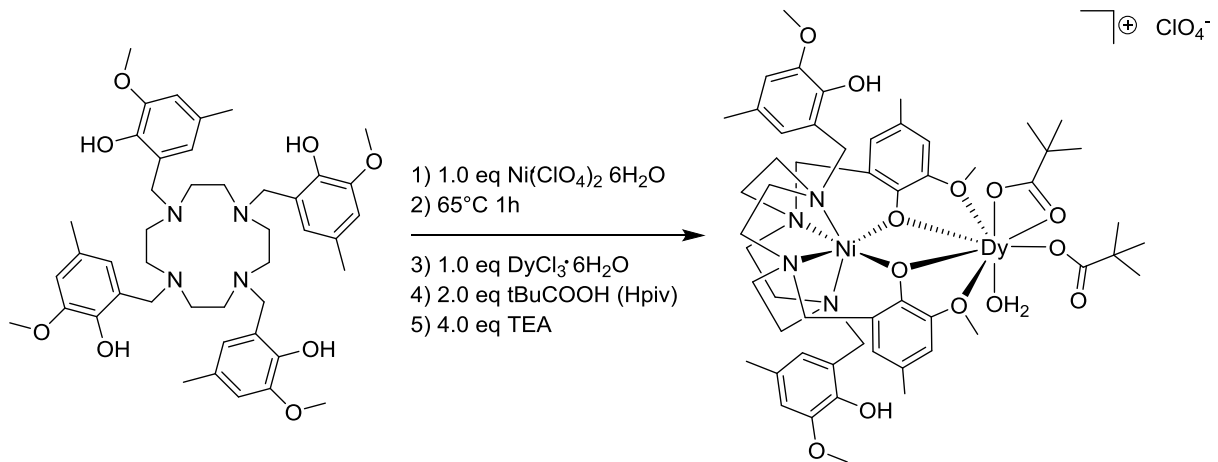
Abbildung 25: Ortep-Plot des Liganden H_4L^{cyclen} . Ellipsoide repräsentieren 30% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Durch die Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat konnten kristallographisch messbare Kristalle erhalten werden (Abbildung 25). In der Kristallstruktur ist bereits eine Präorganisation der N_4O_2 -Bindungstasche am Cyclen zu sehen.

3.3.3. Dinukleares Ni(II)-Dy(III) System

3.3.3.1. Synthese und strukturelle Eigenschaften

Der Komplex $[Dy(III)\{Ni(II)(H_2L^{cyclen})\}(piv)_2(OH_2)]ClO_4$ (Ni(II)-Dy(III)) wird schrittweise synthetisiert. Zuerst wird durch die Umsetzung von H_4L^{cyclen} mit einem Äquivalent $Ni(II)(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ in methanolischer Lösung der einkernige Vorläuferkomplex gebildet. Im nächsten Schritt werden ein Äquivalent $Dy(III)Cl_3 \cdot 6 H_2O$, gefolgt von zwei Äquivalenten Pivalinsäure ($Hpiv$) zugegeben. Nach Deprotonierung der Säurefunktionen und der Phenole durch Triethylamin (TEA) kann der Komplex nach Umkristallisation in einem Dichlormethan:Methanol-Gemisch (1:1) erhalten werden.



Schema 3: Allgemeine Reaktionsgleichung der Komplexbildung der Ni(II)- und Dy(III)-Salze mit $\text{H}_4\text{L}^{\text{cyclen}}$.

Pivalinsäure wurde eingesetzt, da diese als Co-Ligand selektiv an das Dysprosium koordiniert und zudem flexibel ist. Die *tert*-Butylgruppen der Pivalate sorgen zusätzlich für eine bessere Kristallisation.

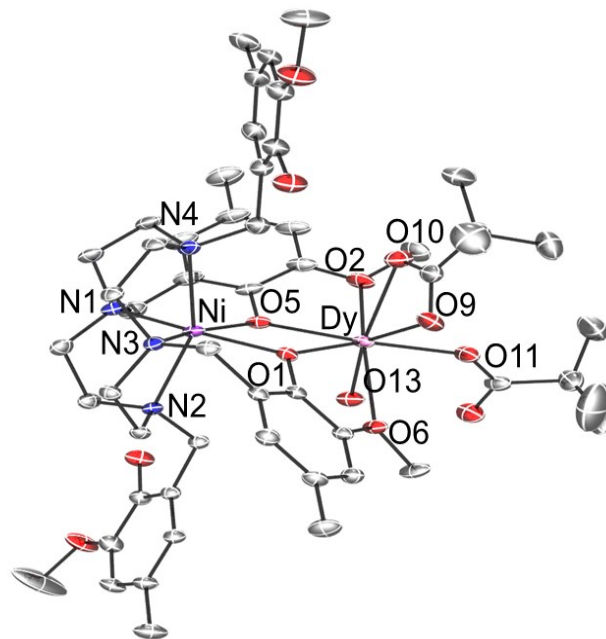


Abbildung 26: Ortep-Plot von $[\text{Dy}(\text{III})\{\text{Ni}(\text{II})(\text{H}_2\text{L}^{\text{cyclen}})\}(\text{piv})_2(\text{OH}_2)]^+$. Ellipsoide repräsentieren 30% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Kristallstruktur (Abbildung 26) zeigt das erwartete Koordinationsmuster. Innerhalb des Liganden ist das Ni(II), verzerrt oktaedrisch, sechsfach koordiniert. So liegen jeweils facial zwei Stickstoff- (N1, N3) gegenüber von zwei Sauerstoffdonoren (O1, O5) äquatorial am Ni(II). Die beiden axialen Donoren N4 und N2, weichen stark von der im Normalfall prognostizierten senkrechten z-Achse ab. Der Winkel $\angle\text{N4-Ni-N2}$

liegt bei 154.76° , was eine Abweichung von über 25° vom Idealwert entspricht. Über die Phenolatdonoren O1 und O5 findet eine Bindung an das Dy(III) statt. Die beiden Metallzentren und die beiden Phenolatsauerstoffe bilden idealisiert eine Raute, da alle vier Atome in einer Ebene liegen und die beiden Winkel am Ni(II) (74.57°) und Dy(III) (67.66°) in einer ähnlichen Größenordnung sind. Da jedoch die Bindungslänge zwischen 2.322 und 2.070 Å variiert ist dies nur eine idealisierte Pseudosymmetrie.

Tabelle 6: Ausgewählte strukturelle Daten von Ni(II)-Dy(III) (Längen in Einheiten von Å und Winkel in $^\circ$. Die Standardabweichung ist in Klammer angegeben).

	d [Å]		\angle [$^\circ$]
Ni(II)-Dy(III)	3.561	\angle Ni-O1-Dy	111.23(11)
Ni-N̄	2.244	\angle O1-Dy-O5	67.66(9)
Ni-O1/5	2.127(3) / 2.070(3)	\angle Ni-O5-Dy	111.23(11)
Dy-O2/6	2.479(3) / 2.444(3)	\angle O1-Ni-O5	74.57(10)
Dy-O1/5	2.322(2) / 2.244(3)	\angle O1-Dy-O9/10	134.29(10) / 99.81(10)
Dy-O9/10	2.488(4) / 2.341(3)		
Dy-O1	2.322(3)		
Dy-O11	2.275(3)		

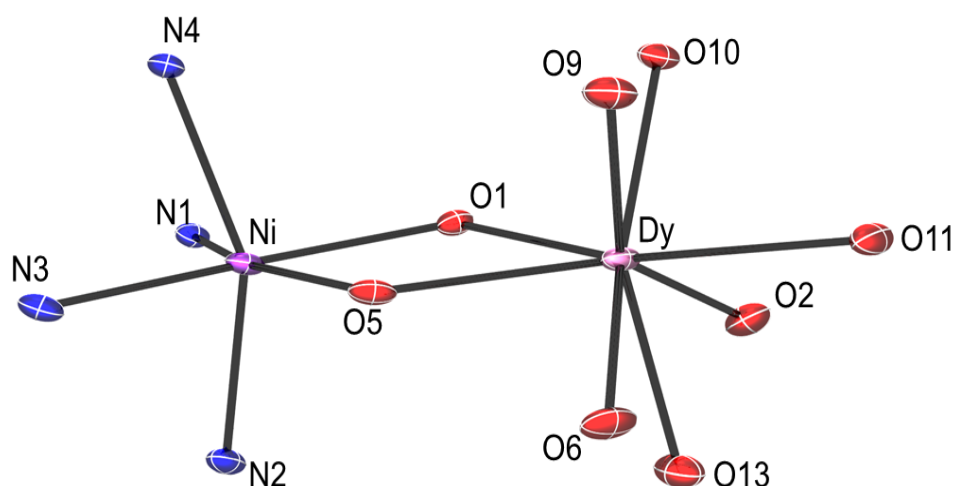


Abbildung 27: Pov-Ray-Plot der ersten Koordinationssphäre von $[\text{Dy(III)}\{\text{Ni(II)}(\text{H}_2\text{L}^{\text{cyclen}})\}(\text{piv})_2(\text{OH}_2)]^+$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, alle Atome ohne eine direkte Bindung zu einem der Metallzentren wurden entfernt.

Das Dy(III)-Zentrum ist umgeben von acht Sauerstoffdonoren, den zwei verbrückenden Phenolaten, den beiden *ortho*-ständigen Methoxygruppen, je einem μ_1 - und μ_2 -Pivalat und einem Aqua-Liganden. Die beiden Pivalate liegen nahe im rechten Winkel zueinander. Der koordinierende Sauerstoff (O11) des einfach koordinierten Pivalats befindet sich über das Dy(III) mit den beiden Donoren des zweiten Pivalats (O9, O10) in einem Winkel 77.87° und 86.43° zueinander. Die fünf Sauerstoffdonoren (O2, O6, O9, O10 und O13) liegen etwa in einer Ebene, etwas unter dieser Ebene ist das zentrale Dy(III). Mit dem Pentagon als Grundfläche, bildet die erste Koordinationssphäre eine pentagonale Bipyramide. Wobei die beiden Phenolatdonoren (O1, O5) eine Doppelspitze in eine Richtung bilden.

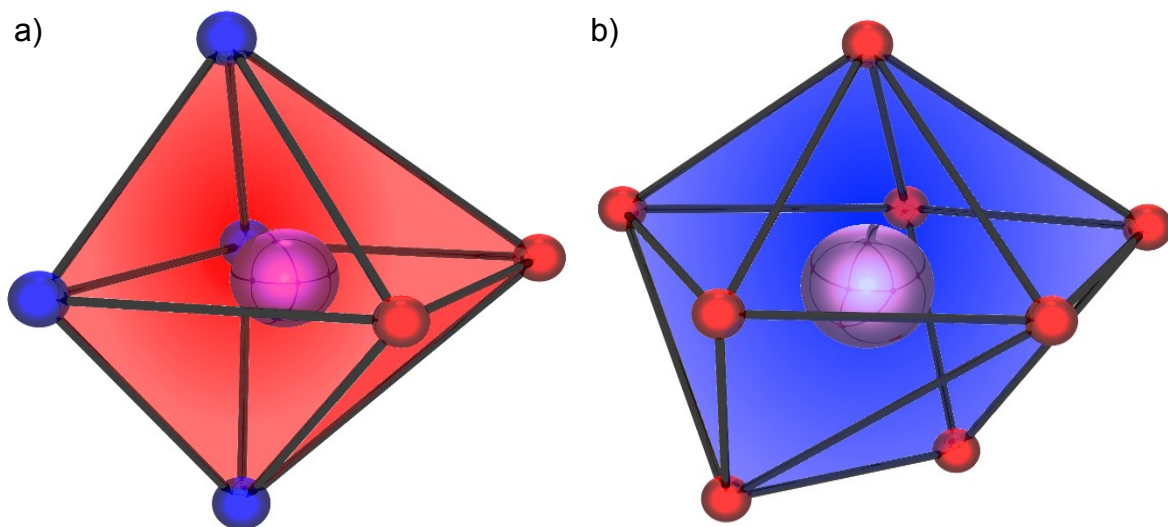


Abbildung 28: Ortep-Plots der a) direkt an das Ni(II) und b) direkt an das Dy(III) koordinierte Donoren. Um die Polyeder kenntlich zu machen wurde diese mit GIMP^[102] eingefärbt.

3.3.3.2. Magnetische Eigenschaften

Das Verhalten der magnetischen Suszeptibilität von Ni(II)-Dy(III) im Bereich von 2.0 bis 300.0 K bei 0.1 T ist in Abbildung 29a zu sehen. Der Kurvenverlauf entspricht dem einer ferromagnetisch gekoppelten Spezies. Bei 300.0 K wird ein Wert von $14.54 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ erreicht, welcher mit den kombinierten Werten für die ungekoppelten Zentren etwas niedriger ist ($14.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, Anhang B, Tabellen Tabelle 15 und Tabelle 16). Diese Abweichung befindet sich im Bereich der Messungenauigkeit. Die Suszeptibilität nimmt mit sinkender Temperatur ab, bis bei 32.0 K das Minimum erreicht ist ($13.48 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$). Der folgende Anstieg ist typisch für eine ferromagnetisch gekoppelte Spezies. Das Maximum bei 14.76 K ($15.10 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$) entspricht

literaturbekannten Ni(II)-Dy(III)-Verbindungen und liegt leicht über dem Wert bei 300.0 K.^[91, 103] Eine Auftragung der reduzierten Magnetisierung von 2.0 bis 10.0 K bei je 0.5 bis 5.0 T (Abbildung 29b), zeigte eine Aufspaltung der Isfeldlinien. Dies ist ein Indiz für das Vorhandensein einer Nullfeldaufspaltung. Aufgrund der Komplexität der elektronischen Struktur der anisotropen Lanthanide ist eine genauere Betrachtung nicht möglich. Allerdings weisen der ferromagnetisch gekoppelte Zustand und die vorhandene Nullfeldaufspaltung auf die Notwendigkeit einer dynamischen ac-SQUID-Messung hin.

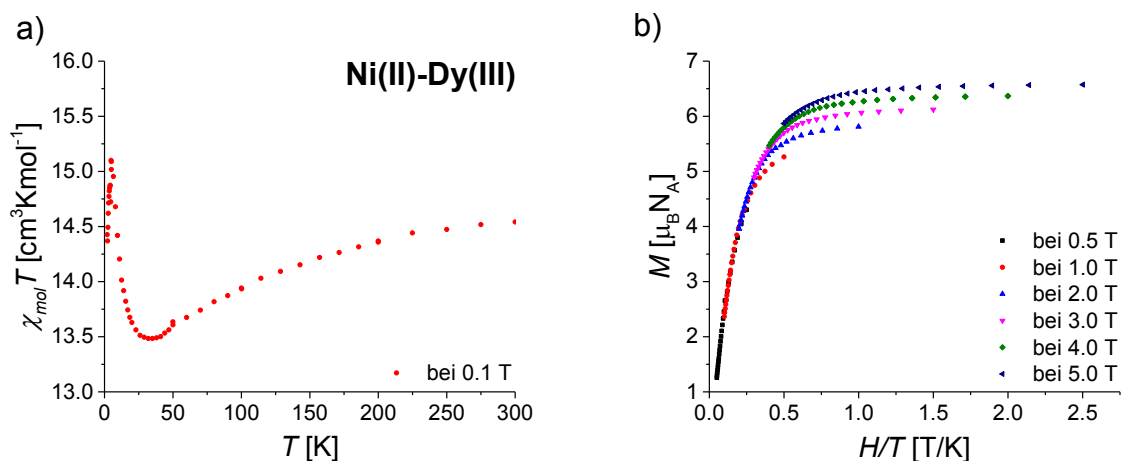


Abbildung 29: Auftragung von a) $\chi_{mol} T$ gegen die Temperatur bei einem Feld von 0.1 T und einem Temperaturbereich von 2.0 bis 300.0 K und b) der reduzierten Magnetisierung (M vs. H/T) für Ni(II)-Dy(III).

Die aus der ac-SQUID-Messung erhaltenen Auftragungen für die *in-phase* und *out-of-phase* Suszeptibilität (Abbildung 30) zeigen eine klare Aufspaltung und wohldefinierte Maxima. Da bei keinem angelegten dc-Feld die Maxima niedriger Frequenz unterhalb von 1.8 K liegen, wurde ein Feld von 0.18 T angelegt.

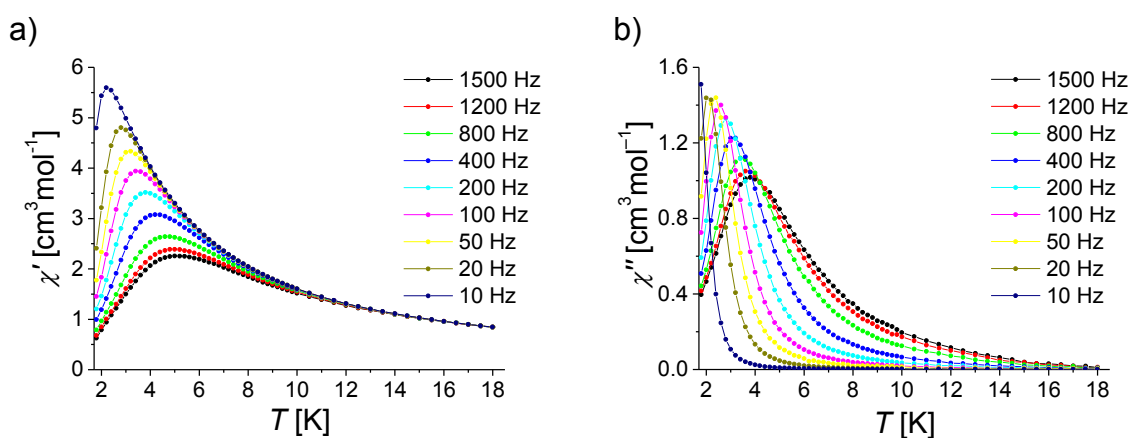


Abbildung 30: Auftragung der a) *in-phase* und b) *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur bei verschiedenen Frequenzen (10 - 1500 Hz) für Ni(II)-Dy(III). Bei einem angelegten dc-SQUID Feld von 0.18 T.

Werden die Maxima jeder Frequenzkurve bestimmt, so kann die jeweilige Frequenz (f) in eine Relaxationszeit τ umgerechnet ($\tau_{\max} = 1/(2\pi \cdot f)$) werden und diese logarithmisch gegen T^{-1} , die Temperatur bei der das Maximum auftritt, aufgetragen werden (Abbildung 31). Die zehn Messwerte wurden linear mit der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 37) gefittet. Anhand dieses Fits wird für die Energiebarriere U_{eff} ein Wert von 19.86 K und für die Relaxationszeit τ ein Wert von $7.81 \cdot 10^{-7}$ s erhalten. Diese Werte befinden sich in derselben Größenordnung eines literaturbekannten Ni(II)-Dy(III) Systems mit einem angelegten dc-Feld von 0.1 T.^[91]

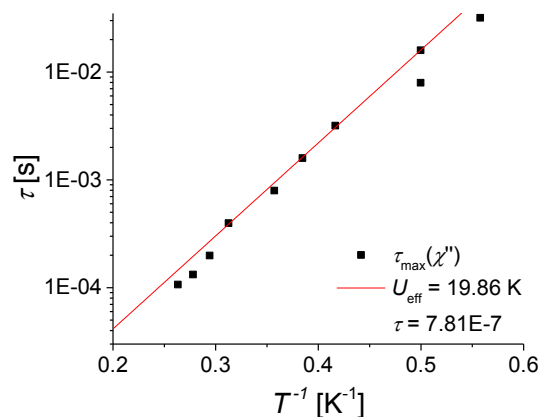


Abbildung 31: Logarithmische Auftragung von τ gegen T^{-1} für Ni(II)-Dy(III). Die rote Linie entspricht dem Fit mittels der Arrhenius Gleichung.

Da in Abbildung 30 sowohl für χ' , als auch für χ'' Maxima erhalten werden, können beide in einem Cole-Cole-Plot gegeneinander aufgetragen werden.^[104] Die erhaltenen halbkreisförmigen Daten werden mit einem verallgemeinerten konventionellen Debye-Modell gefittet. Der α Parameter ($0 < \alpha < 1$) gibt die Verteilung der Relaxationszeit an. Die Fits zeigen einen Bereich für α zwischen 0.2071 (4.0 K) und 0.4209 (2.4 K). Dies deutet auf multiple Relaxationspfade hin.

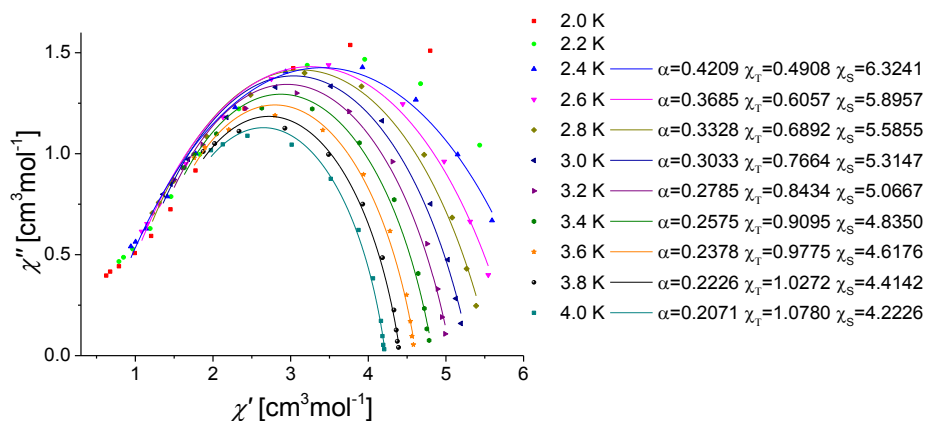


Abbildung 32: Cole-Cole Plot (χ'' vs χ'), welcher mittels Debye Modell gefittet wurde.

Anders als bei Ni(II)-Dy(III) liegen die Pivalate in einem Winkel von ca. 155° und ca. 140° zueinander und somit auf entgegengesetzten Seiten des Dy(III). Die beiden Pivalate sind auch hier mit einem μ_1 - und zwei μ_2 -Sauerstoffdonoren koordiniert. Der Aqua-Ligand befindet sich zwischen den beiden Pivalaten in einem über das Dy(III) gespannten Winkel von knapp über 75°. Das Dy(III), das Co(II) und die beiden Phenolatsauerstoffe bilden, ebenso wie bei Ni(II)-Dy(III), ein rautenförmiges Viereck. Die Distanz beider Metallzentren beträgt ca. 3.5 Å.

Tabelle 7: Ausgewählte strukturelle Daten von $[\text{Dy}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{\text{cyclen}})\}(\text{piv})_2(\text{OH}_2)]^+$ (Längen in Einheiten von Å und Winkel in °).

Bindungen und Winkel	Co(II)1-Dy(III)1 d [Å]; \angle [°]	Co(II)2-Dy(III)2 d [Å]; \angle [°]
Co(II)-Dy(III)	3.556	3.536
Co-N̄	2.244	2.198
Co-O101/5 / O201/5	2.079 / 2.070	2.062 / 2.104
Dy-O102/6 / O202/6	2.466 / 2.472	2.450 / 2.466
Dy-O101/5 / O201/5	2.294 / 2.278	2.286 / 2.272
Dy-O109/10 / O209/10	2.376 / 2.412	2.442 / 2.372
Dy-O111 / O211	2.287	2.257
Dy-O113 / O512	2.376	2.381
\angle Co-O101/201-Dy	108.71	108.70
\angle O101/201-Dy-O105/205	66.87	68.04
\angle Co-O105/205-Dy	109.64	107.76
\angle O105/205-Co-O105/205	74.76	75.47
\angle O111/211-Dy-O113/512	74.41	76.29
\angle O113/512-Dy-O109/10 / 209/10	96.60 / 77.60	77.91 / 91.73
\angle O111/211-Dy-O109/10 / 209/10	155.69 / 140.37	139.57 / 155.67

3.3.4.2. Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von Co(II)-Dy(III) wurde im Bereich von 2.0 bis 300.0 K bei einem Feld von 0.1 T gemessen. Bei 300.0 K wird ein $\chi_{mol}T$ -Wert von 16.93 cm³Kmol⁻¹ erhalten, dieser Wert ist höher als der theoretisch berechnete von

$16.05 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Da der für Co(II) ermittelte theoretische Wert von $1.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ verwendet wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die Differenz zwischen berechneten und experimentellen $\chi_{mol}T$ -Wert darauf zurückzuführen ist. In der Literatur sind experimentelle Werte von 2.31 bis $3.38 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bekannt.^[37] Diese drastische Abweichung des experimentellen Wertes deutet auf eine hohe Spin-Bahn-Kopplung hin, da diese im theoretischen Wert nicht berücksichtigt wird.^[105] Im weiteren Verlauf der Kurve nimmt der $\chi_{mol}T$ -Wert weiter ab, was einem antiferromagnetischen Kurvenverlauf entspricht und sich dementsprechend entgegengesetzt Ni(II)-Dy(III) verhält.

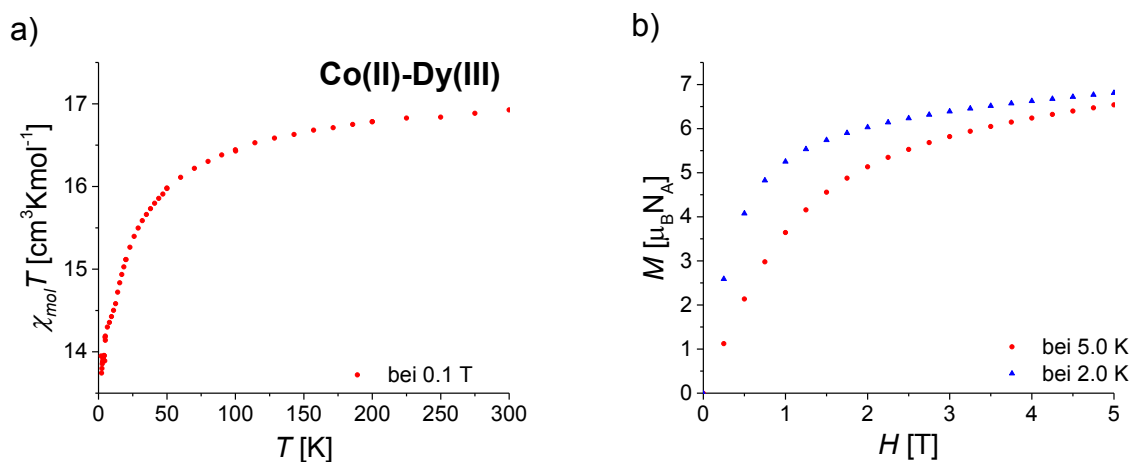


Abbildung 34: Auftragung von a) $\chi_{mol}T$ gegen die T und b) M gegen H für Co(II)-Dy(III).

Die dynamischen magnetischen Messungen (Abbildung 35) zeigen keine Maxima. Allerdings ist eine Aufspaltung der Isolinien zu beobachten. Die Abflachung der Steigung der Kurven hin zu 1.8 K deutet auf knapp unter der niedrigsten experimentell zugänglichen Temperatur liegende Maxima hin, es kann von einem schwachen, nicht quantifizierbaren SMM-Verhalten ausgegangen werden.

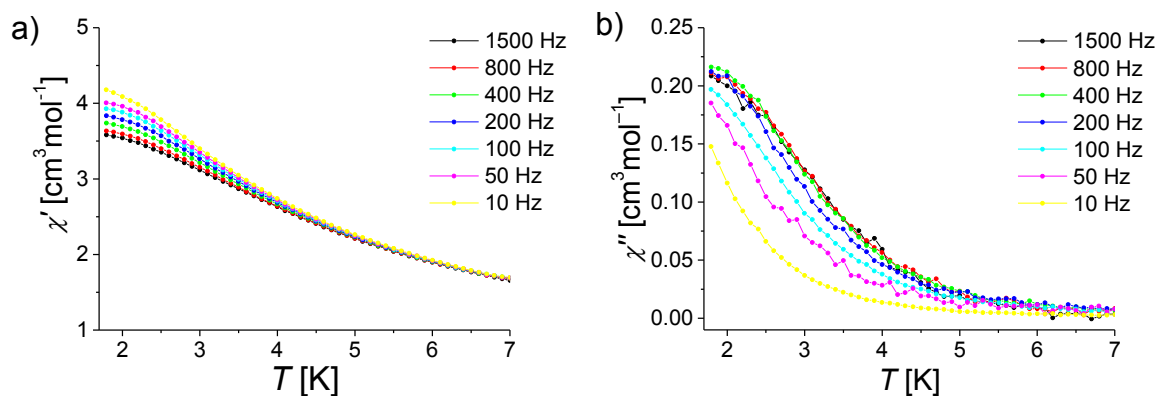


Abbildung 35: Auftragung der a) *in-phase* und b) *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur für Co(II)-Dy(III) bei verschiedenen Frequenzen (10 - 1500 Hz). Bei einem angelegten dc-SQUID Feld von 0.22 T.

3.3.5. Schlussfolgerung

Es konnte gezeigt werden, dass das unterschiedliche magnetische Verhalten der zwei vorgestellten dinuklearen 3d-4f-Verbindungen Ni(II)-Dy(III) und Co(II)-Dy(III) verschiedenegeartet ist. Zum einen ist die elektronische Konfiguration der beiden Übergangsmetalle grundlegend verschieden. Ni(II) ist ein Nicht-Kramers-Ion und Co(II) ist ein Kramers-Ion. Im Fall von Co(II)-Dy(III) sind zwei stark anisotrope Zentren miteinander antiferromagnetisch gekoppelt, die beide Kramers-Ionen sind. Es wurde ein schwaches SMM-Verhalten beobachtet. Das Ni(II)-Dy(III) Gegenstück zeigt klares SMM-Verhalten und ist ferromagnetisch gekoppelt, obwohl Ni(II) nur eine geringe Anisotropie aufweist. Dies führt zu einem größeren Spingrundzustand, was einen Beitrag zum SMM-Verhalten liefert.

Die Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens der dinuklearen Verbindungen, bildet hier tatsächlich die magnetische Anisotropie. Eine ähnliche Erklärung fand schon Costes *et al.*^[106] Eine nicht Gleichausrichtung mehrerer stark anisotroper Zentren, führt zu keiner Einachsenanisotropie für den Gesamtkomplex. Im Gegenteil, die unterschiedlich ausgerichteten Anisotropien führen zu subtraktiven Effekten, welche die Gesamtanisotropie abschwächen und es bildet sich eine starke transverse Anisotropie, da sich eine Anisotropieebene anstatt eines Vektors bildet. Um hierauf einen genauen Blick zu erhalten, wurde für die Komplexe Ni(II)-Dy(III) und Co(II)-Dy(III) mit dem Programm Magellan^[107] elektrostatisch die Lage der Anisotropieachsen des Dy(III) (Abbildung 36) bestimmt. Es fällt der direkte Unterschied zwischen den

beiden Verbindungen auf. Im Falle von a) Ni(II)-Dy(III) liegt die Achse entlang der Ni(II)-Dy(III)-Verbindungsachse und im Falle von b) Co(II)-Dy(III) liegt die Achse senkrecht auf der Achse zwischen beiden Zentren. Die Anisotropieachsen des Ni(II) und Co(II) werden wahrscheinlich beide gleich entlang der Verbindungsachsen beider Zentren liegen. Hieraus kann im Fall von Ni(II)-Dy(III) eine entstandene Einachsenanisotropie angenommen werden und bei Co(II)-Dy(III) wird eine transverse Anisotropie vorliegen.

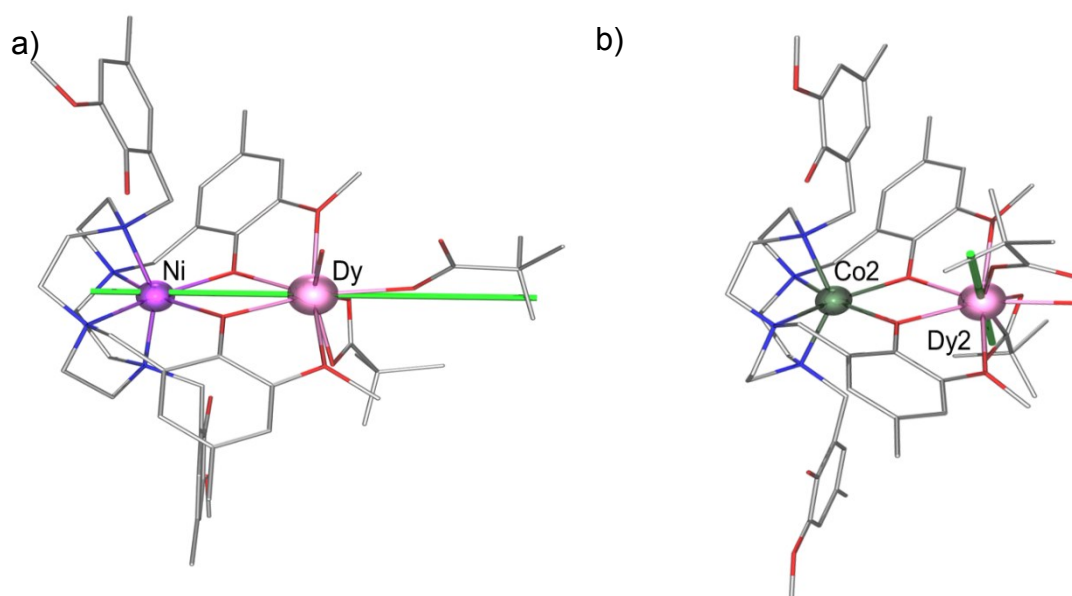


Abbildung 36: Ortep-Plot von a) Ni(II)-Dy(III) und b) Co(II)-Dy(III). Die mit Magellan^[107] berechneten Anisotropieachsen am Dy(III) sind grün (—) gefärbt. Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die Ursache für die unterschiedliche Lage der Achsen ist wohl in den koordinierten Pivalaten begründet. Die Anisotropie des Dy(III) in Ni(II)-Dy(III) befindet sich mit dem O11 des μ_1 -Pivalats auf einer Linie. Die Achse des Dy(III) in Co(II)-Dy(III) verläuft entlang beider Pivalate. Hier zeigt sich auch der Effekt des Ligandenfeldes am Lanthanid. Obwohl der Einfluss sehr gering ist, entscheiden die Liganden am Dy(III) über das magnetische Verhalten.

Eine mannigfaltige Vielfalt an Ni(II)-Ln(III)-Verbindungen zeigt sich in der Literatur. Erfolgreiche Ni(II)-Ln(III)-SMM weisen ähnliche Energiebarrieren und Relaxationszeiten bei ähnlicher Geometrie auf. ^[91, 103, 108, 109] Auch bei bekannten Co(II)-Ln(III)-Verbindungen wird ein ähnliches schwaches SMM-Verhalten beobachtet.^[110, 111] Allerdings zeigen einige Beispiele ein ferromagnetisches Verhalten.^[112, 113] Weiterführend kann der Einsatz von Zn(II)-Ionen gekoppelt an ein Lanthanid zudem häufig eine drastische Verbesserung des SMM-Verhaltens.^[114]

4. Trinukleare Verbindungen

4.1. Theorie

Im Folgenden werden homo- und heterotrinukleare Komplexe behandelt, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Magnetismus von Selten Erdmetallkomplexen und der Kopplung der 4f-Elemente untereinander und mit 3d-Elementen liegt.

Grundlegend sind viele verschiedene dreikernige Verbindungen bekannt. Die Systeme lassen sich nach der geometrischen Anordnung in drei verschiedene Arten einordnen, wie in Abbildung 37 gezeigt wird.^[4]

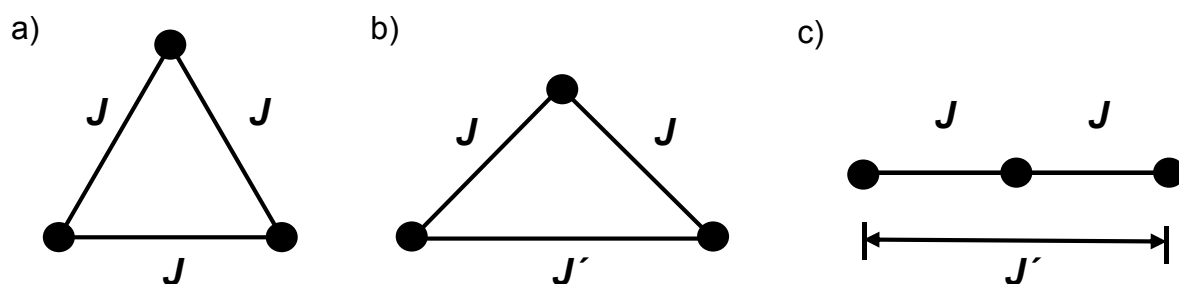


Abbildung 37: Verschiedene mögliche Anordnungen symmetrischer trinuklearer Moleküle.^[4]

In Abbildung 37a ist das Beispiel einer triangulären Verbindung gezeigt. Bei diesen sind die drei Zentren in gleichem Abstand zueinander und verfügen bei einer homonuklearen Verbindung über die gleiche Kopplungskonstante J . Wird der Abstand zwischen zwei Partnern verlängert, so ändert sich der Winkel am gegenüberliegenden Eckatom, hierdurch ändert sich auch der Wechselwirkungsparameter. In Abbildung 37b ist ein solches Beispiel gezeigt. Bei einer noch größeren Aufweitung des Winkels auf 180° und weiterer Verlängerung der gegenüberliegenden Kante wird eine lineare Anordnung erhalten, siehe Abbildung 37c.

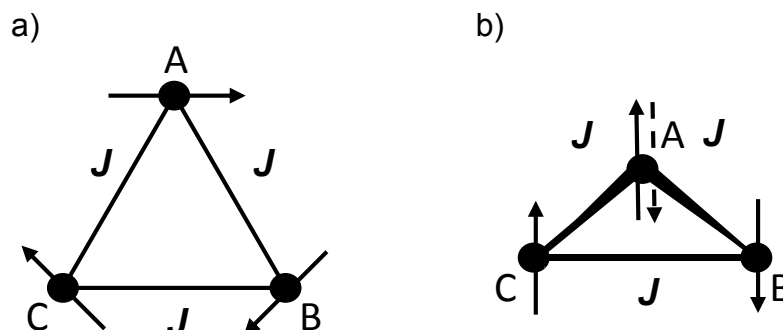


Abbildung 38: Mögliche Spinanordnungen in antiferromagnetischen Triangelverbindungen.^[115]

Homonukleare Triangelverbindungen haben die faszinierende Eigenschaft der Spin-Chiralität. So gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten die einzelnen Spins der drei Zentren anzuordnen (Abbildung 38). Zum einen können die Spins horizontal (Abbildung 38a), also in der Ebene, zum anderen senkrecht zu dieser (Abbildung 38b), angeordnet sein. Bei einer antiferromagnetischen Kopplung werden sogenannte spinfrustrierte Systeme erhalten. So kommt es zu einer nicht kollinearen Ausrichtung der Anisotropien der einzelnen Zentren.

Solche Systeme können im Fall von $S = 1/2$ über den Ising Spin-Hamiltonoperator H_{Ising} beschrieben werden:

$$H_{\text{Ising}} = - \sum_{i,k=1,2,3}^{i>k} J_{zz} S_{zi} S_{zk} - \mu_B \sum_{i=1,2,3} g_z H_{zi} S_{zi} \quad \text{Gleichung 54}$$

Wobei hier z_i die lokalen Ising Achsen der drei Spins darstellt, welche sich in der Ebene der Triangel in einem Winkel von 120° zueinander befinden.

Bei komplexeren Systemen bietet ein Hamiltonian, welcher aus der Lines Theorie^[116] hergeleitet ist, eine wesentlich genauere Beschreibung. Hier wird der magnetische Austausch miteinbezogen und die Gesamtdrehimpulsquantenzahlen können, aufgrund des Wigner-Eckert-Theorems, anstatt der Gesamtspinqantenzahlen für die einzelnen Zentren verwendet werden (Gleichung 55).^[116]

$$H_{\text{Lines}} = -j \sum_{\alpha_i, \alpha_k}^{i,k=1,2,3; i>k} \cos(\alpha_i, \alpha_k) J_{\alpha_i} J_{\alpha_k} - g\mu_B \sum_{\alpha_i}^{i=1,2,3} H_{\alpha_i} J_{\alpha_i} + \frac{\delta}{14} \sum_{i=1,2,3} \left(\left(\frac{15}{2} \right)^2 - J_{z_i}^2 \right)$$

Gleichung 55

Hier stellen α_i die lokalen Achsen des Atoms i und J_{α_i} den Gesamtdrehimpulsoperator dar. Der erste Term der Gleichung 55 gibt den isotrop angenommenen Heisenberg-Austausch wieder, wobei (α_i, α_k) der Winkel zwischen den beiden lokalen Achsen α_i und α_k ist. Im letzten Term wird der Energieunterschied (δ) zwischen dem Grund- und ersten angeregten Zustand angegeben.^[117]

Liegt eine trinukleare Verbindung mit einem geweiteten Winkel an einem Atom (Abbildung 37b) oder gar in linearer Anordnung (Abbildung 37c) vor, so muss ein anderer Ansatz gemacht werden. Da die beiden Metallzentren B und C gleichgesetzt ($S_B = S_C$)

werden, werden zwei Werte ($J = J_{AB} = J_{BC}$ und $J' = J_{BC}$) für den Austausch erhalten (Gleichung 56).

$$H = -J(S_A \cdot S_B + S_A \cdot S_C) - J'(S_B \cdot S_C) + g\mu_B B(S_A + S_B + S_C) \quad \text{Gleichung 56}$$

Der in Gleichung 56 gegebene Austausch-Hamiltonoperator ist für isotrope Systeme im Programm PHI^[118] implementiert, wobei die Zeeman-Aufspaltung berücksichtigt ist. Der gegebene isotrope g -Wert setzt sich unter der Annahme $g_B = g_C$ wie in Gleichung 57 gezeigt zusammen.

$$g = \frac{g_B[S(S+1) + S'(S'+1) - S_1(S_1+1)] + g_A[S(S+1) + S'(S'+1) - S_1(S_1+1)]}{2S(S+1)} \quad \text{Gleichung 57}$$

Die Energieeigenwerte gemäß der Van Vleck-Gleichung (Gleichung 30) ergeben sich folgendermaßen:

$$E(S, S') = -\frac{J}{2} S(S+1) - \frac{J'-J}{2} S'(S'+1) \quad \text{Gleichung 58}$$

Die S' -Werte sind in einem Bereich von 0 bis $2S_2$ und S zwischen $|S'-S_1|$ bis $S'+S_1$, in Schritten von eins anzunehmen.

4.2. Homotrinukleare 4f-Verbindungen

4.2.1. Kenntnisstand

Nach der späten Erkenntnis zum Beginn der 2000er, dass Lanthanide wichtige intrinsische Eigenschaften liefern, welche notwendig für das Verbessern der Eigenschaften von SMMs ist, im Besonderen der Anisotropiebarriere, wurde eine Vielzahl an mono-, di-, tri- oder gar oligonuklearen Verbindungen synthetisiert und untersucht.^[9]

Viel untersucht sind Triangelverbindungen, bei denen ausschließlich Dy(III)-Verbindungen SMM-Eigenschaften zeigen.^[119, 120] Ein Ansatz, bei dem Gleichung 54 unter der Annahme, dass der effektive Spin des Systems $S_{\text{eff}} = 1/2$ entspricht, wurde zur Simulation verwendet. Eine vollständige Analyse war erst unter Verwendung des Lines-Modells^[116] möglich (Gleichung 55).

Symmetrische trinukleare Verbindungen der Lanthanide, bei denen eine gewinkelte Anordnung oder gar eine lineare Anordnung vorliegt, sind sehr selten. Im weiteren Sinne sind noch Verbindungen bekannt die, aufbauend auf den Phthalocyanin-Sandwichkomplexen von Ishikawa, mehrfach gestapelt sind. Zwar sind diese trinuklearen Verbindungen ideal linear eingereiht, allerdings handelt es sich um Dy(III)-Cd(II)-Dy(III)-Komplexe, bei denen die beiden Lanthanide als durch das Cd(II) isoliert angesehen werden können.^[121]

Tatsächlich sind gewinkelte trinukleare Verbindungen bekannt, die auch SMM-Verhalten zeigen.^[122-126] Die Liganden der hier besprochenen Komplexe sind meist Schiff'sche Basen oder kleine Amine, die jeweils substituierte Phenole enthalten. Diese Phenole sind in *ortho*-Stellung methoxy-, carboxyl- oder carbonylsubstituiert. In drei Beispielen zeigte sich eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Dy(III)-Zentren,^[123-126] wobei auch ein ferromagnetisch gekoppeltes Beispiel bekannt ist.^[122] So konnten Werte für U_{eff} mit 40 K,^[122] 65 K,^[126] 69 K^[123] und 92.0 K^[125] erreicht werden.

4.2.2. Synthese und strukturelle Eigenschaften

In der Literatur ist noch kein Beispiel unter Verwendung eines polydentaten Liganden bekannt, der alle Koordinationsstellen eines Lanthanids besetzt und zu einem weiteren Zentrum verbrückt. Bei Betrachtung des *o*-Vanilin (2-Methoxy-phenol) substituierten Ligandenschemas, welches sich in der Literatur als effektiv erwies, könnte der Ligand $\text{H}_4\text{L}^{\text{cyclen}}$ Lanthanid-Komplexe bilden. Indem zuerst der Vorläuferkomplex $[\text{Ln}(\text{III})(\text{L}^{\text{cyclen}})]^-$ synthetisiert wird, der dann mit einem zweiten Lanthanid ($\text{Ln}(\text{III})$) umgesetzt wird, könnte ein systematischer Aufbau heterotrinuklearer 4f-Verbindungen möglich sein.

Durch Umsetzung von einem Äquivalent $\text{H}_4\text{L}^{\text{cyclen}}$ mit 1.5 Äquivalenten $\text{Ln}(\text{III})(\text{ClO}_4)_3$ konnten homotrinukleare Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Ln}(\text{III})(\text{Ln}(\text{III})(\text{HL}^{\text{cyclen}}))_2(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln}(\text{III}) = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$; $\text{Y}(\text{III})_3, \text{Gd}(\text{III})_3, \text{Tb}(\text{III})_3, \text{Dy}(\text{III})_3$) erhalten werden. Diese wurden mittels hochauflösender Massenspektrometrie, per Elementaranalyse und röntgenkristallographisch untersucht. Alle Derivate kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe P21/n.

Der Ligand $\text{H}_4\text{L}^{\text{cyclen}}$ kann sowohl 3d-, als auch 4f-Elemente komplexieren, da der Ligand über seine vier Phenoldonoren variable Koordinationszahlen zulässt, aber

gleichzeitig zwei Bindungstaschen vorgibt, eine stickstoffhaltige „innere“, welche über Phenolatsauerstoffe verbrückbar ist und eine „äußere“, welche zusätzliche Methoxydonoren zu den Phenolaten besitzt.

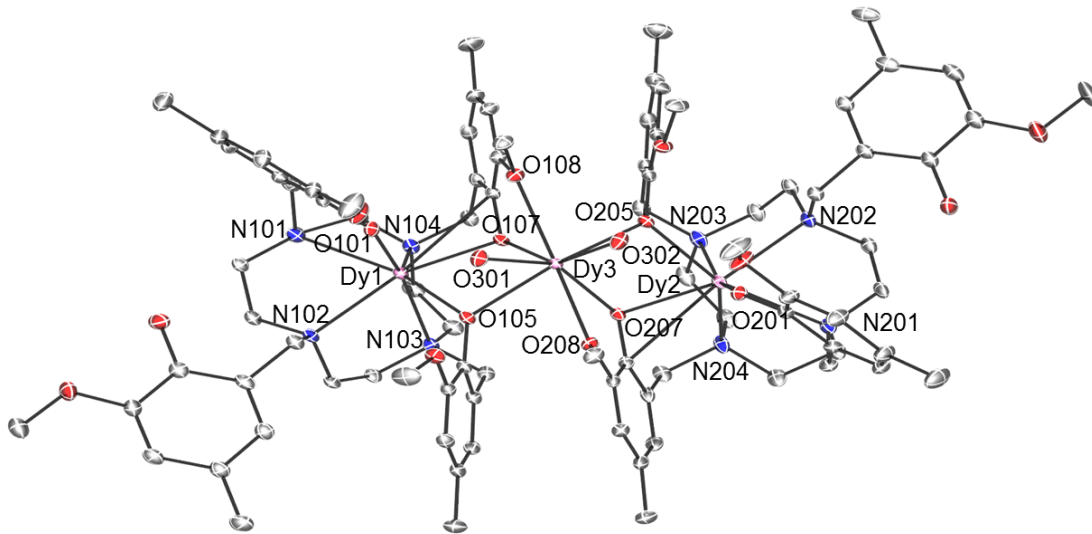


Abbildung 39: Ortep-Plot der Kristallstruktur von $[\text{Dy}(\text{III})(\text{Dy}(\text{III})(\text{HL}^{\text{cyclen}}))_2(\text{OH}_2)_2]^+$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Die verschiedenen Strukturen sind isomorph, wobei die beiden Strukturen $\text{Dy}(\text{III})_3$ (Abbildung 39) und $\text{Y}(\text{III})_3$ (Abbildung 42b) sich gegenüber denen von $\text{Gd}(\text{III})_3$ und $\text{Tb}(\text{III})_3$ (Abbildung 42a und c) spiegelbildlich verhalten. Durch das Ln_3 Zentrum verläuft idealisiert eine C_2 -Achse. Die beiden Hälften, die jeweils das Ln_1 und Ln_2 enthalten, sind sich sehr ähnlich, die Abweichungen der Bindungen liegen im Bereich weniger Tausendstel Ångström. Die drei Zentren bilden eine gewinkelte Struktur, wobei der Winkel am Ln_3 knapp unter 126° liegt.

