



---

# Auf Metallakronen basierende 3d-4f Sandwichkomplexe

---

## Dissertation

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz  
vorgelegt von

**Alexander Kredel**

geboren in Bad Schwalbach am 22. Dezember 1985

Mainz, 2015



# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Einzelmolekülmagnete: Die Miniaturisierung magnetischer Partikel für Anwendungen der Zukunft .....	1
1.2 Eigenschaften von Einzelmolekülmagneten .....	2
1.3 Das Ligandenfeld als Stellschraube zur Optimierung der magnetischen Anisotropie .....	5
1.4 Metallakronen als Komplexligand neuer SMMs .....	11
1.4.1 Modifizierung des Metallakronen-Rückgrates zur Optimierung des Ligandenfeldes des zentralen Gastmetallions .....	13
1.4.2 3d-4f Komplexe der Metallakronen .....	17
1.4.3 3d-4f Sandwichkomplexe der Metallakronen .....	20
<b>2 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>25</b>
2.1 Synthese und Kristallstrukturen .....	25
2.2 ESI-MS .....	47
2.3 UV-Vis .....	52
2.4 Magnetische Messungen .....	53
2.4.1 Statischer Magnetismus .....	53
2.4.2 Dynamischer Magnetismus .....	61
<b>3 Zusammenfassung .....</b>	<b>78</b>
<b>4 Ausblick .....</b>	<b>81</b>
<b>5 Experimenteller Teil .....</b>	<b>85</b>
5.1 Apparativer Teil .....	85
5.1.1 Elementaranalyse .....	85
5.1.2 Infrarotspektroskopie .....	85
5.1.3 Kernspinresonanzspektroskopie .....	85
5.1.4 Massenspektrometrie .....	85
5.1.5 Röntgenstrukturanalyse .....	86
5.1.6 SQUID-Messungen .....	86
5.1.7 UV/Vis-Spektroskopie .....	86
5.2 Chemikalien und Lösungsmittel .....	87

5.2.1	Flash-Säulenchromatographie .....	87
5.3	Synthese organischer Liganden .....	88
5.3.1	5-tert-Butyl-salicylhydroxamsäure (L1).....	88
5.3.2	N-Carboxyethylanthranilhydroxamsäure (L2) .....	92
5.4	Synthese von Prekursoren .....	95
5.4.1	[Ln <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub> ] (Ln <sub>2</sub> piv) <sup>[87,121]</sup> .....	95
5.4.2	[Co <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(piv) <sub>4</sub> (Hpiv) <sub>4</sub> ] (Co <sub>2</sub> piv) <sup>[88]</sup> .....	98
5.4.3	[Ni <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(piv) <sub>4</sub> (Hpiv) <sub>4</sub> ] (Ni <sub>2</sub> piv) <sup>[89]</sup> .....	99
5.4.4	[Cu <sub>2</sub> (piv) <sub>4</sub> (EtOH) <sub>2</sub> ] (Cu <sub>2</sub> piv) <sup>[90]</sup> .....	100
5.4.5	[Co(piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (Copiv) <sup>[88]</sup> .....	101
5.4.6	[Ni(piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (Nipiv) <sup>[89]</sup> .....	102
5.4.7	[Zn(piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (Znpiv) <sup>[91]</sup> .....	103
5.5	Synthese neuer 3d-4f Metallakronen.....	104
5.5.1	(Hpip) <sub>3</sub> {Ln(III)(μ-sal) <sub>2</sub> (μ-piv) <sub>2</sub> [12-MC <sub>Co(III)N(shi)-4</sub> ](pip) <sub>2</sub> } (K1Ln) .....	104
5.5.2	[(Hmorph) <sub>5</sub> {Ln(III)[12-MC <sub>Ni(II)N(shi)-4</sub> ] <sub>2</sub> (morph)}] <sub>2</sub> (μ-morph) (K2Ln) .....	107
5.5.3	(Hpip) <sub>6</sub> {Ln(III)[12-MC <sub>Ni(II)N(shi)-4</sub> ] <sub>2</sub> (Hsal)} (K3Ln) .....	111
5.5.4	(Hpip) <sub>5</sub> {Dy(III)[12-MC <sub>Cu(II)N(shi)-4</sub> ] <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)} (K4) .....	114
5.5.5	Hdma[(Hpip) <sub>4</sub> (dma) <sub>2</sub> {Dy(III)[12-MC <sub>Cu(II)N(shi)-4</sub> ] <sub>2</sub> }(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ][C{(Hpip) <sub>4</sub> {Dy(III)[12-MC <sub>Cu(II)N(shi)-4</sub> ] <sub>2</sub> }}] <sub>2</sub> (K5).....	116
5.5.6	(Hpip) <sub>6</sub> [Tb <sub>2</sub> Zn <sub>6</sub> (shi) <sub>4</sub> (Hshi) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> shi) <sub>4</sub> (pip) <sub>4</sub> ] · 2 Hpiv (K6).....	118
5.5.7	(Hpip) <sub>4</sub> [Er <sub>2</sub> Zn <sub>8</sub> (shi) <sub>6</sub> (Hshi) <sub>4</sub> (pip) <sub>6</sub> ] (K7).....	120
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>122</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>131</b>
7.1	Abkürzungen .....	131
7.1.1	Chemische Substanzen .....	131
7.1.2	Physikalische Einheiten und sonstige Abkürzungen .....	132
7.2	Magnetische Messungen .....	135
7.2.1	Messungen bei statischem Magnetfeld.....	135
7.2.2	Messungen bei dynamischem Magnetfeld .....	142
7.3	ESI-MS-Spektren .....	201
7.4	FT-IR-Spektren.....	203



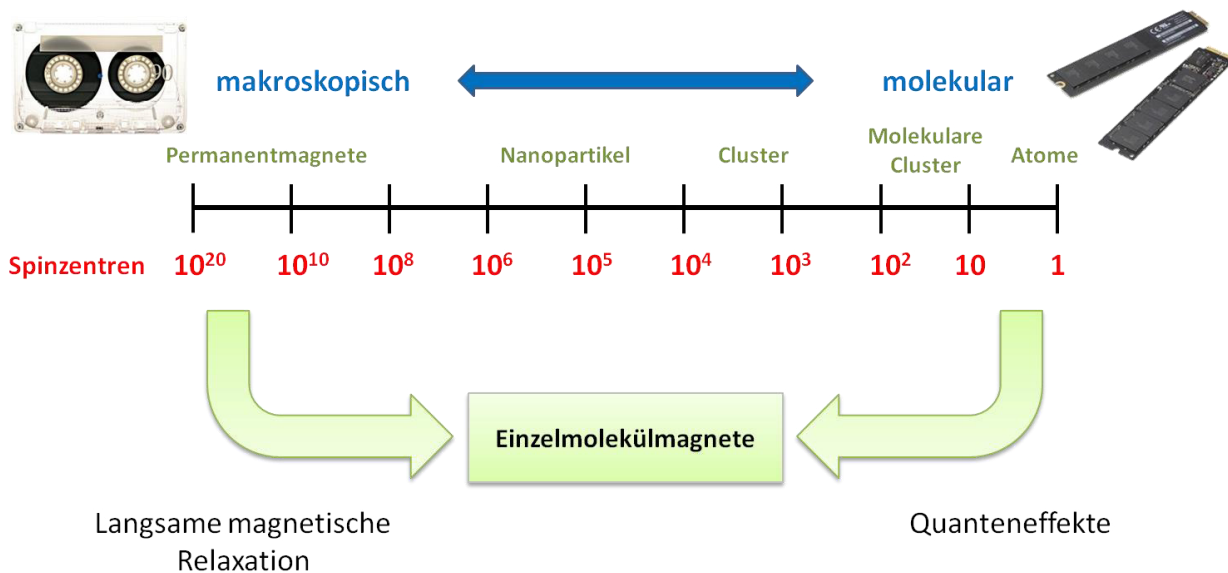
7.5	$^1\text{H}$ -NMR-Spektren .....	221
7.6	Einkristalldaten .....	223
7.7	Tabellen .....	245
	7.7.1 Bindungslängen und Winkel.....	245
	7.7.2 Ergebnisse der Fits aus den <i>ac</i> -Messungen .....	258



# 1 Einleitung

## 1.1 Einzelmolekülmagnete: Die Miniaturisierung magnetischer Partikel für Anwendungen der Zukunft

Füllte das erste digitale Gerät zur magnetischen Speicherung von Daten von IBM, das RAMAC, noch einen gesamten Raum für eine Kapazität von etwa 5 Megabytes, so wurde auf der Internag Europe 2014 in Dresden ein Kassettenspeicher von Sony mit der derzeit höchsten Speicherdichte von fast 23 Gigabytes pro Quadratzentimeter vorgestellt. Das Magnetband der Datenkassette verfügt mit seinen 7,7 Nanometer großen Magnetpartikeln über eine Gesamtkapazität von 185 Terabytes.<sup>[1]</sup> Die ständige Erhöhung der Speicherdichte stößt durch die damit verbundene Verkleinerung der Bit-Einheiten an ihre physikalischen Grenzen, da zunehmend Quanteneffekte eine große Rolle spielen, die für eine Erniedrigung der Anisotropiebarriere  $U_{\text{eff}}$  sorgen und damit eine langjährige Speicherung von Daten bei Raumtemperatur unmöglich machen.<sup>[2]</sup> Um eine weitere Verkleinerung der magnetischen Einheiten zu ermöglichen, werden magnetische Baueinheiten benötigt, die jenseits der superparamagnetischen Grenze eine ausreichend hohe Energiebarriere bezüglich der Umkehrung der Magnetisierung besitzen.



**Abb. 1:** Größenskala magnetischer Partikel anhand der beinhalteten Spinzentren. Einzelmolekülmagnete vereinen typische magnetische Eigenschaften von Ferromagneten und Eigenschaften von Systemen in atomarer Größenordnung.

Über solche einzigartigen magnetischen Eigenschaften verfügen Einzelmolekülmagnete bzw. *single molecule magnets* (SMM), die in Kombination mit ihrer geringen Größe im Bereich von

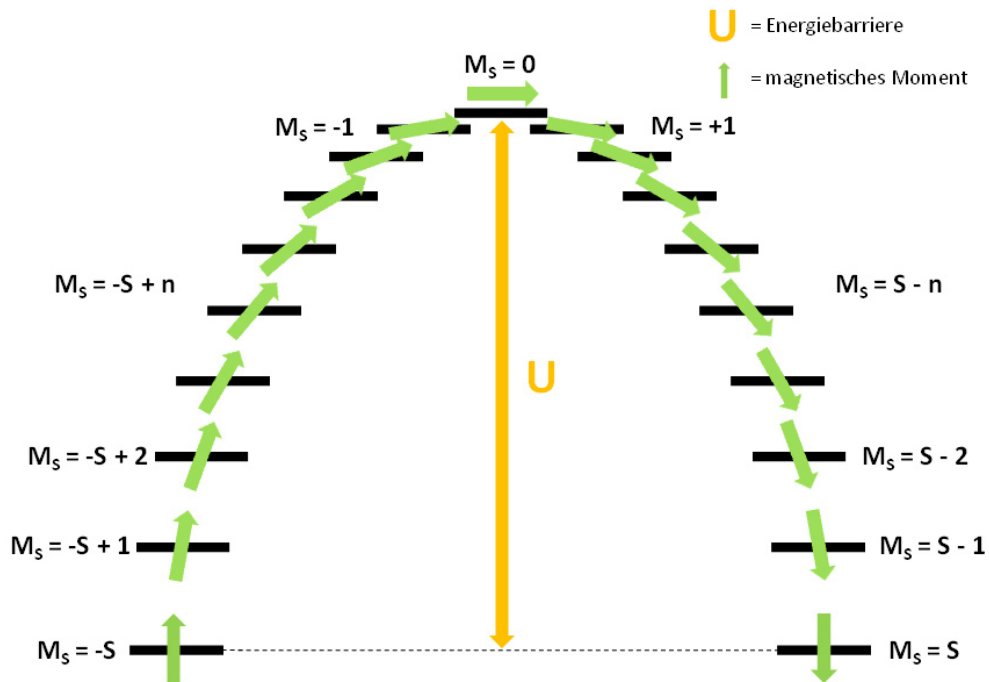
nur wenigen Ångström, ideale Speichermedien hoher Informationsdichte darstellen (**Abb. 1**).<sup>[3]</sup> Einzelmolekülmagnete, insbesondere Hochspinmoleküle, werden als potentielle Qubits, die in Quantencomputern Anwendung finden, gehandelt. Sie erfüllen aufgrund ihrer Funktion als Bindeglied zwischen makroskopischen Festkörpern und atomaren Systemen die DiVincenzo Kriterien<sup>[4]</sup> am besten, da *single molecule magnets*, insbesondere durch ihr hohes magnetisches Moment und ihre lange Quantenkohärenzzeit, leichter adressierbar und manipulierbar sind als Qubits in atomarer Größe. Zugleich gehen sie, vor allem durch eine abschirmende Hülle aus organischen Liganden, keine zu starke Wechselwirkung mit ihrer Umgebung ein, wie makroskopische Systeme. Die Möglichkeit sie untereinander chemisch und magnetisch zu koppeln ist ein vielversprechender Ansatz um eine Quantenverschränkung zwischen einer Vielzahl an ansonsten einzeln manipulierbaren Qubit-Einheiten zu gewährleisten.<sup>[5]</sup> Ein weiterer Vorteil, beispielsweise gegenüber Nanopartikeln, ist die Möglichkeit sämtliche Eigenschaften der Einzelmolekülmagnete, wie das eben angesprochene Ausmaß der Quantenverschränkung, aber auch der Höhe der Energiebarriere oder der Tunnelrate, über chemische Modifikationen zu steuern.

## 1.2 Eigenschaften von Einzelmolekülmagneten

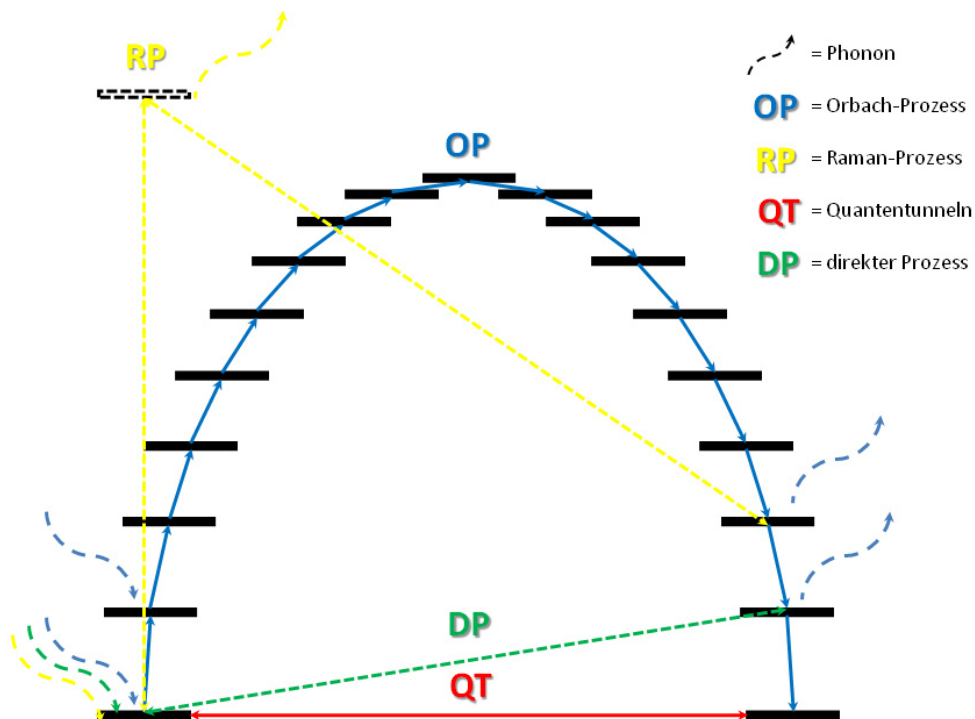
Die Eigenschaft von Einzelmolekülmagneten, bei tiefen Temperaturen eine langsame Relaxation der Magnetisierung nach einer Störung des Gleichgewichts durch ein externes Magnetfeld zu durchlaufen, basiert auf der Existenz einer molekularen, magnetischen Anisotropie.<sup>[6]</sup> Aufgrund der magnetischen Anisotropie, die ihren Ursprung in der Spin-Bahn-Kopplung begründet sieht, findet eine Aufhebung der Entartung der Zeeman-Energieniveaus statt.<sup>[7]</sup> Für eine axiale Anisotropie nimmt der Spin eine bevorzugte Orientierung parallel und antiparallel zur Vorzugsachse (*easy axis*) ein, was konventionell durch einen negativen axialen Nullfeldaufspaltungparameter  $D$  beschrieben wird. Dies führt zu einem Doppelmuldenpotential der  $M_S$ -Zustände, in dem eine Energiebarriere  $U$  die negativen von den positiven  $M_S$ -Zuständen trennt (**Abb. 2**).<sup>[3]</sup>

Im Gleichgewichtszustand sind bei tiefen Temperaturen nur die untersten beiden Grundzustände  $M_S = S$  und  $M_S = -S$  populiert. Wird nun ein externes Magnetfeld entlang der *easy axis* angelegt, werden die  $M_S$ -Zustände mit einer negativen Projektion des magnetischen Momentes energetisch abgesenkt und die  $M_S$ -Zustände mit einer positiven Projektion des magnetischen Momentes energetisch angehoben, sodass die Population der Spinzustände im Ensemble zugunsten der negativen  $M_S$ -Zustände ausfällt. Die hieraus resultierende

Magnetisierung entlang der Richtung des externen Magnetfeldes wird als  $M_z(0)$  bezeichnet, vorausgesetzt, dass die z-Achse des Koordinatensystems entlang des externen Magnetfeldes weist.



**Abb. 2:** Schematisches Energieniveaudiagramm der  $M_S$ -Zustände des Spin-Bahn-gekoppelten Spingrundzustandes eines Einzelmolekülmagneten mit der Energiebarriere  $U$ ; Die grünen Pfeile zeigen schematisch die Ausrichtung des resultierenden magnetischen Momentes.



**Abb. 3:** Schematisches Energieniveaudiagramm eines SMMs und Darstellung der möglichen Relaxationsprozesse zum erneuten Erreichen des magnetischen Gleichgewichtszustandes.

Zum erneuten Erreichen des magnetischen Gleichgewichtszustandes nach dem Ausschalten des externen Magnetfeldes sind verschiedene Relaxationsprozesse möglich, die in **Abb. 3** dargestellt sind. Die benötigte Zeit, um die Besetzung der beiden Grundzustände mit den höchsten  $M_S$ -Beträgen vollständig zu gewährleisten, nennt sich Relaxationszeit  $\tau$  und folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Magnetisierung entlang der Vorzugsachse zu einem Zeitpunkt  $t$  beträgt dann wie folgt:

$$\mathbf{M}_z(t) = \mathbf{M}_z(0) \cdot e^{-t/\tau} \quad (1)$$

Die Relaxationsrate  $\tau^{-1}$  besteht aus den in **Abb. 3** dargestellten Relaxationsprozessen, die ihrerseits in temperaturabhängige und feldabhängige Mechanismen aufgeteilt werden können. Wie in Formel (2) zu sehen ist, ist der grün hinterlegte direkte Relaxationsprozess und das rot hinterlegte Quantentunneln abhängig von der Feldstärke  $H$ . Der gelb hinterlegte Raman-Prozess und der blau hinterlegte Orbach-Prozess sind abhängig von der Temperatur  $T$ . Auch der direkte Prozess ist temperaturabhängig, jedoch ist der Einfluss bei den hier betrachteten tiefen Temperaturen gegenüber der Feldstärke nur in einem untergeordneten Ausmaß anzusehen.

$$\tau^{-1} = A_1 \cdot H^4 \cdot T + A_2 \cdot H^2 \cdot T + \frac{B}{1 + F \cdot H^2} + C \cdot T^n + \tau_0^{-1} \cdot e^{-\frac{U_{eff}}{kT}} \quad (2)$$

Weiterhin kann der Orbach-Prozess, der Raman-Prozess und der direkte Prozess den sogenannten Spin-Gitter Relaxationsprozessen zugeordnet werden, in denen mindestens ein durch Wechselwirkung des Spins mit dem Gitter aufgenommenes Phonon eine Rolle spielt. Das Quantentunneln nimmt somit eine gesonderte Stellung ein.<sup>[8]</sup>

Der Orbach-Prozess ist durch die Überwindung einer effektiven Energiebarriere  $U_{eff}$  durch die mehrmalige Aufnahme und Abgabe von Phonon gekennzeichnet. Die Energie der aufgenommenen und abgegebenen Phononen muss hierbei stets dem Energieunterschied der beteiligten  $M_S$ -Zustände entsprechen. Die beispielsweise bei *ac*-Messungen erhaltene effektive Energiebarriere  $U_{eff}$  ist meistens kleiner als die idealisierte Energiebarriere  $U$ , die durch die Formel

$$U = |D| \cdot S^2 \quad (3)$$

beschrieben werden kann.

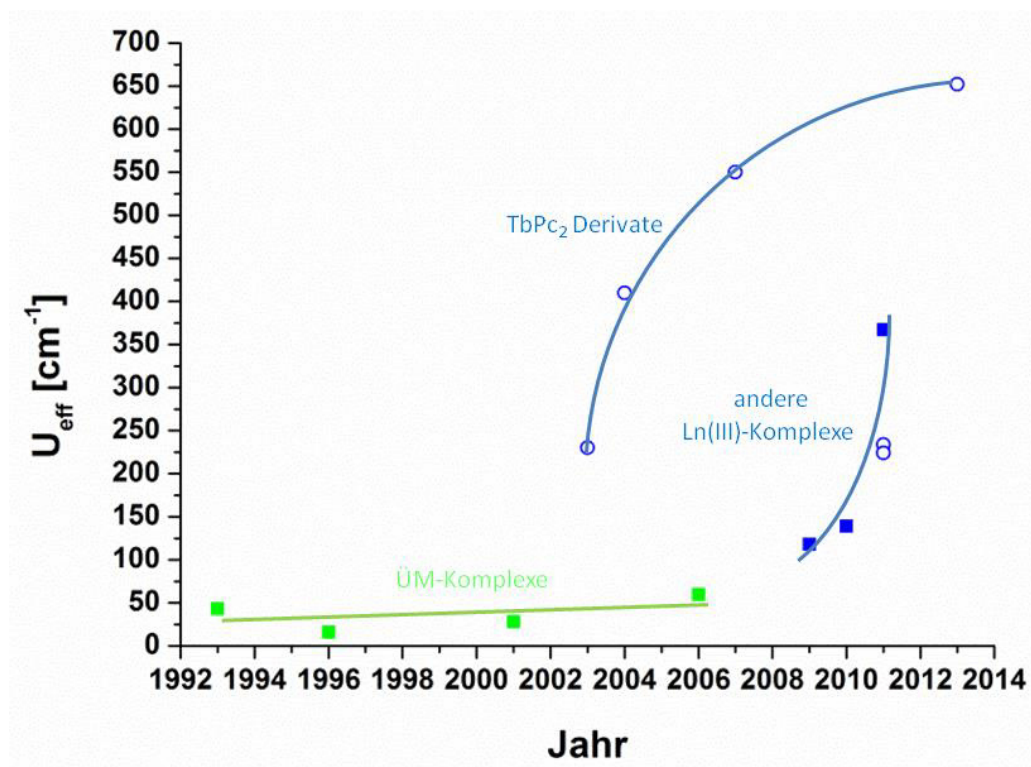
Durch die Aufnahme eines Phonons kann auch ein virtueller Zustand erreicht werden, der durch die Abgabe eines Phonons zur Relaxation in einen realen Spinzustand führt. Dieser Relaxationsmechanismus wird dann als Raman-Prozess bezeichnet. Der Exponent des Ramananteils für den Ramanprozess kann Werte zwischen  $2 < n < 9$  annehmen,<sup>[8]</sup> wobei eine Potenz von  $n = 2$  oftmals bei hohen Temperaturen gilt und vor allem im Bereich niedriger Temperaturen ein  $T^5$ -Verhalten sowohl für Kramer-, als auch für Non-Kramer-Ionen. Ein Kraftfaktor der gegen  $n = 9$  läuft, spricht für weit auseinanderliegende Kramerniveaus.

Die Aufnahme eines Spin-Gitter Phonons kann auch, unter Vorzeichenwechsel von  $M_S$ , direkt zu einer Relaxation in einen nicht entarteten Zustand führen, weshalb dieser Mechanismus demnach auch direkter Prozess genannt wird. Das resonante Quantentunneln zwischen zwei entarteten Spinzustände durch die Energiebarriere ist ein rein quantenmechanisches Phänomen und hat seinen Ursprung im Vorhandensein einer transversalen Anisotropie  $E$ , einer Hyperfeinwechselwirkung oder dipolaren Wechselwirkung.<sup>[8,9,10]</sup>

Um ein ganzheitliches Bild der Relaxationswege zu ermöglichen und die effektive Energiebarriere so exakt wie möglich aus *ac*-Messungen berechnen zu können, ist es vor allem für SMMs, die Lanthanoidionen enthalten, wegen ihrer starken Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung und untereinander, unerlässlich alle hier vorgestellten Relaxationsprozesse zu berücksichtigen.<sup>[8]</sup>

### 1.3 Das Ligandenfeld als Stellschraube zur Optimierung der magnetischen Anisotropie

Seit der Entdeckung, dass  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$ )<sup>[11]</sup> eine langsame Relaxation der Magnetisierung, wie makroskopische Ferromagnete, aufweist, unterliegen *single molecule magnets* einer rasanten Entwicklung, hin zu immer höheren Energiebarrieren und Blocking-Temperaturen (**Abb. 4**). So erreicht der derzeitige Rekordhalter unter den Einzelmolekülmagneten, ein heteroleptischer  $[\text{Tb}(\text{III})\text{PcPc}']$ -Komplex ( $\text{Pc}$  = Phthalocyanat-Ligand,  $\text{Pc}'$  =  $\text{Pc}\{\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-p-t-Bu}\}_8$ ), eine effektive Energiebarriere von  $U_{\text{eff}} = 652 \text{ cm}^{-1}$  und zeigt über eine langsame Entmagnetisierung bis zu einer Temperatur von  $T_m = 58 \text{ K}$ .<sup>[12]</sup> Die Relaxationszeit der Magnetisierung kann unterhalb einer Temperatur von 2 K mehrere Jahre betragen.



