

**Molekularer Magnetismus von mono- und
heteropolymetallischen Verbindungen basierend auf
Bispidinkomplexen**

INAUGURAL-DISSERTATION

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

2009

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Christoph Busche
aus Albaxen

INAUGURAL-DISSERTATION

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

2009

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Christoph Busche
aus Albaxen

Tag der mündlichen Prüfung: 16.10.2009

**Molekularer Magnetismus von mono- und
heteropolymetallischen Verbindungen basierend auf
Bispidinkomplexen**

Gutachter:

Prof. Dr. Peter Comba

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2005 bis August 2009 unter der Betreuung von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg angefertigt.

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

Heidelberg im August 2009

*Sagt nicht: „Ich habe die Wahrheit gefunden“, sondern
vielmehr: „Ich habe eine Wahrheit gefunden“*

Kahlil Gibran, Der Prophet

Für meine Familie

Danke...

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

- Prof. Dr. Peter Comba für das interessante Thema, seine fachliche und menschliche Betreuung, sowie die gewährte Freiheit in der Bearbeitung dieses Themas
- Prof. Dr. Mihail Atanasov für fachliche Unterstützung, viele Diskussionen und unerlässliche Hilfe
- Dr. Joris van Slageren und Fadi El Hallak für die freundliche Unterstützung und das geduldige Messen vieler uninteressanter Proben
- Stefan Helmle, Maik Jakob und Phillip Butzug für viel hitzige Diskussionen, Hilfsbereitschaft, Freundschaft, sowie das systematische Treiben in den Wahnsinn und stoische Ruhe im Ertragen eines ziemlich chaotischen Labornachbarn (Ätt Ätt)
- Dr. Marion Kerscher für ihre Geduld, Hilfsbereitschaft, neue Ideen und fliegende Laborgeräte
- Dr. Bodo Martin für seine Hilfsbereitschaft, lange Diskussionen während vieler Autofahrten, geduldige Hilfe in Sachen Computer und der gerne genutzten Mitfahrmöglichkeit
- Karin Stelzer und Marlies von Schönbeck-Schilli für geduldige Hilfe im bürokratischen Alltag / Wahnsinn und viele nette Gespräche
- Christina Haaf, Leidensgenossin, „O elendes ...“
- Sascha Hausberg für Diskussionen und die Rettung meines Computer vor zerstörerischen Wutanfällen
- Elena Grachova „my favourite ghost“
- Allen Mitstreitern im Gebäude INF 503, als da wären Nadine Brem, Nina Dovalil, Matthias Menzel, Sebastian Wiesner, Steffen Wunderlich, Amsaveni Muruganantham, Marta Zajaczkowski, Martin Maurer, Arkadius Waleska, Prabha Vadivelu, Julie Lefebvre, Tobias Adamczyk, Marc Herrmann, Kirill Monakhov, Annkathrin Seifert, Henning Rudolf und Thomas Zessin für die angenehme Atmosphäre und die freundliche Aufnahme
- Alle, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und die ich vergessen habe (Gedächtnis wie ein Sieb)

Inhaltsverzeichnis

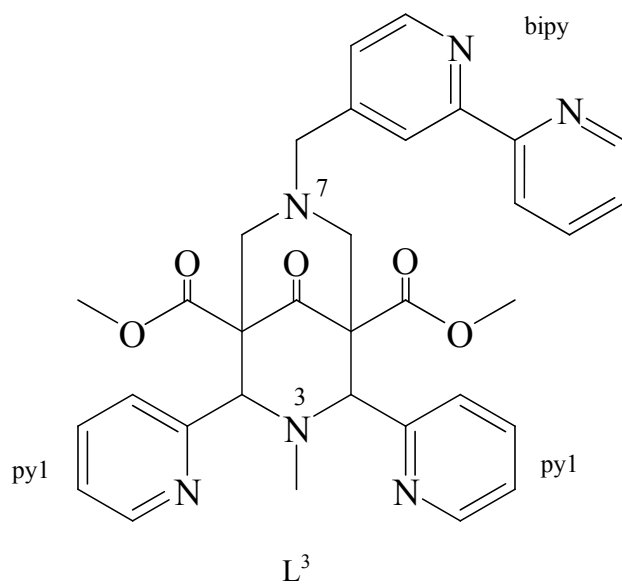
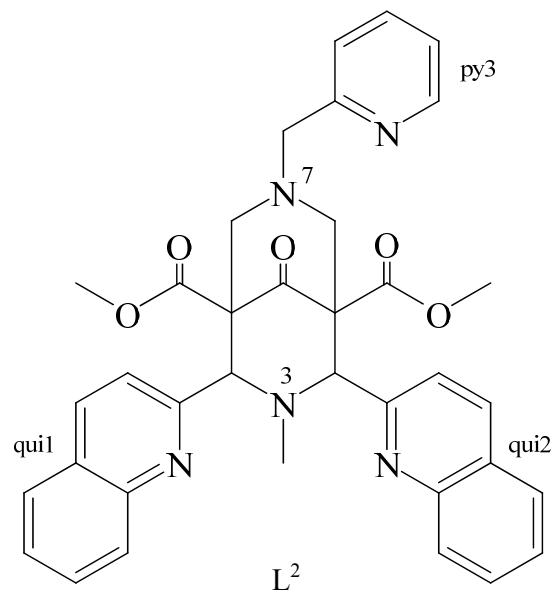
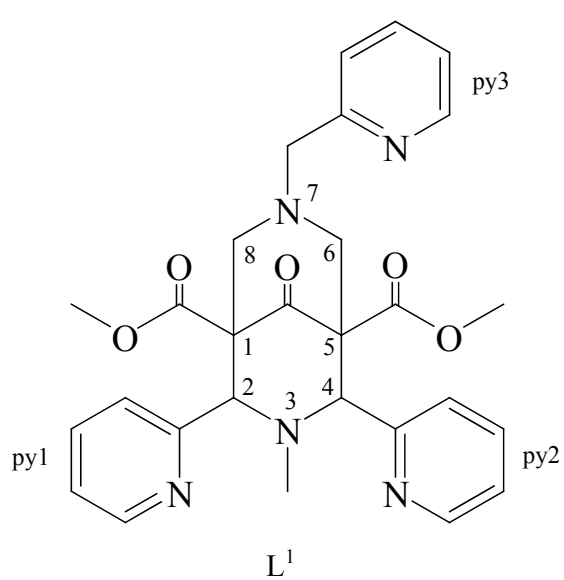
<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>VIII</i>
<i>Verzeichnis der Liganden</i>	<i>XI</i>
<i>Abstract</i>	<i>XII</i>
<i>Kurzfassung</i>	<i>XIII</i>
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theorie	3
2.1 Magnetische Kenngrößen	3
2.2 Die van-Vleck-Gleichung und das Curie-Gesetz	5
2.3 Der temperaturunabhängige Paramagnetismus	11
2.4 Die Sättigungsmagnetisierung und die Brillouin-Funktion	12
2.5 Magnetische Orbitale und J-Kopplungen	13
2.6 Die Nullfeldaufspaltung (ZFS)	18
2.7 Einzelmolekülmagnete	25
3. Dreikernige Komplexe	29
3.1 Allgemeine Synthese und strukturelle Eigenschaften der cis- und trans-heterotrinuklearen Komplexe cis/trans-$M^1[M^2L]_2$	29
3.2 Simulation magnetischer Daten	36
3.2.1 Modell 1	36
3.2.2 Modell 2	39
3.2.3 Modell 3	42
3.3 Magnetische Eigenschaften der trans-$M^1[M^2L]_2$-Komplexe	45
3.4 Magnetische Eigenschaften der cis-$M^1[M^2L]_2$-Komplexe	62
3.5 Einzelmolekülmagnet versus Geometrieverzerrung	71
4. Einkernige Bispidinkomplexe	74
4.1 Allgemeine Synthese und strukturelle Eigenschaften	74
4.2 Magnetische Eigenschaften der einkernigen Bispidinkomplexe	76

5. Fotoaktive Bispidine	83
5.1 Einleitung	83
5.2 Allgemeine Synthese und strukturelle Eigenschaften der $[M(L^3)Ru(bipy)_2]$-Komplexe	84
5.3 Fluoreszenz und ESR	88
6. Zusammenfassung und Ausblick	92
7. Experimenteller Teil	96
7.1 Materialien und Methoden	96
7.1.1 Chemikalien	96
7.1.2 Magnetische Messungen	97
7.1.3 Infrarot-Messungen	97
7.1.4 Röntgenstrukturanalyse	97
7.1.5 Elementaranalyse	98
7.1.6 1H -NMR-Spektroskopie	98
7.1.7 ICP-Emissionsspektroskopie	98
7.1.8 UV-Vis-Spektroskopie	98
7.1.9 ESR-Spektroskopie	98
7.1.10 Magnetische Resonanz-Spektroskopie in der Frequenzdomäne	99
7.2 Synthesen	100
7.2.1 Synthese von 3-Methyl-9-oxo-7-(2,2'-bipyridin-4-methyl)-2,4-di-(2-pyridyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-1,5-dicarboxylsäuredimethylester (L^3)	100
7.2.2 Darstellung der Nickel- und Mangankomplexe von L^1 / L^2	101
7.2.3 Darstellung der heterotrinnuklearen <i>trans</i> -Komplexe	102
7.2.4 Darstellung der heterotrinnuklearen <i>cis</i> -Komplexe	107
7.2.5 Darstellung der Komplexe von L^3	109
8. Literaturverzeichnis	112
9. Anhänge	116
9.1 Anhang A: Verwendete Abkürzungen	116
9.2 Anhang B: Magnetische Kenngrößen	120
9.3 Anhang C: Konstanten	121
9.4 Anhang D: Umrechnung von Energieeinheiten	121
9.5 Anhang E: Kristallographische Daten	122
9.5.1 <i>trans</i> -Cr[MnL ¹] ₂ ClO ₄	122

Inhaltsverzeichnis

9.5.2 <i>trans</i> -Fe[MnL ¹] ₂ Cl	123
9.5.3 <i>trans</i> -Fe[CuL ¹] ₂ ClO ₄	124
9.5.4 <i>cis</i> -Cu[CoL ²] ₂ ClO ₄	125
9.5.5 <i>cis</i> -Cu[FeL ²] ₂ ClO ₄	126
9.5.6 L ³	127

Verzeichnis der Liganden



Abstract

In this thesis, it is shown how Bispidine ligands can act as versatile building blocks in molecular magnets. The reaction of Hexacyanometallates with Bispidine complexes affords a whole range of different heterotrinnuclear products. The magnetic properties of these products were thoroughly analyzed both experimentally and theoretically. The magnetic data of two series of isomeric compounds are presented and analyzed. In the theoretical section, three different models were used to simulate the experimental data. The simplest model 1 is based on an isotropic exchange Hamiltonian. The more elaborate model 2 takes the splitting of the $^2T_{2g}$ ground state of Hexacyanoferrate(III) into account. The model 3 is used when the experimental data indicates a strong anisotropy and it was not possible to apply the elaborate model 2, due to missing x-ray structures. By application of the model 2 it could be shown that a small distortion from the perfect octahedral geometry of the Hexacyanoferrate(III) can reduce the anisotropy by more than one order of magnitude.

The second part of this thesis investigates possible single molecule magnets (SMM) based on mononuclear Bispidine complexes. The Bispidin moiety provides an axial distortion around the metal centre. This is assumption for zero field splitting and therefore SMM behaviour.

The last part of this thesis describes a new substituted Bispidine ligand, which could give the possibility of introducing photo reactivity to certain compounds via a bipyridine coordination site. Beside the bipyridine substituent the ligand L^3 features another coordination possibility through a substituted Bispidine. Investigations of the fluorescence behaviour and the magnetic properties via EPR spectroscopy show an energy transfer between the bipyridine coordinated Ruthenium and a copper ion complexated via the Bispidine part.

Kurzfassung

Diese Arbeit zeigt die Vielfältigkeit der Bispidine-Liganden als Bausteine in molekularen Magneten. Durch die Reaktion von Hexacyanometallaten mit Bispidinkomplexen konnte eine Reihe von heterotrinuklearen Verbindungen hergestellt werden. Diese Verbindungen wurden durch experimentelle Messungen und sorgfältige theoretische Betrachtungen untersucht. Die theoretische Analyse beinhaltet drei Modelle zur Simulation der experimentellen Daten. Das einfache Modell 1 basiert auf einem isotropen Austausch-Hamiltonian. Das Modell 2 bezieht auch die Aufspaltung des $^2T_{2g}$ -Grundzustands des Hexacyanoferrat(III)zentrums in die theoretische Betrachtung mit ein. Das Modell 3 wurde benutzt, wenn die experimentellen Daten das Auftreten einer starken Anisotropie zeigen und das Modell 2 aufgrund fehlender Strukturdaten nicht eingesetzt werden konnte. Durch die Verwendung des Modells 2 konnte gezeigt werden, dass eine Abweichung von der perfekten Oktaedergeometrie des Hexacyanoferrat(III)zentrums um wenige Grad eine Verringerung der magnetischen Anisotropie um eine Größenordnung zur Folge hat.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit mononuklearen Bispidinkomplexen als mögliche Einzelmolekülmagnete. Der Bispidinligand verursacht eine axiale Verzerrung des Metallzentrums, was eine Voraussetzung für das Auftreten einer Nullfeldaufspaltung darstellt und somit die Möglichkeit einer langsamen Relaxation der Magnetisierung eröffnet.

Der letzte Teil beschäftigt sich mit einem neuen Bispidinligand, der durch eine Bipyridin-Koordinationsstelle die Möglichkeit schafft, Fotoaktivität in eine Verbindung einzuführen. Der Ligand L^3 besitzt außer dem Bipyridin-Substituenten eine weitere Koordinationsstelle in Form eines substituierten Bispidingerüsts. Die Untersuchungen des Fluoreszenzverhaltens und der magnetischen Eigenschaften durch ESR-Spektroskopie zeigen einen Energietransfer zwischen einem an das Bipyridin koordinierten Rutheniumion und einem durch den Bispidinbereich komplexierten Kupferion.

1. Einleitung und Zielsetzung

Magnete haben die Menschen schon immer fasziniert. Eine frühe Erwähnung findet man bei Platon:

„...sondern es ist eine göttliche Kraft, welche dich dabei treibt, gerade wie sie in dem Steine liegt, welchen Euripides den Magneten nannte, während er gewöhnlich der herakleische heißt. Auch dieser Stein nämlich zieht nicht bloß selber die eisernen Ringe an, sondern er legt dieselbe Kraft auch in diese Ringe hinein; so dass sie ebendasselbe wie der Stein selbst zu tun vermögen, nämlich andere Ringe anzuziehen...“^[1]

Während in der Antike Magnete keine praktische Anwendung fanden, erkannte man bald den Nutzen, z.B. in der Navigation. Eine der ältesten Erklärungen eines Magnetkompass findet man in China. Der Gelehrte Shěn Kuò (沈括) (1031-1095) beschreibt in seinem Buch „Pinselunterhaltungen am Traumbach“ (梦溪笔谈 / Mèngxī Bǐ Tán) unter der Notiz (437):

„Wenn die Magier die Spitze einer Nadel mit einem Magneteisenstein schleifen, vermag sie nach Süden zu zeigen. ... Es gibt aber auch Nadeln, die nach dem Schleifen nordwärts zeigen. ... Die Eigenschaft des Magneteisensteins, nach Süden zu zeigen, gleicht der Besonderheit der Zypressenbäume, nach Westen zu zeigen, jedoch niemand vermag den Grund hierfür zu erklären.“^[2]

Wir schätzen uns heute glücklich die Gründe des Magnetismus zu kennen. In den 1930iger Jahren erhielt das Forschungsgebiet des Magnetismus durch die Einführung der Quantentheorie eine neue Richtung. Die Arbeiten von van Vleck, Heisenberg oder Dirac waren bahnbrechend. In den 1980iger Jahren erfolgte eine weitere Veränderung von der Magnetochemie hin zum molekularen Magnetismus. Die Arbeiten von Olivier Kahn waren wegweisend auf diesem Gebiet. Die Magnetochemie wandte magnetische Messungen an um an strukturelle Informationen über paramagnetische Verbindungen zu gelangen. Das Gebiet des molekularen Magnetismus umfasst die Synthese neuer magnetischer Verbindungen und die Anwendung neuer magnetischer Messmethoden. Olivier Kahn selbst beschreibt das Gebiet des molekularen Magnetismus als „unverzichtbar multidisziplinär“.^[3] Es vereint

Chemiker und Physiker sowohl in der theoretischen Betrachtung, als auch in der praktischen Umsetzung neuer Ideen. Mit der Entdeckung des ersten Einzelmolekülmagneten 1993 eröffneten sich wiederum völlig neue Möglichkeiten.^[4] Die Anwendungsmöglichkeiten z.B. in der Informationstechnik sind vielfältig. Aber die Synthese dieser neuen Verbindungsklasse ist mitunter sehr aufwendig. Man kann häufig nicht einmal voraussagen welche Eigenschaften die neuen Materialien haben werden. Eine altbekannte Gruppe von Verbindungen, die wieder in den Mittelpunkt rückte, sind die Berliner-Blau-Analoga.^[5-8] Diese dreidimensionalen Gitterstrukturen der Berliner-Blau-Verbindungen werden durch oktaedrische Hexacyanometallate aufgebaut. Das Cyanidion wirkt dabei als Brückenligand, der zwei Metallionen miteinander verbindet. Die entstehenden Strukturen weisen häufig Fehlordnungen des Gitters auf, wodurch sie sich zum Teil nur sehr schlecht charakterisieren lassen. Die Aufgabe dieser Arbeit war es einen kleinen Ausschnitt des Berliner-Blau-Gitters durch die Blockierung von Cyanidliganden mit einem Metall-Bispidinkomplex zu synthetisieren. Diese nur aus wenigen Metallionen bestehenden Strukturen erleichtern die theoretische Betrachtung der verschiedenen Austauschwechselwirkungen im Vergleich zu dreidimensionalen Strukturen. Durch die Art des gewählten Liganden lässt sich außerdem Einfluss auf die Struktur der Zielverbindungen nehmen. Mit dieser Strategie sollten neue heteropolymetallische Komplexe hergestellt und ihre magnetischen Eigenschaften bestimmt werden. Dabei stand die Verwendung der Bispidinkomplexe als Bausteine dieser Verbindungen im Vordergrund. Aber auch die Anwendung und Weiterführung der theoretischen Aspekte des molekularen Magnetismus durch die Zusammenarbeit von Theoretikern und synthetisch arbeitenden Chemikern war ein wichtiger Bestandteil des Projekts. Durch diese Zusammenarbeit sollten bestehende Theorien überprüft und neue Lösungsansätze entwickelt werden.

2. Theorie

2.1 Magnetische Kenngrößen

Eine grundlegende Eigenschaft aller Stoffe ist das Vorhandensein von magnetischem Verhalten. Um die magnetischen Eigenschaften eines Systems, wie z.B. der hier behandelten Komplexe, zu messen, beobachtet man seine Reaktion auf ein äußeres Magnetfeld \mathbf{H} . Das Magnetfeld \mathbf{H} ist eine vektorielle physikalische Größe. Zur Verdeutlichung der Vektorgößen werden diese im Weiteren fett gekennzeichnet. Lässt man ein Magnetfeld \mathbf{H} auf einen Raum oder einen Stoff einwirken, so muss man eine zweite Größe, die magnetische Induktion oder Kraftflussdichte \mathbf{B} definieren. \mathbf{B} ist im Vakuum proportional zu \mathbf{H} :

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.1.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor μ_0 wird als Vakuumpermeabilität bezeichnet. Im SI-System beträgt der Wert von $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V}\cdot\text{s} / (\text{A}\cdot\text{m})$. Die Einheit von \mathbf{H} ist $\text{A}\cdot\text{m}$ und die von \mathbf{B} ist Tesla T ($1 \text{ T} = 1 \text{ V}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$). Verwendet man statt des SI-Systems das CGS-emu-System so beträgt der Wert von $\mu_0 = 1$. Als Einheit von \mathbf{H} wird Ørsted (Oe) benutzt, als Einheit von \mathbf{B} das Gauß (G). Beide Systeme sind über die Einheit $\text{Oe} = (10^3 / 4\pi) \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ verknüpft.^[9, 10] Daraus ergibt sich für $\mathbf{H}^{(\text{ir})}$ im CGS-emu-System:

$$\mathbf{H}^{(\text{CGS})} = 4\pi \mathbf{H}^{(\text{SI})} \quad (2.1.2)$$

Um diese Umrechnung zu vermeiden wird empfohlen die etwas ungenau als „Magnetfeld“ bezeichnete Größe:

$$\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.1.3)$$

zu verwenden. Der Umrechnungsfaktor vereinfacht sich damit zu 10^{-4} T/G . Im CGS-emu-System ist die Einheit des magnetischen Feldes \mathbf{H} Oersted (Oe). In der Literatur hat sich hier die Verwendung der Einheit Gauß (G) anstelle von Oersted eingebürgert. Gauß ist eigentlich die Einheit der magnetischen Induktion \mathbf{B} , die durch ein magnetisches Feld \mathbf{H}

erzeugt wird, aber über die Beziehung (2.1.1) mit $\mu_0 = 1$ (CGS-emu) sind die numerischen Werte gleich.

Eine Tabelle mit Definitionen, Einheiten und Umrechnungsfaktoren beider Systeme findet sich in Anhang B. Die CGS-emu-Einheiten haben sich in der Literatur bei Betrachtungen zum molekularen Magnetismus erhalten. Deshalb wird im Folgenden dieses Einheitensystem verwendet.

Bringt man ein Mol eines Stoffes in ein Magnetfeld ein, so ändert sich die magnetische Induktion. Diese Änderung lässt sich durch die molare Magnetisierung \mathbf{M}_m ausdrücken:

$$\mathbf{M}_m = (\mathbf{B} - \mathbf{H}) / 4\pi \quad (2.1.4)$$

Die Abhängigkeit der molaren Magnetisierung vom äußeren Feld lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\chi_m = \partial \mathbf{M}_m / \partial \mathbf{H} \quad (2.1.5)$$

χ_m wird als molare Suszeptibilität bezeichnet. Die Einheit der molaren Suszeptibilität ist $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Für schwache Magnetfelder ist χ_m unabhängig vom Feld \mathbf{H} . Dadurch vereinfacht sich die Beziehung zu:

$$\mathbf{M}_m = \chi_m \mathbf{H} \quad (2.1.6)$$

Die molare magnetische Suszeptibilität, im Folgenden zur Vereinfachung nur noch Suszeptibilität genannt, setzt sich aus zwei Anteilen zusammen:

$$\chi_m = \chi^D + \chi^P \quad (2.1.7)$$

χ^D ist der diamagnetische Anteil der Suszeptibilität. Dieser Anteil ist positiv. χ^P ist der paramagnetische Anteil und ist negativ. Je nachdem, welcher dieser Anteile bei einer Probe überwiegt, zeigt diese dia- bzw. paramagnetische Eigenschaften.

Der Diamagnetismus ist ein Phänomen, das bei jeder Art von Materie vorkommt, auch wenn er von einem sich stärker auswirkenden Paramagnetismus maskiert wird. Er wird dadurch hervorgerufen, dass beim Einbringen einer Probe in ein Magnetfeld das äußere Magnetfeld in

den Elektronenbahnen der Atome, bzw. Moleküle Ströme induziert. Diese erzeugen nach der Lenzschen Regel ein Magnetfeld, das dem äußeren Feld entgegengesetzt ist.^[11, 12] Da ein diamagnetischer Stoff keine ungepaarten Elektronen besitzt, heben sich die Elektronenspins gegenseitig auf. Das magnetische Gesamtmoment wird nur von den induzierten Strömen erzeugt und ist dem äußeren Feld entgegengesetzt. Daraus folgt, dass \mathbf{M}_m negativ wird und somit χ_m ebenfalls (2.1.6). Eine Eigenschaft des diamagnetischen Beitrags ist seine Temperaturunabhängigkeit. Darum ist es möglich den diamagnetischen Anteil für kleinere Moleküle mit Hilfe der Pascal-Konstanten^[13] oder der Gleichung (2.1.8) abzuschätzen.

$$\chi^D = k \cdot M * 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (2.1.8)$$

mit M = Molmasse und k = Faktor zwischen 0,4 und 0,5

Für große Moleküle, wie Proteine mit einem metallhaltigen aktiven Zentrum, kann der diamagnetische Beitrag des Proteins leicht den paramagnetischen Beitrag des Metallzentrums überwiegen. Um den Beitrag des paramagnetischen Zentrums bestimmen zu können, muss der Diamagnetismus der Verbindung entweder anhand des metallfreien Apoproteins gemessen werden, oder das paramagnetische Metall durch ein diamagnetisches, wie z.B. Zink(II) ersetzt werden.^[14, 15]

2.2 Die van-Vleck-Gleichung und das Curie-Gesetz

Die molare paramagnetische Suszeptibilität χ^P beschreibt in welcher Weise das äußere Magnetfeld \mathbf{H} mit den Gesamtdrehimpulsen der thermisch besetzten Zustände wechselwirkt, da diese ein magnetisches Moment besitzen. Man beschreibt diese Abhängigkeit der Magnetisierung durch die Besetzung der im Magnetfeld aufgespaltenen Energiezustände in der klassischen Physik mit der Gleichung (2.2.1).

$$\mathbf{M}_m = -\partial E / \partial \mathbf{H} \quad (2.2.1)$$

Für ein Atom oder Molekül mit den Energiezuständen E_n ($n = 1, 2, \dots$) kann man die mikroskopische Magnetisierung des Moleküls μ_n in einem bestimmten Energiezustand E_n durch (2.2.2) beschreiben.

$$\mu_n = -\partial E_n / \partial \mathbf{H} \quad (2.2.2)$$

Die Summe aller Magnetisierungen μ_n wird mit der Boltzmann-Verteilung gewichtet und man erhält den, oft als Fundamentalgleichung des molekularen Magnetismus bezeichneten, Ausdruck (2.2.3) für die makroskopische molare Magnetisierung.

$$M_m = \frac{N_A \sum_n (-\partial E_n / \partial \mathbf{H}) e^{(-E_n/kT)}}{\sum_n e^{(-E_n/kT)}} \quad (2.2.3)$$

Da man nicht ohne Probleme alle Energiezustände eines Moleküls oder Atoms bestimmen kann, stellte van Vleck 1932 eine auf wenigen Annahmen beruhende Vereinfachung vor.^[16]

Die erste Annahme geht davon aus, dass sich die Energien in einer Potenzreihe von \mathbf{H} entwickeln lassen, wobei die Energieeigenwerte bis zum quadratischen Term berücksichtigt werden (2.2.4).

$$E_n = E_n^{(0)} + E \mathbf{H}_n^{(1)} + E_n^{(2)} \mathbf{H}^2 + \dots \quad (2.2.4)$$

$E_n^{(0)}$ ist die Energie des Zustands n wenn kein Feld anliegt. Die Koeffizienten $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ sind die Zeeman-Koeffizienten erster und zweiter Ordnung und beschreiben den nach seinem Entdecker benannten Zeeman-Effekt. Als Zeeman-Effekt bezeichnet man die Aufspaltung der Linien in einem Elektronenspektrum, wenn ein äußeres Magnetfeld angelegt wird. Dieser Effekt ist aber nicht nur auf Elektronen beschränkt, sondern wird auch bei Atomkernen beobachtet. Dies macht sich z.B. die NMR-Spektroskopie zunutze.

Durch einsetzen der Gleichung (2.2.4) in Gleichung (2.2.2) lässt sich die mikroskopische Magnetisierung μ_n durch (2.2.5) ausdrücken:

$$\mu_n = -E_n^{(1)} - 2\mathbf{H}E_n^{(2)} + \dots \quad (2.2.5)$$

Wenn \mathbf{H}/kT sehr klein ist lässt sich die Exponentialfunktion in Gleichung (2.2.3) vereinfachen:

$$e^{(-E_n/kT)} = e^{(-E_n^{(0)}/kT)} \left(1 - E_n^{(0)}/kT\right) \quad (2.2.6)$$

Mit beiden Annahmen erhält man:

$$M_m = \frac{N_A \sum_n (-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} \mathbf{H}) (1 - E_n^{(1)} \mathbf{H}/kT) e^{(-E_n^{(0)}/kT)}}{\sum_n (1 - E_n^{(1)} \mathbf{H}/kT) e^{(-E_n^{(0)}/kT)}} \quad (2.2.7)$$

Aus experimentellen Untersuchungen weiß man, dass die Magnetisierung ohne äußeres Feld Null ist. Aus (2.2.7) ergibt sich damit für $\mathbf{H} = 0$:

$$\sum_n E_n^{(1)} e^{(-E_n^{(0)}/kT)} = 0 \quad (2.2.8)$$

Verbindungen, die eine spontane Magnetisierung aufweisen, lassen sich mit dieser Annahme nicht beschreiben.

Wendet man (2.2.8) und die Definition für die molare Suszeptibilität (2.1.6) auf die Gleichung (2.2.7) an, so erhält man die van Vleck-Formel (2.2.9).^[16]

$$\chi_m = \frac{N_A \sum_n (E_n^{(1)2}/kT - 2E_n^{(2)}) e^{(-E_n^{(0)}/kT)}}{\sum_n e^{(-E_n^{(0)}/kT)}} \quad (2.2.9)$$

Man benötigt zur Berechnung der Suszeptibilität nur noch die Energieeigenwerte $E_n^{(0)}$ und die Eigenfunktionen $|n\rangle$ des Hamiltonian im Nullfeld. Die Zeeman-Koeffizienten $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ ergeben sich aus der Störungstheorie zu:

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{\mathbf{H}}_{Ze} | n \rangle \quad (2.2.10)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_m' \frac{\langle n | \hat{\mathbf{H}}_{Ze} | m \rangle^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})} \quad (2.2.11)$$

Dabei bedeutet die Summe \sum' , dass alle Energiezustände mit $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ aufsummiert werden. Der Zeemanoperator $\hat{\mathbf{H}}_{Ze}$ (2.2.12) beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und dem Gesamtdrehimpuls der Elektronen.

$$\hat{H}_{Ze} = \mu_B \sum_i (\hat{I}_i + g_e \hat{S}_i) \mathbf{H} \quad (2.2.12)$$

Dabei ist \hat{I}_i der Bahndrehimpuls- und \hat{S}_i der Spindrehimpulsoperator des Elektrons i . Als Zeemann-Effekt bezeichnet man die Aufspaltung der Linien eines Elektronenspektrums in einem äußeren Magnetfeld \mathbf{H} . Die Energieaufspaltung wird durch (2.2.12) beschrieben. Die Energieeigenwerte ergeben sich zu:

$$E = M_s g_e \mu_B \mathbf{H} \quad (\text{mit } M_s = -S, -S+1, \dots, S-1, S) \quad (2.2.13)$$

Dieser Effekt ist aber nicht nur auf Elektronen beschränkt, sondern wird auch bei Atomkernen beobachtet. Dies macht sich z.B. die NMR-Spektroskopie zunutze.

Der einfachste Fall auf den sich die van Vleck-Formel anwenden lässt, ist der sogenannte „Spin-Only“-Fall. Wie in Gleichung (2.2.12) gezeigt, kommt in einem freien Atom oder Ion ein magnetisches Moment sowohl durch die Bahndrehimpulse, als auch durch die Spindrehimpulse der Elektronen zustande. In einem Komplex kann der Beitrag des Bahndrehimpulses ganz oder teilweise durch die Wechselwirkung der Elektronen mit ihrer Umgebung aufgehoben werden („orbital quenching“). Wenn das Molekül durch orbital quenching keinen Bahndrehimpuls aufweist und eine große Energielücke den Grundzustand vom ersten angeregten Zustand trennt, so dass eine Wechselwirkung mit den angeregten Zuständen vernachlässigbar ist, spricht man vom „Spin-Only“-Fall. Bei Vorliegen eines solchen Falls werden die magnetischen Eigenschaften der Substanz nur durch die Spindrehimpulse der Elektronen vermittelt. Für die van Vleck-Gleichung (2.2.9) ergeben sich damit folgende Vereinfachungen:

$$E_n^{(0)} = 0 \quad (\text{durch die freie Wahl des Energieursprungs})$$

$$E_n^{(2)} = 0 \quad (\text{kein Zeemann-Effekt zweiter Ordnung}) \text{ und}$$

$$E_n^{(1)} = M_s g_e \mu_B \mathbf{H} \quad (\text{mit } M_s = -S, -S+1, \dots, S-1, S)$$

Daraus folgt:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B}{kT} \sum_{M_s=-S}^{+S} M_s^2 / (2S + 1) \quad (2.2.14)$$

Die endliche Summe $\sum_{M_s}^{+S} M_s^2 = -SM_s^2 / (2S + 1)$ lässt sich lösen und man erhält das Curie-Gesetz (2.2.15):

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} S(S + 1) \quad (2.2.15)$$

Pierre Curie entdeckte den Zusammenhang von Temperatur und Suszeptibilität im Jahr 1895. Er leitete die Formel nur aufgrund experimenteller Daten, ohne Kenntnis der Quantentheorie her.^[17] Erst van Vleck zeigte die quantenmechanischen Zusammenhänge auf. Das ursprünglich von Curie formulierte Gesetz lautet:

$$\chi = C / T \quad (2.2.16)$$

Für den einfachen Vergleich der experimentellen Daten mit der Theorie wurde das Curie-Gesetz in der Form (2.2.15) verwendet. Für $N_A \mu_B^2 / 3k$ ergibt sich ein Wert von 0.12505; ungefähr 1/8. Daraus folgt eine vereinfachte Formel zur Abschätzung der χT -Werte:

$$\chi T = \frac{1}{8} g^2 S(S + 1) \quad (2.2.17)$$

Für $g = 2$ ergibt sich:

$$\chi T = \frac{1}{2} S(S + 1) \quad (2.2.18)$$

Für einen schnellen einfachen Vergleich der Messdaten ist die Gleichung (2.2.18) hilfreich. Für genauere Untersuchungen muss man die exakte Formel verwenden.

Eine kurze Zusammenstellung der Werte bis $S = 9/2$ für $g = 2$ und der Verwendung des genauen Faktors $N_A \mu_B^2 / 3k$ findet sich in Tabelle 1. Um die χ_T -Ergebnisse für andere g -Werte zu erhalten, müssen sie mit dem Faktor $4/g^2$ multipliziert werden.

Tabelle 1: Werte von χ_T als Funktion von S

S	χ_T (K cm ³ mol ⁻¹)
1/2	0.375
1	1.000
3/2	1.876
2	3.001
5/2	4.377
3	6.002
7/2	7.878
4	10.004
9/2	12.380

2.3 Der temperaturunabhängige Paramagnetismus

Betrachtet man einen Komplex mit einem Singulett-Grundzustand und ohne Spinbahnkopplung so wird man intuitiv für den paramagnetischen Anteil der Suszeptibilität $\chi^P = 0$ erwarten. Somit wird laut Formel (2.1.7) der diamagnetisch Anteil χ^D überwiegen und die Gesamtsuszeptibilität χ_m wird negativ. In manchen Fällen aber beobachtet man eine positive Suszeptibilität, wie zum Beispiel beim $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Trotz des ${}^1A_{1g}$ -Grundzustands wird eine Suszeptibilität von $200 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ gemessen.^[18] Die van Vleck-Gleichung kann dieses Verhalten erklären. Man wählt die Energie des Grundzustands $E_0^{(0)}$ als Energieursprung. Da dieser Zustand keine Spinbahnkopplung aufweist (orbital quenching) wird $E_0^{(1)} = 0$. Aus der van Vleck-Gleichung (2.2.9) und der Gleichung (2.2.11) ergibt sich dann:

$$\chi = 2N_A E_0^{(2)} = -2N_A \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{H}_{ze} | m \rangle^2}{(E_m^{(0)} - E_0^{(0)})} \quad (2.3.1)$$

Wenn nun die Energielücke $E_m^{(0)} - E_0^{(0)}$ nicht zu groß ist, kommt es zu einer Kopplung des diamagnetischen Grundzustands mit angeregten Zuständen. Daraus folgt, dass der Grundzustand ein von Null verschiedenes magnetisches Moment aufweist. Diese Eigenschaft ist temperaturunabhängig und wird deshalb als temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TUP) bezeichnet. Der TUP ist nicht ausschließlich eine Eigenschaft von Singulettgrundzuständen, sondern tritt auch bei paramagnetischen Substanzen auf, wird aber meist durch den stärkeren temperaturabhängigen Anteil des Paramagnetismus überdeckt.

2.4 Die Sättigungsmagnetisierung und die Brillouin-Funktion

Eine der Annahmen des Curie-Gesetzes ist das \mathbf{H}/kT klein ist. Ist diese Bedingung gegeben, stehen M_m und \mathbf{H} in einem linearen Zusammenhang. Wenn \mathbf{H}/kT jedoch groß wird, so muss M_m aus der Fundamentalgleichung (2.2.3) mit Hilfe einer Verteilungsfunktion hergeleitet werden. Man erhält die Brillouin-Funktion (2.4.1), die die molare Magnetisierung in Abhängigkeit des Feldes \mathbf{H} , des Spins S und des g -Wertes beschreibt.

$$M_m = N_A g_e \mu_B S B_S \quad (2.4.1)$$

Mit:

$$B_S = \left[\frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \cdot \frac{g_e \mu_B S \mathbf{H}}{kT}\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} \cdot \frac{g_e \mu_B S \mathbf{H}}{kT}\right) \right] \quad (2.4.2)$$

Für kleine Werte von \mathbf{H}/kT beschreibt die Brillouin-Funktion die molare Magnetisierung anhand des Curie-Gesetzes, also in linearer Abhängigkeit von \mathbf{H} . Wird \mathbf{H}/kT jedoch groß, so strebt die Funktion einem Plateau entgegen, aus M_m wird die Sättigungsmagnetisierung M_S :

$$M_S = N_A g \mu_B S \quad (2.4.3)$$

Es muss beachtet werden, dass der Brillouin-Funktion dieselben Annahmen wie für das Curie-Gesetz zugrunde liegen. Das heißt, sie ist nur dann gültig, wenn der Bahndrehimpuls und die Kopplung des Grundzustands zu den angeregten Zuständen vernachlässigbar sind. Wenn eine Nullfeldaufspaltung auftritt, weicht die Brillouin-Funktion ebenfalls von den experimentellen Werten ab.

2.5 Magnetische Orbitale und J-Kopplungen

Als magnetische Orbitale bezeichnet man die einfach besetzten Orbitale eines Moleküls. Der Magnetismus wird in diesen Orbitalen durch den Beitrag der Elektronen verursacht. Die Wechselwirkung dieser Orbitale ist einer der Hauptgründe für auftretende Abweichungen vom Curie-Gesetz. Ein oft verwendetes Beispiel ist die Wechselwirkung zwischen zwei Kupfer(II)zentren. Beide Kupferionen besitzen einen Spin von $S = 1/2$. Wenn sie wechselwirken, können sich die Spins parallel oder antiparallel zueinander ausrichten. Im ersten Fall resultiert daraus ein Gesamtspin von $S = 0$, im zweiten Fall ein Spin von $S = 1$. Die magnetischen Zentren können also nicht mehr isoliert behandelt werden. Für die Betrachtung eines gekoppelten Systems sind die einzelnen Spins darum keine guten Quantenzahlen mehr, sondern müssen durch einen Gesamtspin ersetzt werden. Die beiden Zustände $S = 1$ und $S = 0$ sind voneinander durch eine Energielücke J getrennt. Die sogenannte isotrope Kopplungskonstante J ist durch Gleichung (2.5.1) definiert.

$$J = E_{S=0} - E_{S=1} \quad (2.5.1)$$

Die erste Beschreibung eines solchen Systems erfolgte 1952 durch B. Bleaney und K. A. Bowers.^[19] Als Beispiel wurde Kupferacetat benutzt. Die Energieniveaus sind in Abbildung 1 dargestellt.