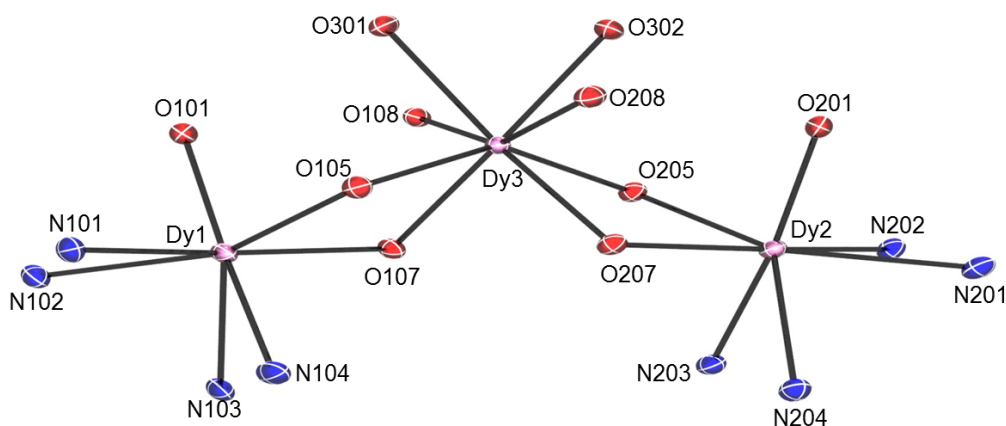


Abbildung 40: Pov-Ray-Plot der inneren Koordinationssphäre von $\text{Dy}(\text{III})_3$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, alle Atome ohne eine direkte Bindung zu einem der Metallzentren wurden entfernt.

In Abbildung 40 ist eine Übersicht der inneren Koordinationssphäre von Dy(III)_3 zu sehen. Ln1 und Ln2 sind jeweils über zwei Phenolatsauerstoffe mit Ln3 verbrückt. Die beiden Sauerstoffe O101 und O201 koordinieren jeweils nur an Ln1 und Ln2. Alle vier Stickstoffdonoren des Cyclenrückgrates sind jeweils an die Zentren Ln1 und Ln2 koordiniert. Das zentrale Ln3 ist mit den Methoxy-Sauerstoffdonoren O108 und O208 mit relativ weiten Abständen von über 2.5 Å verbunden. Die zwei Sauerstoffdonoren O301 und O302 sind als Aqua-Liganden in der Kristallstruktur aufgelöst, jedoch sind in einer Einheitszelle nur zwei Perchlorate enthalten und das Komplexkation hat dementsprechend eine dreifache positive Ladung. Laut Elementaranalyse und Massenspektrometrie müsste das Komplexkation auch dreifach positiv geladen sein. In der Kristallstruktur sind zudem viele Lösungsmittelmoleküle um den Komplex gelagert; welche, ähnlich wie in Proteinen, die Zentren im Komplex leicht verschleiern.^[127, 128] Es könnte sein, dass ein weiteres Anion sich in dieser Lösungsmittelschicht befindet oder, dass ein Aqua-Ligand oder eines der nichtkoordinierenden Phenole deprotoniert ist.

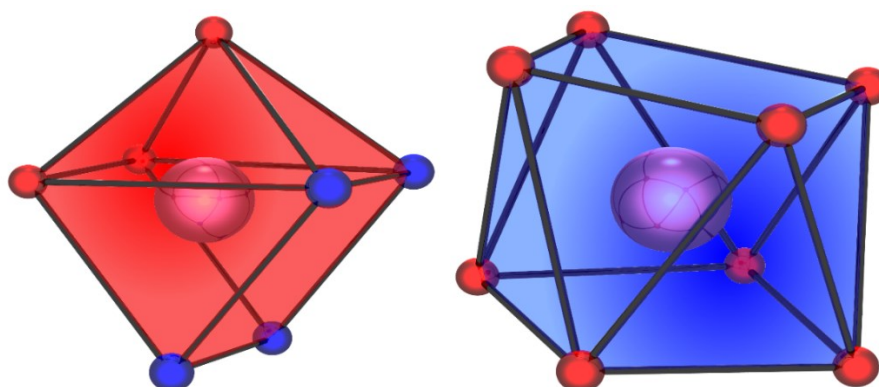


Abbildung 41: Ortep-Plots der a) direkt an das Dy1 und b) direkt an das Dy(III)_3 koordinierten Donoren. Um die Polyeder kenntlich zu machen wurde diese mit GIMP^[102] eingefärbt.

Die Koordinationspolyeder der beiden äußeren Zentren (Ln1 und Ln2) und von Ln3 sind in Abbildung 41a und b zu finden. Die Polyeder der beiden äußeren Zentren sind einfach überkappte trigonale Prismen, wobei eine der rechteckigen Seitenflächen überkappt ist. Das Prisma wird aus den vier Stickstoffdonoren, einem der beiden μ_2 -Phenolatsauerstoffdonoren und dem einzelnen μ_1 -Phenolat gebildet, wobei der zweite Brückensauerstoff die Überkappung bewirkt. Der Koordinationspolyeder des zentralen Ln3 wird durch ein quadratisches Antiprisma beschrieben. Die Lage der Polyeder zueinander ist in Abbildung 43 zu sehen. Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 8 zu finden.

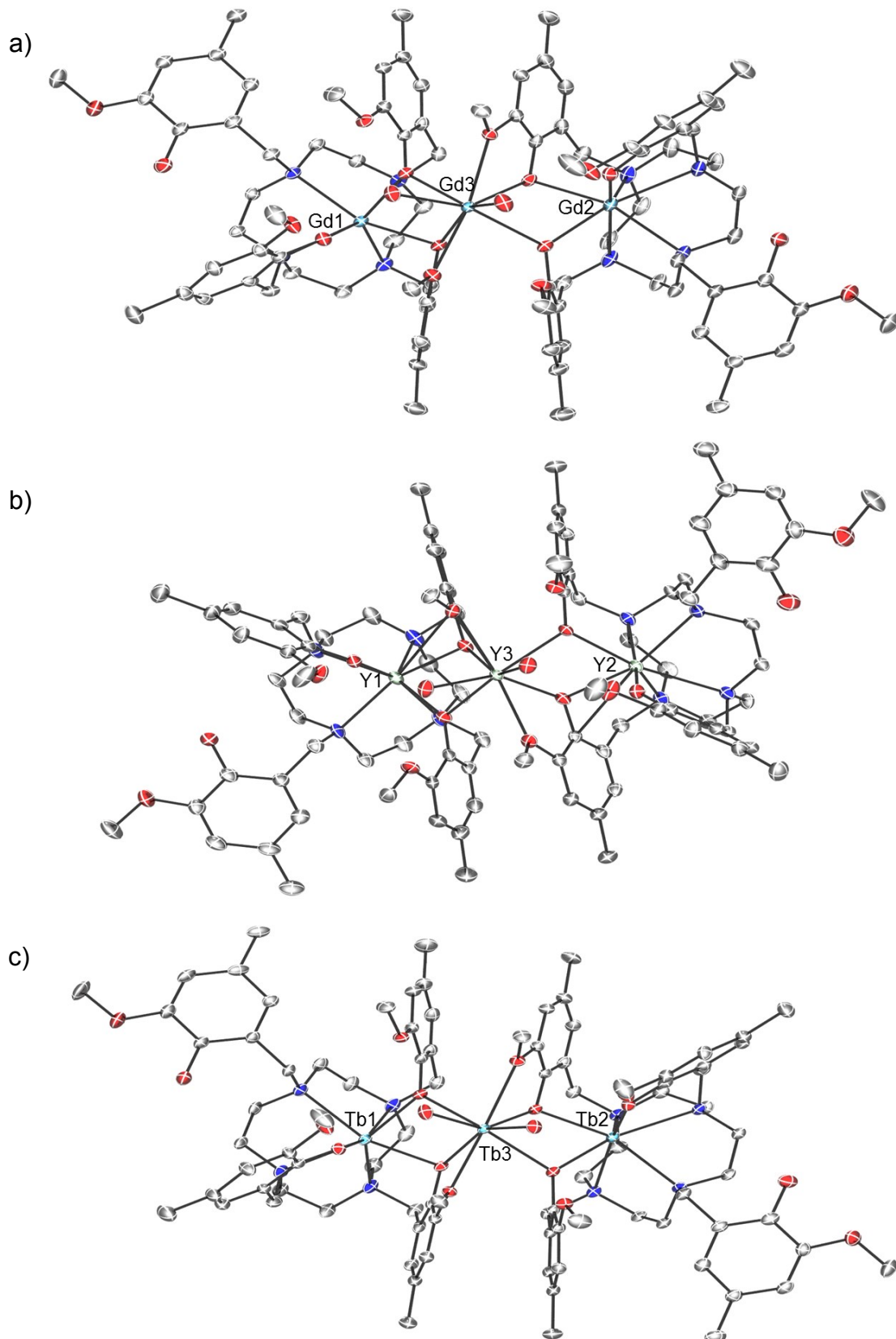


Abbildung 42: Ortep-Plot der Kristallstruktur der Komplexkationen von a) Gd(III)_3 , b) Y(III)_3 und c) Tb(III)_3 . Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Trinukleare Verbindungen

Tabelle 8: Ausgewählte strukturelle Daten von Ln(III)₃ (Längen in Einheiten von Å und Winkel in °. Die Standardabweichung ist in Klammer angegeben).

d in [Å]; \angle in[°]	Y(III)	Gd(III)	Tb(III)	Dy(III)
Ln3-Ln1/2	3.710(2)	3.7476(3)	3.7186(3)	3.7048(14)
	3.698(2)	3.7591(3)	3.7422(3)	3.7228(14)
Ln1-Ln2 ^a	6.590	6.672	6.639	6.600
Ln1/2-N̄	2.548(20)	2.572(16)	2.562(24)	2.547(20)
	2.545(28)	2.577(11)	2.565(15)	2.552(17)
Ln1-O105/7	2.287(4)	2.332(3)	2.321(3)	2.311(3)
	2.269(4)	2.309(3)	2.293(3)	2.280(3)
Ln2-O205/7	2.299(4)	2.327(3)	2.314(5)	2.300(3)
	2.268(4)	2.311(3)	2.296(3)	2.283(3)
Ln1/2-O101/201	2.129(4)	2.167(3)	2.148(3)	2.130(3)
	2.130(4)	2.168(3)	2.150(3)	2.128(3)
Ln3-O101/201	2.371(4)	2.379(3)	2.363(3)	2.356(3)
	2.363(4)	2.398(3)	2.381(3)	2.372(3)
Ln3-O107/207	2.285(4)	2.316(3)	2.305(3)	2.286(3)
	2.281(4)	2.327(3)	2.311(3)	2.289(3)
Ln3-O108/208	2.522(4)	2.546(3)	2.543(3)	2.524(3)
	2.507(4)	2.556(3)	2.546(3)	2.531(3)
Ln3-O301/2	2.353(4)	2.382(3)	2.358(3)	2.342(3)
	2.332(4)	2.404(3)	2.375(3)	2.361(3)
\angle Ln1-Ln3-Ln2	125.62(5)	125.738(6)	125.707(6)	125.39(3)
\angle Ln1/2-O105/205-Ln3	105.59(15)	104.99(10)	105.13(10)	105.08(11)
	104.96(16)	105.40(10)	105.68(10)	105.65(11)
\angle Ln1/2-O107/207-Ln3	109.11(16)	107.83(11)	107.97(10)	108.45(11)
	108.77(16)	108.28(10)	108.64(10)	109.03(11)
\angle O105-Ln3-O107	68.21(13)	69.11(10)	69.03(9)	68.97(10)
\angle O205-Ln3-O207	68.76(14)	68.52(9)	68.33(9)	68.37(9)
\angle O105-Ln1-O107	69.94(14)	70.05(10)	69.97(9)	69.87(10)
\angle O205-Ln2-O207	70.10(15)	68.52(9)	69.72(9)	69.71(10)

^a Werte sind mit Mercury bestimmt, daher ist keine Standardabweichung angegeben

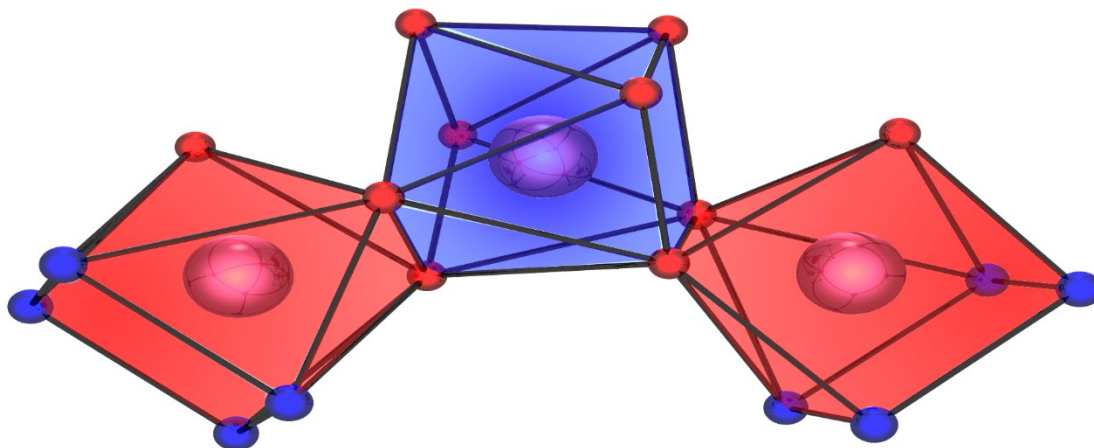


Abbildung 43: Ortep-Plots der direkt an die drei Dy(III)-Zentren von Dy(III)₃ koordinierten Donoren. Um die Polyeder kenntlich zu machen wurden diese mit GIMP^[102] eingefärbt.

Die Synthese von heteronuklearen 4f-Verbindungen war aufgrund der Substitutionslabilität der Seltenen Erden nicht erfolgreich. Trotz der äquimolaren Umsetzung von H₄L^{cyclen} mit Ln^a(III)(ClO₄)₃ und dem anschließenden Kochen für zwei Stunden in Methanol und der, nach Abkühlung auf Raumtemperatur, erfolgten Zugabe eines halben Äquivalentes Ln^b(III)(ClO₄)₃, wurden die beiden verschiedenen Ionen zu einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auf beiden Zentren gefunden. Da so keine eindeutige Zuordnung der Zentren möglich war, ist auf eine weitere Untersuchung verzichtet worden.

4.2.3. Magnetische Eigenschaften

Das Verhalten der magnetischen Suszeptibilität in Abbildung 44a von Gd(III)₃, Tb(III)₃ und Dy(III)₃ von 2.0 bis 300.0 K und einem angelegten Feld von 0.05 T zeigen den klassischen Verlauf einer antiferromagnetischen gekoppelten Verbindung. Der theoretisch berechnete *spin-only*- $\chi_{mol}T$ -Wert bei 300.0 K liegt für Dy(III)₃ bei 42.51 cm³Kmol⁻¹ (3 · 14.17 cm³Kmol⁻¹, Anhang B, Tabelle 16) und wird mit 42.53 cm³Kmol⁻¹ gut reproduziert. Der Wert nimmt bis ca. 50.0 K leicht ab, wobei etwa 38 cm³Kmol⁻¹ erreicht wird. Nachfolgend sinkt die Suszeptibilität auf 25.86 cm³Kmol⁻¹, was zum einen auf die Nullfeldaufspaltung und zum anderen vermutlich auf die antiferromagnetische Kopplung zurückzuführen ist. Tb(III)₃ verhält sich genauso wie

Dy(III)₃, wobei die Kurve unterhalb der von Dy(III)₃ verläuft. Bei 300.0 K wird ein $\chi_{mol}T$ -Wert von 36.19 cm³Kmol⁻¹ erreicht, welcher sich im Rahmen der Messmethode über dem theoretisch berechneten Wert von 35.46 cm³Kmol⁻¹ befindet. Bei 2.0 K sinkt der Wert auf 23.77 cm³Kmol⁻¹.

Für Gd(III)₃ wird bei 300.0 K ein $\chi_{mol}T$ -Wert von 22.80 cm³Kmol⁻¹ erreicht, welcher allerdings unter dem theoretischen Wert von 23.64 cm³Kmol⁻¹ liegt. Die Kurve verkleinert sich bis unter 10.0 K nur minimal und beträgt bei 2.0 K 13.06 cm³Kmol⁻¹. Ein isotroper Fit konnte unter Verwendung des Programmes PHI^[118] für die Suszeptibilität und die reduzierte Magnetisierung in Abbildung 44 erstellt werden. Der erhaltene Parametersatz entspricht $J_{Ln1-Ln2} = -0.039$ cm⁻¹, $J_{Ln1/2-Ln3} = -0.041$ cm⁻¹, $g_{Ln3} = 1.93$ und $g_{Ln1/2} = 1.98$.

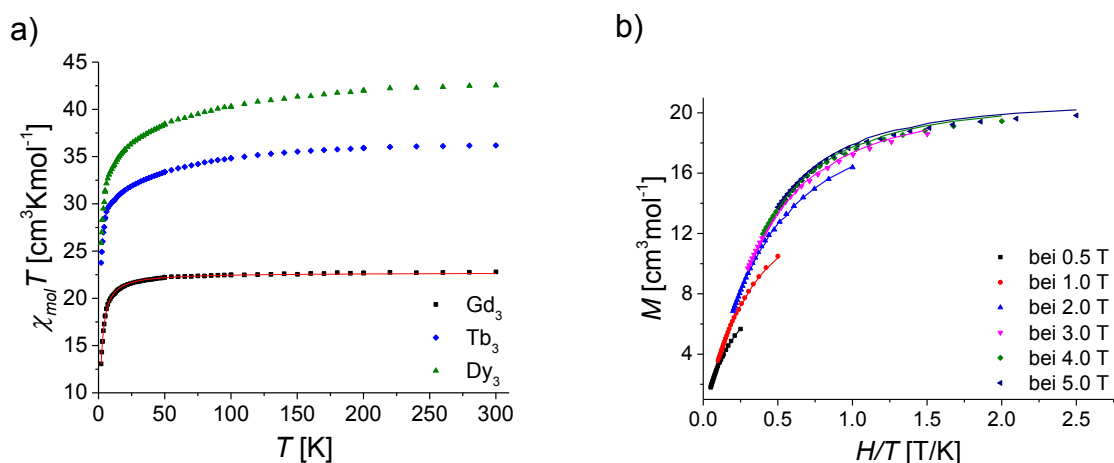


Abbildung 44: Auftragung von a) $\chi_{mol}T$ gegen die Temperatur für Gd(III)₃, Y(III)₃ und Tb(III)₃ und b) die reduzierte Magnetisierung für Gd(III)₃. Die durchgezogenen Linien stellen den bestmöglichen Fit da.

Mit Hilfe der Brillouin-Funktion (Gleichung 16) lassen sich für die Magnetisierung bei 2.0 und 5.0 K (Abbildung 45a) Fits erstellen. Diese ergeben für das gekoppelte $S = 9$ Tb(III)₃-System isotrope g -Werte von 1.595 und 1.664. Diese liegen nahe am g -Wert des freien Tb(III)-Ions von 1.5, was der anisotropen Natur von Tb(III) geschuldet ist. Ein anisotroper Fit würde einen größeren g -Wert liefern. Die reduzierte Magnetisierung zeigt erwartungsgemäß eine große Aufspaltung der Isofeldlinien (Abbildung 45b).

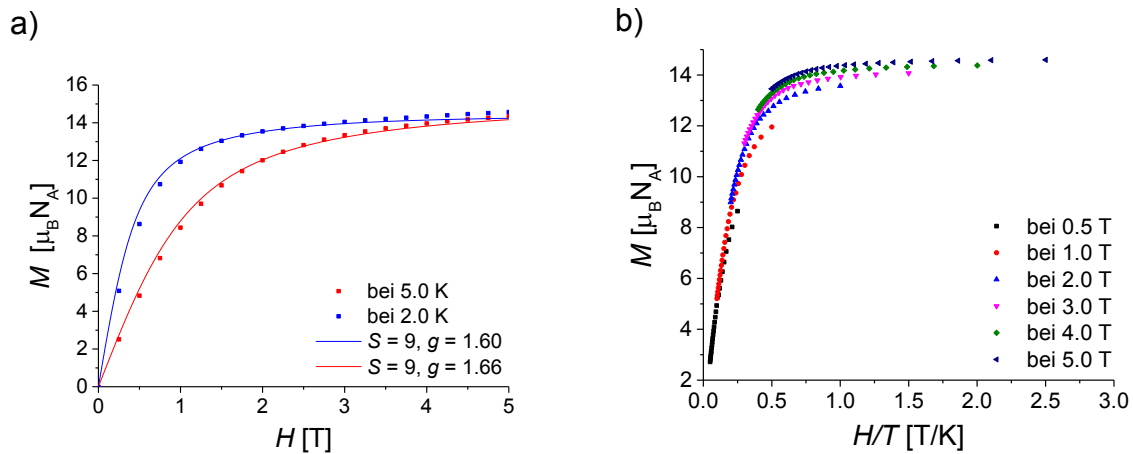


Abbildung 45: Auftragung von a) M gegen H und b) die reduzierte Magnetisierung für $Tb(III)_3$. Die durchgezogenen Linien in a) stellen den bestmöglichen Fit da.

Die Magnetisierung und die reduzierte Magnetisierung von $Dy(III)_3$ sind in Abbildung 46 zu finden. Für die Magnetisierung kann unter Verwendung der Brillouin-Funktion (Gleichung 16) für die Kurven bei 2.0 und 5.0 K ein Fit erhalten werden, bei welchem für ein gekoppeltes System mit einem Spin von $S = 7.5$ ein isotroper g -Wert von 2.057 und 2.116 erhalten wird. Die reduzierte Magnetisierung zeigt eine Aufspaltung der Isfeldlinien, wie es für eine $Dy(III)$ -Verbindung erwartet wird. Zur weiteren Analyse und um das SMM-Verhalten zu bestätigen, wurde eine dynamische ac-SQUID-Messung durchgeführt (Abbildung 47).

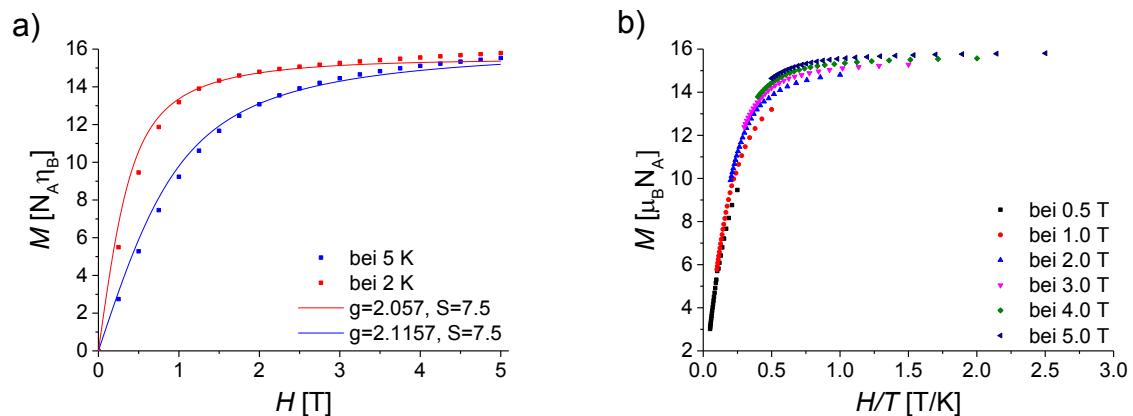


Abbildung 46: Auftragung von a) M gegen H und b) die reduzierte Magnetisierung für $Dy(III)_3$. Die durchgezogenen Linien in a) stellen den bestmöglichen Fit da.

Diese zeigen für $Dy(III)_3$ bei frequenzabhängigen Messungen eindeutig eine Linienaufspaltung und einen Kurvenverlauf, der auf ein Maximum hindeutet, welches allerdings außerhalb des Messbereiches liegt (Abbildung 47). Das Anlegen eines homogenen Feldes unterdrückt die vorliegende schnelle Relaxation nicht. Eine weitere

bekannte Methode zur Unterdrückung von quantentunnelnder Magnetisierung ist die diamagnetische Verdünnung.^[129]

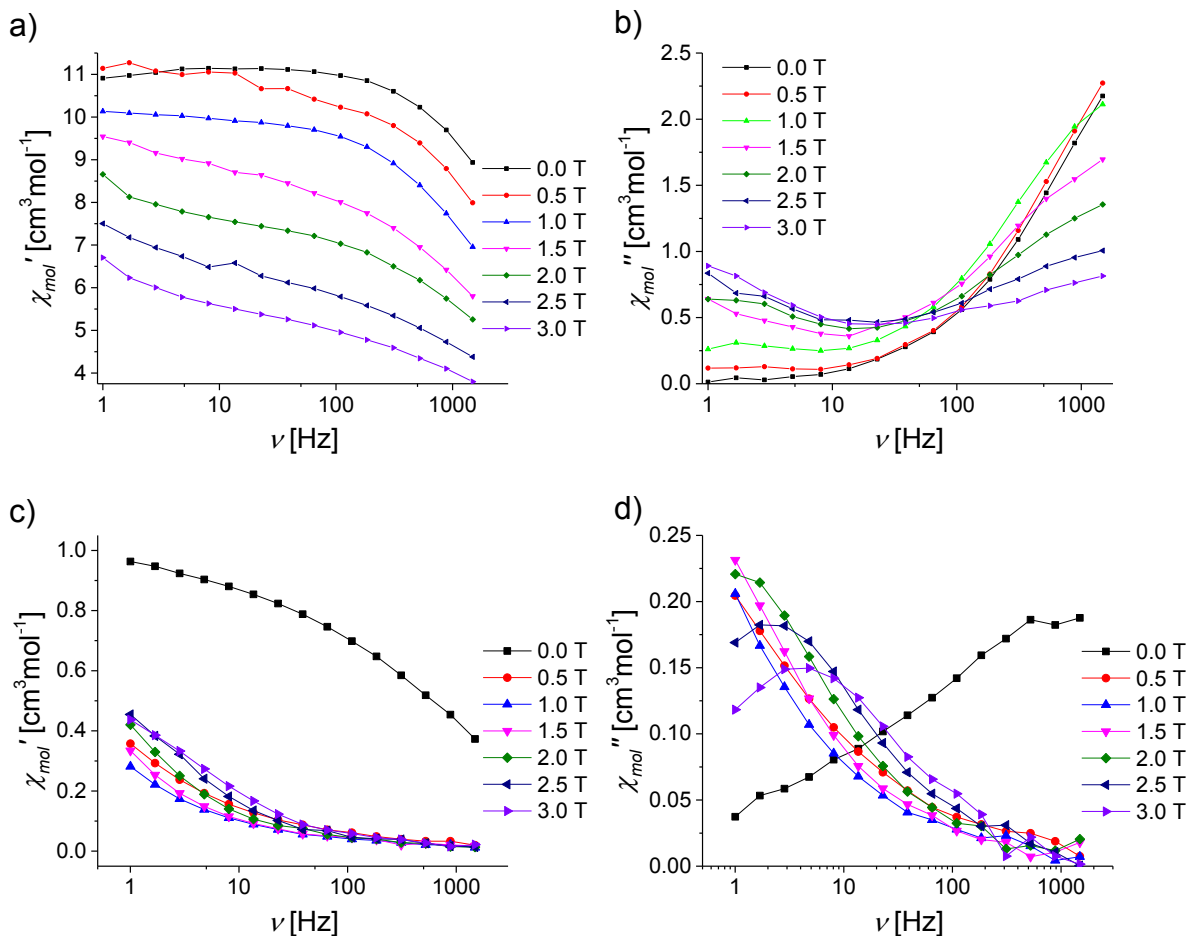


Abbildung 47: Auftragung der a) *inner-phase* und b) *out-of-phase* Suszeptibilität für Dy(III)_3 für verschiedene Felder. Die Auftragung der c) *inner-phase* und d) *out-of-phase* Suszeptibilität für das diamagnetisch verdünnte Dy(III)_3 (5% in Y(III)_3). Die durchgezogenen Linien dienen der Übersichtlichkeit und repräsentieren an dieser Stelle kein Fitting.

Die diamagnetisch verdünnte Probe besteht aus 5% Dy(III)_3 in Y(III)_3 . Die gemessenen *inner-phase* und *out-of-phase* Daten sind in Abbildung 47c und d zu finden. Das schwächere Signal im Vergleich zur unverdünnten Probe, zeigt klare Maxima in der *out-of-phase* Suszeptibilität, allerdings erst bei sehr hohen angelegten Feldern und nur bei niederen Frequenzen. Da keine Temperaturabhängigkeit gemessen wurde, ist ein ähnliches Vorgehen, um eine grobe Bestimmung von τ und U_{eff} vorzunehmen (Kapitel 3.2.3), wie bei Dy(III)_2 nicht möglich.

4.2.4. Schlussfolgerung

Mehrkernige Verbindungen der Seltenen Erden verfügen einerseits über eine sehr große Anisotropie der einzelnen Zentren, was wichtig für die Verwendung in SMMs ist. Jedoch zeigt sich am Beispiel der gezeigten Ln(III)₃-Verbindungen, dass sowohl die Geometrie, als auch die Art der Wechselwirkung eine wichtige Rolle für die SMM-Eigenschaften spielen. Eine gewinkelte Anordnung führt hier zu einer ungleichen Ausrichtung der Anisotropien der drei Zentren, wie eine mit Magellan^[107] durchgeführte Bestimmung der Anisotropieachsen aller Zentren zeigt, sodass in diesem Fall ein linearer Aufbau zu einer additiven Ausrichtung der Anisotropien führt und somit eine bessere Grundlage für die SMM-Eigenschaften bildet. Der Ligand könnte dahingehend verändert werden, dass keine *ortho*-ständigen Donoren mehr vorhanden sind. Alkyl-Substituenten könnten besser geeignet sein als die Methoxy-Substituenten, da somit keine der zusätzlich zu den Phenolatdonoren enthaltenen Donoren koordinieren können.

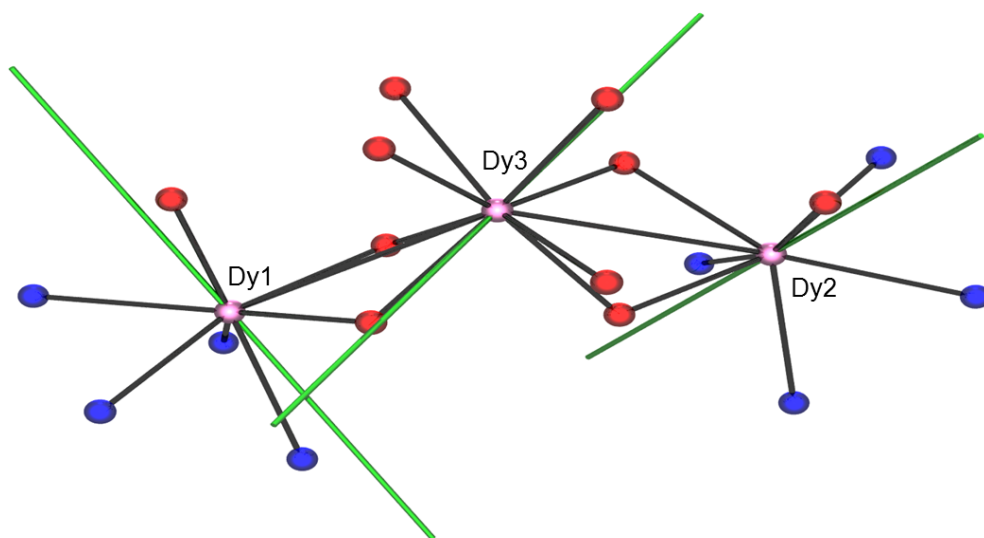


Abbildung 48: Isotroper Ortep-Plot der ersten Koordinationssphäre von Dy(III)₃. Die mit Magellan^[107] berechneten Anisotropieachsen an den Dy(III)-Ionen sind grün (—) gefärbt. Alle nicht direkt an die Metallzentren gebundenen Atome wurden entfernt.

Ein großes Interesse liegt an heterotrinnuklearen Molekülen der 4f-Elemente. In den Bindungstaschen der Liganden könnten jeweils Dy(III)- oder Tb(III)-Ionen koordiniert sein und zentral eine Art magnetischer Isolator wie ein Gd(III)-, ein La(III)- oder ein Lu(III)-Ion. Diese Art der heterotrinnuklearen Komplexe wurde versucht herzustellen. Es zeigte sich jedoch, dass aufgrund der substitutionslabilen Natur der Lanthanide ein Austausch an den äußeren Liganden vorkommt. Es stimmt zwar das Gesamtverhältnis

der Ionen, welches mit ICP-OES-Messungen bestimmt werden konnte, allerdings ist in der Kristallstrukturanalyse eine Verteilung der verschiedenen Ionen auf alle Zentren gefunden worden. Aus diesem Grund wurde die weitere Verfolgung dieser Route verworfen. Wohingegen andere synthetische Routen zum Erfolg führen könnten. Eine Veränderung der Reaktionsbedingungen oder der Gegenionen der Lanthanidsalze würde sich anbieten.

4.3. Heterotrinukleare 3d-4f-Verbindungen

4.3.1. Komplexe der Verbindungsklasse Ni(II)₂Ln(III)

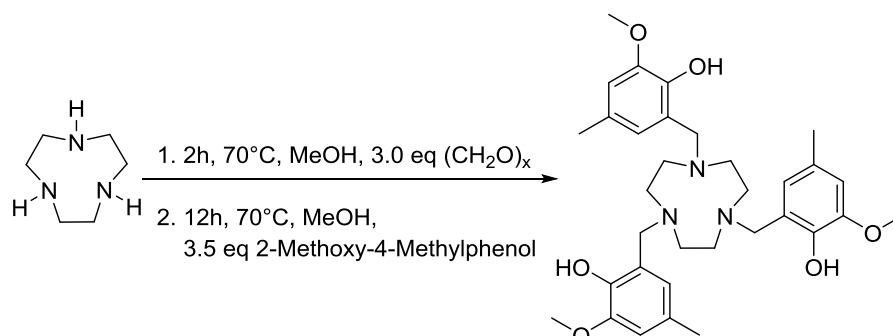
4.3.1.1. Kenntnisstand

Trinukleare 3d-4f-Verbindungen sind reichlich in der Literatur vertreten. Wichtig ist ein hochsymmetrischer Aufbau, da eine Gleichausrichtung der Anisotropieachsen begünstigt wird. Symmetrische trinukleare Verbindungen des Typs M(II)₂Ln(III), mit M(II) = Mn,^[130] Co,^[90] Ni,^[131] Cu,^[132] und Zn,^[114] sind - sowohl linear, als auch gewinkelt angeordnet - bekannt.

Ni(II)-Ionen sind im Normalfall lediglich in quadratisch planaren Komplexen *low-spin* ($S = 0$), wohingegen in oktaedrischen Komplexen *high-spin* ($S = 1$) vorliegt. Zudem ist bei Ni(II) eine Anisotropie zu finden, welche nicht allzu groß ist, verglichen mit Co(II) oder den Lanthanid-Ionen, aber groß genug, um bei einer Gleichausrichtung der Anisotropien einen Beitrag zu liefern.^[133]

4.3.1.2. Ligandensynthese

Das Design des Liganden H₃L^{tacn} ist am äquivalenten tripodalen Liganden mit unsubstituierten Phenolen, welcher von Barta, Orvig *et al.* verwendet wurde, orientiert worden.^[131] Die Wahl der Substituenten fiel auf eine *para*-ständige Methylgruppe und eine *ortho*-ständige Methoxygruppe. Die Methylgruppe dient zur Blockade der *para*-Stellung während der Synthese. Die Synthese erfolgt durch das Erhitzen von Trisazacyclononan (tacn) mit drei Äquivalenten Paraformaldehyd auf 70°C. Nach der Zugabe von drei Äquivalenten 2-Methoxy-4-Methylphenol und weiterem Erhitzen für 12 Stunden, konnte nach Konzentration der Lösung und Zugabe von Ether bei -20°C der Ligand erhalten werden (Schema 4).



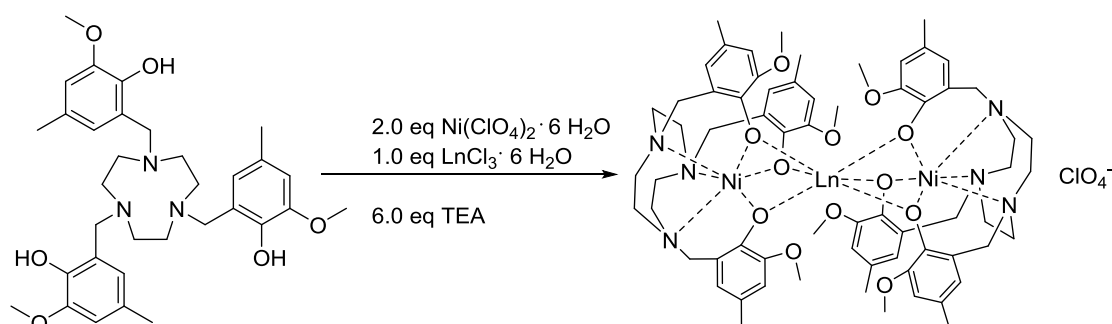
Schema 4: Synthese des hexadentaten Liganden H₃L^{tacn}.

Formal verläuft die Synthese analog zu H_4L^{cyclen} , allerdings bilden sich hier drei Iminiumkationen welche nukleophil vom Phenol angegriffen werden.

Die *ortho*-ständigen Methoxygruppe sorgen für eine räumliche Abschirmung im Komplex. Dies ist notwendig, da der unsubstituierte literaturbekannte Ligand,^[131] zu trinuklearen 3d-4f-Komplexen führte, bei denen zusätzlich Lösungsmittelmoleküle an die Lanthanide koordinieren.^[131] Es sind auch Liganden bekannt, bei denen der Sauerstoff eine *ortho*-ständige Methoxygruppe ebenfalls koordiniert.^[134]

4.3.1.3. Synthese und strukturelle Eigenschaften von $Ni(II)_2Ln(III)$

Der Übergangsmetall-Vorläuferkomplex wurde gebildet, indem ein Äquivalent H_3L^{tacn} mit einem Äquivalent des Hexaaquanickelbisperchlorat-Salzes in Methanol umgesetzt wurde (Schema 5). Hierzu kam ein halbes Äquivalent Trichlorolanthanid Hydratsalz ($Ln(III) = Y, Ln, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), gefolgt von drei Äquivalenten Triethylamin. Das Perchloratsalz des trinuklearen 3d-4f-Komplexes $[Ln(III)\{Ni(II)(L^{tacn})\}_2]ClO_4$ ($Ni(II)_2Ln(III)$) wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in kristalliner Form erhalten. Im Falle von $Ni(II)_2Sm(III)$, $Ni(II)_2Eu(III)$ und $Ni(II)_2Tm(III)$ wurde der erhaltene Feststoff aus Dichlormethan umkristallisiert.



Schema 5: Allgemeine Synthesevorschrift von $[Ln(III)\{Ni(II)(L^{tacn})\}_2]^+$.

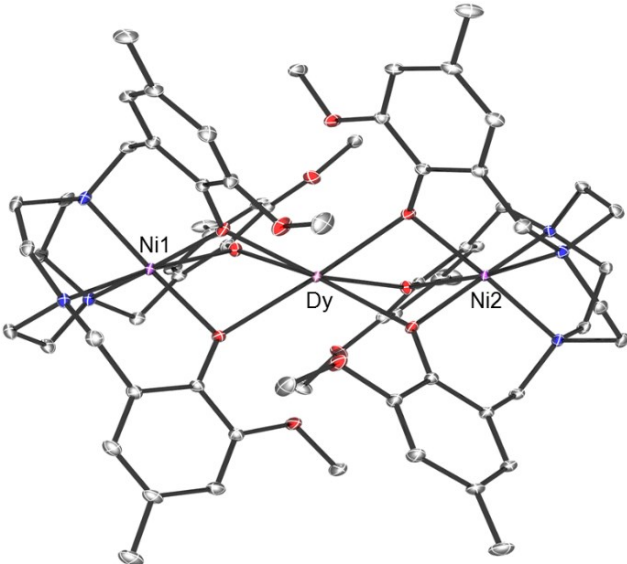
Auf den ersten Blick sind die resultierenden Strukturen isomorph. Bei genauerer Betrachtung sind einige Unterschiede auffällig. So kristallisieren verschiedene trinukleare Verbindungen gruppenweise in unterschiedlichen Raumgruppen. Die Verbindungen $Ni(II)_2Dy(III)$, $Ni(II)_2Ho(III)$ und $Ni(II)_2Gd(III)$ kristallisieren in der monoklinen $P21/n$ Raumgruppe (Abbildung 49a-c), $Ni(II)_2Tb(III)$, $Ni(II)_2Y(III)$, $Ni(II)_2Eu(III)$, $Ni(II)_2Er(III)$ und $Ni(II)_2Sm(III)$ in der monoklinen $C2/c$ Raumgruppe (Abbildung 49d-f und Abbildung 52), $Ni(II)_2Ce(III)$, $Ni(II)_2La(III)$ und $Ni(II)_2Nd(III)$ in der

Pnna Raumgruppe (Abbildung 53) und Ni(II)₂Tm(III) und Ni(II)₂Lu(III) in der P21/c Raumgruppe (Abbildung 54).

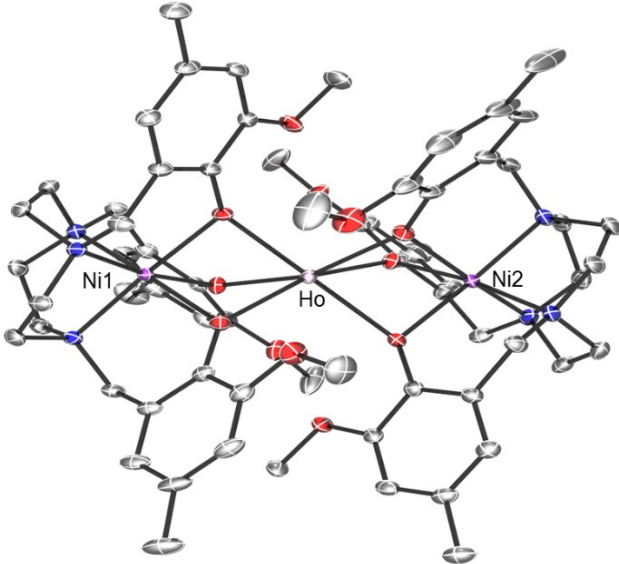
Tabelle 9: Ausgewählte strukturelle Daten von Ni(II)₂Ln(III) (Längen in Einheiten von Å und Winkel in °). Bei Durchschnittswerten wurden Fehlertoleranzen in Klammer auf die am weitesten entfernten beinhaltenden Bindungen oder Winkel bezogen.

d in [Å]; \angle in [°]	Ni1/2-Ln	Ni1/2-N	Ni1/2-O _{Ph}	Ln-O _{Ph}	\angle Ni1-Ln- Ni(II) ₂	\angle Ni1/2-O _{Ph} - La	Ln- O107/107'	$\overline{\text{N-Ni1/2}}$ -N	$\overline{\text{N-Ni1/2}}$ -O _{Ph}	$\overline{\text{O}_{\text{Ph}}\text{-Ln}}$ -O _{Ph}
Lu(III)	2.9253(7) 2.9178(7)	2.062(4) 2.056(7)	2.070(17) 2.057(8)	2.209(14)	177.33(2)	86.27(35) 86.12(22)	-	86.34(95) 86.96(45)	92.45(158) 92.65(71)	95.43(278)
Tm(III)	2.9579(7) 2.9481(7)	2.062(8) 2.060(7)	2.071(30) 2.056(5)	2.228(15)	176.61(2)	87.00(67) 86.73(18)	-	86.03(106) 86.62(32)	92.22(139) 92.73(66)	96.23(343)
Er(III)	2.9459(12) 2.9459(12)	2.058(12) 2.058(12)	2.057(25) 2.057(25)	2.352(32)	173.96(1)	86.57(55) 86.57(55)	-	86.73(44) 86.73(44)	92.62(60) 92.62(60)	97.08(557)
Ho(III)	3.0008(13) 3.0172(13)	2.068(10) 2.074(4)	2.068(14) 2.077(23)	2.252(14)	178.77(1)	87.87(39) 88.33(37)	-	85.65(66) 85.19(48)	92.25(66) 91.96(34)	96.07(28)
Dy(III)	3.0073(13) 2.9990(13)	2.071(13) 2.077(4)	2.062(25) 2.066(18)	2.261(11)	174.60(1)	88.03(85) 87.64(48)	-	85.68(91) 85.72(50)	92.30(61) 91.53(72)	97.00(345)
Tb(III)	3.0548(3) 3.0548(3)	2.071(15) 2.071(15)	2.059(37) 2.059(37)	2.332(90)	164.96(1)	88.01(289) 88.01(289)	2.379(3) 2.379(3)	85.90(181) 85.90(181)	92.75(160) 92.75(160)	97.10(1209)
Gd(III)	3.0513(11) 3.0660(12)	2.075(12) 2.078(5)	2.071(15) 2.078(29)	2.295(15)	177.42(1)	88.44(30) 88.94(26)	-	85.47(67) 84.98(48)	91.84(84) 91.71(29)	97.41(211)
Eu(III)	3.0734(16) 3.0734(16)	2.070(18) 2.070(18)	2.057(34) 2.057(34)	2.354(89)	165.11(1)	88.14(295) 88.14(295)	2.402(3) 2.402(3)	85.84(138) 85.84(138)	92.59(154) 92.59(154)	97.83(1216)
Sm(III)	3.0857(17) 3.0857(16)	2.069(16) 2.069(16)	2.055(32) 2.055(32)	2.365(88)	165.24(2)	88.32(293) 88.32(293)	2.421(3) 2.421(3)	85.84(136) 85.84(136)	92.57(155) 92.57(155)	98.37(1220)
Nd(III)	3.1340(5) 3.1339(5)	2.082(9) 2.082(9)	2.073(12) 2.073(12)	2.369(26)	174.20(2)	89.48(40) 89.48(40)	-	84.76(63) 84.76(63)	91.81(63) 91.81(63)	98.53(542)
Ce(III)	3.1732(6) 3.1731(6)	2.082(11) 2.082(11)	2.068(15) 2.068(15)	2.400(23)	174.15(2)	90.18(37) 90.18(37)	-	84.73(52) 84.73(52)	91.66(64) 91.66(64)	100.05(552)
La(III)	3.1925(4) 3.1925(4)	2.082(7) 2.082(7)	2.073(10) 2.073(10)	2.429(34)	174.33(2)	89.98(70) 89.98(70)	-	84.88(43) 84.88(43)	91.41(61) 91.41(61)	100.45(538)
Y(III)	2.9566(13) 2.9566(13)	2.058(10) 2.058(10)	2.058(24) 2.058(24)	2.243(4)	173.75(2)	86.74(51) 86.74(51)	-	86.60(44) 86.60(44)	92.61(65) 92.61(65)	97.35(579)

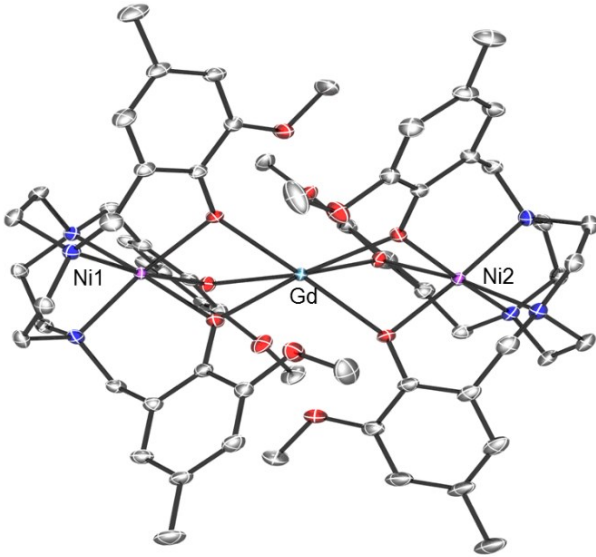
a)



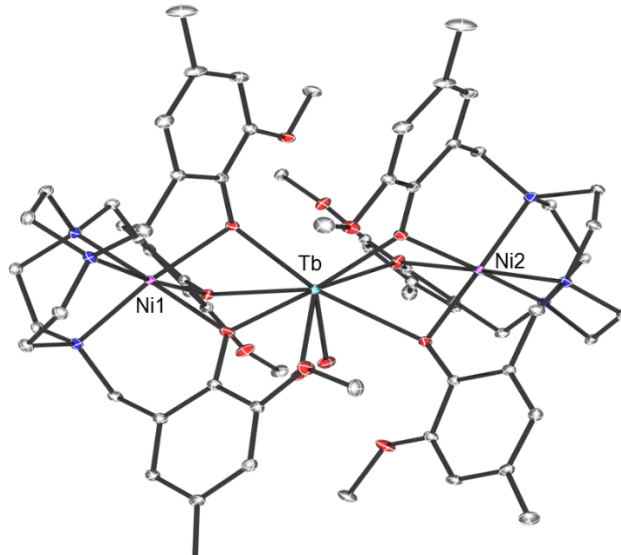
b)



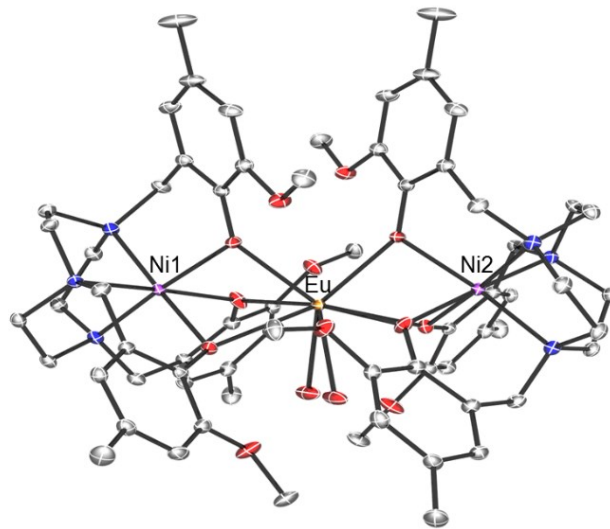
c)



d)



e)



f)

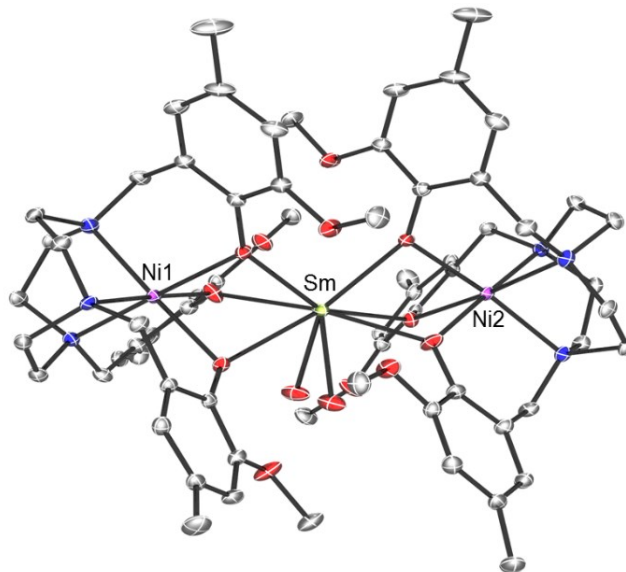


Abbildung 49: Ortep-Plot der Kristallstrukturen von a) $\text{Ni(II)}_2\text{Dy(III)}$, b) $\text{Ni(II)}_2\text{Ho(III)}$, c) $\text{Ni(II)}_2\text{Gd(III)}$, d) $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$, e) $\text{Ni(II)}_2\text{Eu(III)}$ und f) $\text{Ni(II)}_2\text{Sm(III)}$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

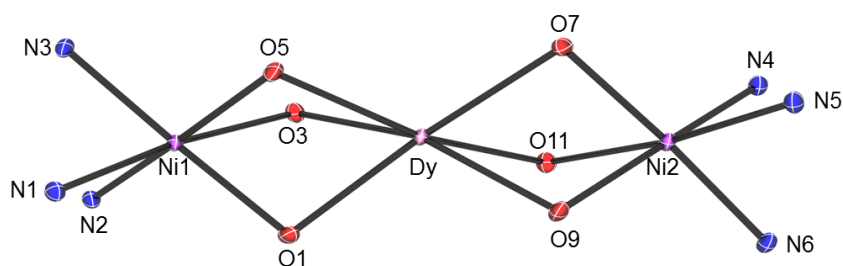


Abbildung 50: Pov-Ray-Plot der ersten Koordinationssphäre von Ni(II)₂Dy(III). Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, alle Atome ohne eine direkte Bindung zu einem der Metallzentren wurden entfernt.