**Abb. 4:** Auftragung der effektiven Energiebarriere ( $U_{\text{eff}}$ ) gegen das Veröffentlichungsjahr der jeweiligen Publikation ausgewählter Einzelmolekülmagnete; ■ mehrkernige Übergangsmetallionen-SMMs,<sup>[11,13]</sup> ■ mehrkernige Lanthanoidionen-SMMs,<sup>[14-16]</sup> ○ einkernige Lanthanoidionen-SIMs<sup>[12,17-21]</sup>; Linien dienen zur optischen Führung.

Um die Energiebarriere zur Umkehrung der Magnetisierung, die für die langsame magnetische Relaxation verantwortlich ist, immer weiter zu erhöhen, wurde der Fokus anfangs vermehrt auf die Steigerung des Spin-Grundzustandes  $S$  durch Clusterbildung von Metallionen der ersten Übergangsmetallreihe gesetzt.<sup>[22,23]</sup> Der Erhöhung des axialen Nullfeldaufspaltungsparameters  $D$  wurde eine eher untergeordnete Rolle zugeschrieben.<sup>[24]</sup>

So liegt der Ursprung der magnetischen Anisotropie in  $\text{Mn}_{12}\text{Ac}$  in der Einzelionen-Anisotropie der Jahn-Teller verzerrten Mn(III)-Ionen und in der parallelen Ausrichtung ihrer magnetischen Momente begründet, was zu einer großen resultierenden axialen Nullfeldaufspaltung (zfs) führt.<sup>[11]</sup> Auch im tetranuklearen Einzelmolekülmagneten  $\text{Fe}_4(\text{OCH}_3)_6(\text{dpm})_6$  (Hdpm = Dipivaloylmethan)<sup>[25]</sup> wird der negative Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$  auf die niedrigere Symmetrie des leicht trigonal komprimierten Oktaeders des zentralen Fe(III)-Ions zurückgeführt, wodurch eine Ising-Anisotropie im Fall des high-spin  $d^5$ -Metallions erst ermöglicht wird.

Mit dem Aufkommen der ersten Einzelionenmagnete (SIMs)<sup>[17,19,26]</sup> änderte sich das Verständnis vom Zusammenspiel zwischen Spin und magnetischer Anisotropie bezüglich der



Auswirkung auf die Anisotropiebarriere. Die Erkenntnis, dass zur Steigerung des Einzelmolekülmagnet-Verhaltens maßgeblich die Optimierung der magnetischen Anisotropie durch Einflussnahme auf das Ligandenfeld der vorliegenden magnetischen Zentren beiträgt, revolutionierte die Magnetochemie auf dem Gebiet der Einzelmolekülmagnete von Grund auf.<sup>[27,28]</sup>

Im Fall der Einzelionenmagnete mit stark anisotropen Übergangsmetallen zeigt sich, dass die geometrische Anordnung der Donoratome ausschlaggebend für das magnetische Verhalten dieser Verbindungen ist. Die wohl bekanntesten Vertreter der Übergangsmetallionen-SIMs sind die *high-spin* Fe(II)-<sup>[9,29]</sup> und Co(II)-Komplexe<sup>[30,31]</sup>. Während zweifach bis vierfach koordinierte Fe(II)-Verbindungen, aufgrund einer Symmetrie-abhängigen Bevorzugung von D gegenüber dem rhombischen Nullfeldaufspaltungsparameter E,<sup>[32]</sup> die am häufigsten vorkommenden Fe(II)-SIMs darstellen, kann die Koordinationsumgebung von Co(II)-Einzelionenmagneten stark variieren. *High-spin* Fe(II)-Metallionen zeigen erwartungsgemäß negative Werte für D in solchen Koordinationsumgebungen mit niedrigen Koordinationszahlen. Für d<sup>7</sup>-Ionen, wie im Fall von Co(II)-Metallionen, werden meistens positive Nullfeldaufspaltungsparameter mit einer easy-plane Anisotropie erhalten.<sup>[28]</sup> Aufgrund fehlender Ising-Anisotropie für D > 0 spielten Metallionen der zweiten Hälfte der Übergangsmetallionenreihe lange eine untergeordnete Rolle in der Chemie der Einzelmolekülmagnete.<sup>[24,32]</sup> Dies hat sich angesichts der reichhaltigen Modifikationsmöglichkeiten der Co(II)-SIMs, sowohl in struktureller als auch damit einhergehend in magnetischer Hinsicht, drastisch geändert. Durch Variationen im Ligandenfeld der Übergangsmetallionen lassen sich gezielt die magnetischen Eigenschaften ändern. Das Ziel solcher Modifizierungen ist hierbei die magnetische Anisotropie, durch Generierung eines Spingrundzustandes mit möglichst hohem Spin-Bahn-Kopplungsbeitrag erster Ordnung und eines gleichzeitig tief liegenden angeregten Zustandes, zu steigern.<sup>[28,32,33]</sup> Selbst kleine Änderungen in der Peripherie des Ligandensystems resultieren so in größeren Anisotropiebarrieren, wie anhand einer Studie an pentakoordinierten Co(II)-Komplexen gezeigt wurde.<sup>[31]</sup> Durch gezielte Veränderung der Koordinationsumgebung des zentralen Co(II)-Gastions in Metallakronen konnte in unserer Gruppe eine eklatante Steigerung der Energiebarriere verzeichnet werden.<sup>[34]</sup> Die höchste Energiebarriere unter den 3d-SMMs mit  $U_{\text{eff}} = 226 \text{ cm}^{-1}$  stellt derzeit der linear koordinierte Fe(I)-Komplex  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$ .<sup>[35]</sup>

Angesichts der Tatsache, dass ein hohes Spin-Bahnmoment der magnetischen Zentren für die Einzelmolekülmagnet-Eigenschaften von SMMs äußerst zuträglich ist, liegt es nahe geeignete

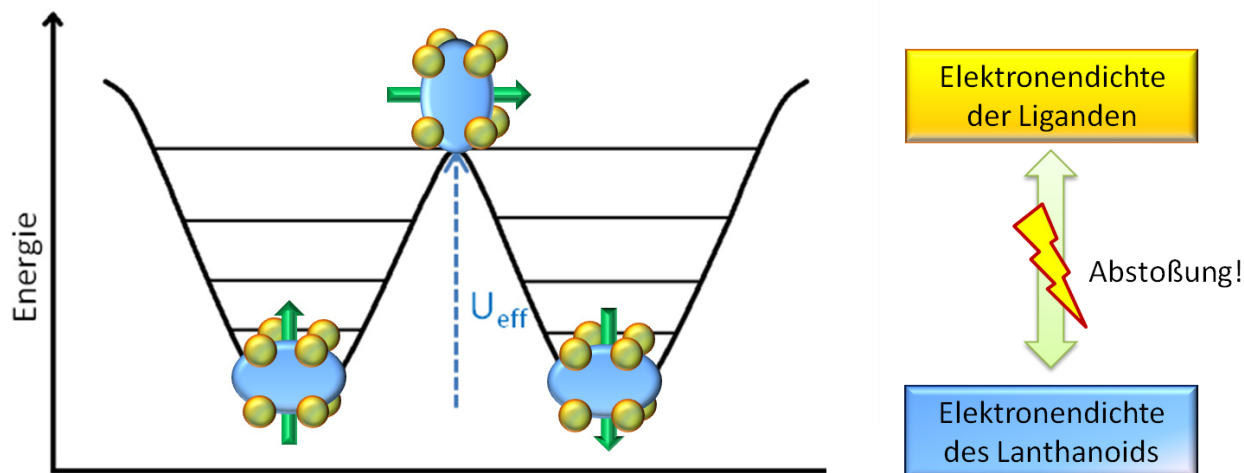
Metallionen unter den schweren Elementen zu wählen. Die Entdeckung, dass  $[\text{TbPc}_2]^-$  <sup>[19]</sup> eine bis dahin unerreichte Energiebarriere von  $230 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, führte zu einer Fokussierung der Forschungsgemeinde auf Lanthanoidionen enthaltende SMMs, im Speziellen auf 4f-Einzelionenmagnete.

Polynukleare Lanthanoid-Cluster weisen aufgrund ihrer geringen Austauschwechselwirkung unter den Lanthanoidionen hauptsächlich Einzelionenbeiträge zur magnetischen Anisotropie auf.<sup>[36]</sup> Unter diesen Verbindungen sind die Cluster  $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{bmh})_2(\text{msh})_4\text{Cl}_2]$  <sup>[14]</sup> ( $\text{H}_2\text{bmh} = 1,2\text{-bis}(2\text{-Hydroxy-3-methoxybenzyliden})\text{hydrazon}$ ;  $\text{Hmsh} = 3\text{-(Methoxy-salicylaldehyd)-hydrazon}$ ) und  $[\text{Dy}_5\text{O}(\text{OiPr})_{13}]$  <sup>[15]</sup> ( $i\text{PrOH} = \text{Isopropanol}$ ) mit Energiebarrieren von  $118 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $367 \text{ cm}^{-1}$  zwei der bekanntesten Vertreter. Mit Hilfe der Verbrückung durch ein  $\text{N}_2^{3-}$ -Radikal verfügt der zweikernige Komplex  $[\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Tb}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)]^-$  <sup>[37]</sup> nicht nur über eine ungewöhnlich starke Austauschkopplung zwischen den Terbiumionen, sondern erzielt zudem eine bis dahin noch nicht gemessene höchste Hysterese-Temperatur von  $T_B = 14 \text{ K}$ . Auch Actinoid-Verbindungen, allen voran Uranyl-Komplexe,<sup>[38]</sup> fanden Beachtung, bleiben jedoch in den wichtigen Kennzahlen, was die Energiebarriere und die Blocking-Temperatur betrifft, bisher hinter den 4f-SMMs zurück.

Auch wenn die Spin-Bahnkopplung einen weitaus größeren Effekt auf die elektronische Struktur der 4f-Elemente hat als die Störung durch das Kristallfeld ist der Einfluss des Kristallfeldes umso bedeutender für die Erzeugung der Energiebarriere durch deren Wechselwirkung mit dem Spin-Bahn-gekoppelten Grundzustand. Zwischen den Ladungen der Donoratome des Ligandenfeldes und den Elektronen des Lanthanoidions wirken repulsive Kräfte. Die meisten 4f-Einzelmolekülmagnete verfügen über Lanthanoidionen mit einer abgeflachten Elektronendichteverteilung, was im Fall eines hochsymmetrischen, axialen Kristallfeldes, wie es in Sandwichkomplexen zu finden ist, zu einer maximalen energetischen Anhebung angeregter Zustände und damit zu höheren Energiebarrieren im Rahmen dieses elektrostatischen Modells führt, wie es in **Abb. 5** schematisch dargestellt wird.<sup>[27]</sup>

So ist es nicht verwunderlich, dass Lanthanoid-Komplexe mit genau diesen Spezifikationen die höchsten Anisotropiebarrieren aufweisen. Organometallische Sandwichkomplexe mit der Grundeinheit  $[\text{Er}(\text{COT})_2]^-$  <sup>[39]</sup> verfügen über eine strikt axiale Symmetrie der Koordinationsumgebung im Gegensatz zu ihren heteroleptischen Cyclopentadienyl-Derivaten  $[\text{Er}(\text{Cp}^*)(\text{COT})]$ .<sup>[17]</sup> Dieser Umstand äußert sich wiederum in einer erhöhten Blocking-Temperatur von  $T_B = 10 \text{ K}$  gegenüber  $5 \text{ K}$  für den heteroleptischen Komplex bei fast

vergleichbaren Energiebarrieren von  $204\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Er}(\text{COT})_2]^-$  und  $224\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Er}(\text{Cp}^*)(\text{COT})]$ . Die Austauschwechselwirkungen durch Superaustausch über den verbrückenden aromatischen COT<sup>4-</sup>-Ring (COT<sup>4-</sup> = 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-dianion) zwischen den Er(III)-Ionen eines Tripledeckers  $[\text{Er}_2(\text{COT}^{4-})_3]$  führt zu einer nochmaligen Steigerung der höchsten Hysteresetemperatur auf über 12 K und zu einer Erhöhung der Energiebarriere auf  $231\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[40]</sup>



**Abb. 5:** Einfluss eines axialen Kristallfeldes (gelbe Kugeln) auf die energetische Lage der  $m_J$ -Niveaus eines Lanthanoidions mit einer abgeflachten Elektronendichte entlang der  $xy$ -Ebene (blaue Ellipsoide). Elektrostatische Abstoßung zwischen der Ladung des Ligandenfeldes und der Elektronendichte des Lanthanoidions führt zur energetischen Anhebung der angeregten  $m_J$ -Zustände (kleine  $m_J$ -Werte) gegenüber dem zweifach entarteten  $m_J$ -Grundzustand (großer  $m_J$ -Wert).<sup>[27]</sup>

Der bereits erwähnte Phthalocyanat-Sandwichkomplex  $[\text{TbPc}_2]^-$ <sup>[19]</sup> wurde seit seiner Entdeckung 2003 vielfältig modifiziert, wobei die magnetischen Eigenschaften stetig verbessert wurden.<sup>[41]</sup> Die Oxidation von  $[\text{TbPc}_2]^-$  zu  $[\text{TbPc}_2]^0$  führte zu einer Verschiebung der Maxima der  $\chi''$  vs.  $T$ -Kurven zu höheren Temperaturen ( $T_m = 50\text{ K}$ ) und zu einer annähernden Verdopplung der Energiebarriere auf  $410\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{TbPc}_2]^0$ . Diese Beobachtung lässt sich durch eine Kontraktion der quadratisch antiprismatischen Koordinationsumgebung des Tb(III)-Ions erklären, was im Rahmen des erwähnten elektrostatischen Modells zu einer stärkeren Abstoßung zwischen den Ladungen und damit zu einer größeren Separation der  $m_J$ -Zustände führt.<sup>[20]</sup> Die Substitution der Phthalocyanat-Liganden durch Ethoxy-Gruppen im Fall des  $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]^-$  bewirkt, wie im Fall der Oxidation, eine geringere Besetzung des antibindenden HOMO's des Komplexes, wodurch wiederum eine Kontraktion des

Koordinationspolyeders stattfindet. *ac*-Messungen bestätigen eine Energiebarriere von  $509\text{ cm}^{-1}$  bei einem Maximum der out-of-phase Suszeptibilität  $\chi''$  von  $T_m = 52\text{ K}$ .<sup>[21]</sup> Die eindrucksvolle Energiebarriere von  $652\text{ cm}^{-1}$  des bereits beschriebenen heteroleptischen Rekordhalter-Komplexes [TbPcPc'] kommt hingegen durch eine unsymmetrische Verzerrung des Koordinationspolyeders zustande, wobei die Tb-N Abstände auf der Seite des unsubstituierten Phthalocyanat-Liganden stärker abnehmen. Der Abstand des unsubstituierten Ringes ist sogar kürzer als bei homoleptisch substituierten Komplexen, was zu einem vom Tb(III)-Ion gefühlt stärkerem Ligandenfeld führt.<sup>[12]</sup>

Wie bereits angesprochen verfügen trivalente Lanthanoidionen über einen hohen Gesamtdrehimpuls  $J$  und eine hohe magnetischen Anisotropie. Jedoch wird ohne ein Quenchen des Quantentunnelprozesses durch das Anlegen eines statischen Magnetfeldes die effektive Energiebarriere von 4f-Komplexen häufig stark erniedrigt<sup>[42]</sup> und die schwache Austauschwechselwirkung zwischen Ln(III)-Ionen, aufgrund der diffusen 4f-Orbitale, machen einen höheren Spingrundzustand durch Clusterbildung unmöglich.<sup>[43]</sup> Übergangsmetallionen verfügen über eine vergleichsweise geringe axiale Anisotropie und dadurch niedrigere Werte für den Nullfeldaufspaltungparameter  $D$  als Ln(III)-Ionen. Jedoch lassen sich 3d-Metallionen zu spingekoppelten Systemen mit teilweise immensen Werten für den Spingrundzustand  $S_T$  verbinden.<sup>[23]</sup> Die Kombination von 3d- mit 4f-Metallionen bietet die magnetischen Vorteile beider Metallionenarten, indem die Lanthanoid(III)-Ionen die magnetische Anisotropie und einen hohen Spin beisteuern und die Übergangsmetallionen ein hohes magnetisches Moment durch die stärkere Austauschwechselwirkung in mehrkernigen Clustern generieren und für eine Unterdrückung des Quantentunnelrelaxationsweges sorgen.<sup>[44]</sup>

Die höchste erreichte effektive Energiebarriere unter den 3d-4f-SMMs beträgt derzeit auf  $319\text{ cm}^{-1}$  ( $459\text{ K}$ ) für den dreikernigen  $[\text{Fe(II)}_2\text{Dy(III)}]^+$  Komplex<sup>[45]</sup> und übertrifft die Energiebarriere des besten 3d-SMMs<sup>[35]</sup> ( $U_{\text{eff}} = 226\text{ cm}^{-1}$ ) damit um fast 50 Prozent. Der Ursprung der Energiebarriere wurde anhand von DFT-Rechnungen dem pentagonal bipyramidal koordinierten Dy(III)-Ion zugeordnet. Die Energiebarriere entspricht dem der errechneten Energie des ersten angeregten Kramerdoublets des Dysprosium(III)-Ions in der  $D_{5h}$ -Symmetrie. Da die magnetische Anisotropie des gesamten Moleküls weitestgehend durch das Ln(III)-Ion bestimmt wird, wird die potentielle Höhe der Anisotropiebarriere also auch weiterhin durch das Lanthanoidion vorgegeben.

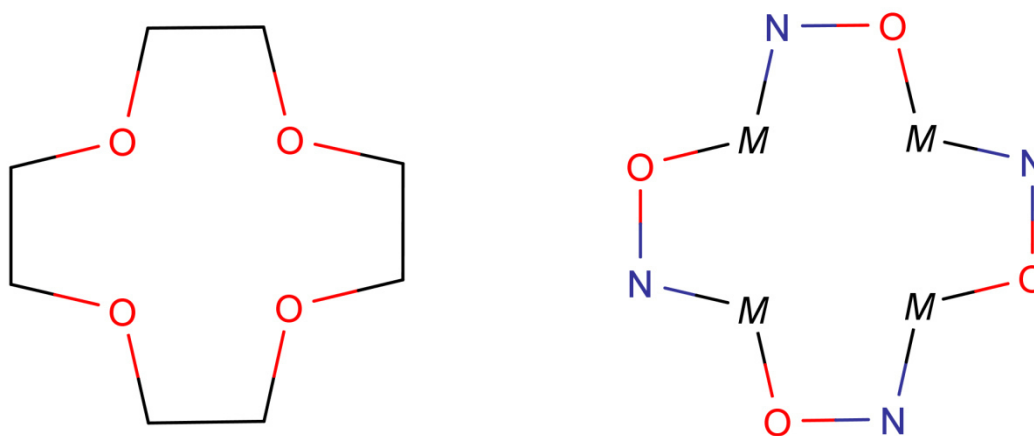
Weitere 3d-nf-Komplexe unterschiedlicher Nuklearität zeigen, dass mit diesem Konzept hohe effektive Energiebarrieren bei gleichzeitig hohem magnetischem Moment möglich sind.<sup>[46]</sup>

Der Austausch eines *high-spin* Fe(III)-Ion durch ein diamagnetisches Übergangsmetallion wie Co(III) kann im Fall der Koordinationsverbindungen  $[\text{ÜM(III)Dy(III)}_3(\text{HBpz}_3)_6(\text{dto})_3]$  ( $\text{HBpz}_3^-$  = Hydrotris-(pyrazolyl)borat,  $\text{dto}^{2-}$  = Dithiooxalatodianion) mit  $\text{ÜM} = \text{Fe(III)}, \text{Co(III)}$  auch für eine Erhöhung der effektiven Energiebarriere von  $U_{\text{eff}} = 52 \text{ cm}^{-1}$  für den propellerartigen Co(III)Dy<sub>3</sub>-Komplex verglichen mit auf  $U_{\text{eff}} = 15 \text{ cm}^{-1}$  für den Fe(III)Dy<sub>3</sub>-Komplex sorgen.<sup>[47]</sup> Beide Koordinationsverbindungen zeigen einen  $\chi T$ -Wert, der für eine ferromagnetische Kopplung der Dy(III)-Ionen bei tiefen Temperaturen spricht, jedoch führt die Kopplung zum Fe(III)-Metallion zu einer komplexen Aufspaltung der Spinzustände, in denen niedrig liegende Niveaus für eine kleinere effektive Energiebarriere sorgen. Abermals sind die Dysprosium(III)-Ionen für die Anisotropiebarriere verantwortlich.

Die Möglichkeit verschiedene Übergangsmetallionen in einen 3d-4f-Komplex einzuführen, bei gleichzeitiger Kontrolle über das Kristallfeld der inkorporierten Lanthanoidionen, kann eine neue Strategie darstellen, die zahlreiche Stellschrauben bietet die effektive Energiebarriere von SMMs zu steigern. Zu diesem Zweck ist es notwendig eine Art *building-block* Strategie zu benutzen, um eine  $D_{4d}$ -Symmetrie des Lanthanoid(III)-Ions zu garantieren.

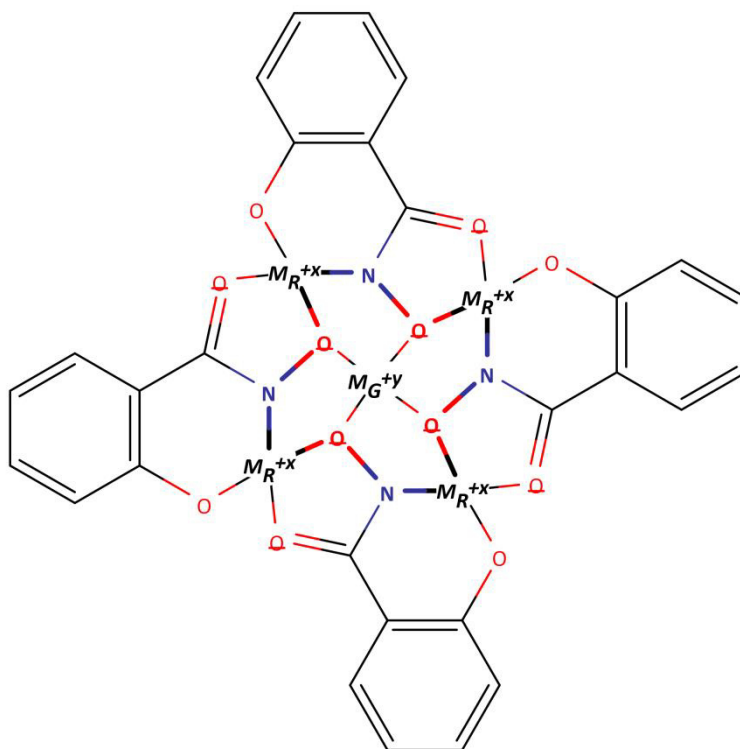
## 1.4 Metallakronen als Komplexligand neuer SMMs

Um eine gezielte Steuerung der Koordinationssphäre eines magnetisch anisotropen Zentralions zu gewährleisten, bedarf es eines Ligandsystems, dessen koordinative Eigenschaften auf der Grundlage eines breiten Spektrums an Derivaten bestens vorhergesagt werden können. Dieser Anspruch wird durch sogenannte Metallakronen bestens erfüllt.



**Abb. 6:** Analogie zwischen Kronethern und Metallakronen; *Links:* Strukturformel von 12-Krone-4-Ether, *Rechts:* Schematische Darstellung einer [12-MC-4] Metallakrone

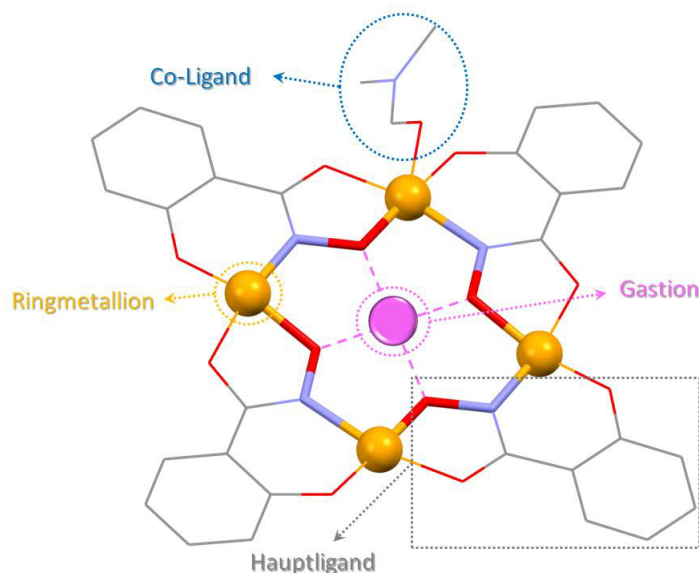
Metallakronen sind, in Analogie zu ihren organischen Namensgebern, den Kronethern, aus sich wiederholenden Einheiten, zumeist einer [M-O-N]-Wiederholungseinheit, aufgebaut (**Abb. 6**). Diese Klasse der Koordinationsverbindungen weist aufgrund ihres einzigartigen modularen Aufbaus eine außergewöhnlich große Strukturvielfalt auf.<sup>[48–51]</sup> Die Liganden, vorwiegend Hydroxamsäuren,<sup>[52,53,54–56][57]</sup> aber auch Oxime<sup>[58,59,60,61]</sup> und Hydroxylamine,<sup>[62]</sup> bilden mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Übergangsmetallionen der ersten Reihe, den Ringmetallionen, ein makrozyklisches Rückgrat, mit einer Kavität definierten Durchmessers, wie in **Abb. 7** zu sehen ist. Da die Größe dieser Kavität abhängig von der Ringgröße und damit von der Anzahl der Wiederholungseinheiten ist, kann die durch die Wahl des Liganden gesteuert werden. Analog zu den Kronethern werden Metallakronen durch die Notation 9-MC-3,<sup>[58,61,63]</sup> 12-MC-4,<sup>[34,54,57,60,64,65]</sup> 15-MC-5<sup>[52,57,66]</sup> und 18-MC-6<sup>[67,68]</sup> abgekürzt. In dieser variablen Kavität können nun eine Vielzahl an Gastionen, durch die in Richtung Ringmitte orientierten Sauerstoff-Donoratome der Hydroxamato-Gruppe, koordiniert werden.