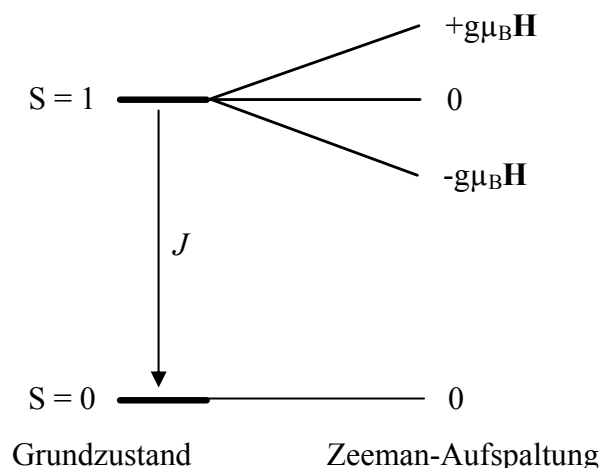


Abbildung 1: Energiediagramm für die antiferromagnetische Kopplung zweier Spin-1/2-Zentren

Die Koeffizienten $E_n^{(0)}$ und $E_n^{(1)}$ sind für diesen Fall:

n	$E_n^{(0)}$	$E_n^{(1)}$
1	0	$-\mathbf{g}\mu_B\mathbf{H}$
2	0	0
3	0	$+\mathbf{g}\mu_B\mathbf{H}$
4	J	0

Aus der van Vleck-Gleichung ergibt sich dadurch die Formel (2.5.2).

$$\chi = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{kT[3 + e^{-J/kT}]} \quad (2.5.2)$$

J ist negativ bei antiferromagnetischer Wechselwirkung und positiv bei ferromagnetischer.

Wie sich die Vorzeichen von J auf die Werte von χT auswirken ist in Abbildung 2 gezeigt.

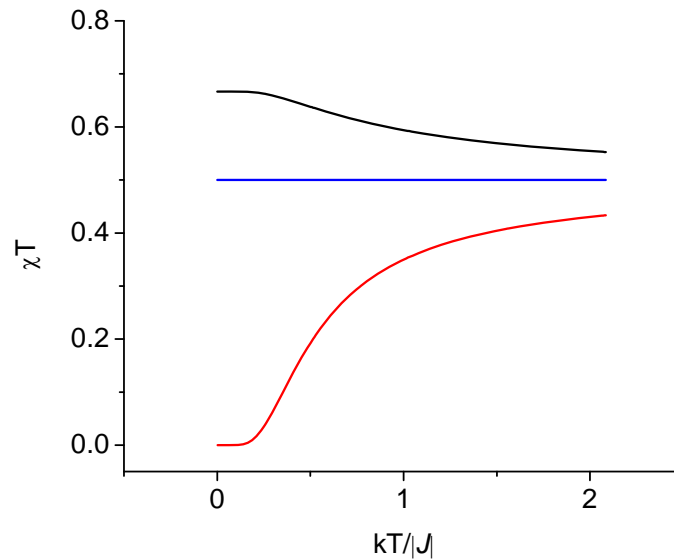


Abbildung 2: Berechnete χT vs. $kT/|J|$ Kurven für einen zweikernigen Kupferkomplex, mit J positiv (—), negativ (—) oder null (—)

Der phänomenologische Hamiltonian für diesen Fall kann als Gleichung (2.5.3) geschrieben werden.

$$\hat{H}_{\text{HDVV}} = -J \hat{\mathbf{S}}_A \cdot \hat{\mathbf{S}}_B \quad (2.5.3)$$

Dies ist der sogenannte Heisenberg-Dirac-van Vleck Hamiltonian (HDVV).^[16, 20, 21] Die Lösung dieses Hamiltonian ergibt die Formel (2.5.2). Im Kapitel 3.1 wird eine weitere Lösung, dann für ein symmetrisches Dreikernsystem gezeigt.

Die Wechselwirkung der magnetischen Orbitale ist von ihrer Geometrie abhängig. Hier wird davon ausgegangen, dass die magnetischen Orbitale den natürlichen entsprechen, d.h. in einem Übergangsmetall sind die ungepaarten Elektronen in d-Orbitalen lokalisiert. Der Austausch selbst kann direkt geschehen, oder als sogenannter Superaustausch über einen Brückenliganden. Sind die wechselwirkenden Orbitale parallel zueinander ausgerichtet, d.h. sie gehören derselben Symmetrierasse an, dann ist der Austausch antiferromagnetisch. Orthogonale Orbitale hingegen koppeln ferromagnetisch (siehe Abbildung 3).^[3, 22] Der Austausch wird hier über ein p-Orbital eines Brückenliganden vermittelt.

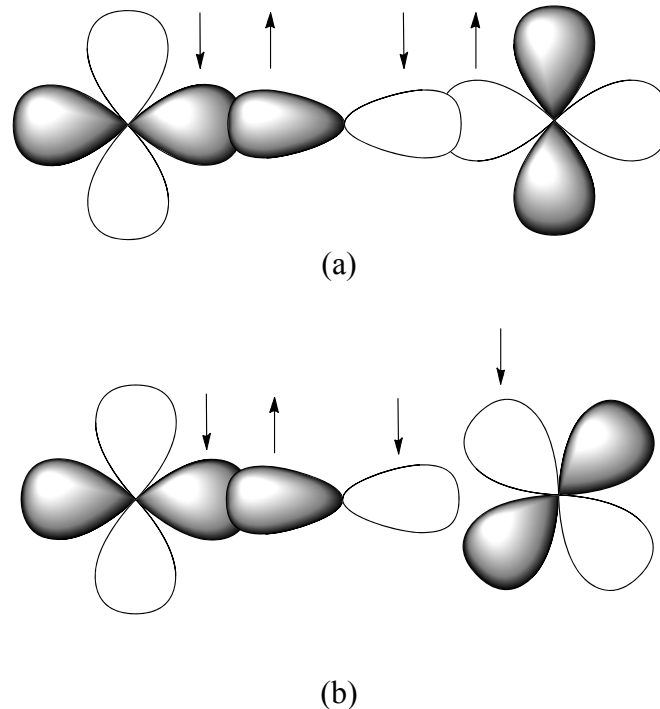


Abbildung 3: (a) antiferromagnetische Wechselwirkung, (b) ferromagnetische Wechselwirkung

Ein sehr schönes Beispiel sind die Komplexe $\text{CuVO}(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{Cu}_2(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$.^[23] Das magnetische Orbital des Kupfers kann als ein d_{xy} -Typ beschrieben werden. Es transformiert als irreduzible Darstellung a'' der Gruppe C_s . Im Kupfer-Kupfer-Komplex gehören somit beide magnetischen Orbitale derselben irreduziblen Darstellung an und sind parallel. Die Kopplung ist antiferromagnetisch ($J = -650 \text{ cm}^{-1}$). Das magnetische Orbital des Vanadiums ist vom Typ $d_{x^2-y^2}$ und transformiert als Darstellung a' . Im Kupfer-Vanadium-Komplex sind die magnetischen Orbitale somit orthogonal zueinander und der Austausch ist ferromagnetisch ($J = 118 \text{ cm}^{-1}$) (siehe Abbildung 4).^[23]

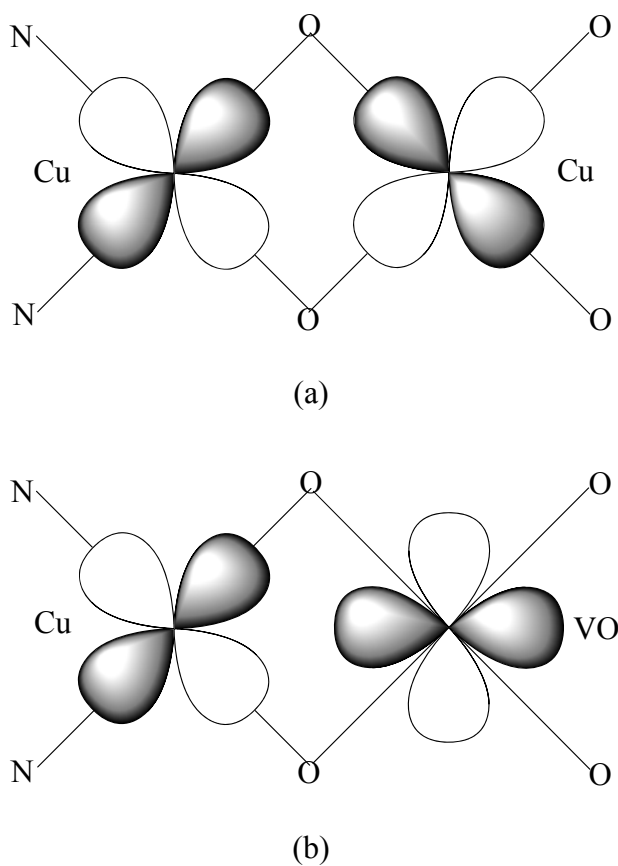


Abbildung 4: Schematische Darstellung der magnetischen Orbitale in (a) $\text{Cu}_2(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ und (b) $\text{CuVO}(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$

Betrachtet man die d-Orbitale in einer oktaedrischen Umgebung, so spalten sie in zwei e_g - und drei t_{2g} -Orbitale auf. Die Orbitale des e_g -Satzes und die des t_{2g} -Satzes gehören jeweils derselben Symmetrierasse an, d.h. die Wechselwirkung der e_g -Orbitale untereinander und die der t_{2g} -Orbitale untereinander sind antiferromagnetisch. Koppeln aber Orbitale aus unterschiedlichen Sätzen, so ist die Kopplung ferromagnetisch, da die beiden Sätze

orthogonal zueinander sind. Betrachtet man aber z.B. ein Kupfer mit ${}^6t_{2g}{}^3e_g$ und ein HS-Mangan(II) mit ${}^3t_{2g}{}^2e_g$, so liegen sowohl antiferromagnetische (AF) als auch ferromagnetische (F) Austauschpfade vor. In einem solchen Fall, kann man die Anzahl der jeweiligen AF- und F-Pfade vergleichen, um festzustellen welche Möglichkeit überwiegt. In diesem Fall gibt es zwei AF- und drei F-Wege, der ferromagnetischen Anteil sollte also überwiegen.^[24]

Genauere Modelle der magnetische Orbitale, sowie weiter Lösungsansätze, wie z.B. die ortonormalisierten magnetischen Orbitale, finden sich in der Literatur.^[3, 25-30]

2.6 Die Nullfeldaufspaltung (ZFS)

Als Nullfeldaufspaltung bezeichnet man die Aufspaltung des Grundzustands, die durch eine Verzerrung der Geometrie, gepaart mit einer Spin-Bahn-Kopplung in Verbindungen mit $S \geq 1$ zustande kommt. Im weiteren Verlauf wird die Nullfeldaufspaltung als ZFS (zero field splitting) abgekürzt. Die ZFS erscheint als eine kleine Aufspaltung von nur wenigen cm^{-1} . Trotz dieser geringen Energielücke führt die ZFS zu einer nicht unerheblichen Anisotropie und hat somit starke Auswirkungen auf das magnetische Verhalten. Die Energie der m_s -Zustände in Einheiten von D lassen sich mit der Formel (2.6.1) beschreiben.^[31]

$$E_{m_s} = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] \quad (2.6.1)$$

Dabei ist S_z^2 der Anteil von S in Richtung der axialen Verzerrung. Aus dieser Formel ergeben sich für $S = 1$ bis $S = 5/2$ und $D < 0$ folgenden Energielücken:

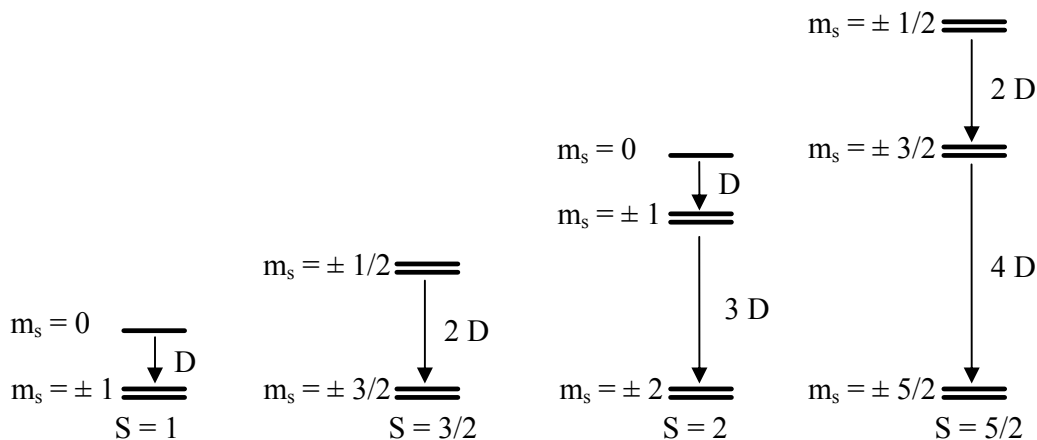


Abbildung 5: $D < 0$: Energielevel der ZFS in Einheiten von D

Bei $D > 0$ ist der kleinste $\pm m_s$ Wert der Grundzustand. Die ZFS kommt zustande, wenn eine Spin-Bahn-Kopplung auf eine Verzerrung der Geometrie trifft. Dies soll anhand eines Nickel(II)ions in oktaedrischer Umgebung verdeutlicht werden.^[3]

Der Grundzustandsterm eines Ni(II) in oktaedrischer Umgebung ist ${}^3A_{2g}$, der erste angeregte Zustand ${}^3T_{2g}$. Durch eine trigonale Verzerrung spaltet der angeregte Zustand in einen 3A_1 - und einen 3E -Zustand auf, während der Grundzustand unbeeinflusst 3A_2 bleibt. Durch eine Spinbahnkopplung spalten die Zustände 3A_1 und 3E in A_1 , 2 A_2 - und 3 E-Zustände auf. Der Grundzustand wird nun beeinflusst und spaltet in die Zustände E und A_1 auf. Ebenso geschieht die Aufspaltung, wenn man zuerst die Spinbahnkopplung und anschließend die Verzerrung auf ein oktaedrisches Ni(II)ion einwirken lässt (siehe Abbildung 6)

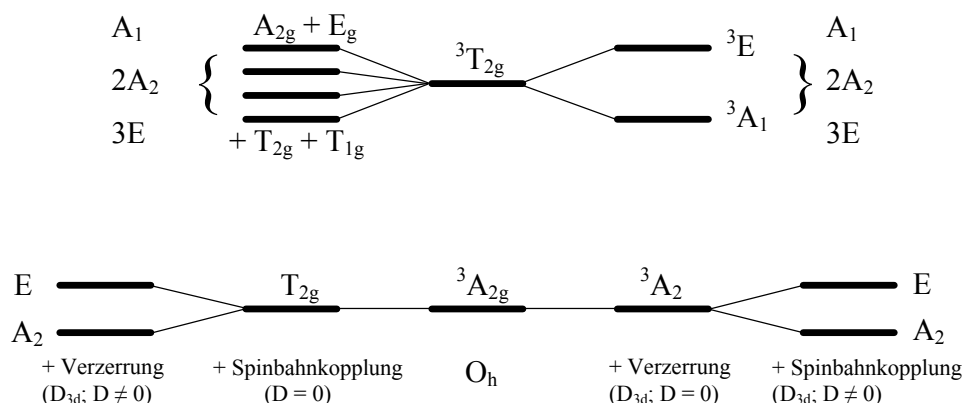


Abbildung 6: ZFS eines Ni(II)ions in einer trigonalverzerrten oktaedrischen Umgebung

Die ZFS kann man für einen Zustand ohne Bahndrehimpuls als phänomenologischen Hamiltonian (2.6.2) darstellen.^[32] Diese allgemeine Darstellung verzichtet im Anfang auf geometrische Betrachtungen.

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{S} \cdot \hat{D} \cdot \hat{S} \quad (2.6.2)$$

Mit \hat{D} als Tensor der Nullfeldaufspaltung und \hat{S} als Gesamtspinoperator. Unter der Annahme, dass g und D dieselbe axiale Ausrichtung besitzen, kann man (2.6.2) als Hamiltonian (2.6.3) darstellen.

$$\hat{H}_{ZFS} = D[\hat{S}_z^2 - S(S + 1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2.6.3)$$

Die Parameter D und E sind der axiale bzw. rhombische ZFS-Parameter. Beide Parameter sind durch die Spur (Eigenwerte) D_{uu} ($u = x, y, z$) des $\hat{\mathbf{D}}$ -Tensors definiert

$$D = \frac{1}{2}(-D_{xx} - D_{yy} + 2D_{zz}) \quad (2.6.4)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (2.6.5)$$

Die Parameter D und E stehen in einem festen Verhältnis zueinander.

$$|D| \geq 3E \geq 0 \quad (2.6.6)$$

Aus den Gleichungen (2.6.4) und (2.6.5) folgt, dass D und E gleich Null sind, wenn $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$ gegeben ist. Dies geschieht bei kubischer Symmetrie. Bei einer axialen Symmetrie gilt $D_{xx} = D_{yy}$ und der Parameter E wird Null. In einer axialen Umgebung wird daher nur der Parameter D benötigt, um die Energien der $(2S + 1)$ Spinniveaus des Spins S darzustellen. Der Hamiltonian (2.6.3) hat den Effekt, die $(2S + 1)$ Spinniveaus selbst bei Abwesenheit eines äußeren Feldes aufzuspalten. Die ZFS lässt sich somit auch mathematisch herleiten. Den durch die ZFS aufgespaltenen Grundzustand nennt man Kramers-Duplett.^[33] Bezieht man die Zeeman-Aufspaltung in den Hamiltonian mit ein, so erhält man den Spin-Hamiltonian (2.6.7).

$$\hat{\mathbf{H}}_{ZFS} = \mathbf{g}_u \mu_B \hat{\mathbf{S}}_u \mathbf{H}_u + D[\hat{\mathbf{S}}_z^2 - S(S + 1)/3] + E(\hat{\mathbf{S}}_x^2 - \hat{\mathbf{S}}_y^2) \quad (2.6.7)$$

Der Index u gibt hierbei die Richtung des angelegten magnetischen Feldes an. Betrachtet man den Fall einer ZFS-Systems mit $S = 3/2$, so ergibt sich aus (2.6.1) und (2.6.3) für $D > 0$ die in Abbildung 7 schematisch gezeigte Aufspaltung der Niveaus.

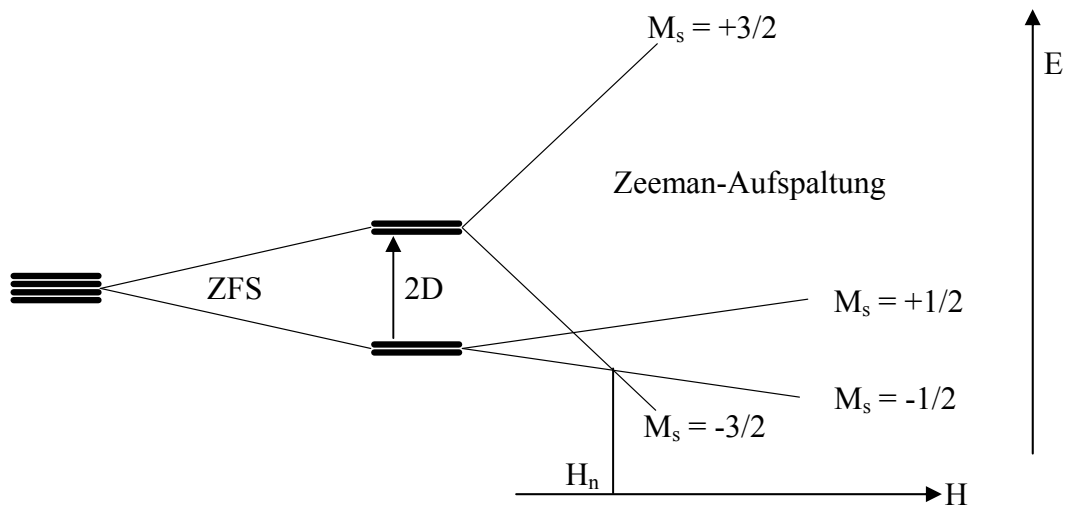


Abbildung 7: ZFS und Zeeman-Aufspaltung für ein S = 3/2 System

Zur Bestimmung der ZFS kann das Auftreten von Stufen in der Magnetisierungsmessung herangezogen werden. Aus Abbildung 7 erkennt man, dass sich bei einem bestimmten Feld H_n die Energieniveaus der einzelnen M_s -Zustände überschneiden. Bei einer solchen Überschneidung kommt es zu einer Abnahme oder Zunahme der Magnetisierung in Abhängigkeit davon welche Zustände sich überschneiden. Die ZFS-Parameter einiger Verbindungen konnten so bestimmt werden.^[34-40] Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass auch das Vorzeichen der Parameter bestimmt werden kann, der Nachteil ist die hohe Feldstärke, die nicht ohne weiteres erreicht werden kann.

An dieser Stelle soll ein Ergebnis aus Kapitel 3.3 vorweggenommen werden. Wie gezeigt werden wird ergibt die Lösung des Hamiltonian (2.6.7) für ein Nickel(II)ion in einer axial verzerrten Umgebung die Gleichung (2.6.8) für die Suszeptibilität in Richtung der Verzerrung.

$$\chi_z = \frac{2N_A g_z^2 \mu_B^2}{kT} \frac{e^{-D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT}} \quad (2.6.8)$$

Die Suszeptibilität senkrecht zur axialen Verzerrung wird durch Gleichung (2.6.9) beschrieben.

$$\chi_x = \frac{2N_A g_x^2 \mu_B^2}{D} \frac{1 - e^{-D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT}} \quad (2.6.9)$$

Die durchschnittliche Suszeptibilität über alle Raumrichtungen lässt sich vereinfacht als das arithmetische Mittel der richtungsabhängigen Komponenten beschreiben.

$$\chi = \frac{(\chi_z + 2\chi_x)}{3} \quad (2.6.10)$$

Trägt man $\chi_z T$, $\chi_x T$ und χT in ein Diagramm gegen die Temperatur auf, so erkennt man dass die Suszeptibilität nicht sehr empfindlich gegenüber dem Vorzeichen von D ist. Aus der Messung einer Pulverprobe in Abhängigkeit der Temperatur T und des Feldes \mathbf{H} , kann das Vorzeichen des Parameters D somit nicht zweifelsfrei bestimmt werden (siehe Abbildung 8)

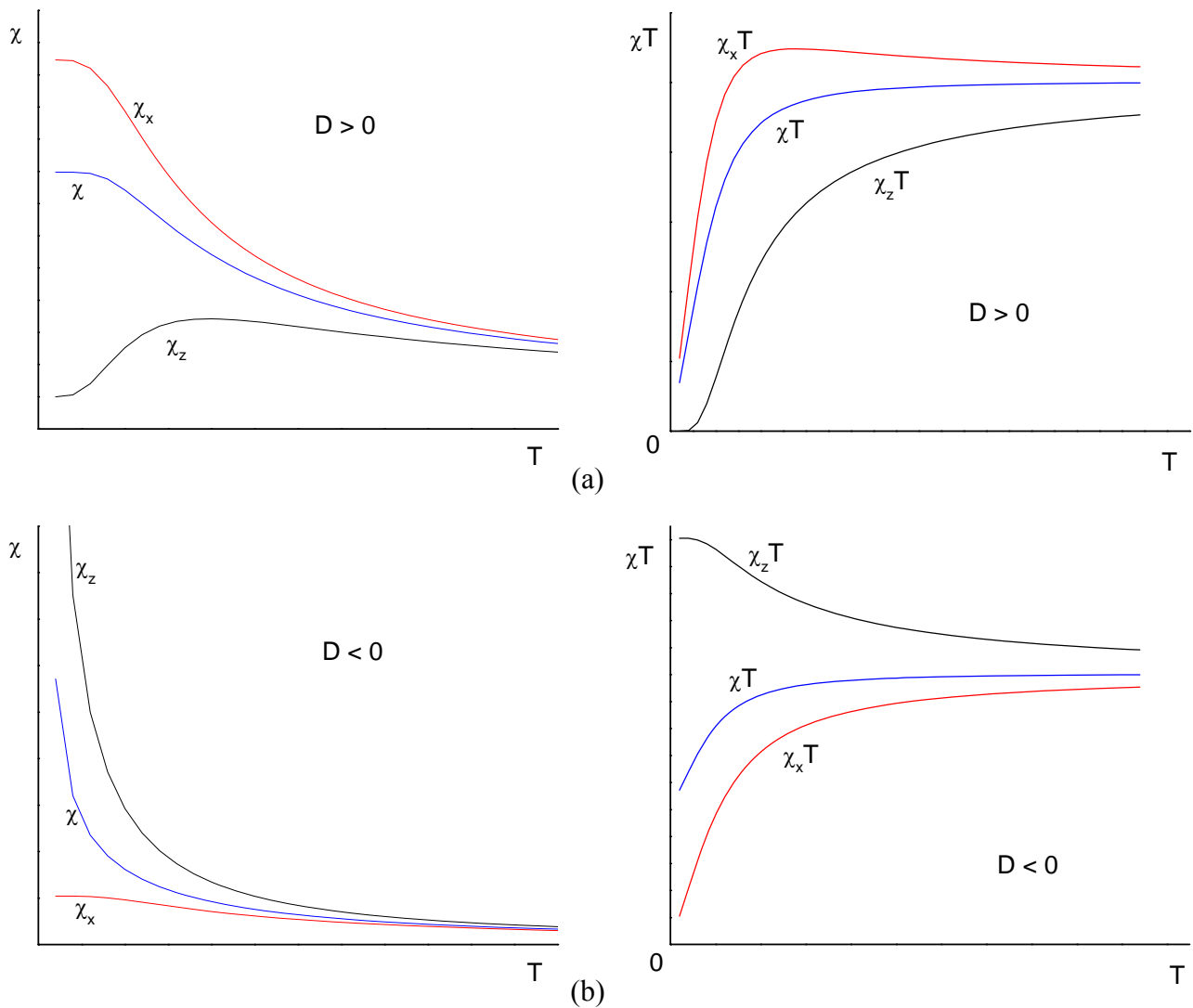


Abbildung 8: Verhalten der Richtungskomponenten von χ und χT in axial verzerrter Umgebung.

χ_z und $\chi_z T$ (—), χ_x und $\chi_x T$ (—), χ und χT (—)

Die ZFS ist ein Grund für die Temperaturabhängigkeit von χT . Bei einem System ohne ZFS oder J -Kopplungen, verläuft die χT vs. T -Kurve als Gerade mit einem bestimmten y -Achsenabschnitt. Aus den Diagrammen in Abbildung erkennt man, dass der häufig beobachtete Abfall der χT -Kurve zu tiefen Temperaturen hin eine Ursache in der ZFS hat. Auch weicht die gemessene Magnetisierung bei zunehmender Aufspaltung immer mehr vom theoretisch erwarteten Wert hin zu kleineren Werten ab. In dieser Arbeit sieht man diesen Effekt sehr deutlich bei den Nickel-Eisen-Komplexen. Die auf der Curie-Gleichung basierende Brillouinfunktion überschätzt die Magnetisierung bei hohen Feldern, je höher die Aufspaltung im Nullfeld ist. Dieser Effekt liefert die Möglichkeit durch eine feld- und temperaturabhängige Messung der Magnetisierung die Parameter D und E zu bestimmen. Trägt man die Magnetisierung bei einem bestimmten Feld gegen \mathbf{H} / T auf, so kann man aus dem Verlauf der Isosfeldlinien Werte für D und E erhalten. Das Auseinanderlaufen dieser Isosfeldlinien ist ein starke Hinweis auf das Vorhandensein einer magnetischen Anisotropie. Man kann aber das Vorzeichen der Parameter oft nicht eindeutig bestimmen. Dazu muss die schon erwähnte Messung der Magnetisierung bei hohen Feldern erfolgen, um die Schritte der Magnetisierung messen zu können oder eine andere der hier in aller Kürze vorgestellten Methoden.

Eine Möglichkeit mit Hilfe von Suszeptibilitätsmessungen Aufschluss über die ZFS-Parameter zu erhalten ist eine winkelabhängige Messung am Einzelkristall. Wie man in der Abbildung 8 sieht, kann man über das Verhalten der Suszeptibilität in allen Achsen das Vorzeichen der Parameter bestimmen. Leider sind nur wenige Magnetometer mit einem drehbaren Probenhalter ausgerüstet. Da die meisten Magnetometer eine Solenoidspule als Magnetfeldquelle besitzen und die Probe parallel zu den Feldlinien in das Gerät eingebracht wird, ist die erforderliche Drehung um eine Achse senkrecht zum Feld schwer zu verwirklichen.

Eine gute Methode die ZFS zu bestimmen ist die Elektronen-Spin-Resonanzspektroskopie (ESR). Neben der ZFS können auch J -Kopplungen magnetischer Zentren und die Anisotropie der g -Werte bestimmt werden.^[41-43] Viele Geräte sind mit Kryostaten ausgerüstet, so dass eine temperaturabhängige Messung recht einfach durchzuführen ist. Das Problem in der Bestimmung der D - und E -Parameter liegt aber in der Energie der Aufspaltung. Bei einem X-Band-Gerät mit einer Mikrowellenfrequenz von ca. 9 GHz und einem Resonanzfeld von etwa 0.34 T liegt die noch messbare Trennung der Energieniveaus bei ca. 0.3 cm^{-1} . Mit Q-Band-Frequenzen kann man eine Aufspaltung von ca. 1 cm^{-1} messen. Darum ist es nicht

möglich hohe Werte von D und E zu bestimmen, ohne auf die wenigen Ultrahochfeldgeräte zurückzugreifen. In Kombination mit Messungen am Magnetometer ist die ESR-Spektroskopie eine gute Ergänzung.

Eine weitere Methode, die hier angewandt wurde, ist die Resonanzspektroskopie in der Frequenzdomäne (FDMRS). Diese auch Nullfeldspektroskopie genannte Methode misst die Absorption im Giga- und Terrahertz-Bereich. Genau in dieser Region befinden sich die Übergänge der ZFS. Diese Methode erlaubt es den Übergang zwischen den Kramers-Dupletts direkt zu messen und das Vorzeichen der Parameter zu bestimmen.^[44, 45] Diese Methode erfordert sehr konstante Quelle für Giga- und Terrahertz-Wellen und sehr empfindliche Detektoren. Der experimentelle Aufwand ist sehr groß, und es gibt nur wenige Arbeitsgruppen, die diese Methode auf regelmäßiger Basis anwenden.

Als weitere Methoden zur Bestimmung der ZFS-Parameter seien noch die Bestimmung von Wärmekapazitäten^[46] und der magnetische Zirkulardichroismus^[47, 48] erwähnt.

2.7 Einzelmolekülmagnete

Der Begriff der Nullfeldaufspaltung ist eng verbunden mit den sogenannten Einzelmolekülmagneten (SMM). Einzelmolekülmagnete sind Verbindungen, die eine langsame Relaxation der Magnetisierung zeigen. Das Molekül eines SMM kann in einem von zwei magnetischen Zuständen $\pm M_S$ existieren. Diese beiden Zustände sind durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt (siehe Abbildung 9). Bei genügend kleinen Temperaturen befindet sich ein SMM in einer der beiden Potentialmulden. Es sind somit zwei voneinander getrennte magnetische Zustände möglich. Die Potentialbarriere U_B lässt sich entweder in Wellenzahlen oder in Kelvin ausdrücken (siehe Anhang D). Somit kann man Einzelmolekülmagnete als Verbindungen mit einer langsamen Relaxation der Magnetisierung auf molekularer Ebene definieren.

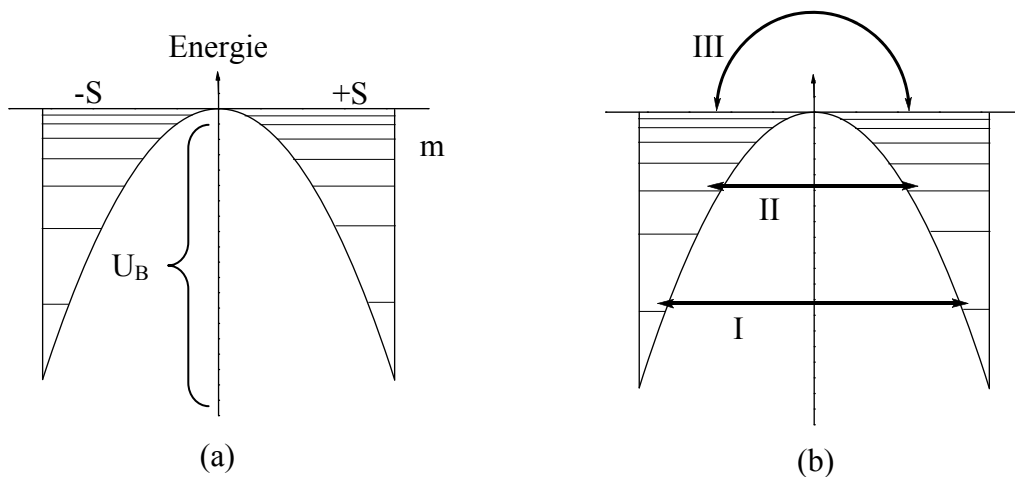


Abbildung 9: (a) Die möglichen Zustände eines SMM und die Potentialbarriere, (b) Relaxationswege: I Quantentunneln aus dem Grundzustand, II Quantentunneln aus thermisch angeregten Zuständen, III thermische Relaxation

Oberhalb von U_{eff} befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht und man kann keine Unterscheidung in der Magnetisierung mehr treffen. Die Relaxation kann aber auch über die Tunneleffekte erfolgen.^[49] Dabei unterscheidet man zwischen dem Quantentunneln aus dem Grundzustand oder aus thermisch angeregten Zuständen. Diese Quanteneffekte verursachen eine Abweichung der tatsächlichen gemessenen Energiebarriere U_{eff} von der aus dem rein thermischen Prozess berechneten Energie U_B . Hier soll desweiteren nur der thermische Prozess behandelt werden.

Die erste Verbindung, bei der ein solches Verhalten gemessen wurde ist der Mn_{12}ac -Cluster ($\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$). Dieser Cluster wird durch einem Tetraeder aus vier Mangan(IV)ionen (je $S = 3/2$) gebildet, der von einem Ring aus acht Mangan(III)ionen (je $S = 2$) umgeben sind. Die Mangan(IV)ionen des inneren Tetraeders und die Mangan(III)ionen des äußeren Rings sind jeweils für sich ferromagnetisch gekoppelt. Beide Systeme hingegen sind untereinander antiferromagnetisch gekoppelt, was in einem Gesamtspin von $S = 10$ resultiert. Das Mn_{12}ac -Molekül wurde erstmals 1980 beschrieben^[50], aber erst 1991 erkannte man, dass diese Verbindung eine die langsame Relaxation der Magnetisierung^[51] aufweist. Dass dieses Verhalten einen molekulare Ursprung besitzt, konnte 1993 gezeigt werden.^[4]

Die Energie der Barriere kann man über die Relaxationszeit aus einer sogenannten ac-Messung berechnen. Bei einer ac-Suszeptibilitätsmessung wird in einem statischen äußeren Feld ein oszillierendes Magnetfeld auf die Probe einwirken gelassen. Da die Suszeptibilität einer Substanz nur bei geringen Feldstärken linear zum Magnetfeld \mathbf{H} verläuft, hat die ac-Suszeptibilitätsmessung den Vorteil, dass sich in dem kleinen Bereich des sich ändernden Feldes die Suszeptibilität auf jeden Fall linear mit dem Feld ist (siehe Abbildung 10)

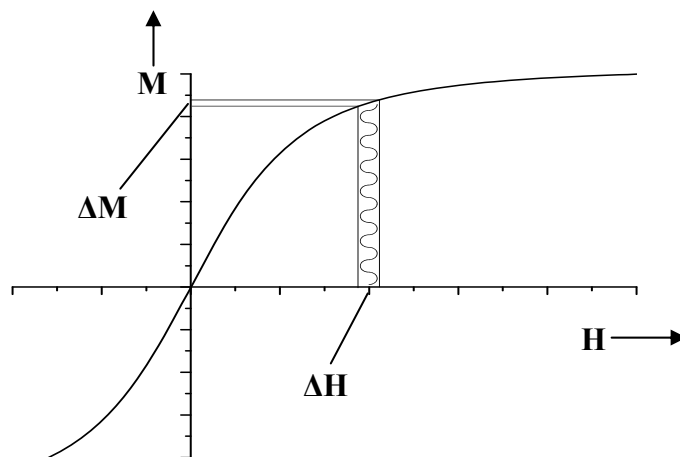


Abbildung 10: Prinzip der ac-Messung

Die Suszeptibilität ist somit:

$$\chi_{ac} = \partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{H} \quad (2.7.1)$$

Diese Methode wurde 1937 zum ersten Mal beschrieben und zur Untersuchung von Relaxationen paramagnetischer Metallionen eingesetzt.^[52] Misst man die Magnetisierung eines SMM mit Hilfe der ac-Suszeptibilitätsmessung, so zeigt sie eine starke Abhängigkeit von der angelegten Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes. Aus ac-Messungen bei verschiedenen Frequenzen kann die Relaxationszeit τ bestimmt werden.

Im Kapitel 2.6 wurde gezeigt, dass die axiale Anisotropie durch den ZFS-Parameter D beschrieben wird. Der dazugehörige Hamiltonian ist somit:

$$\hat{H} = D \hat{S}_z^2 \quad (2.7.2)$$

Daraus folgt, dass bei einem negativen D -Wert die Kurve, die die Gleichung (2.7.2) repräsentiert eine Parabel mit dem Maximum bei $S_z = 0$ ist. Bei einem positiven Wert von D besitzt die Kurve ein Minimum, es kommt somit nicht Bildung zweier getrennten Potentialtöpfe. Die Energielevels in beiden Potentialtöpfen sind durch die Eigenwerte m gegeben:

$$E_m = D m^2 \quad (2.7.2)$$

mit $m = -S, -(S - 1), -(S - 2), \dots, (S - 1), S$ (siehe Abbildung 9)

Es ist leicht ersichtlich, dass die Relaxation, d.h. der Übergang von einem Topf in den anderen, bei tiefen Temperaturen immer unwahrscheinlicher wird. Im Gleichgewicht kann die Wahrscheinlichkeit p_m^0 , dass sich ein Spin im Zustand m aufhält, durch die Boltzmannverteilung beschrieben werden, mit Z als Zustandssumme.

$$p_m^0 = \left(\frac{1}{Z} \right) e^{\frac{E_m}{kT}} \quad (2.7.3)$$

Die Relaxationsrate $1/\tau$ ist proportional zur Wahrscheinlichkeit das obere Ende der Barriere zu erreichen. Betrachtet man sehr tiefe Temperaturen und kein Feld, so kann man einen Proportionalitätsfaktor $1/\tau_0$ einführen.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} p_0^0 = \left(\frac{1}{Z}\right) \left(\frac{1}{\tau_0}\right) e^{\frac{E_0}{kT}} \approx \left(\frac{1}{\tau_0}\right) e^{\frac{E_0 - E_S}{kT}} \approx \left(\frac{1}{\tau_0}\right) e^{-\frac{|D|S^2}{kT}} \quad (2.7.3)$$

Die Formel (2.7.3) entspricht der Arrhenius-Gleichung, mit

$$kT_0 = |D|S^2 = U_B \quad (2.7.4)$$

Dieser Zusammenhang gilt für geradzahligem Spin, für ungeradzahligem Spin ist die Energie der Barriere:

$$U_B = |D| (S^2 - 1/4) \quad (2.7.5)$$

In dieser Energiebarriere liegt der Schlüssel zur Anwendung von Einzelmolekülmagneten z.B. in der Informationstechnik zur Speicherung von Daten oder der Anwendung in möglichen Quantencomputern.^[53] Wenn die mit der tatsächlichen Energiebarriere U_{eff} verbundene Temperatur hoch genug wäre, könnte man ein einzelnes Molekül in einen der Magnetisierungszustände bringen und somit die Information 1 oder 0 damit verknüpfen. Auf der Erhöhung dieser Barriere liegt das Hauptaugenmerk der Forschung an SMM. Die zur Zeit höchste Barriere besitzt der SMM $[\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_2(\text{sao})_6(\text{O}_2\text{CPh})_2(\text{EtOH})_4]$, mit $S = 12$, $D = -0.43 \text{ cm}^{-1}$ und dem daraus folgendem Wert von $U_{\text{eff}} = 86.4 \text{ K}$.^[54] Die Halbwertszeit der Magnetisierung beträgt für dieses Molekül bei 4 K etwa 2 Monate. Für eine Anwendung in der Informationstechnik müsste eine Halbwertszeit von etwa 5 Jahre bei Raumtemperatur erreicht werden. Man versucht dieses Ziel über zwei Wege zu erreichen, zum einen über einen hohen Wert von S und zum andere über eine hohe negative ZFS. Die Größe und das Vorzeichen der ZFS kann man zurzeit nicht vorhersagen, darum liegt der Hauptansatz in der Erhöhung von S . Aber die bereits erwähnten Quanteneffekte lassen die Energiebarriere hinter den berechneten Wert zurückfallen.