Die beiden Nickel(II) und das zentrale Lanthanid befinden sich in einer fast linearen Anordnung für die Metalle Y, La, Nd, Gd, Dy, Ho, Er, Tm und Lu. Der Winkel den die drei Metalle bilden, variiert von 173.75° bei Ni(II)₂Y(III) bis 178.77° bei Ni(II)₂Ho(III) (Tabelle 9). Die beiden Nickel(II) sind ebenso, wie das Lanthanid sechsfach koordiniert. Die Koordination am Nickel(II) ist verzerrt trigonal prismatisch, da die drei Bindungen zu den Stickstoffen des tacn-Rückrates genauso wie die Bindungen zu den drei Phenolatsauerstoffen ähnlich lang sind, die Geometrie befindet sich zwischen O_h und D_{3h}. Die innere Koordinationssphäre für Ni(II)₂Dy(III) ist in Abbildung 50 zu finden. Die Abstände der Metalle sind zwischen 2.917 Å für Ni(II)₂Lu(III) und 3.192 Å für Ni(II)₂La(III) (Tabelle 9). Die sechsfache Koordination am Lanthanid ist sehr ungewöhnlich. Für Lanthanide sind Koordinationszahlen von acht bis zwölf der Normalfall.^[135] Obwohl die Zahl an bekannten Lanthanid-Komplexen in den letzten Jahren stark zugenommen hat, blieb die Koordinationszahl generell bei acht oder höher.^[136, 137] In der Literatur bilden je Yb(III)-SIM (*single ion magnet*) mit verzerrt-oktaedrischer Koordinationssphäre^[138] und eine pentanukleare Dy(III)-Pyramide, mit einer Blocktemperatur von 40.0 K, die Ausnahmen mit einer je sechsfachen Koordination.^[139] Kürzlich berichtete sechsfach koordinierte Lanthanid-Komplexe zeigten ebenfalls SMM-Verhalten mit beträchtlichen Anisotropiebarrieren.^[140, 141]

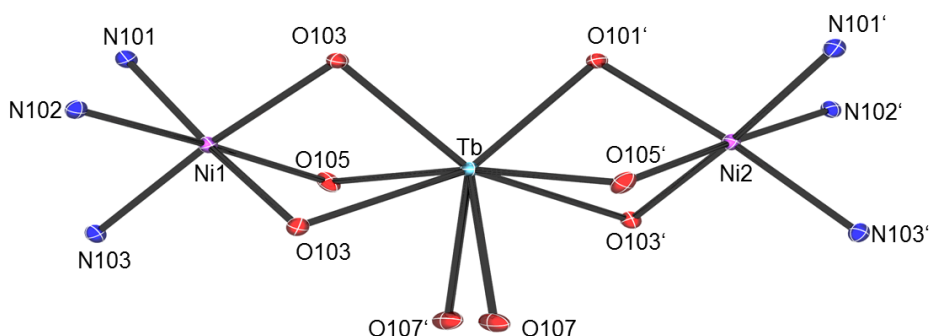


Abbildung 51: Pov-Ray-Plot der inneren Koordinationssphäre von Ni(II)₂Tb(III). Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, alle Atome ohne eine direkte Bindung zu einem der Metallzentren wurden entfernt.

Im Falle von $\text{Ni(II)}_2\text{Sm(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Eu(III)}$ und $\text{Ni(II)}_2\text{Tm(III)}$ koordiniert zusätzlich Wasser an das Lanthanid. Aufgrund der Symmetrie ist das Wasser fehlgeordnet. In der Darstellung der inneren Koordinationssphäre in Abbildung 51 des $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$ -Komplexes ist das fehlgeordnete Wasser als O107 und O107' angegeben. Der zusätzliche Ligand am zentralen Lanthanid sorgt für eine stärkere Abweichung von der linearen Anordnung. Der Winkel zwischen den drei Metallen beträgt ca. 165° . Der Nickel-Stickstoffabstand liegt ähnlich wie bei den linear angeordneten Komplexen bei ca. 2.07 \AA (Tabelle 9).

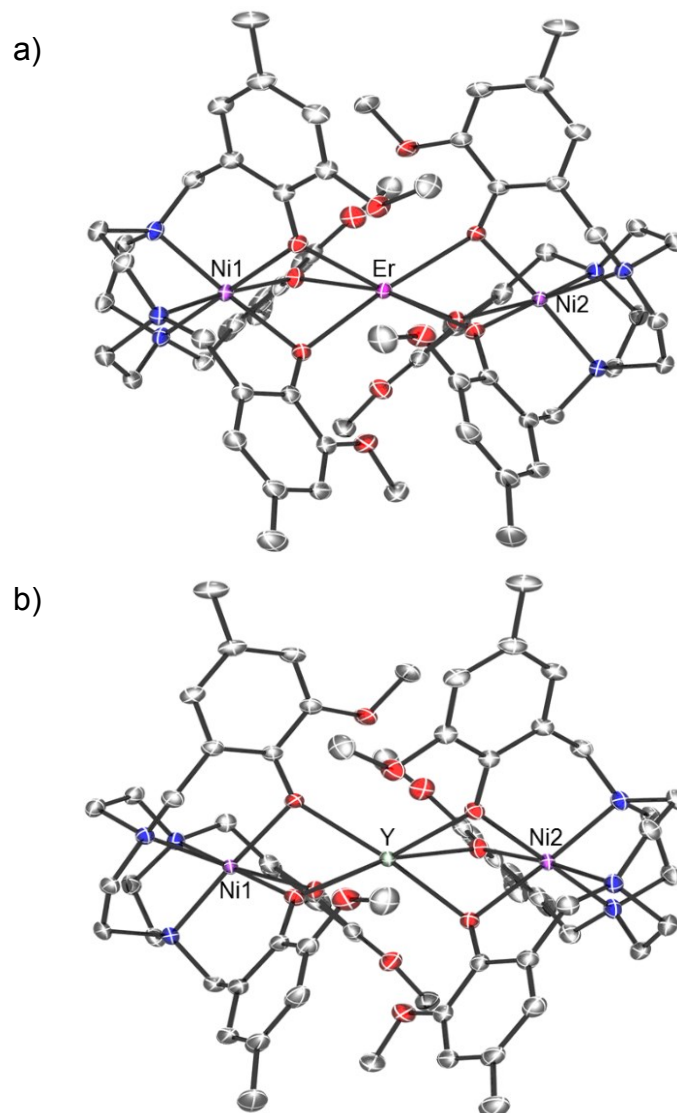
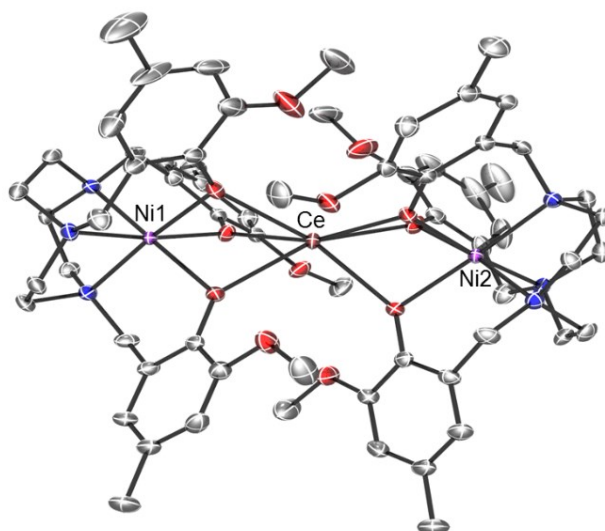
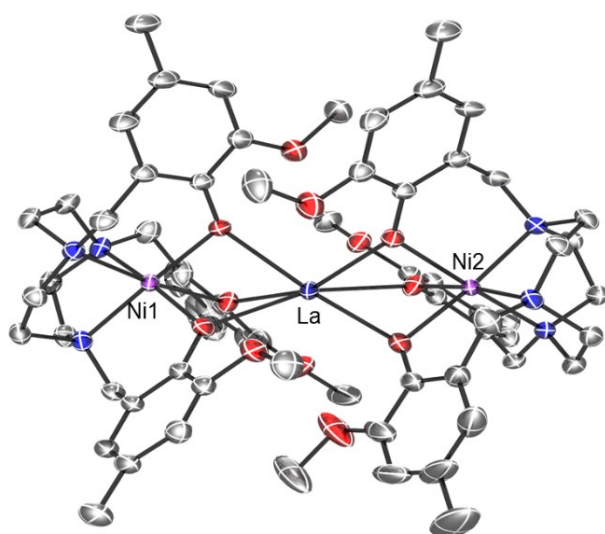


Abbildung 52: Orteplots der Kristallstrukturen von a) $\text{Ni(II)}_2\text{Er(III)}$ und b) $\text{Ni(II)}_2\text{Y(III)}$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

a)



b)



c)

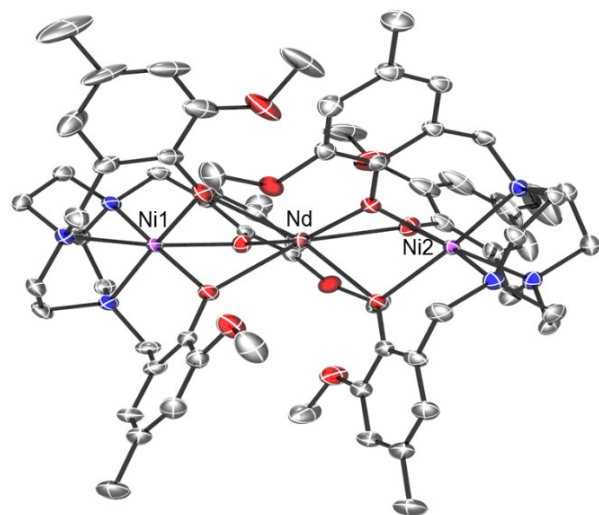


Abbildung 53: Ortep-Plots der Kristallstrukturen von a) Ni(II)₂Ce(III), b) Ni(II)₂La und c) Ni(II)₂Nd(III). Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

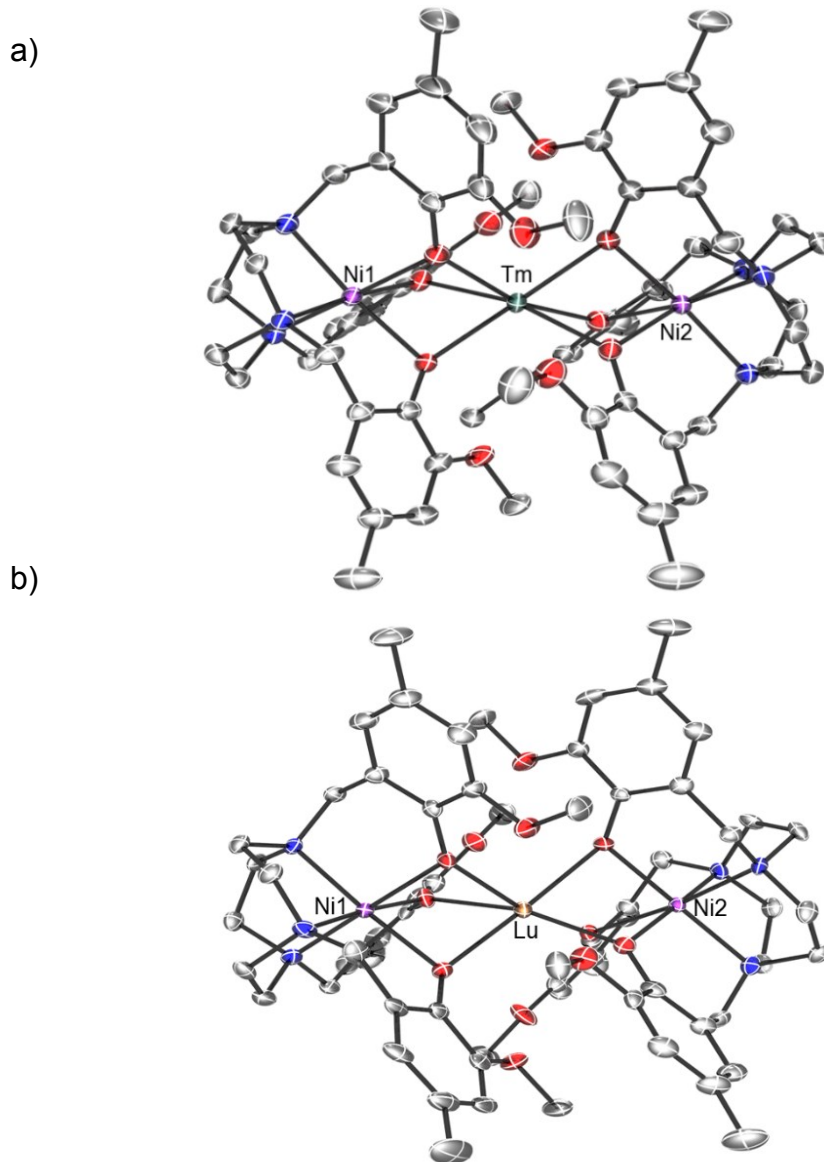


Abbildung 54: Ortep-Plots der Kristallstrukturen von a) $\text{Ni(II)}_2\text{Tm(III)}$ und b) $\text{Ni(II)}_2\text{Lu(III)}$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Bei der Betrachtung der Koordinationspolyeder ist bei den linear koordinierten $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ -Verbindungen deutlich zu erkennen, dass ein verzerrter Oktaeder bei den Ni(II)-Zentren vorliegt. Die Bindungslängen der Sauerstoff- und Stickstoffdonoren sind ähnlich lang und die Winkel zwischen den tacn-Stickstoffen und den Phenolatsauerstoffen über das Ni(II)-Ion liegen knapp über 90° . Das Lanthanid liegt verzerrt trigonal prismatisch vor. Alle sechs Bindungen zu den Phenolatsauerstoffen sind ähnlich lang und die Winkel zwischen den gegenüberliegenden Sauerstoffen am Ln(III)-Ion liegen bei ca. 100° (Tabelle 9). Die Metalle sind über die drei Phenolatsauerstoffe, die ein Dreieck bilden, verbunden (Abbildung 55).

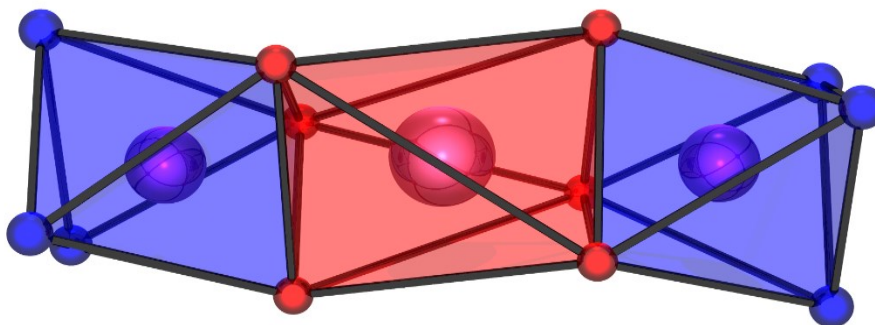


Abbildung 55: Ortep-Plot der direkt an das Ni(II) und das Dy(III) koordinierten Donoren von Ni(II)₂Dy(III).

Bei den trinuklearen Verbindungen, mit einem siebenfach koordinierten zentralen Lanthanid (Abbildung 56), liegt ein einfach überkapptes trigonales Prisma als Polyeder des Lanthanids vor. Die Ni(II) Polyeder sind verzerrte Oktaeder. Der Winkel zwischen den Phenolatsauerstoffen und den tacn-Stickstoffen liegt bei ca. 85° und die Bindungen zu den Stickstoffen sind nur um ca. 0.01 Å länger als die zu den Sauerstoffen. Diese liegen in diesen Derivaten somit eher in der O_h , als in der D_{3h} Geometrie vor.

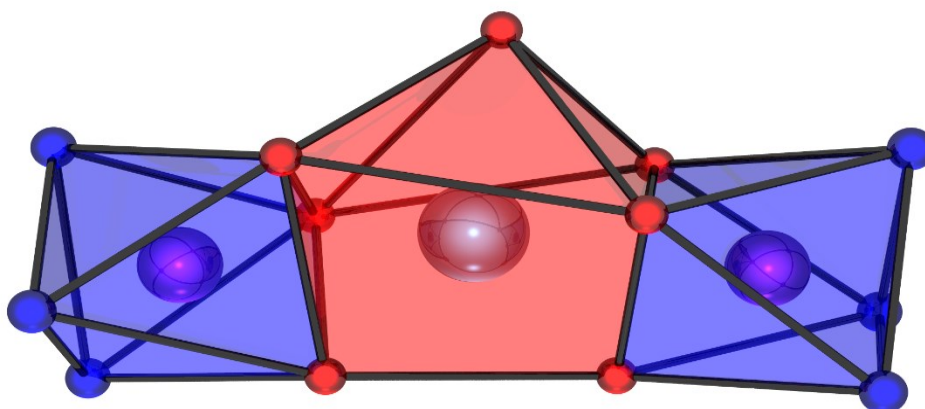


Abbildung 56: Ortep-Plot der direkt an das Ni(II) und das Dy(III) koordinierten Donoren von Ni(II)₂Tb(III).

Die Moleküle ohne koordiniertes Wasser an das zentrale Lanthanid-Ion (Y, La, Nd, Gd, Dy, Ho, Er, Tm und Lu) verfügen über eine *pseudo*-C₃-Symmetrieachse durch die drei Metallzentren (Abbildung 57). Zudem ist eine parallele Orientierung der Phenol-Aromaten sowohl bei den linearen, als auch bei den gewinkelten Molekülen zu erkennen.

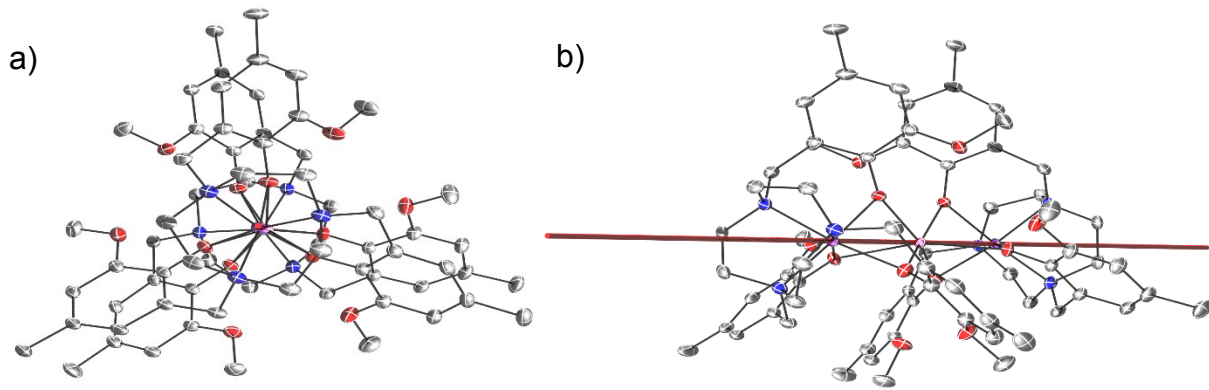


Abbildung 57: Ortep-Plot der Sicht a) entlang und b) seitlich der der *pseudo*-C3-Achse von Ni(II)₂Dy(III). Die *pseudo*-C3-Achse ist durch beide Ni(II)-Zentren gezeigt (rot). Ellipsoide repräsentieren 30% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittelmoleküle, Wasserstoffatome und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Der Ligand H₃L^{tacn} ist achiral. Allerdings kann aufgrund der Koordination eine Chiralität am Übergangmetallzentrum erzeugt werden. Wie schon von Wieghardt *et al.* bei anderen tripodalen Liganden beobachtet wurde, können sich die drei Phenolarme in dieselbe Richtung orientieren.^[142-144] Die Ni(II)₂Ln(III)-Verbindungen zeigen eine λ,λ,λ (Λ) oder eine δ,δ,δ (Δ) Koordination (Abbildung 58).

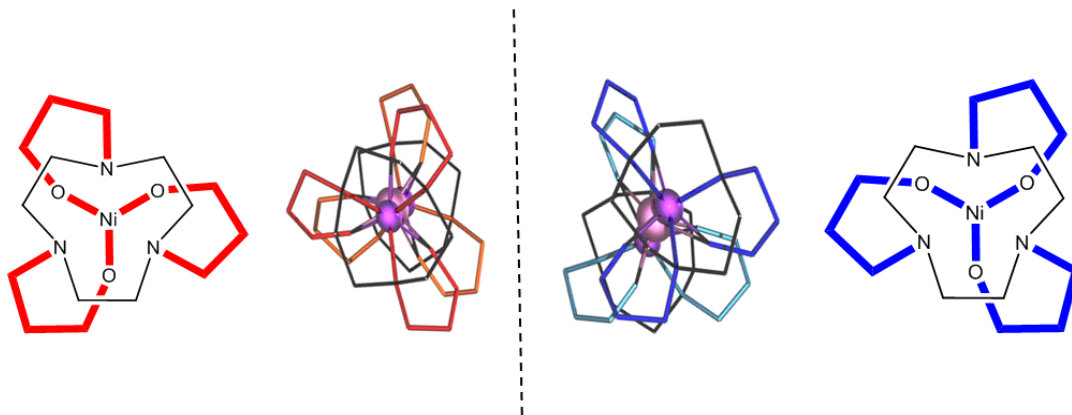


Abbildung 58: Schematische und Pov-Ray-Kristallstrukturdarstellung der Ni(II)-Komplexhälfte in Λ (links) und Δ (rechts) Koordination in Ni(II)₂Dy(III). Die Kristallstrukturen zeigen zur besseren Übersicht die N-C-C-C-O-Arme ohne andere Substituenten.

Beide Hälften weisen bei jedem Molekül dieselbe Chiralität auf, also entweder Δ-Δ, oder Λ-Λ. Beide Enantiomere kristallisieren als Racemat aus. In Abbildung 59 ist zu sehen, dass sich die jeweiligen Enantiomere mit dem tacn-Rückgrat zum nächsten tacn-Rückgrat des benachbarten Moleküls befinden. Zwischen den zwei gleichen Enantiomeren befinden sich die Perchlorate.

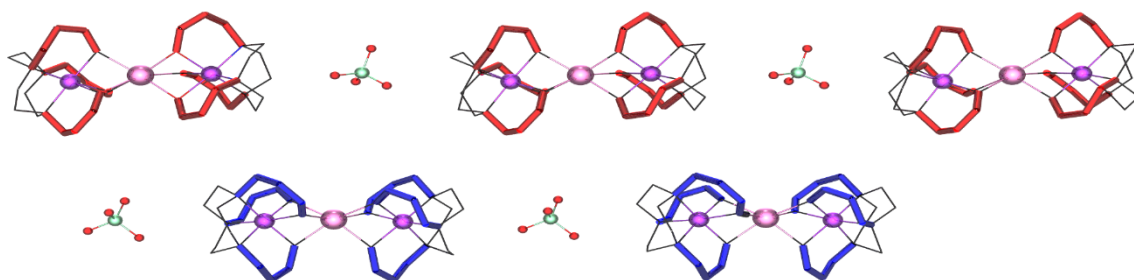


Abbildung 59: Ortep-Darstellung der erweiterten Zellansicht von Ni(II)₂Dy(III). Die Kristallstrukturen zeigen zur besseren Übersicht die N-C-C-C-O-Arme ohne andere Substituenten.

4.3.1.4. Magnetische Eigenschaften von Ni(II)₂Ln(III)

In Abbildung 60 ist der Verlauf der Suszeptibilität zwischen 2.0 und 300.0 K bei einem angelegten Feld von 0.05 T für alle synthetisierten trinuklearen Verbindungen mit paramagnetischen Lanthaniden gezeigt. Die Auftragung für die drei trinuklearen Verbindungen, welche diamagnetische Selten Erdmetalle enthalten, also Ni(II)₂Y(III), Ni(II)₂La(III) und Ni(II)₂Lu(III), sind in Abbildung 61 zu finden. In diesen Verbindungen sollte der Paramagnetismus lediglich von den beiden Ni(II)-Zentren herführen und sollte $\chi_{\text{mol}} T$ für 300.0 K theoretisch bei $2.0 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ liegen. Die Werte für Ni(II)₂Y(III), Ni(II)₂La und Ni(II)₂Lu(III) liegen über diesem Wert bei $2.48 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, $2.33 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ und $2.76 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Die Differenzen zum theoretisch erwarteten Wert liegen aber im Bereich literaturbekannter experimenteller Werte für Ni(II)-Zentren (siehe Anhang B; Tabelle 15). Aufgrund der geometrischen, durch die jeweiligen diamagnetischen zentralen 4f-Zentren, und der daraus resultierenden elektronischen Unterschiede können verschiedene Ligandenfelder induziert werden. Durch diese Unterschiede kann der Unterschied der berechneten zu den experimentellen $\chi_{\text{mol}} T$ -Werten erklärt werden.

Die $\chi_{\text{mol}} T$ -Messungen der Verbindungen Ni(II)₂Y(III), Ni(II)₂La und Ni(II)₂Lu(III) verhalten sich wie die von dinukleare Ni(II)-Komplexe und können als solche mit dem Programm JulX^[145] gefittet werden. Große Unterschiede der gefitteten Werte sollten v.a. bei dem 4f⁰-Ion Y(III) und 4f¹⁴-Ion Lu(III) erwartet werden, da beide über ähnliche Ionenradien verfügen, allerdings elektronisch unterschiedlich sind, aufgrund der voll-, bzw. unbesetzten 4f-Schale.

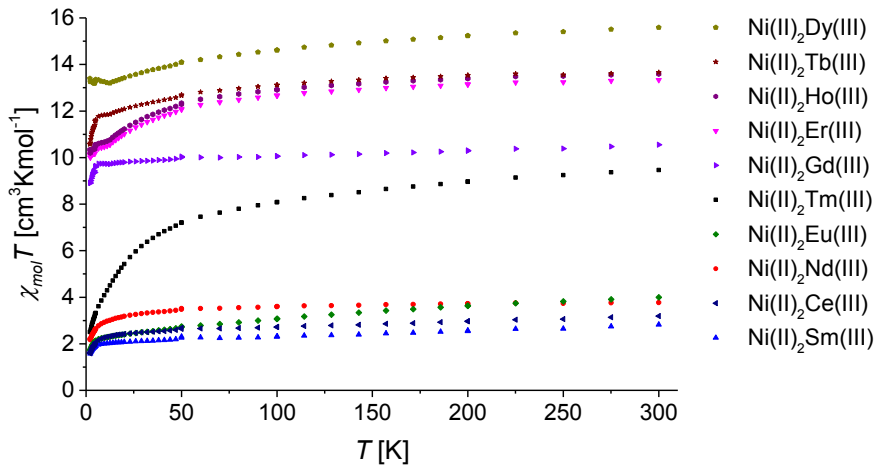


Abbildung 60: Auftragung von $\chi_{mol}T$ gegen die Temperatur für alle synthetisierten trinuklearen Verbindungen mit paramagnetischen 4f-Ionen.

Die Auftragungen der Suszeptibilitäten der trinuklearen Verbindungen, welche ein paramagnetisches Lanthanid enthalten, sind in Abbildung 60 zu finden. Generell zeigen alle eine antiferromagnetische Wechselwirkung. Bei 300.0 K liegen die erhaltenen Werte nahe bei den berechneten *spin-only*-Werten für die Grundzustände der Ionen, wie in Tabelle 10 zu sehen ist. Die Ausnahmen bilden die $4f^4$, $4f^5$ und $4f^6$ Ionen. Bei diesen ist der Energieabstand zwischen verschiedenen J -Zuständen so gering, dass thermisch auch höherliegende Niveaus besetzt sind.^[37]

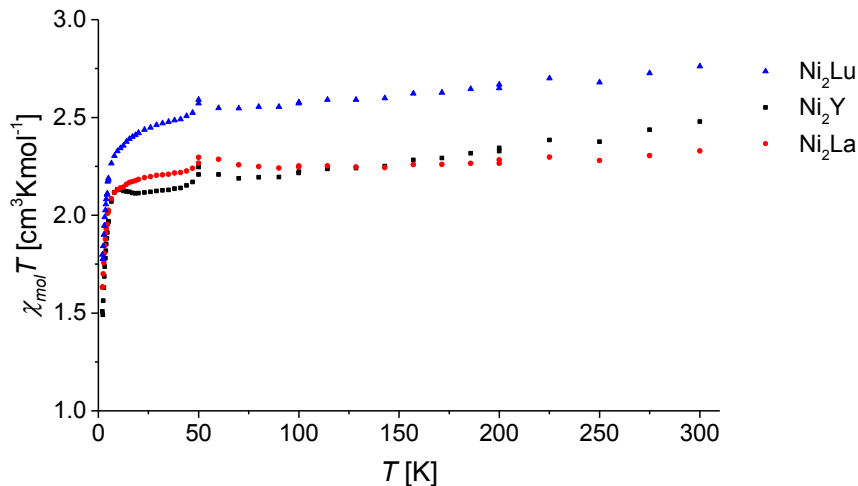


Abbildung 61: Auftragung von $\chi_{mol}T$ gegen die Temperatur für alle synthetisierten trinuklearen Verbindungen mit diamagnetischen und 4f-Ionen.

Tabelle 10: Übersicht über die berechneten und gemessenen $\chi_{mol}T$ -Werte für Ni(II)₂Ln(III).

Ni(II) ₂ Ln(III)	$\chi_{mol}T$ (berechnet, 300.0 K) [cm ³ Kmol ⁻¹]	$\chi_{mol}T$ (300.0 K) [cm ³ Kmol ⁻¹]	$\chi_{mol}T$ (2.0 K) [cm ³ Kmol ⁻¹]
Y(III)	2.00	2.48	1.73
La(III)	2.00	2.33	1.84
Ce(III)	2.80	3.19	1.61
Nd(III)	3.64	3.77	2.20
Sm(III)	2.09	2.82	1.66
Eu(III)	2.00	3.99	1.73
Gd(III)	9.88	10.55	8.91
Tb(III)	13.82	13.65	10.56
Dy(III)	16.17	15.59	13.40
Ho(III)	16.07	a)	10.33
Er(III)	13.48	13.33	10.14
Tm(III)	9.15	9.46	2.50
Lu(III)	2.00	2.76	1.99

a) Wert bei 200.0 K, wegen eines Fehlers während der Messung

Die Magnetisierungen für Ni(II)₂Y(III) bei 2.0 und 5.0 K gegen die angelegten Felder von 0.0 bis 5.0 T sind in Abbildung 62a zu finden. Unter Verwendung der Brillouin-Funktion (Gleichung 16) können Simulationen erhalten werden, die sich jeweils in den g -Werten unterscheiden. Für die Magnetisierung bei 2.0 K wird für zwei unabhängige Ni(II) ($S = 1$) Zentren für $g = 2.0$ die beste Annäherung erreicht. Bei 5.0 K ist ebenfalls für zwei Ni(II)-Zentren mit $g = 2.0$ die beste Übereinstimmung zu erhalten. Die reduzierte Magnetisierung zeigt eine Aufspaltung der Isosfeldlinien, was auf das Vorhandensein einer Nullfeldaufspaltung hindeutet. Es wurde ein Fit mit den Parametern $J_{Ni-Ni} = -0.294 \text{ cm}^{-1}$, $g_{Ni} = 2.09$, $D_{Ni} = 1.933 \text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0.154$ erhalten.

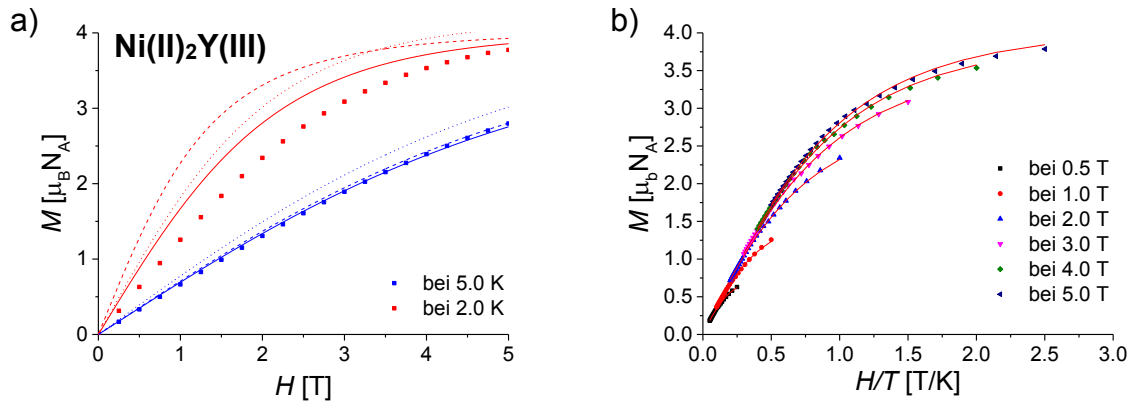


Abbildung 62: Auftragung von a) M gegen das angelegte Feld H und b) der reduzierten Magnetisierung (M vs. H/T) für $\text{Ni(II)}_2\text{Y(III)}$. Bei a) geben die roten und blauen Linien Fits für zwei Ni(II) ($g = 2.0$, $S = 1.0$; —), zwei Ni(II) ($g = 2.0$, $S = 1.0$; ···), für Ni(II)_2 ($g = 2.0$, $S = 2.0$; - - -), zwei Ni(II) ($g = 1.977$, $S = 1.0$; —), zwei Ni(II) ($g = 2.094$, $S = 1.0$; ···) und (- - -) an und bei b) für $J_{\text{Ni-Ni}} = -0.294 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.094$, $D_{\text{Ni}} = 1.933 \text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0.154$ (—).

Die Magnetisierung von $\text{Ni(II)}_2\text{Lu(III)}$ (Abbildung 63a) bei 2.0 K lässt sich über die Brillouin-Funktion (Gleichung 16) für $g = 2.00$ für zwei $S = 1$ Ni(II) -Zentren beschreiben. Bei 5.0 K wird eine Übereinstimmung mit $g = 2.06$ für beide Zentren erzielt. Die reduzierte Magnetisierung (Abbildung 63b) zeigt eine Aufspaltung der Isosfeldlinien. Das Vorhandensein einer Nullfeldaufspaltung lässt sich über einen Fit mit den Parametern $J_{\text{Ni-Ni}} = -0.129 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.18$, $D_{\text{Ni}} = 2.838 \text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0.468$ bestätigen.

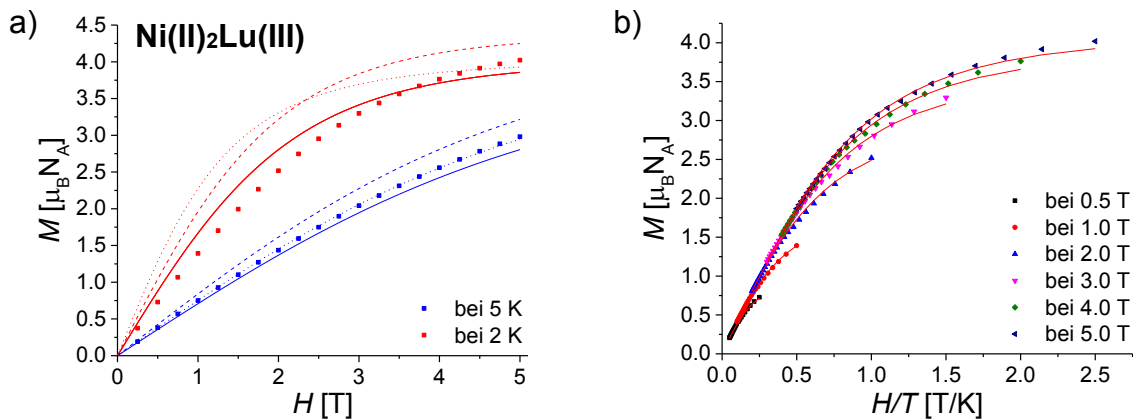


Abbildung 63: Auftragung von a) M gegen das angelegte Feld H und b) der reduzierten Magnetisierung (M vs. H/T) für $\text{Ni(II)}_2\text{Lu(III)}$. Bei a) geben die roten und blauen Linien Fits für zwei Ni(II) ($g = 2.0$, $S = 1.0$; —), für Ni(II)_2 ($g = 2.0$, $S = 2.0$; ···), für zwei Ni(II) ($g = 2.182$, $S = 1.0$; - - -), zwei Ni(II) ($g = 2.0$, $S = 1.0$; —), zwei Ni(II) ($g = 2.063$, $S = 1.0$; ···) und ($g = 2.182$, $S = 1$; - - -) an und bei b) für $J_{\text{Ni-Ni}} = -0.129 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.182$, $D_{\text{Ni}} = 2.838 \text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0.468$ (—).

Der Vergleich zwischen $\text{Ni(II)}_2\text{Y(III)}$ und $\text{Ni(II)}_2\text{Lu(III)}$ bestätigt, dass es sich jeweils bei beiden Ni(II) -Zentren um anisotrope Zentren handelt, die sehr schwach miteinander

gekoppelt sind. Die Nullfeldaufspaltung bei beiden Verbindungen liegt im selben Bereich. Die g -Werte unterscheiden sich, liegen aber im Bereich jener von literaturbekannten Ni(II)-Verbindungen.^[146]

Unter Verwendung des Programmes PHIL^[118] wurden die magnetischen Messungen von Ni(II)₂Gd(III) gefittet. Der Fit wurde isotrop und sowohl für den Verlauf der Suszeptibilität gegen die Temperatur, als auch für die reduzierte Magnetisierung angefertigt. Die Auftragungen und Fits der Graphen sind in Abbildung 64 zu finden. Es wurden die Parameter $J_{\text{Ni-Ni}} = -0.377 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{Gd-Ni}} = -0.009 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.102$, $g_{\text{Gd}} = 1.974$ und $\chi_{\text{TIP}} = 0.003 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ erhalten. Hier ist also eine verschwindend geringe Wechselwirkung zwischen Gd(III) und Ni(II) zu beachten. Zudem ist die sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkung untypisch. In vielen anderen Fällen tritt hier eine ferromagnetische Wechselwirkung auf.^[147]

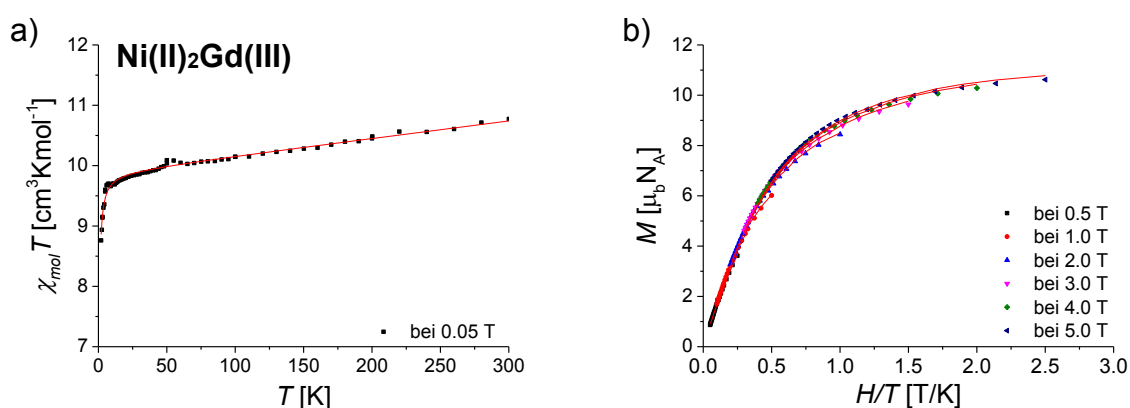


Abbildung 64: Auftragung von a) $\chi_{\text{mol}} T$ gegen die Temperatur und b) der reduzierten Magnetisierung (M vs. H/T) für Ni(II)₂Gd(III). Die roten Linien (—) entsprechen dem Fit für beide Plots mit $J_{\text{Ni-Ni}} = -0.377 \text{ cm}^{-1}$, $J_{\text{Gd-Ni}} = -0.009 \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{Ni}} = 2.102$, $g_{\text{Gd}} = 1.974$ und einen $\chi_{\text{TIP}} = 0.003 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für Ni(II)₂Gd(III).

Detaillierte Bestimmungen von J_{NiLn} sind sehr aufwendig und müssen über Simulationen aus quantenchemischen Rechnungen bestimmt werden.^[83] Allerdings lässt sich über eine diamagnetische Substitution herausfinden, wie geartet diese Wechselwirkung ist. In den hier untersuchten trinuklearen Verbindungen, können hierfür die drei Komplexe Ni(II)₂Y(III), Ni(II)₂La(III) und Ni(II)₂Lu(III) verwendet werden.

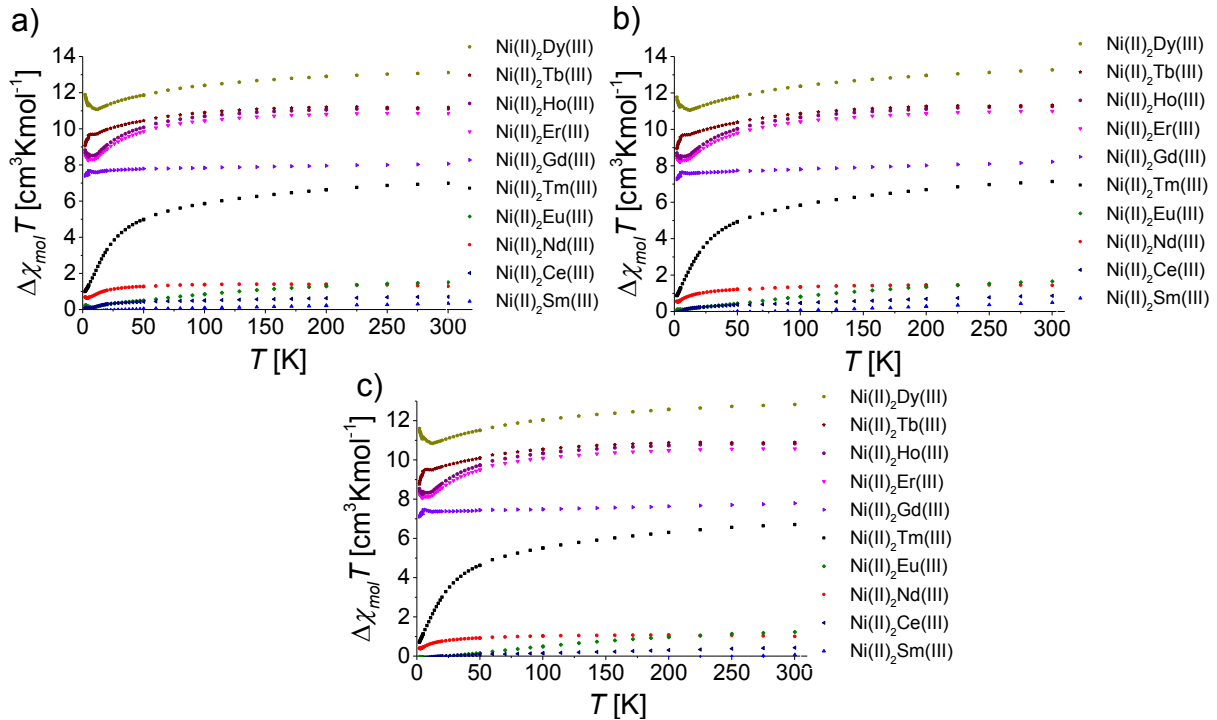


Abbildung 65: Auftragung von $\Delta\chi_{mol}T$ gegen T für alle synthetisierten $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ mit paramagnetischen Lanthanidionen abzüglich von a) $\text{Ni(II)}_2\text{Y(III)}$, b) $\text{Ni(II)}_2\text{La(III)}$ und c) $\text{Ni(II)}_2\text{Lu(III)}$.

Da der paramagnetische Anteil der Ni(II)-Zentren und der Teil der Wechselwirkung zwischen den beiden Zentren über diese Methode subtrahiert werden, bleiben der paramagnetische Teil des Lanthanid-Zentrums und die Wechselwirkung zwischen Ni(II) und Ln(III) erhalten. Da am Beispiel von $\text{Ni(II)}_2\text{Gd(III)}$ gezeigt wurde, dass diese antiferromagnetische heteronukleare Wechselwirkung verschwindend gering ist, könnte auch für die unterschiedlichen Verbindungen ein anderes Wechselwirkungsverhalten vorkommen. Bei der Betrachtung des Verlaufs der $\Delta\chi_{mol}T$ vs. T Kurven zeigt sich, dass die Verbindungen $\text{Ni(II)}_2\text{Sm(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Eu(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Ho(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Er(III)}$ und $\text{Ni(II)}_2\text{Dy(III)}$ einen ferromagnetischen Anstieg bei unter 10.0 K zeigen. Die unterschiedlichen geometrischen Verzerrungen, welche durch die unterschiedlichen Ionengrößen und elektronischen Eigenschaften der zentralen Lanthanid-Ionen hervorgerufen werden, können für unterschiedliche Wechselwirkungs-Eigenschaften verantwortlich sein.