**Abb. 7:** Schematischer Aufbau einer  $M_G(Ox_y)X[12-MC_{M_R(Ox_x)N(L)-4}]Y$  Metallakrone mit  $M_R^{+x}$  als Ringmetallion,  $M_G^{+y}$  als Gastmetallion und L als strukturgebender Hauptligand; X sind Liganden, die an das Zentralion und Y sind Liganden, die an die Ringmetallionen koordinieren.

Co-Liganden sättigen oftmals die Koordinationsumgebungen der Ringmetallionen ab, tragen aber auch durch die stereochemische Konfiguration an den Metallionen und durch die Art der koordinierenden Donoratome zu den magnetischen Eigenschaften bei. Diese

Variationsmöglichkeiten tragen nun, in Abhängigkeit voneinander, zur reichhaltigen Koordinationschemie der Verbindungsklasse der Metallakronen bei und stellt Koordinationschemikern ein großes Spielfeld zur Justierung der magnetischen Anisotropie des Gastions zur Verfügung (**Abb. 8**).

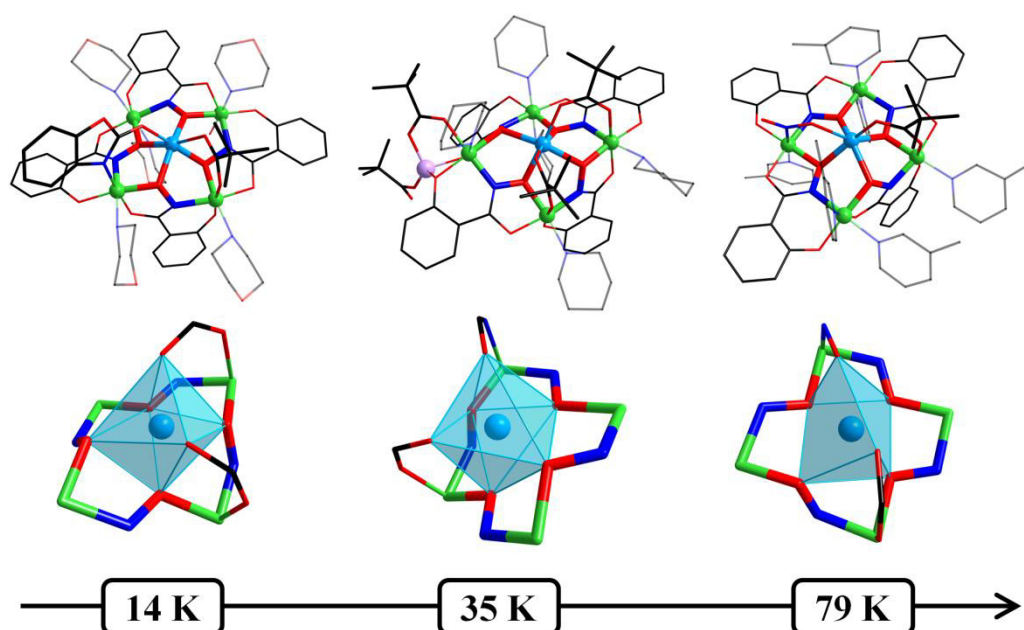


**Abb. 8:** Vereinfachte Darstellung einer  $[12-MC_{M(ox)N(shi)-4}]^{[49]}$ . Der modulare Aufbau wird anhand der typischen Bestandteile einer Metallakrone verdeutlicht. Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv  $-[M-O-N]-$  ist hervorgehoben; grau: C, blau: N, rot: O, orange: Ringmetallion, pink: Gastion.

### 1.4.1 Modifizierung des Metallakronen-Rückgrates zur Optimierung des Ligandenfeldes des zentralen Gastmetallions

In unserer Arbeitsgruppe wurden die ersten Kobalt-Metallakronen mit Salicylhydroxamsäure synthetisiert. Alle Metallakronen haben diamagnetische Co(III)-Ringmetallionen, die ein stark magnetisch anisotropes Co(II)-Gastion umschließen, als Gemeinsamkeit. Durch die Wahl der Co-Liganden und der Synthesebedingungen konnte gezielt Einfluss auf die Stereochemie des Ligandenfeldes des Zentralions genommen werden. Zeigt das Co(II)-Zentralion eine nahezu perfekt oktaedrische Koordinationsumgebung in  $(Hpip)(piv)[Li[Co(II)(piv)_3[12-MC_{Co(III)N(shi)-4}](pip)_5]]_2$  (**1**) (pip = Piperidin; Hpiv = Pivalinsäure), wird durch die erfolgreiche Einführung von 2-Benzoxazolinon (Hboa) in  $Co(II)(boa)(piv)[12-MC_{Co(III)N(shi)-4}](morph)_5(MeOH)$  (**2**) (morph = Morpholin) eine Streckung des Co-O Abstandes bewirkt, was eine weitere Verzerrung des Oktaeders bewirkt. In  $Co(II)(NO_2)(piv)[12-MC_{Co(III)N(shi)-4}](pic)_6$  (**3**) (pic =  $\beta$ -Picolin) weist hingegen das zentrale Co(II)-Ion einen fast perfekten trigonal-prismatischen Koordinationspolyeder auf. Die  $\chi_{MT}$  vs. T-Kurven der Komplexe **1**, **2** und **3** legen einen  $^4T_{1g}$ -Grundzustand der magnetisch anisotropen Co(II)-Ionen nahe. Durch Fitten der  $\chi_{MT}$ -

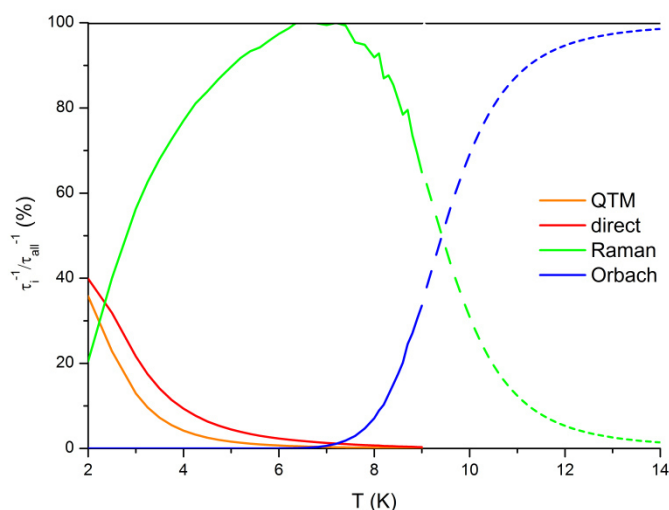
Kurve für Komplex **3** konnte ein Nullfeldaufspaltungsparameter von  $D = -64 \text{ cm}^{-1}$  und ein  $g$ -Wert von  $g = 2,66$  erhalten werden, was auf eine starke axiale Anisotropie hinweist. Magnetische *Alternating-current* (*ac*-) Messungen der drei Verbindungen bestätigen mit dem Übergang von der oktaedrischen zur trigonal prismatischen Koordinationsumgebung des Co(II)-Gastions einen Anstieg der effektiven Energiebarriere von 14 K für **1** über 35 K für **2** bis zu 79 K für **3** bei einem angelegten statischen Magnetfeld von 1500 Oe (siehe **Abb. 9**). Die effektive Energiebarriere für Komplex **3** stellt die zweithöchste bisher erreichte Energiebarriere für einen SMM, dessen langsame magnetische Relaxation ihren Ursprung im Beitrag eines einzelnen Co(II)-Ions hat, dar.<sup>[34]</sup>



**Abb. 9:** Kristallstruktur, Koordinationspolyeder der Co(II)-Gastionen und effektive Energiebarriere  $U_{\text{eff}}$  der Komplexe **1**, **2** und **3** (von *links* nach *rechts*); grau: C, dunkelblau: N, rot: O, grün:  $\text{Co}^{\text{III}}$ , hellblau:  $\text{Co}^{\text{II}}$ .<sup>[34]</sup>

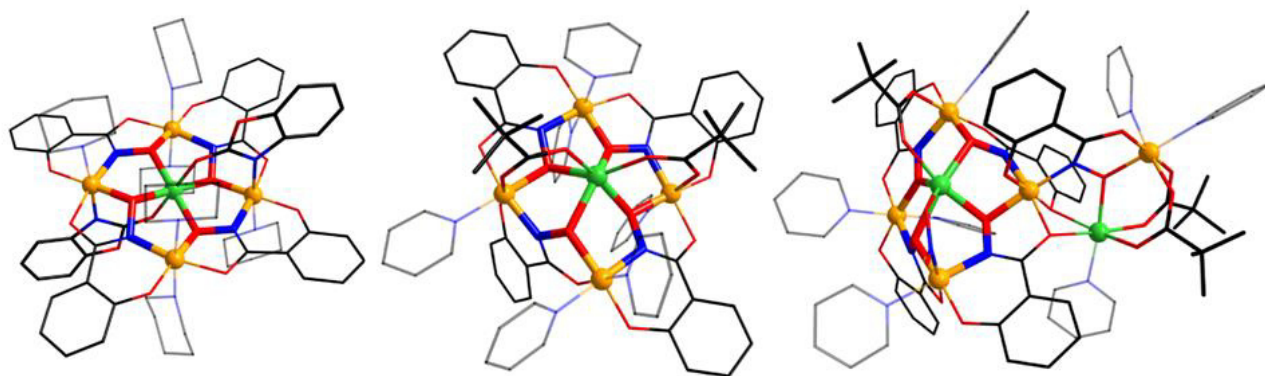
Darüber hinaus konnte unter Berücksichtigung weiterer Relaxationsprozesse (Raman-, direkter und Quantentunnel-Prozess (QTM)) zusätzlich zum Orbach-Prozess und unter Miteinbeziehung feldabhängiger *ac*-Messungen ein erheblicher Beitrag des Raman-Prozesses, selbst bei hohen Temperaturen, für **3** nachgewiesen werden (siehe **Abb. 10**). Sowohl für Komplex **2**, als auch für Verbindung **3**, konnte eine teilweise Unterbindung des QTM durch Anlegen eines statischen Feldes erzielt werden, was anhand der feldabhängigen Messung der *out-of-phase* Suszeptibilität  $\chi''$  quantifiziert werden konnte.<sup>[34]</sup>





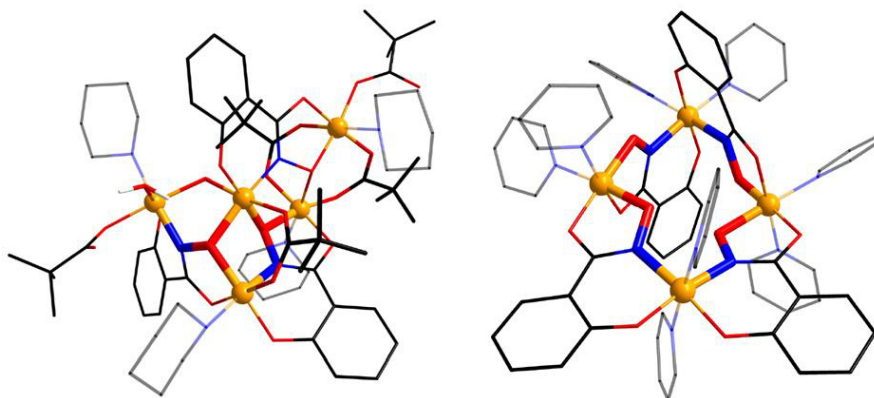
**Abb. 10:** Prozentuale Anteile der einzelnen Relaxationsprozesse zur Gesamrelaxationsrate zwischen 2 – 14 K für Komplex **3**. Die partiellen Relaxationsraten der Relaxationsprozesse ergeben sich aus den best-fit Ergebnissen aus der feld- und temperaturabhängigen Messung der *out-of-phase* Suszeptibilität. Die gestrichelten Linien zwischen 9,1 – 14 K stellen extrapolierte Werte dar.<sup>[34]</sup>

Durch Variation der Stöchiometrie der einzelnen Reaktanten von **2** konnten weitere Kobalt-Komplexe synthetisiert werden.  $\text{Co(II)(boa)}_2[12\text{-MC}_{\text{Co(III)N}(\text{shi})\text{-4}}](\text{pip})_6$  (**4**) stellt eine reguläre, symmetrische Metallakrone mit „Sofa-Konfiguration“ dar (**Abb. 11**). Der Koordinationspolyeder um das  $\text{Co(II)}$ -Ion weist ein fast perfektes Oktaeder auf.  $[\text{Co}_5(\text{shi})_3(\text{piv})_5(\text{pip})_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  (**7**) wurde interessanterweise ein fünfkerniger  $\text{Co(III)}$ -Cluster gebildet, der formal über eine halbe Metallakrone mit  $\text{Co(III)}$ -Gastion und einem, durch eine Hydroxamato-Gruppe und zwei Pivalaten zur Metallakrone verbrückten, zusätzlichen  $\text{Co(III)}$ -Ion, verfügt. Komplex **7** zeigt somit unter Umständen eine isolierte Metallakrone im Entstehungsprozess.<sup>[34]</sup>



**Abb. 11:** Molekülstruktur von **4**, **5** und **6** (von links nach rechts); grau: C, dunkelblau: N, rot: O, orange:  $\text{Co}^{\text{III}}$ , grün:  $\text{Co}^{\text{II}}$ .<sup>[34]</sup>

Mit Pyridin als Co-Ligand konnten neben zwei regulären Kobalt-Metallakronen  $\text{Co(II)(Piv)}_2[12\text{-MC}_{\text{Co(III)N(Shi)-4}}](\text{py})_6$  (**5**) (py = Pyridin) und  $(\text{Co(II)Co(III)(Py)}_3(\text{Piv})_2)\text{-Co(II)(NO}_2)(\text{piv})(\text{shi})[12\text{-MC}_{\text{Co(III)N(Shi)-4}}](\text{py})_4$  (**6**) eine vakante Metallakrone  $[12\text{-MC}_{\text{Co(III)N(Shi)-4}}](\text{py})_8$  (**8**) ohne Gastion hergestellt werden, die zudem eine umgekehrte Abfolge der Wiederholungseinheit aufweist. Diese Besonderheit äußert sich in einer alternierenden Abfolge der Oxim-Gruppen  $[\text{Co-O-N-Co-N-O-Co-O-N-Co-N-O-}]$ , die in **Abb. 12** zu erkennen ist. Die Komplexe **5** und **6** wurden nebeneinander kristallisiert und zeigen beide eine verzerrt trigonal-prismatische Koordinationsumgebung um das zentrale Co(II)-Ion. Die Verbindung **5** weist das gleiche Strukturmotiv wie Komplex **1** auf, wobei drei Hauptliganden annähernd in einer Ebene liegen, wohingegen einer senkrecht zur Ebene steht. Im Gegensatz dazu sind in Komplex **6** jeweils zwei gegenüberliegende Salicylhydroxamat-Liganden parallel zueinander angeordnet. Ein weiteres Co(II)-Ion ist über eine Hydroxamat- und eine Phenolat-Gruppe aus dem Metallakronen-Rückgrat an die Metallakrone gebunden und ein zusätzlicher Salicylhydroxamat-Ligand verbrückt dieses Co(II)-Ion zu einem zusätzlichen peripheren Co(III)-Ion.<sup>[34]</sup>



**Abb. 12:** Molekülstruktur von **7** (links) und **8** (rechts); grau: C, dunkelblau: N, rot: O, orange:  $\text{Co}^{\text{III}}$ .<sup>[34]</sup>

Diese strukturelle Vielfalt der bei uns in der Arbeitsgruppe synthetisierten Kobalt-Metallakronen zeigt das Potential der magneto-strukturellen Modifikationsmöglichkeiten von Metallakronen im Allgemeinen und im Speziellen für die Inkorporation von Co(II)-Gastionen. Für SMMs eröffnen sich somit gezielte Syntheseperspektiven über die Variation von verbrückenden Liganden, Co-Liganden und möglicherweise durch den Hauptliganden selbst, um die Koordinationsumgebung des Gastions ergebnisorientiert zu optimieren.<sup>[34]</sup>

## 1.4.2 3d-4f Komplexe der Metallakronen

In den letzten vier Jahren wurden in unserem Arbeitskreis Studien an Kobalt-Metallakronen durchgeführt, die bestätigen, dass durch gezielte Modifikationen am Metallakronensystem die magnetischen Eigenschaften stark verändert werden können. Wie zuvor dargelegt wurde, sind nicht nur Co(II)-Komplexe von großem Interesse zur Generierung von SMM-Eigenschaften sondern vielmehr noch Lanthanoid-Verbindungen, die bisher das Spitzenfeld, was die Energiebarriere und die höchste Hysteresetemperatur angeht, anführen, und dadurch die Weiterentwicklung der bisherigen Forschung darstellen. Von noch größerem Interesse ist, wie bereits angesprochen, über eine Kontrolle des Kristallfeldes der inkorporierten Lanthanoidionen zu verfügen und darüber die magnetische Einzelionenanisotropie zu regulieren, und gleichzeitig durch die Einführung von Übergangsmetallionen den magnetischen Relaxationsprozess beschleunigenden Quantentunnelprozess weitestgehend zu unterbinden und höhere Spingrundzustände zu erreichen.

Zu diesem Zweck sind Metallakronen als ein vordefiniertes, Übergangsmetallionen lieferndes Grundgerüst, das eine große, steuerbare Strukturvielfalt aufweist, prädestiniert um Lanthanoid(III)-Gastionen ein geeignetes koordinierendes Umfeld zu gewähren, das eine Feinabstimmung der magnetischen Eigenschaften zulässt. Bedingt dadurch, dass die Kavität einer 15-MC-5 bestens dazu geeignet ist, Lanthanoid(III)-Ionen *in-plane* zu koordinieren, ist es nicht verwunderlich, dass zuerst dieser Klasse an 3d-4f-MCs Beachtung geschenkt wurde. Untersuchungen des intermetallischen Austausches von Ca(II)-Ionen durch Ln(III)-Ionen durch Pecoraro et al. anhand Cu(II)-basierender MCs lassen eine mit der Lanthanoidreihe sinkende Affinität der Lanthanoid(III)ionen vermuten.<sup>[69]</sup> Diese Differenzierung der Affinität zwischen den Metallakronen und den Lanthanoidionen ist vor allem unter den späteren Homologen der Ln(III)-Ionen vorhanden und stärker ausgeprägt als beispielsweise unter den organischen Kronethern. Diese Eigenschaft von 15-MC-5 könnte sogar zur einfacheren Trennung von Lanthanoid(III)-Ionen untereinander genutzt werden.<sup>[70]</sup>

Durch die Entdeckung der Koordinationsverbindung Nd(III)[15-MC<sub>Cu(II)N(S-alaHA)</sub>-5] (S-H<sub>2</sub>alaHA = S-Alaninhydroxamsäure) von Pecoraro et al. wurde der erste 3d-4f-Metallakronenkomplex erfolgreich synthetisiert.<sup>[71]</sup> Innerhalb eines Jahrzehnts wurde hauptsächlich in der Arbeitsgruppe von V. L. Pecoraro eine Vielzahl weiterer analoger und teilweise chiraler 15-MC-5 mit unterschiedlichen zentralen Ln(III)-Ionen vorgestellt, die interessante Eigenschaften aufweisen.<sup>[56,72]</sup> Die Dy(III)- und Ho(III)-Verbindungen der chiralen Komplexe der Serie Ln(III)[15-MC<sub>Cu(II)N(S-pheHA)</sub>-5] (S-H<sub>2</sub>pheHA = S-

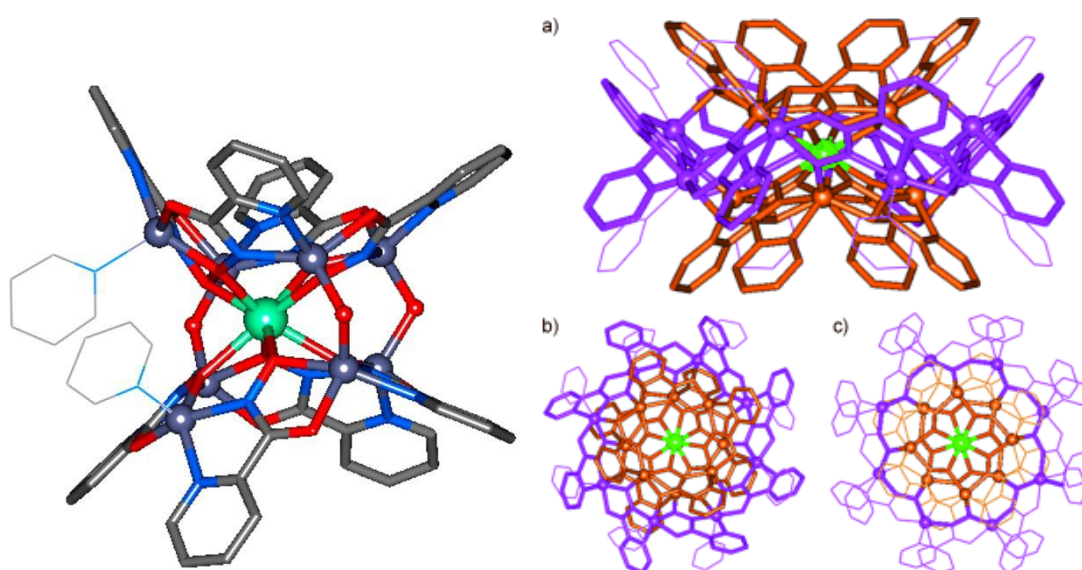
Phenylalaninhydroxamsäure) zeigen eine *out-of-phase* Suszeptibilität und damit SMM-Eigenschaften.<sup>[73]</sup> Insbesondere die zwei Dy(III)-Ionen enthaltende planare 14-MC-5 Metallakrone der Serie  $\text{Ln(III)(O}_2\text{CCH}_3\text{)(NO}_3\text{)}_2[14\text{-MC}_{\text{Mn(III)Ln(III)}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OH)N(Shi)-5}]$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Gd, Tb, Dy, Ho}$ ) nimmt mit einer effektiven Energiebarriere von  $U_{\text{eff}} = 16,7 \text{ K}$  unter den Metallakronen eine herausragende Stellung ein.<sup>[74]</sup> Dieser von Pecoraro et al. synthetisierte Metallakronen-SMM verfügt nicht wie die 12-MC-4 bzw. 15-MC-5 über eine vierzählige bzw. fünfzählige pseudo- $C_n$ -Achse und besitzt ein Dy(III)-Ion im Zentrum und, was erstmals gelang, ein Dy(III)-Ringmetallion in der zyklischen Wiederholungseinheit, zusammen mit vier Mn(III)-Metallionen. Wie bereits für andere 3d-4f-Komplexe erwähnt, ist der Ursprung der langsamen magnetischen Relaxation dieses Moleküls anhand des Y(III)-Komplexes identifiziert worden und durch die magnetische Einzelionenanisotropie der Dy(III) bestimmt. Es besteht wenn dann nur ein untergeordneter Beitrag der *easy-axis* Anisotropie der Mn(III)-Ringmetallionen.<sup>[75]</sup>

Werden 12-MC-4 Metallakronen verwendet, kann für die Komplexierung eines Ln(III)-Gastions eine *out-of-plane* Koordination erwartet werden, da die Kavität im Vergleich zur 15-MC-5 zu klein für den Ionenradius der Lanthanoid(III)-Ionen ist. So resultieren aus dieser Bedingung die von Pecoraro et al. synthetisierten Metallakronenstrukturen  $\text{Ln(III)Na(OAc)}_4[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(Shi)-4}](\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 6 \text{ DMF}$  ( $\text{Ln} = \text{Y, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$ ) und  $\text{Dy(III)K(OAc)}_4[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(Shi)-4}](\text{DMF})_4 \cdot \text{DMF}$ .<sup>[76]</sup> Leider wurde diese Komplexreihe nicht unter magnetischen Gesichtspunkten untersucht, obwohl das Kristallfeld der Lanthanoidionen vielversprechende magnetische Eigenschaften vermuten lassen und ein additiver Beitrag der Vorzugsachsen-Anisotropie der Mn(III)-Ringmetallionen nicht gänzlich auszuschließen ist.

Die Vielfältigkeit des 12-MC-4 Strukturmotives zeigt sich vor allem in den zahlreichen, in der Arbeitsgruppe von Pecoraro hergestellten, entsprechenden Zn(II)-Metallkronen.<sup>[54]</sup> Bedingt durch den geringen Zwang zur Planarität der Metallkrone in der Reihenfolge  $\text{Zn(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Ni(II)}$ , kann die Ringspannung, hervorgerufen durch Verzerrungen der Metallkrone, leichter abgebaut werden und ermöglicht somit eine Vielzahl an Modifikationen am Metallkronen-Rückgrat.<sup>[77]</sup> Die Metallakronenreihe  $\text{Ln(III)[12-MC}_{\text{Zn(II)N(quinHA)-4}](\text{DMF})_4(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{H}_2\text{quinHA} = \text{Chinaldinhydroxamsäure}$ ) ist strukturähnlich zu den oben erwähnten  $\text{Ln(III)Na(OAc)}_4[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(Shi)-4}]$ -Komplexen, obwohl der Ligand tendenziell

eher 15-MC-5 bildet, jedoch sind keine verbrückenden Carboxylate nötig, um die Stabilität der Serie zu gewährleisten.