3. Dreikernige Komplexe

3.1 Allgemeine Synthese und strukturelle Eigenschaften der *cis*- und *trans*-heterotrinnuklearen Komplexe *cis/trans*-M¹[M²L]₂

Die *cis*- und *trans*-heterotrinnuklearen Komplexe ließen sich in sehr guten Ausbeuten durch die Reaktion der Metall-Bispidinkomplexe mit einem Hexacyanometallat erhalten. Dazu wurden im ersten Schritt die Metallkomplexe der Liganden L¹ und L² hergestellt. Die Eigenschaften dieser Komplexe wurden in der Literatur ausgiebig behandelt.^[55] Im Folgenden wird die Nomenklatur *cis/trans*-M¹[M²Lⁿ]₂ verwendet. Dabei steht M¹ für das Hexacyanometallat [M¹(CN)₆]³⁻ (M¹ = Fe³⁺, Co³⁺ und Cr³⁺) und M² für das Metall im Bispidinkomplex [M²(Lⁿ)]²⁺ (M² = Cu²⁺, Ni²⁺ und Mn²⁺). Die resultierenden dreikernigen Komplexe sind alle einfach positive Kationen. Die Gegenionen werden zur Vereinfachung weggelassen. Die Bezeichnungen *cis* bzw. *trans* beziehen sich auf eine gewinkelte bzw. lineare Anordnung der Metallzentren (siehe Abbildungen 12 und 13).

In dieser Arbeit wurden die Komplexe der Liganden L¹ und L² (siehe Abbildung 11) mit den Metallen M² = Cu^{II}, Ni^{II} und Mn^{II} als, die Hexacyanometallate einkapselnde, Verbindungen eingesetzt. Als Kern der heterotrinnuklearen Produkte wurden die Hexacyanometallate von M¹ = Fe^{III}, Cr^{III} und Co^{III} verwendet. Die Komplexe *cis*- bzw. *trans*-M¹[M²L]₂ konnten durch die Reaktion der entsprechenden L¹- bzw. L²-Übergangsmetallkomplexe mit den Hexacyanometallaten in einem Methanol-Wasser-Gemisch hergestellt werden.

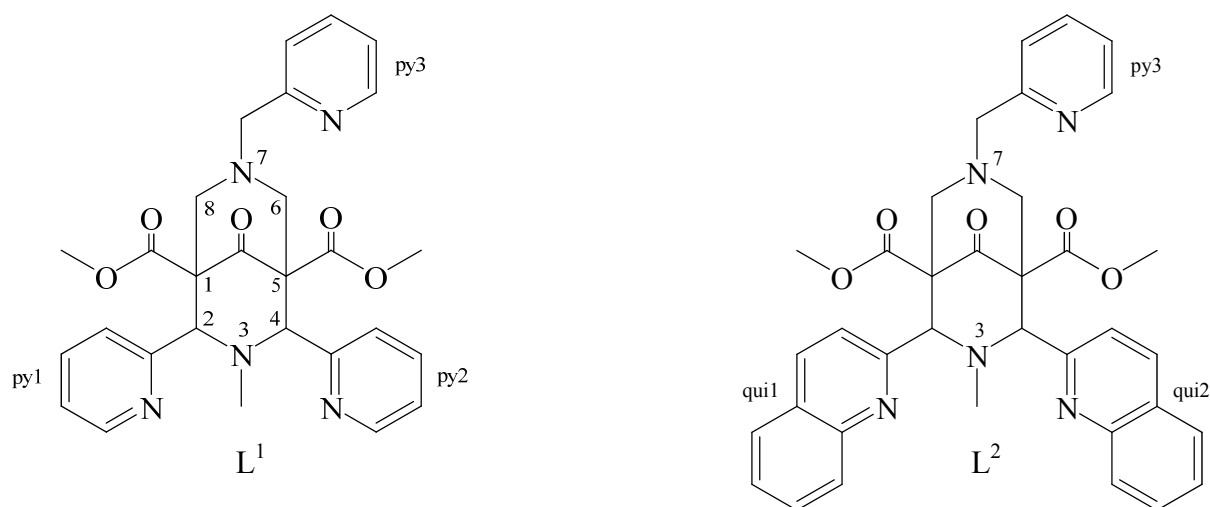


Abbildung 11: Die Liganden L¹ und L²

Durch die voluminösen Kationen und die, im Gegensatz dazu, kleinen Anionen kam es zu einer ineffizienten Packung im Kristallgitter. Die hierdurch entstandenen Lücken wurden durch die Anionen und einen nicht unerheblichen Teil Lösungsmittel, in den meisten Fällen Wasser, besetzt. In einigen Fällen konnten die für diese Lücken erhaltenen Fourier-Punkte nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Dies lässt sich auf die vielen möglichen Positionen der Anionen in den Lücken zwischen den großen Kationen zurückführen. Durch die Elektroneutralität der Gesamtstruktur verteilt sich die negative Ladung der Anionen über alle teilweise besetzten Anionenpositionen, was sie nur sehr schwer unterscheidbar von den ebenfalls im Kristall enthaltenen neutralen Lösungsmittelmolekülen macht. Dieser Effekt ist für die Chloridsalze besonders ausgeprägt.

Interessant ist, dass durch die Verwendung von Ligand L^1 einzig das *trans*-Produkt erhalten wurde. Die Verwendung von Ligand L^2 hingegen führte zur Bildung der *cis*-Komplexe. Diese selektive Bildung des *cis*- bzw. *trans*-Produktes, je nach verwendetem Ligand, hängt vermutlich mit schwachen intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. van-der-Waals-Abstoßung und π -Stapel-Effekten, sowie Packungseffekten im Kristall zusammen. Eine Übersicht der synthetisierten Verbindungen findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 2: Übersicht über die synthetisierten Komplexe *cis/trans*- $M^1[M^2L^{1/2}]_2$. Wenn eine Röntgenstruktur erhalten werden konnte, ist M^2 hervorgehoben.

L^1		L^2	
M^1	M^2	M^1	M^2
Co(III)	Cu(II)	Co(III)	<u>Cu(II)</u>
Cr(III)	Cu(II) <u>Mn(II)</u>	Cr(III)	Cu(II)
Fe(III)	<u>Cu(II)</u> <u>Mn(II)</u> Ni(II)	Fe(III)	<u>Cu(II)</u> Ni(II)

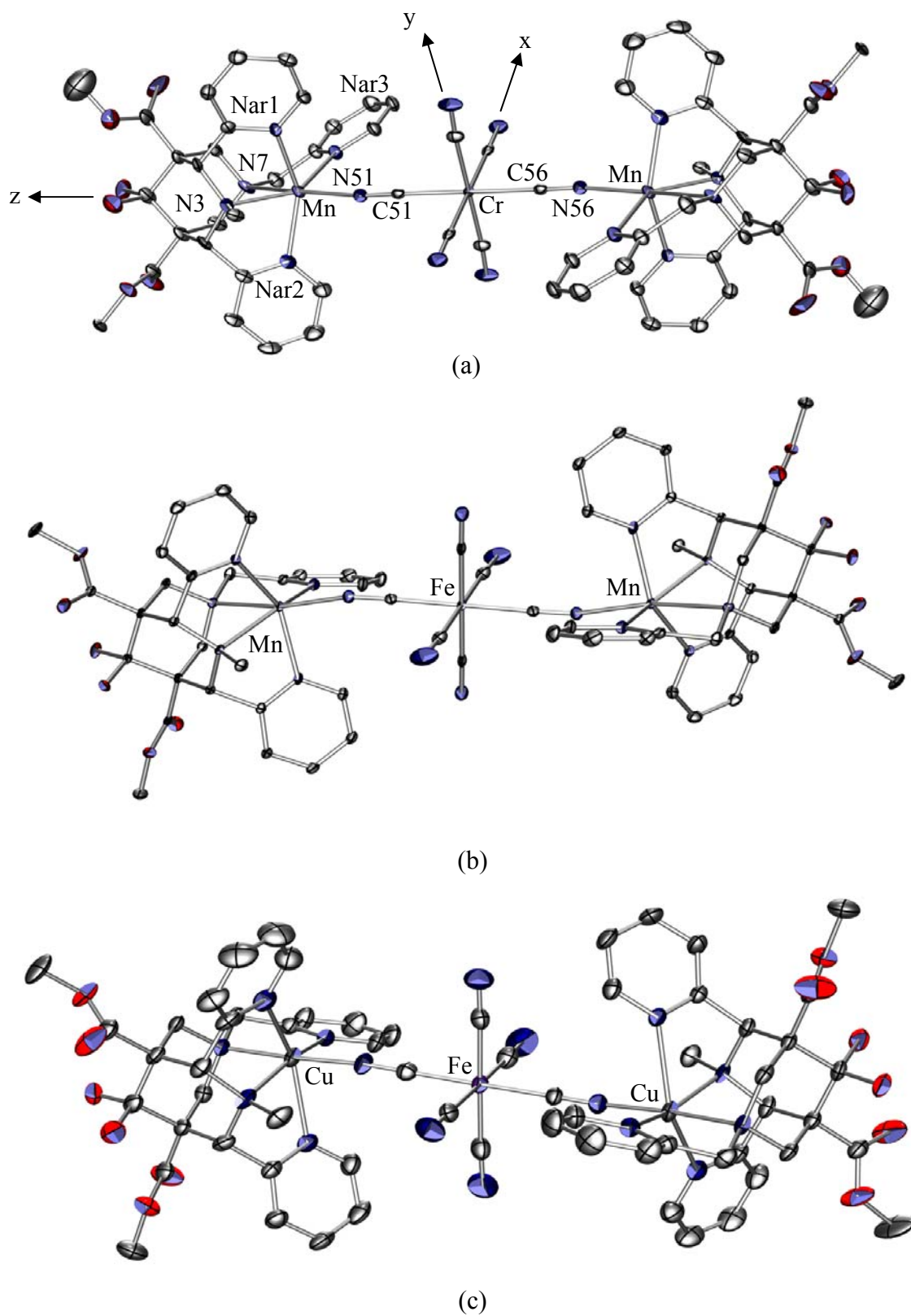
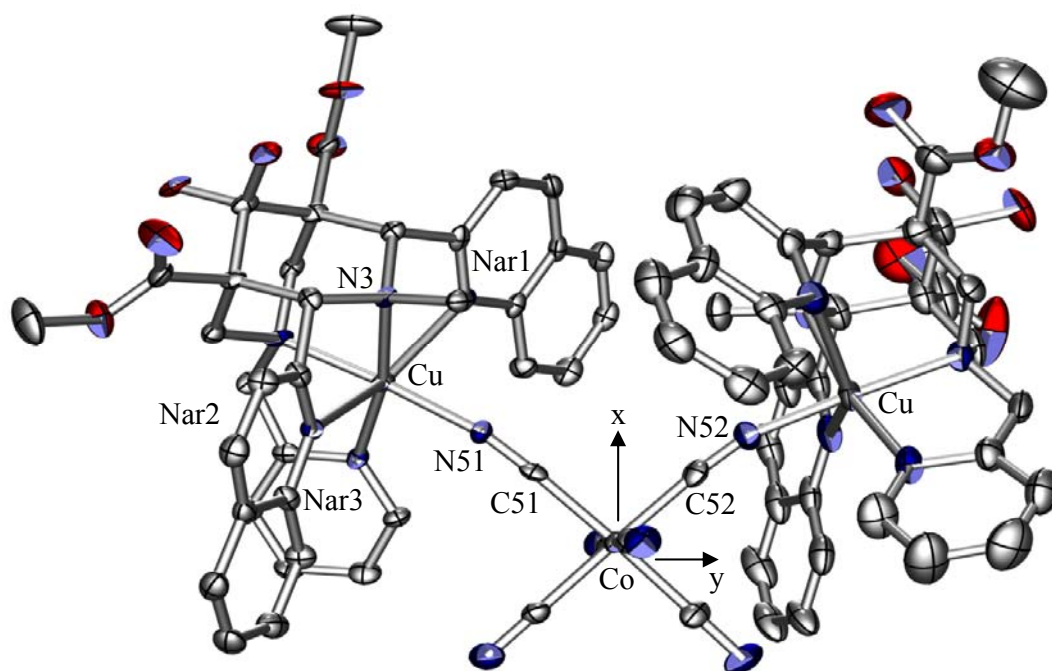
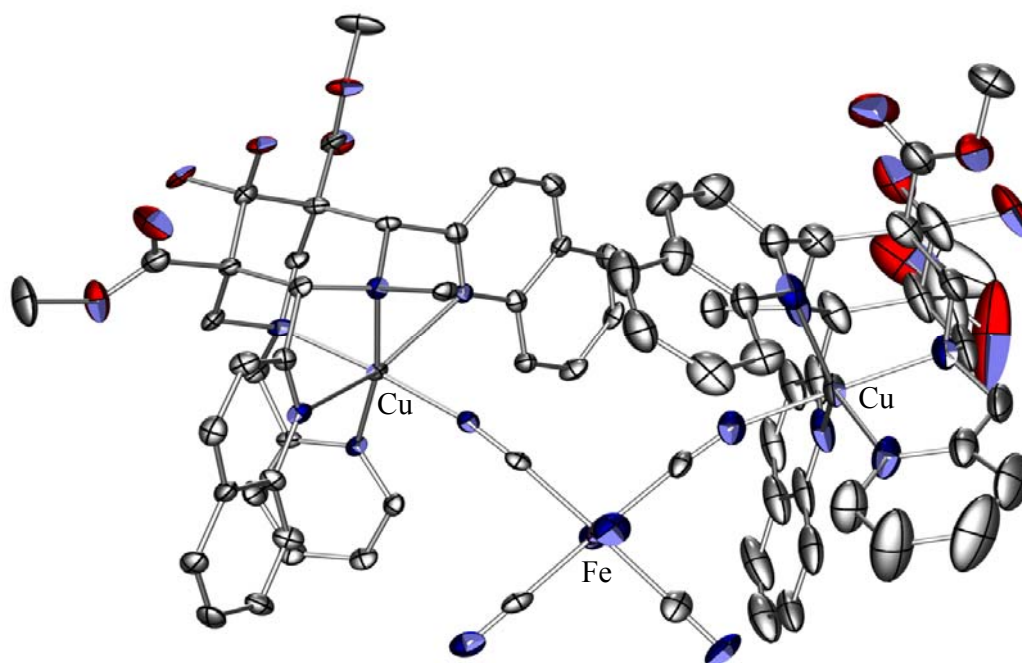


Abbildung 12: POV-Ray-Plots^[56] der Röntgenstrukturen der *trans*-M^I[M^{II}L^I]₂-Komplexe. (a) *trans*-Cr^{III}[Mn^{II}L^I]₂, (b) *trans*-Fe^{III}[Mn^{II}L^I]₂, (c) *trans*-Fe^{III}[Cu^{II}L^I]₂



(a)



(b)

Abbildung 13: POV-Ray-Plots^[56] der Röntgenstrukturen der *cis*-M^I[M^{II}L²]₂-Komplexe. (a) *cis*-Co^{III}[Cu^{II}L²]₂, (b) *cis*-Fe^{III}[Cu^{II}L²]₂

Von besonderem Interesse ist die Lage der Jahn-Teller-Achse. Die Bispidinliganden sind dafür bekannt, drei mögliche Jahn-Teller-Isomere aufzuweisen.^[57, 58] In allen hier behandelten Komplexen liegt die lange Achse der Cu^{II}-Bispidinkappen in der ar¹-Cu-ar²-Bindung. Für den Liganden L² wurde dies erwartet, da die Verwendung von Quinolin-Substituenten am Bispidingerüst zu einer Verlängerung der ar¹-ar²-Bindung führt.^[59] Für den Liganden L¹ hingegen wiesen alle bisherigen Komplexe eine Verlängerung der N⁷-Cu^{II}-Bindung auf.^[55] Die Koordination des Cyanid-Ions *trans* zu N⁷ führt zu einer starken und somit kurzen Bindung entlang der N⁷-Cu^{II}-CN-Achse. Die nun stabilste Struktur weist die verlängerte pseudo-Jahn-Teller-Achse entlang der Achse ar¹-Cu^{II}-ar² auf (siehe Tabelle 3). Diese Änderung in der Lage der pseudo-Jahn-Teller-Achse und die starke Cyanid-Metall-Bindung sind wichtige Eigenschaften in Bezug auf das magnetische Verhalten der resultierenden Komplexe. Dieses Verhalten des Kupfers in der Koordinationsumgebung der Bispidine liegt nicht in den elektronischen Eigenschaften des Kupfers begründet, sondern ist auf den Liganden zurückzuführen. So sind die genannten strukturellen Eigenschaften auch in Komplexen mit Metallen anderer elektronischer Konfiguration wie Co(II), Ni(II) und Zn(II) vorhanden.^[55, 60]

Für das magnetische Verhalten der Komplexe sind noch weitere Parameter ausschlaggebend. Zum Einen die Linearität der Cyanidbrücke, da der Superaustausch über die Cyanidbrücke eine starke Winkelabhängigkeit besitzt.^[61, 62] Betrachtet man den einfachen Fall eines cyanidverbrückten Metalldimers, so reicht der vermittelte magnetische Austausch von antiferromagnetisch bei einem M-CN-M-Winkel von 180° bis hin zu ferromagnetisch bei einem theoretischen M-CN-M-Winkel von 90°. Ebenso ist die entweder *cisoid* bzw. *transoid* Stellung der Metallzentren zueinander ausschlaggebend für die Art des magnetischen Austausches (siehe Abbildung 14).^[24, 29]

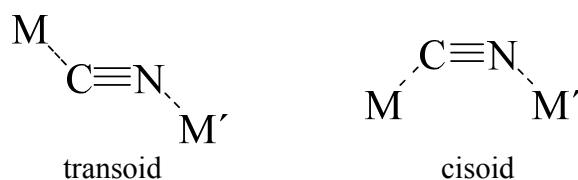


Abbildung 14: Transoide und cisoiden Form eines M-CN-M'-Komplexes

Zur Beschreibung der Linearität der Cyanidbrücke werden die Winkel β und γ definiert (siehe Abbildung 15). Ebenso wichtig wie die Linearität des Cyanids ist die Geometrie des Hexacyanometallats. Hierzu werden die Winkel α_{cis} und α_{trans} definiert (siehe Abbildung 15).

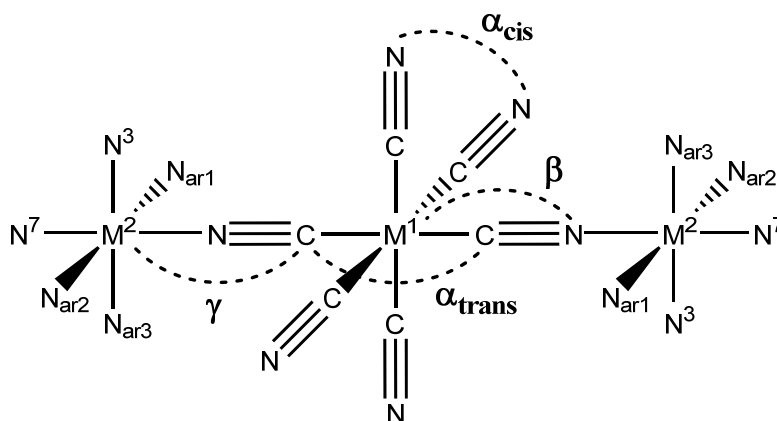


Abbildung 15: Definition der Winkel α_{cis} , α_{trans} , β und γ

Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie, gegeben durch α , β und γ , hat einen großen Einfluss auf die magnetische Anisotropie der Komplexe^[63], wie bei der Beschreibung der magnetischen Eigenschaften der entsprechenden Komplexe gezeigt werden wird (Kapitel 3.3 und 3.4). Weitere wichtige geometrische Eigenschaften sind die bereits erwähnte tetragonale Stauchung, bzw. Streckung der cyanidverbrückten Bispidinkappen, gegeben durch die Abstände $M^2\text{-N}^3$, $M^2\text{-N}^7$ und $M^2\text{-NC}$, sowie der Abstand $R = M^1\text{-CN}$.

Die strukturellen Daten der Komplexe sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Daten der erhaltenen Kristallstrukturen

	<i>trans-</i> [Cr ^{III} (CN) ₆][(L ¹)Mn ^{II}] ₂ Cl	<i>trans-</i> [Fe ^{III} (CN) ₆][(L ¹)Mn ^{II}] ₂ Cl	<i>trans-</i> [Fe ^{III} (CN) ₆][(L ¹)Cu ^{II}] ₂ ClO ₄	<i>cis-</i> [Co ^{III} (CN) ₆][(L ²)Cu ^{II}] ₂ ClO ₄	<i>cis-</i> [Fe ^{III} (CN) ₆][(L ²)Cu ^{II}] ₂ ClO ₄
Abstände [Å]:					
M ² -N(3) / M ^{2'} -N(3b)	2.274(3) / [a]	2.279(2) / [a]	2.111(3) / 2.100(3)	2.077(3) / 2.086(4)	2.080(7)/2.074(5)
M ² -N(7) / M ^{2'} -N(7b)	2.336(3) / [a]	2.352(2) / [a]	2.050(3) / 2.056(3)	2.092(3) / 2.055(4)	2.053(6) / 2.085(5)
M ² -Nar ₁ / M ^{2'} -Nar _{1b}	2.242(3) / [a]	2.249(2) / [a]	--- / 2.346(3)	2.445(3) / 2.360(4)	--- / 2.407(5)
M ² -Nar ₂ / M ^{2'} -Nar _{2b}	2.293(3) / [a]	2.352(2) / [a]	2.370(3) / ---	2.407(3) / ---	2.370(6) / 2.440(5)
M ² -Nar ₃ / M ^{2'} -Nar _{3b}	2.231(3) / [a]	2.228(2) / [a]	2.045(3) / 2.033(3)	2.077(3) / 2.086(4)	2.022(7) / 2.014(5)
M ² -N(NC) / M ^{2'} -N(NC)	2.145(4) / [a]	2.136(2) / [a]	1.964(3) / 1.957(3)	1.996(3) / 1.952(4)	1.938(6) / 1.995(5)
M ² -M ¹ / M ^{2'} -M ¹	5.3294(7) / [a]	5.1402(6) / [a]	5.0025(12) / 5.0164(12)	4.9853(8) / 4.8937(9)	4.9358(12) / 5.0286(11)
R	2.075±0.003	1.937±0.015	1.940±0.014	1.896±0.007	1.940±0.016
Winkel [°]:					
γ	167.7	161.8	171.0±2.56	165.0	165.5±2.12
β	176.57±0.45	177.93±0.76	178.48±0.91	176.4±2.06	176.42±1.98
α _{cis}	88.16±1.2	90.10±2.66	90.00±1.32	90.26±2.34	89.99±2.43
α _{trans}	179.999(1) [a]	179.998(1) [a]	178.69±0.66	177.38±0.77	177.1±1.35

[a] abhängig aufgrund des Inversionszentrums am Zentralatom (Hexacyanometallat)

3.2 Simulation magnetischer Daten

3.2.1 Modell 1

Für die Simulation der experimentellen Daten, die für die dreikernigen Komplexe erhalten wurden (siehe Kapitel 3.3 und 3.4), wurden 3 Modelle verwendet. Diese Modelle werden im folgenden Abschnitt näher erläutert.

Sowohl die linearen *trans*-Komplexe, als auch die gewinkelten *cis*-Komplexe lassen sich schematisch durch ein dreieckiges Spinsystem beschreiben (siehe Abbildung 16)

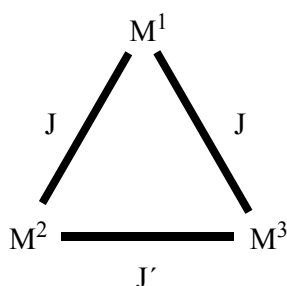


Abbildung 16: Schematische Darstellung der J -Kopplungen der dreikernigen Komplexe

Die allgemeine Struktur veranschaulicht die J -Kopplungen innerhalb der dreikernigen Komplexe. Die Wechselwirkung M^1 - M^2 , sowie M^1 - M^3 sind äquivalent, da $M^2 = M^3$. Entsprechend der Metallzentren werden die lokalen Spins mit $S_2 = S_3$ und S_1 bezeichnet.

Die Simulation der χT -Werte der dreikernigen Komplexe erfolgte mit einem klassischen Austauschhamiltonian (3.2.1).^[3] Der Hamiltonian (3.2.1) ist eine erweiterte Form des sogenannten Heisenberg-Dirac-van Vleck-Hamiltonian (2.5.3).

$$\hat{H}_1 = -J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3) - J'(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) \quad (3.2.1)$$

Die Kopplungskonstanten J und J' beschreiben die Kopplung zwischen M^1 - $M^2 = M^1$ - M^3 und M^2 - M^3 . Dieses klassische Modell (Modell 1) geht ausschließlich von J -Kopplungen der Metallzentren aus. Jegliche Form von Anisotropie oder anisotroper Wechselwirkung wurde vernachlässigt. Wird der Hamiltonian um den Summanden $J(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3)$ erweitert, so lässt er sich als

$$\hat{H}_1 = -J(\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_1 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_1 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - (J' - J) \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3 \quad (3.2.2)$$

darstellen. Mit der Umformung (3.2.3)

$$\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{S}}' - \hat{\mathbf{S}}_2^2 - \hat{\mathbf{S}}_3^2) \quad (3.2.3)$$

ergibt sich die Gleichung (3.2.4):

$$\hat{\mathbf{H}}_1 = -\frac{J}{2}(\hat{\mathbf{S}}^2 - \hat{\mathbf{S}}_2^2 - \hat{\mathbf{S}}_3^2 - \hat{\mathbf{S}}_1^2) - \frac{J' - J}{2}(\hat{\mathbf{S}}'^2 - \hat{\mathbf{S}}_2^2 - \hat{\mathbf{S}}_3^2) \quad (3.2.4)$$

mit

$$\hat{\mathbf{S}}' = \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_3 \quad (3.2.5)$$

und

$$\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}' + \hat{\mathbf{S}}_1 \quad (3.2.6)$$

Die Energieeigenwerte für die van Vleck-Gleichung bei einem Feld von Null, d.h. ohne Zeemanaufspaltung, lassen sich durch Gleichung (3.2.7) ausdrücken.

$$E(S, S') = -\frac{J}{2}S(S + 1) - \frac{J' - J}{2}S'(S' + 1) \quad (3.2.7)$$

Dabei variiert S' von 0, 0 +1, ..., 2 S_2 . Für jeden Wert von S' variiert S von $|S' - S_1|$ bis $S' + S_1$ in Schritten von 1. Daraus folgt z.B. für einen Komplex mit $S_1 = \frac{1}{2}$ und $S_2 = S_3 = \frac{1}{2}$, wenn man den Zustand $E(1/2, 1)$ als Nullpunkt, wählt $E(S, S')$ -Werte von:

$$E(1/2, 1) = 0$$

$$E(3/2, 1) = -3J/2$$

$$E(1/2, 0) = -J + J'$$

Um die Suszeptibilität zu bestimmen, muss zum Nullfeld-Hamiltonian (3.2.1) die Zeeman-Aufspaltung addiert werden. Dadurch ergibt sich der Gesamt-Hamiltonian (3.2.8).

$$\hat{\mathbf{H}}_1 = -J(\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3) - J'(\hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3) + g\mu_B(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 + \hat{\mathbf{S}}_3) \cdot \mathbf{H} \quad (3.2.8)$$

Der Wert g in der Gleichung (3.2.8) ist mit den einzelnen g -Werten $g_2 = g_3$ und g_1 über folgenden Zusammenhang (3.2.9) verknüpft.^[64-67]

$$g = \frac{g_2[S(S+1) + S'(S'+1) - S_1(S_1+1)] + g_1[S(S+1) - S'(S'+1) + S_1(S_1+1)]}{2S(S+1)} \quad (3.2.9)$$

Wir können davon ausgehen, dass alle Energien E_n linear zu \mathbf{H} sind. Daraus folgt, dass die Zeeman-Koeffizienten 2. Ordnung $E_n^{(2)}$ nicht berücksichtigt werden müssen. Die van Vleck-Gleichung (2.2.9) vereinfacht sich zu (3.2.10).

$$\chi = \frac{N_A \sum_n E_n^{(1)2} e^{(-E_n^{(0)}/kT)}}{kT \sum_n e^{(-E_n^{(0)}/kT)}} \quad (3.2.10)$$

Und aus den Ausdrücken (3.2.7) bis (3.2.10) ergibt sich die Gleichung (3.2.11) für die Berechnung von χ für symmetrische dreikernige Komplexe.

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 \sum_{S'=0}^{2S_2} \sum_{S=|S'-S_1|}^{S'+S_1} g^2 S(S+1)(2S+1) e^{-E(S,S')/kT}}{3kT \sum_{S'=0}^{2S_2} \sum_{S=|S'-S_1|}^{S'+S_1} (2S+1) e^{-E(S,S')/kT}} \quad (3.2.11)$$

Für die Anwendung dieses Ausdrucks zur Simulation experimenteller Daten wurde ein MATLAB-Script^[68] geschrieben.^[69]

Das Modell 1 ist ein sehr einfaches Modell, was Anisotropien aller Art ignoriert. Für die meisten der synthetisierten Komplexe erwies es sich aber als aussagekräftig. Es lässt sich sowohl auf die *trans*- als auch auf die *cis*-Komplexe anwenden. In zwei Fällen ergaben sich Probleme, da das Modell 1 eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen Metalle M^2 und M^3 voraussagt. Da aber durch die Messung von Komplexen mit LS-Co(III) als Metall M^1 gezeigt werden konnte, dass die Metalle M^2 und M^3 magnetisch isoliert sind,

musste das Modell 1 angepasst werden. Diese Anpassung geschah durch die Einführung eines TUP in die Gleichung (3.2.11). Da der TUP temperaturunabhängig ist, kann er einfach in Form eines konstanten Wertes einbezogen werden.

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 \sum_{S'=0}^{2S_2} \sum_{S=|S'-S_1|}^{S'+S_1} g^2 S(S+1)(2S+1) e^{-E(S,S')/kT}}{3kT \sum_{S'=0}^{2S_2} \sum_{S=|S'-S_1|}^{S'+S_1} (2S+1) e^{-E(S,S')/kT}} - TUP \quad (3.2.12)$$

Auch für diesen Fall wurde ein MATLAB-Script erstellt. Die genaue Betrachtung der Erweiterung mit TUP erfolgt bei der Besprechung der entsprechenden Komplexe in den Kapiteln 3.3 und 3.4.

3.2.2 Modell 2

Über das Modell 2 wurde in der Literatur ausführlich berichtet, darum soll hier nur eine kurze Einführung erfolgen.^[63, 70] Das Modell 2 wurde auf die *trans/cis*-Fe[CuL^{1,2}]₂-Komplexe angewandt, da von diesen Komplexen Röntgenstrukturanalysen von guter Qualität zur Verfügung standen. Dieses Modell beruht auf einem erweiterten Heisenberg-Modell und ist durch den Hamiltonian (3.2.13) gegeben.

$$\hat{H}_2 = \hat{H}_{LF} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{exc} + \hat{H}_{Ze}(Cu_2) + \hat{H}_{Ze}(Cu_3) + \hat{H}_{Ze}(Fe_1) \quad (3.2.13)$$

Die Zeemanterme $\hat{H}_{Ze}(Cu_2)$ und $\hat{H}_{Ze}(Cu_3)$ werden durch die Verwendung eines effektiven isotropen g-Wertes vereinfacht. Der effektive g-Wert beinhaltet alle Orbitaleffekte der beiden Cu(II)ionen. So kann die Summe der Zeemanterme als

$$\hat{H}_{Ze}(Cu_2) + \hat{H}_{Ze}(Cu_3) = g\mu_B(\hat{S}_2 + \hat{S}_3) \quad (3.2.14)$$

zusammengefasst werden. Für das Hexacyanoferratzentrum ergibt sich der Zeemanterm als

$$\hat{H}_{Ze}(Fe_1) = g\mu_B(\hat{S}_1 + \kappa\hat{I}_1) \cdot \mathbf{H} \quad (3.2.15)$$

Der Faktor κ ist der Bahnreduktionsfaktor. Die Spin-Bahn-Kopplung wird durch (3.2.16) beschrieben. Dabei ist ζ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante.

$$\hat{\mathbf{H}}_{SO} = \zeta \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{I}}_1 \quad (3.2.16)$$

Der orbitalabhängige Austauschterm $\hat{\mathbf{H}}_{exc}$ wird durch die Gleichung (3.2.17) beschrieben.

$$\hat{\mathbf{H}}_{exc} = -\hat{O}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 - \hat{O}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 - J' \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}_3 \quad (3.2.17)$$

Die Orbitaloperatoren \hat{O}_1 und \hat{O}_2 sind für die *trans*- und *cis*-Komplexe unterschiedlich. In Abbildung 17 wird die Richtung des Koordinatensystems für die *cis*- und *trans*-Komplexe, sowie die Definition der Kopplungskonstanten der einzelnen Orbitale definiert. Den Orbitalen der t_{2g}^5 -Konfiguration werden folgende Bezeichnungen zugeordnet: d_{yz} (ξ), d_{xz} (η) und d_{xy} (ζ). J' gibt die Wechselwirkung zwischen M^2 und M^3 an. Die Parameter J_E und J_{B_2} beschreiben dabei die Kopplung zwischen den $(d_{z^2})^1$ - und $(d_{xy}, d_{yz})^1$ -, bzw. den $(d_{z^2})^1$ - und $(d_{xy})^1$ -Orbitalen (siehe Abbildung 17).

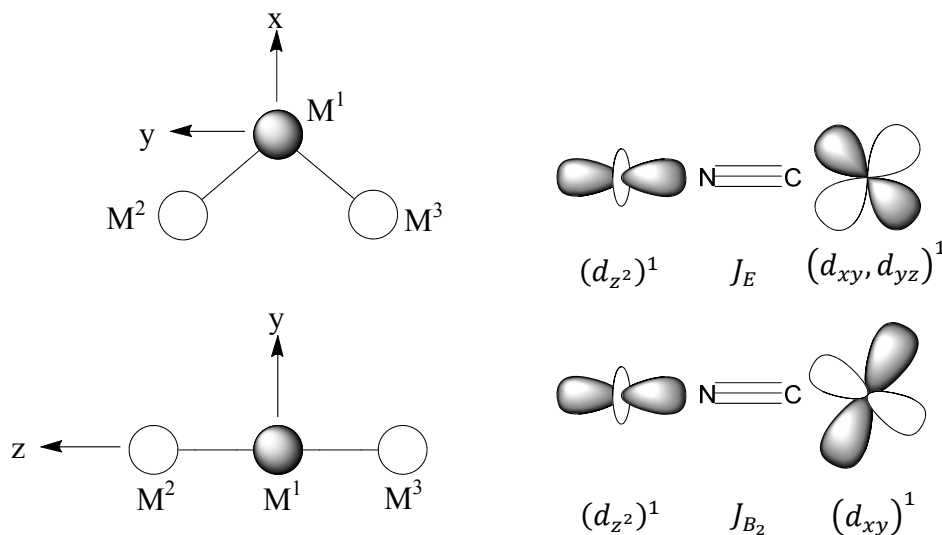


Abbildung 17: Definition des Koordinatensystems und der Kopplungskonstanten für die *cis*- und *trans*-Komplexe

In Gleichung (3.2.18) werden die Operatoren für die *trans*-Fe[ML¹]₂-Komplexe gezeigt und in Gleichung (3.2.19) der für die *cis*-Fe[ML²]₂-Komplexe.

$$\hat{O}_{1,2} = \begin{bmatrix} J_E & 0 & 0 \\ 0 & J_E & 0 \\ 0 & 0 & J_{B_2} \end{bmatrix} \quad (3.2.18)$$

$$\hat{O}_{1,2} = \begin{bmatrix} +\frac{1}{2}[J_E + J_{B_2}] & \pm\frac{1}{2}[J_E - J_{B_2}] & 0 \\ \pm\frac{1}{2}[J_E - J_{B_2}] & +\frac{1}{2}[J_E + J_{B_2}] & 0 \\ 0 & 0 & J_E \end{bmatrix} \quad (3.2.19)$$

Der Ligandenfeldoperator $\hat{\mathbf{H}}_{LF}$ lässt sich mit den Definitionen der t_{2g}^5 -Orbitale als Matrix-Gleichung (3.2.20) darstellen.

$$\hat{\mathbf{H}}_{LF} = \begin{bmatrix} V_{\xi\xi} & V_{\xi\eta} & V_{\xi\zeta} \\ V_{\xi\eta} & V_{\eta\eta} & V_{\eta\xi} \\ V_{\xi\zeta} & V_{\eta\xi} & V_{\zeta\zeta} \end{bmatrix} \quad (3.2.20)$$

Der Operator $\hat{\mathbf{H}}_{LF}$ wird ausführlich in der Literatur beschrieben.^[71] Die Bestimmung der Parameter g , ζ , κ , J_{B_2} , J_E und J' , sowie die Verfeinerung von $\hat{\mathbf{H}}_{LF}$ und $\hat{\mathbf{H}}_{SO}$ erfolgte durch LFDFT-Rechnungen auf Grundlage von Röntgenstrukturanalysen und der magnetischen Daten der behandelten Komplexe.^[72-76]

Ein weiterer Parameter im Modell 2 ist die Energie E_D . Sie beschreibt die Energielücke der beiden untersten Spinlevel. E_D ist somit vergleichbar mit dem ZFS-Parameter D (siehe Kapitel 2.6). D hat seinen Ursprung in der Wechselwirkung eines einzelnen Metallions mit einem axial verzerrten Ligandenfeld. Der Ursprung von E_D hingegen liegt in den Wechselwirkungen der Orbitale, die durch die Konstanten J_E und J_{B_2} beschrieben werden.

$$E_D = -\frac{J_E}{3} + \frac{J_{B_2}}{6} \quad (3.2.21)$$

3.2.3 Modell 3

Für die Komplexe *trans/cis*-Fe[NiL^{1,2}]₂ konnte das Modell 2 aufgrund der fehlenden Röntgenstrukturdaten nicht angewendet werden. Da die experimentellen Daten beider Komplexe einen Hinweis auf das Vorhandensein einer ZFS geben, wurde das Modell 3 zur Bestimmung der ZFS-Parameter D und E benutzt. Der schon in Kapitel 2.6 vorgestellte Hamiltonian (2.6.7) wurde hier als Modell 3 verwendet.

$$\hat{H}_3 = g_u \mu_B \hat{S}_u \mathbf{H}_u + D [\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (2.6.7)$$

Die Verwendung dieses Hamiltonian setzt voraus, dass der Gesamtspin des Systems eindeutig definiert ist und nur der Grundzustand des Moleküls besetzt ist. Als Variablen wurden bei diesem Modell die Parameter D, E und g verwendet.^[77] Das Lösen des Eigenwertproblems für diesen Hamiltonian erfordert die Anwendung der Spinoperatoren \hat{S}_x , \hat{S}_y und \hat{S}_z auf die Spinfunktion des untersuchten Systems. Mit Hilfe dieser Operatoren kann die Energiematrix für das System aufgestellt werden.^[78] Durch die Diagonalisierung der Matrix erhält man die Energieeigenwerte, die man dann in die van Vleck-Gleichung (2.2.9) einsetzen kann. Anhand des Beispiels eines Nickel(II)ions in einer axial-verzerrten oktaedrischen Umgebung soll die Verwendung des Modells 3 kurz erklärt werden. Für ein Nickel(II)ion mit d⁸ und einem Spin von S = 1 ergibt sich $\mathbf{M}_s = -1, 0, +1$, wenn die verzerrte Achse parallel zum Feld \mathbf{H}_z ist. Der Feldanteil senkrecht zur Hauptachse ist durch \mathbf{H}_x und \mathbf{H}_y gegeben. Wendet man nun den Spinoperator \hat{S}_z auf die Werte von $|\mathbf{M}_s\rangle$ an, so erhält man die Energiematrix (3.2.22).