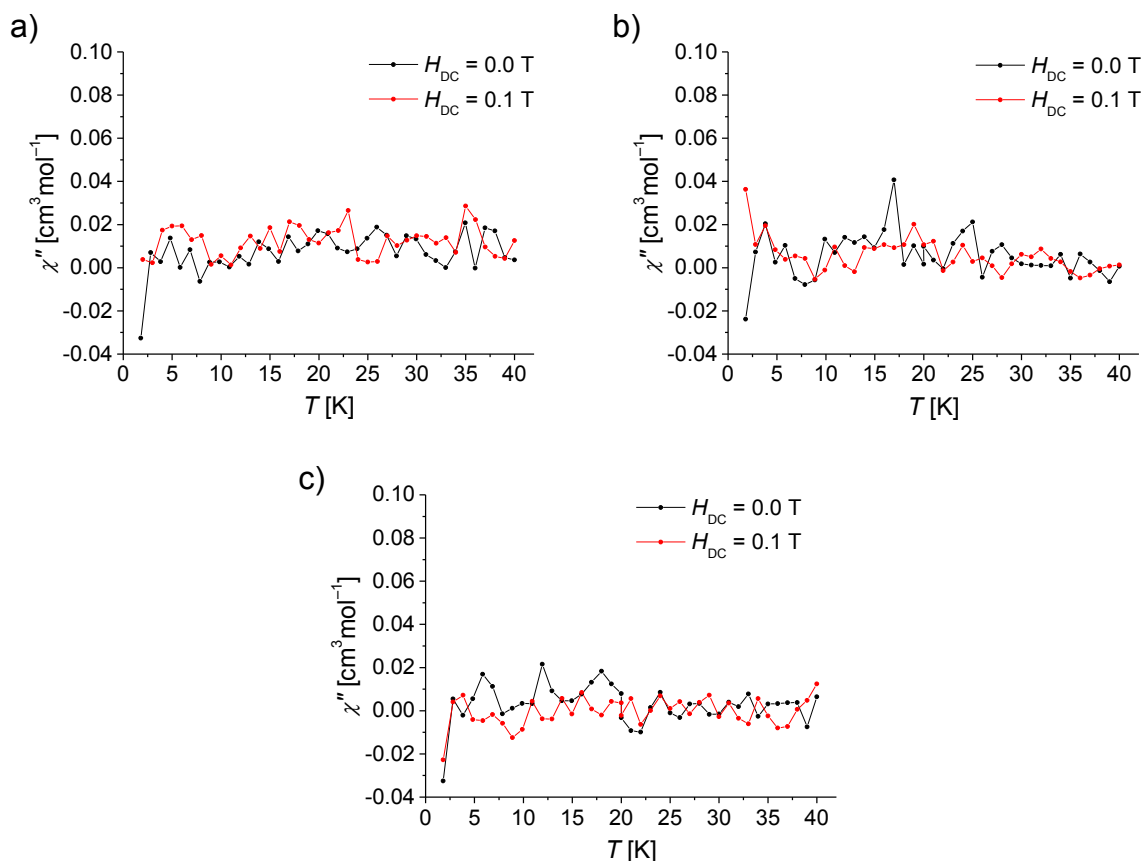


Abbildung 66: Die Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur für a) $\text{Ni(II)}_2\text{Ho(III)}$, b) $\text{Ni(II)}_2\text{Dy(III)}$ und c) $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$.

Ac-SQUID-Messungen ergaben, dass kein SMM-Verhalten, aufgrund der ausbleibenden Maxima, bei den Verbindungen $\text{Ni(II)}_2\text{Ho(III)}$, $\text{Ni(II)}_2\text{Dy(III)}$ und $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$ zu beobachten ist, wie Abbildung 66 verdeutlicht. Dies deutet auf eine zu schnelle Relaxation der Magnetisierung hin. Normalerweise lässt sich eine solch schnelle Relaxation durch das Anlegen eines zusätzlichen Feldes unterdrücken. Lediglich im Fall von $\text{Ni(II)}_2\text{Dy(III)}$ ist ein leichter Anstieg beim Anlegen eines Feldes zu sehen. Dieser ist allerdings so gering, dass keine verwertbaren Ergebnisse zustande kamen.

4.3.1.5. Paramagnetische NMR Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie werden die Resonanzfrequenzen aktiver Atomkerne gemessen. Der Einfluss der Suszeptibilität einer Probe wird normalerweise durch das „Locken“ korrigiert. Allerdings verändern paramagnetische Stoffe die Suszeptibilität des Lösungsmittels, was wiederum im NMR-Spektren zu sehen ist und bei der *Evans*-Methode ausgenutzt wird.^[148] Wenn das Magnetfeld die magnetische Substanz durchdringt, erfährt das externe Feld eine diamagnetische Abschirmung σ_{dia} durch die

Elektronenbewegung der gepaarten Elektronen, was die Resonanzfrequenz des untersuchten Kerns verringert. Zusätzlich führen tiefliegende virtuelle Orbitale zu einer paramagnetischen Entschirmung σ_{para} . Die Summe beider Größen ergibt die orbitale Verschiebung (Gleichung 59).

$$\delta_{\text{orb}} = f(\sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}}) \quad \text{Gleichung 59}$$

Bei dem Vorhandensein von ungepaarten Elektronen in einem Molekül, wird eine zusätzliche Verschiebung erzeugt. Diese temperaturabhängige Hyperfein-Verschiebung δ_{HF} wird durch die Wechselwirkung des Kernspins mit dem ungepaarten Elektronenspin verursacht. Dies führt zu einer veränderten beobachtbaren Verschiebung δ_{obs} (Gleichung 60).

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{orb}} + \delta_{\text{HF}} \quad \text{Gleichung 60}$$

Die Hyperfein-Verschiebung hängt vom Gesamtelektronenspin S , dem Bohrschen-Magneton μ_{B} , dem gyromagnetischen Verhältnis γ_{N} und den Hyperfein-Tensoren g und A ab.

$$\delta_{\text{HF}} = \frac{S(S+1)\mu_{\text{B}}}{3k_{\text{B}}T\gamma_{\text{N}}}gA \quad \text{Gleichung 61}$$

Die Hyperfein-Verschiebung wird, wie in Gleichung 62 zu sehen ist, hauptsächlich von der Fermikontakt- δ_{con} und der Pseudokontakt-Verschiebung δ_{pc} beeinflusst.^[149-151]

$$\delta_{\text{HF}} \cong \delta_{\text{con}} + \delta_{\text{pc}} \quad \text{Gleichung 62}$$

Aufgrund der ungleichen Besetzung der elektronischen Energiezustände, wird im Schnitt das NMR-Signal um die Hyperfein-Wechselwirkung verschoben. Die Richtung der Verschiebung steht allerdings in Abhängigkeit des Vorzeichens von A .

Die Fermikontakt-Verschiebung, die aus der skalaren Kopplung des Spins der ungepaarten Elektronen und der NMR-Kerne erzeugt wird, wird durch chemische Bindungen übertragen. Das ungepaarte Elektron kann in anderen Orbitalen befindende Elektronenpaare polarisieren, wodurch Spindichte zu weiter entfernten Orbitalen geschoben werden kann, was je nach Anzahl und Art der beteiligten Orbitale

zu einem Vorzeichenwechsel führen kann. Wie Gleichung 63 zeigt, ist die resultierende Spindichte $\rho_{\alpha\beta}$ direkt proportional zur Fermikontakt-Verschiebung δ_{con} .

$$\delta_{\text{con}} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_e^2}{9 k_B} \times \frac{(S+1)}{T} \cdot \rho_{\alpha\beta} \quad \text{Gleichung 63}$$

Magnetische Dipole können über bestimmte Distanzen mit NMR-Kernen interagieren. Diese Wechselwirkung ist stark abhängig vom Abstand der beiden Zentren und dem Winkel der Anisotropien zueinander und kann sowohl einen positiven, als auch einen negativen Beitrag zur Hyperfein-Verschiebung haben. In Lösung wird diese dipolare Wechselwirkung Pseudokontakt-Verschiebung genannt und hängt von der Anisotropie der ungepaarten Elektronen ab. Da eine direkte Bestimmung sehr schwierig ist, ist ein Lösungsansatz die Auftrennung der metall- $\delta_{\text{pc}}^{\text{MC}}$ und ligandzentrierten dipolaren Wechselwirkungen. In den meisten Fällen bleibt die Spindichte in den Metallorbitalen und wird durch Gleichung 64 gut beschrieben.^[152]

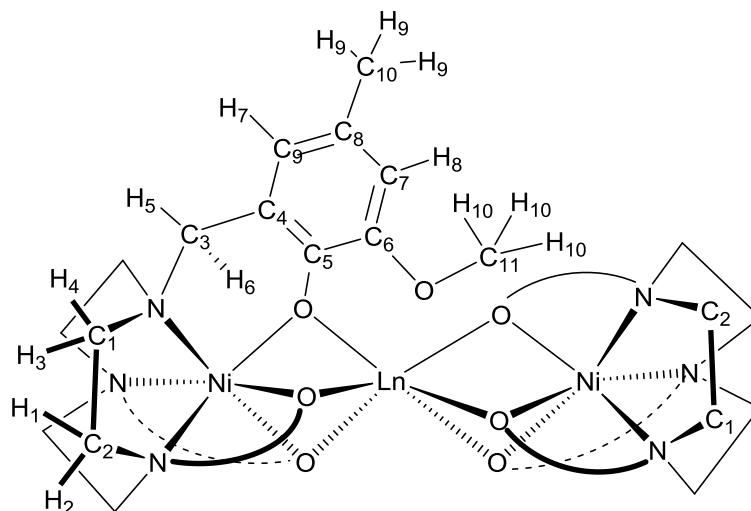
$$\delta_{\text{pc}} = \frac{1}{4\pi r^3} \left[(\chi_{zz} - \bar{\chi}) \cdot \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{2r^2} + (\chi_{xx} - \chi_{yy}) \cdot \frac{x^2 - y^2}{2r^2} + \chi_{xy} \cdot \frac{2xy}{r^2} + \chi_{xz} \cdot \frac{2xz}{r^2} + \chi_{yz} \cdot \frac{2yz}{r^2} \right]$$

Gleichung 64

Die Parameter x, y und z geben die Koordinaten des zu untersuchenden Kernes an. Der Abstand r stellt den Betrag der Entfernung zum Ursprung dar und χ_{ii} sind Komponenten des Suszeptibilitätstensors in der entsprechenden Matrix. Diese Gleichung kann für Wasserstoffatome, die weit von einem Metallatom entfernt sind, und Heteroatome, die nicht direkt gebunden sind, verwendet werden. Atome mit einem isotropen g-Wert ($g_{\parallel} = g_{\perp}$) zeigen keine Pseudokontakt-Verschiebung.

Um eine detaillierte Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der verschiedenen Zentren, insbesondere der Lanthanide, durchzuführen, wurde NMR-Spektroskopie der Tb-, Dy-, Er- und Y-Derivate durchgeführt. Die Spektren wurden in o-Dichlorbenzol bei 340 K gemessen. Die Verbindung Ni(II)₂Y(III) dient dabei als isostrukturelle diamagnetische Vergleichsverbindung zu den drei paramagnetischen Komplexen. Somit können die Unterschiede in der Verschiebung der Signale in den Spektren den Eigenschaften des entsprechenden Lanthanids zugeordnet und als Pseudokontakt-Verschiebung identifiziert werden. Es werden maximal zehn, bzw. elf Signale im ¹H-, bzw. ¹³C-Spektrum erhalten, was einem idealisierten D₃

symmetrischen Molekül in Lösung entspricht. Je näher die Kerne einem paramagnetischen Zentrum sind, umso größer werden die Verschiebung und die Linienbreite. Die Linienbreite ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Relaxationsprozesse.^[153]



Schema 6: Schematische Darstellung von $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ mit Beschriftung der in den NMR-Spektren beobachteten Atome. Zur Übersicht wird nur eine der sechs äquivalenten Gruppen gezeigt.

Um Informationen aus den Spektren zu erhalten, mussten die verschiedenen Signale den entsprechenden Kernen zugeordnet werden.^[154] Ein χ -Tensor wurde anhand der Signale von H_7 , H_8 , C_7 , C_8 und C_9 bestimmt. Durch eine Kombination aller beobachteten Signale konnte ein verfeinerter χ -Tensor bestimmt werden, der für Er(III) , Tb(III) - und Dy(III) eine gute Übereinstimmung zu den experimentellen Werten liefert, und auch die nichtberücksichtigten Signale beschreibt. Für Er(III) wird ein *easy-axis*-Magnetismus vermutet, wohingegen die Dy(III) - und Tb(III) -Ionen *easy-axis*-Systeme liefern. Dies ist in Übereinstimmung mit den Erwartungen aus den Bleaney-Faktoren der freien Ionen.^[155] Die erhaltene Anisotropie des Tb(III) -Ions übersteigt die von Dy(III) , was auf eine Abweichung im Grundzustand des freien Dy(III) -Ions im vorliegenden Ligandenfeld deuten kann. Die $\Delta\chi_{ax}$ -Werte betragen für die DFT optimierten Strukturen der Dy(III) -, Tb(III) - und Er(III) -Derivate 2.27, 3.99 und -1.00, wobei nach den Bleaney-Faktoren Werte von 3.08, 2.69 und -1.00 erwartet worden wären. Interessanterweise enthält der χ -Tensor des Er(III) -Komplexes keine rhombische Komponente bei allen verwendeten Modellen. Für die Dy(III) - und Tb(III) -Komplexe ist dies nur für die Modelle in C_3 -Symmetrie der Fall.

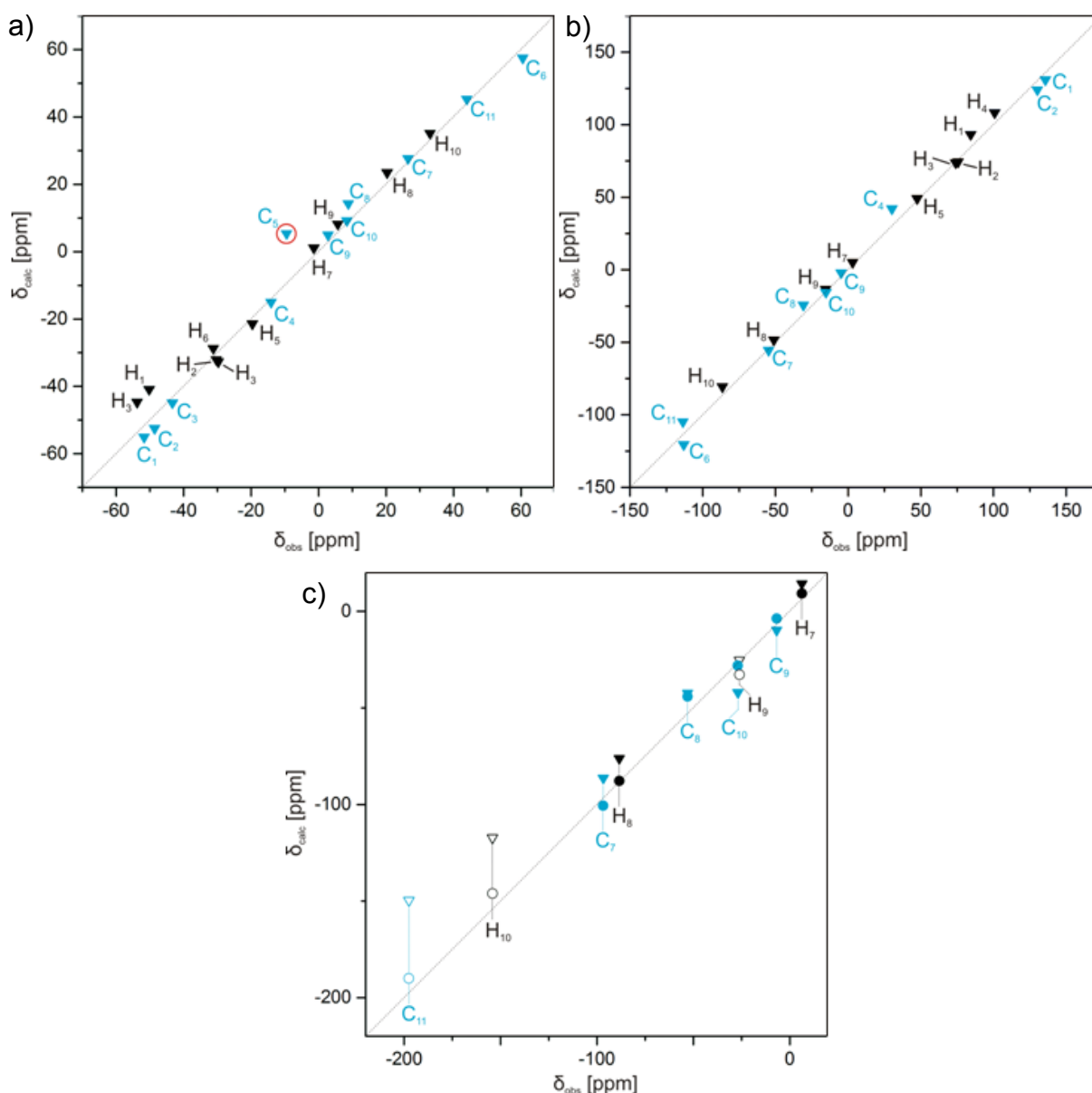


Abbildung 67: Vergleich der beobachteten und berechneten Pseudokontakt Verschiebung für a) $\text{Ni(II)}_2\text{Er(III)}$, b) $\text{Ni(II)}_2\text{Dy(III)}$ und c) $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$. Die ^1H -Daten sind schwarz (\blacktriangledown) und die ^{13}C -Daten blau (\blacktriangledown) dargestellt. Die zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Verteilung der Signale. In a) wird die Abweichung von C_5 in einem roten Kreis markiert. In c) stellen leere berechnete nicht-gemessene Signale dar. ^[156]

Um den Tensor bestimmter Signale zu verifizieren sind DFT-Rechnungen der Y(III)-Verbindung durchgeführt worden. Dafür wurde Gaussian 09^[157] mit dem B3LYP-Funktional verwendet, wobei das Molekül in der D_3 -Punktgruppe unter Verwendung der Basissätze lanl2dz, G6-31* und G6-311* optimiert wurde. Die erhaltenen Spindichten wurden in Fermikontakt-Verschiebungen umgerechnet (Gleichung 63). Die beste Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte wurde mit dem Basissatz G6-311* erhalten. Die erhaltenen $\bar{\delta}_{\text{orb}}$ - und $\bar{\delta}_{\text{con}}^{\text{Ni}}$ -Werte ergeben zusammen eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

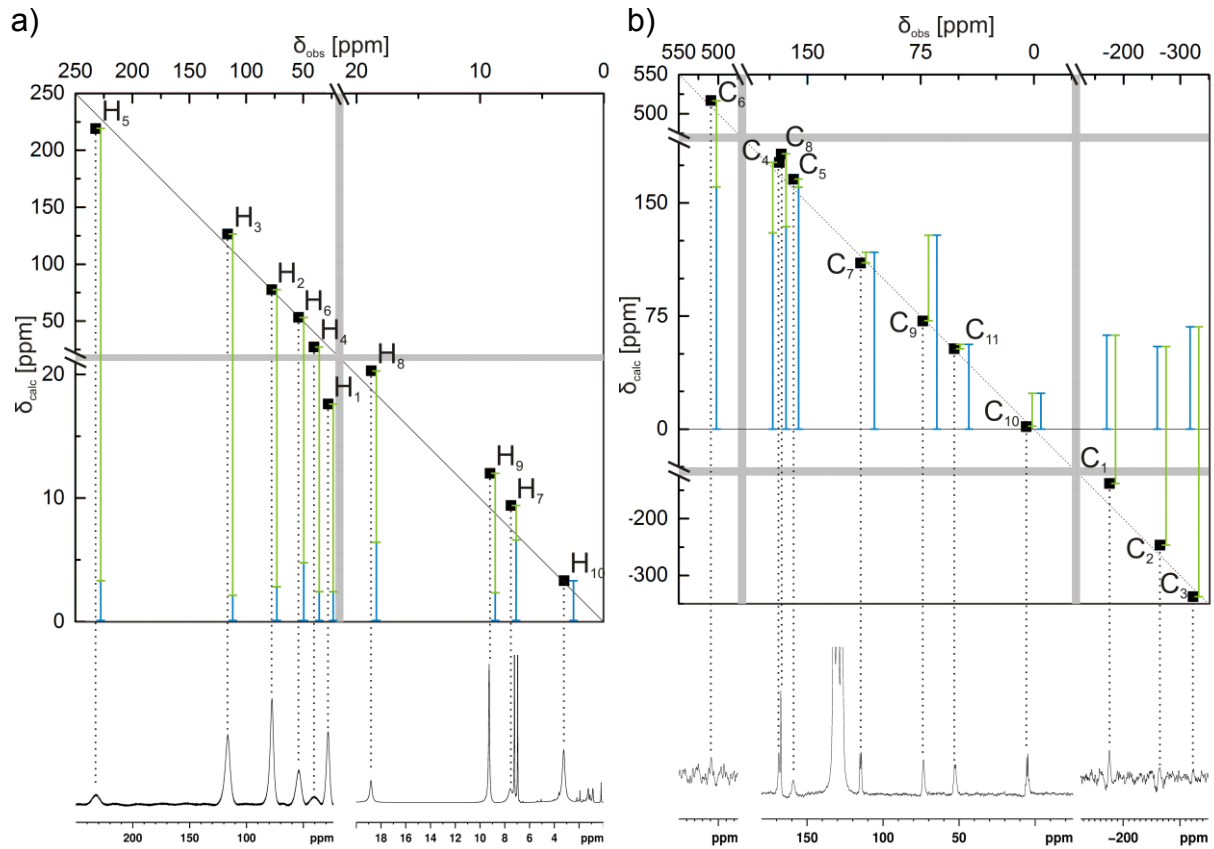


Abbildung 68: Vergleich der berechneten und gemessenen a) ¹H und b) ¹³C NMR Shifts für Ni(II)₂Y(III). Die zeugt eine gute Übereinstimmung mit der Verteilung der Signale. Unterhalb der x-Achse sind die zugehörigen Spektren zu sehen. Die Beiträge der Orbitalverschiebungen und der Fermi-Kontaktverschiebung sind für die einzelnen Signale angegeben. Unterbrechungen der Achsen sind mit den grauen Linien in den Spektren gekennzeichnet.^[156]

4.3.2. Komplexe der Verbindungsklasse $\text{Co(III)}_2\text{Ln(III)}$

4.3.2.1. Kenntnisstand

Kobalt wird in 3d-4f Systemen je nach Oxidationsstufe verschieden verwendet. Da Co(II) ein sehr anisotropes Ion ist, kann dieses in Verbindungen des Typs M_2Ln , mit einem isotropen Lanthanid gekoppelt werden. Bekannt sind symmetrisch aufgebaute Verbindungen des Typs $\text{Co(II)}_2\text{Gd(III)}$,^[90] bei denen das zentral liegende Gd(III) als Isolator zwischen den beiden stark anisotropen Zentren dient.^[158] So können sich die beiden anisotropen Co(II) -Ionen nicht negativ beeinflussen. Mit stark anisotropen Lanthaniden (Tb(III) , Dy(III) , Ho(III)) sind solche Verbindungen ebenso bekannt.^[159] Bei diesen ist der Effekt, dass eine additive Wirkung der Anisotropien auftritt, indem sich diese parallel anordnen und damit eine *easy-axis* erhalten wird, was häufig zu SMM-Verhalten führt. Bei einer nichtparallelen Orientierung ist dies nicht der Fall und ein SMM-Verhalten wird sehr unwahrscheinlich.

Liegt Kobalt allerdings in der Oxidationsstufe +3 vor, ist bekannt, dass dies ein *low-spin*-Ion ist. Diese diamagnetischen Nicht-Kramers-Ionen ($3d^6$, $S = 0$) bringen keinen Beitrag zum Gesamtspin oder zur Anisotropieachse des Systems. Allerdings sind Beispiele von mehrkernigen Co(III) - Dy(III) -Molekülen bekannt, die SMM-Verhalten zeigen,^[158, 160-163] die höchste bekannte Anisotropiebarriere einer 3d-4f-Verbindung ist die einer $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}_2$ -Verbindung.^[164] Prinzipiell sind der Ursprung der hohen Anisotropie dieser Systeme tatsächlich die Lanthanid-Zentren. Ähnlich wie bei Zn(II) bilden die diamagnetischen Ionen mit den Liganden Metallaliganden aus. Diese führen zu einer stark veränderten Elektronendichte an den Brückenliganden.

Tacn-basierte Liganden, welche über Phenolatdonoren verfügen, sind für die Oxidation von Co(II) zu Co(III) literaturbekannt.^[165-168] Auch das Ausbilden von Phenolatradikalen wurde beobachtet.^[168-170] Aus diesem Grund kann bei der Verwendung der $\text{H}_3\text{L}^{\text{tacn}}$ -Liganden, trotz Verwendung von Co(II) -Metallsalzen, eine Oxidationsstufe von +3 erwartet werden.

4.3.2.2. Synthese und Eigenschaften von $\text{Co(III)}_2\text{Ln(III)}$

Analog der Synthese der $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ -Verbindungen wurde Kobalt(II)perchlorat-hexahydrat äquimolar mit $\text{H}_3\text{L}^{\text{tacn}}$ umgesetzt und anschließend wurde ein halbes Äquivalent einer 50%igen wässrigen Perchloratlösung des entsprechenden Selten

Erdmetalls (Ln(III) = Y, Gd, Tb, Dy) zugegeben. Aus den tiefgrünen Lösungen wurden braungrüne Feststoffe erhalten, welche mit hochauflösender Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert wurden. Für die Verbindung $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ konnten Kristalle erhalten werden, die mittels Kristallstrukturanalyse ausgewertet werden konnten, wobei die erhaltene Kristallstruktur in Abbildung 69 zu sehen ist. Diese ist noch als vorläufig zu betrachten, da Probleme bei der Bestimmung der Ladungen auftreten. Im Kristall sind 3.5 Äquivalente Perchloratanionen enthalten, wobei bei zwei Co(III) -Zentren und einem Ln(III) -Zentrum drei erwartet werden würden. Aus diesem Grund bleibt die Ladung unklar. Genauso wie bei den linearen $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ Verbindungen, liegt auch hier eine *pseudo*-C₃-Achse entlang der Co1-Gd-Co2-Verbindungsachse vor. Bei Betrachtung der kompletten Zelle sind auch Λ - und Δ -Isomere zu finden (Kapitel 4.3.1.3).

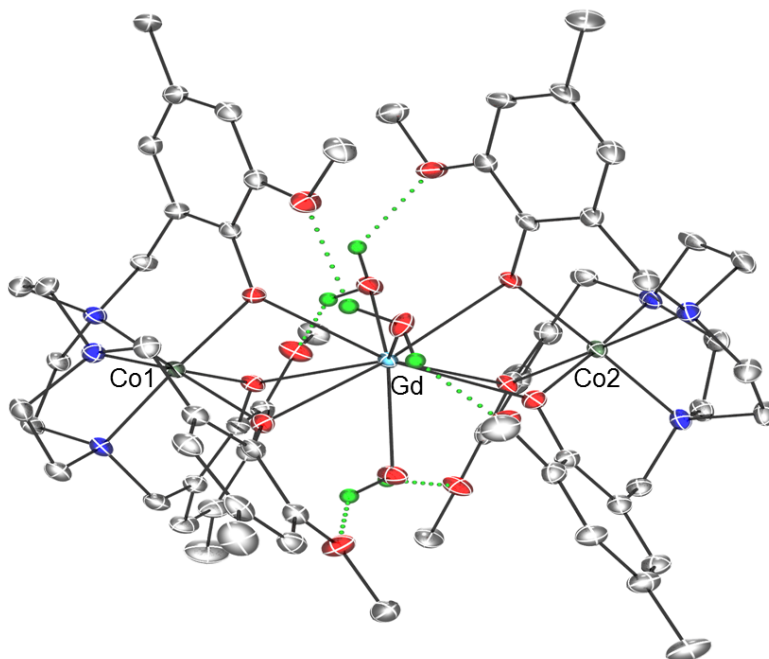


Abbildung 69: Ortep-Plot der Kristallstruktur des Komplexations von $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Grün (•••) gekennzeichnet sind die Wasserstoffatome und Wasserstoffbrücken der direkt an das Gd(III) koordinierenden Wassermoleküle.

Die beiden äußeren Co(III) -Zentren sind 3.200 Å und 3.191 Å vom zentralen Gd(III) entfernt, was länger als die der $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ -Verbindungen ist ($\overline{d(\text{Ni-Ln})} = 3.043$ Å). Die drei Metalle bilden einen Winkel von 179.0° und sind somit sehr nahe an den idealen 180.0°. Die Bindungen von Gd(III) zu den Phenolatsauerstoffatomen liegen knapp unter 2.500 Å und sind somit länger als in den $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ -Verbindungen. Die Winkel an den Phenolatsauerstoffen, welche die äußeren Co-Zentren und das zentrale Gd(III)

verbrücken, liegen ein wenig über 90.00° , wobei der größte Winkel 93.11° beträgt. Für diesen Winkelbereich wird in der Regel eine ferromagnetische Wechselwirkung beobachtet.^[4] Eine Übersicht ausgewählter Bindungslängen und -winkel ist in Tabelle 11 zu finden.

Tabelle 11: Ausgewählte strukturelle Daten von $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ (Längen in Einheiten von Å und Winkel in $^\circ$). Bestimmt mit Mercury.

	Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [$^\circ$]
Co1/2-Gd	3.200 / 3.191	$\angle\text{Co1-Gd-Co2}$	179.00
Co1/2- $\overline{\text{N}}_{\text{tacn}}$	1.961 / 1.956	$\angle\text{Co1/2-O101/201-Gd}$	91.63 / 91.32
Co1/2- $\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}$	1.933 / 1.938	$\angle\text{Co1/2-O103/203-Gd}$	90.75 / 92.19
Gd- $\overline{\text{O}}_{\text{aq}}$	2.371	$\angle\text{Co1/2-O105/205-Gd}$	93.11 / 92.65
Gd- $\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}(\text{O101,3,5})$	2.490	$\angle\text{O1-Gd-O2}$	119.59
Gd- $\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}(\text{O201,3,5})$	2.466	$\angle\text{O2-Gd-O3}$	122.73
Gd- $\overline{\text{O}}_{\text{OMe}}$	4.083	$\angle\text{O3-Gd-O1}$	117.68
		$\angle\overline{\text{N}}_{\text{tacn}}\text{-Co1/2-}\overline{\text{N}}_{\text{tacn}}$	87.97 / 87.81
		$\angle\overline{\text{N}}_{\text{tacn}}\text{-Co1/2-}\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}$	94.03 / 94.24
		$\angle\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}\text{-Gd-}\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}$	105.87

Der strukturelle Unterschied zu den oben beschriebenen $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$ -Verbindungen liegt in der zusätzlichen Koordination von drei Aqua-Liganden am zentralen Gd(III). Diese liegen in einer Ebene mit Gd(III) und sind durchschnittlich 2.371 Å und in einem Winkel von ca. $120(\pm 3)^\circ$ voneinander entfernt. Insgesamt besteht der Donorsatz um das Gd(III)-Zentrum aus neun Sauerstoffen. Eine Übersicht aller direkt koordinierter Donoren ist in Abbildung 70 zu finden. Die Bindungen zu den drei Aqua-Liganden sind kürzer als die zu den Phenolatsauerstoffen. An den beiden Co-Zentren sind jeweils drei ca. gleichlange Bindungen zu den Stickstoffen des tacn-Rückgrats und zu den

Phenolatsauerstoffen zu finden. Die Bindungen zu den Phenolatsauerstoffen und tacn-Stickstoffen sind jeweils *facial* angeordnet.

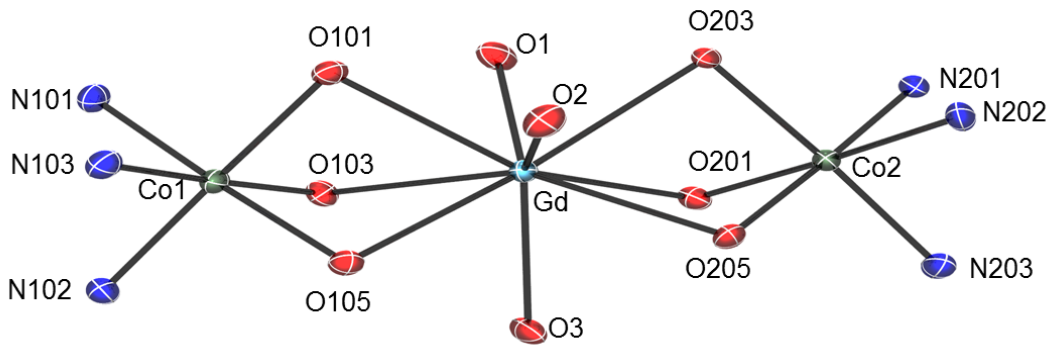


Abbildung 70: Ortep-Plots der in $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ direkt an das Co(III) und das Gd(III) koordinierten Donoren. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, alle Atome ohne eine direkte Bindung zu einem der Metallzentren wurden entfernt.

Die an den Phenolringen *ortho*-ständigen Methoxygruppen spielen bei dieser Verbindung, im Gegensatz zu den $\text{Ni(II)}_2\text{Ln}$ -Komplexen, eine direkte Rolle in der zweiten Koordinationssphäre. Die drei koordinierten Aqua-Liganden werden über Wasserstoffbrücken, bei denen die Methoxy-Sauerstoffe als Akzeptor dienen, stabilisiert (Abbildung 71). Für eine Koordination an das zentrale Gd(III) sind diese Sauerstoffe mit über 4.0 Å zu weit entfernt. Der Abstand der Wasserstoffatome und der Methoxyakzeptoren ist zwischen 1.872 Å und 2.087 Å.

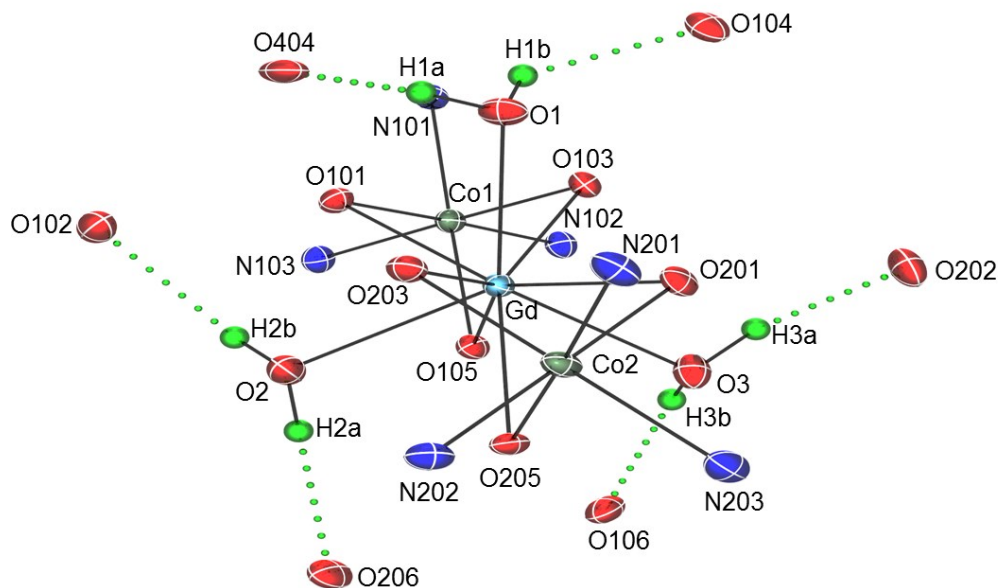


Abbildung 71: Ortep-Plots der in $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ direkt an das Co(III) und das Gd(III) koordinierten Donoren. Grün (· · ·) gekennzeichnet sind die Wasserstoffatome und Wasserstoffbrücken der direkt an das Gd(III) koordinierenden Wassermoleküle.

Im Vergleich zu den Ni(II)-Derivaten zeigt sich hier, dass sich die beiden äußeren Co(III)-Zentren in einem stark verzerrt oktaedrischen Ligandenumfeld befinden, wohingegen das neunfach koordinierte zentrale Gd(III) ein dreifach überkapptes trigonales Prisma bildet. Dieses ist über die oberen und unteren Dreiecksflächen mit Dreiecksflächen der Co(III)-Polyeder verknüpft, wie in Abbildung 72 zu sehen ist.

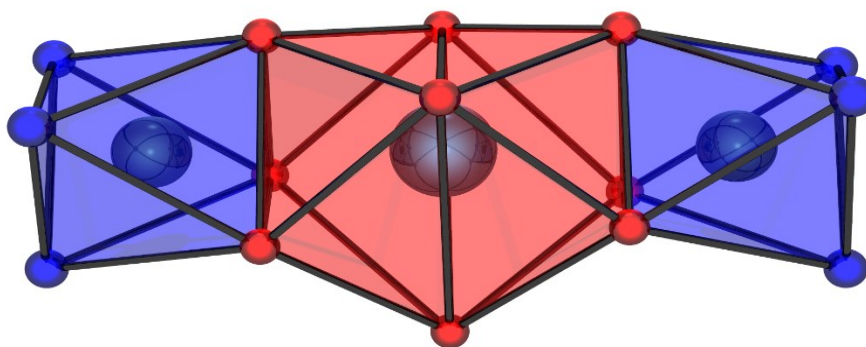


Abbildung 72: Ortep-Plots der direkt an die beiden Co(III) (■) und an das Gd(III) (■) Zentren koordinierten Donoren von $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$. Die eingeschlossenen Polyederflächen wurden mittels Pov-Ray^[171] eingefärbt.

Die hochauflösende Massenspektrometrie zeigte zwei Isotopenmuster. Eines der Muster wird bei einem m/z von 717.2058 und eines bei 1533.3616 detektiert. Hierbei kann das Isotopenmuster bei 717.2058 einer zweifach positiv geladenen Spezies zugeordnet werden, wobei diese nur als reines Komplexdication ohne zusätzliche Wasser am zentralen Dy(III) vorliegt. Das Muster bei 1533.3616 lässt sich der Spezies bei 717.2058 mit einem zusätzlichen Perchlorat zuordnen, wodurch dies als Monokation vorliegt.

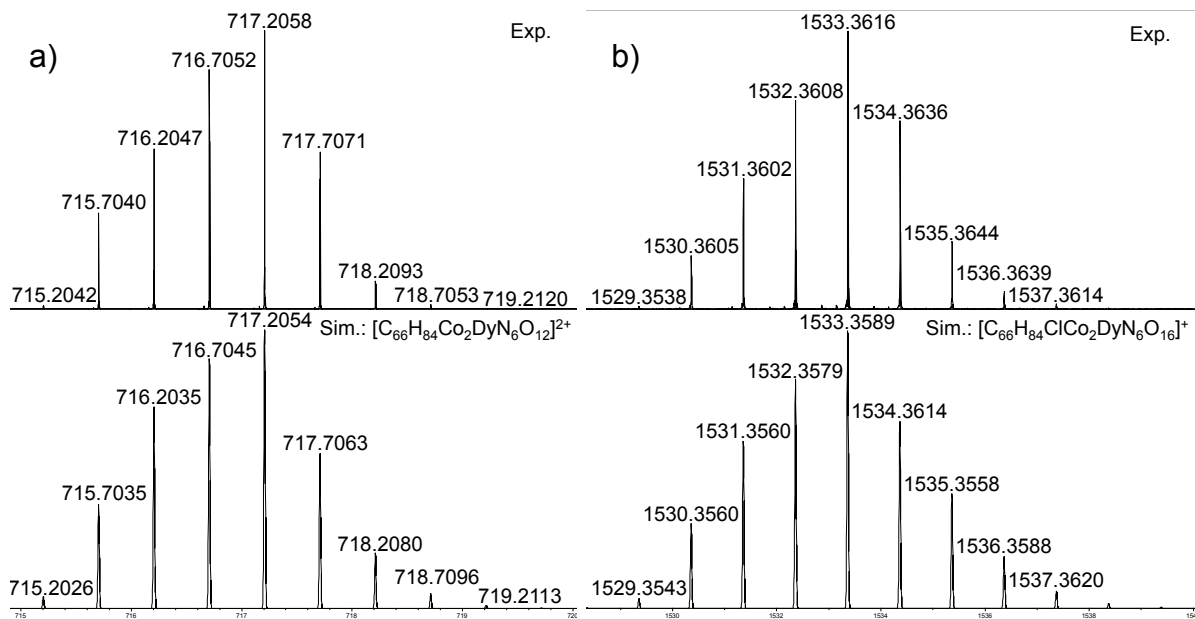


Abbildung 73: Experimentell aufgenommenes (oben) und simuliertes (unten) Isotopenmuster für a) $[\text{Dy(III)}\{\text{Co(III)}(\text{L}^{\text{tacn}})\}_2]^{2+}$ und b) $([\text{Dy(III)}\{\text{Co(III)}(\text{L}^{\text{tacn}})\}_2]\text{ClO}_4)^+$.

Ein zweifach positiv geladenes Komplexkation stimmt nicht mit der Ladung einer $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$ -Spezies überein, da diese dreifach positiv geladen ist. Es kann sich allerdings in der hier detektierten Spezies um ein in der HR-ESI-MS erzeugtes Radikalspezies handeln. Eine dreifach positiv geladene Spezies müsste entweder bei m/z ($z = 3$) zu finden sein, oder zusammen mit zwei Perchloraten als einfach positiv geladene Spezies detektiert werden. Beides ist nicht der Fall.

4.3.2.3. Homotrinukleare Co(II/III)-Verbindungen

Zur genaueren Untersuchung der Co-Zentren und der Bestimmung der Oxidationsstufe, wurde durch eine äquimolare Umsetzung von $\text{H}_3\text{L}^{\text{tacn}}$ mit Kobalt(II)-perchlorathexahydrat und einer anschließenden Deprotonierung, eine einkernige $\text{Co}(\text{L}^{\text{tacn}})$ -Spezies erhalten. Diese wurde massenspektrometrisch und mittels Elementaranalyse charakterisiert. Eine Kristallstruktur wurde erhalten (Abbildung 74).

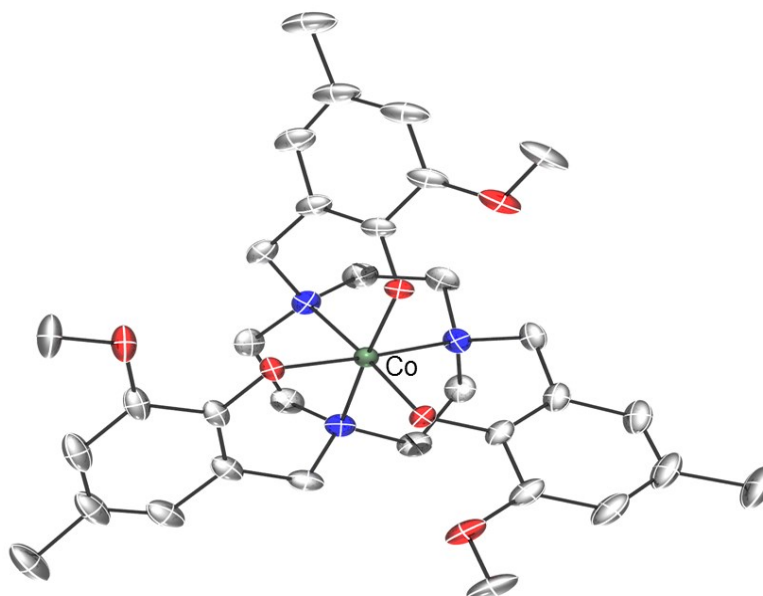


Abbildung 74: Ortep-Plot der Kristallstruktur von $\text{Co(III)(L}^{\text{tacn}})$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt

Das sechsfach koordinierte Co-Zentrum ist von allen drei Stickstoffdonoren des tacn-Rückgrats und den drei Phenolatsauerstoffen jeweils *facial* koordiniert. Die Bindungen zu den Sauerstoffen und den Stickstoffen sind unterschiedlich, wobei alle Stickstoffe und alle Sauerstoffe gleich weit entfernt sind, sodass eine verzerrte trigonal prismatische Koordinationsumgebung vorhanden ist. Die Bindungen zu den Stickstoffen liegt im Schnitt bei 1.964 Å und die zu den Sauerstoffen bei 1.908 Å und der Winkel zwischen beiden Donoren mit 94.09° über 90.0°.

Tabelle 12: Ausgewählte strukturelle Daten von Co(II/III)_3 und $\text{Co(III)(L}^{\text{tacn}})$ (Längen in Einheiten von Å und Winkel in °).

Co(II/III)_3	Bindungslängen und -winkel d in [Å]; \angle in [°]	$\text{Co(III)(L}^{\text{tacn}})$	Bindungslängen und -winkel d in [Å]; \angle in [°]
Co1/1'-Co2	2.769(2)	Co1- $\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}$	1.908(2)
Co1/1'- $\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}$	1.916(9)	Co1- $\overline{\text{N}}$	1.964(2)
Co1/1'- $\overline{\text{N}}$	1.938(7)	$\angle \overline{\text{N}}_{\text{tacn}}\text{-Co1-}\overline{\text{N}}_{\text{tacn}}$	87.57
Co2- $\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}$	2.106(31)	$\angle \overline{\text{N}}_{\text{tacn}}\text{-Co1-}\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}$	94.09
$\angle \text{Co2-}\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}\text{-Co1/1}'$	86.89(112)		
$\angle \text{Co1-Co2-Co1}'$	179.22(3)		
$\angle \overline{\text{N}}_{\text{tacn}}\text{-Co1/1}'\text{-}\overline{\text{N}}_{\text{tacn}}$	88.27(8)		
$\angle \overline{\text{N}}_{\text{tacn}}\text{-Co1/1}'\text{-}\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}$	94.97(53)		
$\angle \overline{\text{O}}_{\text{Ph}}\text{-Co2-}\overline{\text{O}}_{\text{Ph}}$	100.25(143)		

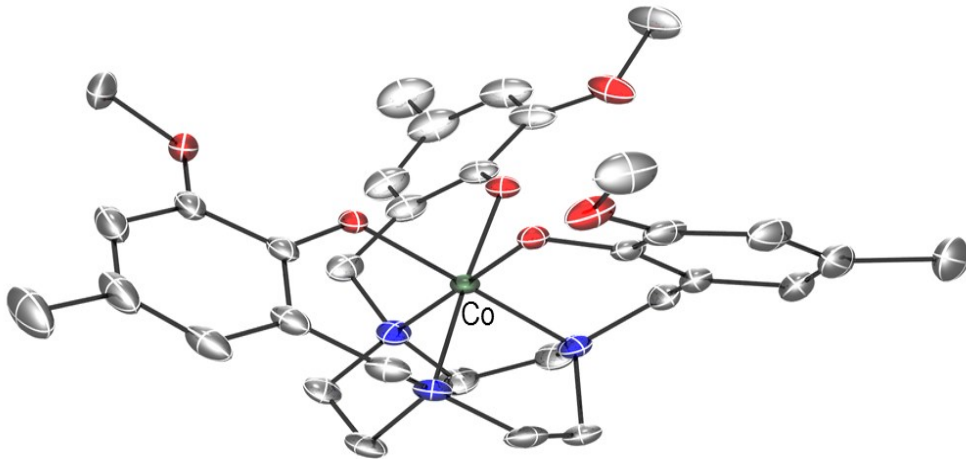


Abbildung 75: Ortep-Plot der Seitenansicht von $\text{Co(III)(L}^{\text{tacn}})$. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit.

Zur Bestimmung der Oxidationsstufe können diese Bindungslängen mit literaturbekannten Co(III) -Verbindungen verglichen werden. Eine trinukleare $\text{Co(III)}_2\text{Fe(III)}$ -Verbindung von 1993 aus der Gruppe Wieghardt ist ein sehr anschauliches Beispiel, da Kobalt in der Oxidationsstufe +3 vorliegt und am tacn -Rückgrat zusätzlich drei Arme mit Phenolatdonoren, analog $\text{H}_3\text{L}^{\text{tacn}}$ in dieser Arbeit, vorhanden sind.^[172] Die Co-O Bindungen variieren von 1.91 bis 1.95 Å und die Co-N Bindungen zwischen 1.90 und 1.97 Å. Verglichen mit den Werten von $\text{Co(III)(L}^{\text{tacn}})$ und $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ liegen bei den beiden Verbindungen die Bindungslängen in ähnlichen Bereichen, sodass anhand der Kristallstruktur, eine Oxidationsstufe von +3 angenommen werden kann.

Bei der Kristallisation der heterotrinuklearen Co_2Ln -Verbindungen wurden auch vereinzelt Kristalle einer homotrinuklearen Co_3 -Spezies, die in Abbildung 76 zu sehen ist, gefunden. Durch eine Umsetzung eines Äquivalents von $\text{H}_3\text{L}^{\text{tacn}}$ mit 1.5 Äquivalenten Kobalt(II)perchlorathexahydrat und anschließender Deprotonierung mit Triethylamin konnte Co(II/III)_3 kristallin erhalten werden. Die Verbindung wurde massenspektrometrisch und mittels Elementaranalyse charakterisiert.