Der zum H<sub>2</sub>quinHA verwandte Ligand H<sub>2</sub>picHA (Picolinhydroxamsäure) neigt normalerweise zusammen mit Ln(III)-Ionen auch stärker zur Bildung des 15-MC-5 Motivs.<sup>[51,77]</sup> Bei den beiden von Pecoraro et al. synthetisierten Metallakronenverbindungen, dem Doppeldeckerkomplex Dy(III)[12-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-4</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub><sup>[54]</sup> und der komplizierten Sandwichstruktur Ln(III)[12-MC<sub>Zn(II)N(L)-4</sub>]<sub>2</sub>[24-MC<sub>Zn(II)N(L)-8</sub>]<sup>3+</sup> mit L = picHA<sup>[65]</sup> und quinHA<sup>[55]</sup>, dargestellt in **Abb. 13**, handelt es sich um die ersten Metallakronenverbindungen die ein Lanthanoid(III)-Ion in einer sandwichartigen Struktur durch zwei [12-MC<sub>Zn(II)N(L)-4</sub>] Einheiten komplexieren.



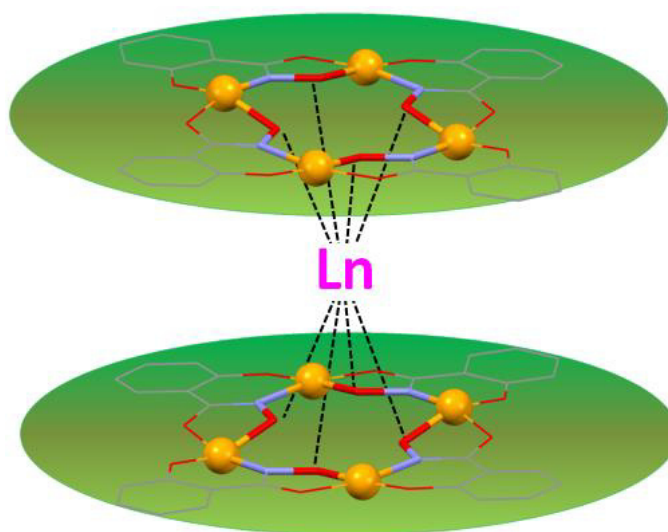
**Abb. 13:** Kristallstrukturen der Metallakronenkomplexe Dy(III)[12-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-4</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(py)<sub>2</sub><sup>[54]</sup> (*links*) und Tb(III)[12-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-4</sub>]<sub>2</sub>[24-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-8</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>8</sub><sup>[65]</sup> (*rechts*); *links*: grau: C, blau: N, rot: O, grün: Dy<sup>III</sup>, grau-lila: Zn<sup>II</sup>; *rechts*: bronze: [12-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-4</sub>], lila: [24-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-8</sub>], grün: Tb<sup>III</sup>. a) äquatoriale Ansicht, b) axiale Ansicht, c) Hervorhebung der Metallakronenmotive

Beide Struktur motive zeigen die Tendenz der [12-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-4</sub>] Einheiten, die das zentrale Lanthanoid(III)-Ion in einer Doppeldeckerstruktur koordinieren, zu einer *cis-cis* Konformation. Diese Stereokonfiguration kommt in beiden Fällen durch eine quadratisch pyramidale Koordination der Zn(II)-Ringmetallionen zustande, die zu einer Verzerrung der Metallakronen führt. Die quadratisch pyramidale Koordinationssphäre der Ringmetallionen wird in beiden Fällen durch die Verbrückung der [12-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-4</sub>] Einheiten durch äquatorial angeordnete  $\mu$ -Liganden gewährleistet, wobei die [24-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-8</sub>] Einheit ebenfalls als chelatisierender makrozyklischer Ligand angesehen werden kann. Mit Hilfe von ESI-MS Messungen konnte die Stabilität der Komplexe Ln(III)[12-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-4</sub>]<sub>2</sub>[24-MC<sub>Zn(II)N(picHA)-8</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(py)<sub>8</sub> in Lösung nachgewiesen werden. Die

Koordinationsverbindung  $\text{Dy(III)[12-MC}_{\text{Zn(II)N(picHA)-4}]_2(\text{OH})_3(\text{py})_2$  scheint sich in Lösung neu anzuordnen, was sich anhand eines  $\text{Zn}_5(\text{picHA})_4^{2+}$  Peaks im ESI-MS Spektrum zeigt. Leider wurden auch mit diesen Verbindungen keine magnetischen Messungen durchgeführt, obwohl die Koordinationssphäre der Lanthanoid(III)-Ionen vielversprechende Ergebnisse in Bezug auf die Generierung einer hohen Energiebarriere vermuten lassen. Doppeldecker-Komplexe mit inkorporierten Lanthanoidionen stellen hierfür die vielversprechendsten Zielverbindungen dar, wie das wohl am besten analysierte Einzelmolekülmagnet-System des letzten Jahrzehnts, das  $\text{LnPc}_2$ -System und seine Derivate, zeigen.

### 1.4.3 3d-4f Sandwichkomplexe der Metallakronen

Aus diesem Grund sollten in dieser Arbeit Metallakronen als Komplexligand für trivalente Lanthanoidionen fungieren (**Abb. 14**). 12-MC-4 Komplexe sind bestens dazu geeignet Lanthanoidionen durch eine Achtfach-Koordination der Hydroxamato-Sauerstoffdonoratome zweier vakanter Metallakronen-Einheiten in Form einer Sandwich-Verbindung zu komplexieren. Die für solche Doppeldecker-Komplexe notwendige out-of-plane Koordination wird durch eine dafür geeignete Kavität der 12-MC-4 Komplexe bewerkstelligt.



**Abb. 14:** Schematische Darstellung eines  $\text{Ln(III)[12-MC}_{\text{ÜM(ox)N(shi)-4}]_2$  Sandwich-Komplexes; grau: C, blau: N, rot: O, orange:  $\text{ÜM}^{2+/3+}$ , pink: Lanthanoidion  $\text{Ln}^{3+}$

Die in **Abb. 8** dargestellten Variationsmöglichkeiten einer Metallakrone können der Einstellung der Symmetrie und der Stärke des Zentralmetallionen-Kristallfeldes innerhalb des Sandwichkomplexes dienen, wie bereits zuvor am Beispiel von *high-spin*  $\text{Co(II)-SMMs}$  gezeigt wurde.

Mit Hilfe dieses Ansatzes sind Komplexe zugänglich, die sowohl eine Feinabstimmung des Ln(III)-Kristallfeldes, als auch eine Einbringung von Übergangsmetallen in eine definierte Struktur ermöglichen. Somit sind Sandwich-Komplexe der gesamten Lanthanoidreihe mit bivalenten und trivalenten Übergangsmetallionen denkbar. Die Untersuchung des Einzelionenbeitrages der Lanthanoidionen auf das magnetische Verhalten kann durch Komplexierung diamagnetischer Übergangsmetallionen, wie Co(III) und Zn(II), im Metallakronen-Rückgrat gewährleistet werden. Darüber hinaus sorgt die diamagnetische Umgebung der Metallakronen für eine effiziente magnetische Abschirmung der Lanthanoidionen um intermolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkungen vorzubeugen. Diamagnetische Metallionen können zudem eine Polarisierung an einem verbrückenden Donoratom zwischen dem Übergangsmetallion und einem Lanthanoidion bewirken. Dies führt zu einer größeren Ladungsdichte auf dem Donoratom und damit zu einem stärkeren Kristallfeld für das Lanthanoidion.<sup>[78]</sup>

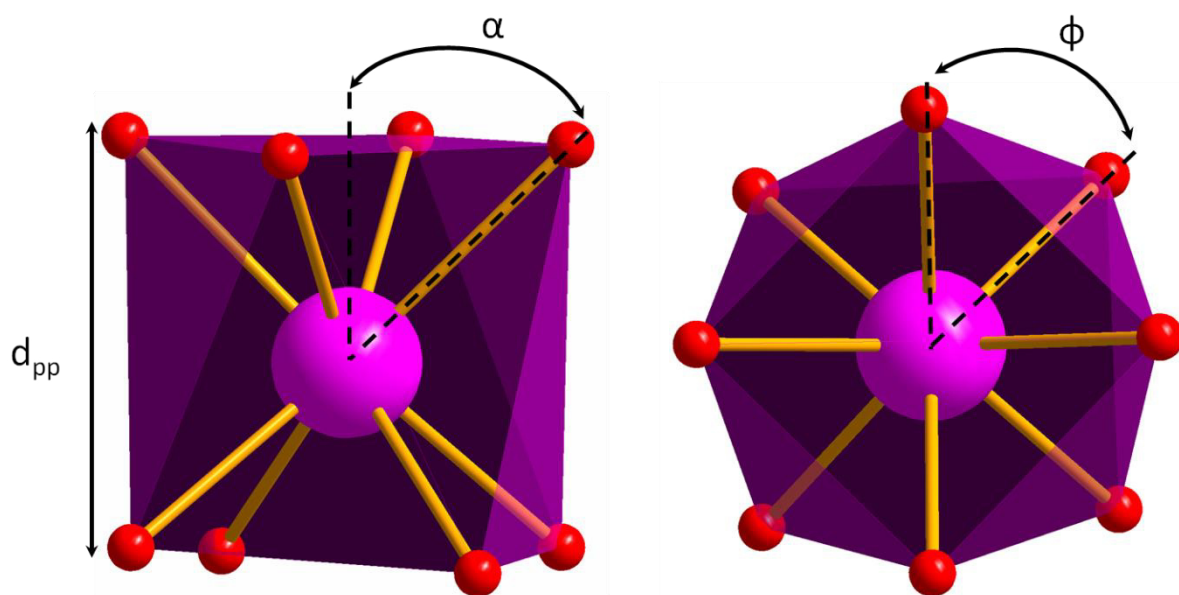
Zur Synthese solcher Doppeldecker-Komplexe können mehrere Wege verfolgt werden. Die Inkorporation von Lanthanoidionen kann durch

1. *in-situ* erzeugte vakante Metallakronen,
2. bereits synthetisierte vakante Metallkronen,
3. und durch Transmetallierung von Alkali- und Erdalkalimetall-haltigen Metallakronen

geschehen. Für die *in-situ* Variante bieten sich eine Vielzahl an Liganden an, wie beispielsweise  $\beta$ -Aminohydroxamsäuren und vor allem Derivate der Salicylhydroxamsäure. Letztere, im Speziellen die käuflich erwerbbar Salicylhydroxamsäure, sollten in dieser Arbeit verwendet werden. Ebenso könnten vakante Metallakronen, wie der vakante [12-MC<sub>Ni(II)N(Hshi)<sub>2</sub>(pko)<sub>2</sub>-4</sub>]<sup>2+</sup>-Komplex<sup>[79]</sup>, ein trivalentes Lanthanoidion in Form eines Sandwich-Komplexes koordinieren. Die deprotonierte Form dieses Komplexes könnte auf diese Weise einen Doppeldecker-Komplex der Form [Ln(III){[12-MC<sub>Ni(II)N(shi)<sub>2</sub>(pko)<sub>2</sub>-4</sub>]<sub>2</sub>}]<sup>3+</sup> bilden. Lara Völker aus unserer Arbeitsgruppe verfolgte diesen Ansatz in ihrer Masterarbeit und konnte eine homometallische Nickel-Metallakrone Ni(II)(H<sub>2</sub>shi)[12-MC<sub>Ni(II)N(shi)<sub>2</sub>(pko)<sub>2</sub>-4</sub>](CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>(SCN) synthetisieren.<sup>[80]</sup> Der Austausch eines Alkali- bzw. Erdalkalimetallions gegen ein Lanthanoidion wurde bereits von Pecoraro et al.<sup>[69,70,76]</sup> und Stamatatos et al.<sup>[81]</sup> nachgewiesen. Prinzipiell können also mit Hilfe von vakanten Metallakronen und durch Transmetallierung Sandwich-Komplexe zugänglich gemacht werden, die durch eine *in-situ* Erzeugung von Metallakronen ansonsten womöglich nicht synthetisierbar wären.



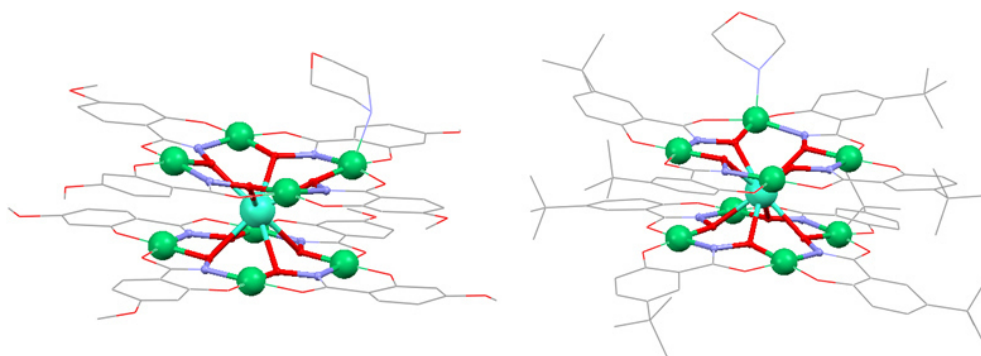
Durch Substitutionen an der Hydroxamsäure durch sterisch anspruchsvolle oder elektronenschiebende Gruppen an verschiedenen Positionen des Hauptliganden lassen sich einerseits die Stellung der Metallakronen-Einheiten zueinander und andererseits die Elektronendichte auf den koordinierenden Donoratomen einstellen, wie Derivate des LnPc<sub>2</sub>-Systems zeigen.<sup>[12,82]</sup> Dies macht die Substitution an der Hydroxamsäure zu einem wirkungsvollen Werkzeug um die Symmetrie und die Stärke des Kristallfeldes um das zentrale Lanthanoidion dahingehend abzustimmen, eine höhere Energiebarriere der Umkehrung der Magnetisierung zu generieren. Sterisch anspruchsvolle Gruppen, wie beispielsweise tert-Butyl-, tert-Butoxy- und langkettige Alkoxygruppen in der 4- oder 5-Position der Salicylhydroxamsäure können so zu einer symmetrischen oder asymmetrischen Koordinationsumgebung um das Lanthanoidion beitragen (**Abb. 15**), was einen massiven Einfluss auf die elektronische Struktur des Lanthanoidions hat, wie *ab initio* Berechnungen von Sorace et al.<sup>[82]</sup> und Beispiele anhand von TbPc<sub>2</sub>-Derivaten<sup>[12]</sup> zeigen. Die Substitution am Hauptliganden durch elektronenschiebende Gruppen, wie z.B. Methoxy- und Aminogruppen, oder elektronenziehende Gruppen können eine Streckung bzw. Stauchung ( $\alpha < 54,74^\circ$  bzw.  $\alpha > 54,74^\circ$ ) des Koordinationspolyeders bewirken. Dieser Symmetrieeffekt hat, aufgrund der starken Abhängigkeit der magnetischen Anisotropie von Ln(III)-Ionen von der Verteilung der Ladungsdichte der Liganden um das Lanthanoid(III)-Ion herum, drastische Auswirkungen auf die SMM-Eigenschaften.<sup>[12,82]</sup>



**Abb. 15:** Strukturelle Parameter zur Beschreibung eines quadratischen Antiprismas. Sicht entlang der  $S_8$ -Achse (*links*) und senkrecht auf die  $S_8$ -Achse (blauer Pfeil) (*rechts*).



Elvira Bergen konnte in ihrer bei uns angefertigten Bachelorarbeit zeigen, dass solche Modifikationen am Metallakronen-Rückgrat von Doppeldeckerkomplexen der Form  $[\text{Ln}(\text{III})\{[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(\text{L})\text{-4}]_2\}]^{5-}$ , wobei  $L$  ein Derivat der Salicylhydroxamsäure darstellt, leicht zugänglich sind.<sup>[83]</sup> So konnten Methoxy-Gruppen in der 4-Position und *tert*-Butyl-Gruppen in der 5-Position der Salicylhydroxamsäure eingeführt werden und mit trivalenten Lanthanoidionen zu Sandwichkomplexen umgesetzt werden (**Abb. 16**). Die so erhaltenen Doppeldecker-Komplexe  $(\text{Hmorph})_5[\text{Tb}(\text{III})\{[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(\text{L}')\text{-4}]_2\}(\text{morph})]$  (**11**) mit  $L' = 4$ -Methoxysalicylhydroxamat und  $(\text{Hmorph})_5[\text{Tb}(\text{III})\{[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(\text{L}'')\text{-4}]_2\}(\text{morph})]$  (**12**) mit  $L'' = 5$ -*tert*-Butyl-salicylhydroxamat weisen untereinander stark unterschiedliche Verdrillungswinkel  $\phi$  von  $\phi = 41,47^\circ$  für das Methoxy-Derivat gegenüber  $\phi = 43,87^\circ$  für das *tert*-Butyl-Derivat auf. Die  $\alpha$ -Winkel zeigen wiederum eine noch größere Streckung der Komplexe in Bezug auf den von mir synthetisierten, unsubstituierten Komplex  $(\text{Hmorph})_5\text{Ln}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(\text{shi})\text{-4}]_2(\text{morph})]_2(\mu\text{-morph})$  (**K2Tb**) mit  $\alpha = 49,94$  für **11**, bzw.  $\alpha = 49,77$  für **12** gegenüber  $\alpha = 50,24$  für **K2Tb**. Noch ausstehende Untersuchungen des Magnetismus der Verbindungen **11** und **12** können Aufschluss über den Effekt der Veränderungen der Symmetrie des Kristallfeldes des Lanthanoid(III)-Gastions bei Metallakronen-Sandwichkomplexen geben. Auch elektronische Einflüsse durch die Einführung von beispielsweise +M-Substituenten, wie die Methoxygruppe, sind nicht zu vernachlässigen und können einen positiven Effekt auf die Stärke des Kristallfeldes, das das Lanthanoidion umgibt, haben.



**Abb. 16:** Molekülstruktur von **11** (links) und **12** (rechts); grau: C, dunkelblau: N, rot: O, grün: Ni<sup>II</sup>, hellblau: Tb<sup>III</sup>.<sup>[83]</sup>

Ein weiterer Vorteil von Metallakronen als Komplexliganden gegenüber organischen Makrocyclen als Liganden für Lanthanoidionen ist die Möglichkeit ein breites Spektrum von Co-Liganden zu verwenden. Hierbei können den Co-Liganden mehrere Eigenschaften zukommen:

1. Unter Verwendung eines geeigneten Liganden, wie beispielsweise Morpholin, Pyrazin oder 4,4'-Bipyridin, ist eine Verbrückung zwischen Sandwich-Komplex-Einheiten denkbar, was eine magnetische Wechselwirkung zwischen den Untereinheiten ermöglicht.
2. Ein Co-Ligand mit einem größeren organischen Rest kann den Komplex wirkungsvoll gegenüber seiner Umgebung abschirmen, was eine Minimierung der intermolekularen Coulombwechselwirkungen zwischen benachbarten Ln(III)-Ionen zur Folge hat.

Mit Hilfe dieses Ansatzes wird somit ein Werkzeug zur Kontrolle intermolekularer magnetischer Wechselwirkungen zur Verfügung gestellt. Die Auswirkung des Tb-Tb-Abstandes auf intermolekulare Relaxationsprozesse wurde durch Ishikawa et al. anhand des LnPc<sub>2</sub>-Systems untersucht.<sup>[84,85,86]</sup> Ein weiterer Effekt, der dem Co-Liganden aber auch den Gegenionen zukommt, ist die diamagnetische Verdünnung, die oftmals auch durch Y<sup>3+</sup>-Verdünnung der Lanthanoidionen selbst erzielt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen also alle Variationsmöglichkeiten, die durch die Wahl der Metallakronen als Komplexligand ermöglicht werden, verwendet werden, um die magnetischen Eigenschaften einer neuen Generation von flexiblen Einzelmolekülmagneten auf der Basis von Lanthanoid(III)-Sandwichkomplexen zu optimieren.

## 2 Ergebnisse und Diskussion

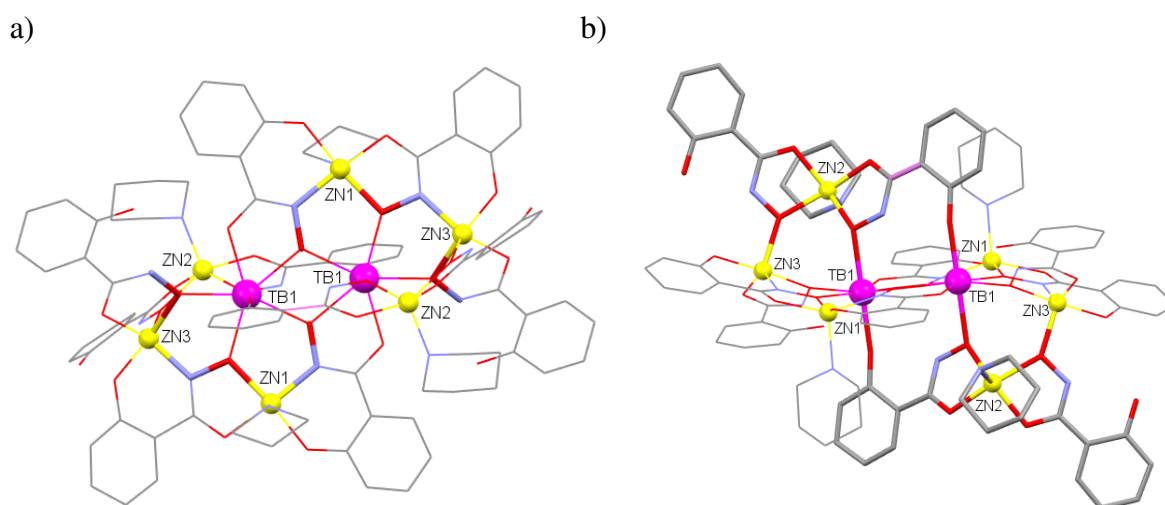
Wie im vorhergehenden Kapitel dargelegt werden konnte, zeichnet sich die Koordinationsverbindungsklasse der Metallakronen durch ihren modularen und dadurch flexiblen und vorhersagbaren strukturellen Aufbau und durch einen vielseitigen molekularen Magnetismus aus. In der vorliegenden Arbeit wird die Fähigkeit von Metallakronen mit Lanthanoidionen Sandwichkomplexe zu bilden näher beschrieben, ihre Stabilität diskutiert und die außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften dieser neuen, aufstrebenden Verbindungsklasse vorgestellt.

### 2.1 Synthese und Kristallstrukturen

Die Synthese der in diesem Kapitel präsentierten Koordinationsverbindungen fand stets auf analoge Weise statt. Aufgrund der hervorragenden Lösungseigenschaften in vielen mäßig polaren bis unpolaren Lösungsmitteln und der guten Kristallisation *tert*-Butyl-Gruppen-haltiger Koordinationsverbindungen wurden als Lanthanoidionen-Prekursoren die Lanthanoid(III)-Pivalate  $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$  (**Ln<sub>2</sub>piv**) gewählt. Ihre Synthese wurde nach der Vorschrift von Zoan et al.<sup>[87]</sup> durchgeführt. Aus Gründen der ausgezeichneten Lösungseigenschaften wurden Übergangsmetall-Pivalate verwendet. Die koordinativ ungesättigten Pivalate  $[\text{Co}(\text{piv})_2]_n$  (**Co<sub>n</sub>piv**) und  $[\text{Ni}(\text{piv})_2]_n$  (**Ni<sub>n</sub>piv**) wurden durch das Erhitzen der dimeren Komplexe  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4]$  (**Co<sub>2</sub>piv**) und  $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4]$  (**Ni<sub>2</sub>piv**) unter Argon auf 200 °C gewonnen.<sup>[88,89]</sup> Desweiteren wurde als Cu(II)-Quelle  $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{EtOH})_2]$  (**Cu<sub>2</sub>piv**)<sup>[90]</sup> eingesetzt und Zink(II)-Pivalat  $[\text{Zn}(\text{piv})_2]_n$  (**Zn<sub>n</sub>piv**)<sup>[91]</sup> synthetisiert.

Die allgemeine Vorschrift beinhaltet das Lösen des **Ln<sub>2</sub>piv** zusammen mit Salicylhydroxamsäure (**H<sub>3</sub>shi**) und eventuellen Co-Liganden in Aceton bzw. DMF, woraufhin nach einiger Zeit bei den Proben mit den Lanthanoid(III)-Pivalaten der späten Lanthanoidreihe ein weißer Feststoff ausfällt. Zu diesen Lösungen bzw. Suspensionen wird das entsprechende Übergangsmetall(II)-Pivalat hinzugegeben. Im Fall einer **Co<sub>n</sub>piv**-Zugabe färbt sich die Lösung bereits nach wenigen Sekunden rot-braun, was auf eine Oxidation der Co(II)-Ionen zu Co(III) schließen lässt. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, hat sich auch der Feststoff im Fall der Suspensionen gelöst. Durch die Zugabe der Base verfärbten sich die Lösungen mit Ni(II)- bzw. Zn(II)-Ionen von hellgrün zu dunkelgrün bzw. von farblos zu leicht gelb. Die braun gefärbten Kobalt- bzw. grünblau gefärbten Kupferionen-haltigen Proben sind zu dunkel gefärbt, um eine Aussage über eine Farbänderung zu treffen.