$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ -1\rangle$	
$g_z \mu_B \mathbf{H}_z + D$	0	0	(3.2.22)
	0	0	
		$-g_z \mu_B \mathbf{H}_z + D$	

Da diese Matrix bereits diagonalisiert ist, ergeben sich die Energieeigenwerte zu:

$$E_0 = 0$$

$$E_1 = \mathbf{g}_z \mu_B \mathbf{H}_z + D$$

$$E_2 = -\mathbf{g}_z \mu_B \mathbf{H}_z + D,$$

wenn als Nullpunkt die Energie des $|0\rangle$ Zustands gewählt wird. In die van Vleck-Gleichung (2.2.9) eingesetzt, ergibt sich für die Suszeptibilität in z-Richtung der Zusammenhang (2.6.8), wie er bereits in Kapitel 2.6 erwähnt wurde.

$$\chi_z = \frac{2N_A g_z^2 \mu_B^2}{kT} \frac{e^{-D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT}} \quad (2.6.8)$$

Für die Feldanteile $\mathbf{H}_x = \mathbf{H}_y$ ergeben sich durch die Anwendung der Spinoperatoren $\hat{\mathbf{S}}_x = i\hat{\mathbf{S}}_y$ (es wird nur der reale Teil $\hat{\mathbf{S}}_x$ beachtet) und die Diagonalisierung der Energiematrix folgende Eigenwerte:

$$E_1 = D$$

$$E_2 = \left(-\sqrt{4\mathbf{g}_x^2 \mu_B^2 \mathbf{H}_x^2 + D^2} + D \right) / 2$$

$$E_3 = \left(+\sqrt{4\mathbf{g}_x^2 \mu_B^2 \mathbf{H}_x^2 + D^2} + D \right) / 2$$

Um die van Vleck-Gleichung anwenden zu können, wird angenommen, dass $|D|$ viel größer ist als $\mathbf{g}_x \mu_B \mathbf{H}_x$ und E_2 und E_3 nehmen folgende Werte an:

$$E_2 = + \frac{\mathbf{g}_x^2 \mu_B^2 \mathbf{H}_x^2}{D}$$

$$E_3 = + \frac{\mathbf{g}_x^2 \mu_B^2 \mathbf{H}_x^2}{D} + D$$

Nach Berechnung der Werte für $E_n^{(0)}$, $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ ergibt sich für den x-Anteil der Suszeptibilität die Gleichung (2.6.9).

$$\chi_x = \frac{2N_A g_x^2 \mu_B^2}{D} \frac{1 - e^{-D/kT}}{1 + 2e^{-D/kT}} \quad (2.6.9)$$

Die durchschnittliche Suszeptibilität χ berechnet sich nach Formel (2.6.10)

$$\chi = \frac{(\chi_z + 2\chi_x)}{3} \quad (2.6.10)$$

Beide Formeln wurden bereits in Kapitel 2.6 erwähnt, ohne auf ihre Herleitung einzugehen. Für eine genauere Lösung der durchschnittlichen Suszeptibilität muss diese über den gesamten Raum integriert werden, für dieses Modell hingegen ist die Gleichung (2.6.10) ausreichend.

Dieser Lösungsansatz kann natürlich auf beliebige Spinsysteme ausgeweitet werden. Die resultierenden Energiematrizes können mit Hilfe von Programmen diagonalisiert werden um die Eigenwerte zu erhalten. Andere Beispiele der Anwendung von Hamiltonians zur Untersuchung von magnetischen Eigenschaften finden sich in verschiedenen Lehrbüchern.^[3, 46, 79-81]

3.3 Magnetische Eigenschaften der $trans\text{-}M^1[M^2L^1]_2\text{-Komplexe}$

Im Laufe der Arbeit konnte eine Reihe von *trans*-heterotrinnuklearen Komplexen synthetisiert und auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht werden. Als Kerne dieser Komplexe wurden die Hexacyanometallate von Fe^{III} (LS- d^5), Cr^{III} (d^3) und Co^{III} (LS- d^6). Als Kappen dienten die Bispidinkomplexe von Cu^{II} ($S = 1/2$), Mn^{II} ($S = 5/2$) und Ni^{II} ($S = 1$).

Das im LS-Zustand vorliegende und somit diamagnetische Hexacyanocobaltat(III) wurde für die Synthese des Komplexes $trans\text{-Co}^{\text{I}}[\text{Cu}^{\text{II}}L^1]_2\text{ClO}_4$ verwendet. Anhand dieses Komplexes konnte gezeigt werden, dass die dreikernigen Komplexe magnetisch voneinander isolierte Bispidinkappen besitzen. (siehe Abbildung 18).

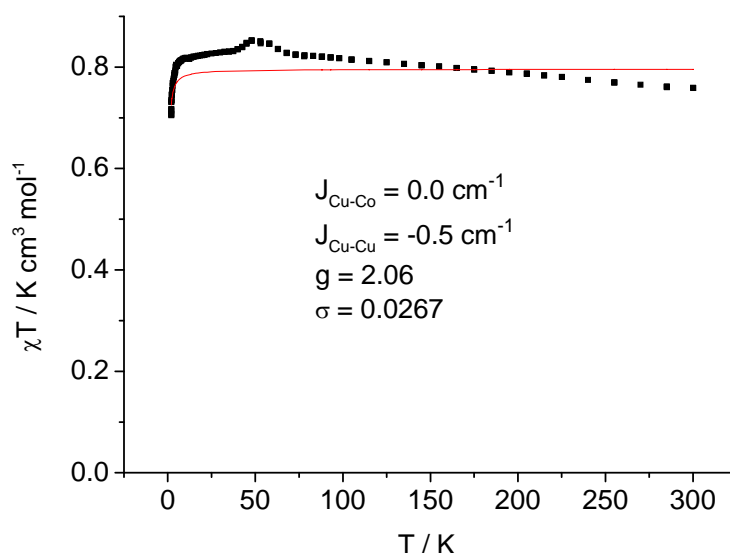


Abbildung 18: χT -versus- T -Diagramm (■) und Simulation (—) für $trans\text{-Co}[\text{CuL}^1]_2\text{ClO}_4$

Wie aus der Simulation der Daten zu ersehen ist, findet fast keine Kopplung zwischen den Kupferzentren der Bispidinkappen statt. Die temperaturabhängige Messung weist bei 300 K einen Wert von $\chi T = 0.759 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf, was auf drei ungekoppelte Metallzentren hinweist. Der theoretische spin-only Wert beträgt $\chi T = 0.750 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Ebenso lässt sich der χT -Wert von $0.705 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 2 K nur durch drei ungekoppelte Zentren erklären. Der leichte Abfall der Kurve, sowie das Maximum bei 48 K sind auf Sauerstoff im Magnetometer zurückzuführen. Sauerstoff zeigt in der Region um 49 K verschiedene magnetische Übergänge, die hier die eigentlichen Messung des *trans*-Komplexes

überlagern.^[82-84] Das Gesamtergebnis der Messung wird aber durch den Sauerstoffanteil nicht beeinträchtigt.

Auch der Vergleich der Brillouin-Funktion für einen angenommenen g-Wert von 2 ergibt eine Übereinstimmung der experimentellen Daten mit zwei ungepaarten Spins (siehe Abbildung 19).

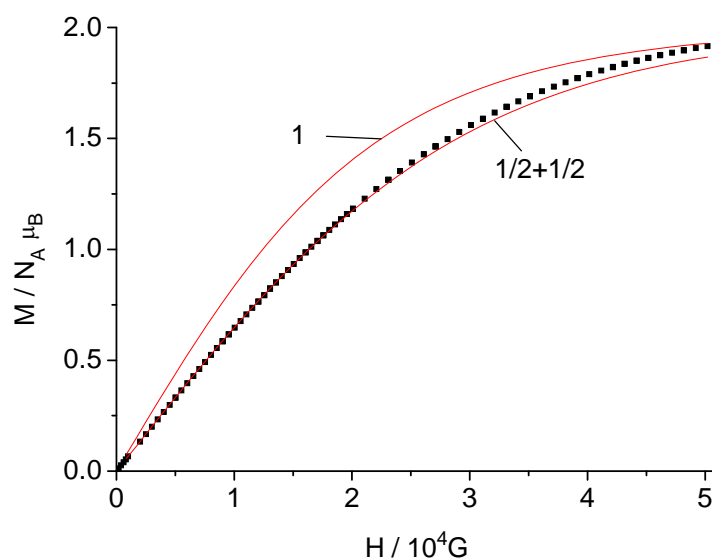
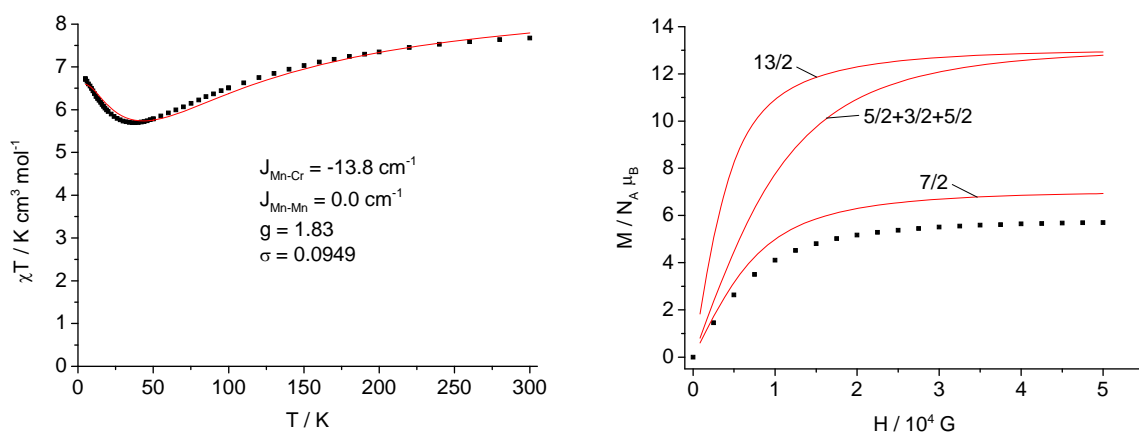
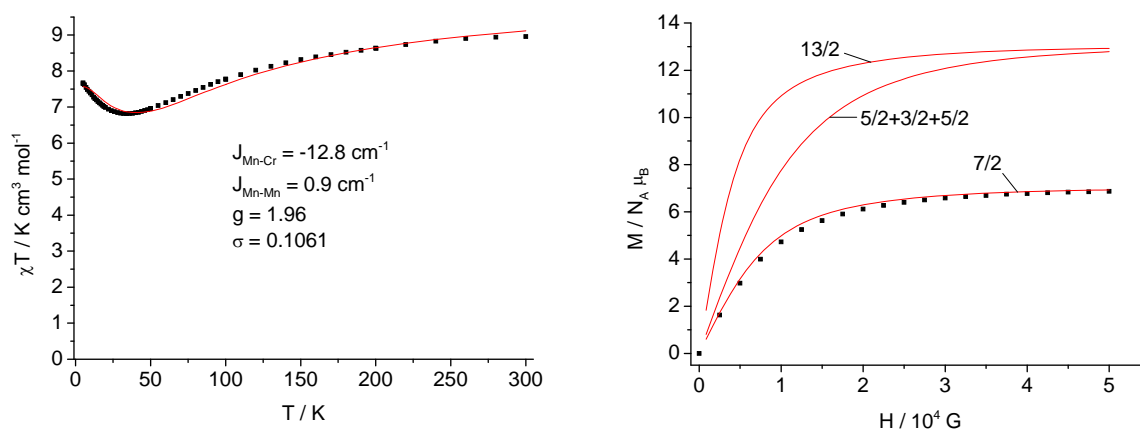


Abbildung 19: Vergleich der experimentellen Daten (■) der Magnetisierung (2 K) von *trans*-Co[CuL¹]₂ClO₄ mit den theoretischen Werten der Brillouin-Funktion (—) für $g=2$ und $S=1$ (gekoppelte Kupferzentren) bzw. $S=1/2+1/2$ (2 ungekoppelte Kupfer(II)ionen)

Alle Verbindungen der *trans*-Serie, mit Ausnahme der *trans*-Cr[MnL¹]₂-Komplexe, weisen eine ferromagnetische Kopplung der Metallzentren auf. Die *trans*-Cr[MnL¹]₂-Komplexe hingegen zeigen eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Mn^{II}-Kappen und dem Cr^{III}-Zentrum. Dies lässt sich durch eine π -Überlappung der t_{2g} -Orbitale des Cr^{III}-Zentrums (t_{2g}^3) mit den t_{2g} -Orbitalen der HS-Mn^{II}-Zentren ($t_{2g}^3 e_g^2$) und einer daraus resultierenden antiferromagnetischen Wechselwirkung der magnetischen Orbitale erklären (siehe hierzu Kapitel 2.5). Auch die Magnetisierungsmessung bei 2 K zeigt eine antiferromagnetische Kopplung der drei Metallzentren (siehe Abbildung 20).



(a)



(b)

Abbildung 20: (a) $trans\text{-Cr[MnL}^1\text{]}_2\text{ClO}_4$ und (b) $trans\text{-Cr[MnL}^1\text{]}_2\text{Cl}$: χT vs. T-Diagramm (■) und Simulation (—) und Vergleich der experimentellen Daten der Magnetisierung (2 K) mit den simulierten Werten der Brillouin-Funktion für $g=2$, $S=13/2$ (ferromagnetische Kopplung), $S=5/2+3/2+5/2$ (ungekoppelte Zentren) und $S=7/2$ (antiferromagnetische Kopplung)

Die χT -Werte für $trans\text{-Cr[MnL}^1\text{]}_2\text{ClO}_4$ und $trans\text{-Cr[MnL}^1\text{]}_2\text{Cl}_2$ betragen bei 300 K $7.595 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, bzw. $8.958 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was gut mit dem theoretischen Wert für drei nicht gekoppelte Zentren von $10.630 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ übereinstimmt. Bei 4.78 K erreicht die χT -Kurve für $trans\text{-Cr[MnL}^1\text{]}_2\text{ClO}_4$ ein Minimum von $6.734 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was mit dem Wert für ein antiferromagnetisch gekoppeltes HS-Mn^{II}-Cr^{III}-HS-Mn^{II}-System von $7.878 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ gut übereinstimmt. Auch bei $trans\text{-Cr[MnL}^1\text{]}_2\text{Cl}_2$ lässt die Lage des Minimums bei 5.0 K und

einem χT -Wert von $7.670 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf antiferromagnetisch gekoppelte Metalle schließen. Bei beiden Komplexen lassen sich die Abweichungen der theoretischen, von den experimentellen Werten durch die Vernachlässigung verschiedener magnetischer Effekte, wie z.B. der Nullfeldaufspaltung, erklären (siehe Kapitel 2.6).

Der *trans*-Cr[CuL¹]₂ClO₄-Komplex zeigt einen Wert von $\chi T = 2.406 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von 300 K. Dieser Wert entspricht drei ungekoppelten Zentren (spin-only $2.626 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). In diesem Fall wurde ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TUP) im Modell 1 berücksichtigt, da durch seine Vernachlässigung das Modell 1 eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung der Kupferzentren ($J = -19.338 \text{ cm}^{-1}$) voraussagen würde (siehe Abbildung 21).

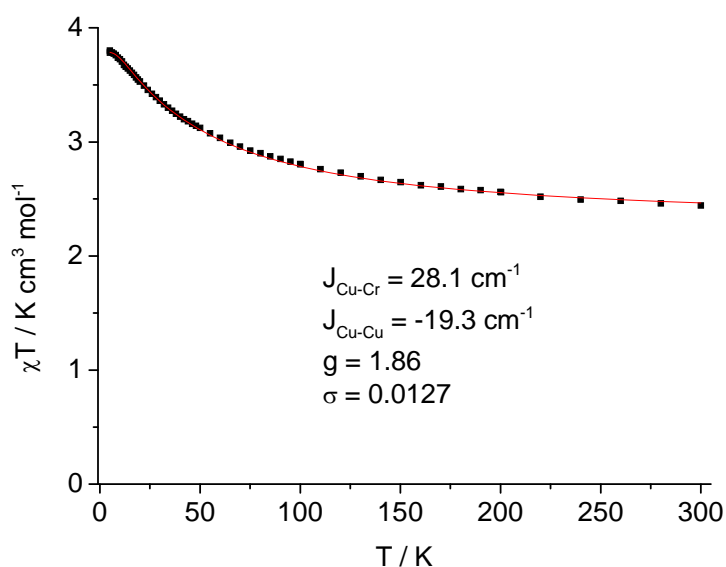
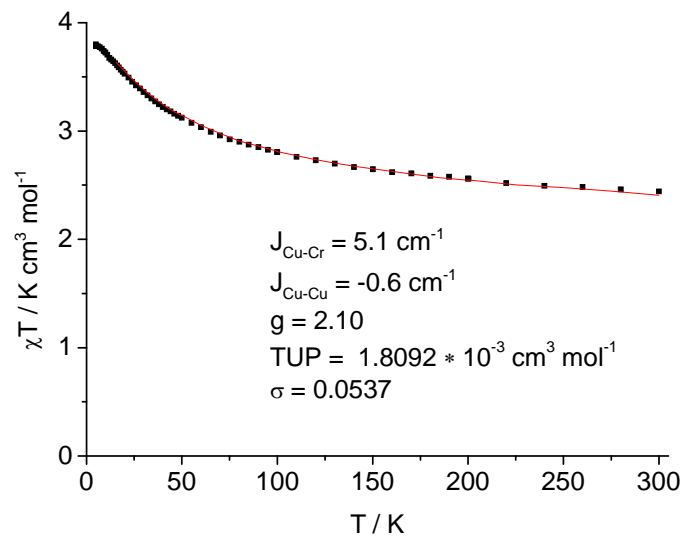


Abbildung 21: *trans*-Cr[CL¹]₂ClO₄ : χT vs. T-Diagramm (■) und Simulation (—) nach Modell 1 ohne Berücksichtigung des temperaturunabhängigen Paramagnetismus

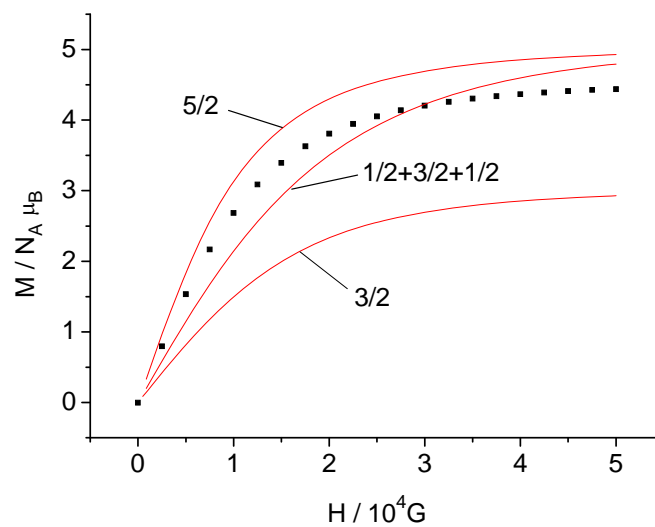
Diese scheinbare Kopplung steht aber in Gegensatz zur temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung. Bei einer Temperatur von 6.49 K zeigt sich ein Maximum mit einem Wert von $3.801 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und zeigt deutlich die ferromagnetische Kopplung der Metallzentren (siehe Abbildung 22 (a)).

Der Vergleich mit der Brillouin-Funktion (siehe Abbildung 22 (b)) lässt zwar keine klaren Rückschlüsse zu, ob die Metallzentren gekoppelt oder ungekoppelt sind, aber er widerspricht in jedem Fall einer antiferromagnetischen Kopplung der beiden Kupferzentren, woraus ein

Spin von 3/2 resultieren würde. Erst die Erweiterung des Modells 1 um den TUP konnte die experimentellen Daten sinnvoll wiedergeben.



(a)



(b)

Abbildung 22: *trans*-Cr[CuL¹]₂ClO₄ : (a) χT vs. T-Diagramm (■) und Simulation (—), (b) Vergleich der experimentellen Daten der Magnetisierung (2 K) (■) mit der Brillouin-Funktion (—) für $g=2$, $S=5/2$ (ferromagnetische Kopplung), $S=1/2+3/2+1/2$ (ungekoppelte Zentren) und $S=3/2$ (antiferromagnetische Kopplung)

Die Berücksichtigung des TUP bei den anderen hier vorgestellten Verbindungen hat keine gravierende Besserung der gefitteten Kurven zur Folge und wurde daher zur Vermeidung einer Überparametrisierung nicht berücksichtigt.

Fittet man die Daten der Sättigungsmagnetisierung mit Hilfe der Brillouin-Funktion und hält dabei den Spin auf einem Wert von $S = 5/2$ fest, so erhält man eine Übereinstimmung des Kurvenverlaufs mit den experimentellen Daten für einen g -Wert von 1.82 (siehe Abbildung 23). Die Abweichung des g -Wertes aus dem Fit der Suszeptibilitätsmessung zum einen und aus dem Brillouinfit zum anderen lassen sich damit erklären, dass in der Brillouinfunktion der TUP nicht berücksichtigt wird.

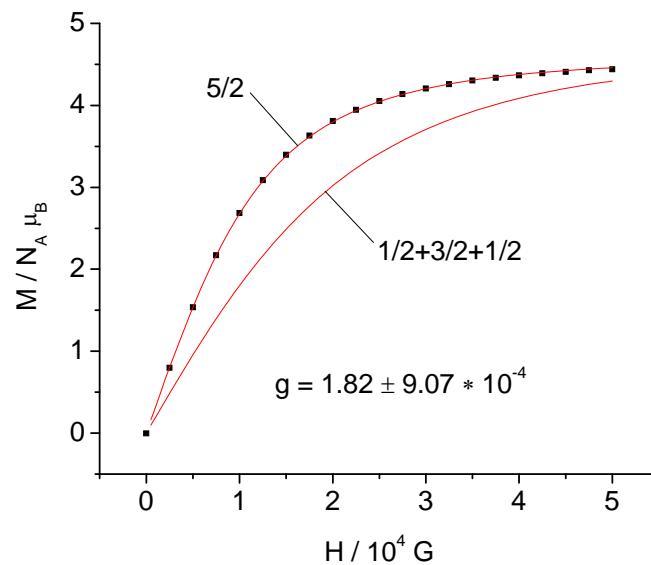
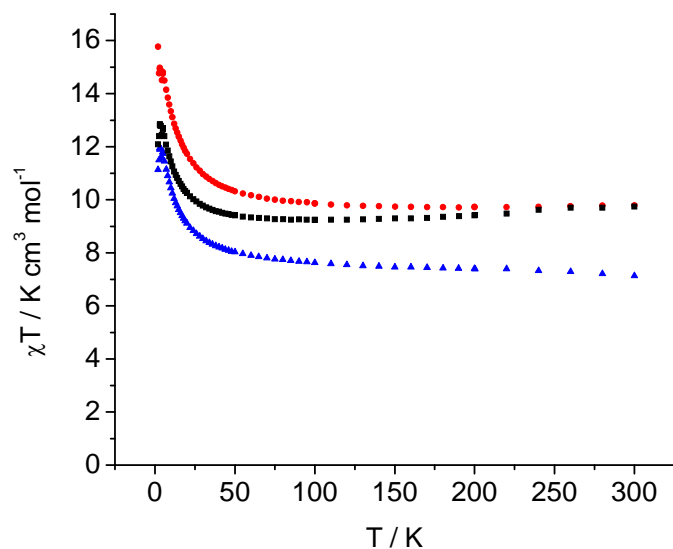
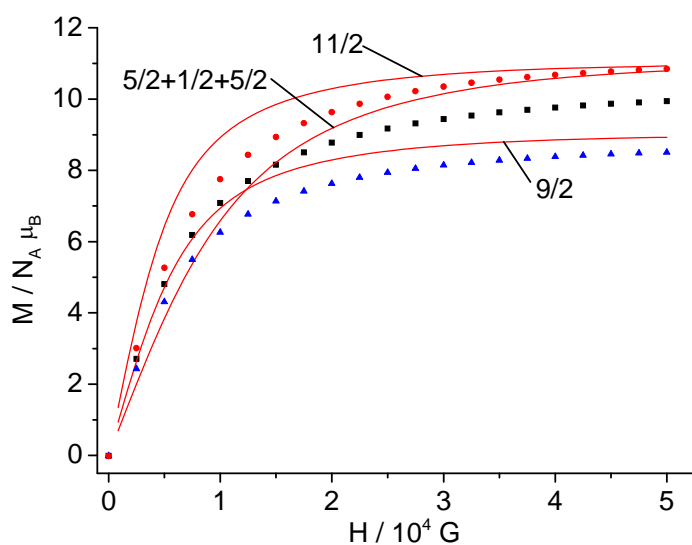


Abbildung 23: Vergleich der experimentellen Daten der Magnetisierung (2 K) (\blacksquare) mit der Brillouin-Funktion (—) für $g=1.82$, $S=5/2$ (ferromagnetische Kopplung), $S=1/2+3/2+1/2$ (ungekoppelte Zentren)

Von den *trans*-Fe[MnL¹]₂-Komplexen konnten drei Verbindungen mit unterschiedlichen Gegenionen erhalten werden. Jedes dieser Salze zeigt ein leicht unterschiedliches magnetisches Verhalten (siehe Abbildung 24).



(a)



(b)

Abbildung 24: Vergleich der *trans*-Fe[MnL¹]₂-Salze: *trans*-Fe[MnL¹]₂Cl (●), *trans*-Fe[MnL¹]₂ClO₄ (■), *trans*-Fe[MnL¹]₂PF₆ (▲), (a) χT vs. T-Diagramm (b) Sättigungsmagnetisierung und Brillouin-Funktion (—) für T=1.8 K, g=2, S=11/2 (ferromagnetische Kopplung), S=5/2+1/2+5/2 (ungekoppelte Zentren) und S=9/2 (antiferromagnetische Kopplung)

Die feldabhängige Magnetisierungsmessung der drei *trans*-Fe[MnL¹]₂-Salze zeigt für das Chlorid-Salz einen Sättigungswert von $M = 10.84 N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}$, was dem erwarteten Wert von $M = 11 N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}$ für einen ferromagnetisch gekoppelten HS-Mn^{II}-LS-Fe^{III}-HS-Mn^{II}-Komplex entspricht. Der gemessene Wert für das PF₆⁻-Salz liegt mit $M = 9.94 N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}$ niedriger als der theoretische Wert, der des Perchlorat-Salzes, mit einem Wert von $M = 8.51 N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}$, sogar noch tiefer.

Diese Unterschiede im magnetischen Verhalten der *trans*-Fe[MnL¹]₂-Salze lassen sich, wie später gezeigt wird, durch die Anisotropie des Hexacyanoferrat-Kerns erklären. Dieser Effekt zeigt sich besonders ausgeprägt bei tiefen Temperaturen und wird im Zusammenhang mit den *trans*-Fe[CuL¹]₂- und *trans*-Fe[NiL¹]₂-Komplexen ausführlich besprochen.

Eine Zusammenfassung der magnetischen Daten der *trans*-Serie findet sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: χT -Werte ($\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$; T [K] in Klammern, H = 1000 G) und Sättigungsmagnetisierung (M [$N_A \mu_B$], T = 1.8K, H = 50 kG), die theoretischen Werte wurden aus dem Curiegesetz für den reinen Spinmagnetismus abgeleitet (vergl. Tabelle 1)

Komplex	χT (exp)	χT (theo)	M (exp)	M (theo)
<i>trans</i> -Co[CuL ¹] ₂ ClO ₄	0.759 (300.0)	0.750 ^[b]	1.99 ^[c]	2
	0.705 (2.0)	0.750 ^[b]		
<i>trans</i> -Fe[CuL ¹] ₂ ClO ₄	1.306 (300.0)	1.125 ^[b]	3.04 ^[d]	3
	2.004 (2.87)	1.876		
<i>trans</i> -Fe[NiL ¹] ₂ ClO ₄	2.970 ^[a] (300.0)	2.375 ^[b]	4.68 ^[d]	5
	3.988 ^[a] (3.4)	4.377		
<i>trans</i> -Fe[MnL ¹] ₂ ClO ₄	7.085 (300.0)	9.129 ^[b]	8.51 ^[c]	11
	11.742 (3.52)	12.380		
<i>trans</i> -Fe[MnL ¹] ₂ Cl	9.613 (300.0)	9.129 ^[b]	10.84 ^[c]	11
	14.560 (3.77)	12.380		
<i>trans</i> -Fe[MnL ¹] ₂ PF ₆	9.286 (300.0)	9.129 ^[b]	9.94	11
	12.845 (4.52)	12.380		
<i>trans</i> -Cr[MnL ¹] ₂ ClO ₄	7.595 (300.0)	10.630 ^[b]	5.70 ^[c]	7
	6.734 (4.78)	7.878		
<i>trans</i> -Cr[MnL ¹] ₂ Cl	8.958 ^[a] (300.0)	10.630 ^[b]	6.87 ^[c]	7
	7.670 ^[a] (5.0)	7.878		
<i>trans</i> -Cr[CuL ¹] ₂ ClO ₄	2.406 (300.0)	2.626 ^[b]	4.44 ^[c]	5
	3.801 (6.49)	4.377		

[a] H=500 G

[b] drei ungekoppelte Metallzentren

[c] 2K

[d] 70 kG

Der *trans*-Fe[CuL¹]₂-Komplex weist bei 300 K drei ungekoppelte Metallzentren auf ($\chi T = 1.306 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), was dem erwarteten χT -Wert von $1.125 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ sehr nahe kommt. Die Kurve erreicht ihr Maximum bei 2.87 K und einem χT -Wert von $2.000 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Der Wert ist damit etwas höher als erwartet ($1.875 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), aber zeigt deutlich, dass eine ferromagnetische Kopplung vorliegt. Dies wird ebenfalls durch den Wert der Sättigungsmagnetisierung von $M = 3.04 N_A \mu_B$ bei 1.8 K und 70 kG unterstützt. Der erwartete spin-only Wert für ein $S = 3/2$ System beträgt $3 N_A \mu_B$ (siehe Abbildung 25).

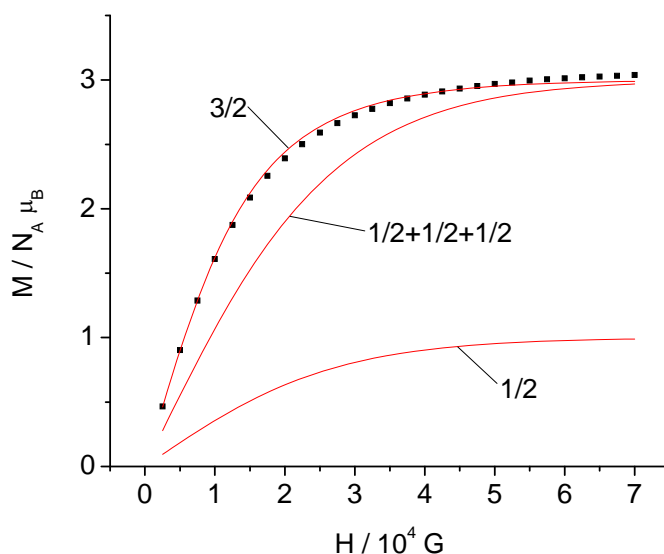


Abbildung 25: *trans*-Fe[CuL¹]₂ClO₄: Sättigungsmagnetisierung (■) und Brillouin-Funktion (—) für $T=1.8 \text{ K}$, $g=2$, $S=3/2$ (ferromagnetische Kopplung), $S=1/2+1/2+1/2$ (ungekoppelte Zentren) und $S=1/2$ (antiferromagnetische Kopplung)

Mit dem einfachen isotropen Austauschhamiltonian (Modell 1), der bisher für die Auswertung der Messungen benutzt wurde, konnte eine plausible Anpassung an die experimentellen Werte erhalten werden. Die erhaltene Kopplungskonstante $J_{\text{Cu-Fe}} = 17.7 \text{ cm}^{-1}$ liegt sehr nahe dem Literaturwert für ein ähnliches cyanidverbrücktes Cu-Fe-System, welches mit dem selben Modell 1 ausgewertet wurde ($J_{\text{Cu-Fe}} = 17.0 \text{ cm}^{-1}$, für den [Cu₃Fe₂] Einzelmolekülmagneten).^[85] Die Verwendung des isotropen Austauschhamiltonians (Modell 1) zeigt aber eine nicht zu vernachlässigenden antiferromagnetischen Kopplung der beiden Kupferzentren auf ($J_{\text{Cu-Cu}} = -5.4 \text{ cm}^{-1}$) (siehe Abbildung 26 (a)). Durch das Einbeziehen eines TUP erbrachte die

Simulation sogar eine scheinbare ferromagnetische Kopplung der *trans*-ständigen Kupferatome (siehe Abbildung 26 (b)).

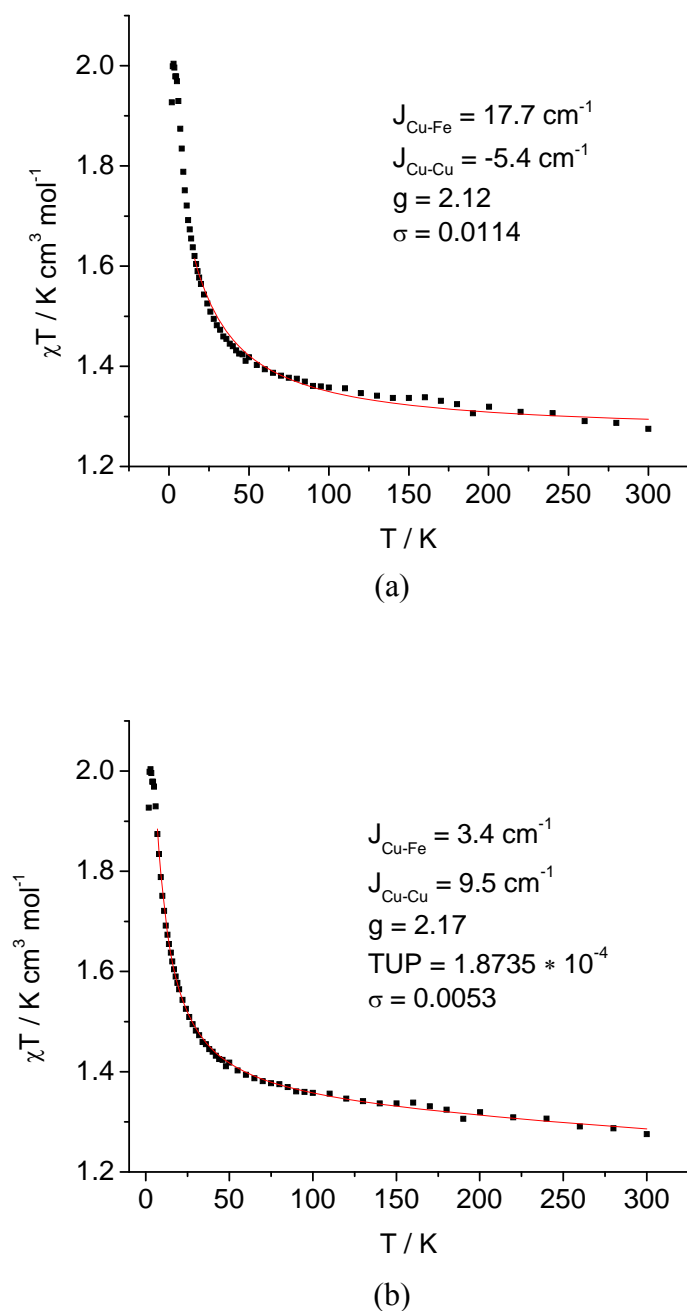


Abbildung 26: *trans*-Fe[CuL]ClO₄: (a) χT vs. T-Diagramm experimentelle Daten (■), Simulation (—) (b) χT vs. T-Diagramm experimentelle Daten (■), Simulation (—) unter Berücksichtigung eines TUP

Wie aber schon für den isostrukturellen *trans*-Co[CuL]₂-Komplex festgestellt wurde können die Kupferatome können als magnetisch-isoliert betrachtet werden. Dieser Gegensatz der Aussagen des angewandten Modells zu den experimentellen Daten lässt sich zu einem Teil

darauf zurückführen, dass Modell 1 die Multipletstruktur des Fe(III)-Zentrums und die Spinbahnkopplung nicht mit einbezieht. Der Grundzustand des Fe(III) wird durch den Term ${}^2T_{2g}$ beschrieben. Durch eine Verzerrung der perfekten Oktaedersymmetrie spaltet dieser Term in verschiedene Subterme auf, ${}^2T_{2g}(\xi)$, ${}^2T_{2g}(\eta)$ und ${}^2T_{2g}(\zeta)$, die den Orbitalen d_{yz} , d_{xz} und d_{xy} entsprechen. Die Verzerrung kann anhand der Winkel α , β und γ beschrieben werden (siehe Abbildung 15). Da die erhaltene Kristallstruktur des Komplexes *trans*-Fe[CuL¹]₂ClO₄ von guter Qualität war, konnten die Subterme des ${}^2T_{2g}$ -Grundzustands des Hexacyanoferrats mithilfe von LFDFT-Methoden berechnet werden^[63]. Der Ligandenfeldoperator ergibt sich zu^[69]:

$$\hat{\mathbf{H}}_{LF} = \begin{bmatrix} 95 & 120 & -34 \\ 120 & -90 & 118 \\ -34 & 118 & 5 \end{bmatrix} \quad (4.2.1)$$

Daraus konnten die Parameter J_E , J_{B_2} , J , κ und ζ des Modells 2 (siehe Kapitel 3.2.2) errechnet werden, und man erhielt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Simuliert man stattdessen die Daten mit Parametern, die auf einem perfekt oktaedrischen Hexacyanoferrat(III) beruhen, so weichen die Simulationen sehr stark voneinander ab (siehe Abbildung 27).