Trinukleare gemischtvalente Co-Verbindungen sind seit den 1960er Jahren bekannt. Das zwei äußere Co(III) -Ionen mit einem zentralen Co(II) -Ion verknüpft sind, ist ein wiederholende Muster in dieser Verbindungsklasse. Die Brücken variieren dabei von Alkoxy-,^[173] Thioalkoxy-^[174, 175] oder gar Phenolatobrückenliganden.^[176]

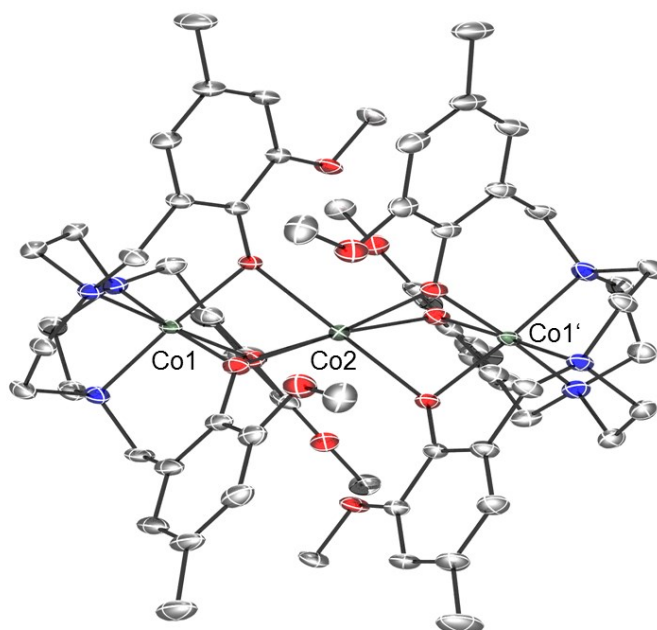


Abbildung 76: Ortep-Plot von Co(II/III)_3 . Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome und das Perchloration wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

In der Kristallstruktur ist ein Perchlorat zu finden was eine Gesamtladung von +1 ergibt. Die Kombination aus den drei Co-Ionen und den beiden dreifach negativ geladenen Liganden lässt rein rechnerisch nur das Vorhandensein von zwei Co(II) -Zentren und einem Co(III) -Zentrum zu. Da allerdings bei der Betrachtung der Bindungen zu den umliegenden Donoren an den endständigen Zentren (Abbildung 77), mit einer Länge bei Co-N von 1.938 Å und bei Co-O von 1.916 Å, ähnliche Bereiche wie in $\text{Co(III)(L}^{\text{tacn}})$ und $\text{Co(III)}_2\text{Fe(III)}^{[172]}$ umfasst werden, kann auch hier von zwei Co(III) -Zentren ausgegangen werden. Allerdings resultiert hieraus ein Problem mit der Ladung, weshalb auch die Bildung einer Radikalspezies in Betracht gezogen werden muss. Für ähnliche Systeme wurde dies auch schon beobachtet.^[168]

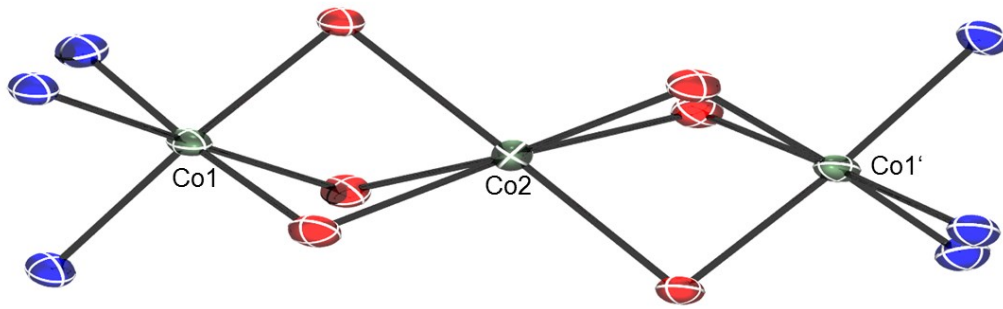


Abbildung 77: Ortep-Plots der in Co(II/III)_3 direkt an die Co-Zentren koordinierten Donoren. Ellipsoide repräsentieren 50% der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit, alle Atome ohne eine direkte Bindung zu einem der Metallzentren wurden entfernt.

Der Satz an Donoren um jedes der drei Co-Zentren bildet ein trigonales Antiprisma. Bei der Betrachtung der Polyeder zueinander in Abbildung 78 wird deutlich, dass die beiden äußeren Antiprismen eher gestaucht und das zentrale gestreckt vorliegen. Der Winkel zwischen den tacn-Stickstoff- und den Phenolatsauerstoffdonoren an den Co1 und Co1'-Ionen liegt mit fast 95° deutlich über dem von 90° bei einem Oktaeder. Bei dem zentralen Co-Zentrum liegen die Winkel am Metall zwischen den gegenüberliegenden Phenolatsauerstoffen bei knapp über 100° . Auch hier sind die Polyeder über die Dreiecksflächen verknüpft, die von den Phenolatsauerstoffen gebildet werden.

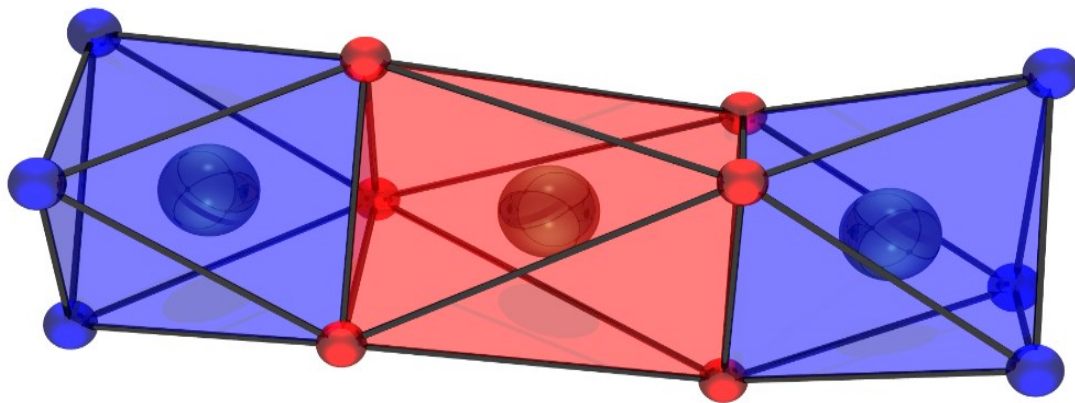


Abbildung 78: Ortep-Plots der direkt an die beiden Co1/Co1' (■) und an das Co2 (■) Zentren koordinierten Donoren von Co(II/III)_3 . Die eingeschlossenen Polyederflächen wurden mittels Pov-Ray eingefärbt.

4.3.2.4. Spektroskopische Daten

Für die drei Verbindungen $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$, $\text{Co(III)}_2\text{Y(III)}$ und $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ sind Festkörper UV-Vis-NIR-Spektren aufgenommen worden, da diese charakteristische Banden für eine Co(III) -Spezies zeigen sollten. Alle drei Spektren zeigen zwei scharfe Banden. Bei diesen handelt es sich um die spinerlaubten Übergänge $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ (niedrigere Energie) und $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ (höhere Energie) eines *low-spin-d⁶* Systems. Der Faktor, ν_1/ν_2 liegt bei allen drei Spektren bei ca. 1.33. Eine Übersicht über alle Spektren ist in Abbildung 79 zu finden.

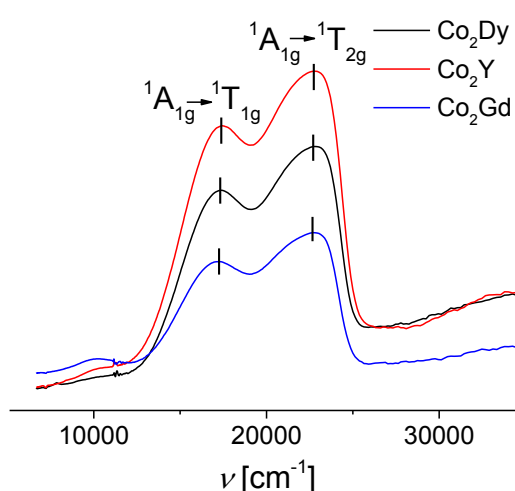


Abbildung 79: Festkörper UV-Vis-NIR-Spektren von $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$ (—), $\text{Co(III)}_2\text{Y(III)}$ (—) und $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ (—) in TiO_2 .

Für $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$ liegen die Übergänge bei 17361 cm^{-1} (576 nm) und 22831 cm^{-1} (438 nm), für $\text{Co(III)}_2\text{Y(III)}$ bei 17452 cm^{-1} (573 nm) und 22779 cm^{-1} (439 nm) und für $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ bei 17301 cm^{-1} (578 nm) und 22779 cm^{-1} (439 nm). Zusätzlich verfügen die Beiden Verbindungen $\text{Co(III)}_2\text{Y(III)}$, bzw. $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ und $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$ über einen weiteren Übergang bei 10277 cm^{-1} (973 nm), bzw. 10267 cm^{-1} (974 nm) und 10220 cm^{-1} (978 nm). Ob es sich hierbei um einen spinverbotenen Übergang oder einen Übergang eines Phenolradikals handelt kann nicht zugeordnet werden.

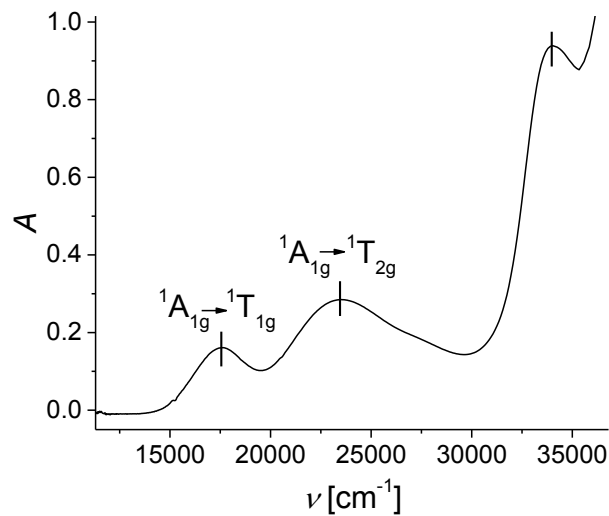


Abbildung 80: UV-Vis-Spektrum von Co(II/III)_3 in MeCN ($c = 0.1 \text{ mol/l}$) bei 300.0 K.

Für die trinukleare Co(II/III)_3 -Spezies wurde ein UV-Vis-Spektrum in absolutem Acetonitril gemessen (Abbildung 80). Wie bei den drei oberen Spektren sind die spinerlaubten Übergänge ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, bei 17636 cm^{-1} (567 nm), und ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$, bei 23474 cm^{-1} (426 nm), zu sehen. Zusätzlich ist ein Übergang einer höheren Energie bei 34014 cm^{-1} (294 nm) zu finden welcher nicht eindeutig zuzuordnen ist. Die Sichtbarkeit der beiden spinerlaubten Übergänge deckt sich mit den literaturbekannten Beispielen für ähnliche Co(III)-Systeme.^[176]

4.3.2.5. Magnetische Eigenschaften von $\text{Co(III)}_2\text{Ln(III)}$ und Co(II/III)

Die magnetische Suszeptibilität wurde für die drei Verbindungen Co(II/III)_3 , $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ und $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$ im Bereich von 2.0 bis 300.0 K bei einem Feld von 0.1 T gemessen. Der Kurvenverlauf der magnetischen Suszeptibilität der trinuklearen Co-Spezies beginnt bei 300.0 K mit einem Wert von $3.40 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Dieser Wert ist am oberen Bereich der $\chi_{mol}T$ -Werte für ein *high-spin*-Co(II)-Ion (Anhang B, Tabelle 15). Der $\chi_{mol}T$ -Wert nimmt stetig mit sinkender Temperatur auf ein Minimum von $2.28 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 2.5 K ab. Bei Abkühlung auf 2.0 K kommt es zu einem minimalen Anstieg auf $2.37 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Insgesamt entspricht der Kurvenverlauf gut dem für ein stark anisotropes Co(II)-Zentren. Unter Verwendung des Programms JulX^[145] war es möglich einen Fit mit dem Parametersatz $g = 2.707$, $D = -57.975 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.045$, $\theta = 0.272 \text{ cm}^{-1}$ und einen χ_{TIP} von $0.0003 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ zu erstellen. Sowohl die Messung, als auch der Fit sind in Abbildung 81a zu sehen.

Zusätzlich wurde die reduzierte Magnetisierung von 0.5 bis 5.0 T gemessen, wobei eine leichte Aufspaltung der Isofeldlinien auftritt, welche auf eine Nullfeldaufspaltung hinweist. Unter Verwendung des Programmes JulX^[145] wurde ein Fit für den Parametersatz $g = 2.788$, $D = -100 \text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0.0$ erstellt, der in Abbildung 81b zu sehen ist.

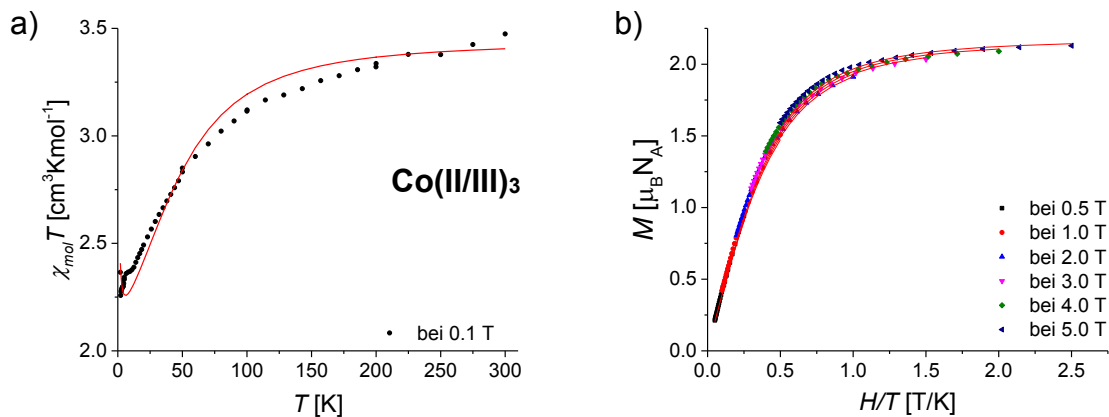


Abbildung 81: Auftragung von a) $\chi_{mol}T$ gegen die Temperatur und b) der reduzierten Magnetisierung (M vs. H/T) für Co(II/III)_3 . Die roten Linien (—) entsprechen dem Fit jeweils für jeden Plot mit dem Parametersatz für a) $g = 2.707$, $D = -57.975 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.045$, $\theta = 0.272 \text{ cm}^{-1}$ und einen χ_{TIP} von $0.0003 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und für b) $g = 2.788$, $D = -100 \text{ cm}^{-1}$ und $E/D = 0.0$.

Für das $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$ -Derivat sind in Abbildung 82 die magnetische Suszeptibilität und die reduzierte Magnetisierung zu sehen. Bei der Suszeptibilität ist eine stetige Abnahme der Kurve von $8.32 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 300.0 K bis $6.73 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 20 K zu beobachten. Dies ist ein für Gadolinium untypischer Kurvenverlauf, da das isotrope Ion im Normalfall einen nahezu konstanten Verlauf der Suszeptibilität bis hin zu tiefsten Temperaturen aufweist (siehe andere Gadolinium-Verbindungen in dieser Arbeit, z.B. Abbildung 64). Unterhalb von 20.0 K steigt der $\chi_{mol}T$ -Wert wieder an bis $8.90 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 2.0 K erreicht wird. Dieser Kurvenverlauf würde dem eines ferromagnetisch gekoppelten Systems entsprechen. Jedoch liegen nur zwei *low-spin*- Co(III) -Zentren neben Gd(III) vor. Eine mögliche Erklärung für dieses abnormale Verhalten könnte das Vorhandensein eines zusätzlichen Radikals sein. Dies könnte bei der Oxidation hin zum dreiwertigen Kobalt entstanden sein. Allerdings ist eine genaue magnetische Auswertung dieses Radikals schwierig, da der $\chi_{mol}T$ -Wert $0.375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 300.0 K beträgt, was im Rahmen der Messgenauigkeit der SQUID-Methode liegt. Da der $\chi_{mol}T$ -Wert bei 300.0 K allerdings höher liegt als die theoretischen $7.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, könnte ein solches Vorhandensein dementsprechend

nicht ausgeschlossen werden. Die reduzierte Magnetisierung zeigt keinerlei Aufspaltung (Abbildung 82b).

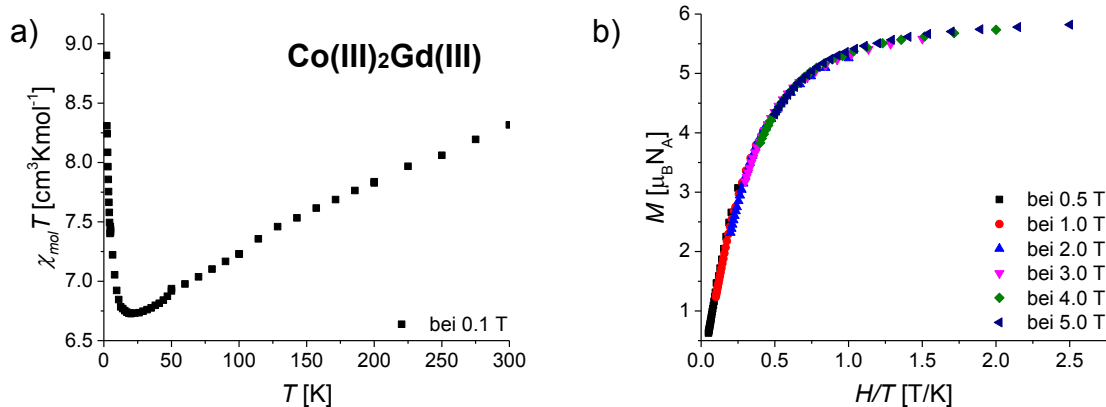


Abbildung 82: Auftragung von a) $\chi_{mol}T$ gegen die Temperatur und b) der reduzierten Magnetisierung (M vs. H/T) für $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$.

In Abbildung 83a ist der Kurvenverlauf der magnetischen Suszeptibilität der $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$ -Verbindung zu sehen. Der Verlauf dieser Kurve ist analog der von $\text{Co(III)}_2\text{Gd(III)}$. Bei 300.0 K startet der Verlauf der Kurve bei einem $\chi_{mol}T$ -Wert von $14.74 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, was deutlich zu hoch für ein einzelnes Gd(III)-Ion ist (Anhang B, Tabelle 16) und somit auch auf eine Radikalspezies hindeutet. Bei 20.0 K fällt die Kurve auf $23.32 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ab, was analog zum Gd(III)-Derivat geschieht. Bei 2.0 K steigt der $\chi_{mol}T$ -Wert auf $14.33 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ an. Der Kurvenverlauf ähnelt dem eines ferromagnetisch gekoppelten Systems. Die reduzierte Magnetisierung (Abbildung 83b) zeigt eine deutliche Aufspaltung der Isfeldlinien. Zudem wird ein Wert der Magnetisierung von $5.99 \mu_{\text{B}}N_{\text{A}}$ erreicht, was höher ist als der normale Wert für ein Dy(III)-Zentrum mit ca. $5.00 \mu_{\text{B}}N_{\text{A}}$.

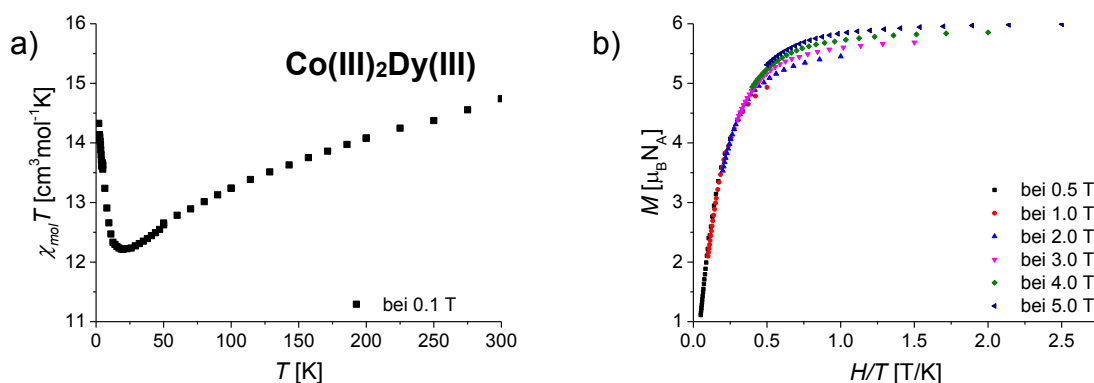


Abbildung 83: Auftragung von a) $\chi_{mol}T$ gegen die Temperatur und b) der reduzierten Magnetisierung (M vs. H/T) für $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$.

Aufgrund der Aufspaltung der Isosfeldlinien wurden dynamische ac-SQUID-Messungen durchgeführt und sowohl temperatur-, als auch frequenzabhängig die *inner-phase* und die *out-of-phase* Suszeptibilität gemessen. Gute Signale werden mit einem angelegten dc-Feld von 0.12 T erhalten. Da temperaturabhängig (Abbildung 84a und b) keine eindeutigen Maxima zu sehen sind, wurde die frequenzabhängige Messung betrachtet (Abbildung 84c und d). In der *out-of-phase* Suszeptibilität sind klare Maxima zu erkennen.

Die Frequenzen an den einzelnen Maxima können logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen werden (Abbildung 85). Unter Verwendung der Arrheniusfunktion wird ein linearer Fit für $U_{\text{eff}} = 7.84$ K und $\tau = 3.21 \cdot 10^{-5}$ s erhalten. Die Anisotropiebarriere ist relativ klein verglichen mit anderen 3d-4f-SMMs,^[99] allerdings ist dies eines der ersten Beispiele in der Literatur für eine lineare Co(III)-Dy(III)-Spezies.

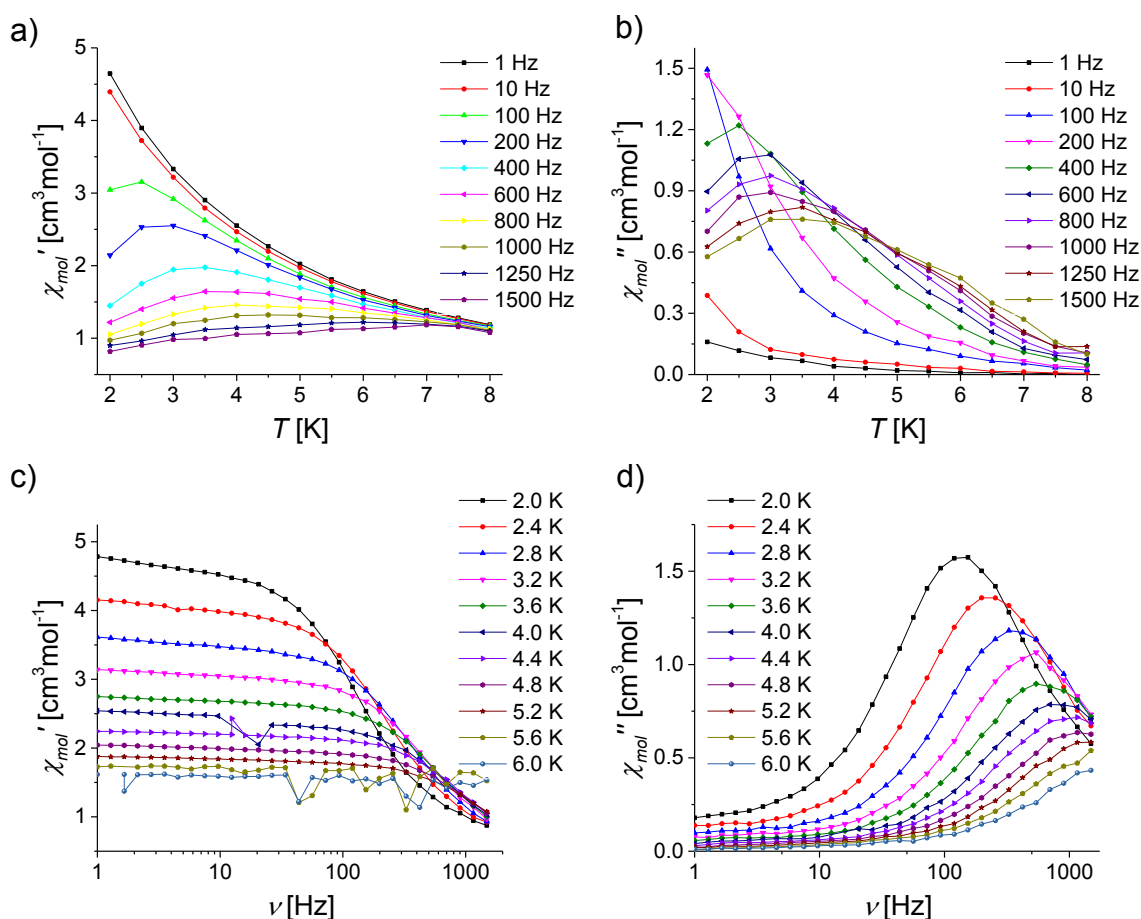


Abbildung 84: Auftragung der a) *in-phase* und b) *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur bei verschiedenen Frequenzen (10 - 1500 Hz) und c) *in-phase* und b) *out-of-phase* gegen die Frequenz bei verschiedenen Temperaturen (2.0 – 6.0 K) für $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$. Bei einem angelegten dc-SQUID Feld von 0.12 T.

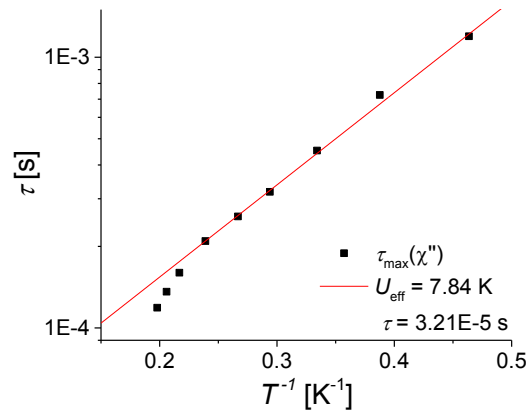


Abbildung 85: Logarithmische Auftragung von τ gegen T^{-1} für $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$. Die rote Linie entspricht dem Fit mittels der Arrhenius Gleichung für $U_{\text{eff}} = 7.84 \text{ K}$ und $\tau = 3.21 \cdot 10^{-5} \text{ s}$.

Durch die Auftragung der *out-of-phase* gegen die *inner-phase* Suszeptibilität kann ein Cole-Cole Plot (Abbildung 86) erhalten werden. Dieser kann unter Verwendung eines Debye-Modells gefittet werden.^[7] So können für die isothermen Halbkreisfunktionen verschiedene α -Werte von 0.1032 bis hin zu 0.1874 erhalten werden. Diese Werte liegen alle in einem ähnlichen Bereich, was nicht auf das Vorhandensein zusätzlicher Relaxationspfade hindeutet. Allerdings kann ein leichtes Abknicken der Halbkreise (Abbildung 86) im Verlauf bei höheren χ' beobachtet werden. Dies könnte wiederum darauf hindeuten, dass mindestens ein zusätzlicher Relaxationspfad existiert.

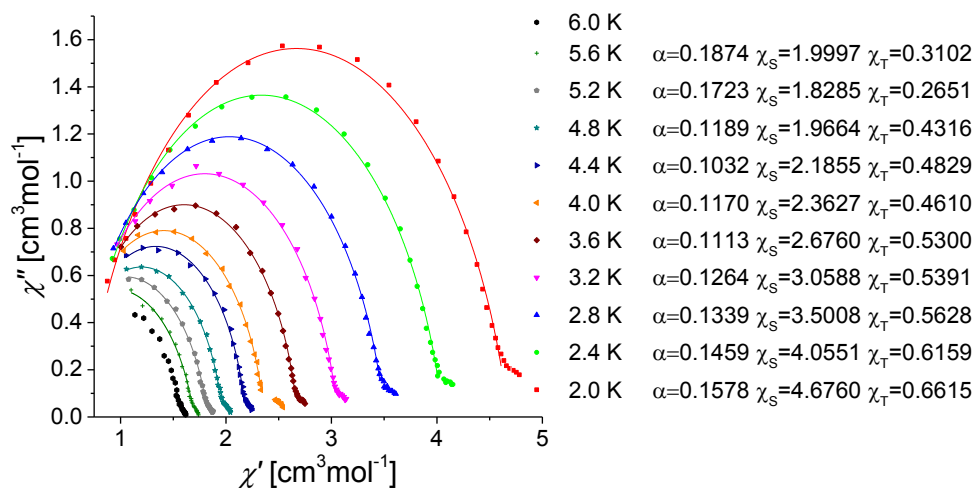


Abbildung 86: Cole-Cole Plot (χ'' vs χ') von $\text{Co(III)}_2\text{Dy(III)}$, welcher mittels Debye Modell gefittet wurde für die oben angegebenen α -, χ_S - und χ_T -Werte bei verschiedenen Temperaturen.

4.3.3. Schlussfolgerung

Wie sich gezeigt hat ist die Wahl des Übergangsmetalls ein ausschlaggebender Faktor für die magnetischen Eigenschaften der auf dem $\text{H}_3\text{L}^{\text{tacn}}$ -Liganden basierenden Verbindungsklasse M_2Ln . Ni(II) scheint aufgrund seiner vorhandenen, wenn auch geringen Einzelionenanisotropie, der Anisotropie der Lanthanide entgegenzuwirken bzw. keinen additiven Beitrag zu leisten. Eine möglicherweise unterschiedliche Orientierung der Anisotropien der Zentren kann Aufgrund der durchgeführten paramagnetischen NMR-Spektren und den damit übereinstimmenden CASSCF(9,7) Rechnung ausgeschlossen werden. Beide Methoden bestätigen eine *easy-axis*-Anisotropie. Allerdings zeigen die Rechnungen, dass das kleine Ligandenfeld am Lanthanid die Ursache für die schnelle Relaxation der Magnetisierung ist.

Im Gegensatz hierzu stehen die Verbindungen mit Co(III). Diese zeigen SMM-Eigenschaften und eine mögliche Radikalbildung. Der Effekt, dass diamagnetische Ionen in Kombination mit den anisotropen Lanthaniden zu SMMs führen ist literaturbekannt.^[177, 178] Alternativen zum Co(III) wären diamagnetische Erdalkali-, Zn(II)- oder Ga(III)-Ionen in trinuklearen Verbindungen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Serien an oligohomonuklearen 4f-Verbindungen und oligoheteronuklearen 3d-4f-Verbindungen synthetisiert. Hierfür wurden neue Liganden basierend auf Cyclen und Trisazacyclononan, welche über Phenolatdondoren als Brückenliganden verfügen, hergestellt. Für die Synthese der heteronuklearen Verbindungen haben diese Liganden zwei Bindungstaschen, wobei eine, aufgrund der Oxophilie der Lanthanide, eine selektive Bindung dieser ermöglicht. Die Charakterisierung der entstandenen Komplexe fand mittels Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgenkristallstrukturanalyse statt. Anschließend wurden die synthetisierten Verbindungen auf ihre magnetischen Eigenschaften, unter Verwendung der dc- und ac-SQUID-Methode, der MCD-Spektroskopie, der high-field-ESR-Spektroskopie oder der paramagnetischen NMR-Spektroskopie, untersucht.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigte sich mit dinuklearen Verbindungen von Lanthaniden. Durch Verwendung des Liganden HBpmb konnten homodinukleare Lanthanid-Verbindungen für die dreiwertigen Ionen von Nd(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III) und Lu(III) dargestellt werden. Alle Verbindungen wurden auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht und die hierbei erhaltenen Daten stehen im Einklang mit denen ähnlicher literaturbekannter Verbindungen. Der Dy(III)₂-Komplex zeigte zusätzlich Signale in den ac-SQUID-Messungen. Diese waren aber für eine vollständige Charakterisierung als SMM zu schwach. Eine grobe Abschätzung ergab Werte für die Anisotropiebarriere $U_{eff} \approx 1.97$ K und für die Relaxationszeit $\tau_0 \approx 1.62 \cdot 10^{-6}$ s. Für alle Derivate, außer Nd(III), konnten Kristallstrukturen erhalten werden, die zeigten, dass beide Zentren in diesen dinuklearen Komplexen unterschiedliche Koordinationszahlen aufweisen; je eine achtfach und eine neunfach koordinierte Seite. Für das Dy- und das Nd-Derivat konnten, mit Hilfe von MCD-Spektren durch Ligandenfeldanalyse, die Unterschiede der beiden Zentren analysiert werden.

Heterodinukleare 3d-4f-Komplexe konnten unter Verwendung des Liganden H₄L^{cyclen} und zwei Pivalatliganden als Co-Liganden synthetisiert werden. Zwei Komplexe in denen je ein Dy(III)-Ion und ein Co(II)- oder Ni(II)-Ion enthalten sind, konnten dargestellt und mittels Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Kristallographie charakterisiert werden. Die beiden Komplexe Ni(II)-Dy(III) und Co(II)-Dy(III) zeigen ein

gänzlich unterschiedliches magnetisches Verhalten. Für das Ni(II)-Dy(III)-Derivat wurde eine ferromagnetische und bei Co(II)-Dy(III) eine antiferromagnetische Wechselwirkung festgestellt. Da beide 3d-Metalle über dasselbe Ligandenumfeld verfügen wurde jeweils das Dy(III)-Ion genauer untersucht. Die Dy(III)-Zentren haben zwar dieselbe Koordinationszahl, jedoch unterscheiden sie sich durch die unterschiedliche Koordination der Pivalatliganden. Im Fall von Ni(II)-Dy(III) liegt einer dieser Pivalatliganden entlang der Ni(II)-Dy(III)-Verbindungsachse und bei Co(II)-Dy(III) liegen die beiden Co-Liganden senkrecht zur Verbindungsachse beider Metalle. Unter Verwendung des Programms Magellan^[107] konnten für beide Komplexe die Anisotropieachsen der Dy(III)-Ionen bestimmt werden. Hierbei zeigte sich für Ni(II)-Dy(III) eine Anordnung entlang und für Co(II)-Dy(III) senkrecht zur Metallverbindungsachse. Die dynamischen ac-SQUID-Messungen zeigten bei einem angelegten dc-Feld von 0.18 T, ein SMM-Verhalten für Ni(II)-Dy(III). Dabei ergab sich für die Anisotropiebarriere $U_{\text{eff}} = 19.86 \text{ K}$ und für die Relaxationszeit $\tau = 7.81 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, was im Bereich literaturbekannter Ni(II)-Dy(III)-Verbindungen liegt.^[91]

Der zweite Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Synthese und Charakterisierung von homo- und heterotrinuklearen Verbindungen. Unter Verwendung des Liganden $\text{H}_4\text{L}^{\text{cyclen}}$ konnten homotrinukleare Lanthanid-Verbindungen für die dreiwertigen Gd-, Tb-, Dy- und Y-Ionen hergestellt werden. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe von Massenspektrometrie, sowie Elementar- und Röntgenkristallstrukturanalyse. Die Kristallstrukturen zeigen eine gewinkelte Anordnung der drei Zentren und unterschiedliche Koordinationszahlen für die beiden äußeren Metalle und das zentrale Lanthanid. Die magnetischen Messungen sind charakteristisch für oligonukleare Lanthanid-Verbindungen.^[9, 37] Für das Dy-Derivat wurde ein schwaches nicht quantifizierbares SMM-Verhalten in ac-SQUID-Messungen beobachtet, weshalb zusätzlich eine diamagnetische Verdünnung durchgeführt wurde. Allerdings reichen die hierbei erhaltenen Daten nicht zur vollständigen Charakterisierung als Einzelmolekülmagnet aus. Durch die Verbesserung der Signale zeigte dies jedoch auf, dass die dreikernigen Verbindungen gegenseitig eine schnelle Relaxation der Magnetisierung unterstützten.

Aufbauend auf einem tacn-Rückgrat wurde der Ligand $\text{H}_3\text{L}^{\text{tacn}}$ synthetisiert, mit dessen Verwendung linear angeordnete heterotrinukleare 3d-4f-Komplexe der Metallzusammensetzung $\text{Ni(II)}_2\text{Ln(III)}$, für die Lanthanid-Ionen (Y(III), La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III),

Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) und Lu(III)) erhalten wurden. Die Kristallstrukturen zeigten zwei verschiedene Strukturschemata. Zum einen weisen die Y(III)-, La(III)-, Ce(III)-, Nd(III)-, Gd(III)-, Dy(III)-, Ho(III)-, Er(III)-, Tm(III)- und Lu(III)-Ionen eine sechsfache und die Sm(III)-, Eu(III)- und Tb(III)-Ionen, durch die zusätzliche Koordination eines Aqua-Liganden, eine siebenfache Koordination am Lanthanid auf. Für die Verbindungen mit den sechsfach koordinierten zentralen Lanthaniden konnte eine *pseudo*-C₃-Achse entlang der Metallverbindungsachse festgestellt werden. Die Verbindungen mit den siebenfach koordinierten zentralen Lanthaniden zeigten eine stärker gewinkelte Struktur. Zusätzlich wurden Stereoisomere in den Zellen der Kristallstruktur entdeckt, die gleichverteilt waren. Es handelte sich um Δ - Δ - und Λ - Λ -Enantiomere. Die magnetischen Messungen zeigten bei allen synthetisierten 3d-4f-Komplexen einen antiferromagnetischen Kurvenverlauf der Suszeptibilität auf. Durch Simulationen mit dem Programm JulX^[145] konnten für die Verbindungen mit diamagnetischen Lanthaniden (Y(III), La(III), Lu(III)) ähnliche *g*-, *D*- und $J_{\text{Ni-Ni}}$ -Werte erhalten werden. Für die Verbindung Ni(II)₂Gd(III) konnte mit dem Programm PHI^[118] eine Kopplung zwischen dem Gd(III)-Ion und den Ni(II)-Zentren von $J_{\text{Gd-Ni}} = -0.009 \text{ cm}^{-1}$ und zwischen beiden Ni(II) von $J_{\text{Ni-Ni}} = -0.377 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Unter Subtraktion der Suszeptibilitätskurven der diamagnetischen Lanthanid-Verbindungen zeigten sich zum Teil schwach ferromagnetische Kurvenverläufe. Ac-SQUID-Messungen wiesen keine Maxima auf. Eine Erklärung hierfür ist eine möglicherweise nicht gleichgerichtete Anordnung der Anisotropien der drei in den Komplexen enthaltenen Metallzentren. Untersucht wurde dies anhand paramagnetischer NMR-Spektroskopie. Diese Messungen zeigten einen wünschenswerten *easy-axis*-Magnetismus für die Dy(III)- und Tb(III)-Derivate; was anhand von CASSCF-Rechnungen bestätigt wurde. Die Rechnungen zeigen, dass eine Ursache für die schnelle Relaxation der Magnetisierung im zu schwachen Ligandenfeld am Lanthanid liegt.

Analog zu den Ni(II)-Verbindungen konnten Co(III)₂Ln(III)-Komplexe mit den Lanthanid-Ionen Y(III), Gd(III) und Dy(III) synthetisiert werden. Für die Gd(III)-Verbindung wurde eine Kristallstruktur erhalten, die eine neunfache Koordination, durch drei zusätzliche Aqua-Liganden, am Lanthanid zeigt. UV-Vis-NIR-Spektroskopie zeigte Übergänge, die Co(III)-Ionen zuzuordnen sind. Magnetische Messungen deuten auf das Vorhandensein von Radikalen in den Phenolatdonoren des Liganden hin. Eine genauere Untersuchung bezüglich dieses Verhaltens steht noch aus. Dynamische ac-

SQUID-Messungen zeigen für das Dy(III)-Derivat ein Verhalten als SMM. Es wurden für die Anisotropiebarriere $U_{\text{eff}} = 7.84 \text{ K}$ und die Relaxationszeit $\tau = 3.21 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ bestimmt.

In dieser Arbeit wurde die Entwicklung von Ligandendesigns und der Synthese von Komplexen mit diesen gezeigt. Magnetische Messungen zeigten zum Teil SMM-Verhalten. Um die unterschiedlichen Eigenschaften zu erklären, wurde eine Vielzahl spektroskopischer Methoden angewendet. In Übereinstimmung mit CASSCF-Methoden wurden MCD-, *high-field*-ESR- und paramagnetische NMR-Spektroskopie verwendet um Anisotropieachsen, dipolare Wechselwirkungen und das Ligandenfeld am Lanthanid-Ion zu bestimmen. Unter Verwendung der Kristallstrukturanalyse konnten diese Daten in Übereinstimmung mit der Struktur gebracht werden. Die neu etablierte Methodik der verschiedenen Spektroskopiearten ermöglicht ein zukünftiges besseres Verständnis der 4f-Verbindungen und einen besseren Einblick in die Wechselwirkung der 4f-Zentren mit anderen Metallionen.

Generell zeigen die synthetisierten Verbindungsklassen, dass ein SMM-Verhalten mit einer Mischung von 3d- und 4f-Metallen einfacher zu erreichen ist, als in oligohomonuklearen Lanthanid-Komplexen. In zukünftigen Arbeiten muss ein gezieltes Ligandendesign angewendet werden in denen das Ligandenfeld die Ausrichtung der Anisotropien der Lanthanide begünstigt. Eine Gleichausrichtung der Anisotropien der einzelnen Zentren bedingt ein möglichst großes magnetisches Moment.

Es könnte auch die Route zur Radikalisierung des Brückenliganden verfolgt werden. Mit leicht zugänglichen Mitteln sind Blocktemperaturen von über 10.0 K erreicht worden, die möglicherweise mit der richtigen Weiterentwicklung noch deutlich gesteigert werden können.^[179, 180] Liganden mit Phenolatdonoren könnten sich aufgrund ihrer Red/Ox-Aktivität eignen.

Um die SMM-Eigenschaften zu verbessern, bzw. zu induzieren, können auch Anpassungen am Design des Liganden vorgenommen werden. So könnte der *ortho*-ständige Methoxy-Donor entweder ganz entfernt oder Methyl- bzw. Ethylgruppen dafür eingeführt werden (Abbildung 87 A). Ein anderer Ansatzpunkt wäre eine Veränderung an den Phenolatdonoren. Eine Substitution mit Thiophenolaten könnte eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften am zentralen Lanthanid bewirken (B), ähnlich wie sich auch diamagnetische Metallzentren auswirken würden. Entsprechend des HSAB-Prinzips ist allerdings die Koordination eines Lanthanids an einen

Schwefeldonor nicht trivial, da es sich bei Schwefel, um ein weiches und bei einem Lanthanid um ein hartes Ion handelt. Eine Verlängerung, bzw. Substitution der Methylene-Brücke zwischen dem Stickstoff des tacn-Rückgrats und dem Phenolat wäre auch denkbar (C). Hier könnte entweder verlängert werden, z.B. durch eine Ethylen-Brücke, oder aber die Brücke wird durch die Verwendung anderer Elemente verlängert, bzw. indem das vorhandene Kohlenstoffatom durch ein Silicium substituiert wird. Auch das tacn-Rückgrat kann modifiziert werden, indem z.B. eine Ethylen-Brücke durch eine längere ausgetauscht wird (D).

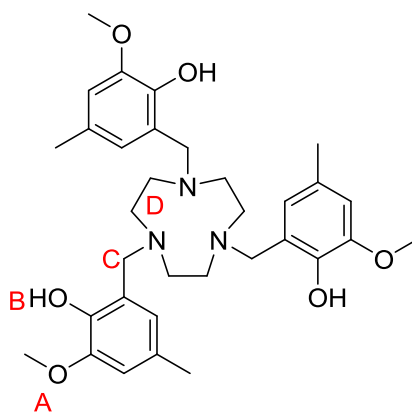


Abbildung 87: Schematische Darstellung von H₃L^{tacn} und mögliche Angriffspunkte zur Modifikation (rot).

Der Fokus in zukünftigen Arbeiten sollte auf dinuklearen 3d-4f-Komplexen liegen, da hierbei, aufgrund von nur zwei magnetischen Zentren, die Gleichausrichtung der einzelnen Anisotropien leichter zu steuern ist. Zusätzliche Sauerstoffdonoren, wie z.B. Carboxyle, Carbonyle, Alkoholate, an den Phenolen der verschiedenen Liganden könnten eine noch größere Präorganisation zeigen. Zudem ermöglicht ein solcher Ansatz eine gezielte Koordination und somit ein gezieltes Ligandenfeld am Lanthanid.

6. Experimenteller Teil

6.1. 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.

6.1.1. Chemikalien

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden über Sigma-Aldrich, abcr GmbH und Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (TCI-Chemicals) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Alle technischen Lösungsmittel wurden zur Reinigung vor dem Gebrauch destilliert.

6.1.2. Magnetische Messungen

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften (dc-SQUID) der synthetisierten Komplexe wurde die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Suszeptibilität (χ) in einem Temperaturbereich von 2.0 – 300.0 K und einem Feldbereich von 0.0 – 5.0 T gemessen. Bei dem hierbei verwendeten Gerät handelt es sich um 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.^[12]

Die magnetischen Messungen am ac-SQUID wurden von Dr. Valeriu Mereacre aus dem Arbeitskreis Powell (Universität Karlsruhe) oder von Dr. Serhiy Demeshko aus dem Arbeitskreis Meyer (Universität Göttingen), jeweils an einem MPMS-5S Gerät der Firma Quantum Design durchgeführt. Hierzu wurde die pulverisierte Probe in einer Cellulosetasche, bei Dr. Mereacre, oder einer Gelatine kapsel, bei Dr. Demeshko, mit niedrigviskosem inertem Öl fixiert. Die Probe wurde dann vertikal im Probenhalter platziert.

6.1.3. UV-Vis-NIR-Messungen

Die UV-Vis-NIR-Spektren wurden als Pulverspektrum mit Titandioxid oder in Acetonitril-Lösung auf einem V-570 UV-Vis/NIR Spectrophotometer der Firma Jasco aufgenommen.

6.1.4. ICP-Emissionsspektroskopie

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

6.1.5. Elementaranalysen

Quantitative Analysen wurden im mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt. Für die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts wurde ein vario MICRO cube CHN-Apparatur der Firma Elementar verwendet. Die Berichtsnummern sind in Klammern angegeben.

6.1.6. Röntgenstrukturanalysen

Intensitätsmessungen wurden bei tiefen Temperaturen entweder mit einem Agilent Technologies SuperNova-E CCD-Diffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung oder Cu- K_{α} -Strahlung) oder einem Bruker AXS Smart 1000 CCD Diffraktometer (Mo- K_{α} Strahlung, Graphit Monochromator) 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 Gerät und SuperNova-E, sowie das Lösen und Verfeinern der jeweiligen Strukturen wurden von Prof. Dr. Hubert Wadepohl durchgeführt. Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit den Programmen Ortep-III,^[181] Pov-Ray (Version 3.7),^[171] Mercury (Versionen 3.3 und 3.5.1)^[182] und Gimp (Version 2.8.14).^[102]

6.1.7. Magnetischer Zirkulardichroismus (MCD)

Die MCD-Spektren wurden im Bereich von 350 – 1400 nm gemessen. Verwendet wurde ein Jobin Yvon 750s Monochromator mit einem Hinds Photo-elastic Modulator für die zirkular polarisierte Modulation und eine Si-Avalanche Photodiode oder ein InGaAs-Detektor für den sichtbaren und den nahen IR-Bereich. Die Signale wurden mit einem Stan SR830 Lock-in-Verstärker bei aufgeteilten und polarisierten Modulationen, welche die gleichzeitige Messung von Absorptions- und MCD-Spektren ermöglicht, erfasst. Die Probe wurde in einem 5 T Magnetfeld von einem Oxford SM-4 Spectramag, bei Temperaturen von 2 – 10 K, kontrolliert mit einem Oxford ITC504 Controller, gemessen. Das MCD-Spektrometer wurde mit Co(en)_3 als Standard für CD kalibriert.^[183]

6.1.8. High-Field-ESR-Spektroskopie

Die *high-field*-ESR-Spektren wurden im Arbeitskreis Klingeler am Kirchhoff-Institut für Physik (KIP) der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg von Frau Jaena Park gemessen. Die pulverisierten Proben wurden bei Magnetfeldern mit einem supraleitenden Magnet bis zu 15.0 T und einem Frequenzbereich von 32 bis 330 GHz gemessen. Der Temperaturbereich wurde von 4.0 bis 150.0 K variiert. Ein millimeter vector network analyzer (MVNA) wurde als Quelle und Detektor für eine stabile Mikrowelle verwendet.^[184]

6.1.9. Paramagnetische NMR Spektroskopie

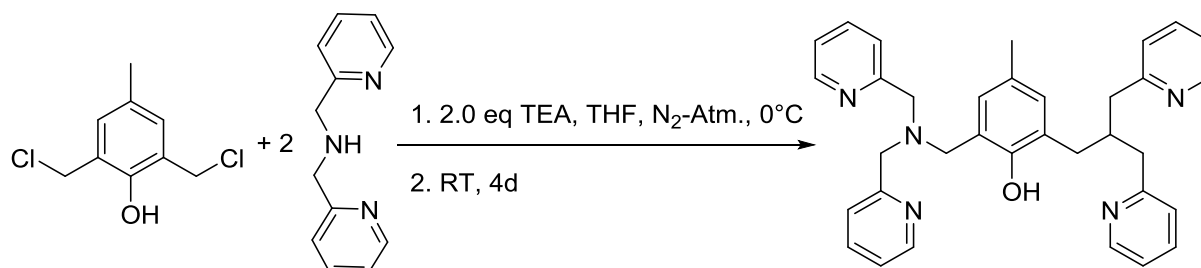
1,2-Dichlorobenzene- d_4 (Reinheit > 99%) wurde von Deutero GmbH erhalten und vor der Verwendung durch Destillation aus CaH_2 getrocknet. Gemessen wurde an BRUKER AVANCE III 400 und 600 Instrumenten. Die Messungen wurden von Herrn Markus Hiller aus dem Arbeitskreis Enders des Anorganisch-Chemischen Instituts der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt. Für die Temperatureinstellung im NMR-Spektrometer wurde die Gasflussrate unter Verwendung einer Standardsubstanz (Ethylenglycol) kalibriert. Rohdaten wurden mit einem Back-Vorhersage Makro, das für jede einzelne Probe neu eingestellt wurde, aufgenommen. Aufgrund des großen Verschiebungsbereichs kann die Phaseneinstellung der Spektren zu einem gewissen Grad willkürlich sein. Insbesondere für Signale mit großen

chemischen Verschiebungen sind Unsicherheiten der Verschiebungswerte von bis zu 5 ppm möglich.

6.2. Synthesen

6.2.1. Ligandensynthesen

6.2.1.1. Synthese von 2,6-Bis[(bis(2-pyridylmethyl)amino)methyl]-4-methylphenol (HBpmb)^[47, 48]



Die Synthese erfolgte literaturgemäß. In N_2 -Atmosphäre wird Bis(2-pyridylmethyl)amin (6.8 g, 34 mmol, 2.0 eq) und TEA (6.9 g, 68 mmol, 4.0 eq) in 15 ml THF gelöst und wird bei 0°C zu einer Lösung von 2,6-bis-(chloromethyl)-4-methylphenol (3.5 g, 17 mmol, 1.0 eq) in 10 ml THF tropfenweise hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung auf RT erwärmt und für weitere 4 d gerührt. Danach wird die Lösung filtriert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird daraufhin in 50 ml Wasser aufgenommen, drei Mal mit 50 ml DCM extrahiert und anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über trockenem Na_2SO_4 getrocknet. Mittels Flash-Chromatographie mit Aceton als Eluent und anschließendem Trocknen im Hochvakuum wurden 2.1 g (3.8 mmol, 23%) des gelb-braunen Feststoffs erhalten.