Es konnten zwei strukturähnliche Zn(II)-Komplexe erhalten werden, die jeweils zweifach  $\mu$ -oxo-verbrückte Tb(III)- bzw. Er(III)-Ionen in beiden asymmetrischen Einheiten enthalten und in der triklinen Raumgruppe P-1 kristallisieren (**Tab. 6** bzw. **Tab. 7** in Kapitel 7.6). Der Komplex  $(\text{Hpip})_6[\text{Tb}_2\text{Zn}_6(\text{shi})_4(\text{Hshi})_2(\text{H}_2\text{shi})_4(\text{pip})_4] \cdot 2 \text{Hpip}$  (**K6**) wurde wie oben beschrieben hergestellt. Der entstandene mikrokristalline Niederschlag der entsprechenden Er(III)-Probe konnte nicht röntgenkristallographisch untersucht werden, weshalb er in DMF umkristallisiert wurde. Die röntgenkristallographische Untersuchung der hieraus entstandenen kristallinen Probe zeigte, dass der Komplex  $(\text{Hpip})_4[\text{Er}_2\text{Zn}_8(\text{shi})_6(\text{Hshi})_4(\text{pip})_6]$  (**K7**) vorliegt.



**Abb. 17:** Molekülstruktur von **K6**; **a)** Ansicht entlang der C2 Achse auf **K6**; Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv  $-\text{[M-O-N]}$ - ist hervorgehoben; **b)** seitliche Ansicht auf **K6**; Das in der asymmetrischen Einheit orthogonal zur Metallakronenebene vorkommende  $\text{Zn(II)(H}_2\text{shi)(Hshi)(pip)}$ -Motiv ist hervorgehoben; Wasserstoffatome und Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, gelb:  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , pink:  $\text{Tb}^{\text{III}}$ .

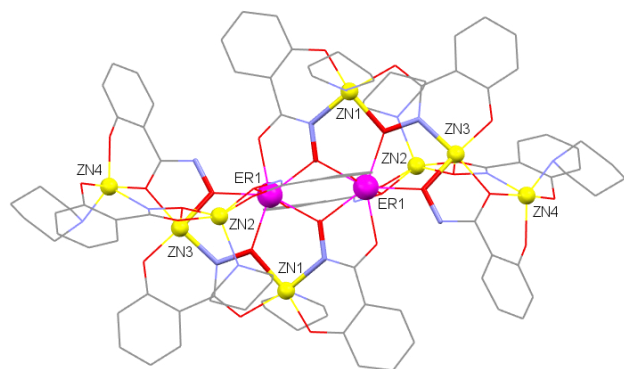
Wie in **Abb. 17** und **Abb. 18** zu erkennen ist, bestehen **K6** und **K7** aus zwei „halben“ Metallakronen, die jeweils ein Tb(III)- bzw. Er(III)-Ion als Gastion beherbergen. Zn1 und Zn3 bilden als Ringmetallionen zusammen mit zwei vollständig deprotonierten Salicylhydroxamsäureliganden  $\text{shi}^{3-}$ , einem zweifach deprotonierten Salicylhydroxamsäureliganden  $\text{Hshi}^{2-}$  bzw. einem weiteren  $\text{shi}^{3-}$  und einem durch die Hydroxamato-Sauerstoffdonoratomen koordiniertem Ln(III)-Gastion eine Metallakronen-Einheit. Ein  $\text{shi}^{3-}$ -Ligand wirkt durch eine Hydroxamato- $\mu$ -oxo-Brücke verknüpfend zwischen den Ln(III)-Ionen und damit zwischen den beiden Metallakronen-Untereinheiten. Es fällt auf, dass durch die Ln(III)-Ionen eine äquatoriale fünffach-Koordination bevorzugt wird, die in einer durch den Liganden Salicylhydroxamsäure vorgegebene 12-MC-4 Struktur nicht erfüllt

werden kann. Aus diesem Grund wird durch eine Erweiterung der Metallakrone-Untereinheit zu einer formalen 15-MC-5 unter Ausnutzung zweier Metallakronen-Hälften die Spannung abgebaut, die eine entsprechende 12-MC-4 Metallakrone mit zentralem *in-plane* Ln(III)-Ion verursachen würde.

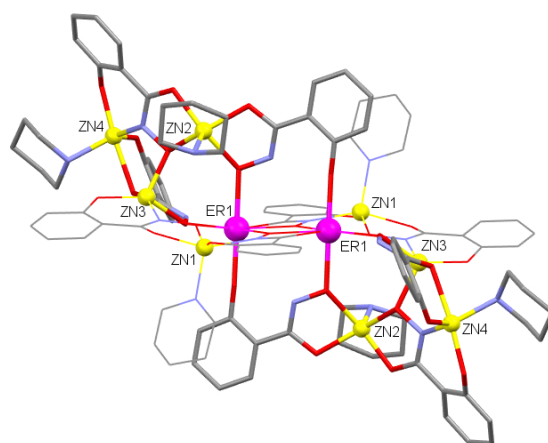
Die Unterschiede zwischen **K6** und **K7** zeigen sich bei Betrachtung der orthogonal zur Metallakronenebene stehenden Struktur motive. Während **K6** ein weiteres Zn(II)-Ion Zn2 in der Peripherie der Metallakrone enthält, besitzt **K7** zwei weitere Zn(II)-Ionen, Zn2 und Zn4, außerhalb des Metallakronenmotives. Das Zn(II)(H<sub>2</sub>shi)(Hshi)(pip)-Strukturmotiv von **K6** wird durch ein quadratisch pyramidal koordiniertes Zn2 gebildet, wobei das Phenolat-Sauerstoffdonoratom des Hshi<sup>2-</sup>-Liganden zu einer Koordination zum Tb(III)-Ion der anderen asymmetrischen Einheit befähigt ist und das Hydroxamato-Sauerstoffdonoratom eine  $\mu$ -oxo Brücke zwischen Zn2 und dem Tb(III)-Ion in der eigenen asymmetrischen Einheit bildet. Die Hydroxamato- $\mu$ -oxo Brücke des H<sub>2</sub>shi-Liganden verknüpft das Ringmetallion Zn3 mit dem peripheren Zn2.

Diese Bindungstasche zwischen dem H<sub>2</sub>shi-Liganden von Zn2 und dem Hshi<sup>2-</sup>-Liganden am Zn3 beider asymmetrischen Einheiten von **K6** wird nun in **K7** durch ein weiteres, trigonal bipyramidal koordiniertes Zn(II)-Ion Zn4 besetzt, welches zusammen mit Zn2 ein [Zn(II)(Hshi)(pip)]<sub>2</sub>(shi)-Motiv bildet, wobei Zn2 und Zn4 durch einen shi<sup>3-</sup>-Liganden miteinander verknüpft werden. Dieser verbrückende shi<sup>3-</sup>-Liganden wird durch die Deprotonierung des H<sub>2</sub>shi-Ligand in **K6** bereitgestellt. Desweiteren wird der Hshi<sup>2-</sup>-Ligand aus **K6** deprotoniert und verbrückt nun Zn3 und Zn4 in **K7**.

a)

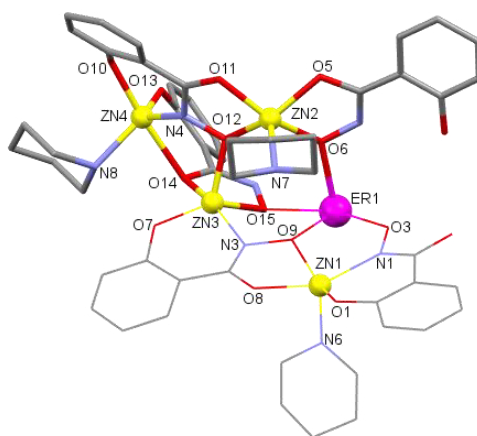


b)



**Abb. 18:** Molekülstruktur von **K7**; **a)** Ansicht entlang der C2 Achse auf **K7**; Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv  $-[M-O-N]-$  ist hervorgehoben; **b)** seitliche Ansicht auf **K7**; Das in der asymmetrischen Einheit orthogonal zur Metallakronenebene vorkommende [Zn(II)(Hshi)(pip)]<sub>2</sub>(shi)-Motiv ist hervorgehoben; Wasserstoffatome und Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, gelb: Zn<sup>II</sup>, pink: Er<sup>III</sup>.

Die Koordination eines weiteren Zn(II)-Ions führt zu strukturellen Änderungen zwischen **K6** und **K7**. Die hierfür bedeutsamen Bindungslängen und –winkel sind in **Tab. 28** und **Tab. 29** (Kapitel 7.7.1) enthalten und die Nummerierung ausgewählter Atome ist in **Abb. 19** gezeigt. Zn1 verfügt in **K6** und **K7** über einen quadratisch pyramidalen Koordinationspolyeder mit den Winkeln von O1-Zn1-N6 von 102,7° (5), O1-Zn1-N1 von 88,7° (5) und O1-Zn1-O9 von 158,8° (5) für **K6** bzw. 108,4° (6), 91,1° (5) und 148,4° (6) für **K7**. Auch die Bindungslängen sind mit 2,008 (10) Å bzw. 2,005 (14) Å für den Abstand Zn1-O1 und 2,123 (16) Å bzw. 2,085 (20) Å für den Abstand Zn1-N6 von **K6** bzw. **K7** vergleichbar. Für Zn3 ändert sich durch die Koordination eines weiteren Zn(II)-Ions der Koordinationspolyeder von einer trigonalen Bipyramide mit den Winkeln O14-Zn3-N3 133,0° (6), O14-Zn3-O12 115,0° (5) und O7-Zn3-O15 173,9° (4) für **K6** zu einer stark verzerrten quadratischen Pyramide mit den Winkeln O14-Zn3-N3 157,1° (6), O14-Zn3-O12 88,0° (5) und O7-Zn3-O15 144,8° (5) für **K7**. Zn2 ist sowohl in **K6**, als auch in **K7** quadratisch pyramidal koordiniert mit den Winkeln O5-Zn2-N7 von 106,7° (5), O12-Zn2-N7 von 99,7° (5) und O5-Zn2-O11 von 91,8° (5) für **K6** bzw. 104,4° (6), 106,2° (6) und 80,4° (5) für **K7**. Es wird auch deutlich, dass mit der Koordination eines weiteren Zn(II)-Ions eine Spannung einhergeht, die sich in der Verzerrung des Koordinationspolyeders von Zn2 äußert. Zn4 weist eine nahezu perfekt trigonale bipyramidale Koordinationsumgebung auf. Der Winkel über Zn4 zwischen den axialen Sauerstoffatomen O10 und O14 beträgt 174,9° (5), zwischen dem äquatorialen Donoratomen O13 und N8 123,7° (7) und zwischen O14 und N4 90,1° (5).



**Abb. 19:** Asymmetrische Einheit von **K7** mit Nummerierung ausgewählter Atome. Das orthogonal zur Metallakronebene vorkommende  $[\text{Zn}(\text{II})(\text{Hshi})(\text{pip})]_2(\text{shi})$ -Motiv ist hervorgehoben; Wasserstoffatome und Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, gelb:  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , pink:  $\text{Er}^{\text{III}}$ .

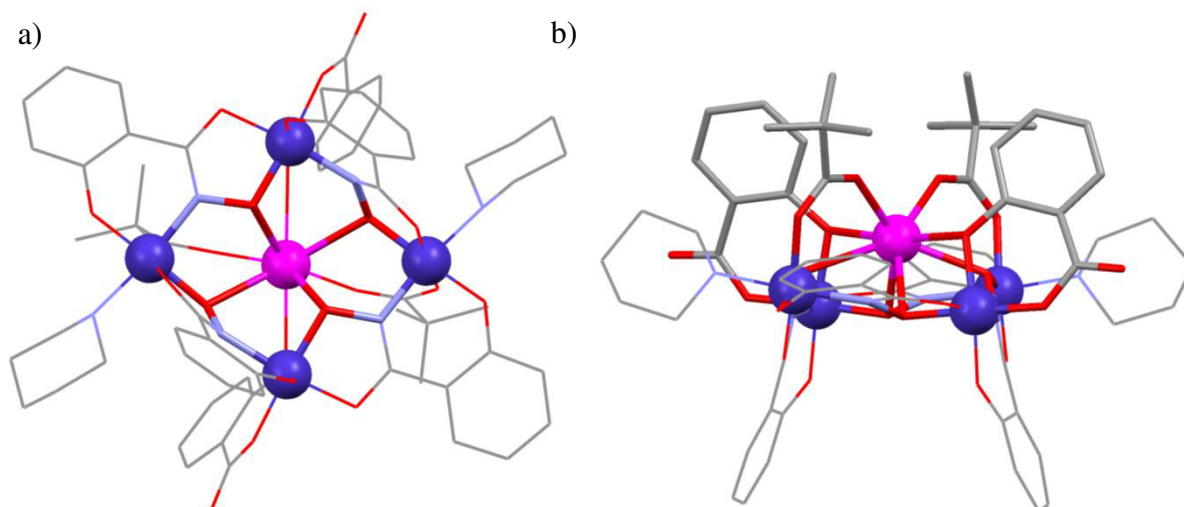
Der Effekt der Verzerrung der Molekülstruktur auf die zentralen Lanthanoidionen ist indes nur gering. Die Bindungslängen für Ln-O3 und Ln-O15 sind 2,345 (10) Å und 2,295 (11) Å für **K6** und 2,307 (11) Å und 2,319 (12) Å für **K7**. Auch der O3-Ln-O3'- und der Ln-O3-Ln-Winkel ändert sich nicht wesentlich von 65,9° (4) bzw. 114,1° (4) für **K6** auf 63,7° (4) bzw. 116,3° (4) für **K7**. Der Abstand zwischen den Lanthanoidionen beträgt für die Terbium(III)-Ionen in **K6** 3,969 (6) Å und zwischen den Erbium(III)-Ionen in **K7** 3,922 (2) Å.

Mit dem Programm SHAPE 2.1 wurde eine Quantifizierung der Abweichung der Koordinationsumgebung der Lanthanoid(III)-Ionen von klassischen, idealen Polyedern anhand der sogenannten Shape-Werte durchgeführt.<sup>[92]</sup> Die Shape-Werte geben an wie eine Anordnung von Atomen um ein Zentralatom mit einem klassischen Polyeder übereinstimmt indem die beste Übereinstimmung durch den niedrigsten Shape-Wert, der durch  $Sh(\ )$  abgekürzt wird, wiedergegeben wird. Der Shape-Wert für die pentagonal bipyramidal koordinierten Tb(III)-Ionen in der  $D_{5h}$ -Symmetrie beträgt  $Sh(PBPY-7) = 0,524$  und für die pentagonal bipyramidal koordinierten Er(III)-Ionen  $Sh(PBPY-7) = 0,647$ . Der Koordinationspolyeder der Erbium-Ionen weicht also mehr von der idealen pentagonalen Bipyramide ab. Der geringste intermolekulare Ln-Ln-Abstand innerhalb der Kristallstruktur weitet sich durch die Vergrößerung der Molekülstruktur von **K6** zu **K7** von 13,948 Å auf 16,271 Å aus.

Durch den Vergleich der Kristallstrukturen von **K6** mit **K7** kann die Vermutung angestellt werden, dass durch die Umkristallisation in DMF ein Komplex gebildet wird, der durch die Koordination eines weiteren Zn(II)-Ions in eine offene Bindungstasche durch Deprotonierung zustande kommt. Dies ist unter der Annahme, dass sich in Aceton analoge Komplexe bilden, nur möglich wenn sich der Prekursor in DMF teilweise zersetzt um freie Zn(II)-Ionen zu generieren. Die Koordination zweier weiterer Zn(II)-Ionen in **K7** bewirkt eine Verzerrung der Molekülstruktur im Vergleich zu **K6**, die sich jedoch auf die Koordinationsumgebung der Ln(III)-Ionen in nur geringem Ausmaß auswirkt, wie der Vergleich der Bindungslängen und –winkel und die Shape-Werte zeigen.

Mit Hilfe der am Anfang des Kapitels bereits beschriebenen allgemeinen Synthesvorschrift, wobei **Copiv** als Übergangsmetallsalz, sowie Salicylsäure (**H2sal**) als Co-Ligand verwendet wurde, konnten mit einer Reihe an Lanthanoid(III)-Pivalaten Koordinationsverbindungen der Serie  $(Hpip)_3Ln(III)(\mu-sal)_2(\mu-piv)_2[12-MC_{Co(III)N(shi)-4}](pip)_2$  (**K1Ln**) mit Ln(III) = Y(III), Pr(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III) erhalten werden. Diese Komplexe kristallisieren alle

in Form von braunen rhomboedrischen Kristallen in der Raumgruppe P-1 (Tab. 8 bis Tab. 13 in Kapitel 7.6).



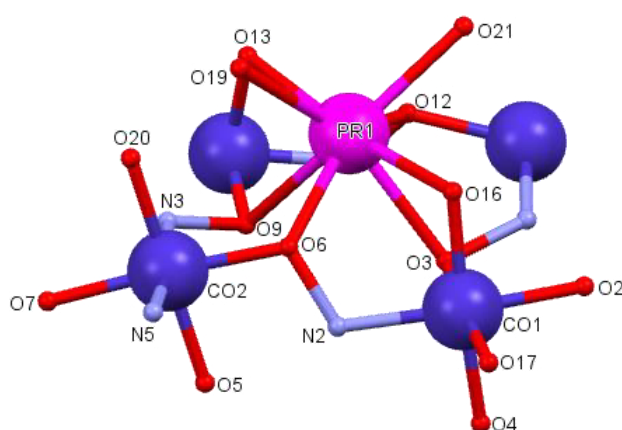
**Abb. 20:** Molekülstruktur von **K1Ln** am Beispiel von **K1Pr**; **a)** Ansicht entlang der pseudo- $C_2$  Achse auf **K1Ln**; Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv  $-[M-O-N]-$  ist hervorgehoben; **b)** seitliche Ansicht auf **K1Ln**; Die zwischen den Co(III)-Ringmetallionen und dem Ln(III)-Gastmetallion verbrückend wirkenden  $\mu$ -sal<sup>2-</sup>- und  $\mu$ -piv<sup>-</sup>-Liganden sind hervorgehoben; Wasserstoffatome und Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, dunkelblau: Co<sup>III</sup>, pink: Ln<sup>III</sup>.

Die Molekülstruktur besteht aus vier Salicylhydroxamat-Liganden, die zusammen mit vier  $\mu$ -hydroxamato verbrückten Kobalt(III)-Ionen, die als Ringmetallionen fungieren, eine 12-MC-4 bilden. Die beiden zueinander *trans*-ständigen, oktaedrisch koordinierten Co(III)-Ionen, deren apikale Position durch ein Piperidino-Ligand besetzt wird, werden durch ein  $\mu$ -Pivalat-Ligand zum zentralen Lanthanoid(III)-Gastion verbrückend komplexiert. Die beiden anderen *trans*-ständigen Co(III)-Ionen besitzen ebenfalls eine oktaedrische Koordinationssphäre, werden jedoch jeweils von einem Salicylat-Liganden durch die Carboxylat-Gruppe apikal und durch das  $\mu$ -Phenoxy-Sauerstoffdonoratom verbrückend zum Ln(III)-Ion chelatisiert. Aufgrund des sterischen Anspruchs einiger Liganden und aufgrund der oktaedrischen Koordination der Co(III)-Ionen, ist die Metallakrone nicht planar sondern stark verzerrt. Die stereochemische Konfiguration der Metallakrone zeigt ein *cis-syn* Motiv, in der zwei parallel bzw. *syn* zueinander stehende Salicylhydroxamat-Liganden durch zwei *cis* zueinander stehende Salicylhydroxamat-Liganden unterbrochen werden. Dieser Modus wurde bereits in zwei Co(II)[12-MC<sub>Co(III)N(shi)</sub>-4]-Metallkronen<sup>[34]</sup>, die ebenfalls  $\mu$ -Pivalato-Liganden enthalten, und einigen wenigen Metallkronen mit dem Strukturmotiv [12-MC<sub>Mn(III)N(shi)</sub>-4]<sup>[93]</sup>, die Alkalimetallionen enthalten, realisiert. Das Lanthanoid(III)-Ion befindet sich stets *out-of-plane* und wird durch die Co-Liganden oberhalb der Ebene fixiert. Damit wird einer Bedingung für einen Sandwichkomplex genüge getan, dass das Ln(III)-Ion nicht *in-plane* koordiniert wird,



wie es bei 15-MC-5 Metallakronen der Fall ist. Eine Komplexierung des Lanthanoid(III)-Ions durch eine zweite Metallakrone zu einem Sandwichkomplex erfolgte, aufgrund der damit nur schwer realisierbaren oktaedrischen Koordination der Ringmetallionen, nicht. Vielmehr wird ein Komplex erhalten, der der bereits beschriebenen  $\text{Ln(III)Na(OAc)}_4[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(Shi)-4}]}(\text{H}_2\text{O})_4$  von Pecoraro et al. ähnelt.<sup>[76]</sup>

Dass durch die Synthesebedingungen eine Oxidation der Co(II)-Ionen zu Co(III)-Ionen stattgefunden hat, lässt sich anhand der Co-O- und Co-N-Bindungslängen nachweisen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in **Tab. 30** bis **Tab. 35** (Kapitel 7.7.1) enthalten und die Nummerierung ausgewählter Atome, die für alle Komplexe der Reihe **K1Ln** gilt, ist in **Abb. 21** zu sehen. Die mit 1,892 (10) Å gemessene mittlere Co1-O16 Bindungslänge zwischen einem Kobaltion und einem Phenoxy-Sauerstoffdonoratom entspricht der mittleren Aryloxy-Co(III) Bindungslänge von 1,895 Å in der Literatur,<sup>[94]</sup> wobei die mittlere (Aryloxy-O)-Co(II) Bindungslänge in der Literatur von 1,995 Å weit unterschritten wird. Ebenso ist die mittlere Co2-O20 Bindungslänge von 1,938 (10) Å zum Pivalato-Sauerstoffdonoratom vergleichbar mit der mittleren Bindungslänge (Alkylcarboxylat-O)-Co(III) in der Literatur von 1,904 Å (mittlere Alkylcarboxylat-Co(II) Bindungslänge ist 2,075 Å). Die mittlere Bindungslänge von sekundären Aminen zu Co(III)-Ionen beträgt in der Literatur 1,967 Å (mittlere Co(II)-N 2,161 Å) und ist damit der ermittelten mittleren Co2-N5 Bindungslänge von 1,976 (11) Å zum Piperidino-Stickstoffdonoratom sehr ähnlich.

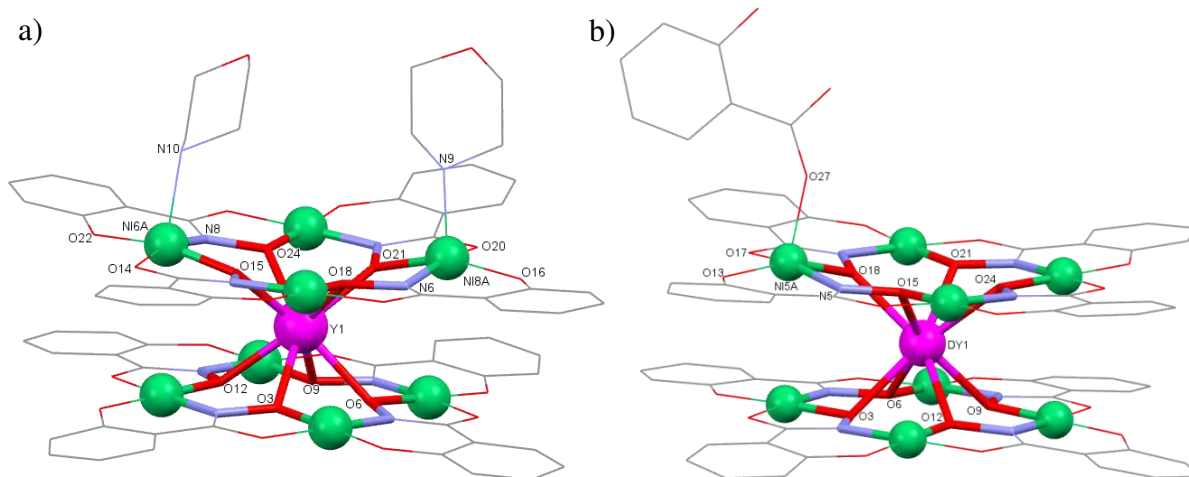


**Abb. 21:** Koordinationsumgebung ausgewählter Metallionen von **K1Ln** am Beispiel von **K1Pr** mit Nummerierung ausgewählter Atome; grau: C, blau: N, rot: O, dunkelblau: Co<sup>III</sup>, pink: Pr<sup>III</sup>

Bedingt durch die Verzerrung der Metallakrone und durch unterschiedliche Koordinationsmodi der  $\mu$ -Pivalato- $\kappa$ -O: $\kappa$ -O' Liganden und der  $\mu$ -oxo verbrückenden Salicylato Liganden wird eine achtfache unsymmetrische Koordinationsgeometrie der zentralen Lanthanoidionen erzielt, die am ehesten der  $D_{4d}$ -Symmetrie und damit einem quadratischen Antiprisma entspricht. Dieser Sachverhalt wird durch entsprechende Shape-Messungen gestützt, die für eine quadratisch antiprismatische Koordinationsumgebung die besten Shape-Werte von  $Sh(SAPR-8) = 3,219$  für **K1Gd** bis  $Sh(SAPR-8) = 3,501$  für **K1Pr** ergeben ( $Sh(SAPR-8) = 3,228$  (**K1Y**); 3,403 (**K1Sm**); 3,288 (**K1Tb**); 3,314 (**K1Dy**)). Aber auch die Symmetrie  $D_{2d}$ - und die  $C_{2v}$ -Symmetrie eines trigonalen Dodekaeders bzw. eines zweifach überkappten trigonalen Prismas weisen mit Shape-Werten von  $Sh(TDD-8) = 3,776$  (**K1Y**); 3,947 (**K1Pr**); 3,828 (**K1Sm**); 3,701 (**K1Gd**); 3,784 (**K1Tb**); 3,622 (**K1Dy**) und  $Sh(BTPR-8) = 3,634$  (**K1Y**); 3,964 (**K1Pr**); 3,944 (**K1Sm**); 3,711 (**K1Gd**); 3,786 (**K1Tb**); 3,885 (**K1Dy**) ähnliche Werte auf.