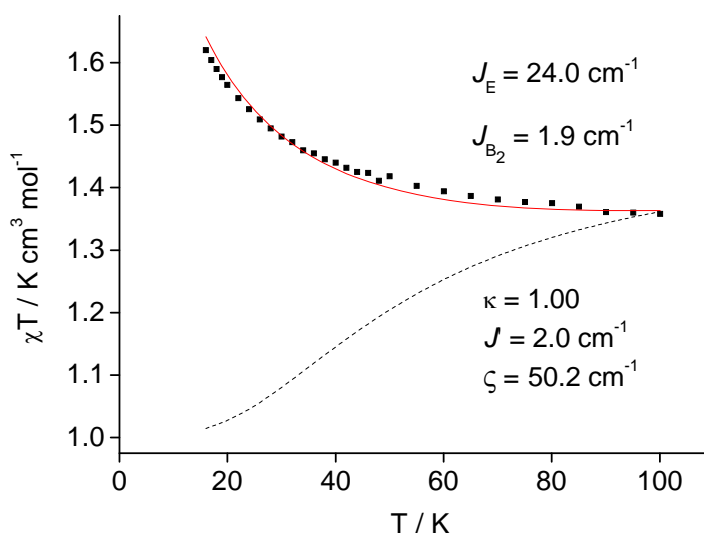


Abbildung 27: *trans*-Fe[CuL¹]₂ClO₄: Ausschnitt aus dem χT vs. T-Diagramm: experimentelle Daten (■), Simulation (—) mit Modell 2, Simulation unter Annahme eines perfekt oktaedrischen $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ (---)

Trotzt der guten Übereinstimmung der simulierten und experimentellen Daten ist der Wert für ζ mit 50.2 cm^{-1} ungewöhnlich klein, verglichen mit dem Wert für reines $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ von 345 cm^{-1} .^[71] Diese Abweichung lässt sich mit einem möglichen Mischen der d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale von Eisen und Kupfer erklären. Dies würde eine Verringerung des Wertes für ζ (Fe^{III}) bewirken, da der Beitrag ζ (Cu^{II}) ein anderes Vorzeichen besitzt.^[86] Eine andere Erklärung könnte die sogenannte Ham-Reduktion aufgrund von Jahn-Teller-Aktivität des $^2T_{2g}$ -Grundzustands des Hexacyanoferrat(III) liefern.^[87-89]

Die Modelle 1 und 2 geben die χT vs. T-Daten gleichermaßen gut wieder. Unterschiede gibt es aber in der Simulation der feldabhängigen Magnetisierung. Das isotrope Modell 1 sagt vor allem im Bereich hoher Felder zu hohe Werte für die Magnetisierung voraus. Das Modell 2 hingegen beschreibt die reine feldabhängige und die temperatur- und feldabhängige Magnetisierungsmessung (reduzierte Magnetisierung) sehr gut (siehe Abbildung 28 und 29)

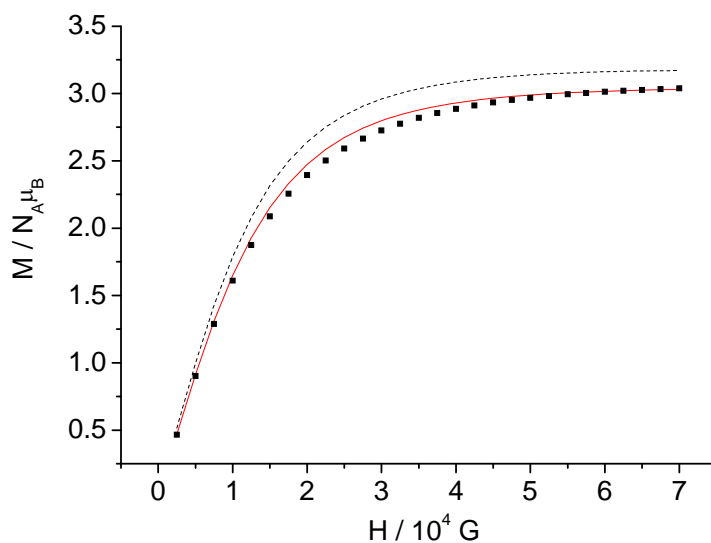


Abbildung 28: *trans*-Fe[CuL]ClO₄: Sättigungsmagnetisierung (T=1.8 K), experimentell (■), Modell 1 (- - -), Modell 2 (—)

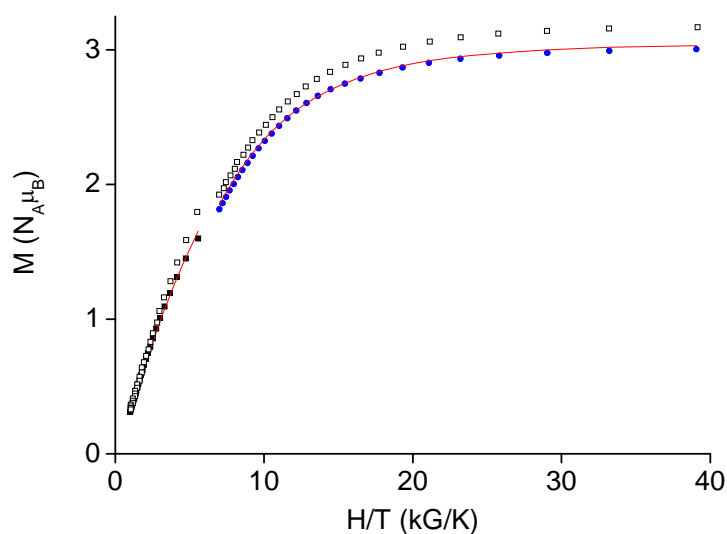
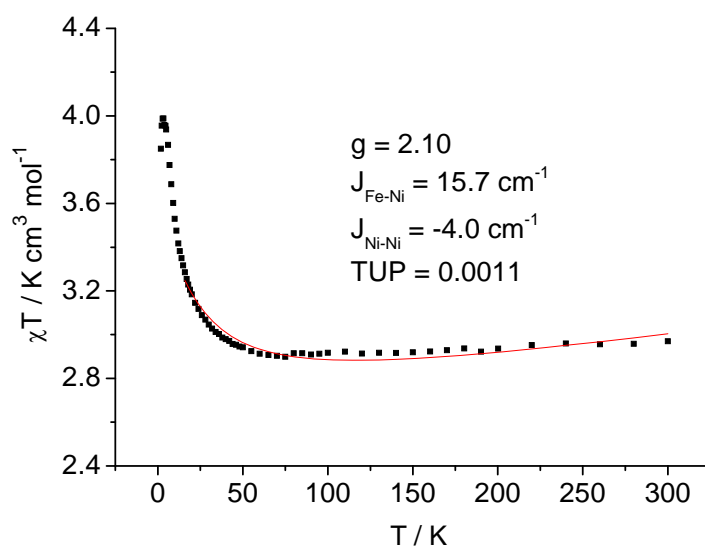
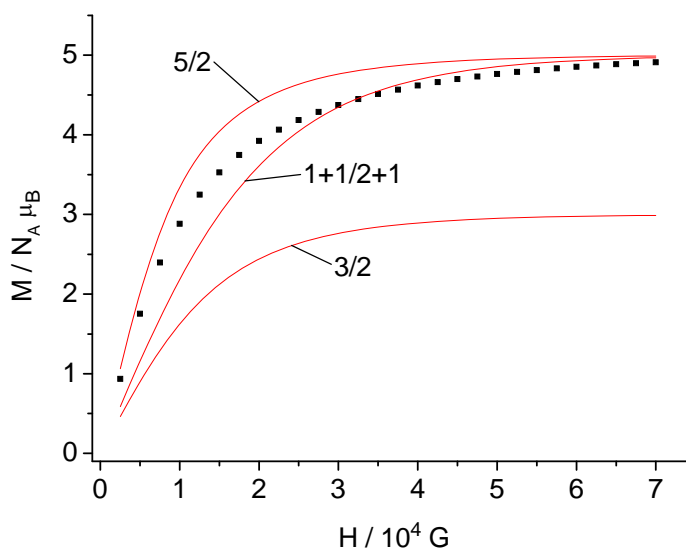


Abbildung 29: *trans*-Fe[CuL¹]ClO₄: reduzierte Magnetisierung: zur Vereinfachung sind nur die Daten bei 10 kG (■) und 70 kG (●) dargestellt, Modell 2 (—), Modell 1 (□)

Aufgrund der fehlenden Röntgenstrukturanalyse konnte das Modell 2 für den *trans*-Fe[NiL¹]₂ClO₄-Komplex nicht verwendet werden. Die Suszeptibilitätsmessung zeigt bei 300 K einen Wert von $2.970 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was höher ist als der erwartete spin-only Wert für zwei ungekoppelte Nickel(II)ionen und ein LS-Eisen(III)zentrum ($2.375 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Diese Abweichung zeigt einen deutlichen Orbitalanteil, ausgelöst, wie später gezeigt wird, durch eine ZFS. Die Suszeptibilität erreicht bei 3.4 K ein Maximum von $3.988 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was eine ferromagnetische Kopplung zwischen Nickel und Eisen anzeigt ($S = 5/2$, spin-only $4.377 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Auch die feldabhängige Magnetisierungsmessung bei 1.8 K weist auf ein ferromagnetisch gekoppeltes System mit $S = 5/2$ hin (exp.: $4.684 N_A \mu_B$; spin-only: $5 N_A \mu_B$), aber die Magnetisierung zeigt einen zu kleinen Wert (siehe Abbildung 30 (b)). Auch dieser Effekt wird durch eine ZFS verursacht (siehe Kapitel 2.6).



(a)



(b)

Abbildung 30: *trans*-Fe[NiL¹]₂ClO₄ : (a) χT vs. T-Diagramm (■) und Simulation (—), (b) Vergleich der experimentellen Daten der Magnetisierung (1.8 K) (■) mit der Brillouin-Funktion (—) für $g=2$, $S=5/2$ (ferromagnetische Kopplung), $S=1+1/2+1$ (ungekoppelte Zentren) und $S=3/2$ (antiferromagnetische Kopplung)

Mit dem isotropen Modell 1 konnten die experimentellen χT -Werte gut wiedergegeben werden. Die erhaltenen J -Kopplungen zeigen wie erwartet eine ferromagnetische Kopplung zwischen Nickel und Eisen, aber auch eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Nickelkappen, die wiederum als magnetisch isoliert betrachtet werden müssen (siehe *trans*-Co[CuL¹]₂). Wie schon beim *trans*-Fe[CuL¹]₂-Komplex ist die

antiferromagnetische Kopplung als Aussage des Modells 1 ein Hinweis auf eine Multiplett-Struktur des Hexacyanoferrat(III) und eine Spinbahnkopplung. Leider ließ sich das verbesserte Modell 2 nicht auf diesen Komplex anwenden, da, wie bereits erwähnt, keine Kristallstruktur erhalten werden konnte. Die Strukturdaten sind aber unerlässlich um den Hamiltonian (3.2.1) vollständig lösen zu können. Auf Basis der Struktur wird eine LFDFT-Methode angewendet, um den Bahnreduktionsfaktor κ , die Spinbahnkopplungskonstante ζ und die Kopplungskonstanten J_E und J_{B_2} zu berechnen^[63]. Somit kann man weder mit Modell 1, noch Modell 2, sichere Aussagen zum magnetischen Verhalten treffen. Um dennoch zuverlässige Informationen über die magnetischen Eigenschaften von *trans*-Fe[NiL¹]₂ erhalten zu können, wurde hier das Modell 3 verwendet. Wie im Kapitel 3.3 gezeigt, wird der isotrope Hamiltonian aus Modell 1 um einen weiteren Hamiltonian erweitert, der die Anisotropie des Komplexes beschreibt. Mit Modell 3 lässt sich nicht nur die Kopplung der Metallzentren beschreiben, sondern auch das Verhalten bei hohen Feldern wiedergeben (siehe Abbildung 31)

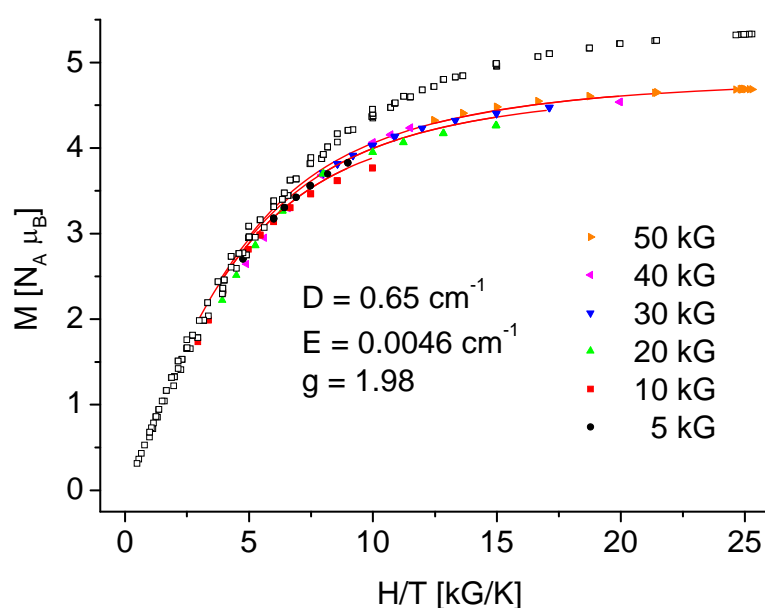


Abbildung 31: *trans*-Fe[NiL¹]₂ClO₄: reduzierte Magnetisierung, Simulation mit Modell 3 (—) und Simulation mit Modell 1 (□)

Das Auseinanderlaufen der Isosfeldlinien der reduzierten Magnetisierung gibt einen Hinweis auf das Vorhandensein einer ZFS. Die Werte für D und E, die aus dem Fit der experimentellen Daten erhalten wurden, konnten leider nicht durch eine andere Messmethode bestätigt werden. Wie im Kapitel 2.6 gezeigt, ist eine Suszeptibilitätsmessung allein nicht geeignet die ZFS-Parameter eindeutig zu bestimmen. Der Versuch die ZFS durch eine FDMRS-Messung direkt zu bestimmen gelang leider nicht. Dies kann verschiedene Ursachen haben, unter anderem eine schnelle Spin-Gitter-Relaxation, die sich in sehr breiten Linien äußert. Ein anderer Grund kann in der sehr kleinen Aufspaltung liegen, die sich nur schwer messen lässt.

3.4 Magnetische Eigenschaften der *cis*- $M^I[M^II L^2]_2$ -Komplexe

Die Verwendung des Liganden L^2 führte zu den *cis*-konfigurierten Komplexen. Auch hier konnte eine Serie von Verbindungen mit Hexacyanometallaten als Zentrum synthetisiert werden. Wie bei den *trans*-Komplexen wurden die Hexacyanometallate von Fe^{III} (LS- d^5), Cr^{III} (d^3) und Co^{III} (LS- d^6) verwendet. Um Aufschluss über die Wechselwirkung zwischen den Übergangsmetallbispindinkappen zu erhalten, wurde auch bei den *cis*-konfigurierten Systemen ein Komplex mit einem LS- Co^{III} -Zentrum synthetisiert und charakterisiert.

Sowohl der Vergleich der experimentellen Daten für den *cis*- $Co[CuL^2]_2$ -Komplex mit der simulierten Brillouin-Funktion für gekoppelte, bzw. ungekoppelte Kupferzentren, als auch die Simulation der χT -Werte mit dem schon bei den *trans*-Komplexen verwendeten Austauschhamiltonian Modell 1 ergibt keine nennenswerte Wechselwirkungen (siehe Abbildung 32). Die J -Werte für die Wechselwirkung zwischen den Kupferbispindinkappen stimmen für den *trans*- und den *cis*-Komplex überein. Ebenso wurde in diesem Fall der TUP mit einbezogen, da dies zu einer deutlichen Verbesserung der Simulation führt.

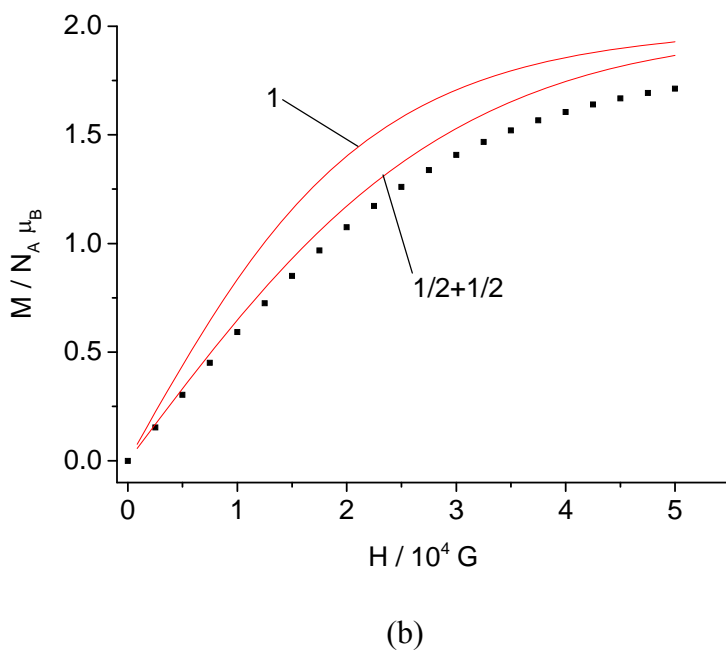
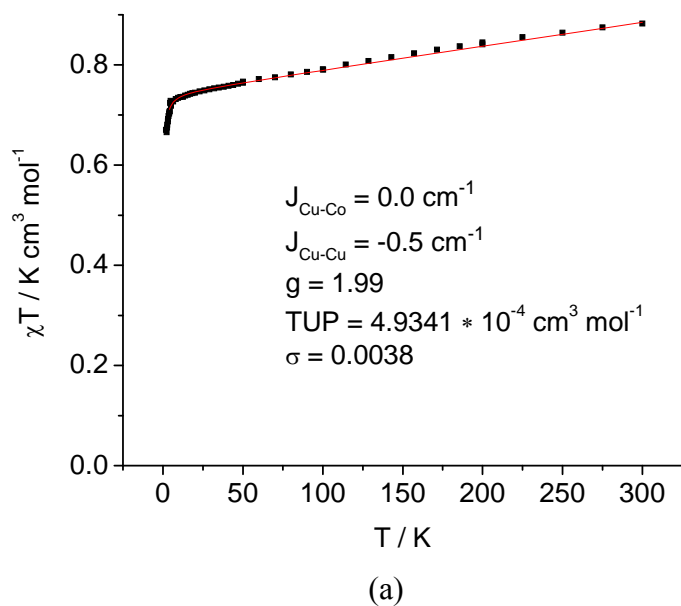
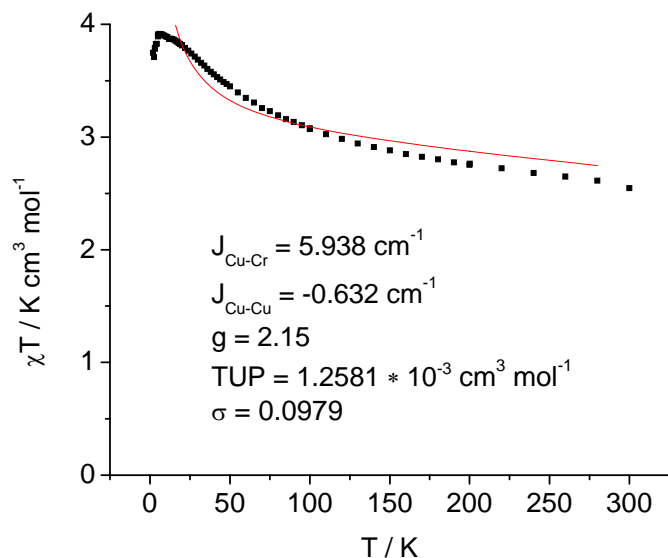


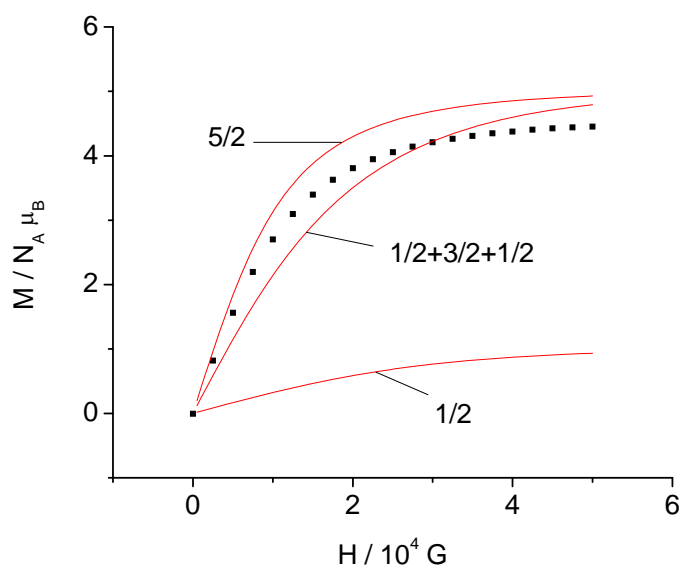
Abbildung 32: *cis*-Co[CuL²]₂ClO₄: (a) Vergleich der experimentellen Daten der Magnetisierung (2 K) mit der Brillouin-Funktion für $g=2$, $S=1$ (ferromagnetische Kopplung), $S=1/2+1/2$ (ungekoppelte Zentren), (b) χT vs. T-Diagramm: experimentelle Daten (■) und Fit (—)

Der *cis*-Cr[CuL²]₂ClO₄-Komplex weist bei einer Temperatur von 300 K einen χT -Wert von 2.547 K cm³ mol⁻¹ auf, was für ein nichtgekoppeltes System aus zwei Kupfer(II)- und einem Chrom(III)zentrum zu erwarten ist (spin-only 2.626 K cm³ mol⁻¹). Bei tiefen Temperaturen nimmt die Kopplung der Metalle zu und erreicht bei 5 K einen Maximalwert von 3.909 K cm³

mol^{-1} (siehe Abbildung 33). Der Fit mit dem isotropen Austauschhamiltonian gelingt nur zum Teil. Die Abweichungen können auf eine Verunreinigung zurückgeführt werden, die beim einfachen Modell 1 nicht berücksichtigt wird.



(a)



(b)

Abbildung 33: *cis*-Cr[CuL²]₂ClO₄: (a) χT vs. T-Diagramm: experimentelle Daten (■) und Fit (—), (b) Vergleich der experimentellen Daten der Magnetisierung (2 K) mit der Brillouin-Funktion für $g=2$, $S=5/2$ (ferromagnetische Kopplung), $S=1/2+3/2+1/2$ (ungekoppelte Zentren) und $S=1/2$ (antiferromagnetische Kopplung)

Durch den Vergleich der Sättigungsmagnetisierung des *cis*-Cr[CuL²]₂-Komplexes mit der Simulation der Brillouinfunktion kann eine antiferromagnetische Kopplung der Metalle eindeutig ausgeschlossen werden. Desweiteren kann man ausgehend von der temperaturabhängigen χT -Messung ausschließen, dass die Metalle bei 2 K ungekoppelt vorliegen. Vergleicht man aber die Kurvenform, so erkennt man, wie beim *trans*-Cr[CuL¹]₂-Komplex, die deutliche Übereinstimmung mit der Simulation für die gekoppelten Metalle. Durch die Anpassung des *g*-Wertes kann die experimentelle Kurve wiedergegeben werden (siehe Abbildung 34). Die Unterschiede der *g*-Werte aus der Anpassung der χT -Kurve (*g* = 2.15) zum einen und des Brillouin-Fits der Sättigungsmagnetisierung (*g* = 1.82) zum anderen, deuten darauf hin, dass die Brillouin-Funktion den TUP nicht berücksichtigt und eine Verunreinigung in der Probe enthalten ist.

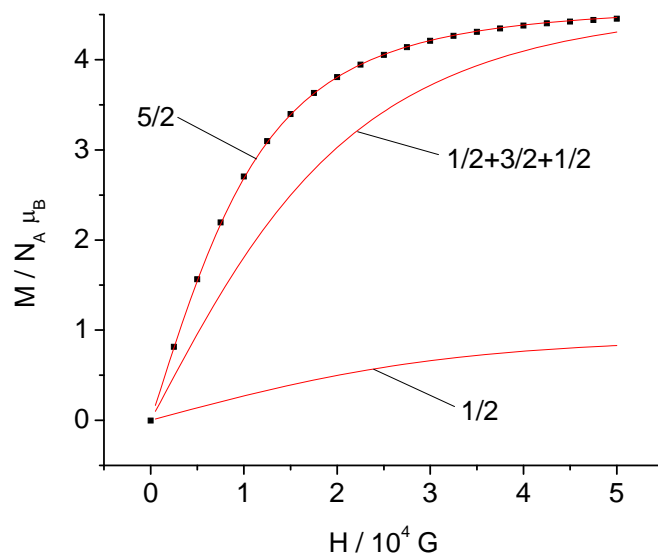
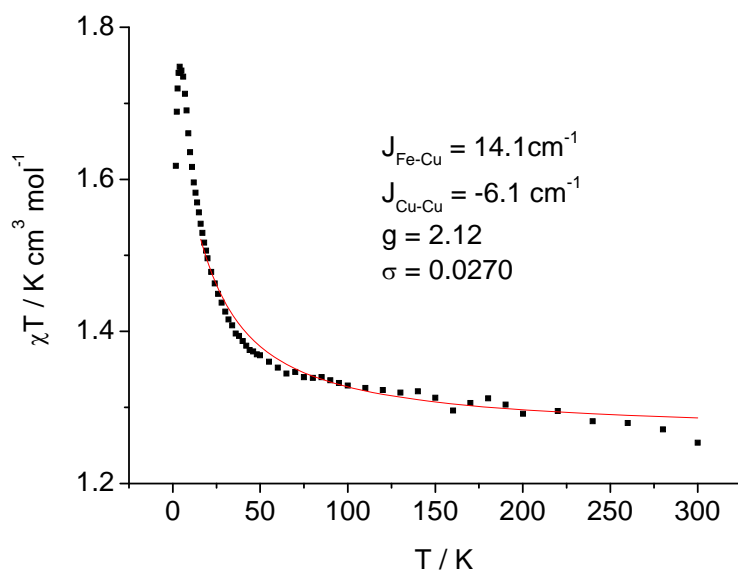


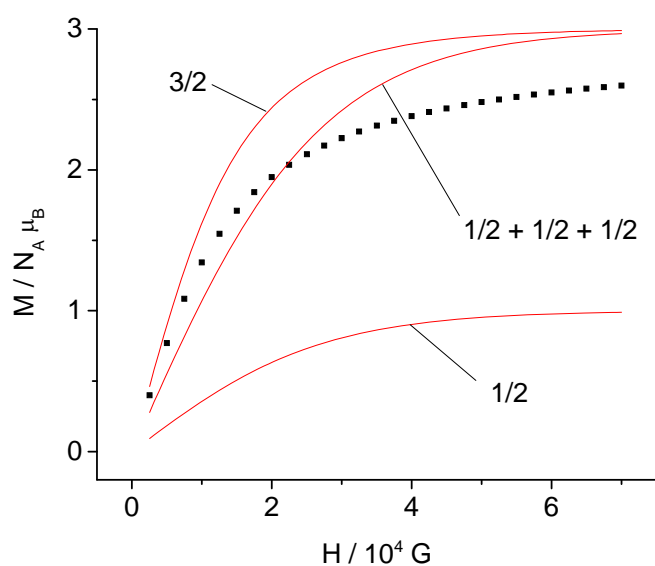
Abbildung 34: *cis*-Cr[CuL²]₂ClO₄: Vergleich der experimentellen Daten der Magnetisierung (2 K) (■) mit der Brillouin-Funktion (—) für *g*=1.82, *S*=5/2 (ferromagnetische Kopplung), *S*=1/2+3/2+1/2 (ungekoppelte Zentren) und *S*=1/2 (antiferromagnetische Kopplung)

Der *cis*-Fe[CuL²]₂ClO₄-Komplex weist bei einer Temperatur von 300 K einen χT -Wert von 1.254 K cm³ mol⁻¹ auf, was einem nicht gekoppelten System mit zwei Cu^{II}- und einem LS-Fe^{III}-Zentrum entspricht ($\chi T = 1.125$ K cm³ mol⁻¹), und erreicht bei 3.97 K ein Maximum von 1.748 K cm³ mol⁻¹. Dieser Wert entspricht sehr gut dem spin-only Wert von 1.876 K cm³ mol⁻¹ für drei gekoppelte Zentren. Die Simulation der Brillouin-Funktion lässt zwar keine eindeutige Unterscheidung zwischen drei ungekoppelten, bzw. gekoppelten Zentren zu, aber

eine antiferromagnetische Kopplung kann sicher ausgeschlossen werden (siehe Abbildung 35). Auch hier lässt sich durch den Vergleich des Kurvenverlaufs eine ferromagnetische Kopplung annehmen, was durch die temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung bestätigt wird.



(a)



(b)

Abbildung 35: *cis*-Fe[CuL²]₂ClO₄: (a) χT vs. T-Diagramm: experimentelle Daten (■) und Fit (—), (b) Vergleich der experimentellen Daten der Magnetisierung (1.8 K) mit der Brillouin-Funktion für $g=2$, $S=3/2$ (ferromagnetische Kopplung), $S=1/2+1/2+1/2$ (ungekoppelte Zentren), sowie $S=1/2$ (antiferromagnetische Kopplung)

Die Sättigungsmagnetisierung des Komplexes beträgt $2.6 N_A \mu_B$. Für einen Komplex mit $S = 3/2$ erwartet man einen Wert von $3 N_A \mu_B$. Die Abweichung zeigt einen Orbitalbeitrag. Dieser kommt, wie später gezeigt wird, durch das Auftreten einer ZFS zustande.

Beim *cis*-Fe[CuL²]₂ClO₄ sagt das Modell 1 eine starke antiferromagnetische Kopplung der beiden Kupferbispidinkappen voraus. Auch bei den *cis*-Komplexen kann diese Kopplung ausgeschlossen werden. Zum Einen aufgrund der Simulation des isostrukturellen *cis*-Co[CuL²]₂-Komplexes, der keine Kopplung der Kupferzentren zeigt. Und zum Anderen aus der Suszeptibilitätsmessung, die, wenn man die spin-only Werte heranzieht, keinen Hinweis auf eine antiferromagnetische Kopplung liefert. Da von diesem Komplex eine Röntgenstruktur vorliegt, konnte das Modell 2 zur Interpretation der magnetischen Daten herangezogen werden. Die durchgeführte Berechnung ergab für Ligandenfeldoperator des *cis*-Fe[CuL²]₂-Komplexes:

$$\hat{\mathbf{H}}_{LF} = \begin{bmatrix} -167 & 74 & 168 \\ 74 & -368 & -7 \\ 168 & -7 & 535 \end{bmatrix} \quad (4.3.1)$$

Daraus konnten die Parameter J_E , J_{B_2} , J' , κ und ζ des Modells 2 ermittelt werden. Die Werte stimmen sehr gut mit denen des *trans*-Analogons überein. Die Simulation der Daten und die Werte sind in Abbildung 36 dargestellt.

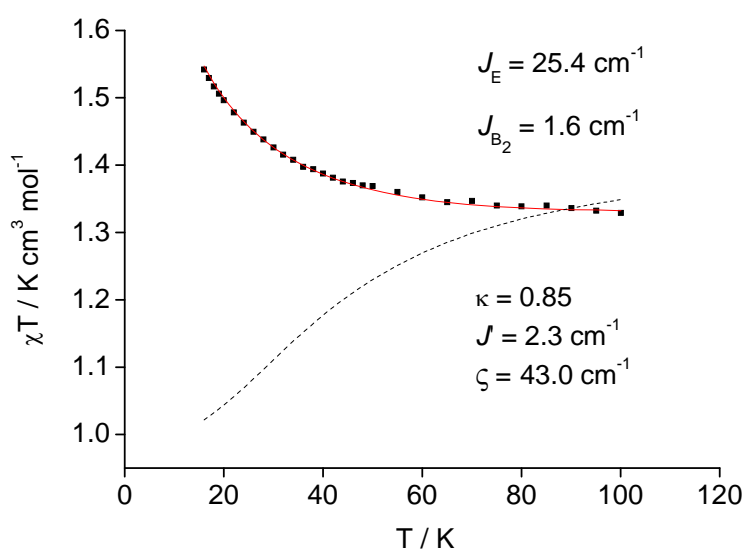


Abbildung 36: *cis*-Fe[CuL²]₂ClO₄: χT vs. T-Diagramm experimentelle Daten (■), Simulation (—) mit Modell 2, Simulation unter Annahme eines perfekt oktaedrischen [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ (---)

Die Ergebnisse der Berechnungen für den *cis*-Fe[CuL²]-Komplex stimmen sehr gut mit denen für den *trans*-Komplex überein.

Der *cis*-Fe[NiL²]₂-Komplex liegt bei 300 K im ungekoppelten Zustand vor ($\chi T = 2.817 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), der gemessene Wert liegt über dem berechneten (spin-only $2.626 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$), was auf einen nicht unerheblichen Orbitalbeitrag hinweist. Bei 6 K erreicht die Kurve ihr Maximum von $3.571 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was einem gekoppelten System mit $S=5/2$ entspricht (ber.: $4.377 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Eine antiferromagnetische Kopplung lässt sich ausschließen. (siehe Abbildung 37).

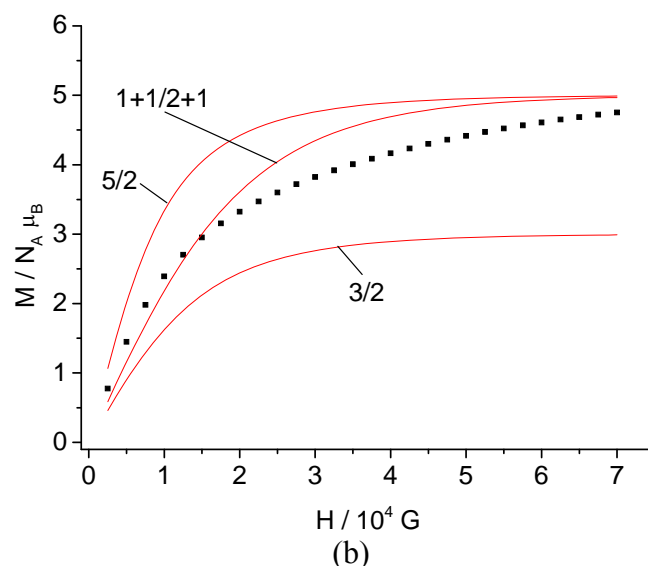
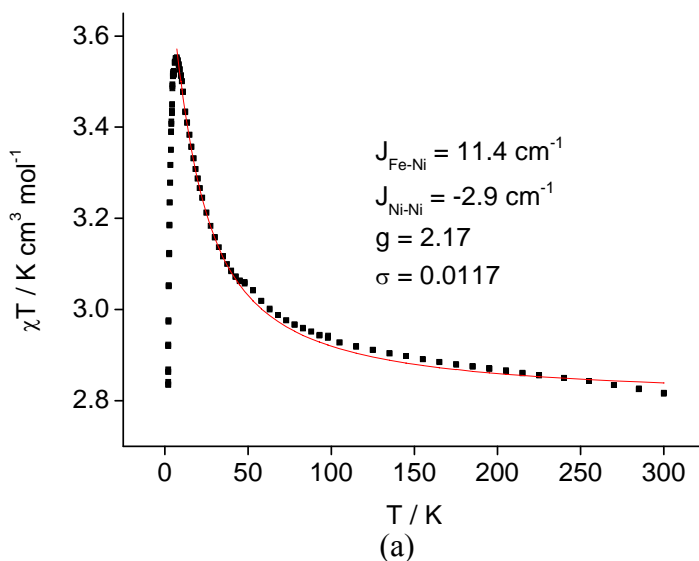


Abbildung 37: *cis*-Fe[NiL²]₂ClO₄: (a) χT vs. T-Diagramm: experimentelle Daten (■) und Fit (—), (b) Vergleich der experimentellen Daten der Magnetisierung (1.8 K) mit der Brillouin-Funktion für $g=2$, $S=5/2$ (ferromagnetische Kopplung), $S=1+1/2+12$ (ungekoppelte Zentren), sowie $S=3/2$ (antiferromagnetische Kopplung)

Die experimentellen Daten konnten mit Modell 3 simuliert werden. Durch die Simulation gelang es eine sehr gute Übereinstimmung mit der reduzierten Magnetisierung zu erreichen (siehe Abbildung 38). Wie beim *trans*-Komplex überschätzt das einfache isotrope Modell 1 die Magnetisierung auch hier. Die Werte beider Komplexe lassen sich vergleichen, wobei der *cis*-Komplex eine höhere Anisotropie aufweist (siehe Abbildung 31).

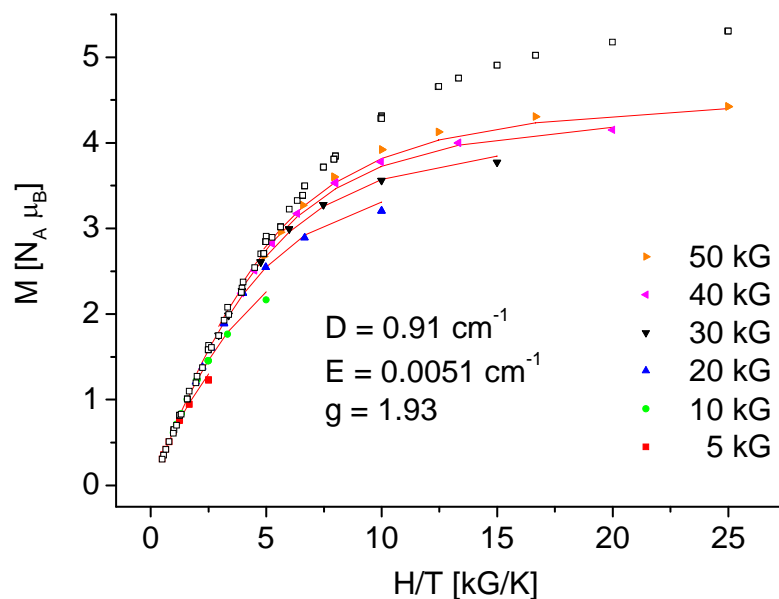


Abbildung 38: *cis*-Fe[NiL²]₂ClO₄: reduzierte Magnetisierung, Simulation mit Modell 3 (—) und Simulation mit Modell 1 (\square)

Leider konnten die ZFS-Parameter auch bei diesem Komplex nicht durch eine andere Methode bestätigt werden. Die FDMRS-Messung gelang nicht. Auch hier kann eine sehr schnelle Spin-Gitter-Relaxation dafür verantwortlich sein.

Eine Zusammenfassung der magnetischen Daten der *cis*-M¹[M²L²]₂-Komplexe findet sich in Tabelle 5.

Tabelle 5: χT -Werte ($\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$; T [K] in Klammern, H = 1000 G) und Sättigungsmagnetisierung (M [$N_A \mu_B$], T = 1.8K, H = 50 kG)

Komplex	χT (exp)	χT (theo)	M (exp)	M (theo)
<i>cis</i> -Co[CuL ²] ₂ ClO ₄	0.882 (300.0)	0.750 ^[b]	1.71 ^[c]	2
	0.670 (2.0)	0.750 ^[b]		
<i>cis</i> -Fe[NiL ²] ₂ ClO ₄	2.817 ^[a] (300.0)	2.375 ^[b]	4.42 ^[d]	5
	3.571 ^[a] (6.0)	4.377		
<i>cis</i> -Fe[CuL ²] ₂ ClO ₄	1.254 (300.0)	1.125 ^[b]	2.60 ^[d]	3
	1.748 (3.97)	1.876		
<i>cis</i> -Cr[CuL ²] ₂ ClO ₄	2.457 (300)	2.626 ^[b]	4.45 ^[c]	5
	3.915 (6.0)	4.377		

[a] H = 500 G

[b] drei ungekoppelte Metallzentren

[c] 2 K

[d] 70 kG

3.5 Einzelmolekülmagnet versus Geometrieverzerrung

Das Modell 2 sagt für eine Verbindung des Typs $trans\text{-Fe}^{\text{III}}[\text{M}^2\text{L}^1]_2$ ($\text{M}^2 = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$) mit einem perfekt oktaedrischem Hexacyanoferrat(III)kern eine hohe magnetische Anisotropie Grundzustands voraus, ausgedrückt durch die g -Tensoren $g_z = 6.7$ und $g_{xy} = 0.4$. Dies in Zusammenhang mit der großen Energielücke von $E_D = -6.02 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 39), würde Verbindungen dieses Typs zu sehr guten Einzelmolekülmagneten machen. Aber es wurde hier gezeigt, dass eine Verzerrung der Geometrie des Hexacyanoferrats einen starken Einfluss auf die Energielevel und auf die Anisotropie hat. Schon die leichte Abweichung von der perfekten Oktaedergeometrie des Eisenzentrums im $trans\text{-Fe}[\text{CuL}^1]_2$ -Komplex von $\alpha_{\text{cis}} = 90.00^\circ \pm 1.32^\circ$ verursacht eine starke Verringerung der Anisotropie (siehe Abbildung 39).