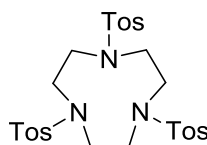
Die Verbindung ist literaturbekannt und charakterisiert.^[47, 48]

$\text{C}_{33.5}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_{6.5}$

$M_w = 546.70 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ 8.50 (d, 4 H), 7.55 (m, 8 H), 7.10 (t, 4 H), 6.98 (s, 2 H), 3.84 (s, 8 H), 3.77 (s, 4 H), 2.22 (s, 3H) ppm.

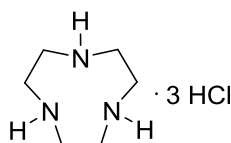
Elementaranalyse (31637):	Ber. (%): C: 73.60	H: 6.64	N: 15.37
	Gef. (%): C: 73.38	H: 6.57	N: 15.03

6.2.1.2. Synthese von 1,4,7-Tritosyl-1,4,7-triazacyclononan^[185]

N,N',N''-Tritosyldiethylentriamin (100.00 g, 0.18 mol, 1.0 eq) werden in 250 ml DMF über 4Å Molsieb gelöst. Portionsweise wird NaH (60%, 24.90 g, 1.04 mol, 3.5 eq) zugegeben. Die resultierende Suspension wird für 0.5 h bei 70°C gerührt. Anschließend wird Ethylenglykol-ditosylat (65.56 g, 0.18 mmol, 1.0 eq) in 250 ml DMF gelöst und über einen Zeitraum von 2.5 h zur Suspension hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren für weitere 0.5 h auf 70°C erhitzt und anschließend in 2.0 l Eiswasser geschüttet. Es entsteht ein beige-gelber Niederschlag. Für 12 h wird die Mischung bei 4°C gelagert, um die Fällung zu vervollständigen. Der Niederschlag wird abfiltriert und nacheinander mit H₂O, EtOH und Et₂O (je 200 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum konnten 113.26 g (0.18 mol, 100%) des weißen Feststoffs erhalten werden.

Die Verbindung ist literaturbekannt und charakterisiert.^[185]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 7.71 (d, ³J = 8.1 Hz, 6H, *o*-Ph-H), 7.33 (d, ³J = 8.0 Hz, 6H, *m*-Ph-H), 3.43 (s, 12H, N-(CH₂)₂-N), 2.44 (s, 9H, -CH₃) ppm.

6.2.1.3. Synthese von 1,4,7-Triazacyclononantrihydrochlorid^[185]

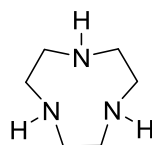
1,4,7-Tritosyl-1,4,7-triazacyclononan (113.26 g, 0.18 mol, 1.0 eq) werden in 207 ml Schwefelsäure (konz.) gelöst und für 0.5 h bei 160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Lösung vorsichtig in 400 ml kaltes EtOH (4°C) gegeben. Anschließend werden 1.2 l Et₂O hinzugegeben. Die Lösung wird für 10 h bei 4°C gelagert. Der braun/schwarze Niederschlag wird abfiltriert und in 800 ml H₂O gelöst. Der wässrigen Lösung werden Aktivkohle und Celite hinzugefügt und für 15 Min bei 100°C gekocht. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer getrocknet. Das gelbe

Öl wird mit 135 ml Salzsäure (konz.) gefolgt von 650 ml EtOH versetzt, sodass ein weißer Feststoff ausfällt. Dieser wird abfiltriert, mit EtOH und Et₂O (je 50 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es konnten 34.75 g (0.15 mol, 83%) des weißen Feststoffes erhalten werden.

Die Verbindung ist literaturbekannt und charakterisiert.^[185]

¹H-NMR (200 MHz, D₂O): 3.38 (s, 12H, N-(CH₂)₂-N) ppm.

6.2.1.4. Synthese von 1,4,7-Triazacyclononan^[185]

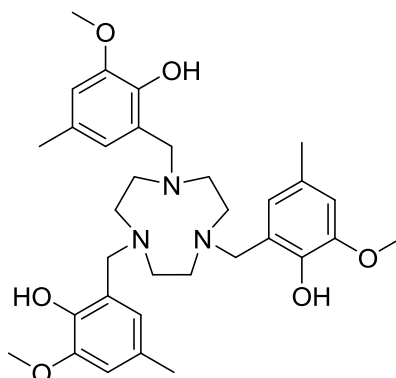


Zu einer Lösung aus 1,4,7-Triazacyclononan-trihydrochlorid (9.20 g, 0.04 mol, 1.0 eq) in 20 ml H₂O wird durch Zugabe von NaOH (4.60 g, 0.12 mol, 3.5 eq) der pH-Wert auf ca. 12 eingestellt. Anschließend werden 40 ml CHCl₃ hinzugegeben. Beide Phasen werden 48 h lang bei RT gerührt. Die organische Phase wird daraufhin abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit Chloroform (3 x 50 ml) extrahiert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, wodurch ein gelbes Öl erhalten wird. Durch Abkühlen auf 4°C gefriert das Öl, wodurch ein kristalliner weißer Feststoff (2.54 g, 0.02 mol, 50%) erhalten wird.

Die Verbindung ist literaturbekannt und charakterisiert.^[185]

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 2.76 (s, 12H, N-(CH₂)₂-N), 1.96 (s, 3H, -NH-) ppm.

6.2.1.5. Synthese von 6,6',6''-((1,4,7-Triazacyclonon-1,4,7-triyl)tris(methylen)) tris(2-methoxy-4-methylphenol) (H_3L^{tacn})



Zu einer Lösung von 1,4,7-Triazacyclononan (2.54 g, 19.7 mol, 1 eq) in 20 ml MeOH wird Paraformaldehyd (1.77 g, 0.10 mol, 5.25 eq) hinzugefügt. Für 2 h wird die Lösung auf 70°C erhitzt. Daraufhin werden 2-Methoxy-4-Methylphenol (1.43 g, 0.10 mol, 5.25 eq) und 3 Tropfen HCl (konz.) hinzugefügt. Nach weiteren 20 h unter Reflux wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt. Das gelbe Öl wird säulenchromatographisch (DCM:MeOH = 95:5; mit 1% TEA) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt als hellgelber Feststoff (3.40 g, 5.71 mmol, 29%) erhalten.

$C_{33.5}H_{47}N_3O_{6.5}$

$M_w = 595.76$ g/mol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 6.64 (s, 3H, m-Ph-H), 6.49 (s, 3H, m-Ph-H), 3.86 (s, 9H, Ph-O-C(H₁₀)₃), 3.80 (s, 6H, N-C(H_{6/5})₂-Ph), 2.99 (bs, 12H, N-(C(H₁₋₄)₂)₂-N), 2.26 (s, 9H, Ph-C(H₉)₃) ppm.

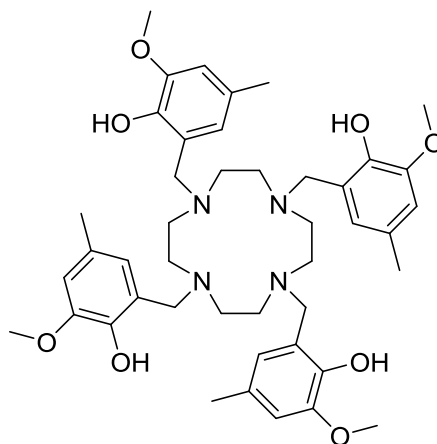
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 147.19 (C_{Ar}-OMe), 146.21 (C_{Ar}-OH), 143.27 (C_{Ar}-Me), 129.57 (Ph-O-C_H), 121.44 (C_{Ar}-CH₂N), 114.07 (o-C_{Ar}-H), 111.61 (m-C_{Ar}-H), 55.94 (Ph-O-C_H), 55.79 (N-C_H₂-Ph), 53.42 (N(C_H₂)₂-N), 20.97 (s-Ph-C_H₃) ppm.

Elementaranalyse (34791):

Ber. (%): C: 67.54	H: 7.95	N: 7.05
Gef. (%): C: 67.12	H: 8.22	N: 7.31

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[C_{33}H_{46}N_3O_6]^+$ 580.3386 (ber.: 580.3381)

6.2.1.6. Synthese von 6,6',6'',6'''-((1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetrayl)-tetrakis-(methylen))-tetrakis(2-methoxy-4-methylphenol) (H_4L^{cyclen})



Zu einer Lösung von Cyclen (1.00 g, 5.80 mmol, 1.0 eq) in 20 ml Methanol wird Paraformaldehyd (0.74 g, 24.65 mmol, 4.25 eq) hinzugefügt. Für 2 h wird die Lösung auf 70°C erhitzt. Daraufhin werden 2-Methoxy-4-Methylphenol (4.21 g, 30.45 mmol, 5.25 eq) und 3 Tropfen HCl (konz.) hinzugefügt. Nach weiteren 20 h unter Reflux wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt. Am Rotationsverdampfer wird die Lösung auf das halbe Volumen aufkonzentriert und mit derselben Menge Et₂O überschichtet. Nach 7 d bei -20 °C kann das Produkt abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet werden. Das Produkt wird als gelber Feststoff (2.63 g, 3.25 mmol, 56 %) erhalten.

Das Produkt (100 mg, 0.12 mmol, 1.0 eq) wird in 10 ml MeOH gelöst und anschließend NH₄PF₆ (60 mg, 0.37 mmol, 3.0 eq) zugegeben. Nach Abdampfen des Lösungsmittels werden Kristalle des Dihydrogendihexafluorophosphatsalzes des Produktes erhalten.

C₄₄H₆₄N₄O₁₀

M_w = 809.01 g/mol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ 6.62 (s, 4H, m-Ph-H), 6.47 (s, 4H, m-Ph-H), 3.85 (s, 12H, Ph-O-CH₃), 3.77 (s, 8H, N-CH₂-Ph), 2.96 (bs, 16H, N-(CH₂)₂-N), 2.25 (s, 12H, Ph-CH₃) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 147.25 (C_{Ar}-OMe), 146.20 (C_{Ar}-OH), 143.23 (C_{Ar}-Me), 129.50 (C_{Ar}-CH₂N), 121.97 (o-C_{Ar}-H), 111.86 (m-C_{Ar}-H), 57.25 (N-CH₂-Ph), 55.90 (Ph-O-CH₃), 50.72 (N-(CH₂)₂-N), 20.93 (s-Ph-CH₃) ppm.

Elementaranalyse (34835):

Ber. (%): C: 65.32	H: 7.97	N: 6.93
Gef. (%): C: 65.79	H: 7.62	N: 6.33

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₄₄H₆₁N₄O₈]⁺ 773.4491 (ber.: 773.4484)

6.2.2. Komplexsynthesen

6.2.2.1. Synthese der homodinuklearen 4f-Komplexe mit Ligand HBpmb

Allgemeine Vorschrift für $[\text{Ln}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$

Zu einer Lösung aus HBpmb (0.20 g, 0.4 mmol, 1.0 eq) in 15 ml MeOH wird $\text{Ln}(\text{OAc})_3$ (0.8 mmol, 2.0 eq) in 10 ml MeOH/ H_2O (1:1) zugegeben. Die Lösung wird für 1 h bei 55°C gerührt. Anschließend wird NH_4PF_6 (0.16 mg, 1.0 mmol, 2.5 eq) zugegeben und für weitere 30 Min gerührt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels werden nach 24 bis 48 h farblose Kristalle erhalten.

$[\text{Y}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$

$\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_6\text{O}_{11}\text{Y}_2\text{PF}_6$

M = 1138.68 g/mol

Elementaranalyse (35113):	Ber. (%): C: 44.30	H: 4.51	N: 7.38
	Gef. (%): C: 44.30	H: 4.21	N: 7.70

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[\text{C}_{41}\text{H}_{47}\text{N}_5\text{O}_8\text{Y}_2]^+$ 915.1439 (ber.: 915.1531)

Ausbeute: 62 mg, 0.05 mmol, 14 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg32

$[\text{Nd}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_{11}\text{Nd}_2\text{PF}_6$

M = 1235.32 g/mol

Elementaranalyse (33939):	Ber. (%): C: 39.86	H: 4.00	N: 6.80
	Gef. (%): C: 39.38	H: 4.42	N: 10.55

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_7\text{Nd}_2]^{2+}$ 496.5658 (ber.: 496.5654)

$[\text{C}_{39}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{O}_8\text{Nd}_2]^+$ 1013.1314 (ber.: 1013.1369)

Ausbeute: 88 mg, 0.07 mmol, 18 %.

$[\text{Gd}(\text{III})_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$

$\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Gd}_2\text{PF}_6$

M = 1257.35 g/mol

Elementaranalyse (35109):	Ber. (%): C: 40.12	H: 3.93	N: 6.68
	Gef. (%): C: 40.31	H: 3.94	N: 6.65

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Gd}_2]^+$ 1080.1789 (ber.: 1080.1724)

Ausbeute: 62 mg, 0.10 mmol, 25 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg37_sq

[Tb(III)₂(Bpmb)(OAc)₄]PF₆C₄₂H₄₉N₆O₁₀Tb₂PF₆

M = 1260.70 g/mol

Elementaranalyse (33685): Ber. (%): C: 40.01 H: 3.92 N: 6.67
Gef. (%): C: 39.84 H: 3.94 N: 6.96

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₄₁H₄₅N₆O₁₀Tb₂]⁺ 1083.1772 (ber.: 1083.1750)**Ausbeute:** 78 mg, 0.06 mmol, 15 %.**Strukturelle Daten (Bezeichnung):** co_mg34_sq**[Dy(III)₂(Bpmb)(OAc)₄]PF₆**C₄₁H₄₅N₆O₁₀Dy₂PF₆

M = 1267.85 g/mol

Elementaranalyse (33684): Ber. (%): C: 39.79 H: 3.90 N: 6.63
Gef. (%): C: 39.61 H: 3.71 N: 6.46

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₄₁H₄₅N₆O₁₀Dy₂]⁺ 1090.1859 (ber.: 1090.1804)**Ausbeute:** 168 mg, 0.13 mmol, 33 %.**Strukturelle Daten (Bezeichnung):** co_mg19_sq**[Ho(III)₂(Bpmb)(OAc)₄]PF₆ · NH₄PF₆**C₄₄H₆₃N₇O₁₃HO₂P₂F₁₂

M = 1517.81 g/mol

Elementaranalyse (33910): Ber. (%): C: 34.82 H: 4.18 N: 6.46
Gef. (%): C: 34.95 H: 4.05 N: 6.30

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₃₈H₄₅N₆O₇Ho₂]⁺ 1027.1885 (ber.: 1027.1940)**Ausbeute:** 195 mg, 0.13 mmol, 32 %.**Strukturelle Daten (Bezeichnung):** co_mg33_sq**[Er(III)₂(Bpmb)(OAc)₄]PF₆**C₄₁H₄₉N₆O₉Er₂PF₆

M = 1249.36 g/mol

Elementaranalyse (33941): Ber. (%): C: 39.42 H: 3.95 N: 6.73
Gef. (%): C: 39.65 H: 3.70 N: 6.62

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₃₃H₄₆N₃O₆]⁺ 1055.1825 (ber.: 1055.1743)**Ausbeute:** 112 mg, 0.09 mmol, 22 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg28_sq

[Lu(III)₂(Bpmb)(OAc)₄]PF₆·2 NH₄PF₆

C₄₁H₅₇N₈O₉Lu₂P₃F₁₈

M = 1590.78 g/mol

Elementaranalyse (35115):

Ber. (%): C: 30.96	H: 3.61	N: 7.04
Gef. (%): C: 30.45	H: 3.56	N: 7.02

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₄₁H₄₇N₆O₈Lu₂]⁺ 1087.2141 (ber.: 1087.2229)

Ausbeute: 93 mg, 0.06 mmol, 15 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg35

6.2.2.2. Synthese der heterodinuklearen 3d-4f-Komplexe mit Ligand H₄L^{cyclen}

Allgemeine Vorschrift für [Ln(III){M(II)(H₂L^{cyclen})}Piv₂OH₂]ClO₄

H₄L^{cyclen} (0.100 g, 0.12 mmol, 1.0 eq) wird in 7.0 ml MeOH vorgelegt. Zu dieser Lösung wird M(II)(ClO₄)₂·6 H₂O (0.12 mmol, 1.0 eq) gegeben und daraufhin für 1 h gerührt. Anschließend wird Ln(III)Cl₃·yH₂O (0.12 mmol, 1.0 eq), gefolgt von Pivalinsäure (0.031 g, 0.30 mmol, 2.5 eq) zugegeben. Nach weiteren 15 Min wird TEA (0.07 ml, 0.48 mmol, 4.0 eq) zugegeben. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels werden nach 24 bis 48 h Kristalle erhalten. Diese werden filtriert und mit kaltem MeOH gefolgt von Et₂O gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden die Komplexe als Pulver erhalten.

[Dy(III){Ni(II)(H₂L^{cyclen})}Piv₂OH₂]ClO₄ · 3 H₂O · MeOH

C₅₅H₈₈N₄O₂₁ClNiDy

M = 1397.96 g/mol

Habitus: grüne Kristalle

Elementaranalyse (36557):

Ber. (%): C: 47.25	H: 6.35	N: 4.01
Gef. (%): C: 47.09	H: 6.19	N: 4.25

ESI MS (+) in MeOH: [C₅₄H₇₄N₄O₁₂NiDy]⁺ 1092.09 (ber.: 1092.40)

Ausbeute: 123 mg, 0.09 mmol, 73 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg76a_sq

[Dy(III){Co(II)(H₂L^{cyclen})}Piv₂OH₂]ClO₄

C₅₅H₈₀N₄O₁₈ClCoDy

M = 1342.14 g/mol

Habitus: rosa Kristalle

Elementaranalyse (37037):

Ber. (%): C: 49.22	H: 6.01	N: 4.17
Gef. (%): C: 49.46	H: 6.73	N: 4.42

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[C_{44}H_{56}N_4O_8CoDy]^+$ 991.2759 (ber.: 991.2733)

$[C_{49}H_{67}N_4O_{10}CoDy]^+$ 1093.3445 (ber.: 1093.3486)

Ausbeute: 62 mg, 0.05 mmol, 3 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg77a

6.2.2.3. Synthese der homotrinnuklearen 4f-Komplexe mit Ligand H_4L^{cyclen}

Allgemeine Vorschrift für $[Ln(III)\{Ln(III)(HL^{cyclen})\}_2(OH)_2]ClO_4$

H_4L^{cyclen} (0.200 g, 0.24 mmol, 1.0 eq) wird in 10 ml MeOH vorgelegt. Zu dieser Lösung wird $Ln(III)(ClO_4)_3$ (50% in H_2O , 0.36 mmol, 1.5 eq) gegeben und daraufhin auf 60°C für 1 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird TEA (0.14 ml, 0.96 mmol, 4.0 eq) zugegeben. Durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels werden nach 24 h farblose Kristalle erhalten. Diese werden filtriert und mit kaltem MeOH gefolgt von Et_2O gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden die Komplexe als hellgelbes Pulver erhalten.

$[Y(III)\{Y(III)(HL^{cyclen})\}_2(OH)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O \cdot MeOH$

$C_{88}H_{118}N_8O_{30}Cl_3Y_3$

M = 2141.01 g/mol

Elementaranalyse (35275):

Ber. (%): C: 49.37	H: 5.56	N: 5.23
Gef. (%): C: 49.40	H: 5.98	N: 5.05

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[C_{88}H_{115}N_8O_{24}Cl_2Y_3]^+$ 2004.4675 (ber.: 2004.4588)

Ausbeute: 102 mg, 0.04 mmol, 34 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg48_sq

$[Gd(III)\{Gd(III)(HL^{cyclen})\}_2(OH)_2](ClO_4)_3 \cdot H_2O \cdot 2 MeOH$

$C_{90}H_{128}Cl_3Gd_3N_8O_{33}$

M = 2428.14 g/mol

Elementaranalyse (37075):

Ber. (%): C: 44.52	H: 5.31	N: 4.61
Gef. (%): C: 44.42	H: 5.29	N: 4.39

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[C_{44}H_{60}N_4O_9Gd_2]^+$ 1116.2822 (ber.: 1116.2842)

Ausbeute: 86 mg, 0.04 mmol, 32 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg51

[Tb(III){Tb(III)(HL^{cyclen})₂(OH₂)₂](ClO₄)₃ · H₂O · MeOH

C₉₀H₁₂₈N₈O₃₃Cl₃Tb₃

M = 2433.16 g/mol

Elementaranalyse (37074):

Ber. (%): C: 44.43	H: 5.30	N: 4.61
Gef. (%): C: 44.32	H: 5.30	N: 4.73

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₄₅H₅₉N₄O₉ClTb₂]⁺ 1117.2780 (ber.: 1117.2873)

Ausbeute: 77 mg, 0.03 mmol, 28 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg78_sq

[Dy(III){Dy(III)(HL^{cyclen})₂(OH₂)₂](ClO₄)₃ · 2 H₂O

C₈₈H₁₂₂N₈O₃₂Cl₃Dy₃

M = 2411.85 g/mol

Elementaranalyse (35427):

Ber. (%): C: 44.08	H: 5.13	N: 4.67
Gef. (%): C: 44.00	H: 5.14	N: 4.63

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₄₄H₅₆N₄O₁₂ClDy]⁺ 1031.2667 (ber.: 1031.2870)

[C₄₄H₅₅N₄O₁₂ClDy₂]⁺ 1194.2188 (ber.: 1194.2083)

Ausbeute: 62 mg, 0.06 mmol, 46 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg45

6.2.2.4. Synthese der heterotrinnuklearen Ni(II)₂Ln(III)-Komplexe mit Ligand H₃L^{tacn}

Vorschrift 1: Allgemeine Vorschrift für [Ln(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]₂ClO₄

H₃L^{tacn} (0.100 g, 0.17 mmol, 2.0 eq) wird in 10 ml MeOH vorgelegt. Zu dieser Lösung wird Ni(II)(ClO₄)₂ · 6 H₂O (0.063 g, 0.17 mmol, 2.0 eq) gegeben und daraufhin auf 60°C für 1 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird Ln(III)Cl₃ · y(H₂O) (0.09 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach weiteren 15 Min wird TEA (0.05 ml, 0.51 mmol, 4.0 eq) zugegeben. Durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels werden nach 24 bis 48 h violette Kristalle erhalten. Diese werden filtriert und mit kaltem MeOH gefolgt von Et₂O gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden die Komplexe als violette Pulver erhalten.

[Y(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄ · 1.5 H₂OC₆₆H₈₇N₆Ni₂O_{17.5}ClY M = 1486.19 g/mol

Elementaranalyse (36140): Ber. (%): C: 53.34 H: 5.90 N: 5.65
 Gef. (%): C: 53.05 H: 5.84 N: 5.66

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆H₈₄N₆Ni₂O₁₂Y]⁺ 1357.3926 (ber.:1357.3913)

Ausbeute: 53 mg, 0.04 mmol, 42 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg60

[La(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄C₆₆ClH₈₆LaN₆Ni₂O₁₇ M = 1527.18 g/mol

Elementaranalyse (36141): Ber. (%): C: 51.91 H: 5.68 N: 5.50
 Gef. (%): C: 51.82 H: 5.64 N: 5.56

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆H₈₄LaN₆Ni₂O₁₂]⁺ 1407.3928 (ber.:1407.3918)

Ausbeute: 105 mg, 0.07 mmol, 80 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg58

[Ce(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄C₆₆H₈₈CeClH₈₈N₆Ni₂O₁₈ M = 1546.41 g/mol

Elementaranalyse (36559): Ber. (%): C: 51.26 H: 5.74 N: 5.43
 Gef. (%): C: 50.88 H: 5.70 N: 5.26

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆CeH₈₄N₆Ni₂O₁₂]⁺ 1408.3952 (ber.:1408.3909)

Ausbeute: 43 mg, 0.03 mmol, 32 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg65

[Nd(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄C₆₆H₈₈N₆Ni₂O₁₈ClNd M = 1532.52 g/mol

Elementaranalyse (36301): Ber. (%): C: 51.73 H: 5.66 N: 5.48
 Gef. (%): C: 51.44 H: 5.80 N: 5.54

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆CeH₈₄N₆Ni₂O₁₂]⁺ 1414.3978 (ber.:1414.3985)

Ausbeute: 88 mg, 0.06 mmol, 68 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg62

[Gd(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄ · 2 H₂O

C₆₆H₈₈N₆Ni₂O₁₈ClGd

M = 1554.53 g/mol

Elementaranalyse (36139): Ber. (%): C: 50.99 H: 5.64 N: 5.41
 Gef. (%): C: 50.90 H: 5.70 N: 5.32

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆GdH₈₄N₆Ni₂O₁₂]⁺ 1428.4122 (ber.: 1428.4125)

Ausbeute: 96 mg, 0.06 mmol, 72 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg57

[Tb(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄ · H₂O

C₆₆H₈₆N₆Ni₂O₁₇ClTb

M = 1529.17 g/mol

Elementaranalyse (36092): Ber. (%): C: 51.24 H: 5.60 N: 5.43
 Gef. (%): C: 51.19 H: 5.75 N: 5.43

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆H₈₄N₆Ni₂O₁₂Tb]⁺ 1428.4122 (ber.: 1428.4125)

Ausbeute: 122 mg, 0.08 mmol, 94 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg69

[Dy(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄

C₆₆H₈₆N₆Ni₂O₁₇ClDy

M = 1532.74 g/mol

Elementaranalyse (35919): Ber. (%): C: 51.12 H: 5.59 N: 5.42
 Gef. (%): C: 51.27 H: 5.85 N: 5.44

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆DyH₈₄N₆Ni₂O₁₂]⁺ 1432.4160 (ber.: 1432.4146)

Ausbeute: 72 mg, 0.09 mmol, 55 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg54

[Ho(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄ · 2 H₂O

C₆₆H₈₆ClDyN₆Ni₂O₁₇

M = 1532.74 g/mol

Elementaranalyse (36138): Ber. (%): C: 50.45 H: 5.65 N: 5.30
 Gef. (%): C: 50.20 H: 5.39 N: 5.30

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆DyH₈₄N₆Ni₂O₁₂]⁺ 1433.4164 (ber.: 1433.4157)

Ausbeute: 62 mg, 0.04 mmol, 48 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg61

[Er(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄C₆₆H₈₆N₆Ni₂O₁₇ClEr

M = 1537.52 g/mol

Elementaranalyse (36300):

Ber. (%): C: 51.56 H: 5.51 N: 5.47

Gef. (%): C: 39.86 H: 4.49 N: 4.42

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆H₈₄N₆Ni₂O₁₂ClEr]⁺ 1436.4190 (ber.: 1436.4178)**Ausbeute:** 74 mg, 0.05 mmol, 56 %.**Strukturelle Daten (Bezeichnung):** co_mg66_sq**[Lu(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄**C₆₆H₈₆ClLuN₆Ni₂O₁₇

M = 1563.24 g/mol

Elementaranalyse (36298):

Ber. (%): C: 50.72 H: 5.55 N: 5.38

Gef. (%): C: 50.74 H: 5.48 N: 5.44

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆DyH₈₄N₆Ni₂O₁₂]⁺ 1443.4270 (ber.:1443.4262)**Ausbeute:** 89 mg, 0.06 mmol, 66 %.**Strukturelle Daten (Bezeichnung):** co_mg67**Vorschrift 2: Allgemeine Vorschrift für [Ln(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄**

H₃L^{tacn} (0.100 g, 0.17 mmol, 2.0 eq) wird in 10 ml MeOH vorgelegt. Zu dieser Lösung wird Ni(II)(ClO₄)₂·6 H₂O (0.063 g, 0.17 mmol, 2.0 eq) gegeben und die Reaktionslösung auf 60°C für 1 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird Ln(III)Cl₃·x(H₂O) (0.09 mmol, 1.0 eq, x = 6, 7) zugegeben. Nach weiteren 15 Min wird TEA (0.07 ml, 0.51 mmol, 3.0 eq) zugegeben. Durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels wird nach 24 bis 48 h ein violetter Feststoff erhalten. Dieser wird filtriert und mit kaltem MeOH gefolgt von Et₂O gewaschen. Daraufhin wird dieser im Vakuum getrocknet, wodurch ein violetter Pulver erhalten wird. Dieses wird in DCM gelöst. Nach langsamem Eindampfen des Lösungsmittels, werden nach 24 h violette Kristalle erhalten.

[Sm(III){Ni(II)(L^{tacn})₂]ClO₄C₆₆H₈₈ClN₆Ni₂O₁₈Sm

M = 1556.65 g/mol

Elementaranalyse (36144):

Ber. (%): C: 50.93 H: 5.70 N: 5.40

Gef. (%): C: 50.79 H: 5.64 N: 5.18

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{Ni}_2\text{O}_{12}\text{Sm}]^+$ 1422.4089 (ber.:1422.4076)

Ausbeute: 103 mg, 0.07 mmol, 78 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg70

$[\text{Eu(III)\{Ni(II)(L}^{\text{tacn}}\}_2]\text{ClO}_4$

$\text{C}_{66}\text{H}_{86}\text{ClEuN}_6\text{Ni}_2\text{O}_{17}$

M = 1540.24 g/mol

Elementaranalyse (36560): Ber. (%): C: 51.47 H: 5.63 N: 5.46

Gef. (%): C: 51.65 H: 5.75 N: 5.39

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{EuN}_6\text{Ni}_2\text{O}_{12}]^+$ 1421.4066 (ber.:1421.4066)

Ausbeute: 83 mg, 0.11 mmol, 63 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg68

$[\text{Tm(III)\{Ni(II)(L}^{\text{tacn}}\}_2]\text{ClO}_4$

$\text{C}_{66}\text{H}_{86}\text{ClN}_6\text{Ni}_2\text{O}_{17}\text{Tm}$

M = 1557.21 g/mol

Elementaranalyse (36299): Ber. (%): C: 50.91 H: 5.57 N: 5.40

Gef. (%): C: 50.99 H: 5.58 N: 5.37

HR-ESI MS (+) in MeOH: $[\text{C}_{66}\text{H}_{84}\text{N}_6\text{Ni}_2\text{O}_{12}\text{Tm}]^+$ 1439.4209 (ber.:1439.4263)

Ausbeute: 62 mg, 0.04 mmol, 50%.

Strukturelle Daten (Bezeichnung): co_mg71_sq

6.2.2.5. Synthese der heterotrinnuklearen Co(III)₂Ln(III)-Komplexe mit Ligand H₃L^{tacn}

Allgemeine Vorschrift für [Ln(III){Co(II)(L^{tacn})₂](ClO₄)₂

H₃L^{tacn} (0.100 g, 0.17 mmol, 2.0 eq) wird in 10 ml MeOH vorgelegt. Zu dieser Lösung wird Co(II)(ClO₄)₂·6 H₂O (0.063 g, 0.17 mmol, 2.0 eq) gegeben und daraufhin auf 60°C für 1 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird Ln(III)Cl₃·y(H₂O) (0.09 mmol, 1.0 eq, y = 6, 7) zugegeben. Nach weiteren 15 Min wird TEA (0.05 ml, 0.51 mmol, 4.0 eq) zugegeben. Durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels werden nach 24 bis 48 h violette Kristalle erhalten. Diese werden filtriert und mit kaltem MeOH gefolgt von Et₂O gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden die Komplexe als violettes Pulver erhalten.

[Y(III){Co(II)(L^{tacn})₂](ClO₄)₂ · MeOH

C₆₇H₉₄N₆O₂₄Cl₂Co₂Y

M = 1459.15 g/mol

Elementaranalyse (35068):

Ber. (%): C: 48.91	H: 5.76	N: 5.11
Gef. (%): C: 48.56	H: 5.62	N: 5.52

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆H₈₄N₆Co₂O₁₆ClY]⁺ 1458.3357 (ber.: 1458.3355)

Ausbeute: 96 mg, 0.06 mmol, 64 %.

[Gd(III){Co(II)(L^{tacn})₂(OH₂)₃](ClO₄)₂

C₆₆H₉₀N₆O₂₃Cl₂Co₂Gd

M = 1681.49 g/mol

Elementaranalyse (35069):

Ber. (%): C: 47.14	H: 5.40	N: 5.00
Gef. (%): C: 46.81	H: 4.90	N: 5.32

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆H₈₄N₆Co₂O₁₆ClGd]⁺ 1527.3563 (ber.: 1527.3537)

Ausbeute: 71 mg, 0.04 mmol, 47 %.

[Dy(III){Co(II)(L^{tacn})₂](ClO₄)₂ · 1.5 H₂O

C₆₆H₈₇N₆O_{21.5}Cl₂Co₂Dy

M = 1659.71 g/mol

Elementaranalyse (34978):

Ber. (%): C: 47.76	H: 5.28	N: 5.06
Gef. (%): C: 47.76	H: 5.08	N: 5.46

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆H₈₄N₆Co₂O₁₆ClDy]⁺ 1533.3616 (ber.: 1533.3583)

Ausbeute: 90 mg, 0.05 mmol, 60 %.

6.2.2.6. Synthese der homonuklearen Co(III)-Komplexe mit Ligand H₃L^{tacn}

[Co(II){Co(III)(L^{tacn})₂](ClO₄)₂

H₃L^{tacn} (0.100 g, 0.17 mmol, 2.0 eq) wird in 10 ml MeOH vorgelegt. Zu dieser Lösung wird Co(II)(ClO₄)₂·6 H₂O (0.063 g, 0.17 mmol, 2.0 eq) gegeben und daraufhin auf 60°C für 1 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird Co(II)Cl₂·6(H₂O) (0.021 mg, 0.09 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach weiteren 15 Min wird TEA (0.05 ml, 0.51 mmol, 3.0 eq) zugegeben. Durch langsames Eindampfen des Lösungsmittels werden nach 10 h rote Kristalle erhalten. Diese werden filtriert und mit kaltem MeOH gefolgt von Et₂O gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum werden die Komplexe als braunes Pulver erhalten.

C₆₆H₈₄N₆O₂₀Cl₂Co₃

M = 1529.12 g/mol

Elementaranalyse (33870):

Ber. (%): C: 51.84 H: 5.54 N: 5.50

Gef. (%): C: 51.79 H: 6.13 N: 5.03

HR-ESI MS (+) in MeOH: [C₆₆H₈₄N₆O₁₂Co₃]²⁺ 664.7071 (ber.: 664.7066)

Ausbeute: 88 mg, 0.06 mmol, 61 %.

Strukturelle Daten (Bezeichnung):

co_mg56_sq Co(II/III)₃

co_mg29 CoL^{tacn}

7. Literaturverzeichnis

1. R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141-143.
2. P. Weiss, *C. R.* **1906**, 1136-1149.
3. M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789-793.
4. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley & Sons Inc, New York, **1993**.
5. M. Mas-Torrent, C. Rovira, J. Veciana, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 462-468.
6. D. J. Silva, B. D. Bordalo, A. M. Pereira, J. Ventura, J. P. Araújo, *Applied Energy* **2012**, *93*, 570-574.
7. R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328-2341.
8. M. Andruh, J.-P. Costes, C. Diaz, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3342-3359.
9. D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110-5148.
10. T. I. Quickenden, R. Marshall, *J. Chem. Ed.* **1979**, *49*, 114.
11. S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland, *Pure. Appl. Chem.* **2005**, *77*, 497.
12. P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau, *Comptes Rendus des Seances de L'Academie des Sciences* **1951**, *233*, 1078.
13. P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, *5*, 289.
14. P. Weiss, *J. Physique* **1907**, *6*, 667.
15. J. H. v. Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
16. R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757-815.
17. U. Lindner, *Annalen der Physik* **1965**, *471*, 319-335.
18. A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873-5874.
19. T. Lis, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1980**, *36*, 2042-2046.
20. D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, **2006**.
21. C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754-2755.
22. M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766-4767.
23. A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *118*, 5048-5051.
24. F. Neese, D. A. Pantazis, *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229-238.
25. J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577-581.
26. J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Reken, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125-138.
27. J. Vallejo, I. Castro, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. De Munno, W. Wernsdorfer, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15704-15707.
28. L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092-3104.

29. M.-E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl'Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2013**, *125*, 368-372.
30. G. Nagorsen, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1980**, *84*, 607-607.
31. S. Jank, H. Reddmann, H. D. Amberger, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2154-2158.
32. J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078-2085.
33. N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694-8695.
34. N. Ishikawa, Y. Mizuno, S. Takamatsu, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10217-10219.
35. M. Gonidec, R. Biagi, V. Corradini, F. Moro, V. De Renzi, U. del Pennino, D. Summa, L. Muccioli, C. Zannoni, D. B. Amabilino, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6603-6612.
36. E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, **2007**.
37. H. Lueken, *Teubner, Stuttgart, Leipzig* **1999**.
38. P. A. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **1929**, *123*, 714-733.
39. W. Heisenberg, *Z. Physik* **1926**, *38*, 411-426.
40. B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London A* **1952**, *214*, 714.
41. F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3278-3288.
42. M. A. AIDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874-8875.
43. F. Habib, J. Long, P.-H. Lin, I. Korobkov, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2158-2164.
44. S.-D. Jiang, B.-W. Wang, H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730-4733.
45. Y. Wang, X.-L. Li, T.-W. Wang, Y. Song, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 969-976.
46. J. Long, F. Habib, P.-H. Lin, I. Korobkov, G. Enright, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5319-5328.
47. A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6183-6195.
48. M. Suzuki, H. Kanatomi, I. Murase, *Chem. Lett.* **1981**, *10*, 1745-1748.
49. H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1-33.
50. Y. Miyashita, M. Sanada, M. M. Islam, N. Amir, T. Koyano, H. Ikeda, K. Fujisawa, K.-i. Okamoto, *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 785-788.
51. Y. Li, F.-K. Zheng, X. Liu, W.-Q. Zou, Guo, C.-Z. Lu, J.-S. Huang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6308-6316.
52. J. P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, S. Lagrave, J. P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 153-155.
53. F. Luis, J. Bartolomé, J. F. Fernández, J. Tejada, J. M. Hernández, X. X. Zhang, R. Ziolo, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 11448-11456.
54. Y.-N. Guo, X.-H. Chen, S. Xue, J. Tang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9705-9713.
55. A. Abraham, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, **2012**.

56. A. Abraham, B. Bleaney, Oxford University Press, London, **1970**.
57. J. Park, *Dissertation*, unveröffentlicht, Universität Heidelberg, **2015**.
58. A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of exchange coupled systems*, Courier Corporation, **2012**.
59. T. D. Smith, J. R. Pilbrow, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 173-278.
60. P. Comba, M. Großhauser, D. Müller, J. Park, R. Klingeler, M. Riley, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2015**, *submitted*.
61. M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1846**, *136*, 1-20.
62. M. Faraday, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1846**, *28*, 294-317.
63. A. D. Buckingham, P. J. Stephens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1966**, *17*, 399-432.
64. P. N. Schatz, A. J. McCaffery, *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1969**, *23*, 552-584.
65. E. R. Krausz, R. L. Mowery, P. N. Schatz, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1978**, *82*, 134-136.
66. P. J. Stephens, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1974**, *25*, 201-232.
67. E. I. Solomon, E. G. Pavel, K. E. Loeb, C. Campochiaro, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 369-460.
68. N. Lehnert, S. D. George, E. I. Solomon, *Current Opinion in Chemical Biology* **2001**, *5*, 176-187.
69. F. Neese, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1847-1865.
70. Y. Y. Yeung, P. A. Tanner, *J. Alloys & Compounds* **2013**, *575*, 54-60.
71. R. S. Rana, J. Shertzer, F. W. Kaseta, R. Garvey, D. Rana, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2242-2248.
72. X. Chen, G. Liu, J. Margerie, M. F. Reid, *J. Luminescence* **2008**, *128*, 421-427.
73. C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 23* (Eds.: K. A. Gschneidner, L. Eyring), Elsevier, **1996**, pp. 121-283.
74. W. Umland, *Chem. Phys.* **1976**, *14*, 393-401.
75. C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 25* (Eds.: K. A. Gschneidner, L. Eyring), Elsevier, **1998**, pp. 101-264.
76. B. M. Flanagan, P. V. Bernhardt, E. R. Krausz, S. R. Lüthi, M. J. Riley, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5024-5033.
77. B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Interscience, New York, **1965**.
78. B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, Princeton University Press, Princeton, **1998**.
79. M. Gerloch, R. F. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, 2443-2451.
80. F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-å. Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, R. Lindh, *J. Comp. Chem.* **2010**, *31*, 224-247.
81. L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmoll, G. Pilet, D. Luneau, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12445-12455.

82. L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru, *New J. Chem.* **2009**, 33, 1224-1230.
83. D. Müller, *Dissertation*, unveröffentlicht, Universität Heidelberg, **2015**
84. F. Tuna, C. A. Smith, M. Bodensteiner, L. Ungur, L. F. Chibotaru, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, D. Collison, R. A. Layfield, *Angew. Chem., Inter. Ed.* **2012**, 51, 6976-6980.
85. L. Liang, G. Peng, G. Li, Y. Lan, A. K. Powell, H. Deng, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 5816-5823.
86. M. Ren, S.-S. Bao, N. Hoshino, T. Akutagawa, B. Wang, Y.-C. Ding, S. Wei, L.-M. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 9619-9628.
87. G.-F. Xu, Q.-L. Wang, P. Gamez, Y. Ma, R. Clerac, J. Tang, S.-P. Yan, P. Cheng, D.-Z. Liao, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 1506-1508.
88. R. A. Layfield, J. J. W. McDouall, S. A. Sulway, F. Tuna, D. Collison, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 4442-4446.
89. B. Joarder, A. K. Chaudhari, G. Rogez, S. K. Ghosh, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 7695-7699.
90. V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Azhakar, J. J. Vittal, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5140-5142.
91. E. Colacio, J. Ruiz-Sanchez, F. J. White, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7268-7273.
92. H. L. C. Feltham, Y. Lan, F. Klöwer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, A. K. Powell, S. Brooker, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4362-4365.
93. A. Yamashita, A. Watanabe, S. Akine, T. Nabeshima, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2011**, 123, 4102-4105.
94. S. Jiang, B. Wang, G. Su, Z. Wang, S. Gao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 7448.
95. R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2328.
96. L. Ungur, L. F. Chibotaru, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 20086-20090.
97. K. C. Mondal, A. Sundt, Y. Lan, G. E. Kostakis, O. Waldmann, L. Ungur, L. F. Chibotaru, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem., Inter. Ed.* **2012**, 51, 7550-7554.
98. T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Takano, Y. Shigeta, H. Nagao, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 319, 223-230.
99. L. Rosado Piquer, E. C. Sanudo, *Dalton Trans.* **2015**.
100. E. Borgogelli, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, E. Macedi, M. Micheloni, P. Paoli, P. Rossi, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2902-2912.
101. C. Benelli, E. Borgogelli, M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, E. Macedi, M. Micheloni, P. Paoli, P. Rossi, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 5848-5859.
102. T. GIMP team, *GNU Image Manipulation Program GIMP 2.8.14* **1997-2015**.
103. E. Colacio, J. Ruiz, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Cremades, E. Ruiz, F. J. White, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 5857-5868.
104. K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 341-351.
105. T. Jurca, A. Farghal, P.-H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 15814-15817.
106. J.-P. Costes, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1700-1706.

107. N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, A. Soncini, *Nat. Commun.* **2013**, *4*.
108. Q.-W. Xie, S.-Q. Wu, C.-M. Liu, A.-L. Cui, H.-Z. Kou, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11227-11233.
109. T. D. Pasatoiu, J.-P. Sutter, A. M. Madalan, F. Z. C. Fellah, C. Duhayon, M. Andruh, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5890-5898.
110. Q.-W. Xie, S.-Q. Wu, W.-B. Shi, C.-M. Liu, A.-L. Cui, H.-Z. Kou, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11309-11316.
111. M. Towatari, K. Nishi, T. Fujinami, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, M. Kojima, N. Mochida, T. Ishida, N. Re, J. Mrozinski, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6160-6178.
112. J.-P. Costes, F. Dahan, J. García-Tojal, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5430-5434.
113. Y. Cui, G. Chen, J. Ren, Y. Qian, J. Huang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4165-4168.
114. S. Hino, M. Maeda, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiware, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1276-1278.
115. D. Gatteschi, *EPJ Web of Conferences* **2014**, *75*, 05004.
116. M. E. Lines, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2977-2984.
117. J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13556-13567.
118. N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comp. Chem.* **2013**, *34*, 1164-1175.
119. I. J. Hewitt, J. Tang, N. T. Madhu, C. E. Anson, Y. Lan, J. Luzon, M. Etienne, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6352.
120. J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem., Inter. Ed.* **2006**, *45*, 1729-1733.
121. H. Wang, K. Qian, K. Wang, Y. Bian, J. Jiang, S. Gao, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 9624-9626.
122. C.-S. Liu, M. Du, E. C. Sanudo, J. Echeverria, M. Hu, Q. Zhang, L.-M. Zhou, S.-M. Fang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9366-9369.
123. I. J. Hewitt, Y. Lan, C. E. Anson, J. Luzon, R. Sessoli, A. K. Powell, *Chem. Comm.* **2009**, 6765-6767.
124. F. S. Guo, J. L. Liu, J. D. Leng, Z. S. Meng, Z. J. Lin, M. L. Tong, S. Gao, L. Ungur, L. F. Chibotaru, *Chem.-Eur. J.* **2011**, *17*, 2458.
125. N. F. Chilton, G. B. Deacon, O. Gazukin, P. C. Junk, B. Kersting, S. K. Langley, B. Moubaraki, K. S. Murray, F. Schleife, M. Shome, D. R. Turner, J. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2528-2534.
126. C. S. Liu, M. Du, C. E. Sañudo, J. Echeverria, M. Hu, Q. Zhang, L. M. Zhou, S. M. Fang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9366.
127. A. McPherson, in *Methods of Biochemical Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., **2006**, pp. 249-345.
128. J. Drenth, *Principles of protein X-ray crystallography*, Springer Science & Business Media, **2007**.
129. F. Habib, P.-H. Lin, J. Long, I. Korobkov, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8830-8833.

130. Z.-S. Meng, J.-L. Liu, J.-D. Leng, F.-S. Guo, M.-L. Tong, *Polyhedron* **2011**, *30*, 3095-3099.
131. C. A. Barta, S. R. Bayly, P. W. Read, B. O. Patrick, R. C. Thompson, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2280-2293.
132. S. Ghosh, Y. Ida, T. Ishida, A. Ghosh, *Crystal Growth & Design* **2014**, *14*, 2588-2598.
133. X.-L. Li, F.-Y. Min, C. Wang, S.-Y. Lin, Z. Liu, J. Tang, *Inorg. Chem.* **2015**.
134. V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, J. J. Vittal, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1148-1157.
135. H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 865-986.
136. K. Dehnicke, A. Greiner, *Angew. Chem., Inter. Ed.* **2003**, *42*, 1340-1354.
137. S. A. Cotton, *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 129-145.
138. J.-L. Liu, K. Yuan, J.-D. Leng, L. Ungur, W. Wernsdorfer, F.-S. Guo, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8538-8544.
139. R. J. Blagg, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem., Inter. Ed.* **2011**, *50*, 6530-6533.
140. R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru, R. E. P. Winpenny, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 673-678.
141. B. Na, X.-J. Zhang, W. Shi, Y.-Q. Zhang, B.-W. Wang, C. Gao, S. Gao, P. Cheng, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15975-15980.
142. T. Beissel, F. Birkelbach, E. Bill, T. Glaser, F. Kesting, C. Krebs, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, C. Butzlaff, A. X. Trautwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12376-12390.
143. B. Albela, E. Bothe, O. Brosch, K. Mochizuki, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5131-5138.
144. V. Chandrasekhar, R. Azhakar, S. Zacchini, J. F. Bickley, A. Steiner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4608-4615.
145. E. Bill, 1.6 ed., Mülheim/Ruhr, **2008**.
146. M. Atanasov, P. Comba, S. Helmle, D. Müller, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12324-12335.
147. A. Upadhyay, N. Komatireddy, A. Ghirri, F. Tuna, S. K. Langley, A. K. Srivastava, E. C. Sanudo, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. J. L. McInnes, M. Affronte, M. Shanmugam, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 259-266.
148. D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
149. S. Moon, S. Patchkovskii, *Calculation of NMR and EPR Parameters: Theory and Applications* (eds M. Kaupp, M. Buhl and V.G. Malkin), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
150. H. Liimatainen, T. O. Pennanen, J. Vaara, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 954-964.
151. T. O. Pennanen, J. Vaara, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 133002.
152. G. N. La Mar, W. D. Horrocks, R. H. Holm, *NMR of paramagnetic molecules: principles and applications*, Elsevier, **2013**.
153. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 77-110.
154. M. Enders, in *Modeling of Molecular Properties*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 49-63.
155. B. Bleaney, *J. Magn. Reson.* **1972**, *8*, 91-100.