Diese verzerrte Koordinationsumgebung wird durch einen O19-Ln-O21 Winkel der Pivalat-Sauerstoffdonoratome von  $95,5^\circ$  (5) (**K1Dy**) bis  $101,9^\circ$  (4) (**K1Pr**) und durch einen O13-Ln-O16 Winkel der  $\mu$ -oxo Gruppen der Salicylato Liganden von  $167,2^\circ$  (2) (**K1Y**) bis  $172,8^\circ$  (4) (**K1Sm**) gebildet, die sich in einem spitzen O3-Ln-O9 Winkel von  $79,5^\circ$  (4) (**K1Pr**) bis  $83,6^\circ$  (2) (**K1Y**) und einem stumpfen O6-Ln-O12 Winkel von  $141,2^\circ$  (3) (**K1Pr**) bis  $144,9^\circ$  (4) (**K1Dy**) der Metallakrone widerspiegeln. Wie die Shape-Werte für das quadratische Antiprisma der Komplexe **K1Ln** verdeutlichen, nimmt der Grad der Verzerrung des Koordinationspolyeders vom Praseodym(III)- zum Gadolinium(III)-Komplex ab, um dann wieder zum Komplex **K1Dy** zuzunehmen. Der Yttrium(III)-Komplex nimmt eine Sonderstellung unter der Serie der Komplexe **K1Ln** ein: Die Bindungslängen und -winkel von **K1Y** ähneln am ehesten den strukturellen Parametern der Koordinationsverbindungen **K1Gd** und **K1Dy**.

Mit **Nipiv** als Übergangsmetallsalz und Morpholin (**morph**) bzw. Piperidin (**pip**) als Base konnten mit Hilfe der oben beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift zwei Serien von Metallakronen-Sandwichkomplexen erhalten werden, deren zentrale Lanthanoid(III)-Ionen von jeweils zwei vakanten  $[12-MC_{Ni(II)N(shi)-4}]$  Einheiten, die als Komplexligand fungieren, koordiniert werden (**Abb. 22**).



**Abb. 22:** Molekülstrukturen von **K2Ln** am Beispiel von **K2Y** (a) und von **K3Ln** am Beispiel von **K3Dy** (b) mit Nummerierung ausgewählter Atome; Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv  $-[M-O-N]-$  ist hervorgehoben; Wasserstoffatome und Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, grün: Ni<sup>II</sup>, pink: Ln<sup>III</sup>.

Die Koordinationsverbindungen der Serie  $[(Hmorph)_5Ln(III)[12-MC_{Ni(II)N(shi)-4}]_2(morph)_2(\mu-morph)$  (**K2Ln**) mit Ln(III) = Y(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Er(III), Yb(III) kristallisieren allesamt in der triklinen Raumgruppe P-1 (**Tab. 14** bis **Tab. 20** in Kapitel 7.6), wohingegen die Komplexe der Serie  $(Hpip)_6Ln(III)[12-MC_{Ni(II)N(shi)-4}]_2(Hsal)$  (**K3Ln**) mit Ln(III) = Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Er(III) in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n kristallisieren (**Tab. 21** bis **Tab. 25** in Kapitel 7.6).

Nach meinem bestem Wissen sind diese beiden Serien von Sandwichkomplexen die ersten auf Metallakronen basierenden Sandwichkomplexe mit Salicylhydroxamsäure als Hauptligand und, bis auf eine Reihe an Zn(II)-Doppeldeckerkomplexes mit  $[12-MC_{Zn(II)N(L)-4}]$  Einheiten<sup>[54,55,65]</sup> auf der Basis von H<sub>2</sub>picHA und H<sub>2</sub>quinHA, die ersten auf Metallakronen basierenden Sandwichkomplexe überhaupt.

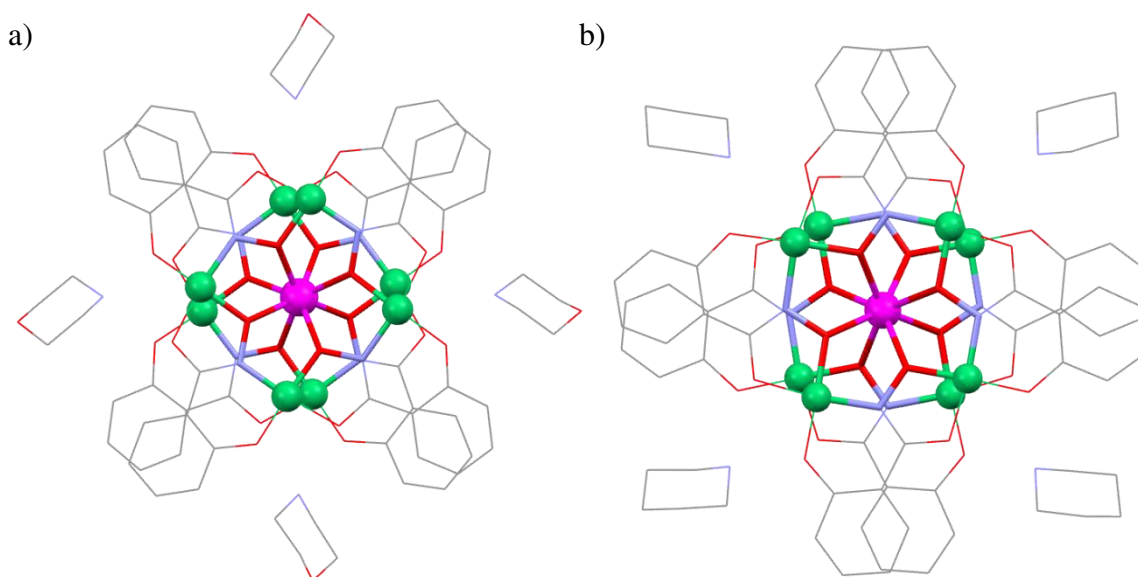
Die Ähnlichkeit beider Serien **K2Ln** und **K3Ln** in der Achtfachkoordination der Lanthanoidionen durch zwei vakante  $[12-MC_{Ni(II)N(shi)-4}]$  Metallakronen führt zu ähnlichen Shape-Werten für eine quadratisch antiprismatische Koordinationsumgebung von Sh(SAPR-8) = 2,002 für **K2Yb** bis Sh(SAPR-8) = 3,270 für **K2Sm** (Sh(SAPR-8) = 2,280 (**K2Y**); 2,535 (**K2Gd**); 2,622 (**K2Tb**); 2,476 (**K2Dy**); 2,265 (**K2Er**)) bzw Sh(SAPR-8) = 2,335 für **K3Er** bis Sh(SAPR-8) = 3,489 für **K3Sm** (Sh(SAPR-8) = 3,061 (**K3Gd**); 3,041 (**K3Tb**); 3,113 (**K3Dy**)). Der quadratisch antiprismatische Koordinationspolyeder der Ln(III)-Ionen beider Komplexserien ist durch eine Streckung entlang der ausgezeichneten Achse nicht ideal. Diese Streckung des Polyeders geht, wie anhand **Abb. 15** in Kapitel 1.4.3 beschrieben, einher mit einem Winkel  $\alpha < 54,74^\circ$ . Ein weiteres Indiz für die Abweichung der Koordinationspolyeder

der Ln(III)-Ionen vom idealen quadratischen Antiprisma sind die in **Tab. 1** aufgelisteten Verdrehungswinkel  $\phi$ , resultierend aus der Stellung der beiden Metallakroneneinheiten zueinander, und die Quotienten  $d_{Lnp1}/d_{Lnp2}$  aus den unterschiedlich langen Abständen zwischen dem Lanthanoidion und den jeweiligen beiden Metallakronen-Ebenen.

**Tab. 1:** Strukturelle Parameter des quadratisch antiprismatischen Koordinationspolyeders des zentralen Lanthanoid(III)-Ions nach **Abb. 15** der Komplexe **K2Ln** und **K3Ln**.

	$d_{pp} / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$\phi / ^\circ$	$d_{Lnp1}/d_{Lnp2}$
<b>K2Y</b>	2,91	50,86	43,60	0,867
<b>K2Sm</b>	3,10	49,10	43,43	0,874
<b>K2Gd</b>	2,96	50,40	43,57	0,863
<b>K2Tb</b>	2,99	50,24	43,61	0,865
<b>K2Dy</b>	2,96	50,50	43,65	0,863
<b>K2Er</b>	2,90	50,89	43,73	0,869
<b>K2Yb</b>	2,85	51,39	43,86	0,861
<b>K3Sm</b>	3,14	48,58	44,46	0,952
<b>K3Gd</b>	3,07	49,28	44,49	0,953
<b>K3Tb</b>	3,05	49,30	44,77	0,951
<b>K3Dy</b>	3,06	49,23	44,49	0,952
<b>K3Er</b>	2,93	50,55	44,47	0,948

Die Streckung ist zwar für die Koordinationsverbindungen **K3Ln** größer als für **K2Ln**, was sich in kleineren Winkeln für  $\alpha$  und einem größeren Wert für den Metallakronenebenenabstand  $d_{pp}$  für **K3Ln** äußert. Diese Streckung des Kristallfeldes des zentralen Gastions findet für **K3Ln** weitestgehend gleichmäßig entlang der ausgezeichneten Molekülachse statt, wie der Wert  $d_{Lnp1}/d_{Lnp2} \approx 0,95$  zeigt. Die Serie der Komplexe **K2Ln** hingegen weist mit  $d_{Lnp1}/d_{Lnp2} \approx 0,866$  bereits einen wesentlich größeren heteroleptischen Charakter auf. Die Verdrehung der beiden Metallakroneneinheiten zueinander weicht bei den Verbindungen **K2Ln** stärker vom idealen Winkel von  $\phi = 45^\circ$  ab als die Serie **K3Ln**.



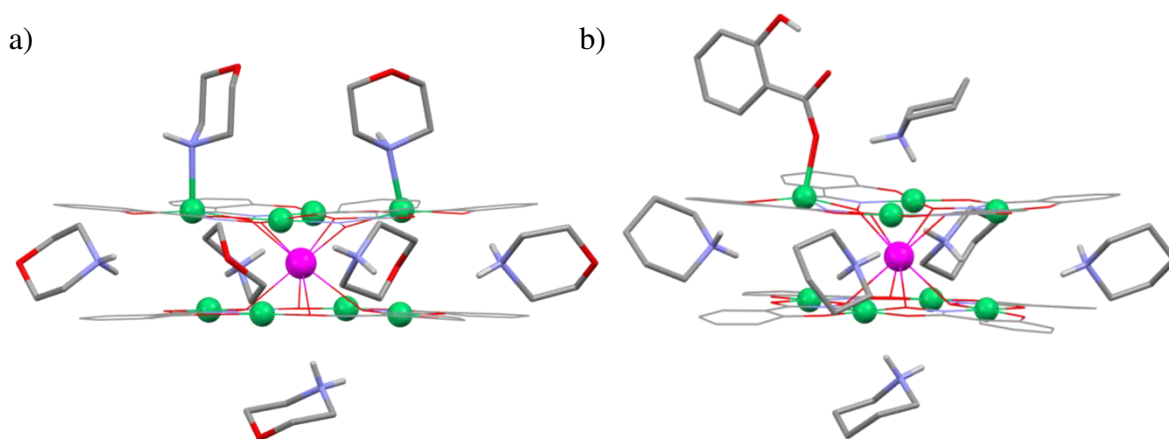
**Abb. 23:** a) Ansicht entlang der pseudo- $C_4$  Achse auf die Molekülstrukturen von **K2Ln** am Beispiel von **K2Y** mit den an den seitlichen Flächen befindlichen, die Metallakronen durch H-Brücken fixierenden Morpholinium-Kationen; b) Ansicht entlang der pseudo- $C_4$  Achse auf die Molekülstrukturen von **K3Ln** am Beispiel von **K3Dy** mit den an den seitlichen Flächen befindlichen, die Metallakronen durch H-Brücken fixierenden Piperidinium-Kationen; Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv  $-[M-O-N]-$  ist hervorgehoben; Wasserstoffatome und ein Teil der Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, grün:  $Ni^{II}$ , pink:  $Ln^{III}$ .

Der Umstand, dass der heteroleptische Charakter für **K2Ln** ausgeprägter ist, verdankt diese Serie der unsymmetrischen Verteilung seiner Morpholinium-Kationen um den Doppeldeckerkomplex herum. Wie in **Abb. 23** und **Abb. 24** zu sehen ist, befinden sich die Morpholinium-Kationen von **K2Ln** an fünf Seiten eines in **Abb. 25** schematisch dargestellten Quaders und die Piperidinium-Kationen von **K3Ln** an allen sechs Seiten eines gedachten Quaders. Die protonierten zyklischen Amine bilden dabei an den seitlichen Flächen jeweils eine Wasserstoffbrücke zu den peripheren Sauerstoffdonoratomen jeder Metallakroneneinheit aus und stabilisieren somit die Doppeldeckerstruktur.

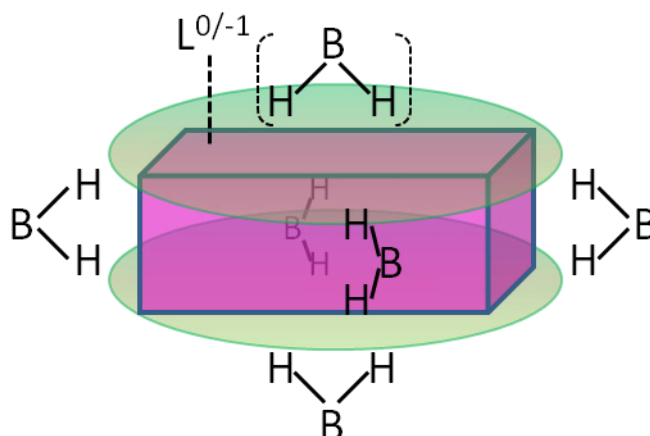
In beiden Serien der Komplexe **K2Ln** und **K3Ln** verfügt eine weitere protonierte Base über zwei Wasserstoffbrücken zu den Hydroxamat-Sauerstoffdonoratomen einer Metallakronenebene.

Im Fall von **K2Ln** wird die andere Metallakronenebene durch die Koordination von einem Morpholino-Liganden an ein quadratisch pyramidal koordiniertes Nickel(II)-Ion zu einem weiteren symmetrieerzeugten, äquivalenten Sandwichkomplex verbrückt, was zur in **Abb. 26** gezeigten Dimerstruktur führt. Jeweils ein weiterer Morpholino-Ligand pro Doppeldeckereinheit bildet die Spitze eines weiteren quadratisch pyramidalen Koordinationspolyeders um ein  $Ni(II)$ -Ion der gleichen Metallakronenebene.

Die Reihe der Komplexe **K3Ln** ist durch die Koordination eines einfach deprotonierten Salicylato-Liganden über die Carboxylatgruppe an ein Nickel(II)-Ion der anderen Metallakronenebene gekennzeichnet. Dies ermöglicht einem weiteren Piperidinium-Kation die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu diesem Co-Liganden und einem Hydroxamat-Sauerstoffdonoratom der Metallakroneneinheit. Somit führt die flexible Gestaltung der Koordinationssphäre der Ringmetallionen der Metallakroneneinheiten im Fall von **K2Ln** zu einer quasi-heteroleptischen Doppeldeckerstruktur, wohingegen **K3Ln** eher einer homoleptischen Sandwichstruktur ähnelt.



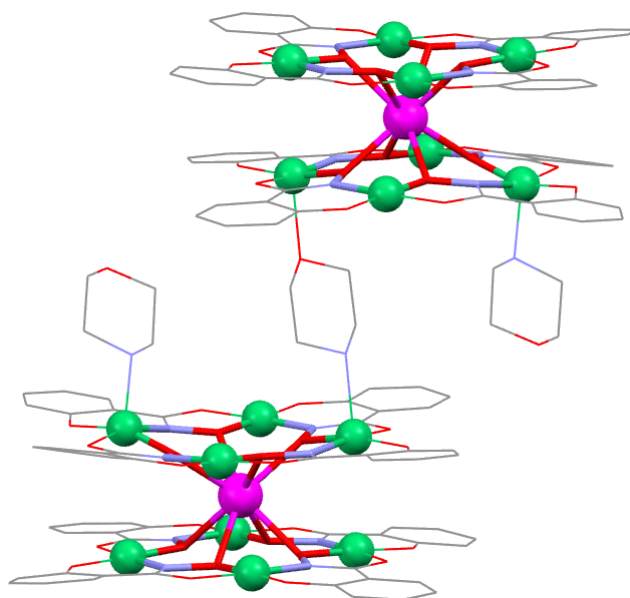
**Abb. 24:** a) Molekülstruktur von **K2Ln** am Beispiel von **K2Y** mit den zum Sandwichkomplex Wasserstoffbrücken ausbildenden, an den Flächen befindlichen Morpholinium-Kationen; b) Molekülstruktur von **K3Ln** am Beispiel von **K3Dy** mit den zum Sandwichkomplex Wasserstoffbrücken ausbildenden, an den Flächen befindlichen Piperidinium-Kationen; Die Gegenionen und Co-Liganden sind hervorgehoben; Ein Teil der Wasserstoffatome und Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, grün: Ni<sup>II</sup>, pink: Ln<sup>III</sup>.



**Abb. 25:** Schematische Darstellung der Sandwichkomplexe mit den zum jeweiligen Sandwichkomplex Wasserstoffbrücken ausbildenden, an den Flächen eines Quaders befindlichen Basen (BH<sub>2</sub>) und dem neutralen bzw. einfach negativ geladenen Co-Liganden (L<sup>0/-1</sup>); Die grünen Scheiben deuten die Metallakronenebenen an.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Koordinationsverbindungen der Serie **K2Ln** sind in **Tab. 36** bis **Tab. 42** und für die Komplexe der Serie **K3Ln** in **Tab. 43** bis **Tab. 47** (Kapitel 7.7.1) enthalten. Die Nummerierung ausgewählter Atome dieser Sandwichkomplexe sind in **Abb. 22** zu sehen.

Dieser heteroleptische Charakter der Komplexe **K2Ln** zeigt sich auch anhand der Bindungslängen zwischen dem zentralen Lanthanoid(III)-Ion und den Hydroxamat-Sauerstoffdonoratom der Metallakroneneinheiten. Die Bindungslänge des Lanthanoidions zu den Hydroxamat-Sauerstoffdonoratomen der Metallakroneneinheit, die durch einen  $\mu$ -Morpholino-Liganden zum symmetrieeerzeugten Doppeldecker verbrückt ist, beträgt im Durchschnitt über alle Komplexe dieser Serie gemittelt 2,29 (5) Å, wohingegen die Ln-O Bindungslänge zur anderen Metallakroneneinheit im Mittel 2,36 (6) Å beträgt. Für die Koordinationsverbindungen **K3Ln** ergibt sich aus den Kristallstrukturen die Bindungslänge 2,33 (6) Å zu den Hydroxamat-Sauerstoffdonoratom der Metallakroneneinheit, zu der der Co-Ligand bindet, und für die Ln-O Bindungslänge zur anderen Metallakroneneinheit im Mittel 2,35 (6) Å. Das Vorhandensein und die Art des Co-Liganden wirken sich also entscheidend auf die Symmetrie des Kristallfeldes des Lanthanoid(III)-Ions aus.



**Abb. 26:** Dimerstruktur von **K2Ln** am Beispiel von **K2Y**; Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv  $-\text{[M-O-N]}$ - ist hervorgehoben; Wasserstoffatome und Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, grün: Ni<sup>II</sup>, pink: Ln<sup>III</sup>.

Eine weitere Auswirkung der Co-Liganden auf die Struktur führt zu einer Verzerrung der Metallakroneneinheit durch die fünffach-Koordination der Nickel(II)-Ionen. Die Ni(II)-Ionen Ni6A und Ni8A von **K2Ln** treten durch die Änderung der Koordinationsumgebung von einer quadratisch planaren Koordination zu einer quadratischen Pyramide aus der Metallakronenebene heraus was quasi zu einer *cis-cis*-Konformation führt. Der mittlere Winkel zwischen der Metallakronenebene, die durch die Hydroxamat-Sauerstoffdonoratome definiert wird, und einer Ebene, die durch den aromatischen Ring der Kohlestoffatome C43 bis C48 gelegt wird, beträgt im Mittel  $13,63^\circ$  und die Beugung der Metallakroneneinheit ist mit  $15,01^\circ$  zu beziffern. Für **K3Ln** betragen die entsprechenden Winkel  $7,54^\circ$  zwischen der Metallakronenebene mit Salicylato-Ligand und dem aromatischen Ring der Kohlestoffatome C36 bis C41 und  $14,05^\circ$  für die Beugung der Metallakroneneinheit. Auch hier zeigt sich also eine insgesamt symmetrischere Verzerrung dieser Metallakroneneinheit bei **K3Ln** im Vergleich zu **K2Ln**.

Wie bereits in Kapitel 1.4.3 angesprochen, korreliert zudem der Abstand benachbarter Lanthanoid(III)-Ionen innerhalb der Kristallstruktur mit potentiellen intermolekularen Coulombwechselwirkungen und ist aus diesem Grund von Belang für die Interpretation von Ergebnissen aus magnetischen *ac*-Messungen. Dieser intermolekulare Ln-Ln Abstand ist mit  $11,45 \text{ \AA}$  für **K2Ln** geringer als für die Koordinationsverbindungen **K3Ln**, die einen gemittelten Ln-Ln Abstand von  $11,74 \text{ \AA}$  aufweisen. Obwohl der verbrückende  $\mu$ -morph Ligand als *Spacer* fungiert und einen mittleren intermolekularen Abstand zwischen den Metallakronenebenen von  $7,53 \text{ \AA}$  für **K2Ln** im Vergleich zu  $7,15 \text{ \AA}$  für **K3Ln** bewirkt, kommen sich die Ln(III)-Ionen in **K2Ln** näher.

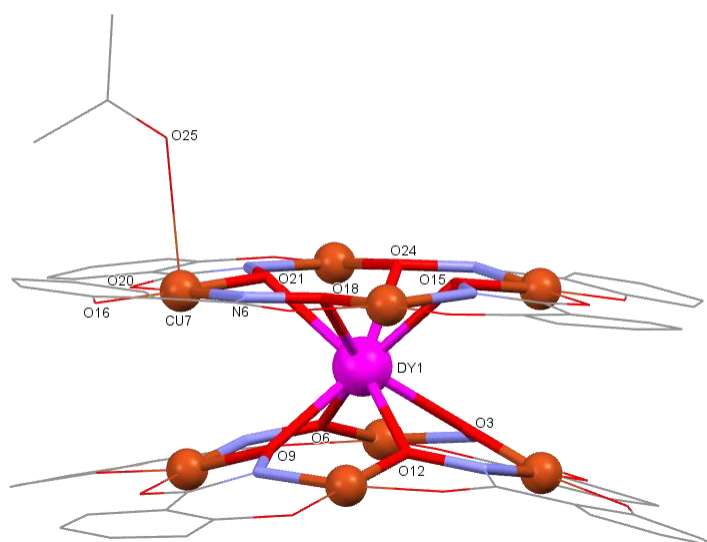
Zwei weitere Doppeldeckerstrukturen konnten mit **Dy<sub>2</sub>piv**, **Cu<sub>2</sub>piv** und Piperidin realisiert werden. Der Sandwichkomplex (Hpip)<sub>5</sub>Dy(III)[12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) (**K4**) konnte durch die am Anfang dieses Kapitels beschriebene allgemeine Synthesevorschrift in Aceton kristallisiert und röntgenkristallographisch nachgewiesen werden (**Abb. 27**). Es wurden weiterhin Ansätze mit **Tb<sub>2</sub>piv** und **Gd<sub>2</sub>piv** durchgeführt, die mikrokristalline Niederschläge ergaben, die jedoch nicht röntgenkristallographisch gemessen werden konnten. Wird die Synthese in DMF durchgeführt, kann die Koordinationsverbindung Hdma[(Hpip)<sub>4</sub>(dma)<sub>2</sub>Dy(III)[12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>][C[(Hpip)<sub>4</sub>Dy(III)[12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>]<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**K5**) kristallisiert werden.



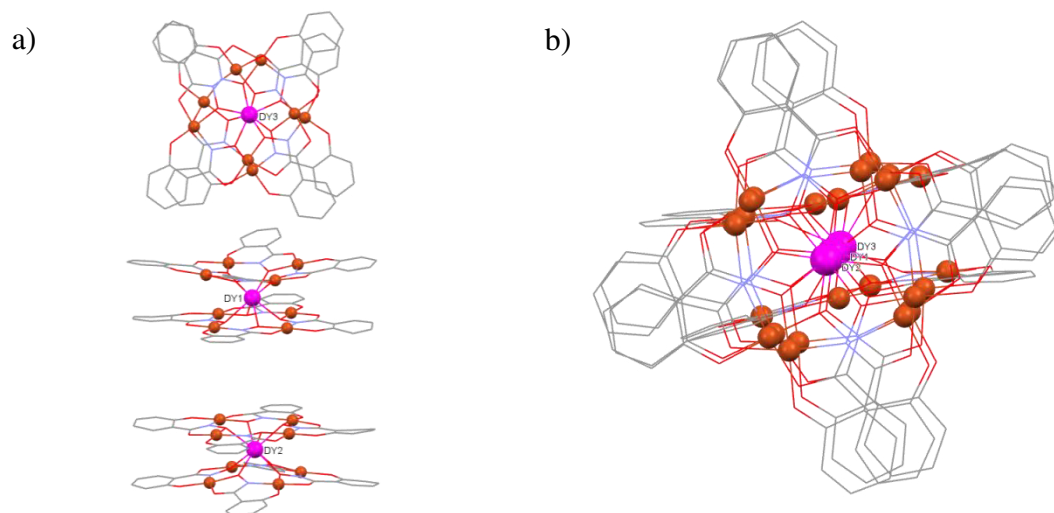
Der Komplex **K4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, wohingegen **K5** in der seltenen monoklinen Raumgruppe C2 als inversionssymmetrischer Zwilling gelöst wurde (**Tab. 26** und **Tab. 27** in Kapitel 7.6). Innerhalb der Datenbank des Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) werden lediglich 2353 Einträge von Kristallstrukturen, die Übergangsmetallionen und/oder Lanthanoidionen enthalten und eine C2-Raumgruppe besitzen, gelistet. Innerhalb der asymmetrischen Einheit von **K5** befinden sich drei halbe Doppeldeckerstrukturen, wobei innerhalb der Elementarzelle zweimal zwei einfach negative  $[(\text{Hpip})_4\text{Dy(III)}][12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2^-$  Einheiten die Ladung eines Dimethylammonium-Kations und eines einfach positiv geladenen  $[(\text{Hpip})_4(\text{dma})_2\text{Dy(III)}][12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_2]^+$  Komplexes ausgleichen (**Abb. 28**).