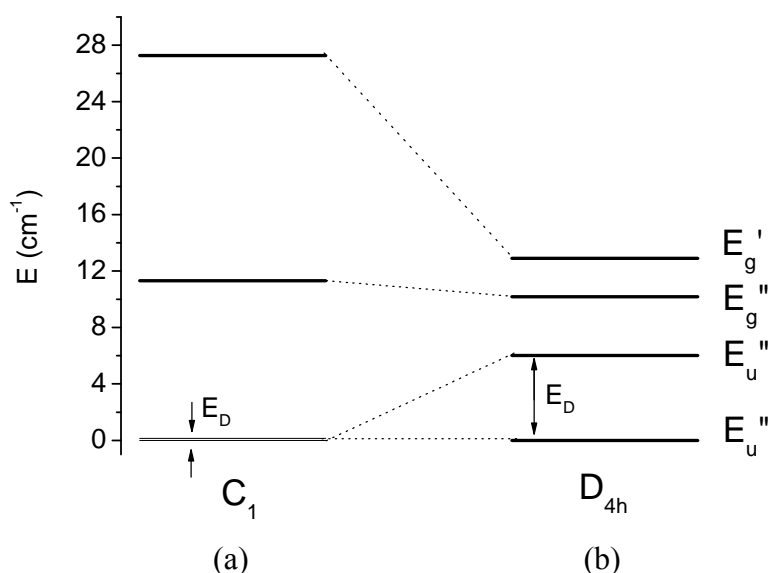


Abbildung 39: Spinlevel für $trans\text{-Fe}[\text{CuL}^1]_2$, berechnet mit Modell 2 (siehe Kapitel 3.2.2) und den Parametern $J_E = 24.0 \text{ cm}^{-1}$, $J_{B_2} = 1.9 \text{ cm}^{-1}$, $\kappa = 1.00$, $J' = 2.0 \text{ cm}^{-1}$ und $\zeta = 50.2 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 27): (a) für das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Zentrum aus der Röntgenstruktur, die Energielevel (cm^{-1}) betragen 0.0, 0.14, 11.31 und 27.27, (b) für ein oktaedrisches $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in einer D_{4h} -Umgebung, die Energielevel (cm^{-1}) betragen 0.0, 6.02, 10.18 und 12.90.

Berechnet man E_D aufgrund der röntgenkristallographisch beobachteten Geometrie, so ist die Energielücke um mehr als eine Größenordnung reduziert ($E_D = -0.14 \text{ cm}^{-1}$). Die Anisotropie der g -Werte nimmt ebenfalls ab ($g_z = 5.9$ und $g_{xy} = 0.5$). Dieses Ergebnis wird durch die reduzierte Magnetisierung des Komplexes unterstützt, die fast keine Trennung der Isosfeldlinien zeigt, was durch die geringe ZFS und die Verringerung der magnetischen Anisotropie verursacht wird (siehe Abbildung 40).

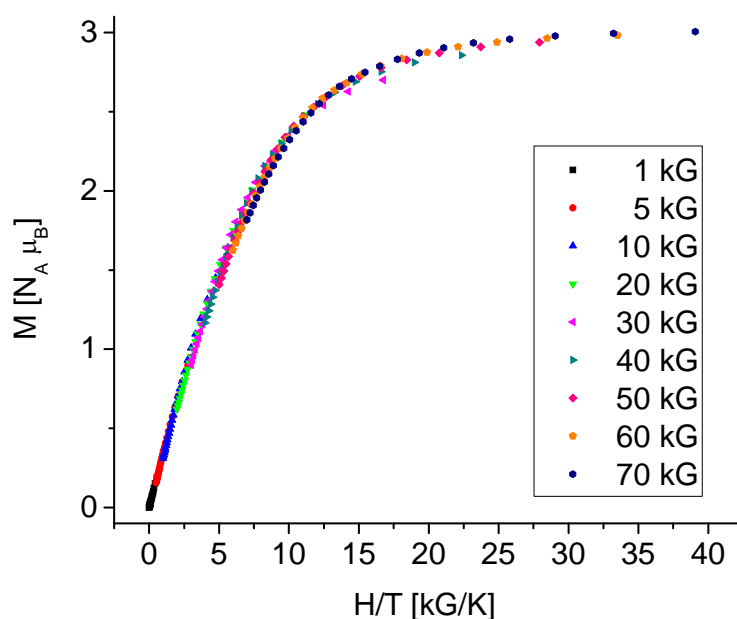


Abbildung 40: *trans*-Fe[CuL¹]₂ClO₄: reduzierte Magnetisierung

Betrachtet man einen nun Modellkomplex des Typs *cis*-Fe[CuL²]₂-Komplex mit einem oktaedrischen Hexacyanoferrat(III)zentrum und einem Cu-Fe-Cu-Winkel von 90°, so ergibt sich für die Energielücke ein Wert von $E_D = -2 \text{ cm}^{-1}$. Auch die durch die g -Tensoren ausgedrückte magnetische Anisotropie ist im Vergleich zum *trans*-Komplex sehr gering ($g_z = 2.3$ und $g_{xy} = 2.9$). Berechnet man die Parameter auf Basis der Geometrie des Hexacyanoferrat(III)zentrums aus der Strukturanalyse neu, so erhält man wie für den *trans*-Komplex eine starke Verringerung der Energielücke ($E_D = -0.14 \text{ cm}^{-1}$). Hingegen nimmt die Anisotropie der g -Werte stark zu ($g_z = 5.9$ und $g_{xy} = 0.5$). Dieses Ergebnis wird ebenfalls durch die reduzierte Magnetisierung bestätigt, die eine schwache Trennung der Isosfeldlinien zeigt (siehe Abbildung 41). Die Verzerrung des Eisenzentrums führt im Falle des *cis*-Komplexes zu einer schwachen Zunahme der Anisotropie, während sie im *trans*-Komplex für

eine starke Reduzierung führt. Letztendlich aber zeigen beide Verbindungen kein Einzelmolekülverhalten, was in der Abweichung der Geometrie des Hexacyanoferrat(III)zentrums von der perfekten Oktaederform begründet ist.

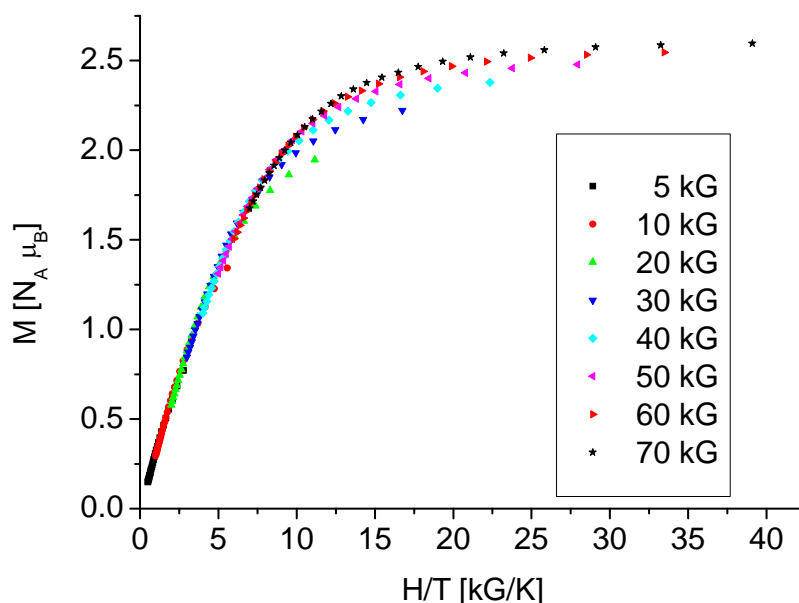


Abbildung 41: *cis*-Fe[CuL²]₂ClO₄: reduzierte Magnetisierung

Ebenso wie Geometrie des Hexacyanoferrat(III)zentrums (Winkel α_{cis}) sollte die Linearität der Cyanid-Brücke die magnetischen Eigenschaften beeinflussen (α_{trans} , β und γ) (siehe Abbildung 15). Die Winkel α_{trans} und β sind für den *cis*-, als auch *trans*-Komplex sehr ähnlich, während die Winkel γ stark abweichen (*cis*-Fe[CuL²]₂: $\gamma = 165.5 \pm 2.1$; *trans*-Fe[CuL¹]₂: $\gamma = 171.0 \pm 2.6$) (siehe Tabelle 3). Da aber die berechneten Werte für die *J*-Kopplung zwischen den Kupfer- und Eisenzentren sehr ähnlich sind (*trans*-Fe[CuL¹]₂: $J_E = 24.0 \text{ cm}^{-1}$; *cis*-Fe[CuL²]₂: $J_E = 25.4 \text{ cm}^{-1}$), kann angenommen werden, dass die Abweichungen von der Linearität des Cyanid-Brücke in diesem Fall keinen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Komplexe besitzt.

4. Einkernige Bispidinkomplexe

4.1 Allgemeine Synthese und strukturelle Eigenschaften

Eine besondere Eigenschaft der auf dem Alkaloid Spartein basierenden Bispidine ist ihr starres Gerüst (siehe Abbildung 42). Das starre Rückgrat der Liganden sorgt dafür, dass die Koordinationsgeometrie der Komplexe sich nicht ändert. Dies heißt aber nicht, dass die Bispidine selektiv in Bezug auf die Größe des zu komplexierenden Metalls oder dessen bevorzugte Geometrie sind.

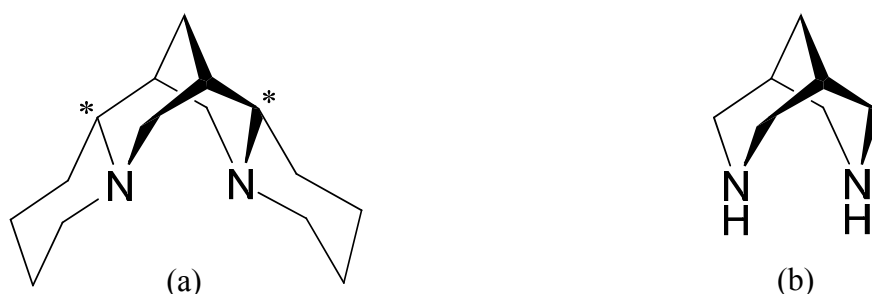


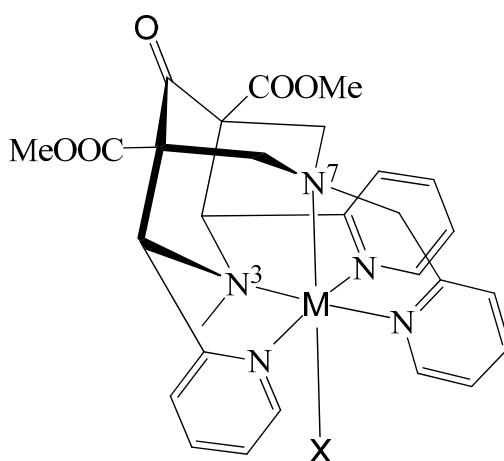
Abbildung 42: (a) Spartein, (b) Bispidin = 3,7-Diazabicyclo[3.3.1]nonan

Die Bispidine weisen also ein sehr starres Gerüst auf, sind aber in ihrer Koordinationsfähigkeit flexibel. Man kann den Abstand der beiden Gerüststickstoffe N^3 und N^7 als Indikator für die Invarianz des Rückgrates nehmen. Bei allen bisher beschriebenen Bispidinkomplexen variiert dieser Abstand nur um etwa 10%, zwischen 2.71 Å und 3.00 Å^[55]. Durch Substitutionen am Bispidingerüst, lassen sich eine Vielzahl von Liganden herstellen. Besonders interessant in diesem Zusammenhang ist, dass man durch die Wahl eines bestimmten Liganden die Lage der Jahn-Teller-Achse beeinflussen kann. Einen Überblick über die Vielzahl der möglichen Liganden, die auf einem Bispidinegerüst basieren, und ihrer Reaktivität findet man in der Literatur.^[55, 90-92] Im Weiteren soll hier nur auf das pentakoordinierende Bispidine L^1 eingegangen werden. Durch die strukturellen Eigenschaften des Liganden beobachtet man eine Verlängerung einer der Bindungen zu den Stickstoffen N^3 oder N^7 nicht nur bei Jahn-Teller-aktiven Metallen.^[55, 60] Die Tabelle 6 gibt einen kurzen Überblick über die $M-N^3$ - und $M-N^7$ -Abstände in Komplexen des Liganden L^1 .

Tabelle 6: Komplexe des Liganden L^1 : ausgewählte Metall- N^3/N^7 - und Metall-X-Abstände in Å (siehe Abbildung 43)^[55]

Metall	X	X-M	N^3 -M	N^7 -M
Mn(II)	Cl	2.391	2.283	2.415
Fe(II)	Cl	2.417	2.194	2.362
Fe(II)	SO ₄	2.015	2.181	2.375
Co(III)	H ₂ O	1.962	1.977	2.022
Cu(I)	-	-	2.275	2.238
Cu(II)	ClO ₄	2.696	1.905	2.278
Cu(II)	Cl	2.717	2.036	2.368

Die Komplexe des Liganden L^1 weisen alle, mit Ausnahme der in Kapitel 3 beschriebenen dreikernigen Verbindungen, eine verlängerte Achse in Richtung $M-N^7$ auf (siehe Abbildung 43).^[93]

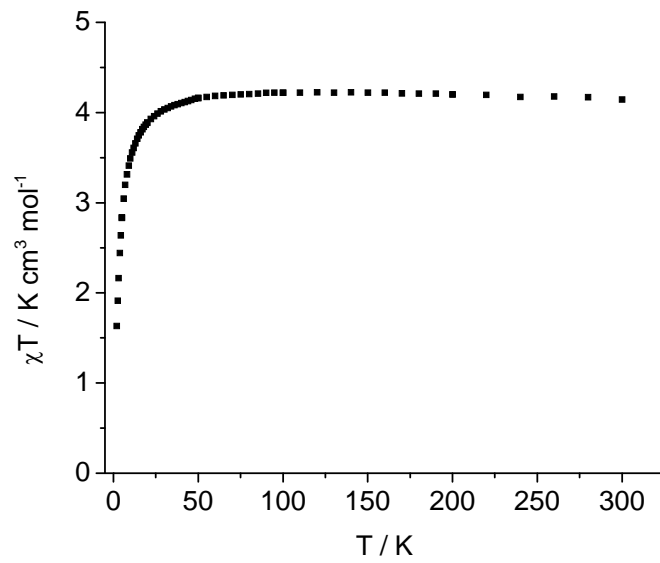
**Abbildung 43:** Allgemeine Struktur der L^1 -Komplexe

An dieser Stelle sollen ein Eisen(II)- und ein Mangan(II)-Komplex näher besprochen werden. Die einkernigen Metall-Bispidin-Komplexe des Liganden L^1 wurden nach Literaturangaben synthetisiert.^[94] Aus Tabelle 6 erkennt man, dass auch der $[(L^1)Mn^{II}Cl]Cl$ -Komplex die lange Achse in Richtung $Mn-N^7$ aufweist. Der Koligand ist in diesem Fall ein Chloridion. Wie in Kapitel 2.6 erklärt wurde, ist eine axiale Verzerrung der Komplexgeometrie eine der Bedingungen für das Auftreten einer ZFS.

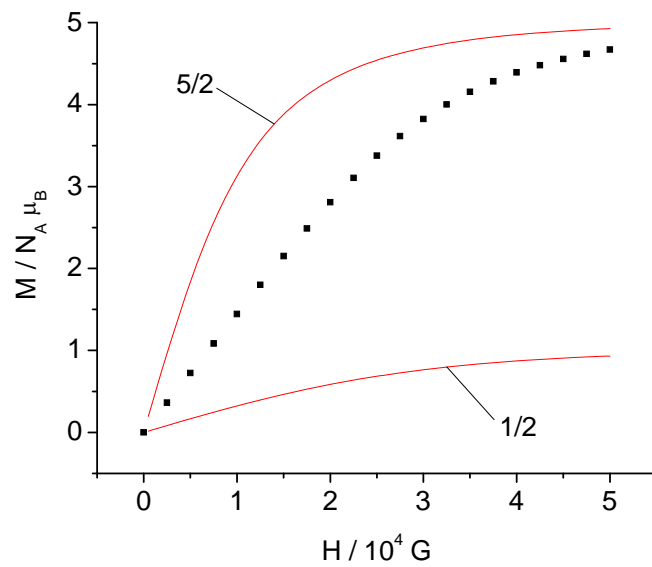
Für den Eisenkomplex $[(L^1)Fe^{II}](OTf)_2$ konnte bis jetzt noch keine Strukturanalyse erhalten werden. Da aber die Struktur des Chlorokomplexes und des Sulfatsalzes bekannt sind, können anhand der bestehenden Kristallstrukturen qualitative Aussagen über den Komplex gemacht werden. Die Bindung des Eisens zum Stickstoff N^7 ist in beiden Komplexen gegenüber der Eisen- N^3 -Bindung verlängert. Beim nichtkoordinierenden Koliganden Trifluormethansulfonat ist anzunehmen, dass er keinen großen Einfluss auf die Geometrie des Komplexes hat. Da die Geometrie des Komplexes zum großen Teil durch den Liganden verursacht wird, kann vermutet werden, dass die Struktur sehr ähnlich zu den schon bekannten ist. Sollten diese Komplexe eine negative ZFS zeigen, so wären sie SMMs. Es sind Beispiele von SMMs bekannt, die auf nur einem verzerrten einkernigen Metallkomplex beruhen.^[95]

4.2 Magnetische Eigenschaften der einkernigen Bispidinkomplexe

Die Suszeptibilitätsdaten des Mangan(II)-Komplexes mit dem Bispidinliganden L^1 wurden in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K und einem angelegten Feld von 500 G gemessen. Der Mangankomplex zeigt bei 300 K einen χT -Wert von $4.144 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, der erwartete Wert für $S = 5/2$ beträgt $4.377 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Daraus folgt, dass bei diesem Komplex das Manganzentrum wie erwartet im HS-Zustand vorliegt. Der Vergleich der Brillouin-Simulation mit der gemessenen Sättigungsmagnetisierung zeigt ebenfalls ein HS-Mn(II)-System (siehe Abbildung 44). In Abbildung 44 (a) erkennt man einen deutlichen Abfall der χT -Werte bei tiefen Temperaturen. In Kapitel 2.6 wurde gezeigt, dass dies durch eine ZFS verursacht werden kann.



(a)



(b)

Abbildung 44: $[(L^1)Mn^{II}Cl]Cl$: (a) χT vs. T-Diagramm (b) Vergleich der experimentellen Daten (■) der Magnetisierung (2 K) mit der Brillouin-Funktion (—) für $g=2$, $S=5/2$ (HS), und $S=1/2$ (LS)

Die Abweichung des Brillouin-Fits von den experimentellen Daten kann ebenfalls auf das Vorhandensein einer ZFS zurückgeführt werden. Wie im Kapitel 2.6 gezeigt, verursacht eine ZFS eine Abweichung der mit der Brillouinfunktion simulierten von der tatsächlichen Magnetisierung. Die Auftragung der Magnetisierung gegen H/T (reduzierte Magnetisierung) zeigt ein deutliches Auseinanderlaufen der Isosfeldlinien (siehe Abbildung 45).

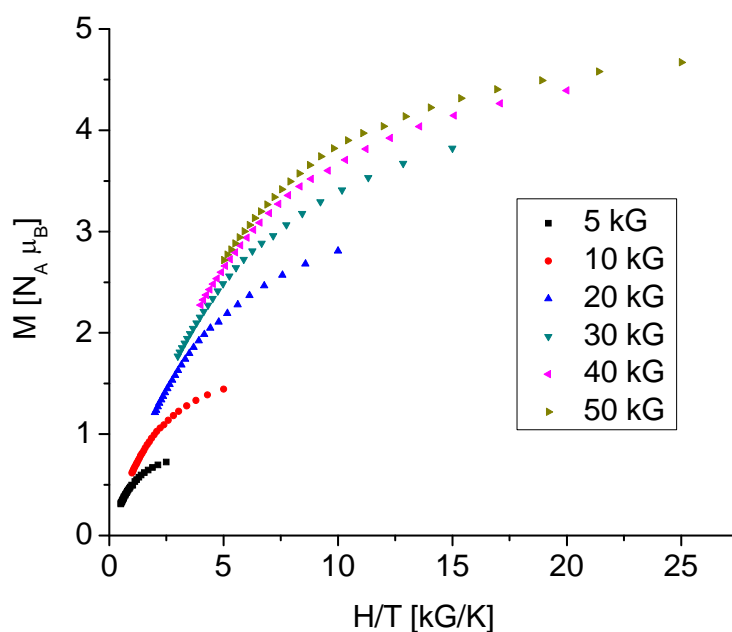
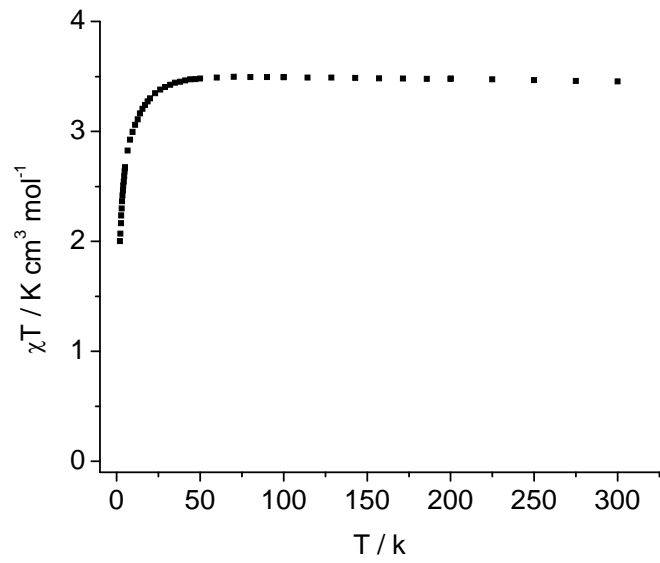
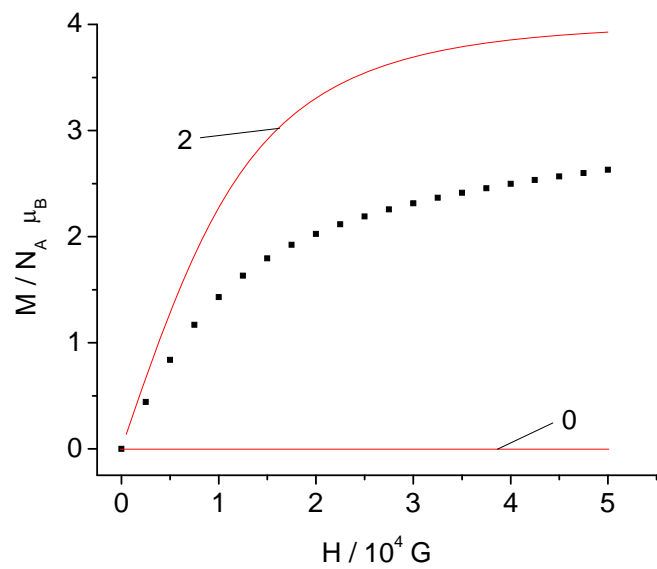


Abbildung 45: $[(L^1)Mn^{II}Cl]Cl$: reduzierte Magnetisierung

Auch der Komplex $[(L^1)Fe^{II}](OTf)_2$ wurde untersucht. Die Entartung der t_{2g} -Orbitale zusammen mit der vom Liganden aufgezwungenen Verzerrung, war sehr vielversprechend im Bezug auf das Auftreten einer ZFS. Die Suszeptibilitätsmessung ergab bei 300 K einen Wert von $3.454 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was sehr gut mit dem Wert für einen Komplex mit $S = 2$ übereinstimmt (spin-only $3.001 \text{ K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Auch die Messung der feldabhängigen Magnetisierung zeigt einen HS-Eisen(II)komplex (siehe Abbildung 46)



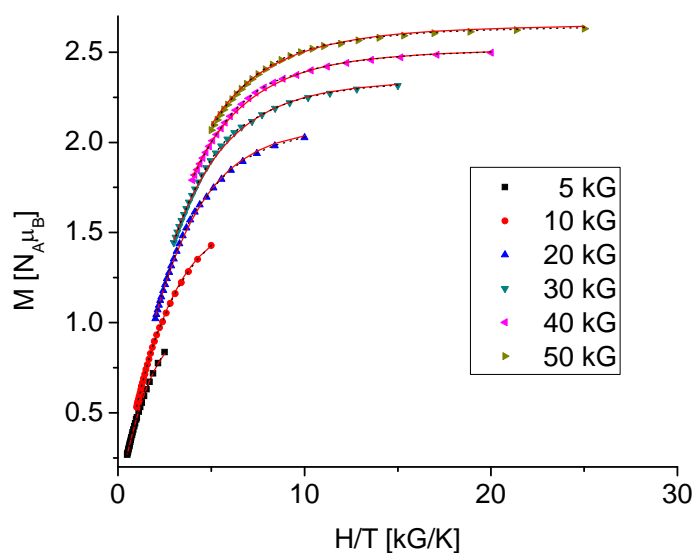
(a)



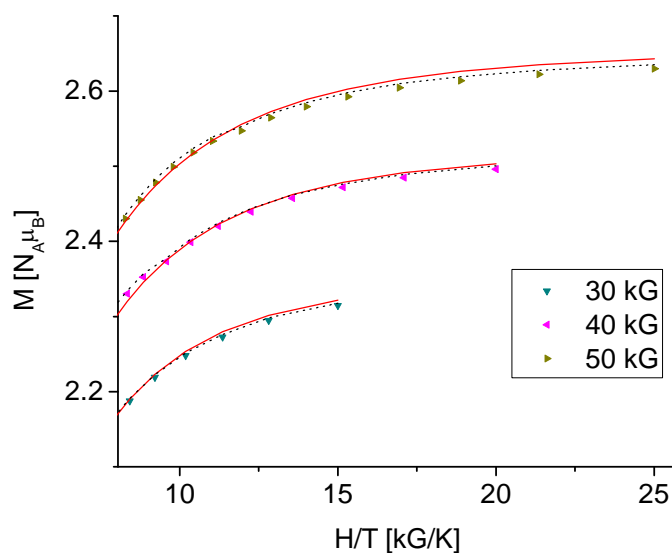
(b)

Abbildung 46: $[(L^1)Fe](OTf)_2$: (a) χT vs. T-Diagramm (b) Vergleich der experimentellen Daten (■) der Magnetisierung (2 K) mit der Brillouin-Funktion (—) für $g=2, S=2$ (HS), und $S=0$ (LS)

Auch hier sieht man eine Abweichung der Magnetisierung vom theoretischen spin-only Wert. Die Simulation der Daten erfolgte mit dem Programm juIX.^[96] Dieses Programm benutzt den Hamiltonian des Modells 3 und lieferten eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Leider lässt sich, wie erwartet das Vorzeichen der ZFS-Parameter nicht bestimmen. Somit gibt es zwei Datensätze für die reduzierte Magnetisierung mit sehr guter Übereinstimmung, aber mit unterschiedlichem Vorzeichen (siehe Abbildung 47).



(a)



(b)

Abbildung 47: $[(L^1)\text{Fe}](\text{OTf})_2$: (a) reduzierte Magnetisierung (b) Ausschnittsvergrößerung: $g = 2.29$, $D = -12.2$, $E/D = +0.293$ (—) und $g = 2.29$, $D = 11.4$, $E/D = 0.376$ (···)

Aus der Literatur sind viele Beispiele für HS-Eisen(II)komplexe bekannt, bei denen eine Bestimmung der ZFS-Parameter anhand von Suszeptibilitätsmessungen vorgenommen wurde (siehe Tabelle 7)

Tabelle 7: ZFS-Parameter ausgewählter Eisen(II)komplexe

Komplex	ZFS-Parameter (cm^{-1})	g-Werte
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SiF}_6$ ^[97]	$D = 10.9$	$g_z = 2.00, g_x = 2.12$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ ^[98]	$D = 6.1$	$g = 2.15$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2]$ ^[98]	$D = 3.4$	$g = 2.08$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{py})_4(\text{p-tolSO}_3)_2]$ ^[98]	$D = 3.9$	$g = 2.09$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMC})(\text{N}_3)]\text{BF}_4$ ^[99]	$D = 2.1$	$g_z = 2.39, g_x = 2.01$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMC})(\text{NCMe})](\text{BF}_4)_2$ ^[99]	$D = 3.4$	$g_z = 2.63, g_x = 2.00$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMC})(\text{NCS})]\text{BF}_4$ ^[99]	$D = 5.4$	$g_z = 2.58, g_x = 1.96$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMC})(\text{Br})]\text{Br}$ ^[99]	$D = 5.7$	$g_z = 2.32, g_x = 1.95$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TMC})(\text{Cl})]\text{BF}_4$ ^[99]	$D = 6.2$	$g_z = 2.03, g_x = 2.00$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(1,7\text{-CT})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ ^[99]	$D = 8.8$	$g_z = 2.28, g_x = 1.94$
$[\text{Fe}^{\text{II}}(1,3,7,10\text{-CT})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ ^[99]	$D = 3.1$	$g_z = 2.22, g_x = 2.01$

TMC \equiv 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan

1,7-CT \equiv Me₆[14]-4,11-dien N₄

1,3,7,10-CT \equiv Me₆[14]-1,4,8,11-tetraen N₄

Im Vergleich mit den literaturbekannten Komplexen kann man davon ausgehen, dass auch in diesem Fall ein positiver D-Wert vorliegt. Eine durchgeführte ac-Messung ergab, dass keine langsame Relaxation bei 1.8 K messbar ist. Auch dieses Ergebnis unterstreicht die Vermutung, dass ein positives Vorzeichen vorliegt. Aber ein negatives Vorzeichen von D ist eine Voraussetzung für das SMM-Verhalten, da sich nur dann eine Potentialbarriere zwischen zwei Magnetisierungszuständen bildet (siehe Kapitel 2.7). Die Bedingungen, die das

Vorzeichen und den Wert der ZFS-Parameter bestimmen, sind zurzeit noch unklar.^[32] Daher kann an dieser keine Strategie vorgebracht werden, um Einfluss auf das Vorzeichen von D zu nehmen und somit aus den hier vorgestellten einkernigen Komplexen Einzelmolekülmagnete zu machen.

5. Fotoaktive Bispidine

5.1 Einleitung

Die Kontrolle magnetischer Eigenschaften durch äußere Einflüsse eröffnet eine Vielzahl von neuen interessanten Möglichkeiten. Die Einflussnahme durch Veränderung der Temperatur ist die am weitesten verbreitetste. Eine temperaturabhängige Veränderung ist z.B. der sogenannte Spin-crossover. Es gibt seit der Entdeckung des Spin-crossover 1931^[100] sehr viele Beispiele von Verbindungen, die diesen Effekt zeigen.^[101-104] Eine weitere interessante Möglichkeit ist die Einflussnahme via Licht. Der sogenannte Fotomagnetismus äußert sich in vielen Arten, z.B. durch fotoinduzierte Konformationsänderungen^[105], fotoinduzierte Valenztautomerie^[106] oder durch Charge-Transfer induzierte Spinübergänge.^[107]

Die Anwendung von fotoaktiven Komplexen bleibt nicht auf das Gebiet des Magnetismus beschränkt, sondern findet auch in der Katalyse Anwendung.^[108, 109] Ebenso können fluoreszierende Verbindungen als empfindliche Nachweise verwendet werden.^[110-113] Darum kam die Idee auf, einen Bispidinliganden zu synthetisieren, der die Möglichkeit eröffnet, eine „Lichtantenne“ in einen Komplex einzuführen. Da die Rutheniumkomplexe des Bipyridins schon seit langem für ihre Fotoaktivität bekannt sind^[114-118], wurde nach einer Möglichkeit gesucht, diese Komplexe an ein Bispidingerüst zu koppeln. Für die Synthese des Liganden L³ wurde daher das Pyridin am Stickstoff N⁷ durch eine Bipyridingruppe ersetzt, die die Koordination eines Bis(bipy)ruthenium(II)-Komplexes ermöglicht. Die bisherigen Untersuchungen des Fluoreszenzverhaltens und der Fotoaktivität mit Hilfe der ESR-Spektroskopie zeigen, dass diese Bispidinkomplexe vielversprechende Edukte für Anwendungen in den Bereichen Fotomagnetismus und fotokatalytischer Reaktionen sind.

5.2 Allgemeine Synthese und strukturelle Eigenschaften der $[M(L^3)Ru(bipy)_2]$ -Komplexe

Das für die Synthese von L^3 benötigte Methylamin-substituierte Bipyridin wurde durch die Hydrierung der entsprechenden Nitrilverbindung mit H_2 und Palladium-Kohlenstoff erhalten. Das Nitril-substituierte Bipyridin konnte in sehr guten Ausbeuten durch eine Negishi-Kopplung hergestellt werden (siehe Abbildung 48).^[118-120]

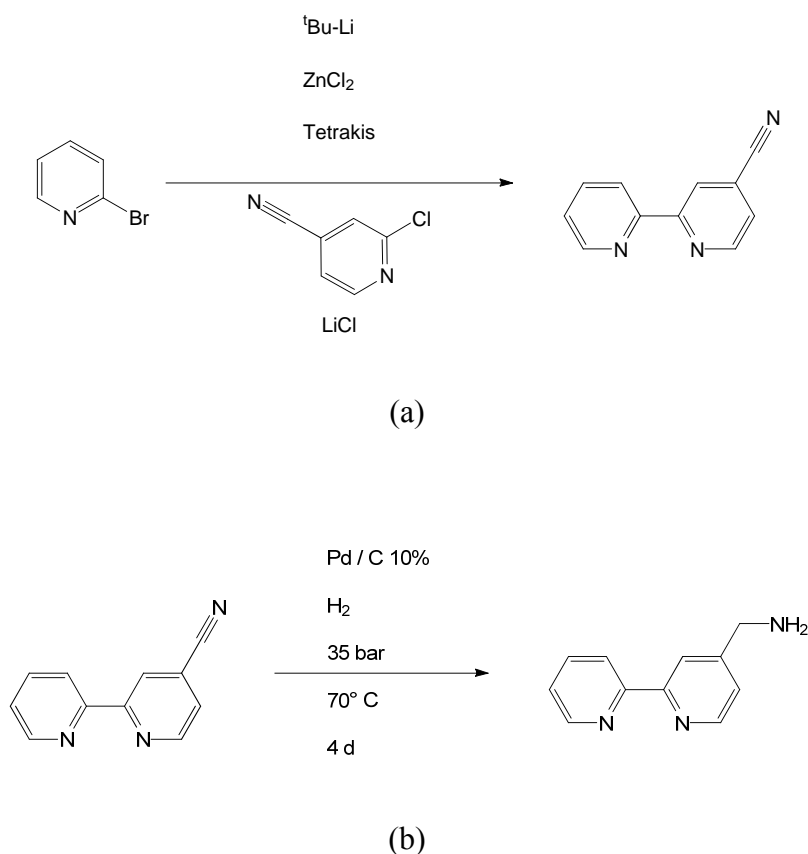


Abbildung 48: (a) Negishi-Kupplung, (b) Hydrierung

Das synthetisierte 2,2'-Bipyridin-4-methylamin wurde mit Formaldehyd und dem Piperidon P^1 in einer doppelten Mannichreaktion zum Bispidin L^3 umgesetzt (siehe Abbildung 49). Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Umkristallisation aus Methanol. Vom Liganden L^3 konnte eine Röntgenstruktur erhalten werden (siehe Abbildung 50)

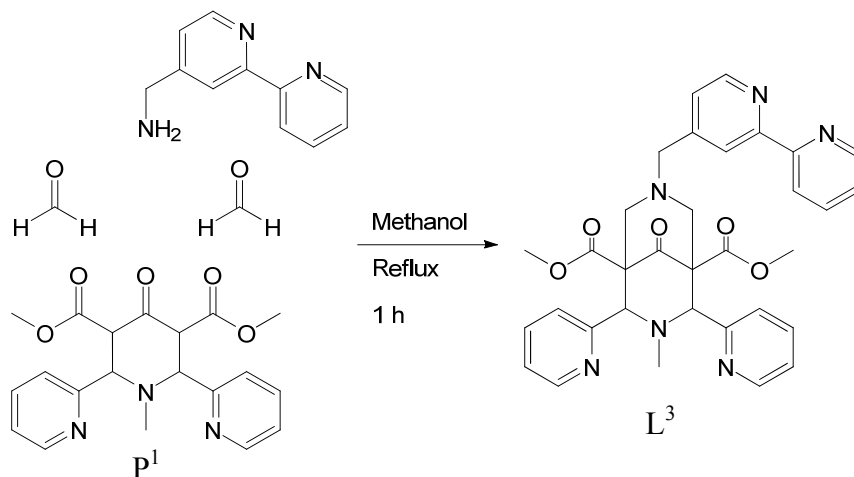


Abbildung 49: Mannichreaktion

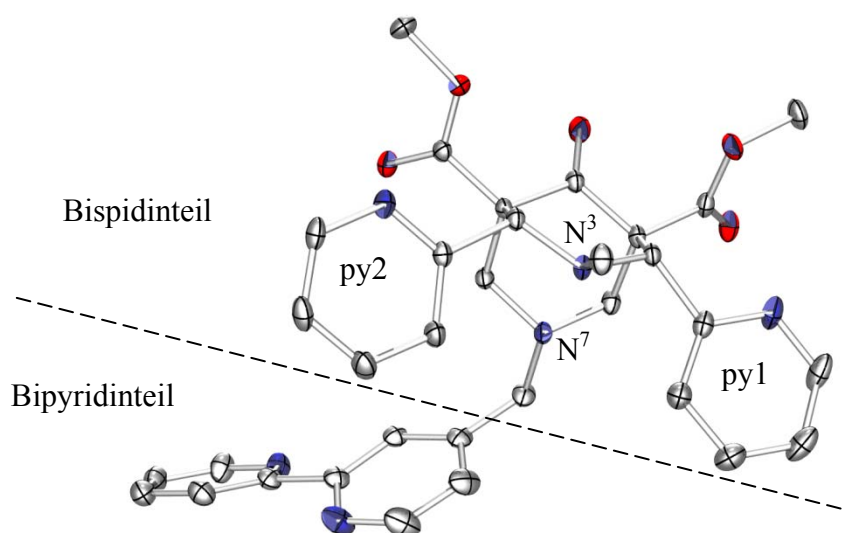


Abbildung 50: POV-Ray-Plot^[56] der Röntgenstrukturen von L^3

Für die Synthese der Komplexe von L^3 wurden zwei verschiedenen Strategien verfolgt. Die erste Möglichkeit besteht darin durch die Umsetzung mit einem Ruthenium(II)ion, bzw. einem Ruthenium(II)komplex den Bipyridinteil des Liganden L^3 zuerst zu koordinieren und dann gegebenenfalls ein weiteres Metallion durch den Bispidinteil zu komplexieren (siehe Abbildung 50). Der zweite Weg beginnt mit der Koordination eines Metallions an den

Bispidinteil und der anschließenden Umsetzung mit Ruthenium(II). Auf diese beiden Arten konnten insgesamt drei Metallkomplexe des Liganden L^3 synthetisiert und charakterisiert werden.

Der Komplex $[\text{Ru}(L^3_{\text{bipy}})(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)$ wurde durch die Reaktion von L^3 mit dem Rutheniumkomplex $\text{cis}-[(\text{bipy})_2\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Cl})_2]$ und anschließendem Fällen des Produktes mit Ammoniumhexafluorophosphat hergestellt (L^3_{bipy} zeigt die Koordination des Bipyridinteils an). Der erhaltene Komplex wurde für die Untersuchungen zur Fluoreszenz verwendet, da der Bispidinteil dieser Verbindung metallfrei ist und dementsprechend ein weiteres Metallion komplexieren kann. Auf diesem Weg konnten die Auswirkungen einer Koordination des Bispidinteils auf das Fluoreszenzverhalten des komplexierten Rutheniums gemessen werden.