156. M. Hiller, *Dissertation*, unveröffentlicht, Universität Heidelberg.
157. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2009**.
158. C.-M. Liu, D.-Q. Zhang, X. Hao, D.-B. Zhu, *Chemistry – An Asian Journal* **2014**, *9*, 1847-1853.
159. V. Chandrasekhar, S. Das, A. Dey, S. Hossain, S. Kundu, E. Colacio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 397-406.
160. J. Goura, J. Brambleby, P. Goddard, V. Chandrasekhar, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4926-4930.
161. S. Xue, L. Ungur, Y.-N. Guo, J. Tang, L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12658-12663.
162. S. M. T. Abtab, M. C. Majee, M. Maity, J. Titiš, R. Boča, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1295-1306.
163. S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7183-7192.
164. A. V. Funes, L. Carrella, E. Rentschler, P. Albores, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2361-2364.
165. B. A. Jazdzewski, W. B. Tolman, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 633-685.
166. S. Kimura, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6025-6039.
167. P. Chaudhuri, K. Wieghardt, S. Lippard, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *50*.
168. J. Müller, A. Kikuchi, E. Bill, T. Weyhermüller, P. Hildebrandt, L. Ould-Moussa, K. Wieghardt, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *297*, 265-277.
169. M. Fontecave, J.-L. Pierre, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 125-140.
170. A. Sokolowski, J. Müller, T. Weyhermüller, R. Schnepf, P. Hildebrandt, K. Hildenbrand, E. Bothe, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8889-8900.
171. C. Cason, T. Froehlich, C. Lipka, in *POV-Ray for Windows, Persistence of Vision Raytracer Pyt. Ltd. (Version 3.7)*, **2013**.
172. U. Auerbach, C. Stockheim, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, B. Nuber, *Angew. Chem., Inter. Ed.* **1993**, *32*, 714-716.
173. J. A. Bertrand, J. A. Kelley, E. G. Vassian, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2394-2395.
174. G. R. Brubaker, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1562-1566.
175. D. H. Busch, D. C. Jicha, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 884-887.
176. U. Auerbach, U. Eckert, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 938-944.

177. S. Das, K. S. Bejoymohandas, A. Dey, S. Biswas, M. L. P. Reddy, R. Morales, E. Ruiz, S. Titos-Padilla, E. Colacio, V. Chandrasekhar, *Chem. Eur. J.* **2015**, n/a-n/a.
178. A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 8838-8841.
179. J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14236-14239.
180. S. Demir, J. M. Zadrozny, M. Nippe, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18546-18549.
181. M. N. Burnett, C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, **1996**.
182. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466-470.
183. A. J. McCaffery, S. F. Mason, *Molecular Physics* **1963**, 6, 359-371.
184. C. Golze, A. Alfonsov, R. Klingeler, B. Büchner, V. Kataev, C. Mennerich, H. H. Klauss, M. Goiran, J. M. Broto, H. Rakoto, S. Demeshko, G. Leibelng, F. Meyer, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 224403.
185. J. E. Richman, T. J. Atkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 2268-2270.

8. Anhang

8.1. Anhang A: Kristallographische Daten

Bezeichnung	co_mg54	co_mg61	co_mg57
Summenformel	C ₆₇ H ₈₈ ClDyN ₆ Ni ₂ O ₁₇	C ₆₆ H ₈₄ ClHoN ₆ Ni ₂ O ₁₆	C ₆₆ H ₈₄ ClGdN ₆ Ni ₂ O ₁₆
Molare Masse [g/mol]	1564.80	1535.19	1527.51
Messtemperatur [K]	100(1)	100(1)	100(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	P 21/n (IT Nr. 14)	P 21/n (IT Nr. 14)	P 21/n (IT Nr. 14)
a [Å]	a = 14.600(6)	12.862(8)	12.863(7)
b [Å]	25.289(10)	22.398(14)	22.430(11)
c [Å]	18.680(8)	23.026(13)	23.022(11)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.199(11)	93.048(9)	93.909(15)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	6808(5) Å ³	6624(7)	6627(6)
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.527	1.539	1.531
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.746	1.858	1.664
F ₀₀₀ [e]	3228	3160	3148
Kristallgröße [mm ³]	0.24 · 0.23 · 0.15	0.2 · 0.15 · 0.06	0.27 · 0.23 · 0.16
θ [°]	1.367 to 32.497	1.857 to 31.506	1.269 to 32.451
Beobachtete Reflexe	174101	165056	167940
Unabhängige Reflexe [R _{int}]	23460 [0.0338]	21966 [0.0614]	22857 [0.0497]
Reflexe [I > 2σ(I)]	20702	17268	18546
Indexbereiche (h, k, l)	-21 ... 22, -37 ... 36, -28 ... 28	-18 ... 18, -32 ... 32, -33 ... 33	-19 ... 19, -33 ... 33, -33 ... 33
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	100.0 %	100.0 %	100.0 %
max, min Transmission	Semi-empirical from equivalents 0.7255, 0.6786 iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)	Semi-empirical from equivalents 0.8136, 0.7257 iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)	Semi-empirical from equivalents 0.7464, 0.6663 iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009)) Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)
Verfeinerungsmethode	(ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)	(ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)	(ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)
Daten/Beschränkungen/Parameter	23460 / 21 / 861	21966 / 21 / 840	22857 / 21 / 840
Goodness-of-fit on F ²	1.062	1.049	1.125
R Werte [F ₀ > 4σ(F ₀)] R(F), wR(F ²)	0.0295, 0.0707	0.0357, 0.0679	0.0393, 0.0877
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0366, 0.0747	0.0575, 0.0747	0.0579, 0.0991
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.101, 1.804, -1.427	0.107, 1.148, -0.774	0.144, 2.852, -0.842
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000
Röntgenquelle	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)

Bezeichnung	co_mg60_sq	co_mg65_sq	co_mg58_sq
Summenformel	C ₆₆ H ₈₄ ClN ₆ Ni _{1.97} O ₁₆ Y	C ₆₆ H ₈₄ CeCl ₂ N ₆ Ni ₂ O ₂ 0	C ₆₆ H ₈₄ Cl ₂ LaN ₆ Ni ₂ O ₂ 0
Molare Masse [g/mol]	1457.16	1609.83	1608.62
Messtemperatur [K]	100(1)	120(1)	120(1) K
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073 Å
Kristallsystem	monoclinic	orthorhombic	orthorhombic
Raumgruppe	C 2/c (IT Nr. 15)	P n n a (IT Nr. 52)	P n n a (IT Nr. 52)
a [Å]	20.086(9)	12.91505(16)	12.90542(15)
b [Å]	21.317(11)	25.5924(3)	25.5630(3)
c [Å]	17.529(8)	22.9435(3)	22.9782(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	106.604(12)	90	90
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	7192(6)	7583.44(16)	7580.53(15)
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.346	1.410	1.40
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.413	1.222	1.186
F ₀₀₀ [e]	3044	3320	3316
Kristallgröße [mm ³]	0.3 · 0.28 · 0.2	0.2056 · 0.1639 · 0.1142	0.240 · 0.172 · 0.111
θ [°]	1.425 to 32.500	3.254 to 29.002	3.256 to 29.007
Beobachtete Reflexe	92407	196125	257031
Unabhängige Reflexe [R _{int}]	12377 [0.0422]	9830 [0.0534]	9906 [0.0589]
Reflexe [I > 2σ(I)]	10017	9123	8466
Indexbereiche (h, k, l)	-30 ... 30, -32 ... 32, -25 ... 25	-17 ... 17, -34 ... 34, -31 ... 30	-17 ... 17, -34 ... 33, -31 ... 29
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	100.0 %	99.8 %	99.8 %
	Semi-empirical from equivalents	Gaussian	Gaussian
max, min Transmission	0.7464, 0.6795	0.899, 0.818	0.903, 0.803
	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- 2009))	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- 2009))	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- 2009))
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)	Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)	Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)
Daten/Beschränkungen/Para meter	12377 / 51 / 445	9830 / 51 / 444	9906 / 51 / 444
Goodness-of-fit on F ²	1.047	1.217	1.073
R Werte [F ₀ > 4σ(F ₀)] R(F), wR(F ²)	0.0485, 0.1430	0.0775, 0.1796	0.0614, 0.1722
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0643, 0.1540	0.0834, 0.1823	0.0718, 0.1788
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.121, 3.222, -0.919	0.148, 1.932, -1.932	0.137, 2.577, -1.949
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero,	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero,
Röntgenquelle	sealed X-Ray tube (Mo)	microfocus X-Ray tube	microfocus X-Ray tube

Bezeichnung	co_mg68	co_mg62_sq	co_mg67_sq
Summenformel	C ₆₈ H ₉₄ ClEuN ₆ Ni ₂ O ₁₉	C ₆₆ H ₈₄ Cl ₂ N ₆ NdNi ₂ O ₂₀	C ₆₆ H ₈₄ ClLuN ₆ Ni ₂ O ₁₆
Molare Masse [g/mol]	1604.32	1613.95	1545.23
Messtemperatur [K]	100(1)	120(1)	120(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Raumgruppe	C 2/c (IT Nr. 15)	P n n a (IT Nr. 52)	P 21/c (IT Nr. 14)
a [Å]	19.679(10)	12.94563(15)	20.5007(7)
b [Å]	18.955(10)	25.5344(3)	23.1939(5)
c [Å]	19.191(10)	22.9043(3)	18.0326(5)
α [°]	90	90	90
β [°]	109.106(11)	90	114.771(4)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	6765(6)	7571.21(16)	7785.4(4)
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.575	1.416	1.318
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.584	1.309	1.833
F000 [e]	3328	3328	3176
Kristallgröße [mm ³]	0.180 · 0.130 · 0.060	0.2083 · 0.1471 · 0.0875	0.1494 · 0.0680 · 0.0177
ϕ [°]	2.102 to 32.456	3.367 to 28.974	3.283 to 26.404
Beobachtete Reflexe	85272	163640	157031
Unabhängige Reflexe [R _{int}]	11667 [0.0478]	9766 [0.0484]	15932 [0.1540]
Reflexe [I > 2σ(I)]	9866	8982	11968
Indexbereiche (h, k, l)	-29 ... 29, -28 ... 27, -28 ... 27	-17 ... 17, -34 ... 34, -29 ... 30	-25 ... 25, -29 ... 28, -22 ... 22
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	100.0 %	99.8 %	99.8 %
	Semi-empirical from equivalents	Gaussian	Gaussian
max, min Transmission	0.8498, 0.7500	0.910, 0.821	0.987, 0.913
Verfeinerungsmethode	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)
Daten/Beschränkungen/Parameter	11667 / 24 / 468	9766 / 51 / 444	15932 / 0 / 841
Goodness-of-fit on F ²	1.054	1.169	1.096
R Werte [F0 > 4σ(F0)] R(F), wR(F ²)	0.0298, 0.0632	0.0671, 0.1655	0.0594, 0.1174
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0429, 0.0683	0.0729, 0.1683	0.0865, 0.1253
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.106, 1.014, -0.609	0.136, 2.169, -1.932	0.128, 0.926, -0.762
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos
Röntgenquelle	sealed X-Ray tube (Mo)	microfocus X-Ray tube	microfocus X-Ray tube

Bezeichnung	co_mg71_sq	co_mg56_sq	co_mg72
Summenformel	C ₆₈ H ₈₈ Cl ₅ N ₆ Ni ₂ O ₁₆ Tm	C ₆₆ H ₈₄ Cl ₂ Co ₃ N ₆ O ₂₀	C ₃₃ H ₄₂ FeN ₃ O ₆
Molare Masse [g/mol]	1709.04	1529.08	632.54
Messtemperatur [K]	120(1)	100(1)	120(1)
Wellenlänge [Å]	154.184	0.71073	154.184
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	trigonal
Raumgruppe	P 21/c (IT Nr. 14)	C 2/c (IT Nr. 15)	P -3 (IT Nr. 147)
a [Å]	20.3567(4)	16.590(15)	15.8686(2)
b [Å]	23.5628(3)	28.28(2)	15.8686(2)
c [Å]	18.0810(3)	16.189(15)	6.76929(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	116.335(2)	111.110(16)	90
γ [°]	90	90	120
Zellvolumen [Å ³]	7772.7(3)	7086(11)	1476.22(4)
Z	4	4	2
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.460	1.433	1.423
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4.739	0.845	4.517
F ₀₀₀ [e]	3504	3188	670
Kristallgröße [mm ³]	0.145·0.094·0.027	0.25·0.14·0.06	0.2651·0.0533·0.0474
θ [°]	3.752 to 71.051	1.440 to 28.699 °	5.576 to 70.718
Beobachtete Reflexe	210562	73782	12402
Unabhängige Reflexe [Rint]	14914 [0.0849]	9154 [0.0630]	1897 [0.0488]
Reflexe [I > 2σ(I)]	12731	6859	1829
Indexbereiche (h, k, l)	-24 ... 24, -28 ... 28, -22 ... 22	-22 ... 22, -38 ... 38, -21 ... 21	-14 ... 18, -19 ... 19, -8 ... 8
Vollständigkeit der Daten θ _{max}	100.0 %	100.0 %	99.9 %
	Gaussian	Semi-empirical from equivalents	Gaussian
max, min Transmission	0.881, 0.603	0.7464, 0.6602	0.975, 0.906
	iterative	iterative	iterative
Verfeinerungsmethode	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick,	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)Vers.2014/6)
Daten/Beschränkungen/Parameter	14914 / 28 / 895	9154 / 105 / 472	1897 / 0 / 152
Goodness-of-fit on F ²	1.048	1.132	1.067
R Werte [F ₀ > 4σ(F ₀)] R(F), wR(F ²)	0.0552, 0.1449	0.0517, 0.1384	0.0299, 0.0733
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0654, 0.1515	0.0761, 0.1556	0.0312, 0.0742
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.111, 2.043, -2.051	0.186, 0.938, -1.125	0.042, 0.203, -0.259
Gerätetyp	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos microfocus X-Ray tube	Bruker AXS Smart 1000 sealed X-Ray tube (Mo)	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos microfocus X-Ray tube
Röntgenquelle			

Bezeichnung	co_mg24	co_mg76a_sq	co_mg32
Summenformel	C ₄₆ H ₇₀ F ₁₂ N ₄ O ₁₀ P ₂	C ₅₅ H ₈₄ ClDyN ₄ NiO ₁₉	C ₄₄ H ₅₇ F ₆ N ₆ O ₁₂ PY ₂
Molare Masse [g/mol]	1129.00	1361.92	1184.74
Messtemperatur [K]	100(2)	100(1)	100(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P 21/n	P 21/c (IT Nr. 14)	P 21/c
a [Å]	18.652(10)	23.696(13)	14.032(11)
b [Å]	10.808(5)	12.880(6)	17.572(14)
c [Å]	26.073(11)	20.372(9)	20.453(14)
α [°]	90	90	90
β [°]	92.383(9)	95.597(7)	99.119(9)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	5252(4)	6188(5)	4979(7)
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.428	1.462	1.580
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.184	1.618	2.439
F000 [e]	2368	2820	2424
Kristallgröße [mm ³]	0.220·0.140·0.120	0.220·0.130·0.070	0.4·0.1·0.01
θ [°]	1.317 to 30.508	0.863 to 30.576	1.5 to 25.1
Beobachtete Reflexe	126458	149869	78982
Unabhängige Reflexe [Rint]	16051 [0.0734]	18934 [0.0959]	8829 [0.1286]
Reflexe [I > 2σ(I)]	11129	13184	5608
Indexbereiche (h, k, l)	-26 ... 26, -15 ... 15, -37 ... 36	-33 ... 33, -18 ... 18, -29 ... 29	-16 to 16, -20 to 20, -24 to 24
Vollständigkeit der Daten	100.0 %	100.0 %	98.0 %
max, min Transmission	Semi-empirical from equivalents 0.8623, 0.8210 iterative	Semi-empirical from equivalents 0.7461, 0.6624 dual	Semi-empirical from equivalents 0.7452, 0.5508 iterative
Verfeinerungsmethode	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least-squares on F ² (SHELXL-2013 (Sheldrick, 2013)))	(SHELXT (Sheldrick, 2013)) Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/7)	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)))
Daten/Beschränkungen/Parameter	16051 / 0 / 809	18934 / 0 / 752	8829 / 160 / 648
Goodness-of-fit on F ²	1.031	1.019	1.045
R Werte [F0 > 4σ(F0)] R(F), wR(F ²)	0.0516, 0.1196	0.0489, 0.1137	0.0536, 0.1264
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0848, 0.1366	0.0842, 0.1321	0.1084, 0.1535
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.073, 0.693, -0.370	0.150, 3.014, -0.946	0.146, 0.869, -1.127
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000
Röntgenquelle	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)

Bezeichnung	co_mg37_sq	co_mg34_sq	co_mg19_sq
Summenformel	C ₄₄ H ₅₇ F ₆ Gd ₂ N ₆ O ₁₂ P	C ₄₄ H ₅₇ F ₆ N ₆ O ₁₂ PTb ₂	C ₄₄ H ₅₇ Dy ₂ F ₆ N ₆ O ₉ P
Molare Masse [g/mol]	1321.42	1324.76	1283.92
Messtemperatur [K]	100(1)	100(1)	100(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P 21/c	P 21/c	P 21/c
a [Å]	14.04396(10)	14.039(7)	14.014(6)
b [Å]	17.51192(9)	17.556(10)	17.576(7)
c [Å]	20.36011(10)	20.505(9)	20.496(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	98.7154(6)	99.310(12)	99.160(12)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4949.48(5)	4987(4)	4984(4)
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.773	1.764	1.711
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.778	2.933	3.087
F ₀₀₀ [e]	2624	2632	2544
Kristallgröße [mm ³]	0.24·0.14·0.12	0.33·0.27·0.05	0.26·0.18·0.09
θ [°]	1.5 to 32.8	1.5 to 32.5	1.5 to 32.5
Beobachtete Reflexe	129332	127274	123884
Unabhängige Reflexe [Rint]	17448 [0.0412]	17249 [0.0920]	17183 [0.0420]
Reflexe [I > 2σ(I)]	15091	12327	14634
Indexbereiche (h, k, l)	-20 to 21, -26 to 26, -30 to 30	-21 to 21, -26 to 26, -30 to 30	-21 to 20, -25 to 26, -30 to 30
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	100.0 %	100.0 %	100.0 %
max, min Transmission	Semi-empirical from equivalents 0.4348, 0.3561 iterative	Semi-empirical from equivalents 0.4348, 0.3460 iterative	Semi-empirical from equivalents 0.9304, 0.5878 iterative
Verfeinerungsmethode	SUPERFLIP (Palatinus,2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)	SUPERFLIP (Palatinus,2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)	SUPERFLIP (Palatinus,2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)
Daten/Beschränkungen/Parameter	17448 / 120 / 591	17249 / 120 / 590	17183 / 0 / 591
Goodness-of-fit on F ²	1.097	1.031	1.057
R Werte [F ₀ > 4σ(F ₀)] R(F), wR(F ²)	0.0244, 0.0639	0.0416, 0.0987	0.0254, 0.0557
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0324, 0.0714	0.0755, 0.1142	0.0360, 0.0618
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.178, 1.421, -1.085	0.235, 1.573, -1.432	0.138, 1.881, -0.960
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000
Röntgenquelle	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)

Bezeichnung	co_mg33_sq	co_mg28_sq	co_mg35
Summenformel	C ₄₄ H ₅₇ F ₆ Ho ₂ N ₆ O ₁₂ P	C ₄₄ H ₅₇ Er ₂ F ₆ N ₆ O ₉ P	C ₄₄ H ₅₇ F ₆ Lu ₂ N ₆ O ₁₂ P
Molare Masse [g/mol]	1336.78	1293.44	1356.86
Messtemperatur [K]	100(1)	110(1)	110(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.7107
Kristallsystem	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Raumgruppe	P 21/c	P 21/c	P 21/c
a [Å]	13.970(9)	13.98350(8)	14.04396(10)
b [Å]	17.521(12)	17.51219(9)	17.51192(9)
c [Å]	20.414(13)	20.49149(10)	20.36011(10)
α [°]	90	90	90
β [°]	99.119(8)	99.0144(5)	98.7154(6)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	4934(6)	4956.01(4)	4949.48(5)
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.800	1.734	1.821
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.305	3.476	4.087
F ₀₀₀ [e]	2648	2560	2680
Kristallgröße [mm ³]	0.18·0.17·0.03	0.205·0.123·0.056	0.2617·0.2275·0.0223
θ [°]	1.5 to 30.6	3.2 to 34.2	3.157 to 34.226
Beobachtete Reflexe	116891	188942	368860
Unabhängige Reflexe [Rint]	15144 [0.0848]	19909 [0.0506]	20139 [0.1074]
Reflexe [I > 2σ(I)]	11576	17447	15873
Indexbereiche (h, k, l)	-19 to 19, -24 to 25, -29 to 29	-22 to 22, -27 to 27, -31 to 32	-22 ... 22, -27 ... 27, - 32 ... 32
Vollständigkeit der Daten θ _{max}	100.0 %	99.8 %	99.8 %
	Semi-empirical from equivalents	Gaussian	Gaussian
max, min Transmission	1.0000, 0.7349	0.841, 0.567	1.000, 0.254
Verfeinerungsmethode	iterative SUPERFLIP (Palatinus,2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)	iterative (SUPERFLIP (Palatinus, 2007- Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008))
Daten/Beschränkungen/Pa-	15144 / 120 / 591	19909 / 120 / 591	20139 / 160 / 648
Goodness-of-fit on F ²	1.046	1.056	1.045
R Werte [F ₀ > 4σ(F ₀)] R(F), wR(F ²)	0.0348, 0.0886	0.0282, 0.0667	0.0365, 0.0780
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0559, 0.1003	0.0351, 0.0701	0.0557, 0.0856
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.220, 2.202, -2.303	0.136, 2.630, - 0.993	0.169, 2.425, -1.343
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero,	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos
Röntgenquelle	sealed X-Ray tube (Mo)	microfocus X-Ray tube	microfocus X-Ray tube

Bezeichnung	co_mg48_sq	co_mg51_sq	co_mg78_sq
Summenformel	C ₈₈ H ₁₁₂ Cl ₂ N ₈ O ₂₆ Y ₃	C ₈₈ H ₁₁₈ Cl ₂ Gd ₃ N ₈ O ₂₆	C ₈₈ H ₁₁₈ Cl ₂ N ₈ O ₂₆ Tb ₃
Molare Masse [g/mol]	2035.48	2246.55	2251.56
Messtemperatur [K]	100(1)	110(1)	120(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	P 21/n	P 21/n	P 21/n
a [Å]	14.754(11)	14.85425(15)	14.90494(16)
b [Å]	20.674(14)	20.68587(18)	20.68381(17)
c [Å]	36.58(3)		36.6071(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	98.333(11)	97.9926(8)	98.5124(9)
γ [°]	90	90	90
Zellvolumen [Å ³]	11039(14)	11126.63(17)	11161.30(18)
Z	4	4	4
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.225	1.341	1.340
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.679	1.882	1.994
F ₀₀₀ [e]	4220	4544	4556
Kristallgröße [mm ³]	0.18 · 0.15 · 0.07	0.4721 · 0.1855 · 0.0754	0.190 · 0.178 · 0.165
θ [°]	1.860 to 25.153 °	3.263 to 33.798	3.262 to 30.533
Beobachtete Reflexe	153235	454664	393650
Unabhängige Reflexe [Rint]	19765 [0.0906]	43511 [0.0737]	34106 [0.1046]
Reflexe [I > 2σ(I)]	13690	33101	26481
Indexbereiche (h, k, l)	-17 ... 17, -24 ... 24, -43 ... 43	-23 ... 22, -32 ... 32, -56 ... 56	-21 ... 21, -29 ... 29, -52 ... 52
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	98.9 %	99.8 %	99.8 %
	Semi-empirical from equivalents	Gaussian	Gaussian
max, min Transmission	0.8261, 0.5877	0.909, 0.542	0.786, 0.737
	iterative	dual	iterative
	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007- 2009))	(SIR2011 (Giacovazzo et al., 2011))	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007- 2009))
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014-3)	Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)	Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/7)
Daten/Beschränkungen/Pa-	19765 / 0 / 1160	43511 / 0 / 1162	34106 / 94 / 1168
Goodness-of-fit on F ²	1.067	1.092	1.031
R Werte [F0 > 4σ(F0)] R(F), wR(F ²)	0.0724, 0.1784	0.0626, 0.1442	0.0526, 0.1099
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.1105, 0.1996	0.0852, 0.1537	0.0706, 0.1170
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.102, 1.026, -1.362	0.142, 1.725, - 2.306	0.126, 1.878, -2.098
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero,	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, Eos
Röntgenquelle	sealed X-Ray tube (Mo)	microfocus X-Ray tube	microfocus X-Ray tub+F5:F38e

Bezeichnung	co_mg45_sq	co_mg29	co_mg69
Summenformel	C ₈₈ H ₁₁₈ Cl ₂ Dy _{2.21} N ₈ O ₂₆ Y _{0.79}	C ₃₃ H ₄₂ CoN ₃ O ₆	C ₆₈ H ₉₄ ClN ₆ Ni ₂ O ₁₉ Tb
Molare Masse [g/mol]	2203.87	635.62	1611.28
Messtemperatur [K]	100(1)	100(1)	120(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	Trigonal	monoclinic
Raumgruppe	P 21/n	P -3	C 2/c
a [Å]	14.842(9)	15.715(8)	19.7091(2)
b [Å]	20.667(12)	15.715	18.98270(18)
c [Å]	36.538(19)	6.655(4)	19.1549(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	98.741(12)	90	109.0376(12)
γ [°]	90	120	90
Zellvolumen [Å ³]	11078(11)	1423.4(16)	6774.48(13)
Z	4	2	4
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.321	1.483	1.580
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.000	0.656	1.700
F ₀₀₀ [e]	4482	672	3336
Kristallgröße [mm ³]	0.18 · 0.15 · 0.07	0.17 · 0.11 · 0.1	0.1814 · 0.1213 · 0.0807
θ [°]	2.777 to 27.877	1.496 to 30.497	3.282 to 28.980
Beobachtete Reflexe	180629	35684	94491
Unabhängige Reflexe [Rint]	26380 [0.0649]	2919 [0.0557]	8626 [0.0409]
Reflexe [I > 2σ(I)]	20130	2389	8333
Indexbereiche (h, k, l)	-19 ... 19, -27 ... 27, -48 ... 47	-22 ... 22, -22 ... 22, -9 ... 9	-26 ... 26, -25 ... 25, -25 ... 25
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	99.9 %	100.0 %	99.8 %
	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Gaussian
max, min Transmission	0.7458, 0.6826	0.7464, 0.6976	0.887, 0.793
	iterative	iterative	iterative
	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009))	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009))	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007- 2009))
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)	Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008)	Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)
Daten/Beschränkungen/Pa-	26380 / 0 / 1165	2919 / 0 / 132	8626 / 24 / 468
Goodness-of-fit on F ²	1.041	1.139	1.181
R Werte [F ₀ > 4σ(F ₀)] R(F), wR(F ²)	0.0463, 0.1028	0.0459, 0.1176	0.0308, 0.0661
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0682, 0.1121	0.0626, 0.1361	0.0330, 0.0668
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.117, 2.297, -1.860	0.166, 0.802, - 0.465	0.082, 0.686, - 0.781
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000	Agilent SuperNova, Dual, Cu at zero, microfocus X-Ray tube
Röntgenquelle	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)	

Bezeichnung	co_mg66_sq	co_mg70
Summenformel	C ₆₆ H ₈₄ ClErN ₆ Ni ₂ O ₁₆	C ₆₈ H ₉₄ ClN ₆ Ni ₂ O ₁₉ Sm
Molare Masse [g/mol]	1537.52	1602.71
Messtemperatur [K]	100(1)	100(1)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe	C 2/c	C 2/c
a [Å]	20.090(9)	19.645(10)
b [Å]	21.331(9)	18.946(10)
c [Å]	17.493(7)	19.212(10)
α [°]	90	90
β [°]	106.643(8)	109.102(12)
γ [°]	90	90
Zellvolumen [Å ³]	7183(5)	6757(6)
Z	4	4
Dichte (ber.) [mg·m ⁻³]	1.422	1.576
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.780	1.527
F ₀₀₀ [e]	3164	3324
Kristallgröße [mm ³]	0.23 · 0.21 · 0.14	0.16 · 0.1 · 0.09
θ [°]	1.425 to 32.473	1.536 to 30.589
Beobachtete Reflexe	91597	81388
Unabhängige Reflexe [Rint]	12410 [0.0392]	10383 [0.0555]
Reflexe [I > 2σ(I)]	10848	8692
Indexbereiche (h, k, l)	-29 ... 30, -30 ... 32, -26 ... 26	-28 ... 28, -27 ... 27, -27 ... 27
Vollständigkeit der Daten theta _{max}	100.0 %	100.0 %
max, min Transmission	Semi-empirical from equivalents 0.3012, 0.2570 iterative	Semi-empirical from equivalents 0.8497, 0.7481 iterative
Verfeinerungsmethode	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007-2009)) Full-matrix least-squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)	(SUPERFLIP (Palatinus, 2007- 2009)) Full-matrix least- squares on F ² (ShelXL (Sheldrick, 2008) Vers. 2014/6)
Daten/Beschränkungen/Pa-	12410 / 51 / 444	10383 / 24 / 468
Goodness-of-fit on F ²	1.059	1.070
R Werte [F ₀ > 4σ(F ₀)] R(F), wR(F ²)	0.0349, 0.1011	0.0332, 0.0789
R Werte (alle Daten) R(F), wR(F ²)	0.0434, 0.1074	0.0463, 0.0852
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.136, 3.308, -0.773	0.119, 1.365, -0.730
Gerätetyp	Bruker AXS Smart 1000	Bruker AXS Smart 1000
Röntgenquelle	sealed X-Ray tube (Mo)	sealed X-Ray tube (Mo)

8.2. Anhang B: Magnetische Kenngrößen und Konstanten

8.2.1. Magnetische Kenngrößen: Umrechnung von Energieeinheiten

Tabelle 13: Umrechnungsfaktoren verschiedener Energieeinheiten.

Energieeinheiten	J	eV	cm ⁻¹	K	Hz
1.0 J \triangleq	1	$6.2415 \cdot 10^{-24}$	$5.0341 \cdot 10^{22}$	$7.2429 \cdot 10^{22}$	$1.5092 \cdot 10^{33}$
1.0 eV \triangleq	$9.6485 \cdot 10^4$	1	$8.0655 \cdot 10^3$	$1.1604 \cdot 10^4$	$2.4180 \cdot 10^{14}$
1.0 cm ⁻¹ \triangleq	$1.9865 \cdot 10^{-23}$	$1.2398 \cdot 10^{-4}$	1	1.4388	$2.9979 \cdot 10^{10}$
1.0 K \triangleq	$1.3807 \cdot 10^{-23}$	$8.6174 \cdot 10^{-5}$	0.69504	1	$2.0837 \cdot 10^{10}$
1.0 Hz \triangleq	$6.6261 \cdot 10^{-34}$	$4.1357 \cdot 10^{-15}$	$3.3356 \cdot 10^{-11}$	$4.7993 \cdot 10^{-11}$	1

8.2.2. Konstanten

Tabelle 14: Umrechnung verschiedener magnetischer Größen.

Symbol	Größe	SI	CGS-emu	Umrechnungsfaktor
B	magnetische Flussdichte	T = V · s · m ⁻¹	G	$10^4 \cdot T / G$
H	Magnetische Feldstärke	A / m	Oe	$10^3 / 4\pi \cdot A / (Oe \cdot m)$
M	Magnetisierung	A / m	emu / cm ³	$10^3 \cdot A / (G \cdot m)$
μ	magnetisches Moment	A · m ²	emu	$10^{-3} \cdot A \cdot m^2 / emu$
M_{mol}	Molare Magnetisierung	A · m ² · mol ⁻¹	g · cm ³ · mol ⁻¹	$10^{-3} \cdot (A \cdot m^2) / (G \cdot cm^3)$
χ_{mol}	Molare magnetische Suszeptibilität	m ³ · mol ⁻¹	cm ³ · mol ⁻¹	$4\pi / 10^6 \cdot m^3 / cm^3$

8.2.3. Übersicht der magnetischen Eigenschaften

Tabelle 15: Elektronenkonfiguration, Grundzustand, berechneter $\chi_{mol}T$ -Wert und experimenteller $\chi_{mol}T$ -Wert des Grundzustandes für Ionen mit $3d^n$ -High-Spin-Konfiguration.^[37]

M^{n+}	$3d^n$	Grundzustand	$\chi T_{ber.}$ [cm^3K/mol]f	$\chi T_{exp.}$ [cm^3K/mol]
Ti ³⁺	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	0.37	0.34-0.40
V ³⁺	$3d^2$	3F_2	1.00	0.95-1.02
V ²⁺	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	1.88	1.81-1.90
Cr ³⁺	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	1.88	1.71-1.90
Cr ²⁺	$3d^4$	5D_0	3.00	2.82-3.00
Mn ³⁺	$3d^4$	5D_0	3.00	3.00-3.13
Mn ²⁺	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	4.38	3.99-4.65
Fe ³⁺	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	4.38	4.06-4.50
Fe ²⁺	$3d^6$	5D_4	3.00	3.25-4.06
Co ³⁺	$3d^6$	5D_4	3.00	3.51
Co ²⁺	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	1.88	2.31-3.38
Ni ³⁺	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	1.88	
Ni(II) ²⁺	$3d^8$	3F_4	1.00	0.98-1.53
Cu ²⁺	$3d^9$	$^2D_{5/2}$	0.37	0.36-0.61

Tabelle 16: Elektronenkonfiguration, Grundzustand, Landé-Faktor (g_J), berechneter $\chi_{mol}T$ -Wert und experimenteller $\chi_{mol}T$ -Wert des Grundzustandes für die Lanthanoid(III)-Ionen.^[4, 37]

Ln(III)	$4f^n$	Grundzustand	g_J	$\chi T_{ber.}$ [$\text{cm}^3\text{K/mol}$]	$\chi T_{exp.}$ [$\text{cm}^3\text{K/mol}$]
Ce	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	6/7	0.80	0.66-0.78
Pr	$4f^2$	3H_4	4/5	1.60	1.45-1.62
Nd	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	8/11	1.64	1.45-1.53
Pm	$4f^4$	5I_4	3/5	0.90	
Sm	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	2/7	0.09	0.32
Eu	$4f^6$	7F_0	5	0.00	1.53
Gd	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	2	7.88	7.61-7.80
Tb	$4f^8$	7F_6	3/2	11.82	11.77-12.01
Dy	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	4/3	14.17	13.01-14.05
Ho	$4f^{10}$	5I_8	5/4	14.07	13.27-13.79
Er	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	6/5	11.48	11.05-11.29
Tm	$4f^{12}$	3H_6	7/6	7.15	7.03
Yb	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	8/7	2.57	2.53

8.3. Anhang C: MCD

Tabelle 17: Experimentelle Energien und Höhe der Übergänge im MCD von $[\text{Nd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ (siehe Abbildung 20), zusammen mit den berechneten Energien und Hauptkomponenten der Wellenfunktion.

	Experiment		Berechnet		
	Energie [cm ⁻¹]	Intensität ^a	Nd1 [cm ⁻¹]	Nd2 [cm ⁻¹]	Wellenfunktion [%] (für Nd1)
⁴ I _{9/2}			0	0.0	95*4I(9/2)
			78.0	58.5	95*4I(9/2)
			150.1	103.7	95*4I(9/2)
			391.9	313.8	95*4I(9/2)
			526.5	484.2	93*4I(9/2)
⁴ I _{11/2}			1995.1	1981.8	96*4I(11/2)
			2047.0	2019.8	96*4I(11/2)
			2138.6	2048.6	96*4I(11/2)
			2159.0	2118.4	95*4I(11/2)
			2218.3	2191.8	94*4I(11/2)
			2288.1	2224.5	95*4I(11/2)
⁴ I _{13/2}			3941.4	3928.5	97*4I(13/2)
			4001.4	3976.1	96*4I(13/2)
			4077.5	3996.4	96*4I(13/2)
			4123.9	4077.3	97*4I(13/2)
			4165.4	4155.7	97*4I(13/2)
			4279.6	4217.5	95*4I(13/2)
			4338.3	4264.5	96*4I(13/2)
⁴ I _{15/2}			5805.5	5803.2	97*4I(15/2)
			5924.1	5916.9	97*4I(15/2)
			6016.0	5953.1	97*4I(15/2)
			6133.0	6065.7	97*4I(15/2)
			6238.1	6223.1	97*4I(15/2)
			6369.5	6330.4	97*4I(15/2)
			6540.3	6435.3	96*4I(15/2)
			6632.0	6543.7	96*4I(15/2)
⁴ F _{3/2}			11516.3	11485.7	92*4F(3/2)
			11589.0	11532.2	93*4F(3/2)
		12502.2	12479.0	51*4F(5/2) + 21*2H2(9/2) + 8*4F(9, + 5*2G1(9/2)	

${}^4F_{5/2}$			12557.2	12515.2	88*4F(5/2)
			12591.3	12550.1	17*4F(5/2) + 10*4F(9/2) + 9*2G1(9/2) + 6*2G2(9/2)
			12628.4	12591.2	37*4F(5/2) + 7*2G1(9/2)
			12646.2	12605.6	33*2H2(9/2) + 6*4F(9/2)
			12762.1	12725.1	84*4F(5/2) + 6*2H2(9/2)
			12829.7	12764.1	12*4F(9/2) + 10*2G1(9/2)
			12857.6	12812.8	7*2G2(9/2) + 7*2H1(9/2)
					12*4F(9/2) + 10*2G1(9/2)
${}^4F_{9/2} + {}^4S_{3/2}$			13427.9	13402.2	7*2G2(9/2) + 7*2H1(9/2)
			13571.6	13506.8	12*4F(9/2) + 10*2G1(9/2)
			13634.0	13586.0	7*2G2(9/2) + 7*2H1(9/2)
	13661	0.086	13646.2	13600.4	88*4F(7/2)
	13689	0.077	13658.3	13608.6	91*4F(7/2)
		13717	13660.8	13615.6	82*4F(7/2) + 8*4S(3/2)
					64*4F(7/2) + 27*4S(3/2)
					90*4S(3/2)
					60*4S(3/2) + 32*4F(7/2)
${}^4F_{9/2}$	14674	0.0025	14759.3	14745.8	73*4F(9/2) + 19*2H2(9/2)
	14695	-0.0023	14810.4	14758.2	74*4F(9/2) + 18*2H2(9/2)
	14720	0.0079	14851.9	14794.0	74*4F(9/2) + 19*2H2(9/2)
	14755	-0.0025	14893.4	14840.7	73*4F(9/2) + 19*2H2(9/2)
	14779	0.0064	14920.9	14870.4	74*4F(9/2) + 19*2H2(9/2)
	14809	-0.0029			
	14826	0.0018			
	14848	-0.0025			
	14864	0.0022			
	14875	0.0037			
	14903	-0.0011			
	14931	0.00095			
${}^2H_{11/2}$	15936	0.0027			12*2H1(11/2) + 78*2H2(11/2) + 6*4G(11/2)
			15991.9	15956.2	
	15981	0.003			12*2H1(11/2) + 78*2H2(11/2) + 6*4G(11/2)
			16002.5	15970.3	
		16013			12*2H1(11/2) + 78*2H2(11/2) + 5*4G(11/2)
			16020.6	15979.4	

Anhang

			16028.6	15998.1	$12*2H1(11/2) + 78*2H2(11/2) + 5*4G(11/2)$
			16070.5	16026.6	$12*2H1(11/2) + 78*2H2(11/2) + 5*4G(11/2)$
			16117.7	16069.9	$12*2H1(11/2) + 79*2H2(11/2) + 5*4G(11/2)$
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2}$	17065	-0.075	17074.0	17073.7	$78*4G(5/2) + 10*4G(7/2)$
	17116	-0.52	17130.3	17120.9	$61*4G(5/2) + 18*4G(7/2) + 9*2G1(7/2) + 6*2G2(7/2)$
	17197	-0.23	17332.9	17227.0	$71*4G(5/2) + 11*4G(7/2) + 7*2G1(7/2) + 5*2G2(7/2)$
	17249	-0.19	17395.3	17343.3	$34*4G(7/2) + 27*2G1(7/2) + 20*2G2(7/2) + 10*4G(5/2)$
	17316	-0.12	17417.4	17375.6	$35*4G(7/2) + 28*2G1(7/2) + 21*2G2(7/2) + 7*4G(5/2)$
	17369	-0.075	17441.3	17385.2	$28*4G(7/2) + 27*2G1(7/2) + 20*2G2(7/2) + 17*4G(5/2)$
	17422	-0.079	17507.7	17456.9	$44*4G(5/2) + 18*2G1(7/2) + 17*4G(7/2) + 13*2G2(7/2)$
	17483	-0.054			
	18940	-0.034	18988.5	18972.1	$52*4G(7/2) + 21*2G1(7/2) + 13*2G2(7/2) + 5*2K(13/2)$
	${}^4G_{7/2}$	19003	-0.095	19057.4	19037.5
19084		-0.07	19125.9	19116.3	$51*4G(7/2) + 17*2G1(7/2) + 10*2G2(7/2) + 9*4G(9/2)$
19121		0.016	19230.2	19151.1	$55*4G(7/2) + 21*2G1(7/2) + 12*2G2(7/2) + 5*2K(13/2)$
19194		-0.022			
19484		0.012	19454.9	19438.6	$67*2K(13/2) + 19*4G(9/2)$
${}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$	19532	-0.0097	19519.8	19470.1	$48*4G(9/2) + 31*2K(13/2) + 5*2G1(9/2)$
	19589	0.032	19532.9	19478.3	$58*4G(9/2) + 17*2K(13/2) + 7*2G1(9/2) + 6*2G2(9/2)$
	19620	0.032	19557.7	19536.1	$53*4G(9/2) + 25*2K(13/2) + 5*2G2(9/2) + 5*2G1(9/2)$
	19734	0.03	19580.6	19548.0	$52*4G(9/2) + 26*2K(13/2)$

	19783	0.029	19607.6	19557.8	48*4G(9/2) + 31*2K(13/2)
	19861	0.026	19671.7	19591.6	73*2K(13/2) + 16*4G(9/2)
	19980	0.015			22*4G(9/2) + 56*2K(13/2) +
			19681.1	19654.8	5*4G(7/2)
					11*4G(9/2) + 69*2K(13/2) +
			19756.6	19687.2	6*4G(7/2)
			19848.2	19783.0	83*2K(13/2) + 7*4G(9/2)
			19888.7	19823.2	86*2K(13/2) + 7*4G(9/2)
			19943.3	19874.2	90*2K(13/2) + 5*4G(9/2)
	21020	-0.01			15*4G(9/2) + 8*4G(11/2) +
			21021.5	21003.4	31*2G1(9/2) + 6*4F(9/2)
${}^2G_{9/2+}$	21075	0.0081			15*4G(9/2) + 8*4G(11/2) +
			21046.7	21025.1	29*2G1(9/2) + 5*4F(9/2)
${}^2P_{3/2}$					16*4G(9/2) + 11*4G(11/2) +
			21055.6	21062.9	26*2G1(9/2) + 5*4F(9/2)
					15*4G(9/2) + 8*2D1(3/2) +
			21087.4	21080.8	5*2P(3/2) + 5*4F(9/2)
	21198	-0.011			21*4G(9/2) + 31*2G1(9/2) +
			21202.2	21128.4	19*2G2(9/2) + 6*4F(9/2)
					27*2D1(3/2) + 25*2P(3/2) +
			21245.8	21201.4	18*2K(15/2) + 7*2G1(9/2)
					26*2D1(3/2) + 23*2P(3/2) +
			21258.1	21215.8	10*2G1(9/2) + 6*2G2(9/2)
	21345	-0.0022	21380.6	21341.0	68*4G(11/2) + 15*2K(15/2)
${}^2K_{15/2+}$			21439.6	21430.7	68*4G(11/2) + 15*2K(15/2)
${}^4G_{11/2}$			21537.6	21485.9	64*2K(15/2) + 15*4G(11/2)
			21581.5	21536.0	72*4G(11/2) + 17*2K(15/2)
			21620.2	21563.1	73*4G(11/2) + 16*2K(15/2)
	21657	-0.0094	21648.8	21604.0	62*2K(15/2) + 19*4G(11/2)
			21712.9	21655.0	50*4G(11/2) + 34*2K(15/2)
	21882	0.0048	21750.7	21674.2	48*2K(15/2) + 35*4G(11/2)
			21772.8	21712.2	44*2K(15/2) + 38*4G(11/2)
			21802.0	21734.0	69*2K(15/2) + 12*4G(11/2)
			21832.6	21760.4	71*2K(15/2) + 12*4G(11/2)
			21868.0	21799.9	75*2K(15/2) + 10*4G(11/2)
			21907.1	21841.0	68*2K(15/2) + 12*4G(11/2)
			21964.2	21873.7	68*2K(15/2) + 17*4G(11/2)

Anhang

$^2P_{1/2}$	23283	-0.0069	23330.8	23285.5	91*2P(1/2) + 7*4D(1/2)	
	23406	-0.0093				
$^2D_{5/2}$	24390	-0.0021	23849.8	23816.2	96*2D1(5/2)	
	24691	0.0010	23911.7	23871.3	95*2D1(5/2)	
	24876	0.0023	23985.8	23910.4	96*2D1(5/2)	
$^2D_{3/2+}$			26232.5	26193.0	51*2P(3/2) + 40*2D1(3/2)	
$^2P_{3/2}$			26273.8	26229.3	51*2P(3/2) + 39*2D1(3/2)	
$^4D_{5/2} +$	27777	0.016	27996.5	28005.7	47*4D(3/2) + 33*4D(5/2) + 7*2D2(3/2) + 7*2D2(5/2)	
	27924	0.038		28090.4	28046.7	74*4D(3/2) + 12*2D2(3/2) + 6*4D(5/2)
$^4D_{3/2}$	28026	0.064	28220.9	28143.9	51*4D(5/2) + 27*4D(3/2) + 11*2D2(5/2)	
	28152	0.037		28296.4	28240.4	70*4D(5/2) + 15*2D2(5/2) + 7*4D(3/2)
	28288	0.022		28411.0	28361.3	73*4D(5/2) + 17*2D2(5/2)
	28384	0.032				
$^4D_{1/2}$	28620	-0.028	28662.2	28603.5	86*4D(1/2) + 6*2P(1/2)	
	28810	-0.031				
$^2I_{11/2}$	28943	0.0017	29209.3	29196.0	78*2I(11/2) + 14*2H1(11/2)	
	29061	-0.0026	29273.0	29236.8	79*2I(11/2) + 14*2H1(11/2)	
	29154	0.0014	29336.1	29329.4	79*2I(11/2) + 14*2H1(11/2)	
			29424.3	29406.7	78*2I(11/2) + 14*2H1(11/2)	
			29493.8	29496.4	77*2I(11/2) + 14*2H1(11/2)	
			29692.6	29531.8	77*2I(11/2) + 14*2H1(11/2)	

Tabelle 18: Experimentelle Energien und Höhe der Übergänge im MCD von $[Dy_2(Bpmb)(OAc)_4]PF_6$ (siehe Abbildung 21), zusammen mit den berechneten Energien und Hauptkomponenten der Wellenfunktion.