Auch in diesen Koordinationsverbindungen **K4** und **K5** sind die zentralen Dy(III)-Gastionen von zwei vakanten Metallakroneneinheiten achtfach koordiniert.

Die Hydroxamat-Sauerstoffdonoratome der  $[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]$  Einheiten bilden in allen Doppeldeckerstrukturen ein quadratisch antiprismatisches Kristallfeld um das Lanthanoidion. Die Shape-Werte für die einzelnen Dysprosium(III)-Ionen betragen  $\text{Sh}(\text{SAPR-8}) = 1,491$  für Komplex **K4** und  $\text{Sh}(\text{SAPR-8}) = 1,734$  (Dy1), 1,311 (Dy2), 1,958 (Dy3) für **K5**. Die Koordinationspolyeder der Dy(III)-Ionen weisen also eine nahezu ideale  $D_{4d}$ -Symmetrie auf und besitzen eine höhere Symmetrie als die Koordinationspolyeder der Lanthanoidionen in den beiden Serien der Komplexe **K2Ln** und **K3Ln**.



**Abb. 27:** Molekülstruktur von **K4** mit Nummerierung ausgewählter Atome; Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv  $[\text{M-O-N}]$ - ist hervorgehoben; Wasserstoffatome und Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, orange:  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , pink:  $\text{Dy}^{\text{III}}$ .



**Abb. 28:** Halbe Elementarzelle von **K5** orthogonal (a) und parallel (b) zur  $C_2$ -Achse; Wasserstoffatome und Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, orange:  $Cu^{II}$ , pink:  $Dy^{III}$ .

In **Tab. 2** sind strukturelle Parameter der quadratisch antiprismatischen Koordinationsumgebung der Dy(III)-Ionen der Komplexe **K4** und **K5** gelistet.

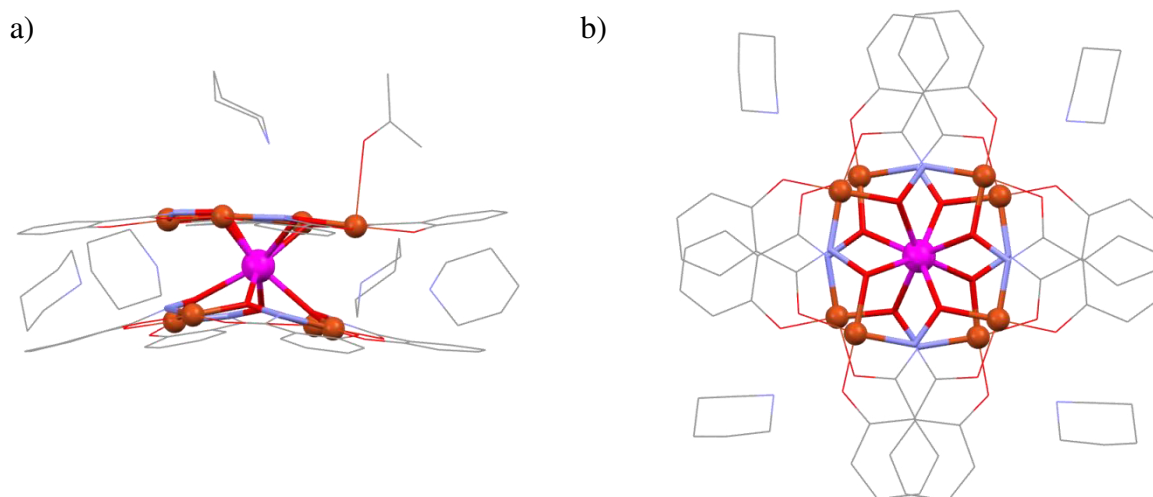
Obwohl der Sh(SAPR-8)-Wert von **K4** auf eine außerordentlich hohe Symmetrie hinweist, besitzt dieser Komplex den größten heteroleptischen Charakter aller in dieser Arbeit vorgestellten Doppeldeckerstrukturen. Der Quotient  $d_{Lnp1}/d_{Lnp2} = 0,846$  zeigt eine noch größere Abweichung der Lage des Dy(III)-Ions vom Mittelpunkt des Sandwichkomplexes als in Komplex **K2Dy** mit einem Wert von  $d_{Lnp1}/d_{Lnp2} = 0,863$ . Die nichts desto trotz nahezu ideale quadratisch antiprismatische Koordinationsumgebung des Dy(III)-Ions lässt sich anhand der wesentlich geringer ausgeprägten Streckung, gekennzeichnet durch einen Winkel  $\alpha \approx 54,74^\circ$  und den weit geringeren MC-MC Abstand von  $d_{pp} = 2,86 \text{ \AA}$  gegenüber  $d_{pp} = 2,96 \text{ \AA}$  (**K2Dy**) und  $d_{pp} = 3,06 \text{ \AA}$  (**K3Dy**), und einen fast idealen Verdrehungswinkel der Metallakroneneinheiten zueinander von  $\varphi \approx 45^\circ$  erklären.

Aus diesem Grund weisen auch die Dysprosium(III)-Ionen Dy1 und Dy3 einen höheren Sh(SAPR-8)-Wert auf als **K4**, obwohl im Fall von Dy1 das Dy(III)-Ion mit  $d_{Lnp1}/d_{Lnp2} = 0,955$  fast genau in der Mitte zwischen den Metallakronenebenen liegt und im Fall von Dy3 aufgrund der Symmetrieerzeugung der jeweils anderen Metallakroneneinheit durch die  $C_2$ -Achse, die genau durch Dy3 verläuft, exakt mittig positioniert ist. Dy2 verfügt sowohl über hohe Winkel  $\alpha = 52,88^\circ$  und  $\varphi = 43,92^\circ$  als auch über einen Quotienten  $d_{Lnp1}/d_{Lnp2} = 0,925$  nahe eins, sodass hier laut Sh(SAPR-8)-Wert die größte Übereinstimmung des Koordinationspolyeders mit einem quadratischen Antiprisma vorliegt

**Tab. 2:** Strukturelle Parameter des quadratisch antiprismatischen Koordinationspolyeders der zentralen Dysprosium(III)-Ionen nach **Abb. 15** der Komplexe **K4** und **K5**.

	$d_{pp} / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\phi / ^\circ$	$d_{Ln\text{p}1}/d_{Ln\text{p}2}$
<b>K4</b>	2,86	52,52	44,53	0,846
<b>K5 (Dy1)</b>	2,90	51,80	43,79	0,955
<b>K5 (Dy2)</b>	2,83	52,88	43,92	0,925
<b>K5 (Dy3)</b>	2,93	51,31	43,50	1,000

Der ausgeprägte heteroleptische Charakter von **K4** bzw. die hohe Symmetrie des Kristallfeldes der Dy(III)-Ionen in **K5** lässt sich auch bei diesen Sandwichstrukturen auf die unsymmetrische bzw. symmetrische Anordnung der Co-Liganden und protonierten zyklischen Amine zurückführen. Sowohl bei **K4**, als auch bei den Doppeldeckerstrukturen der Dysprosium(III)-Ionen Dy1 und Dy2 in **K5** bilden Piperidinium-Kationen an den seitlichen Flächen des in **Abb. 25** gezeigten Quaders Wasserstoffbrücken zu den beiden Metallakroneneinheiten aus (**Abb. 29** und **Abb. 30**), wie bereits bei **K2Ln** und **K3Ln** diskutiert. Die hohe Symmetrie der Koordinationsumgebung um Dy1 und Dy2 lässt sich darin begründen, dass kein weiterer Co-Ligand und/oder Piperidinium-Ion koordiniert bzw. Wasserstoffbrücken ausbildet. Im Gegensatz dazu koordiniert in **K4** ein Acetonmolekül über das Carbonylsauerstoffatom über die Jahn-Teller Achse an ein Kupfer(II)-Ringmetallion und wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu einem weiteren Piperidinium-Kation an der Fläche einer Metallakroneneinheit stabilisiert, indem das Piperidinium-Ion eine weitere Wasserstoffbrücke zu einem Hydroxamat-Sauerstoffdonoratom realisiert. Wie in den Komplexen **K2Ln** führt die einseitige Anbindung eines Gegenions durch Wasserstoffbrücken zu einem ausgeprägten heteroleptischen Charakters der Sandwichstruktur **K4**. Der Unterschied zu der Komplexen der Serie **K3Ln** liegt in der Ladung des koordinierenden Liganden, der im Fall von **K3Ln** aus Gründen des Ladungsausgleichs zu einer weiteren Anbindung eines Piperidinium-Kations an die letzte freie Fläche des Quaders führt, was einen homoleptischen Charakter fördert.



**Abb. 29:** Molekülstruktur von **K4**; **a)** seitliche Ansicht auf **K4**; **b)** Ansicht entlang der pseudo- $C_4$  Achse auf **K4**; Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv  $-[M-O-N]-$  ist hervorgehoben; Wasserstoffatome und ein Teil der Gegenionen werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, orange:  $Cu^{II}$ , pink:  $Dy^{III}$ .

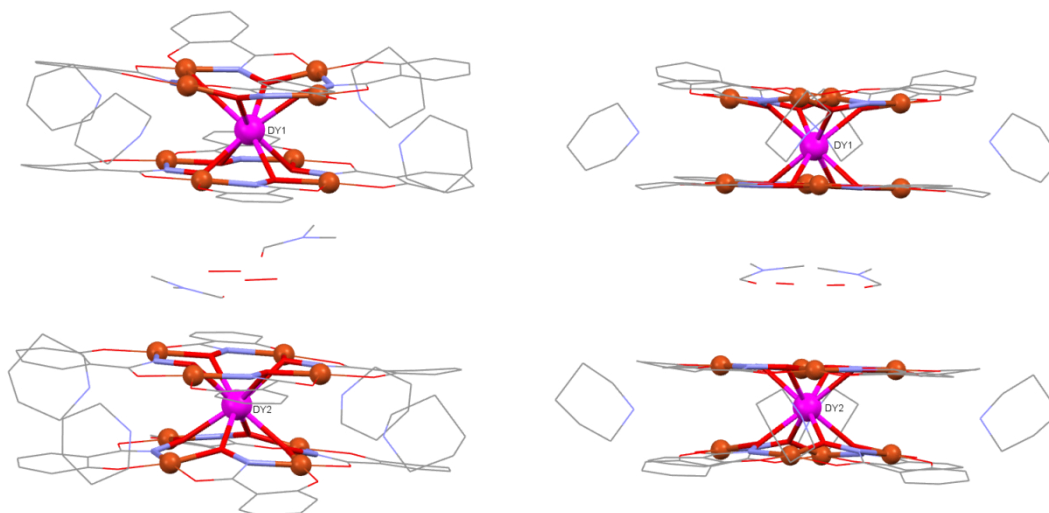
**Abb. 31** zeigt die Doppeldeckerstruktur von  $Dy_3$  in **K5**, die an jeder Fläche eines Quaders über ein über Wasserstoffbrücken zum Sandwichkomplex verknüpftes Gegenion verfügt. Hierbei sind zwei seitliche Flächen durch jeweils ein Piperidinium-Kation und die anderen beiden seitlichen Flächen jeweils durch ein Dimethylammonium-Kation besetzt. An den Flächen der Metallakronen bilden jeweils ein Piperidinium-Ion Wasserstoffbrücken zu einem Aqua-Liganden, der an ein  $Cu(II)$ -Ringmetallion koordiniert, und zu einem Hydroxamat-Sauerstoffdonoratom einer jeden Metallakroneneinheit. Jeweils ein DMF-Ligand besetzt über das Carbonylsauerstoffatom eine Position der Jahn-Teller-Achse des zum Aqua-Liganden trans-ständigen Kupfer(II)-Ions beider  $[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]$  Einheiten.

Das Kristallfeld der  $Dy(III)$ -Ionen in **K5** wird somit durch die Lage auf einer zweizähligen Achse bestimmt, das zu einem hochsymmetrischen Aufbau der Doppeldeckerstrukturen und damit zu einer homoleptischen Sandwichstruktur führt.

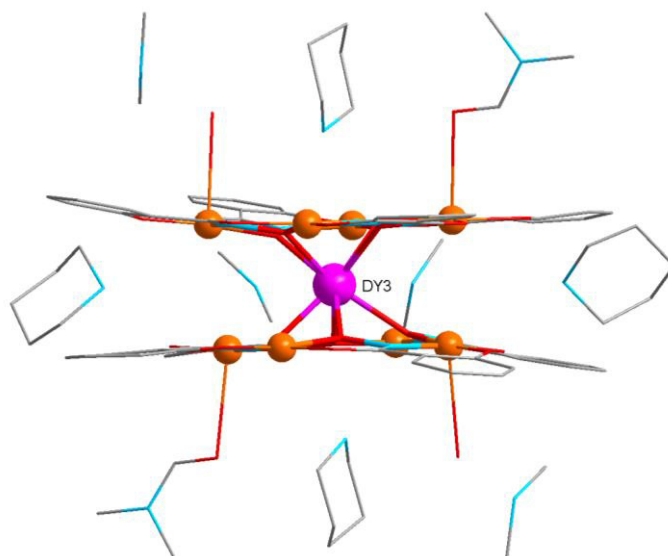
Die Bindungslängen zwischen den  $Dy(III)$ -Gastionen und den Hydroxamat-Sauerstoffdonoratomen der vakanten Metallakronen in **K4** und **K5** geben Aufschluss über das Ausmaß des heteroleptischen Charakters dieser Sandwichkomplexe.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Komplexe **K4** und **K5** sind in **Tab. 48** bis **Tab. 49** (Kapitel 7.7.1) enthalten. Die Nummerierung ausgewählter Atome von **K4** ist in **Abb. 27** zu sehen. Während die Abweichungen von maximal  $0,2 \text{ \AA}$  vom über alle Ln-O Bindungslängen gemittelten Abstand von  $2,34(19) \text{ \AA}$  in **K5** nicht sonderlich groß und im Bereich der Standardabweichung ist, ist in **K4** die mittlere Bindungslänge vom  $Dy(III)$ -Ion zu

den Hydroxamat-Sauerstoffatomen der Metallakroneneinheit, an dessen Fläche das fünfte Piperidinium-Kation über Wasserstoffbrücken bindet, mit 2,39 (9) Å um 0,9 Å länger als zu der Metallakroneneinheit ohne ein bindendes Gegenion.



**Abb. 30:** Darstellung der  $[(\text{Hpip})_4\text{Dy}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{shi})\text{-4}]_2]^-$  Einheiten in **K5** in zwei verschiedenen Ansichten orthogonal zur  $C_2$ -Achse; Das zentrale Metallakronen-Strukturmotiv - [M-O-N]- ist hervorgehoben; Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, orange:  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , pink:  $\text{Dy}^{\text{III}}$ .



**Abb. 31:** Darstellung der  $[(\text{Hpip})_4(\text{dma})_2\text{Dy}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{shi})\text{-4}]_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMF})_2]^+$  Einheit in **K5** parallel zur  $C_2$ -Achse; Wasserstoffatome werden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt; grau: C, blau: N, rot: O, orange:  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , pink:  $\text{Dy}^{\text{III}}$ .

Wie im Fall der heteroleptischen  $[\text{TbPcPc}']$  Sandwichkomplexe von Ganivet et al.,<sup>[12]</sup> wird die Bindungslänge vom Lanthanoidion zum Donoratom zum unsubstituierten Liganden gestreckt im Vergleich zu analogen homoleptischen Strukturen<sup>[19–21]</sup>. In Bezug auf die

Doppeldeckerstrukturen mit vakanten Metallakronen als Komplexliganden bedeutet dies, dass in beiden Sandwichstrukturen **K2Ln** und **K4** mit ausgeprägt heteroleptischem Charakter hervorgerufen durch eine unsymmetrische Anordnung der Gegenionen um den Komplex, die Ln-O Bindungslängen zur Metallakroneneinheit mit assoziiertem Gegenion länger sind und im Gegenzug der Ln-O Abstand zur Metallakroneneinheit ohne assoziiertem Gegenion verkürzt wird im Vergleich zu den Ln-O Bindungslängen von **K3Ln** und **K5**.

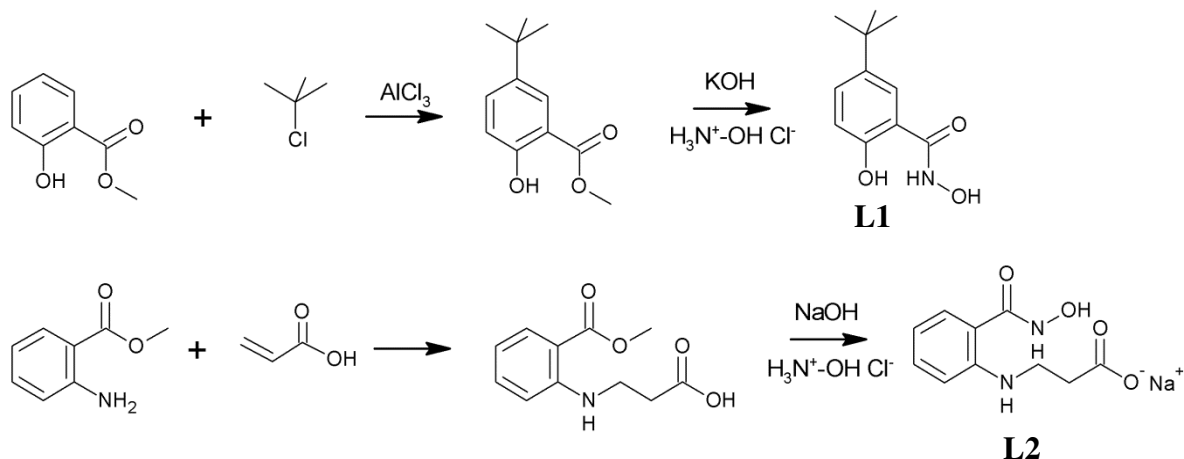
Wie in **Abb. 29** zu sehen ist, weisen die  $[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]$  Einheiten von **K4** unterschiedliche Konformationen auf. Während die Koordination des Aceton-Liganden eine *cis-trans* Konformation der Metallakrone zur Folge hat, ist bei der anderen Metallakrone eine *cis-cis* Konformation mit einer Beugung von  $23,3^\circ$  zu beobachten. Die Metallakrone mit assoziiertem Aceton und Piperidinium-Ion verfügt über eine maximale Beugung von  $29,9^\circ$ . Die Doppeldeckerstrukturen von Dy1 und Dy2 in **K5** zeigen, wie in **Abb. 30** zu sehen ist, im Fall der zueinander zugewandten Metallakroneneinheiten eine annähernd planare Struktur. Die einander abgewandten Metallakroneneinheiten dieser Sandwichstrukturen hingegen verfügen über eine Beugung von  $31,6^\circ$  für die Doppeldeckerstruktur von Dy1 bzw.  $26,6^\circ$  für den anionischen Komplex von Dy2. Der kationische Sandwichkomplex von Dy3 weist symmetriebedingt bei beiden Metallakroneneinheiten eine Beugung von  $16,34^\circ$  auf.

Der kürzeste intermolekulare Ln-Ln Abstand beläuft sich im Fall von **K4** auf nur  $9,11 \text{ \AA}$ , was eine Abstandsverkürzung von über  $2 \text{ \AA}$  in Bezug auf **K2Ln** und **K3Ln** bedeutet. Der Abstand der Lanthanoidionen Dy1 und Dy2 ist mit  $9,73 \text{ \AA}$  ähnlich kurz, was sich auch in einem intermolekularen MC-MC Abstand von  $6,84 \text{ \AA}$  widerspiegelt (siehe **Abb. 30**). Der Lanthanoidionenabstand zwischen Dy1 und Dy3 bzw. Dy2 und Dy3 beläuft sich auf jeweils  $11,76 \text{ \AA}$  und ist damit vergleichbar mit dem intermolekularen Ln-Ln Abstand von **K3Ln** (siehe **Abb. 28**).

Im Laufe dieser Arbeit wurden auch Versuche unternommen mit Hilfe der Liganden tert-Butylsalicylhydroxamsäure (**L1**) und N-Carboxyethylantranilhydroxamsäure (**L2**) direkt oder indirekt Einfluss auf das Kristallfeld der zentralen Lanthanoid(III)-Ionen zu nehmen.

Die Synthese des Liganden **L1** wurde ausgehend von Salicylsäuremethylester mit tert-Butylchlorid in einer Friedel-Crafts-Alkylierung zu 5-tert-Butylsalicylsäuremethylester (**L1a**)<sup>[95]</sup> und anschließender Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid im basischen Milieu nach G. Zvilichovsky<sup>[96]</sup> zum gewünschten Liganden **L1** durchgeführt. Die Ausbeuten der Produkte beider Synthesestufen beliefen sich auf 47% bzw. 49%.

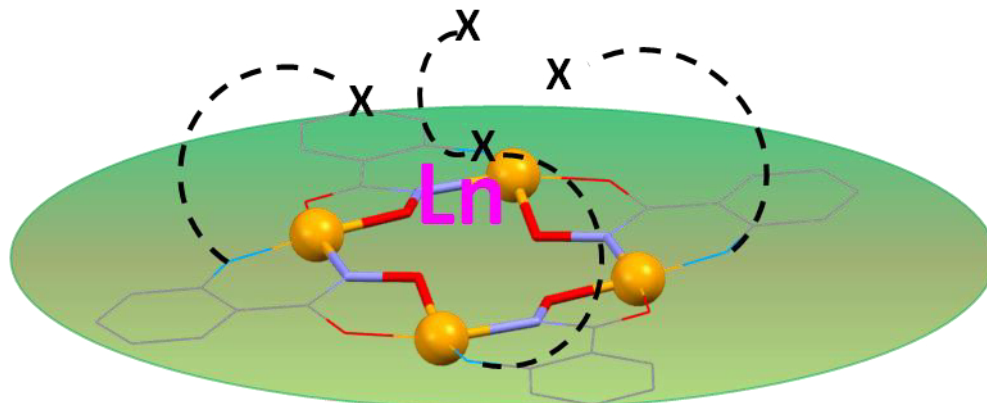
Die Hydroaminierung von Acrylsäure durch Anthranilsäuremethylester findet über eine nukleophile Addition an die elektronenarme Doppelbindung der Acrylsäure statt, um anschließend das Zwischenprodukt N-Carboxyethylanthranilsäuremethylester (**L2a**)<sup>[97]</sup> mit Hydroxylaminhydrochlorid nach H. Böshagen<sup>[98]</sup> zu Natrium-(3-(2-(Hydroxycarbamoyl)-phenylamino)propionat) (**L2**) umzusetzen. Die Ausbeute des Produktes der ersten Stufe belief sich auf 69% und die der zweiten Stufe auf 47%.



**Abb. 32:** Syntheserouten zur Herstellung der organischen Verbindungen tert-Butylsalicylhydroxamsäure (**L1**) (oben) und N-Carboxyethylanthranilhydroxamsäure (**L2**) (unten).

Der Ligand **L1** wurde bereits von Elvira Bergen in ihrer Bachelorarbeit<sup>[83]</sup> erfolgreich synthetisiert und eingesetzt. Durch die Modifikationen am Metallakronen-Rückgrat von Doppeldeckerkomplexen der Form  $[\text{Ln}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(\text{L1})\text{-4}]_2]^{5-}$  konnten, wie in Kapitel 1.4.2 diskutiert, Veränderungen am Kristallfeld des zentralen Lanthanoid(III)-Ions festgestellt werden. In dieser Arbeit sollte der Ligand auf die Komplexe der Serie **K1Ln** angewandt werden und die Salicylhydroxamsäure substituieren. Dies sollte eine Änderung der Konformation des Metallakronengerüsts nach sich ziehen und so indirekt Einfluss auf das Ligandenfeld des Ln(III)-Gastions nehmen. Weiterhin wurden mit Ligand **L1** und  $[\text{Zn}(\text{piv})_2]_n$  (**Znpiv**) Versuche unternommen analoge Doppeldeckerstrukturen zu **K2Ln** und **K3Ln** auszubilden. Die tert-Butyl-Gruppen sollten hierbei die Bildung **K6** und **K7** ähnlicher Strukturen unterdrücken und die Bildung einer Doppeldeckerstruktur fördern und bevorzugen. Außerdem wurden Ansätze mit  $[\text{Ni}(\text{piv})_2]_n$  (**Nipiv**) und Gemischen aus  $\text{H}_3\text{shi}/\text{L1}$  (1:1) unter Verwendung von Morpholin und Piperidin als Basen und ggf. Salicylsäure als Co-Ligand durchgeführt. Damit sollte der Effekt einer Verdünnung der Anzahl der tert-Butyl-Gruppen, und damit der Effekt einer Verringerung des sterischen Anspruchs auf das Kristallfeld des Ln(III)-Ions im Vergleich zu den von Elvira Bergen erhaltenen  $[\text{Ln}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(\text{L1})\text{-4}]_2]$  Sandwichstrukturen untersucht

werden. Es konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Molekülstrukturen, die den Liganden **L1** enthalten, röntgenkristallographisch nachgewiesen werden.