Die zweite Verbindung, die synthetisiert wurde ist der Komplex $[\text{Cu}(L^3_{\text{Bisp}})]\text{ClO}_2$ -Komplex (L^3_{Bisp} zeigt die Koordination des Bispidinteils an). Hierzu wurde äquimolare Mengen des Liganden mit Kupfer(II)perchlorat in einem MeOH-Wasser-Gemisch erhitzt und das Produkt durch Kristallisation isoliert. Aufgrund der unterschiedlichen Stabilitäten der Bipyridin-Kupfer(II)- und der Bispidin-Kupfer(II)-Komplexe kann angenommen werden, dass das Kupfer(II)ion durch den Bispidinteil komplexiert wird. Die Stabilitäten für einen Bis(bipyridin)-Kupfer(II)- bzw. Tris(bipyridin)-Kupfer(II)-Komplex betragen $\log K_{(\text{bis})} = 13.1$ bzw. $\log K_{(\text{tris})} = 16.2$ bei 298 K in Wasser.^[121]

Als Vergleich für den Bispidinteil wurde die Stabilität $\log K = 16.5$ (298 K, H_2O) des Kupfer(II)komplexes von Ligand L^4 verwendet (siehe Abbildung 51).^[122] Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit, kann angenommen werden, dass die Stabilität des Komplexes $[\text{Cu}(L^3_{\text{Bisp}})](\text{ClO}_4)_2$ vergleichbar der des $[\text{Cu}(L^4)]$ -Komplexes ist. Aufgrund des Chelateffekts wird die Bildung des Kupfer(II)- L^3_{Bisp} -Komplexes weiter gegenüber der Bildung der Bisbipyridin-Kupfer(II)- bzw. Trisbipyridin-Kupfer(II)-Komplexe bevorzugt werden.

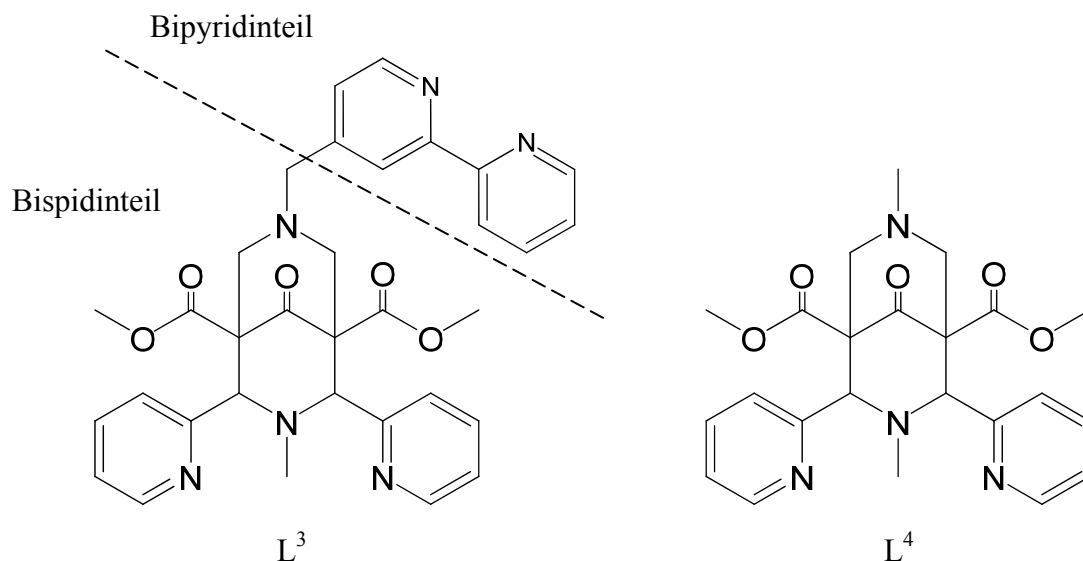


Abbildung 51: Die Liganden L³ und L⁴

Ausgehend von $[\text{Cu}(\text{L}^3_{\text{Bisp}})](\text{ClO}_4)_2$ konnte der Komplex $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{bipy})_2]\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)_2$ synthetisiert werden, der sowohl Ruthenium(II) als auch Kupfer(II) enthält.

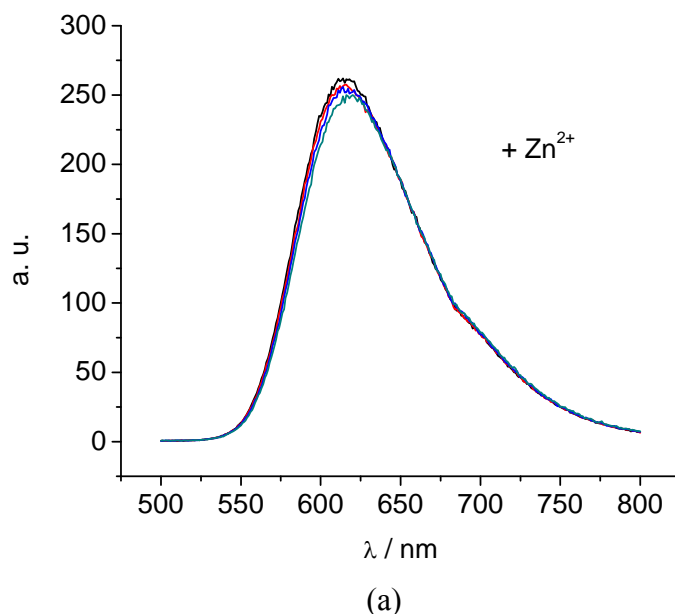
Im weiteren Verlauf wird die Nomenklatur $[\text{M}^{\text{II}}(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{bipy})_2]$ verwendet, wobei M^{II} für ein Metallion steht, das durch den Bispidinteil des Liganden komplexiert wird und das Rutheniumion an den Bipyridinteil, zusammen mit zwei weiteren Bipyridinen, gebunden ist.

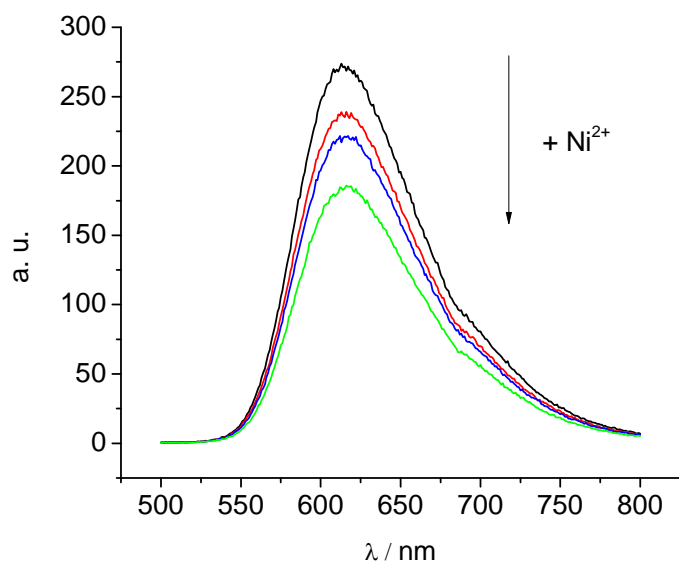
Für die Synthese von $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{bipy})_2]\text{Cl}_2(\text{ClO}_4)_2$ wurde der $[\text{Cu}(\text{L}^3_{\text{Bisp}})]\text{ClO}_2$ -Komplex mit einer äquimolaren Menge an Di(chloro)bis(bipyridin)ruthenium(II) umgesetzt. Von dieser Verbindung wurden ESR-Spektren in Dunkelheit, als auch während einer Bestrahlung durch einen Laser, der auf die MLCT-Bande dieses Komplexes abgestimmt war, gemessen.

5.3 Fluoreszenz und ESR

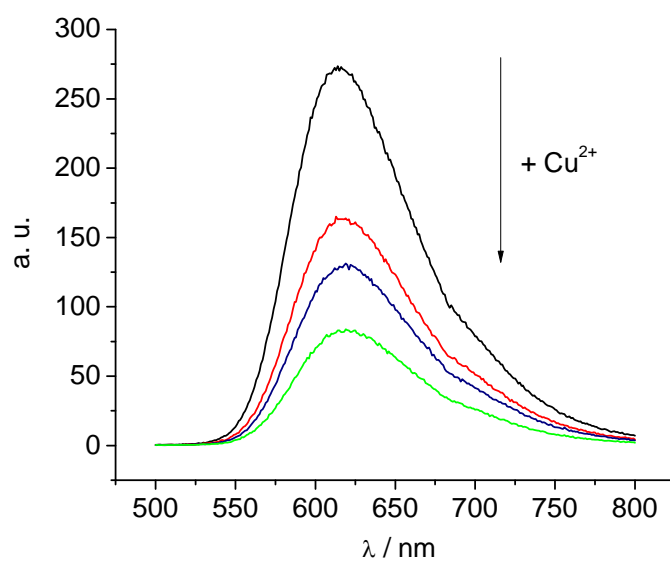
Der Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{L}^3_{\text{bipy}})(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)$ wurde mit verschiedenen Metallsalzen titriert um die Fluoreszenzlöschung zu messen. Die Anregungswellenlänge betrug 455 nm. Bei dieser Wellenlänge liegt ein charakteristischer MLCT-Übergang. Die Emission erfolgte mit einem Maximum bei 613 nm ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{\text{II}}$) bis 616 nm ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}^{\text{II}}$). Der MLCT-Übergang und die Emission liegen beide in einem für ein von 6 Stickstoffatomen oktaedrisch umgebenes Ruthenium(II)ion typischen Bereich.^[111]

Um die möglichen Auswirkungen der Koordination eines Metallions an den Bispidinteil zu untersuchen, wurden verschiedene Äquivalente von Metallsalzen zu einer Lösung von $[\text{Ru}(\text{L}^3_{\text{bipy}})(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)$ in Wasser gegeben. Hierzu wurden Lösungen von Kupfer(II)-, Nickel(II)- und Zink(II)-Sulfat verwendet. Die einzelnen Emissionsspektren sind in Abbildung 51 aufgeführt.





(b)



(c)

Abbildung 52: Emissionsspektren des $[M(L^3)Ru(bipy)_2]$ -Komplexes mit (a) Zn^{2+} , (b) Ni^{2+} und (c) Cu^{2+} , jeweils der reine Ruthenium-Komplex (—), 1 Äquivalent (—), 10 Äquivalente (—) und 100 Äquivalent (—)

Die Zugabe von Zink(II) zur Lösung des Komplexes $[Ru(L^3_{bipy})(bipy)_2]$ ergab keine Fluoreszenzlöschung. Die Zugabe einer Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-Lösung hingegen verursachte eine starke Löschung der Fluoreszenz. In beiden Fällen ist die Löschung jedoch auch bei der Zugabe eines 100fachen Überschusses nicht vollständig. Dies ist zum Teil auf

die räumliche Trennung der wechselwirkenden Metallionen zurückzuführen, als auch auf die Verbindung beider Molekülteile durch eine aliphatische Brücke. Über die aliphatische Brücke zwischen dem Bispidin- und dem Bipyridinteil ist ein effizienter Energietransfer nicht möglich. Im Vergleich dazu kommt es bei Fluoreszenzsystemen, die ein aromatisches System als Brücke zwischen den Metallionen aufweisen zu einem sehr viel effizienteren Energietransfer und somit zu einer vollständigen Fluoreszenzlöschung.

Die ESR-Untersuchungen untermauern die Vermutung, dass die Löschung der Fluoreszenz aus einem Energietransfer resultiert. Für die Untersuchung wurde eine 10^{-3} M Lösung des $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{bipy})_2]$ -Komplexes in Methanol bei einer Temperatur von 4.8 K gemessen. Die Auswertung der Messung ergaben typische Werte für ein Kupfer(II)ion ($g_{\parallel} = 2.20$, $g_{\perp} = 2.04$, $A_{\parallel} = 194 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 22 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Das Ruthenium(II)ion selbst zeigt, wie erwartet, keine Resonanz. Im weiteren Verlauf des Experiments wurde die Probe mit einem Dioden-Laser der Wellenlänge $\lambda = 442 \text{ nm}$ bestrahlt. Trotz der Abweichung der Wellenlänge des Lasers vom Absorptionsmaximum des Komplexes, konnte eine deutliche Fluoreszenz beobachtet werden. Während der Bestrahlung zeigte sich eine Abnahme der Intensität des Kupfer(II)signals (siehe Abbildung 53). Nach Abschalten des Lasers kam es zu einer vollständigen Wiederherstellung der Signalintensität des Signals. Dieser Vorgang ist reversibel und zeigte auch nach 10 Zyklen keine bleibende Veränderung der Intensität.

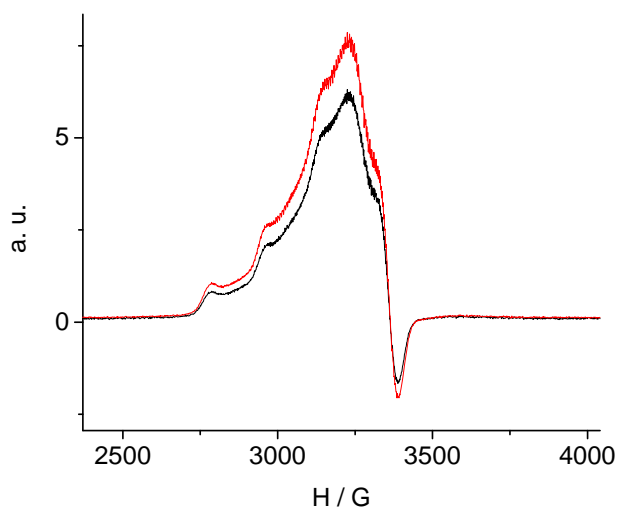


Abbildung 53: ESR-Spektren von $[\text{Cu}(\text{L}^3)\text{Ru}(\text{bipy})_2]$: belichtet (—) und dunkel (---), 4.8 K, 10^{-3} molare Lösung in Methanol

Das Fehlen eines Ruthenium(III)signals ist die Bestätigung, dass kein Ladungstransfer von Ru^{II} zu Cu^{II} unter Bildung von Ru^{III} und Cu^{I} stattfindet. Die Intensitätsabnahme des Kupfer(II)signals zeigt aber das Vorhandensein eines Energietransfers vom Ruthenium(II) zum Kupfer(II). Diese Beobachtung passt in das Bild, dass die Fluoreszenzmessungen ergaben.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit wurde eine ganze Serie von heterotrinnuklearen Komplexen synthetisiert. Diese Komplexe bestehen aus einem Hexacyanometallat(III)kern, an das zwei Bispidin-Metall-Komplexe gebunden sind. Die Cyanidionen wirken hierbei als Brückenliganden. Durch die Wahl des Bispidinliganden konnte selektiv bestimmt werden, ob die Metallzentren der erhaltenen Komplexe eine lineare (*trans*) oder eine gewinkelte (*cis*) Anordnung aufweisen. Die so synthetisierten Verbindungen wurden auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Die Interpretation der magnetischen Daten erfolgte durch die Anwendung von 3 verschiedenen Modellen.

Das Modell 1 behandelt die Wechselwirkung der Metallzentren durch einen isotropen Austauschhamiltonian. Diese Betrachtung des Austausches führte vor allem bei den Komplexen mit einem Hexacyanocobaltat(III)- oder einem Hexacyanochromat(III)-Zentrum zu einer sehr guten Simulation der experimentellen Daten. Diese Übereinstimmung lässt sich auf den nicht entarteten Grundzustand und der damit verbundenen gleichförmigen Elektronenverteilung des Hexacyanometallat(III)zentrums zurückführen.

Das Modell 2 bezieht in die Betrachtung des Austausches nicht nur eine isotrope Wechselwirkung ein, wie es Modell 1 tut, sondern erweitert den Hamiltonian zusätzlich um Terme, die die Spin-Bahn-Kopplung, das Ligandenfeld und das Zeeman-Verhalten der einzelnen Metallzentren beschreiben. Dieses sehr aufwendige Modell musste bei den *trans/cis*-Fe[CuL^{1/2}]₂-Komplexen angewandt werden, da das einfache Modell 1 zu widersprüchlichen Aussagen führt. Erst die Einbeziehung der Term aufspaltung des Hexacyanoferrat(III) durch das Modell 2 konnte die magnetischen Daten in sehr guter Übereinstimmung wiedergeben. Desweiteren lieferte dieses Modell eine Erklärung für die beobachtete kleine magnetische Anisotropie und dem damit verbundenen Verlust des Einzelmolekülmagnetverhaltens. Als Ursache für diese Beobachtung konnten die geringfügige Verzerrung des Hexacyanometallat(III)zentrums und die dadurch entstehende Abweichung von der perfekten Oktaedergeometrie bestimmt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Erhaltung der perfekten Oktaedergeometrie des Hexacyanoferrats eine grundlegende Bedingung für das mögliche SMM-Verhalten der Komplexe des Typs *trans/cis*-Fe[CuL^{1/2}]₂ ist.

Da für die Verwendung des Modells 2 Daten aus kristallographischen Untersuchungen notwendig sind (Geometriedaten des Hexacyanometallats), konnte dieses Modell nicht auf die Nickelverbindungen *trans/cis*-Fe[NiL^{1/2}]₂ angewandt werden, da von diesen Verbindungen keine Strukturen erhalten werden konnten. Die magnetischen Daten der Nickelverbindungen zeigen aber eine deutliche Abweichung von den Simulationen des Modells 1. Um dennoch verlässliche Interpretationen der experimentellen Daten erhalten zu können, wurde das Modell 3 angewandt. Modell 3 ist eine Erweiterung des einfachen isotropen Modell 1, das die vorhandene Anisotropie des magnetischen Verhaltens durch einen phenomenologischen Hamiltonian einbezieht. Durch die Verwendung des Modells 3 konnte auch für die *trans/cis*-Fe[NiL^{1/2}]₂-Komplexe eine sehr gute Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten erreicht werden.

In Zukunft muss bei der Syntheseplanung von magnetischen Komplexen, die auf Hexacyanometallaten beruhen, der Geometrie des Hexacyanometallats eine besondere Beachtung geschenkt werden. Die Vorhersage der Struktur im Festkörper durch computerbasierte Rechnungen kann hier eine sehr große Hilfe sein. Durch solche Strukturvorhersagen könnten Liganden und Komplexe entwickelt werden, die es ermöglichen würden, Einfluss auf die Geometrie der Hexacyanometallate und somit auf ihr magnetisches Verhalten zu nehmen.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem magnetischen Verhalten von mononuklearen Bispidinkomplexen. Die Eigenschaften der Bispidine erlauben es, einem Metall innerhalb gewisser Grenzen eine bestimmte Struktur aufzuprägen. Diese Eigenschaft macht die Komplexe der Bispidine zu interessanten magnetischen Verbindungen, da das magnetische Verhalten stark von der räumlichen Struktur beeinflusst wird.

Es wurden zu diesem Zweck zwei Metall-Bispidin-Komplexe synthetisiert und ihr magnetisches Verhalten experimentell bestimmt. Sowohl der HS-Eisen(II)-, als auch der HS-Mangan(II)-Komplex zeigen das Auftreten einer Nullfeldaufspaltung, ausgelöst durch eine axiale Verzerrung. Die Simulation der Daten im Falle des Eisen-L¹-Komplexes führte zu zwei verschiedenen Werten für den Parameter D der axialen Nullfeldaufspaltung.

Da im Falle des Eisenkomplexes beide Vorzeichen möglich waren, musste versucht werden das genaue Vorzeichen durch weitere Messungen zu bestimmen. Die durchgeführte ac-Suszeptibilisierungsmessung zeigt bei 1.8 K keine langsame Relaxation der Magnetisierung, darum muss angenommen werden, dass es sich in diesem Fall um eine

positive Nullfeldaufspaltung handelt. Die Bispidinkomplexe erwiesen sich durch ihre strukturellen Eigenschaften als sehr interessante magnetische Verbindungen und potentielle Kandidaten für SMMs.

Viele schon bekannte Bispidinkomplexe wurde noch nicht auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Dies und die Vielzahl an möglichen neuen Verbindungen, z.B. Lanthanidkomplexe, eröffnet ein weites Feld in der Entwicklung von Einzelmolekülmagneten.

Der dritte Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Aussicht, die Bispidinkomplexe im Bereich des Fotomagnetismus und der Fotokatalyse einzusetzen. Dazu wurde ein neuer Ligand des Bispidintyps synthetisiert, der es ermöglicht einen Rutheniumbipyridinkomplex als Lichtantenne zu koordinieren. Der neue Ligand L^3 weist zwei unabhängige koordinierende Teilbereiche auf. Ein Bereich ist der Bipyridinsubstituent, der andere Bereich entspricht in der Struktur einem bereits beschriebenen Bispidinliganden. Es konnten drei Komplexe synthetisiert und charakterisiert werden. Aufgrund verschiedener Stabilitätskonstanten konnte gezeigt werden, dass die Reaktion des Liganden L^3 mit einem Kupfersalz zur Bildung eines Komplexes führt, in dem das Kupferion vom Bispidinteil des Liganden koordiniert wird. Dies führte zur Bildung des Komplexes $[Cu(L^3_{\text{Bisp}})](ClO_4)_2$.

Durch die Reaktion des Liganden L^3 mit dem Rutheniumkomplex $[(bipy)_2Ru^{II}(Cl)_2]$ konnte eine Verbindung synthetisiert werden, die das Rutheniumion durch den Bipyridinteil des Liganden koordiniert. Dieser $[Ru(L^3_{\text{bipy}})(bipy)_2]$ -Komplex wurde mit verschiedenen Metallsalzlösungen titriert und die Auswirkungen auf das Fluoreszenzverhalten des Rutheniumions gemessen. Diese Messung der Fluoreszenzlöschung ergab einen Hinweis auf einen Energietransfer vom Ruthenium(II) zum zugegebenen Metallion. Dieser Energietransfer konnte durch ESR-Untersuchungen des Komplexes $[Cu(L^3)Ru(bipy)_2](Cl)_2(ClO_4)$ (4.8 K, 10^{-3} M in Methanol) bestätigt werden. Der Kupfer-Ruthenium-Komplex zeigte eine reversible Intensitätsabnahme bei der Bestrahlung mit einem Diodenlaser (442 nm). Die ESR-Messungen ergaben keinen Hinweis auf die Bildung von Ruthenium(III) durch einen fotoinduzierten Ladungstransfer. Die Abnahme der Intensität des Kupfer(II)signals kann dadurch eindeutig einem Energietransfer vom Ru(II) zum Cu(II) zugeschrieben werden.

Die beschriebene Fotoaktivität des Ruthenium-koordinierten Liganden L^3 macht diesen zu einem interessanten Kandidaten für mögliche fotomagnetische Verbindungen. Auch die Anwendung als ein durch Licht aktivierter Katalysator ist möglich. Untersuchungen in dieser

Richtung sind sehr vielversprechend, da die freie Bispidin-Koordinationsstelle eine Vielzahl an Metallen aufnehmen kann. Die Metallkomplexe der Bispidine selbst sind bereits als Katalysatoren bekannt. Der Ligand L^3 ermöglicht nun die Beeinflussung der katalytischen Aktivität durch die lichtresorbierenden Eigenschaften einer auf Ruthenium basierenden Lichtantenne. Aber nicht nur die Koordination von Ruthenium ist möglich. Zukünftige Untersuchungen werden zeigen, ob auch andere Metallkombinationen zu neuen Anwendungsmöglichkeiten führen. Vor allem die Koordination von Lanthaniden an den Bipyridinbereich könnte zu neuen Komplexen führen, deren magnetisches als auch Fluoreszenzverhalten neue Wege eröffnet.

7. Experimenteller Teil

7.1 Materialien und Methoden

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

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

Cyanidreste werden entweder durch Zugabe von 20%iger Eisen(II)sulfat-Lösung zur schwach alkalischen Lösung und längerem Stehen vernichtet, oder durch Oxidation der auf pH 10-11 gebrachten Lösung mit 30%igem Wasserstoffperoxid.^[123]

7.1.1 Chemikalien

Alle kommerziell erhältlichen Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Alle technischen Lösungsmittel wurden zur Reinigung vor dem Gebrauch destilliert. Tetrabutylammoniumhexacyanoferrat(III) wurde laut Literaturvorschrift hergestellt.^[124]

Die Bispidin-Liganden 3-methyl-9-oxo-2,4-di-(2-pyridyl)-7-(2-pyridylmethyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-1,5-dicarboxylsäuredimethylester **L¹** und 3-methyl-9-oxo-7-(2-pyridylmethyl)-2,4-di-(2-quinolyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]-nonane-1,5-dicarboxylsäuredimethylester **L²** wurden gemäß Standardliteraturvorschriften hergestellt.^[59, 94, 125]

Die Kupferkomplexe der Liganden **L¹** und **L²** wurden gemäß veröffentlichten Vorschriften hergestellt.^[125]

[Cu(L¹)](ClO₄)₂*3H₂O	C ₂₈ H ₃₅ Cl ₂ CuN ₅ O ₁₆	M = 832,05 g/mol
Elementaranalyse: ber. (%)	C 40,42	H 4,24
gef. (%)	C 40,70	H 4,21

[Cu(L²)](ClO₄)₂*2H₂O*1MeOH	C ₃₇ H ₄₁ Cl ₂ CuN ₅ O ₁₆	M = 946,20 g/mol
Elementaranalyse: ber. (%)	C 46,97	H 4,37
gef. (%)	C 46,95	H 4,31

Der Eisen(II)komplex von L¹ wurde als Triflatsalz entsprechend der Literaturangaben hergestellt.^[94]

[Fe(L¹)](O₃SCF₃)₂		C ₃₀ H ₂₉ F ₆ FeN ₅ O ₁₁ S ₂	M = 869,54 g/mol	
Elementaranalyse:	ber. (%)	C 41,44	H 3,36	N 8,05
	gef. (%)	C 41,17	H 3,45	N 7,94

Das für die Synthese des Liganden 3-methyl-9-oxo-7-(2,2'-bipyridin-4-methyl)-2,4-di-(2-pyridyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-1,5-dicarboxylsäuredimethylester L³ benötigte 2,2'-Bipyridin-4-methylamin wurde gemäß Literaturvorschriften hergestellt.^[118-120]

7.1.2 Magnetische Messungen

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Komplexe wurde die Temperatur- und Feldabhängigkeit der Suszeptibilität (χ) in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feldbereich von 0-5T, bzw. 0-7T gemessen. Die verwendeten Geräte sind entweder das MPMS-XL 5T oder das MPMS-XL 7T 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.^[13]

7.1.3 Infrarot-Messungen

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

7.1.4 Röntgenstrukturanalyse

Intensitätsmessungen wurden mit einem Flächenzähler AXS Smart 1000 mit M_αK_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) der Firma Bruker und einem Stoe IPDS I bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Daten wurden für Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte korrigiert. Die Messungen wurden von Prof. Dr. Hubert Wadehol durchgeführt.

7.1.5 Elementaranalyse

Quantitative Analysen wurden im mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt. Für die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalts wurde eine Vario EL Elementaranalysenapparatur der Firma Elementar verwendet. Die Berichtsnummern sind in Klammern angegeben.

7.1.6 ^1H -NMR-Spektroskopie

^1H -Spektren wurden auf einem ARX-Gerät der Firma Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Standard wurde die chemische Verschiebung des verwendeten deuterierten Lösungsmittels benutzt. Die angegebenen Kopplungskonstanten J beziehen sich auf ^1H - ^1H -Kopplungen. Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, m = Multiplett.

7.1.7 ICP-Emissionsspektroskopie

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

7.1.8 UV-Vis-Spektroskopie

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

7.1.9 ESR-Spektroskopie

Temperaturabhängige X-Band (9,5 GHz) ESR-Spektren wurden als gefrorene Lösungen in Methanol im Temperaturbereich von 5 K – 100 K aufgenommen. Das verwendete Gerät war ein Bruker ELEXSYS 500E EPR Spektrometer.

Pulver X-Band Spektren (9,5 GHz) wurden auf einem Bruker ESP 300 Spektrometer mit einem rechteckigen Resonator in TE_{102} Modus aufgenommen. Für temperaturabhängige

Messung wurde ein Oxford ESR 900 continuous liquid helium flow cryostat (4,2 K - 300 K) verwendet.

W-Band Spektren (95 GHz) wurden auf einem Bruker Eleksys 680 Spektrometer mit einem zylindrischen Resonator im TE_{011} Modus aufgenommen. Das magnetische Feld wurde mit einer geteilten supraleitenden Spule erzeugt. Die Feldstärke beträgt bis zu 6 T.

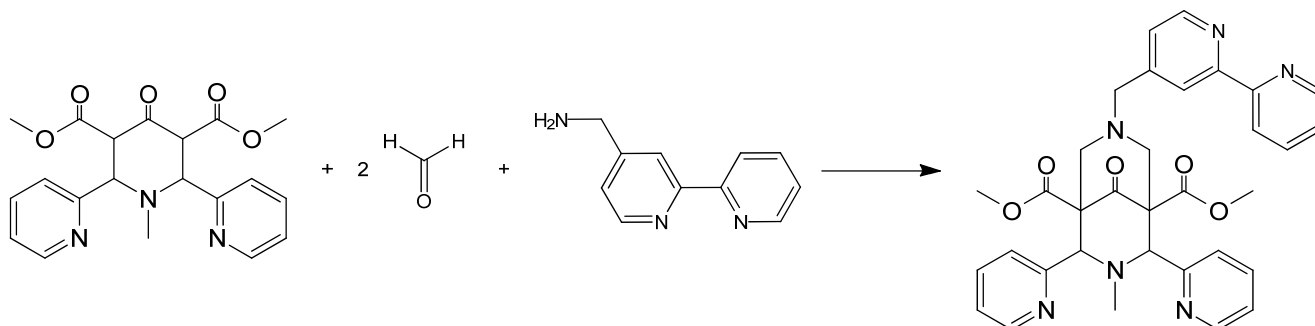
Das System ist mit einem Oxford CF935 continuous helium flow cryostat ausgerüstet. Der Temperaturbereich liegt zwischen 4,2 K und 320 K.

7.1.10 Magnetische Resonanz-Spektroskopie in der Frequenzdomäne

Die Messungen wurden auf einem in der Literatur beschriebenen Gerät ausgeführt.^[44] Das Spektrometer benutzt als monochromatische und durchstimbare Mikrowellenquelle ein Carcinotron, auch Backward-wave Oszillator (BWO) genannt. Bei dieser Technik wird die Frequenz bei einem konstanten Feld, auch 0 G, verändert. Das Spektrometer arbeitet im Bereich zwischen 30 GHz und 1,5 THz bei einem Magnetfeld von bis zu 8 T. Der Kryostat ist mit einer Temperiereinheit ausgerüstet, was Messungen bei einer Temperatur von bis zu 1,8 K ermöglicht. Die gepulverten Proben wurden mit einer kleinen Menge Eicosan, zur Stabilisierung bei niedrigen Temperaturen, gemischt und in Tabletten von 10 mm Durchmesser und einer Dicke von 1 - 3 mm gepresst.

7.2 Synthesen

7.2.1 Synthese von 3-Methyl-9-oxo-7-(2,2'-bipyridin-4-methyl)-2,4-di-(2-pyridyl)-3,7-diazabicyclo[3.3.1]nonane-1,5-dicarboxylsäuredimethylester (L³)



Das Piperidon (9,97 g, 26,02 mmol), Formaldehyd (5,15 g einer 36,5%igen wässrigen Lösung, 62,64 mmol) und 2,2'-Bipyridin-4-methylamin (6,26 g, 33,82 mmol) werden in 50 ml MeOH suspendiert und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die entstehende dunkle Reaktionslösung wird im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingengt und über Nacht im Kühlschrank (4°C) aufbewahrt. Wenn schon Kristalle des Liganden erhalten wurden, werden diese als Impfkristalle benutzt.

Die entstehenden Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,49 g; 7,57 mmol; 29%

$C_{33}H_{32}N_6O_5$ $M = 592,64$ g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 66,88	H 5,44	N 14,18
	gef. (%)	C 65,58	H 5,56	N 14,04

FAB MS: m/z ber. für $C_{33}H_{33}N_6O_5^+$ 593.3, gef. 593.5

¹H-NMR (CDCl₃, 199,92 MHz): δ 2.00 (s, 3H), 2.88 (dd, $J_1 = 66.1$ Hz, $J_2 = 12.1$ Hz, 4H), 3.43 (s, 2H), 3.79 (s, 6H), 4.69 (s, 2H), 7.09 (t, $J = 5.8$, 2H), 7.32 (dd von dd, $J_1 = 12.3$ Hz, $J_2 = 4.8$ Hz, $J_3 = 1.2$ Hz, 2H), 7.48 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.85 (td, $J_1 = 7.7$ Hz, $J_2 = 1.9$ Hz, 2H),

7.89 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.4 (d, J = 4.3 Hz, 2H), 8.46 (dt, J₁ = 8.0 Hz, J₂ = 1.0 Hz, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.65 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 8.7 (s, J = 4.3 Hz, 1H)

7.2.2 Darstellung der Nickel- und Mangankomplexe von L¹ / L²

Die Nickel- und Mangankomplexe der Liganden L¹ und L² wurden durch Zugabe der entsprechenden methanolischen Metall(II)perchlorat-hexahydrat-Lösung zu einer äquimolaren Lösung des Liganden in Methanol hergestellt. Aus der violetten nickelhaltigen Lösung wurden durch Etherdiffusion violette Kristalle erhalten.

Die Manganlösung wurde mit so wenig wie möglich Methanol angesetzt, kurz erhitzt und in einem Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. Nach mehreren Tagen fiel das Produkt in Form weißer Kristalle aus.

Mit Mangan wurde zusätzlich das Chloridsalz verwendet. Die äquimolaren Mengen des Chlorids und des Liganden wurden in Methanol gelöst und kurz (ca. 2 min) unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der weiße Rückstand aus heißem Ethanol umkristallisiert und das reine Produkt als weiße Kristalle erhalten.

[Mn(L¹)](ClO₄)₂*2H₂O*MeOH C₂₉H₃₇Cl₂MnN₅O₁₆ M = 837,47 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 41,59	H 4,45	N 8,36
	gef. (%)	C 41,25	H 4,49	N 8,46

[Mn(L¹)]Cl₂*1,5H₂O C₂₈H₃₃Cl₂MnN₅O₇ M = 677,43 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 49,40	H 4,91	N 10,67
	gef. (%)	C 49,05	H 4,95	N 10,23

[Ni(L¹)](ClO₄)₂*2H₂O*1MeOH C₂₉H₃₇Cl₂N₅NiO₁₆ M = 841,23 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 41,41	H 4,43	N 8,33
	gef. (%)	C 41,33	H 4,45	N 8,24

[Ni(L²)](ClO₄)₂*2H₂O C₃₆H₃₇Cl₂N₅NiO₁₅ M = 909,30 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 47,55	H 4,10	N 7,70
	gef. (%)	C 47,64	H 4,25	N 7,67

7.2.3 Darstellung der heterotrinuklearen *trans*-Komplexe

***trans*-Fe[CuL¹]₂ClO₄ * 6 H₂O**

***trans*-Hexa(μ-cyano-1κ²N,2κ⁶C)-bis[(L¹)-1κ⁵N,1κ⁵N']kupfer(II)eisen(III)perchlorat-hexahydrat**

K₃[Fe(CN)₆] (65,8 mg, 0,2 mmol) werden in H₂O (2 ml) gelöst und zu einer Lösung von [Cu(L¹)](ClO₄)₂ * 3 H₂O (325,6 mg, 0,4 mmol) in MeOH:H₂O (1:1, 20ml) gegeben. Aus der resultierenden grünen Lösung fallen nach ca. 5 min grüne Kristalle aus. Diesen werden abfiltriert, mit je 5 ml kaltem MeOH und Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 315,3 mg; 0,19 mmol; 99 %

C₆₂H₇₀ClCu₂FeN₁₆O₂₀ M = 1577,7 g/mol

Elementaranalyse	ber. (%)	C 47,20	H 4,47	N 14,20
	gef. (%)	C 47,25	H 4,29	N 14,11

IR (cm⁻¹): 3434 (m, breit), 2952 (s), 2918 (s), 2134 (m), 2106 (m), 1728 (s), 1608 (m), 1572 (w), 1446 (s), 1258 (s), 1108 (s), 769 (s), 623 (s)

UV-Vis (MeOH): 595 nm

UV-Vis Pulver (Al₂O₃): 722 nm, 434 nm, 326 nm, 268 nm

***trans*-Co[CuL¹]₂ClO₄ * 4 H₂O**

***trans*-Hexa(μ-cyano-1κ²N,2κ⁶C)-bis[(L¹)-1κ⁵N,1κ⁵N']cobalt(III)kupfer(II)perchlorat-tetrahydrate**

K₃[Co(CN)₆] (64.6 mg, 0.2 mmol) werden in H₂O (2 ml) gelöst und zu einer Lösung von [Cu(L¹)](ClO₄)₂ * 3 H₂O (325.6 mg, 0.4 mmol) in MeOH:H₂O (1:1, 20 ml) gegeben. Die blaue Lösung wird für drei Tage bei Raumtemperatur offen an der Luft gelagert. Die durch langsame Verdunstung entstehenden blauen Kristalle werden abfiltriert, mit 5 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 218,1 mg; 0,14 mmol; 70 %

$C_{62}H_{62}ClCu_2CoN_{16}O_{16}$ $M = 1544,8$ g/mol

Elementaranalyse	ber. (%)	C 48,21	H 4,31	N 14,51
	gef. (%)	C 48,47	H 4,31	N 14,56

IR (cm⁻¹): 3434 (m, breit), 3070 (m) 2952 (m), 2924 (w), 2151 (m), 2128 (m), 2117 (m), 1725 (s), 1608 (m), 1572 (w), 1446 (s), 1255 (s), 1107 (s), 1048 (m), 786 (s), 769 (s), 623 (s)

UV-Vis (MeOH): 672 nm

***trans*-Fe[NiL¹]₂ClO₄ * 3 H₂O * 2 MeOH**

***trans*-Hexa(μ-cyano-1κ²N,2κ⁶C)-bis[(L¹)-1κ⁵N,1κ⁵N']eisen(III)nickel(II)perchlorat-trihydrat-dimethanol**

Eine Lösung von (NⁿBu)₄[Fe(CN)₆] (2.048 g, 2.14 mmol) in MeOH (10 ml) wird zu einer Lösung von [Ni(L¹)](ClO₄)₂ (3.522 g, 4.28 mmol) in MeOH (30 ml) gegeben. Langsames Verdunsten bei Raumtemperatur führt zu einem braunen Pulver. Dieses wird abfiltriert, mit 5 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,9715 g; 1,29 mmol; 58 %

$C_{64}H_{72}ClFeN_{16}Ni_2O_{19}$ $M = 1578,4$ g/mol

Elementaranalyse	ber. (%)	C 48,71	H 4,60	N 14,20
	gef. (%)	C 48,90	H 4,68	N 14,29

IR (cm⁻¹): 3435 (m, breit), 3077 (m) 2948 (m), 2133 (m), 2116 (m), 1731 (s), 1632 (m), 1606 (s), 1574 (w), 1473 (m), 1447 (s), 1256 (s), 1101 (m), 781 (s), 763 (s), 621 (m)

UV-Vis (MeOH): 426 nm, 294 nm

***trans*-Fe[MnL¹]₂Cl * 7 H₂O**

***trans*-Hexa(μ-cyano-2κ²N,1κ⁶C)-bis[(L¹)-2κ⁵N,2κ⁵N']eisen(III)mangan(II)chlorid-heptahydrat**

Zu einer Lösung von K₃[Fe(CN)₆] (82.3 mg; 0.25 mmol) in MeOH:H₂O (1:1, 10 ml) wurde eine Lösung von [Mn(L¹)]Cl₂ * H₂O * EtOH (1.06 g, 1.5 mmol) in MeOH (10 ml) gegeben. Die entstehende gelbe Suspension wurde viereinhalb Tage bei 55°C gerührt, und der Rückstand anschließend abfiltriert. Das gelbe Produkt wurde mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 350,0 mg; 0,23 mmol; 92 %

C₆₂H₇₂ClFeMn₂N₁₆O₁₇ M = 1514,51 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 49,17	H 4,79	N 14,80
	gef. (%)	C 49,28	H 4,75	N 14,71

IR (cm⁻¹): 3432 (s, breit), 3081 (s), 2946 (s), 2116 (s), 2066 (m), 1729 (m), 1602 (m), 1572 (w), 1446 (s), 1270 (s), 1164 (s), 1105 (s), 1043 (s), 1018 (s), 772 (s), 642 (s)

UV-Vis (MeOH): 422 nm; 316 nm

UV-Vis Pulver (TiO₂): 441 nm

***trans*-Cr[CuL¹]₂ClO₄ * 6 H₂O**

***trans*-Hexa(μ-cyano-1κ²N,2κ⁶C)-bis[(L¹)-1κ⁵N,1κ⁵N']kupfer(II)chrom(III)perchlorat-hexahydrat**

Zu einer Lösung von K₃[Cr(CN)₆] (65.1 mg, 0.2 mmol) in H₂O (3 ml) wurde eine Lösung von [Cu(L¹)]ClO₄ * 3H₂O (325.6 mg, 0.4 mmol) in einem Gemisch aus MeOH und H₂O (1:1, 10 ml) gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstehende blaue Suspension wurde filtriert, der Rückstand mit MeOH und Et₂O (jeweils 15 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 223,4 mg; 0,14 mmol; 71 %

$C_{62}H_{72}ClFeMn_2N_{16}O_{17}$ M = 1573,86 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 47,31	H 4,48	N 14,24
	Gef. (%)	C 47,01	H 4,28	N 14,13

IR (cm⁻¹): 3422 (s), 3070 (w), 2952 (s), 2918 (s), 2162 (m), 2123 (m), 1729 (m), 1607 (m), 1572 (w), 1448 (s), 1260 (s), 1108 (s), 766 (s), 623 (s)

UV-Vis (MeOH): 605 nm

UV-Vis Pulver (TiO₂): 1237 nm, 702 nm, 440 nm

***trans*-Fe[MnL¹]₂ClO₄ * 3 H₂O**

***trans*-Hexa(μ-cyano-2κ²N,1κ⁶C)-bis[(L¹)-2κ⁵N,2κ⁵N]eisen(III)mangan(II)perchlorate-trihydrat)**

Eine Lösung von K₃[Fe(CN)₆] (65.8 mg, 0.20 mmol) in H₂O (3 ml) wird zu einer Lösung von [Mn(L¹)]ClO₄ * H₂O * EtOH (335.0 mg, 0.4 mmol) in MeOH:H₂O (1:1, 20 ml) gegeben. Nach ca. 1 min entstehen braun-gelbe Kristalle. Diese werden aus heißem Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 350,0 mg; 0,23 mmol; 92 %

$C_{62}H_{64}ClFeMn_2N_{16}O_{17}$ M = 1506,44 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 49,43	H 4,28	N 14,88
	gef. (%)	C 49,37	H 4,35	N 14,82

IR (cm⁻¹): 3422 (s), 2952 (s), 2918 (s), 2106 (m), 1726 (s), 1604 (m), 1443 (s), 1272 (s), 1121 (s), 1015 (s), 7662 (s), 637 (s)

UV-Vis (MeOH): 260 nm, 422 nm, 310 nm

UV-Vis Pulver (TiO₂): 443 nm, 409 nm

***trans*-Cr[MnL¹]₂ClO₄ * 3 H₂O**

***trans*-Hexa(μ-cyano-1κ²N,2κ⁶C)-bis[(L¹)-1κ⁵N,1κ⁵N']chrom(III)mangan(II)perchlorat-trihydrat**

Zu einer Lösung von K₃[Cr(CN)₆] (65.1 mg, 0.20 mmol) in H₂O (3 ml) wird eine Lösung von [Mn(L¹)]ClO₄ * H₂O * EtOH (335.0 mg, 0.4 mmol) in MeOH:H₂O (1:1, 15 ml) gegeben. Die sich nach ca. 10 min bildenden Kristalle werden abfiltriert, aus heißem Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet

Ausbeute: 231,0 mg; 0,15 mmol; 77 %

C₆₂H₆₄ClCrMn₂N₁₆O₁₇ M = 1502,59 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 49,56	H 4,29	N 14,91
	gef. (%)	C 49,82	H 4,34	N 14,96

IR (cm⁻¹): 3422 (s), 3075 (w), 2952 (s), 2918 (s), 2128 (m), 1728 (s), 1605 (m), 1575 (m), 1444 (s), 1279 (s), 1101 (s), 769 (s), 640 (s)

UV-Vis (MeOH): 260 nm, 310 nm

UV-Vis Pulver (TiO₂): 257 nm, 425 nm, 1657 nm

Das korrespondierende Chlorid-Salz wird durch die gleiche Reaktion erhalten. Als Edukt wird das entsprechende Chlorid [Mn(L¹)]Cl₂ * H₂O * EtOH verwendet.