	Experiment		Berechnet		
	Energie [cm ⁻¹]	Intensität	Dy1 [cm ⁻¹]	Dy2 [cm ⁻¹]	Wellenfunktion [%] (für Dy1)
$^6H_{15/2}$			0.0	0.0	93*6H(15/2)
			38.8	43.7	93*6H(15/2)
			105.1	81.4	93*6H(15/2)
			148.9	135.2	93*6H(15/2)
			265.2	213.8	93*6H(15/2)

			325.2	309.5	93*6H(15/2)
			416.8	362.3	93*6H(15/2)
			498.2	431.9	93*6H(15/2)
${}^6\text{H}_{15/2}$			3551.5	3562.8	95*6H(13/2)
			3607.8	3581.9	95*6H(13/2)
			3639.8	3617.3	95*6H(13/2)
			3719.0	3689.1	95*6H(13/2)
			3754.5	3718.8	95*6H(13/2)
			3795.2	3748.9	95*6H(13/2)
			3820.9	3771.5	95*6H(13/2)
${}^6\text{H}_{11/2}$			5909.6	5890.0	93*6H(11/2)
			5948.8	5928.7	90*6H(11/2)
			5974.2	5959.0	91*6H(11/2)
			6000.3	5979.8	85*6H(11/2) + 7*6F(11/2)
			6035.7	6038.0	87*6H(11/2) + 5*6F(11/2)
			6143.8	6059.9	89*6H(11/2)
${}^6\text{H}_{9/2} + {}^6\text{F}_{11/2}$			7603.6	7591.6	57*6H(9/2) + 34*6F(11/2)
			7641.1	7637.1	64*6H(9/2) + 27*6F(11/2)
			7689.1	7695.5	54*6H(9/2) + 36*6F(11/2)
			7763.3	7751.6	45*6F(11/2) + 45*6H(9/2)
			7819.4	7788.5	79*6F(11/2) + 14*6H(9/2)
			7840.7	7833.8	73*6F(11/2) + 18*6H(9/2)
			7920.4	7864.6	51*6F(11/2) + 39*6H(9/2)
			8012.1	7953.7	54*6H(9/2) + 36*6F(11/2)
			8062.0	7989.9	58*6F(11/2) + 30*6H(9/2)
			8173.2	8103.4	45*6F(11/2) + 42*6H(9/2)
		8207.8	8172.2	53*6F(11/2) + 33*6H(9/2) + 6*6H(11/2)	
${}^6\text{H}_{7/2} + {}^6\text{F}_{9/2}$	8980.7	0.051	8937.3	8928.3	56*6F(9/2) + 31*6H(7/2)
	9033.4	0.14	9043.8	9029.3	45*6F(9/2) + 43*6H(7/2)
	9074.4	0.22	9103.8	9075.9	44*6F(9/2) + 43*6H(7/2)
			9168.1	9165.8	70*6F(9/2) + 14*6H(7/2) + 5*4F3(9/2)
	9132.4	0.19	9193.9	9182.4	59*6F(9/2) + 26*6H(7/2)
	9250.7	0.096	9309.5	9231.5	55*6F(9/2) + 32*6H(7/2)
	9416.2	0.036	9347.2	9308.9	43*6F(9/2) + 42*6H(7/2)
			9515.5	9448.7	55*6H(7/2) + 30*6F(9/2)

Anhang

			9593.3	9543.6	66*6H(7/2) + 21*6F(9/2)
${}^6\text{H}_{5/2}$			10218.6	10230.8	85*6H(5/2)
			10336.6	10293.7	77*6H(5/2) + 11*6F(7/2)
			10496.6	10422.2	81*6H(5/2)
${}^6\text{F}_{7/2}$	10962	-0.0059	11091.0	11048.8	89*6F(7/2)
	10995	0.15	11121.8	11108.4	88*6F(7/2)
	11041	0.32	11224.1	11186.6	87*6F(7/2)
	11114	-0.01	11306.3	11221.9	79*6F(7/2) + 10*6H(5/2)
	11152	0.049			
${}^6\text{F}_{5/2}$	12400	0.55	12509.4	12478.5	91*6F(5/2)
	12423	0.55	12560.8	12516.2	91*6F(5/2)
			12598.5	12555.8	90*6F(5/2)
${}^6\text{F}_{3/2}$	13202	0.34	13340.4	13298.2	89*6F(3/2)
	13237	0.25	13348.7	13310.2	89*6F(3/2)
${}^6\text{F}_{1/2}$			13890.1	13851.8	90*6F(1/2)
${}^4\text{F}_{9/2}$	20976	0.038			9*4F1(9/2) + 43*4F3(9/2) +
			20996.3	21007.9	8*6F(9/2) + 8*4F4(9/2)
	21016	0.051			9*4F1(9/2) + 43*4F3(9/2) +
			21065.7	21039.5	8*6F(9/2) + 8*4F4(9/2)
	21104	0.11			9*4F1(9/2) + 43*4F3(9/2) +
			21118.0	21108.9	8*6F(9/2) + 8*4F4(9/2)
	21198	0.092			9*4F1(9/2) + 43*4F3(9/2) +
			21266.3	21216.5	8*6F(9/2) + 8*4F4(9/2)
	0.052			9*4F1(9/2) + 41*4F3(9/2) +	
		21422.9	21408.7	8*4F4(9/2) + 7*6F(9/2)	
${}^4\text{I}_{15/2} +$ ${}^4\text{K}_{15/2}$			21891.3	21924.2	42*4I3(15/2) + 11*4K1(15/2) +
					9*4I1(15/2)
			21981.0	21984.5	41*4I3(15/2) + 11*4K1(15/2) +
					8*4I1(15/2)
	21982	-0.0077			38*4I3(15/2) + 10*4K1(15/2) +
			22077.0	22031.4	8*4I1(15/2)
	22094	-0.012			43*4I3(15/2) + 11*4K1(15/2) +
			22167.9	22133.1	9*4I1(15/2)
${}^4\text{K}_{15/2}$	22206	0.023			43*4I3(15/2) + 11*4K1(15/2) +
			22216.0	22212.5	9*4I1(15/2)
	22326	0.035			42*4I3(15/2) + 12*4K1(15/2) +
			22289.3	22281.8	9*4I1(15/2)

			22389.2	22326.1	43*4I3(15/2) + 11*4K1(15/2) + 9*4I1(15/2)
			22447.4	22391.7	44*4I3(15/2) + 11*4K1(15/2) + 9*4I1(15/2)
⁴ G _{11/2}	23397	-0.016	23379.5	23368.0	43*4G4(11/2) + 24*4G1(11/2) 10*4G2(11/2)
			23456.6	23442.2	41*4G4(11/2) + 23*4G1(11/2) 10*4G2(11/2)
			23487.3	23466.6	42*4G4(11/2) + 23*4G1(11/2) 11*4G2(11/2)
			23509.2	23491.6	42*4G4(11/2) + 23*4G1(11/2) 11*4G2(11/2)
	23513	-0.0081	23536.0	23529.7	42*4G4(11/2) + 23*4G1(11/2) 11*4G2(11/2)
			23652.6	23575.1	43*4G4(11/2) + 24*4G1(11/2) 11*4G2(11/2)
			24893.6	24894.4	89*4M(21/2) + 5*2N(21/2)
			24933.6	24899.8	89*4M(21/2) + 5*2N(21/2)
⁴ M _{21/2}	25012	0.039	24952.2	24947.1	88*4M(21/2) + 5*2N(21/2)
			25004.1	24995.0	87*4M(21/2) + 5*2N(21/2)
			25034.7	25071.6	88*4M(21/2) + 6*2N(21/2)
			25122.4	25151.1	84*4M(21/2) + 5*2N(21/2)
			25227.0	25196.7	81*4M(21/2) + 5*2N(21/2)
			25289.4	25237.8	79*4M(21/2) + 5*2N(21/2)
			25330.6	25264.3	75*4M(21/2) + 5*4I3(13/2) + 5*2N(21/2)
			25338.5	25285.9	81*4M(21/2) + 5*2N(21/2)
			25372.1	25339.5	81*4M(21/2) + 5*2N(21/2)
			⁴ L _{17/2}	25693	-0.15
25592.7	25599.8	34*4I3(13/2) + 8*4F3(7/2) 10*4K1(13/2) + 6*4I1(13/2)			
25639.5	25638.5	33*4I3(13/2) + 7*4F3(7/2) 10*4K1(13/2) + 6*4I1(13/2)			
25709.1	25670.6	16*4F3(7/2) + 16*4I3(13/2)			
		7*4K1(17/2) + 5*4L(17/2)			
⁴ K _{17/2} +	25766	-0.11			

Anhang

${}^4I_{13/2} +$	25873	-0.1			25*4K1(17/2) + 18*4L(17/2)
			25750.6	25711.5	17*4M(17/2) + 6*4M(21/2)
${}^4K_{13/2} +$	26001	-0.036			26*4K1(17/2) + 19*4L(17/2)
			25762.1	25729.6	17*4M(17/2) + 6*4M(21/2)
${}^4F_{7/2}$	26137	0.027			10*4I3(13/2) + 18*4K1(17/2)
			25787.0	25749.7	13*4L(17/2) + 9*4F3(7/2)
	26219	0.026			10*4I3(13/2) + 18*4K1(17/2)
			25803.8	25767.0	12*4L(17/2) + 9*4F3(7/2)
					20*4I3(13/2) + 14*4K1(17/2)
			25817.5	25778.0	6*4K1(13/2) + 6*4F3(7/2)
					22*4I3(13/2) + 11*4F3(7/2)
			25842.8	25821.5	7*4K1(17/2) + 6*4K1(13/2)
					25*4K1(17/2) + 15*4L(17/2)
			25871.8	25845.4	13*4M(17/2) + 11*4I3(13/2)
					14*4I3(13/2) + 19*4K1(17/2)
			25892.1	25858.7	11*4L(17/2) + 6*4F3(7/2)
					9*4I3(13/2) + 25*4K1(17/2)
			25901.5	25882.8	14*4L(17/2) + 5*4F3(7/2)
					27*4K1(17/2) + 15*4L(17/2)
			25919.8	25891.4	11*4M(17/2) + 7*4I3(13/2)
					21*4K1(17/2) + 16*4I3(13/2)
			25930.0	25895.0	11*4L(17/2) + 9*4M(17/2)
					14*4I3(13/2) + 16*4K1(17/2)
			25947.9	25908.0	10*4L(17/2) + 8*4F3(7/2)
					14*4I3(13/2) + 19*4K1(17/2)
			25961.8	25921.0	11*4L(17/2) + 7*4F3(7/2)
					25*4K1(17/2) + 15*4L(17/2)
			25987.7	25946.4	11*4M(17/2) + 10*4I3(13/2)
					30*4I3(13/2) + 9*4K1(13/2)
			26026.3	25978.5	13*4K1(17/2) + 5*4I1(13/2)
					31*4I3(13/2) + 9*4K1(13/2)
			26056.7	26006.5	5*4I1(13/2) + 5*4K1(17/2)
			26100.7	26104.2	54*4M(19/2) + 32*4L(19/2)
${}^4M_{19/2} +$			26134.4	26112.8	50*4M(19/2) + 29*4L(19/2)
${}^4L_{19/2}$					27*4L(19/2) + 47*4M(19/2) +
			26174.7	26148.2	8*4I3(13/2)

			26248.3	26189.3	28*4L(19/2) + 47*4M(19/2) + 5*4I3(13/2)
			26326.4	26295.9	55*4M(19/2) + 33*4L(19/2)
			26398.8	26366.0	55*4M(19/2) + 34*4L(19/2)
			26475.9	26461.5	55*4M(19/2) + 31*4L(19/2)
			26606.3	26530.6	55*4M(19/2) + 35*4L(19/2)
			26624.8	26548.7	56*4M(19/2) + 34*4L(19/2)
			26639.8	26577.5	55*4M(19/2) + 35*4L(19/2)
${}^6P_{5/2} +$ ${}^4P_{3/2}$	27360	1	27390.8	27385.2	21*4P2(3/2) + 19*6P(3/2) + 8*4D2(3/2) + 7*4P1(3/2)
	27427	0.82	27445.6	27428.9	59*6P(5/2) + 22*4P2(5/2)
			27486.9	27443.7	33*6P(5/2) + 13*4P2(5/2) + 10*4P2(3/2) + 10*6P(3/2)
			27506.6	27477.7	29*6P(5/2) + 12*4P2(3/2) + 11*6P(3/2) + 11*4P2(5/2)
			27574.7	27520.2	61*6P(5/2) + 24*4P2(5/2)
${}^4I_{11/2}$			27852.1	27851.3	59*4I3(11/2) + 10*4K1(11/2) + 9*4I1(11/2)
			27902.2	27889.9	59*4I3(11/2) + 11*4K1(11/2) + 9*4I1(11/2)
			27953.2	27931.2	59*4I3(11/2) + 11*4K1(11/2) + 8*4I1(11/2)
			28028.9	28001.3	61*4I3(11/2) + 10*4K1(11/2) + 9*4I1(11/2)
			28054.1	28040.1	62*4I3(11/2) + 10*4K1(11/2) + 9*4I1(11/2)
					62*4I3(11/2) + 10*4K1(11/2) + 9*4I1(11/2)
			28120.4	28077.5	9*4I1(11/2)
${}^6P_{7/2} +$ ${}^4M_{15/2}$	28433	-0.91	28371.1	28360.0	48*4M(15/2) + 14*4I3(15/2) + 11*4L(15/2)
			28449.5	28413.2	40*4M(15/2) + 12*4I3(15/2) + 12*6P(7/2) + 9*4L(15/2)
			28462.3	28446.6	64*6P(7/2) + 6*4M(15/2) + 5*4F3(7/2)
			28488.8	28457.0	13*4I3(15/2) + 10*4L(15/2) + 45*4M(15/2) + 5*6P(7/2)
			28519.6	28491.4	60*6P(7/2) + 8*4M(15/2)

Anhang

					$12 \cdot 4I_3(15/2) + 40 \cdot 4M(15/2) +$
		28541.5	28519.1		$11 \cdot 6P(7/2) + 9 \cdot 4L(15/2)$
		28571.3	28527.5		$62 \cdot 6P(7/2) + 7 \cdot 4M(15/2)$
		28592.3	28550.8		$52 \cdot 6P(7/2) + 14 \cdot 4M(15/2)$
					$33 \cdot 4M(15/2) + 22 \cdot 6P(7/2) +$
		28619.1	28624.2		$10 \cdot 4I_3(15/2) + 8 \cdot 4L(15/2)$
					$45 \cdot 4M(15/2) + 14 \cdot 4I_3(15/2) +$
		28771.8	28731.9		$13 \cdot 4L(15/2)$
					$45 \cdot 4M(15/2) + 14 \cdot 4I_3(15/2) +$
		28851.4	28771.7		$13 \cdot 4L(15/2)$
					$45 \cdot 4M(15/2) + 14 \cdot 4I_3(15/2) +$
		28893.5	28844.2		$13 \cdot 4L(15/2)$

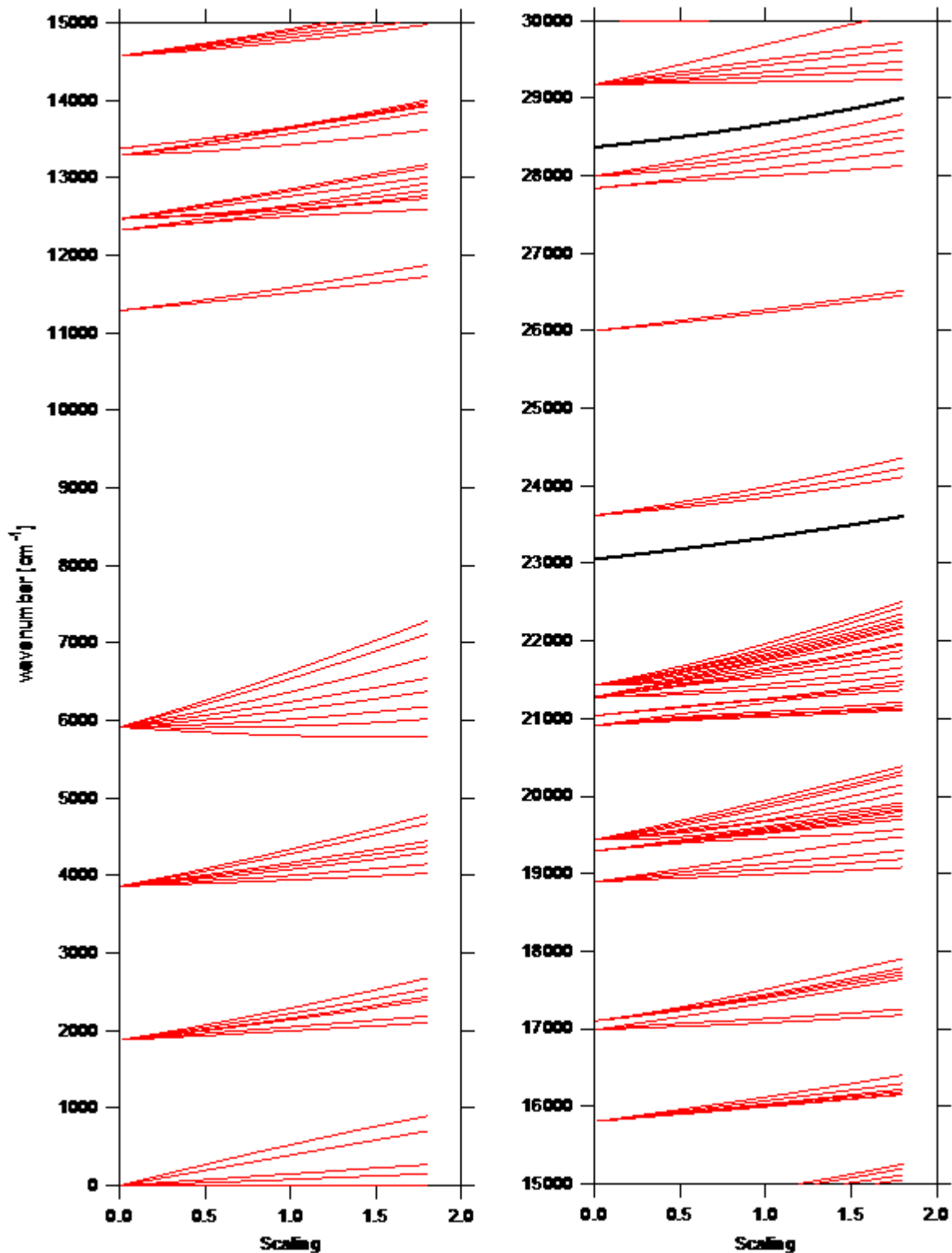
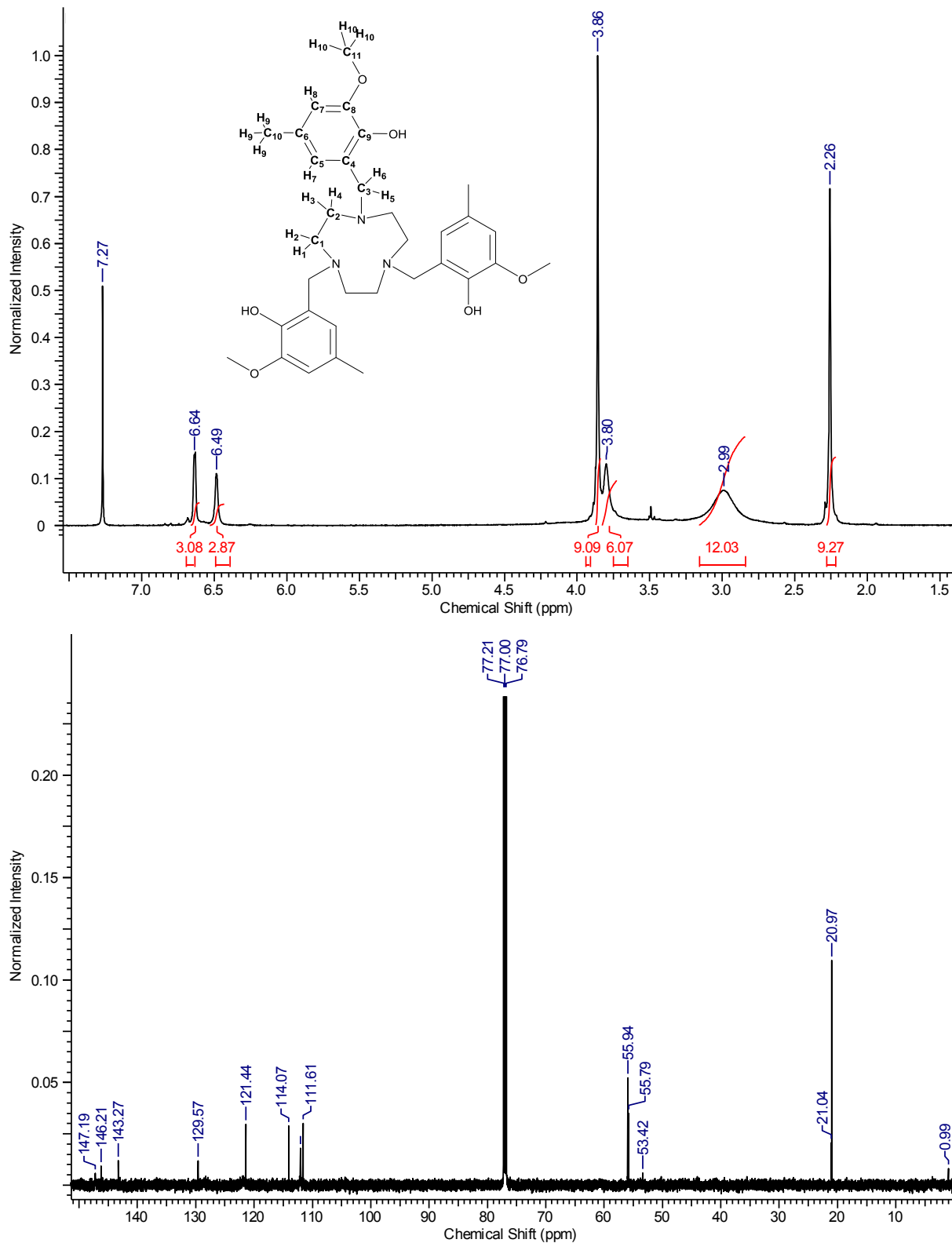


Abbildung 88: Die berechneten Energien des Nd1 Zentrums in $[\text{Nd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ als Funktion der Ligandenfeldstärke (Die e_σ und e_π Nd1 Parameter mit dem gezeigten Skalierungsfaktor multipliziert).

8.4. Anhang D: NMR-Spektren

8.4.1. 6,6',6''-((1,4,7-Triazacyclonan-1,4,7-triyl)tris(methylen))
tris(2-methoxy-4-methylphenol) (H_3L^{tacn})Abbildung 89: 1H -NMR-Spektrum (oben) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) von H_3L^{tacn} .

8.4.2. 6,6',6'',6'''((1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-1,4,7,10tetrayl)-tetrakis(methylene))tetrakis(2-methoxy-4-methylphenol) (H₄L^{cyclen})

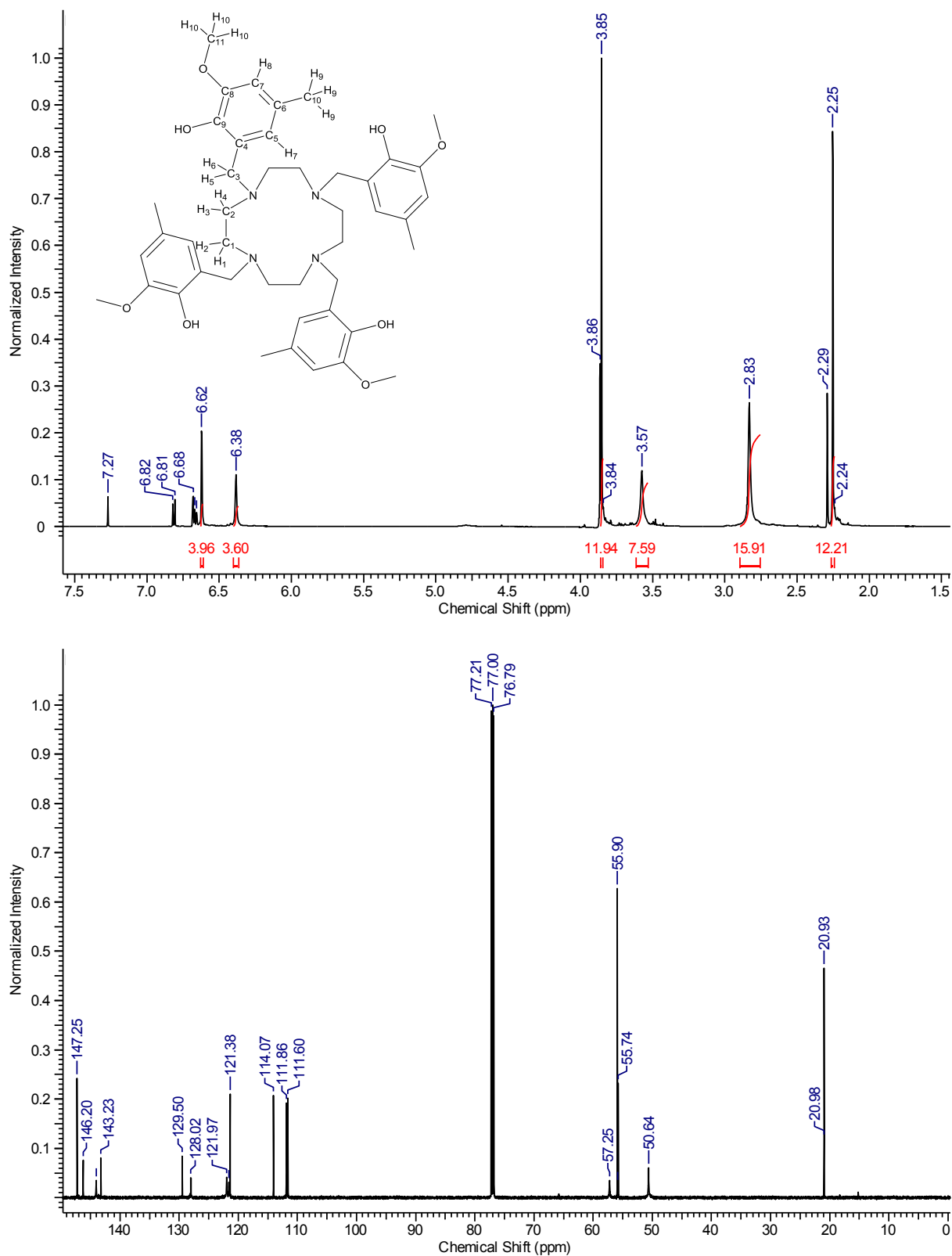


Abbildung 90: ¹H-NMR-Spektrum (oben) und ¹³C-NMR-Spektrum (unten) von H₃L^{cyclen}.

8.5. Anhang E: Magnetische Messungen

8.5.1. Homodinukleare 4f-Verbindungen Ln(III)₂

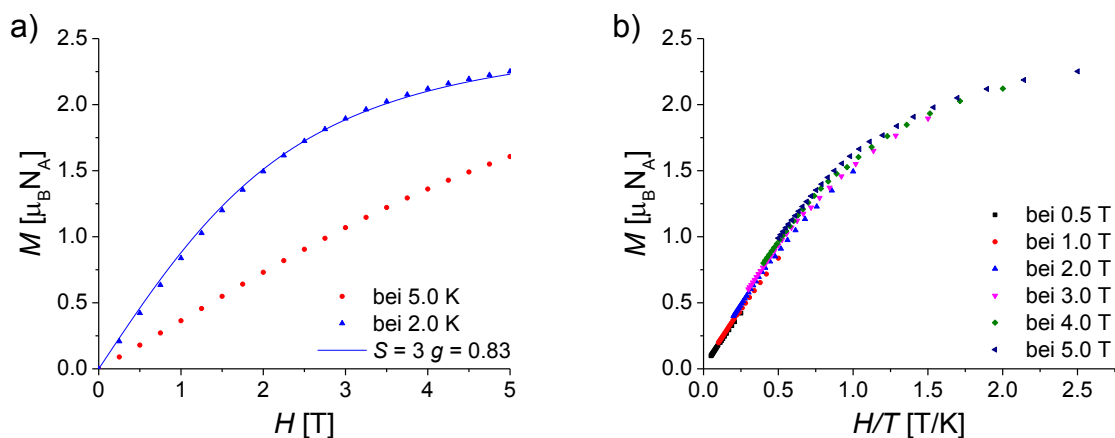


Abbildung 91: Auftragung von a) M gegen H und b) M gegen der reduzierten Magnetisierung für Nd₂.

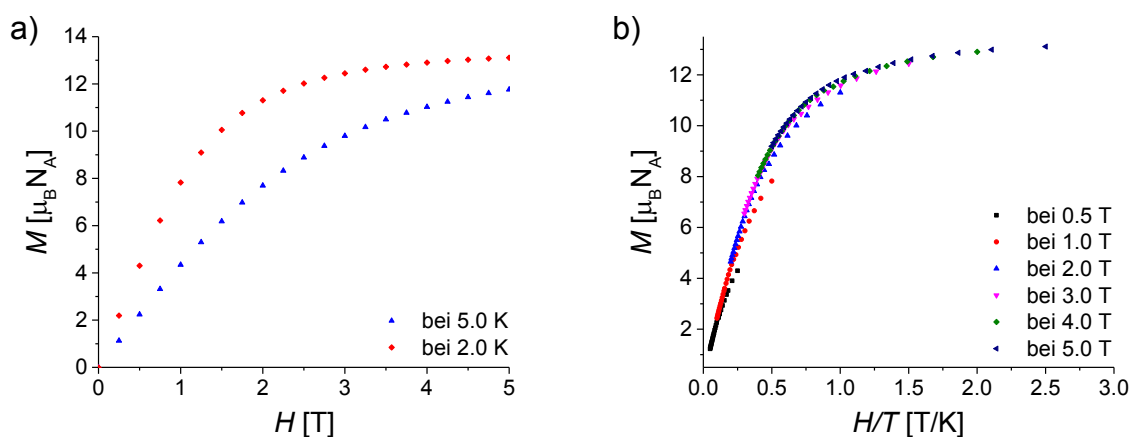


Abbildung 92: Auftragung von a) M gegen H und b) M gegen der reduzierten Magnetisierung für Gd₂.

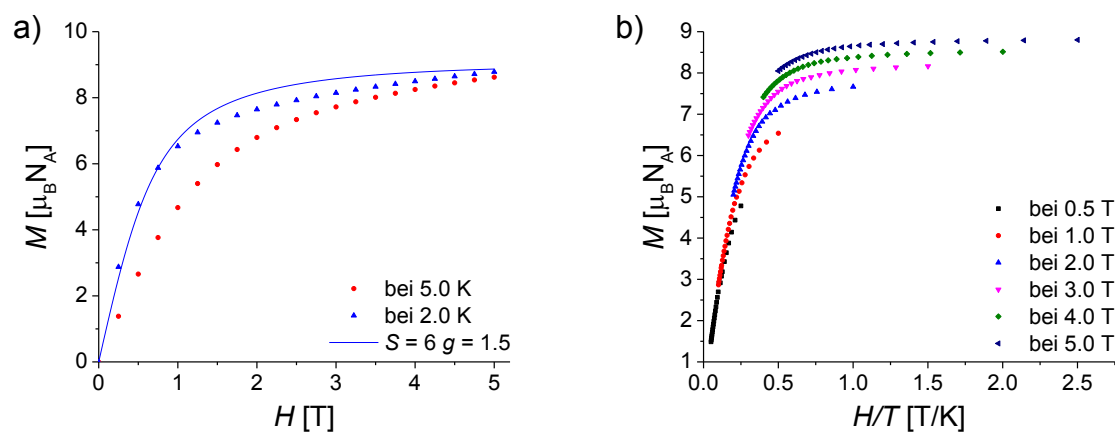


Abbildung 93: Auftragung von a) M gegen H und b) M gegen der reduzierten Magnetisierung für Tb₂.

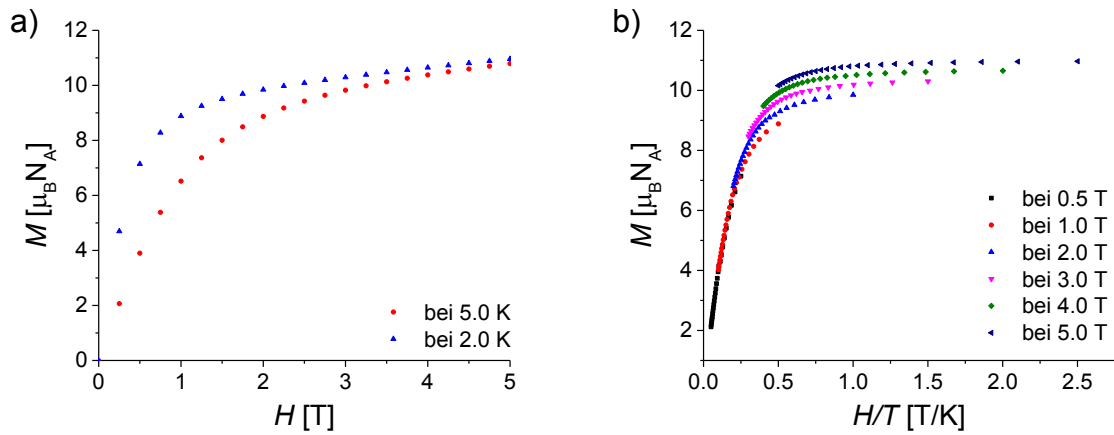


Abbildung 94: Auftragung von a) M gegen H und b) M gegen H/T und der reduzierten Magnetisierung für Dy_2 .

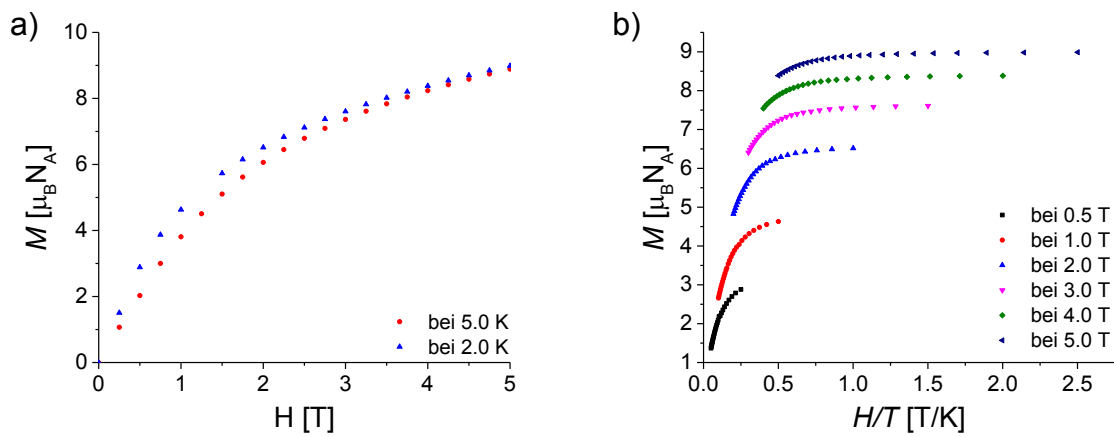


Abbildung 95: Auftragung von a) M gegen H und b) M gegen H/T und der reduzierten Magnetisierung für Ho_2 .

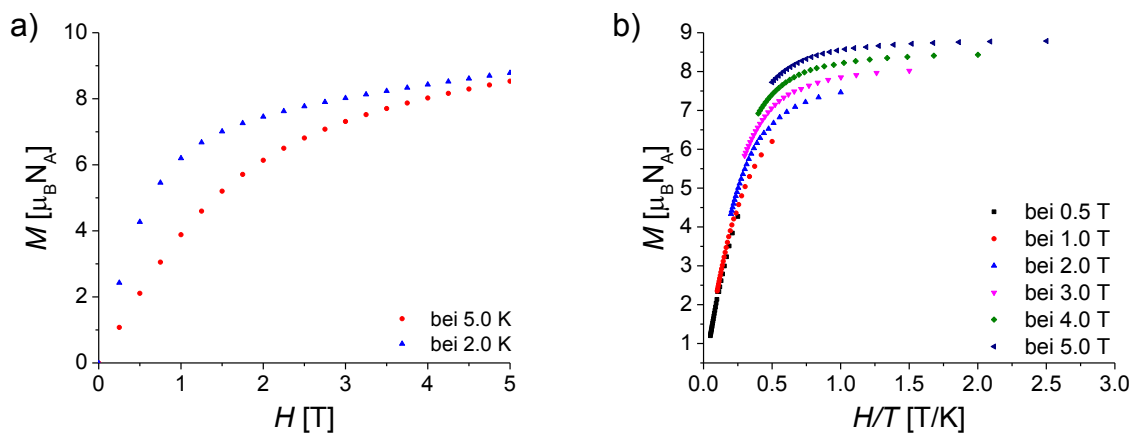


Abbildung 96: Auftragung von a) M gegen H und b) M gegen H/T und der reduzierten Magnetisierung für Er_2 .

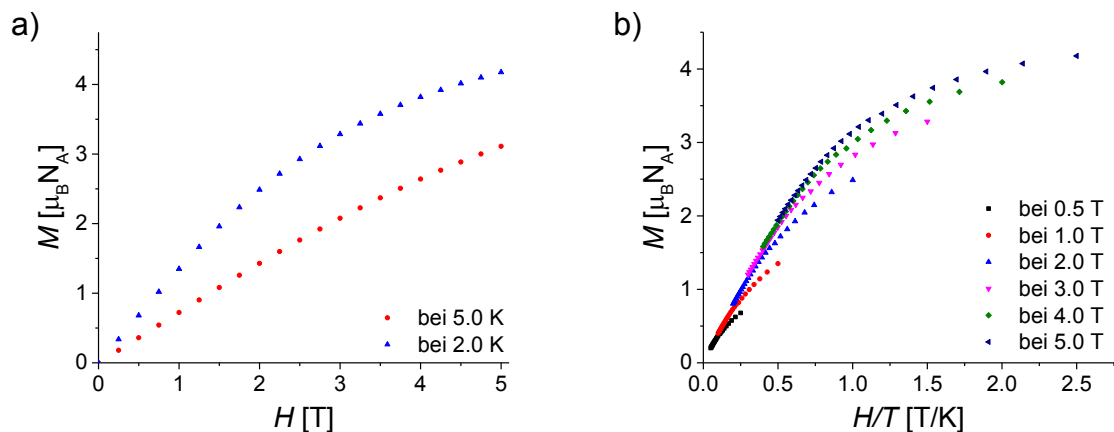
8.5.2. Heterotrinukleare 3d-4f-Verbindungen Ni(II)₂Ln(III)

Abbildung 97: Auftragung von a) M gegen H und b) und der reduzierten Magnetisierung für Ni(II)₂Ce(III).

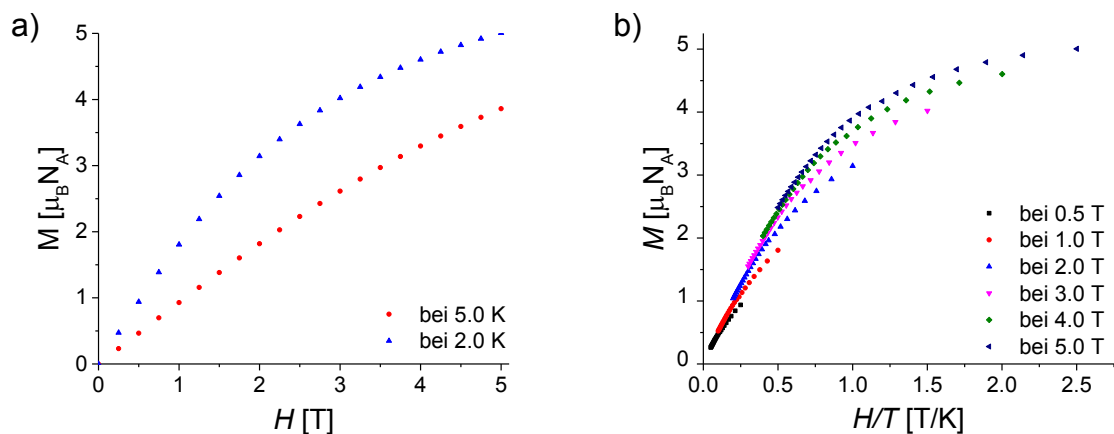


Abbildung 98: Auftragung von a) M gegen H und b) und der reduzierten Magnetisierung für Ni(II)₂Nd(III).

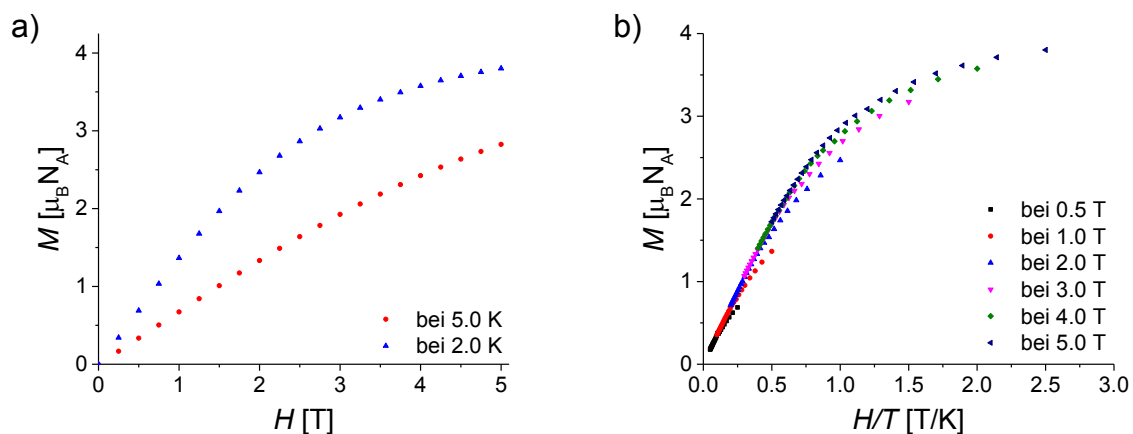


Abbildung 99: Auftragung von a) M gegen H und b) und der reduzierten Magnetisierung für Ni(II)₂Sm(III).

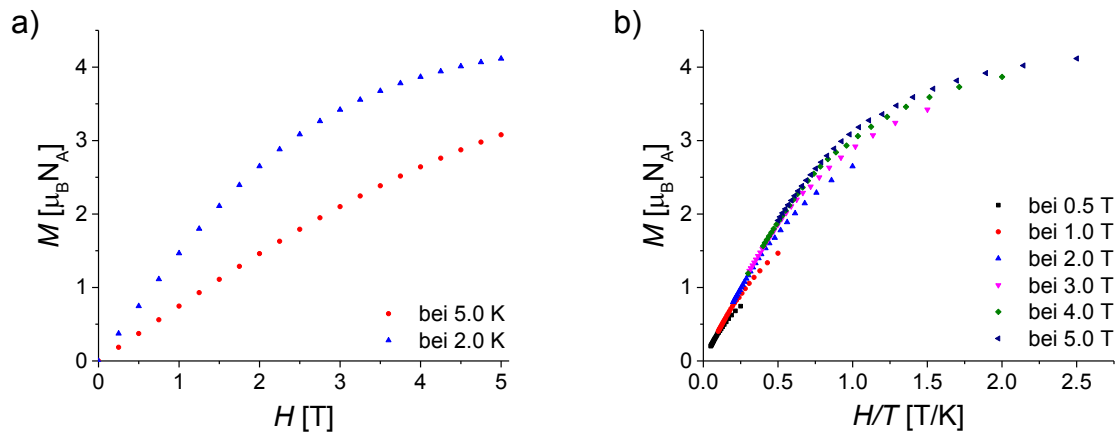


Abbildung 100: Auftragung von a) M gegen H und b) und der reduzierten Magnetisierung für $\text{Ni(II)}_2\text{Eu(III)}$.

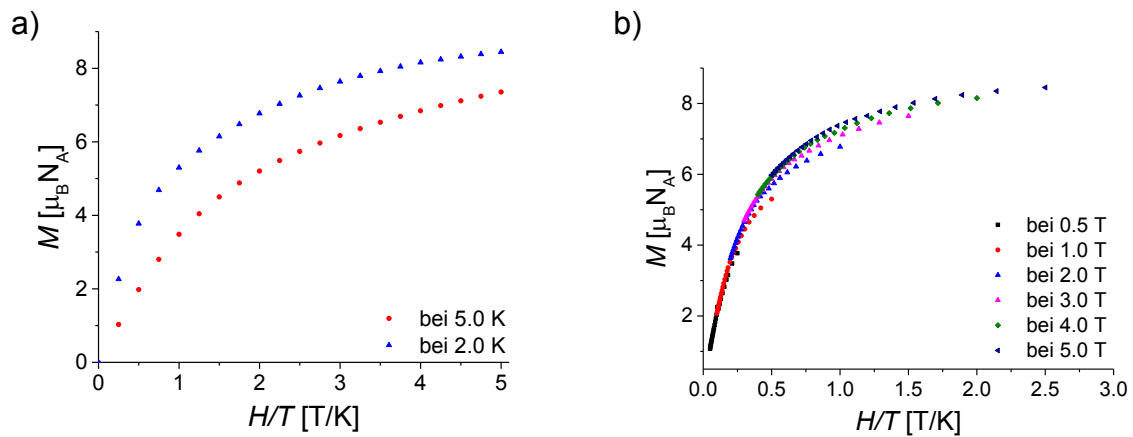


Abbildung 101: Auftragung von a) M gegen H und b) und der reduzierten Magnetisierung für $\text{Ni(II)}_2\text{Tb(III)}$.

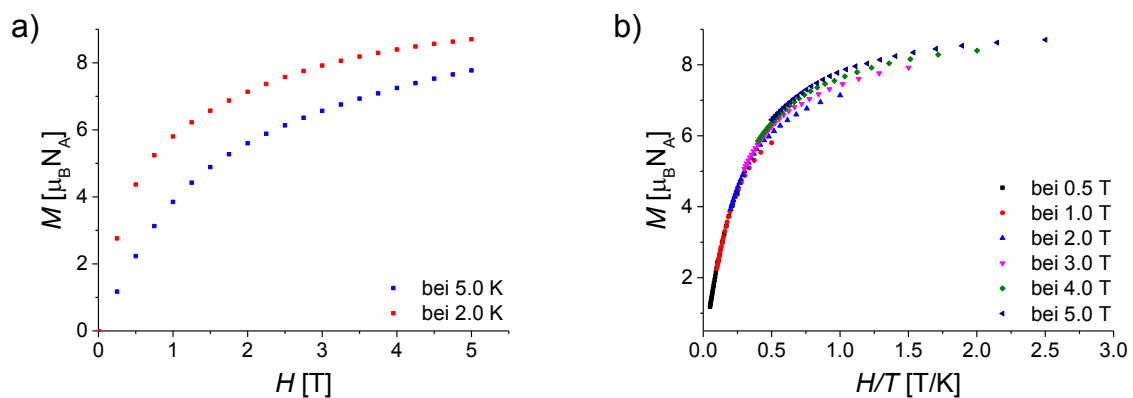


Abbildung 102: Auftragung von a) M gegen H und b) und der reduzierten Magnetisierung für $\text{Ni(II)}_2\text{Dy(III)}$.

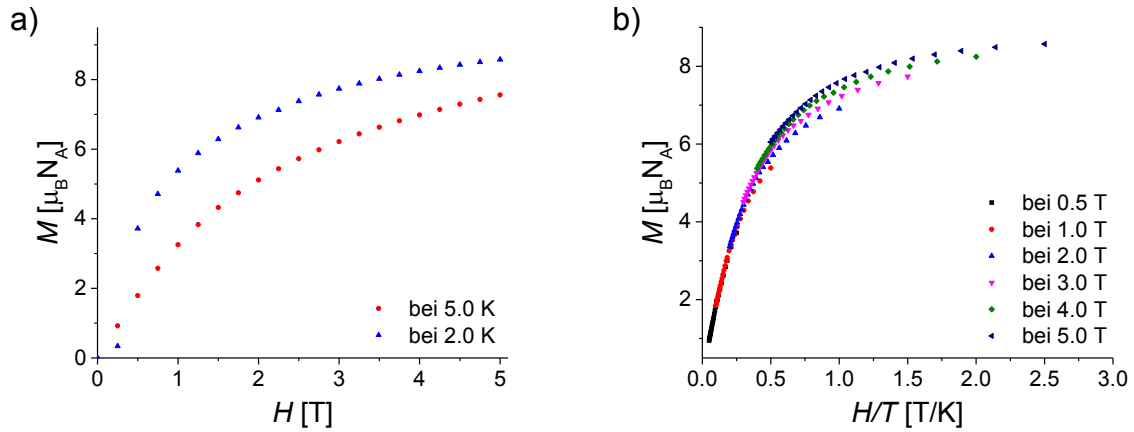


Abbildung 103: Auftragung von a) M gegen H und b) und der reduzierten Magnetisierung für $\text{Ni(II)}_2\text{Ho(III)}$.

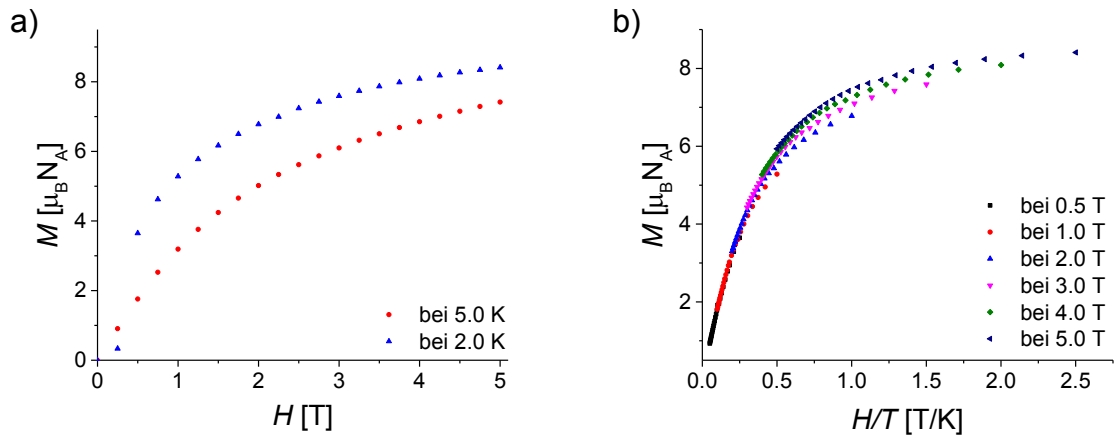


Abbildung 104: Auftragung von a) M gegen H und b) und der reduzierten Magnetisierung für $\text{Ni(II)}_2\text{Er(III)}$.

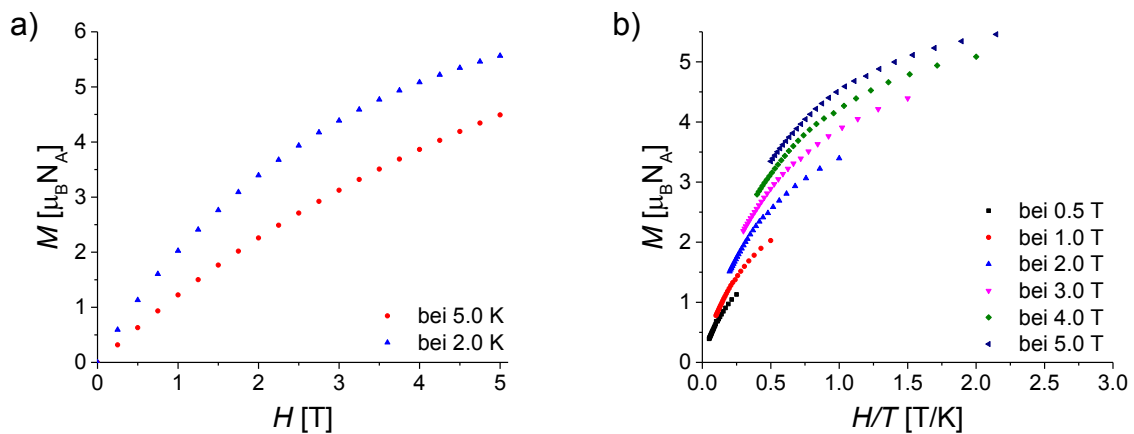


Abbildung 105: Auftragung von a) M gegen H und b) und der reduzierten Magnetisierung für $\text{Ni(II)}_2\text{Tm(III)}$.