Ausbeute: 244,8 mg, 0,17 mmol, 83 %

C₆₂H₆₈ClCrMn₂N₁₆O₁₅ M = 1474,63 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 50,50	H 4,65	N 15,20
	gef. (%)	C 50,51	H 4,69	N 15,18

IR (cm⁻¹): 3428 (s), 2952 (s), 2123 (w), 1728 (s), 1604 (s), 1572 (w), 1474 (s), 1445 (s), 1284 (s), 1253 (s), 1155 (m), 1071 (s), 1037 (s), 1015 (s), 769 (s), 640 (s)

UV-Vis (MeOH): 260 nm, 310 nm

UV-Vis Pulver (Al₂O₃): 258 nm, 425 nm, 1658 nm

Das entsprechende Hexafluorophosphat-Salz wird durch eine ähnliche Reaktion mit [Mn(L¹)]Cl₂*H₂O*EtOH als Edukt erhalten. Der Reaktionslösung wird eine äquimolare Menge NH₄PF₆ zugefügt.

Ausbeute: 25,7 mg; 0,017 mmol; 8,31 %

C₆₃H₆₄F₆FeMn₂N₁₆O₁₂P M = 1547,97 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 48,88	H 4,17	N 14,48
	gef. (%)	C 49,15	H 4,38	N 14,83

7.2.4 Darstellung der heterotrinuklearen *cis*-Komplexe

cis-Fe[CuL²]₂ClO₄

cis-Hexa(μ-cyano-1κ²N,2κ⁶C)-bis[(L²)-1κ⁵N,1κ⁵N']kupfer(II)eisen(III)perchlorat

Zu einer Lösung von K₃[Fe(CN)₆] (131.68 mg, 0.4 mmol) in H₂O (2 ml) wird eine Lösung von [Cu(L²)](ClO₄)₂*MeOH*2 H₂O (756.96 mg, 0.8 mmol) in MeOH:H₂O (2:1, 30 ml) gegeben. Durch langsame Verdunstung bei Raumtemperatur bilden sich grüne Kristalle. Diese werden gesammelt, mit 5 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet

Ausbeute: 471,6 mg; 0,26 mmol; 66 %

C₇₈H₈₀ClCu₂FeN₁₆Ni₂O₂₁ M = 1795,95 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 52,16	H 4,49	N 12,48
	gef. (%)	C 52,39	H 4,37	N 12,48

IR (cm⁻¹): 3410 (m, breit), 2958 (s), 2149 (m), 2118 (m), 2079 (m), 1726 (s), 1607 (w), 1504 (m), 1432 (m), 1259 (s), 1107 (s), 1075 (s). 785 (m), 757 (m), 623 (s)

UV-Vis (MeOH): 264 nm, 294 nm, 306 nm, 318 nm, 420 nm

UV-Vis Pulver (TiO₂): 697 nm, 447 nm

***cis*-Fe[NiL²]₂ClO₄ * 7 H₂O**

***cis*-Hexa(μ-cyano-1κ²N,2κ⁶C)-bis[(L²)-1κ⁵N,1κ⁵N]eisen(III)nickel(II)perchlorat-heptahydrat**

Zu einer Lösung von K₃[Fe(CN)₆] (65.8 mg, 0.2 mmol) in H₂O (2 ml) wird eine Lösung von [Ni(L²)](ClO₄)₂ (363.72 mg, 0.4 mmol) in MeOH:H₂O (2:1, 20 ml) gegeben. Aus der braunen Reaktionslösung fällt sofort ein braunes Pulver aus. Dieses wird abfiltriert, mit 5 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet

Ausbeute: 267,0 mg; 0,15 mmol; 75 %

C₇₈H₆₇ClFeN₁₆Ni₂O₁₉ M = 1750,2 g/mol

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 53,53	H 4,38	N 12,80
	gef. (%)	C 53,62	H 4,48	N 12,78

IR (cm⁻¹): 3424 (m, breit), 3068 (w), 2949 (m), 2149 (w), 2114 (m), 1728 (s), 1623 (m), 1598 (m), 1511 (m), 1432 (m), 1287 (s), 1256 (s), 1121 (s), 785 (w), 750 (w)

***cis*-Co[CuL²]₂ClO₄ * 8 H₂O**

***cis*-Hexa(μ-cyano-1κ²N,2κ⁶C)-bis[(L²)-1κ⁵N,1κ⁵N]cobalt(III)kupfer(II)perchlorat-octahydrat**

Zu einer Lösung von K₃[Co(CN)₆] (66.5 mg, 0.2 mmol) in H₂O (2 ml) wird eine Lösung von [Cu(L²)](ClO₄)₂ (378.5 mg, 0.4 mmol) in MeOH:H₂O (10:1, 15 ml) gegeben. Die blaue Lösung wird kurz unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach ca. 1 h bilden sich blaue Kristalle. Diese werden abfiltriert, mit 5 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 307,2 mg; 0,17 mmol; 85 %

$C_{78}H_{82}ClCoCu_2N_{16}O_{22}$ $M = 1817,06 \text{ g/mol}$

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 51,56	H 4,55	N 12,33
	gef. (%)	C 51,53	H 4,58	N 12,17

IR (cm^{-1}): 3428 (m, breit), 2953 (m), 2923 (m), 2848 (m), 2101 (m), 2021 (m), 1728 (s), 1603 (m), 1445 (s), 1274 (s), 1121 (s), 1015 (m), 783 (m), 768 (m), 757 (m), 636 (w)

UV-Vis (MeOH): 264 nm, 294 nm, 306 nm, 318 nm, 656 nm

UV-Vis Pulver (TiO_2): 443 nm, 690 nm, 1022 nm

7.2.5 Darstellung der Komplexe von L^3

$[\text{Ru}(L^3_{\text{bipy}})(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

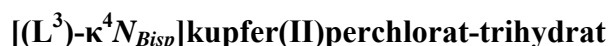
Bis(bipyridin- κ^4N)[(L^3)- κ^2N_{bipy}]ruthenium(II)bishexafluorophosphat-dihydrat

Zu einer Lösung von L^3 (592,6 mg, 1 mmol) in 30 ml EtOH:H₂O (95:5) wird $[\text{Ru}(\text{bipy})_2]\text{Cl}_2$ (416,7 mg, 0,8 mmol) gegeben und 12 h unter Schutzgas auf Rückfluss erhitzt. Die entstehende Lösung wird auf die Hälfte eingeeengt und das Produkt mit 10 ml einer 10%igen Lösung von NH_4PF_6 in Wasser gefällt. Das resultierende rote Pulver wird abfiltriert und aus einer Wasser/Methanol-Lösung umkristallisiert. Das kristalline Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 176,5 mg; 0,13 mmol; 16,6 %

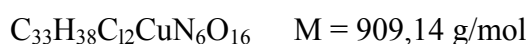
$C_{53}H_{52}F_{12}N_{10}O_7P_2Ru$ $M = 1332,23 \text{ g/mol}$

Elementaranalyse:	ber. (%)	C 47,79	H 3,93	N 10,52
	gef. (%)	C 47,99	H 3,96	N 10,16



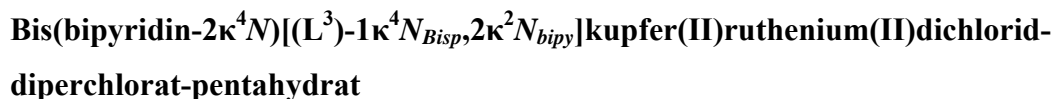
Zu einer Suspension von L³ (1g, 1,64 mmol) in MeOH (10 ml) wird eine Lösung von Cu(ClO₄)₂ * 6 H₂O in MeOH:H₂O (1:1, 20 ml) gegeben. Die entstehende blaugrüne Lösung wird 12 h bei 85°C erhitzt. Die Lösung wird auf die Hälfte eingengt und zum Kristallisieren in den Kühlschrank (4°C) gestellt. Der grüne Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,0424 g; 1,15 mmol; 69,9 %



Elementaranalyse:	ber. (%)	C 43,60	H 4,21	N 9,24
	gef. (%)	C 43,88	H 4,35	N 8,99

UV-Vis (MeOH): 260 nm, 285 nm, 518 nm



[CuL³_{Bisp}]ClO₂ * 3 H₂O (454,57 mg, 0,5 mmol) und [Ru(bipy)₂]Cl₂ (242,18 mg, 0,5 mmol) werden in EtOH (80 ml) gelöst und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Die entstehende Suspension wird auf die Hälfte eingengt und das Produkt abfiltriert. Das resultierende rotbraune Pulver wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 431,08 mg; 0,3 mmol; 60 %



Elementaranalyse:	ber. (%)	C 44,53	H 4,09	N 9,80
	gef. (%)	C 44,51	H 4,01	N 9,39

UV-Vis (MeOH): 288 nm, 455 nm

ESR: $g_{\parallel} = 2.20$, $g_{\perp} = 2.04$, $A_{\parallel} = 194 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 22 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

8. Literaturverzeichnis

- [1] Platon, *Ion*, **399 -396 v. Chr.**, Altgriechisch, übersetzt von F. Susemihl, 1856
- [2] S. Kuo, *Pinselunterhaltungen am Traumbach (Meng xi bi tan)*, ca. **1095**, Altchinesisch, übersetzt von K. Herrmann, 1997
- [3] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley&Sons Inc., New York, **1993**.
- [4] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141
- [5] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1023,
- [6] V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, F. Tuyères, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, J. Marrot, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1692,
- [7] V. Marvaud, J. H. Herrera, T. Barilero, F. Tuyeras, R. Garde, A. Sculler, C. Decroix, M. Cantuel, C. Desplanches, *Monatshefte für Chemie* **2003**, 134, 149,
- [8] V. Marvaud, C. Decroix, A. Sculler, C. Guyard-Duhayon, J. Vaissermann, F. Gonnet, M. Verdaguer, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1678,
- [9] S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 497
- [10] H. Lueken, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8233
- [11] J. C. Maxwell, *Lehrbuch der Electricität und des Magnetismus, Vol. 2*, Verlag Julius Springer, Berlin, **1883**.
- [12] P. A. Tipler, *Physik*, 3 ed., Spektrum Verlag, Heidelberg, **1994**.
- [13] P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau, *Comptes Rendus des Seances de L'Academie des Sciences* **1951**, 233, 1078
- [14] I. Morgenstern-Baderau, D. Cocco, A. Desideri, G. Rotilio, J. Jordanov, N. Dupre, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 300
- [15] E. I. Solomon, D. M. Dooley, R.-H. Wang, H. B. Gray, M. Cerdonio, F. Mogno, G. L. Romani, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1029
- [16] J. H. v. Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [17] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, 5, 289
- [18] J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.* **1957**, 53, 601, 601
- [19] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London A* **1952**, 214, 451
- [20] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, 38, 411
- [21] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **1929**, 123, 714
- [22] B. Gillon, C. Cavata, P. Schweiss, Y. Journaux, O. Kahn, D. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7124
- [23] O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2165
- [24] A. Rodríguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, A. Sculler, C. Decroix, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Verdaguer, I. Rosenmann, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5868
- [25] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, 115, 2
- [26] J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, 6, 287
- [27] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, 10, 87
- [28] O. Kahn, B. J. Briat, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1976**, 72, 268
- [29] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 4884,
- [30] H. Weihe, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3632

- [31] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bulletin* **2000**, 66
- [32] R. Boca, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 757
- [33] H. A. Kramers, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **1930**, 33, 959
- [34] F. Varret, *J. Phys. Chem. Solids* **1975**, 37, 257
- [35] J. J. Smit, H. J. v. Wijk, L. J. d. Jongh, R. L. Carlin, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 62, 158
- [36] F. Varret, Y. Allain, A. Miedan-Gros, *Solid State Commun.* **1974**, 14, 17
- [37] G. H. McCabe, Y. Shapira, V. Bindilatti, N. F. O. jr., A. Twardowski, W. Mac, E. J. M. jr., M. Demianiuk, *Solid State Commun.* **1995**, 95, 841
- [38] P. Bergerat, O. Kahn, M. Guillot, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1965
- [39] B. E. Myers, L. G. Polgar, S. A. Friedberg, *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 3488
- [40] O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 3277
- [41] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**
- [42] J. R. Pilbrow, *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*, Clarendon Press, Oxford, **1990**
- [43] A. J. Hoff, *Advanced EPR. Application in Biology and Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam Oxford, **1989**
- [44] J. v. Slageren, S. Vongtragool, B. P. Gorshunov, A. A. Mukhin, N. Karl, J. Krzystek, J. Telsler, A. Müller, C. Sangregorio, D. Gatteschi, M. Dressel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 3837
- [45] G. C. Brackett, P. L. Richards, W. S. Caughey, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 4383
- [46] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1986**
- [47] P. J. Stephens, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 3489
- [48] E. I. Solomon, E. G. Pavel, K. E. Loeb, C. Campochiaro, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 369
- [49] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268
- [50] T. Lis, *Acta Crystallog. B* **1980**, 36, 2042
- [51] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A.-L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873
- [52] C. J. Gorter, F. Brons, *Physica* **1937**, 4, 579
- [53] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, 410, 789
- [54] 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
- [55] P. Comba, M. Kerscher, W. Schiek, *Prog. Inorg. Chem.* **2007**, 55, 613
- [56] 3.6 ed., Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd., **2005**
- [57] P. Comba, A. Hauser, M. Kerscher, H. Pritzkow, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4536
- [58] A. Bentz, P. Comba, R. J. Deeth, M. Kerscher, B. Seibold, H. Wadepohl, *inorg. Chem.* **2008**, 47, 9518
- [59] P. Comba, C. Lopez de Laorden, H. Pritzkow, *Helv. Chim. Acta* **2005**, 88, 647
- [60] K. Born, P. Comba, R. Ferrari, S. Kuwata, G. A. Lawrance, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 458
- [61] J. Comarmond, P. Plumere, J.-M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6330
- [62] Y. Agnus, R. Louis, J. P. Gisselbrecht, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 93
- [63] M. Atanasov, P. Comba, C. A. Daul, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2449
- [64] D. Gatteschi, A. Bencini, *Magneto-Structural correlations in Exchange Coupled Systems*, Reidel, Dordrecht, **1985**
- [65] C. C. Chao, *J. Mag. Reson.* **1973**, 10, 1

- [66] E. Buluggiu, *J. Phys. Chem. Solids* **1980**, *41*, 1175
- [67] R. P. Scaringe, D. Hodgson, W. E. Hatfield, *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 701
- [68] 7.0.4.352 ed., The MathWorks Inc, **2005**
- [69] M. Atanasov, C. Busche, P. Comba, F. E. Hallak, B. Martin, G. Rajaraman, J. v. Slageren, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8112
- [70] M. Atanasov, P. Comba, C. A. Daul, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13332
- [71] M. Atanasov, P. Comba, C. A. Daul, A. Hauser, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 9145
- [72] M. Atanasov, C. A. Daul, C. Rauzy, *Struct. Bonding* **2004**, *106*, 97
- [73] M. Atanasov, C. A. Daul, C. Rauzy, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 737
- [74] M. Atanasov, C. A. Daul, H. U. Güdel, T. A. Wesolowski, M. Zibiri, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2954
- [75] C. A. Daul, C. Rauzy, M. Zibiri, P. Baetting, R. Bruyndonckx, E. J. Baerends, M. Atanasov, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 433
- [76] M. Atanasov, C. A. Daul, M.-M. Rohmer, T. Venkatachalam, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 449
- [77] M. P. Shores, J. J. Sokol, J. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2279
- [78] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, 2 ed., Dover Publications, Inc., Mineola, New York, **1996**
- [79] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart
Leipzig, **1999**
- [80] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**
- [81] A. F. Orchard, *Magnetochemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2003**
- [82] U. Köbler, R. Marx, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 9809
- [83] D. D. Awschalom, G. N. Lewis, S. Gregory, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 586
- [84] S. Gregory, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 723
- [85] C.-F. Wang, J.-L. Zuo, B. M. Bartlett, Y. Song, J. R. Long, X.-Z. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 7162
- [86] M. Atanasov, C. Rauzy, P. Baettig, C. A. Daul, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *102*, 119
- [87] F. S. Ham, *Phys. Rev.* **1965**, *138*, 1727
- [88] F. S. Ham, *Phys. Rev.* **1968**, *166*, 307
- [89] J. Maier, E. Sigmund, *Solid State Commun.* **1984**, *51*, 961
- [90] P. Comba, M. Kerscher, M. Merz, V. Müller, H. Pritzkow, R. Remenyi, W. Schiek, Y. Xiong, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5750
- [91] P. Comba, M. Kerscher, *Cryst. Eng.* **2004**, *6*, 197
- [92] C. Bleiholder, H. Börzel, P. Comba, R. Ferrari, A. Heydt, M. Kerscher, S. Kuwata, G. Laurenczy, G. A. Lawrance, A. Lienke, B. Martin, M. Merz, B. Nuber, H. Pritzkow, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8145
- [93] A. E. Anastasi, P. Comba, J. McGrady, A. Lienke, H. Rohwer, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6420
- [94] H. Börzel, P. Comba, K. S. Hagen, M. Merz, Y. D. Lampeka, A. Lienke, G. Linti, H. Pritzkow, L. V. Tsymbal, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 407
- [95] N. Ishikawa, Y. Mizuno, S. Takamatsu, T. Ishikawa, S. Koshihara, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10217
- [96] E. Bill, 1.4.1 ed., Mühlheim/ Ruhr, **2008**
- [97] T. Ohtsuka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1959**, *14*, 1245
- [98] J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 429
- [99] K. D. Hodges, R. G. Wollmann, E. K. Barefield, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2746

- [100] L. Cambi, L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2591
- [101] T. Glaser, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5846
- [102] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niehl, M. C. Munoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121
- [103] C. M. Grunert, S. Reiman, H. Spiering, J. A. Kitchen, S. Brooker, P. Güttlich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3039
- [104] M. H. Klingele, B. Moubaraki, J. D. Cashion, K. S. Murray, S. Brooker, *Chem. Commun.* **2005**, 987
- [105] M. Morimoto, H. Miyasaka, M. Yamashita, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9823
- [106] C. Carbonera, A. Dei, J. F. Letard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3198
- [107] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6766
- [108] A. Inagaki, H. Nakagawa, M. Akita, K. Inoue, M. Sakai, M. Fujii, *Dalton Trans.* **2008**, 6709
- [109] Z.-Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10801
- [110] C. Lodeiro, F. Pina, A. J. Parola, A. Bencini, A. Bianchi, C. Bazzicalupi, S. Ciattini, C. Giorgi, A. Masotti, B. Valtancoli, J. S. d. Melo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6813
- [111] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85
- [112] P. Comba, R. Krämer, A. Mokhir, K. Naing, E. Schatz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *21*, 4442
- [113] N. Marmé, T. Staudt, J. Spatz, J.-P. Knemeyer, *Int. J. Environ. An. Ch.* **2005**, *85*, 741
- [114] W. S. Aldridge, B. J. Hornstein, S. Serron, D. M. Dattelbaum, J. R. Schoonhover, T. J. Meyer, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5186
- [115] J. M. Villegas, S. R. Stoyanov, D. P. Rillema, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6688
- [116] M. Borgström, S. Ott, R. Lomoth, J. Bergquist, L. Hammarström, O. Johansson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4820
- [117] F. Loiseau, G. Marzanni, S. Quici, M. T. Indelli, S. Campagna, *Chem. Commun.* **2003**, 286
- [118] P. D. Beer, F. Szemes, P. Passaniti, M. Maestri, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3965
- [119] A. Lützen, M. Hapke, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2292
- [120] A. P. Smith, S. A. Savage, J. C. Love, C. L. Fraser, *Organic Syntheses* **2002**, *78*, 51
- [121] S. Cabani, G. Moretti, E. Scrocco, *J. Chem. Soc.* **1962**, 88
- [122] K. Born, P. Comba, R. Ferrari, G. A. Lawrance, H. Wadepohl, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 458
- [123] Autorenkolleg, *Organikum* 21. Auflage ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**
- [124] B. Das, R. Carlin, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 421
- [125] K. W. Merz, R. Haller, *Pharm. Acta Helv.* **1963**, *38*, 442
- [126] K.-H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer, Berlin, **1988**

9. Anhänge

9.1 Anhang A: Verwendete Abkürzungen

A	Ampere
ac	Acetat
1,3,7,10-CT	Me ₆ [14]-1,4,8,11-tetraen N ₄
1,7-CT	Me ₆ [14]-4,11-dien N ₄
B	magnetische Flussdichte
B ₀	„Magnetfeld“
B _S	Brillouin-Funktion
bipy	2,2'-Bipyridin
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
C	Coulomb
°C	Grad Celsius
CGS-emu	Maßsystem basierend auf cm, g, s und elektromagnetisch Einheit (electromagnetic unit)
χ	magnetische Volumenssuszeptibilität
χ_m	molare Suszeptibilität
d	Tag(e)
D	axialer ZFS-Parameter
\hat{D}	ZFS-Tensor
δ	chemische Verschiebung
erg	Erg
ESI	Electrospray Ionisation
ESR	Elektronenpinresonanz
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardment
FDMRS	frequency domain magnetic resonance spectroscopy Magnetresonanzspektroskopie in der Frequenzdomäne

$(\text{fsa})_2\text{en}^{4-}$	Anion von N,N'-bis(2-Hydroxy-3-carboxybenzyliden)-1,2-diaminoethan
g	Gramm
g	g-Faktor
$\hat{\mathbf{g}}$	g-Tensor
g_e	gyromagnetische Konstante, Landé-Faktor
G	Gauß
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
H	Magnetfeldstärke
$\hat{\mathbf{H}}_1$	Spin-Hamiltonian, Modell 2
$\hat{\mathbf{H}}_2$	Spin-Hamiltonian, Modell 2
$\hat{\mathbf{H}}_3$	Spin-Hamiltonian, Modell 3
$\hat{\mathbf{H}}_{\text{LF}}$	Ligandenfeldoperator, Modell 3
$\hat{\mathbf{H}}_{\text{exc}}$	Austausch-Hamiltonian, Modell 3
$\hat{\mathbf{H}}_{\text{SO}}$	Spin-Bahn-Operator, Modell 3 (spin-orbit)
$\hat{\mathbf{H}}_{\text{s}}$	Spin-Hamiltonian, allgemein
$\hat{\mathbf{H}}_{\text{Ze}}$	Zeeman-Operator
$\hat{\mathbf{H}}_{\text{ZFS}}$	ZFS-Hamiltonian
HS	High-Spin
I	Bahndrehimpuls
$\hat{\mathbf{I}}$	Bahndrehimpulsoperator
ICP-OES	Inductively-coupled Plasma - optical Emission Spectroscopy Emissionsspektroskopie durch induktivgekoppeltes Plasma
IR	Infrarot
J	Joule
k	Boltzmann-Konstante
K	Kelvin
kg	Kilogramm
κ	Bahnreduktionsfaktor
LF-DFT	Ligandenfeld-Dichtefunktionaltheorie
LS	Low-Spin
λ	Wellenlänge

m	Meter
M	Molmasse
M	Magnetisierung
M_m	molare Magnetisierung
MeOH	Methanol
MeCN	Acetonitril
MHz	Megahertz
M_S	Magnetquantenzahl zugehörig zu S
M _S	Sättigungsmagnetisierung
μ	Permeabilität
μ ₀	Vakuumpermeabilität
μ _B	Bohr-Magneton
N _A	Avogadrozahl
Oe	Ørsted
OTf	Triflat (CF ₃ SO ₃ ⁻)
PhCO ₂ ⁻	Anion der Benzoesäure
py	Pyridin
p-tolSO ₃	para-Toluolsulfonsäure
s	Sekunde
s	Spindrehimpuls
ŝ	Spindrehimpulsoperator
S	Gesamtspinquantenzahl
Ŝ	Spinoperator
S	Spin
sao ⁻²	Anion von Salicylaldoxim
SCN	Thiocyanat
SI	internationales Einheitensystem
SMM	Einzelmolekülmagnet (single molecule magnet)
T	Tesla
THz	Terahertz
TMC	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
TUP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus
τ	Relaxationszeit

V	Volt
Z	Verteilungsfunktion

9.2 Anhang B: Magnetische Kenngrößen

Symbol	Größe	SI	CGS-emu	Faktor ^[a]
μ_0	Vakuumpermeabilität	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	1	
B	magnetische Induktion	$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ $\text{T} = \text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	$\mathbf{B} = \mathbf{H}^{(\text{ir})} + 4\pi\mathbf{M}$ G	10^{-4} T/G
H	Magnetfeldstärke	$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	Oe	$10^3/4\pi (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})/\text{Oe}$
B₀	„Magnetfeld“	$\mathbf{B}_0 = \mu_0\mathbf{H}$ $\text{T} = \text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	G	10^{-4} T/G
M	Magnetisierung	$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	G	$10^3 (\text{A} \cdot \text{m}^{-1})/\text{G}$
M_m	molare Magnetisierung	$\mathbf{M}_m = \mathbf{M} \cdot m^{[\text{b}]} \cdot M^{-1[\text{c}]}$ $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\mathbf{M}_m = \mathbf{M} \cdot m \cdot M^{-1}$ $\text{G} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^{-3} (\text{A} \cdot \text{m}^2)/(\text{G} \cdot \text{cm}^3)$
χ	magnetische Volumenssuszeptibilität	$\mathbf{M} = \chi \cdot \mathbf{H}$ 1	$\mathbf{M} = \chi^{(\text{ir})} \cdot \mathbf{H}^{(\text{ir})}$ 1	4π
χ_m	molare magnetische Suszeptibilität	$\chi_m = \chi \cdot m \cdot M^{-1}$ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\chi_m^{(\text{ir})} = \chi^{(\text{ir})} \cdot m \cdot M^{-1}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$4\pi/10^6 \text{ m}^3/\text{cm}^3$

[a] Faktor, mit dem die CGS-emu-Einheit multipliziert werden muss um die SI-Einheit zu erhalten

[b] m = Masse g

[c] M = Molmasse g/mol

9.3 Anhang C: Konstanten

Symbol	Name	SI	CGS-emu
h	Planck-Konstante	$6.62607 \cdot 10^{-24} \text{ J s}$	$6.62607 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$
\hbar	$\hbar = h/2\pi$	$6.71361 \cdot 10^{-25} \text{ J s}$	$6.71361 \cdot 10^{-28} \text{ erg s}$
k	Boltzmann-Konstante	$1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$1.38066 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$ $0.69503877 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
μ_B	Bohr-Magneton $\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.27402 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$	$9.27402 \cdot 10^{-21} \text{ G cm}^3$ $4.66864 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ G}$
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2.99792458 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	$2.99792458 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}$
m_e	Ruhemasse des Elektrons	$9.10939 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$9.10939 \cdot 10^{-28} \text{ g}$
N_A	Avogadro-Zahl	$6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
e	Elementarladung	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	

9.4 Anhang D: Umrechnung von Energieeinheiten

Umrechnungsfaktoren ^[126]		J ^[a]	cm ⁻¹ ^[b]	K ^[b]	T ^[b]
1 J ^[a]	=	1	$5.03411 \cdot 10^{22}$	$7.24292 \cdot 10^{22}$	$1.07828 \cdot 10^{23}$
1 cm ⁻¹ ^[b]	=	$1.98645 \cdot 10^{-23}$	1	1.43877	2.14195
1 K ^[b]	=	$1.38066 \cdot 10^{-23}$	$6.95039 \cdot 10^{-1}$	1	1.48874
1 T ^[b]	=	$9.27402 \cdot 10^{-24}$	$4.66864 \cdot 10^{-1}$	$6.71710 \cdot 10^{-1}$	1

[a] Energieeinheit

[b] Energieäquivalent

9.5 Anhang E: Kristallographische Daten

9.5.1 *trans*-Cr[MnL¹]₂ClO₄

Identification code	co_cb2a_sq
Empirical formula	C ₆₂ H ₆₂ Cr Mn ₂ N ₁₆ O ₁₂
Formula weight	1385.16
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	$a = 11.2504(15)$ Å $\alpha = 80.350(3)$ ° $b = 12.6356(18)$ Å $\beta = 73.884(3)$ ° $c = 13.8690(19)$ Å $\gamma = 66.791(3)$ °
Volume	1737.0(4) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.324 Mg·m ⁻³
Absorption coefficient	0.580 mm ⁻¹
F_{000}	716
Crystal size	0.15 · 0.10 · 0.10 mm ³
θ range for data collection	1.53 to 25.03 °
Reflections collected	27827
Independent reflections [R_{int}]	6136 [0.0835]
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	4146
Index ranges h, k, l (indep. set)	-12 ... 13, -14 ... 15, 0 ... 16
Completeness to $\theta = 25.03$ °	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.9623, 0.9260
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6136 / 0 / 426
Goodness-of-fit on F^2	1.057
Final R indices [$F_o > 4\sigma(F_o)$] $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0584, 0.1507
Final R indices (all data) $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0851, 0.1621
Difference density: rms, max, min	0.093, 1.984, -0.603 e·Å ⁻³

9.5.2 *trans*-Fe[MnL¹]₂Cl

Identification code	co_cb1a_sq	
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₁ Fe _{0.50} Mn N ₈ O ₆	
Formula weight	694.50	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	$a = 11.638(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.201(4)^\circ$
	$b = 12.075(2) \text{ \AA}$	$\beta = 96.838(3)^\circ$
	$c = 12.363(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 97.143(4)^\circ$
Volume	1711.3(5) Å ³	
<i>Z</i>	2	
Density (calculated)	1.348 Mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	0.642 mm ⁻¹	
<i>F</i> ₀₀₀	718	
Crystal size	0.25 · 0.15 · 0.10 mm ³	
θ range for data collection	1.66 to 30.07 °	
Reflections collected	26947	
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	9972 [0.0582]	
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	7195	
Index ranges <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> (indep. set)	-16 ... 16, -17 ... 17, 0 ... 17	
Completeness to $\theta = 30.07^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	
Transmission factors: max, min	0.9451, 0.8671	
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²	
Data / restraints / parameters	9972 / 0 / 426	
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.010	
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0479, 0.1117	
Final <i>R</i> indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0692, 0.1186	
Difference density: rms, max, min	0.092, 0.693, -0.668 e·Å ⁻³	

9.5.3 *trans*-Fe[CuL¹]₂ClO₄

Identification code	co_cb7aa_sq
Empirical formula	C ₆₂ H ₆₄ Cl Cu ₂ Fe N ₁₆ O ₁₇
Formula weight	1523.67
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	$a = 11.090(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 75.231(19)^\circ$ $b = 17.919(3) \text{ \AA}$ $\beta = 78.890(19)^\circ$ $c = 19.3874(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 84.154(14)^\circ$
Volume	3649.9(13) Å ³
<i>Z</i>	2
Density (calculated)	1.386 Mg·m ⁻³
Absorption coefficient	0.885 mm ⁻¹
<i>F</i> ₀₀₀	1570
Crystal size	0.31 · 0.26 · 0.15 mm ³
θ range for data collection	1.80 to 24.03 °
Reflections collected	23442
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	10760 [0.0796]
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	7161
Index ranges <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> (indep. set)	-12 ... 12, -19 ... 20, 0 ... 22
Completeness to $\theta = 24.03^\circ$	93.6 %
Absorption correction	Gaussian
Transmission factors: max, min	0.81557, 0.66152
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	10760 / 16 / 905
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.878
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0436, 0.1043
Final <i>R</i> indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0640, 0.1087
Difference density: rms, max, min	0.072, 0.714, -0.538 e·Å ⁻³

9.5.4 *cis*-Cu[CoL²]₂ClO₄

Identification code	co_cb10_sq
Empirical formula	C ₇₈ H ₇₀ Cl Co Cu ₂ N ₁₆ O ₁₂
Formula weight	1644.96
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	$a = 14.3024(15) \text{ \AA}$ $\alpha = 95.388(2)^\circ$ $b = 15.4946(17) \text{ \AA}$ $\beta = 97.084(2)^\circ$ $c = 19.933(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 106.062(2)^\circ$
Volume	4174.3(8) Å ³
<i>Z</i>	2
Density (calculated)	1.309 Mg·m ⁻³
Absorption coefficient	0.800 mm ⁻¹
<i>F</i> ₀₀₀	1696
Crystal size	0.25 · 0.20 · 0.20 mm ³
θ range for data collection	1.69 to 25.03 °
Reflections collected	70061
Independent reflections [<i>R</i> _{int}]	14727 [0.0960]
Observed reflections [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	8954
Index ranges <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> (indep. set)	-17 ... 16, -18 ... 18, 0 ... 23
Completeness to $\theta = 25.03^\circ$	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.7456, 0.6033
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Data / restraints / parameters	14727 / 0 / 992
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.983
Final <i>R</i> indices [<i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)] <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0577, 0.1435
Final <i>R</i> indices (all data) <i>R</i> (<i>F</i>), <i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0917, 0.1573
Difference density: rms, max, min	0.093, 1.315, -0.696 e·Å ⁻³

9.5.5 cis-Cu[FeL²]₂ClO₄

Identification code	co_cb14
Empirical formula	C ₇₉ H _{91.30} Cl Cu ₂ Fe N ₁₆ O _{25.15}
Formula weight	1885.76
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
Unit cell dimensions	$a = 14.2806(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 95.6950(10)^\circ$ $b = 15.5932(8) \text{ \AA}$ $\beta = 96.7130(10)^\circ$ $c = 19.9964(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 106.2160(10)^\circ$
Volume	4205.5(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.489 Mg·m ⁻³
Absorption coefficient	0.791 mm ⁻¹
F_{000}	1959
Crystal size	0.15 · 0.10 · 0.10 mm ³
θ range for data collection	1.71 to 25.03 °
Reflections collected	70391
Independent reflections [R_{int}]	14852 [0.0962]
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	9174
Index ranges h, k, l (indep. set)	-16 ... 16, -18 ... 18, 0 ... 23
Completeness to $\theta = 25.03^\circ$	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Transmission factors: max, min	0.7461, 0.6209
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	14852 / 3 / 1153
Goodness-of-fit on F^2	1.063
Final R indices [$F_o > 4\sigma(F_o)$] $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0838, 0.2381
Final R indices (all data) $R(F)$, $wR(F^2)$	0.1254, 0.2645
Difference density: rms, max, min	0.148, 1.584, -2.053 e·Å ⁻³

9.5.6 L³

Identification code	co_chb21_sq	
Empirical formula	C34.50 H37 N6 O6	
Formula weight	631.70	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	$a = 10.058(5)$ Å	$\alpha = 110.287(6)$ °
	$b = 17.352(8)$ Å	$\beta = 92.305(6)$ °
	$c = 19.395(9)$ Å	$\gamma = 95.566(14)$ °
Volume	3150(2) Å ³	
<i>Z</i>	4	
Density (calculated)	1.332 Mg·m ⁻³	
Absorption coefficient	0.093 mm ⁻¹	
F_{000}	1336	
Crystal size	0.22 · 0.22 · 0.10 mm ³	
θ range for data collection	1.12 to 30.51 °	
Reflections collected	76740	
Independent reflections [R_{int}]	19187 [0.0460]	
Observed reflections [$I > 2\sigma(I)$]	12804	
Index ranges h, k, l (indep. set)	-14 ... 14, -24 ... 23, 0 ... 27	
Completeness to $\theta = 30.5084$ °	99.1394 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Transmission factors: max, min	0.8623, 0.8110	
Structure solution	direct	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	19187 / 0 / 799	
Goodness-of-fit on F^2	1.074	
Final R indices [$F_O > 4\sigma(F_O)$] $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0493, 0.1260	
Final R indices (all data) $R(F)$, $wR(F^2)$	0.0870, 0.1424	
Difference density: rms, max, min	0.061, 0.531, -0.258 e·Å ⁻³	