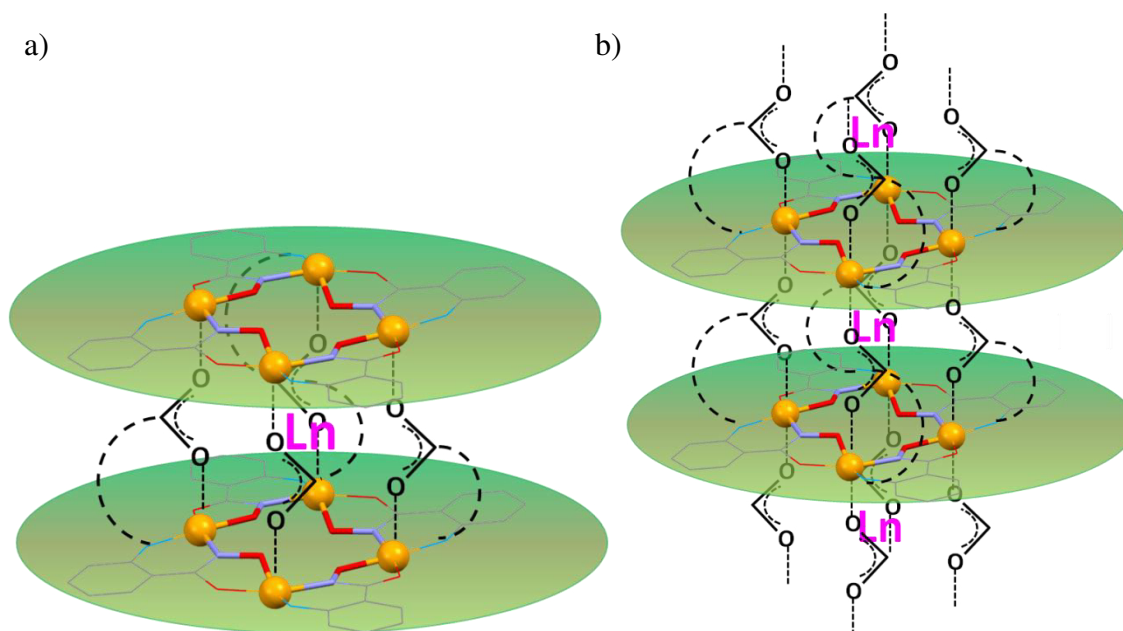


**Abb. 33:** Schematische Darstellung eines  $\text{Ln(III)[12-MC}_{M(\text{Ox})N(\text{L})-4}]$  Komplexes, dessen Anthranilhydroxamsäurederivat über eine zusätzliche funktionelle Gruppe mit dem Donoratom X an der Amin-Gruppe verfügt; grau: C, blau: N, rot: O, orange:  $\text{M}^{\text{Ox}}$ , pink:  $\text{Ln}^{\text{III}}$ .

Der von Peter Happ und Olga Schäfer erstmals in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte Ligand **L2** kann zur Synthese von auf Metallakronen basierenden Doppeldeckerstrukturen, die Lanthanoid(III)-Ionen enthalten, genutzt werden. Außerdem ist es denkbar, dass ein solches Anthranilhydroxamsäurederivat, das über eine zusätzliche funktionelle Gruppe mit mindestens einem Donoratom an der Amin-Gruppe verfügt, Einfluss auf das Kristallfeld der zentralen Lanthanoidionen nehmen kann, wie es in **Abb. 33** zu sehen ist. Das Donoratom könnte wie die Phenoxy-Gruppe des Salicylato-Liganden in **K1Ln** verbrückend zwischen dem Ringmetallion und dem Lanthanoidion wirken. Aus diesem Grund wurden Versuche unternommen  $\text{H}_3\text{shi}$  in **K1Ln** durch den Liganden **L2** zu substituieren.

Weiterhin wurden Ansätze mit **Nipiv** oder  $[\text{Co}(\text{piv})_2]_n$  (**Copiv**) und **L2** durchgeführt, um **L2Ln** und **L3Ln** analoge Doppeldeckerstrukturen zu synthetisieren. Vor allem für dreiwertige Ringmetallionen wie  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Mn(III)}$  und  $\text{Fe(III)}$  ist ein solches Ligandensystem, das die Ladung ausgleichen und die bevorzugte oktaedrische Koordinationsumgebung innerhalb eines Sandwichkomplexes einhalten kann, von großem Interesse. Eine schematische Darstellung zweier solcher Komplexe, die in der Verbrückung der Metallakroneneinheiten den bereits vorgestellten  $\text{Zn(II)}$ -Doppeldeckerstrukturen von Pecoraro et al. ähneln,<sup>[54,55,65]</sup> ist in **Abb. 34** zu sehen. In dieser Arbeit wurde der **L2** als alleiniger Hauptligand eingesetzt, was womöglich zu einer Multideckerstruktur, wie sie in **Abb. 34** abgebildet ist, führt. Es ist aber auch eine 1:1-Mischung mit  $\text{H}_3\text{shi}$  denkbar, was die Synthese einer Doppeldeckerstruktur, wie in **Abb. 34**, ermöglicht. Es konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit keine Molekülstrukturen, die den Liganden **L2** enthalten, röntgenkristallographisch nachgewiesen werden.





**Abb. 34:** Schematische Darstellung eines  $[\text{Ln}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{M}(\text{Ox})\text{N}(\text{L1}/\text{shi})\text{-4}]_2]$  Sandwichkomplexes (**a**) und einer  $[\text{Ln}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{M}(\text{Ox})\text{N}(\text{L1})\text{-4}]]_n$  Multideckerstruktur (**b**); grau: C, blau: N, rot: O, orange:  $\text{M}^{\text{ox}}$ , pink:  $\text{Ln}^{\text{III}}$ .

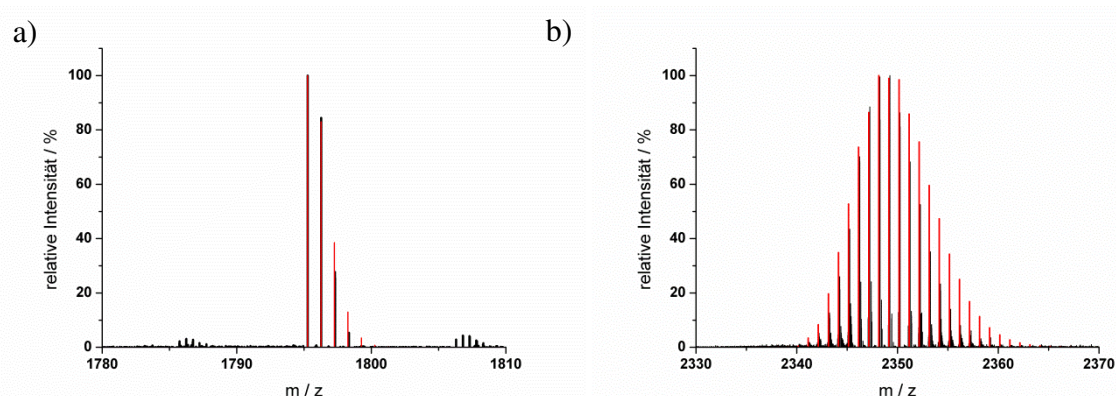
Mit Hilfe des Ansatzes, dass Metallakronen mit  $\text{H}_3\text{shi}$  als strukturgebendem Hauptliganden wiederum als makrozyklischer Komplexlignand für Lanthanoid(III)-Ionen fungieren können, um Doppeldeckerstrukturen auszubilden, konnten mit vakanten  $[12\text{-MC}_{\text{M}(\text{II})\text{N}(\text{shi})\text{-4}]$  Einheiten ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$ ) Sandwichkomplexe mit zentralen  $\text{Ln}(\text{III})$ -Ionen gebildet werden, deren strukturelle Vielfalt durch die Flexibilität der Koordinationssphäre der Ringmetallionen profitiert.

## 2.2 ESI-MS

*Electrospray Ionization Mass Spectrometry* (ESI-MS) gilt als schnelle, sensitive und schonende Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten im Speziellen zur Analytik von Komplexverbindungen.<sup>[99]</sup>

Koordinationsverbindungen, bestehend aus Metallionen, die durch makrozyklische Ligandsysteme komplexiert sind, sind schon lange als stabile Verbindungen mit hohen Komplexbildungskonstanten bekannt. Der hierfür verantwortliche Makrozyklische Effekt beruht auf der strukturellen Präorganisation des Liganden, sodass die Donoratome schon zur Komplexbildung präorientiert sind. Aber auch die Desolvatation der Donoratome innerhalb der beengten Kavität des Makrozyklusses, repulsive Dipol-Dipol Kräfte zwischen den Donoratomen und der induktive Effekte der Liganden, die zu einer kovalenteren Metallbindung führen tragen zur Stabilität von solchen Koordinationsverbindungen und damit zum

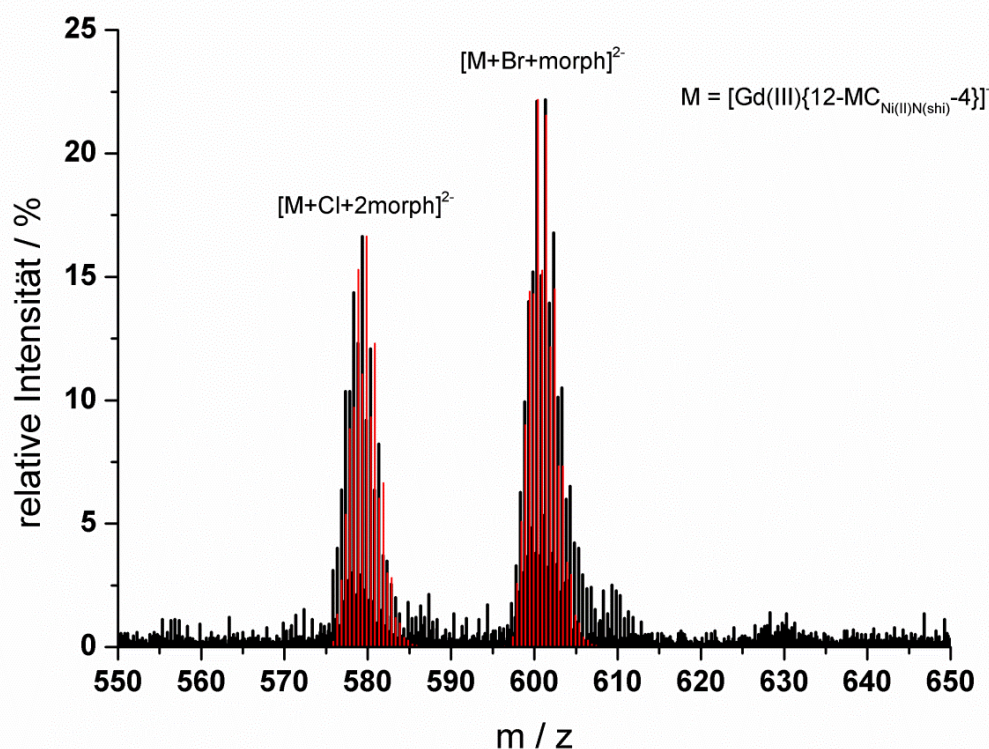
Makrozyklischen Effekt bei.<sup>[100]</sup> So ist es nicht verwunderlich, dass Sandwichkomplexe im gleichen Maße von der stabilisierenden Wirkung solcher makrozyklischen Liganden profitieren. Die LnPc<sub>2</sub> Doppeldeckerkomplexe zeichnen sich durch eine hohe thermische und chemische Stabilität aus und zersetzen sich unter Vakuum selten unter 500°C und sind meistens gegenüber starken Säuren und Basen inert. Die Stabilität in der Gasphase ist ebenso gewährleistet.<sup>[101]</sup> Auch Metallakronen zeichnen sich durch eine hohe strukturelle Integrität in Lösung und in der Gasphase aus, was durch ESI-MS, FAB-MS, <sup>1</sup>H-NMR und UV-Vis Messungen bestätigt wurde.<sup>[50,54,68,102]</sup>



**Abb. 35:** Ausschnitt aus dem ESI-MS Spektrum (ES+) von **K1Pr** (a) und **K3Dy** (b); Die roten Balken repräsentieren die Simulation der Isotopenverteilung von  $[M - \text{Hpip} + 2 \text{H}]^+$  für **K1Pr** und  $[M - \text{Hsal}]^+$  für **K3Dy**.

Die Serien der Komplexe **K1Ln**, **K2Ln** und **K3Ln** wurden anhand der Koordinationsverbindungen **K1Pr**, **K2Gd** und **K3Dy** via ESI-MS charakterisiert und mit den ESI-MS Spektren von **K4** und **K5** verglichen.

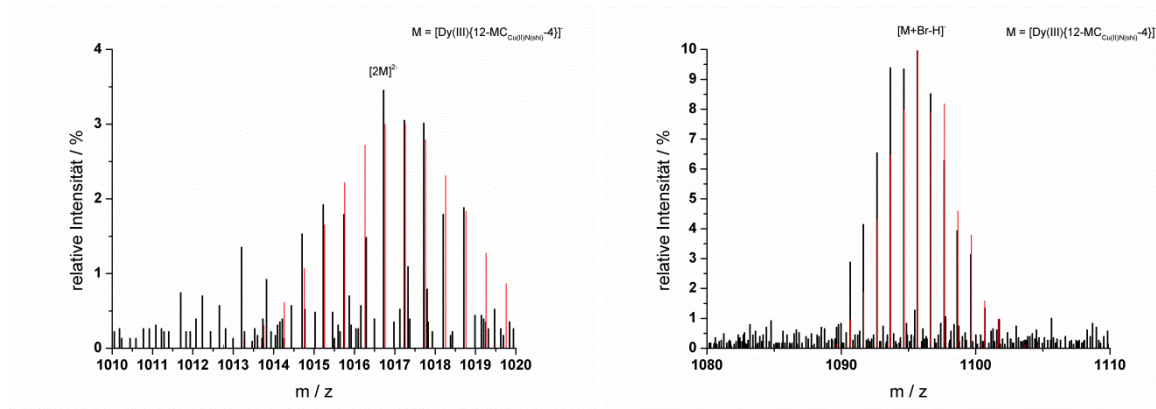
**Abb. 35** zeigt jeweils einen Ausschnitt aus dem ESI-MS Spektrum, aufgenommen im positiven Ionenmodus (ES+), von **K1Pr** (links) und **K3Dy** (rechts). Die Isotopenverteilung der gemessenen Peaks ab einem m/z Verhältnis von 1795,27 im Spektrum von **K1Pr** konnte mit dem Ion  $[[(\text{Hpip})_2\text{Pr}(\text{III})(\text{piv})_2(\text{Hsal})_2[12\text{-MC}_{\text{Co}(\text{III})\text{N}(\text{shi})\text{-4]}(\text{pip})_2]^- + 2 \text{H}]^+$  simuliert werden. Diese Simulation der Isotopenverteilung wird in **Abb. 35** durch rote Balken repräsentiert. Das ESI-MS Spektrum von **K3Dy** mit einem lokalen Maximum der relativen Intensität bei m/z = 2348,14 konnte mit der simulierten Isotopenverteilung eines einfach geladenen  $[(\text{Hpip})_6\text{Dy}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(\text{shi})\text{-4]}_2]^+$  Sandwichkomplexes in Einklang gebracht werden. Beide Komplexe **K1Pr** und **K3Dy** liegen also als vollständig erhaltene Koordinationsverbindungen in Lösung und unter den Bedingungen einer ESI-MS Messung vor. Es ist davon auszugehen, dass dieser Umstand auch für alle anderen Verbindungen der Serien **K1Ln** und **K3Ln** gilt.



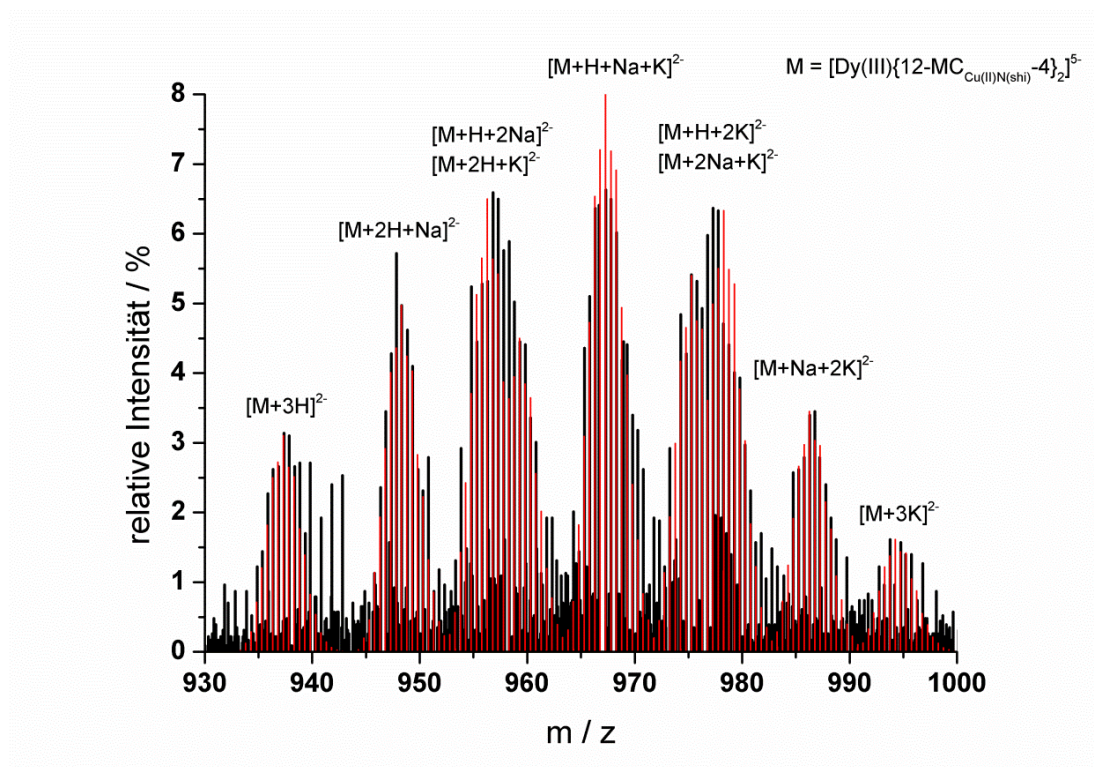
**Abb. 36:** Ausschnitt aus dem ESI-MS Spektrum (ES-) von **K2Gd**; Die roten Balken repräsentieren die Simulation der Isotopenverteilung von  $[M - 2 \text{Hmorph} + \text{Cl}]^{2-}$  und  $[M - \text{Hmorph} + \text{Br}]^{2-}$  mit  $M = [\text{Gd(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(shi)-4}}]]^-$ .

Die ESI-MS Spektren von **K2Gd**, **K4** und **K5** wurden im negativen Ionenmodus (ES-) aufgenommen. Diese Spektren sind komplexer, als die bisher besprochenen ESI-MS Spektren von **K1Pr** und **K3Dy** und weisen sowohl Signale von vollständigen Doppeldeckerverbindungen mit  $M = [\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{ÜM(II)N(shi)-4}}]_2]^{5-}$ , als auch von Fragmenten mit nur einer Metallakrone der Form  $M = [\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{ÜM(II)N(shi)-4}}]]^-$  auf. Im ESI-MS Spektrum von **K2Gd** sind bei  $m/z = 579,86$  und  $m/z = 600,42$  die Fragmente  $[\text{Gd(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(shi)-4}}](\text{morph})_2\text{Cl}]^{2-}$  und  $[\text{Gd(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(shi)-4}}](\text{morph})\text{Br}]^{2-}$  zu erkennen (**Abb. 36**). In den ESI-MS Spektren von **K4** und **K5** können die einfach negativ geladenen Ionen  $[M - \text{H} + \text{Br}]^-$  ( $M = [\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N(shi)-4}}]]^-$ ) bei  $m/z = 1095,67$  detektiert werden (**Abb. 37** und **Abb. 39**).





**Abb. 37:** Ausschnitt aus dem ESI-MS Spektrum (ES-) von **K4**; Die roten Balken repräsentieren die Simulation der Isotopenverteilung von  $[2M]^{2-}$  und  $[M - H + Br]^-$  mit  $M = [Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]^-$ .

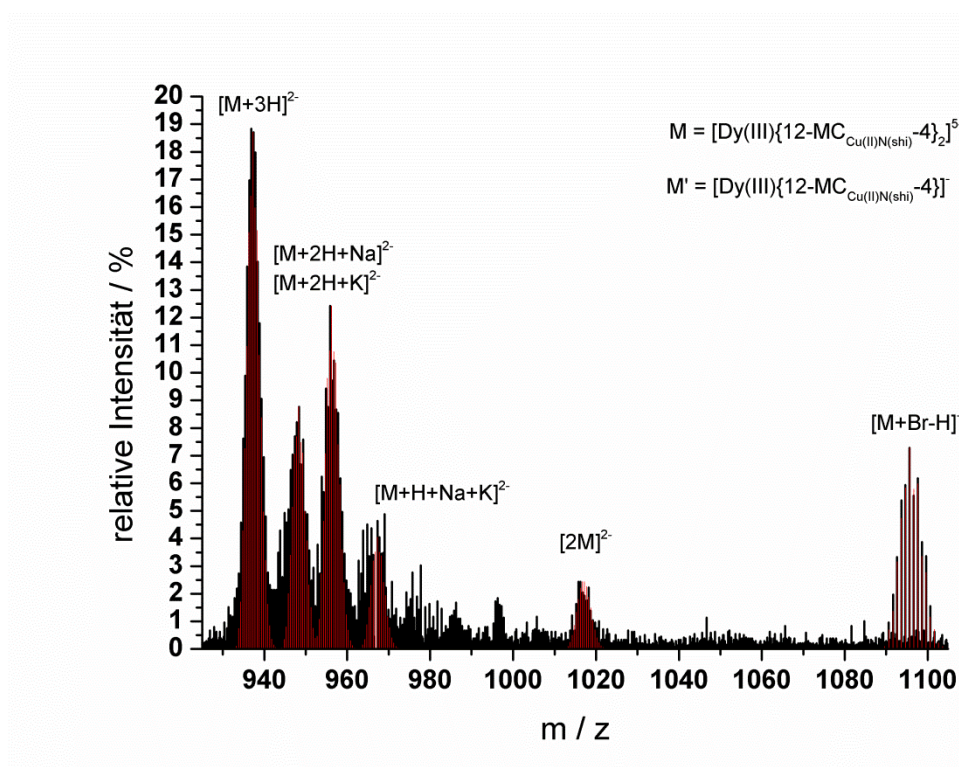


**Abb. 38:** Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum (ES-) von **K4**; Die roten Balken repräsentieren die Simulation der Isotopenverteilung der abgebildeten Ionen mit  $M = [Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]_2^{5-}$ .

Die Simulation der Isotopenverteilung der Peaks bei  $m/z = 1016,76$  weist auch auf das Vorhandensein von Addukten zweier  $[Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]^-$  Einheiten über zweifach geladene  $[2M]^{2-}$  Fragmenten bei **K4** und **K5** hin.

Aber vor allem können Belege für den Erhalt der Sandwichstruktur in den ESI-MS Spektren der Komplexe **K2Gd**, **K4** und **K5** gefunden werden. Im Bereich zwischen  $m/z = 930-1000$  können Addukte mit  $H^+$ ,  $Na^+$  und  $K^+$  der Isotopenverteilung des kompletten

Sandwichkomplexes  $[\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2]^{5-}$  beobachtet werden, wie in **Abb. 38** und **Abb. 39** zu sehen ist. Dieser Bereich ist im ESI-MS Spektrum von **K2Gd** leider nicht sonderlich gut aufgelöst, da offensichtlich eine weitreichende Adduktbildung zur Überlagerung vieler Isotopenverteilungen zwischen  $m/z = 900\text{-}1200$  führt. Trotzdem können auch für **K2Gd** einige Addukte mit dem kompletten Sandwichkomplexes  $[\text{Gd(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2]^{5-}$  identifiziert werden, wie sie in **Abb. 186** in Kapitel 7.3 abgebildet sind.

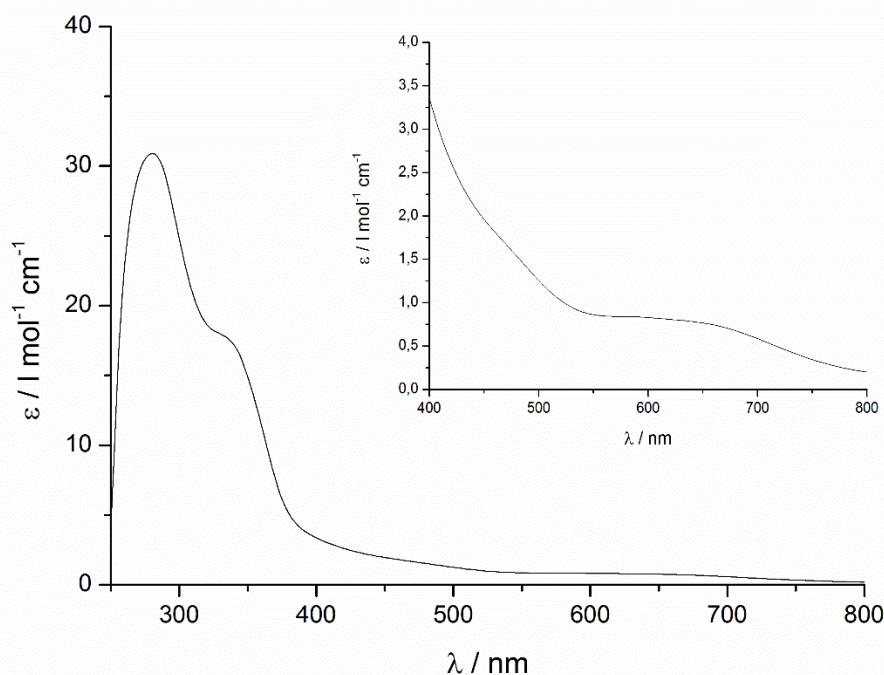


**Abb. 39:** Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum (ES<sup>-</sup>) von **K5**; Die roten Balken repräsentieren die Simulation der Isotopenverteilung der abgebildeten Ionen mit  $M = [\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2]^{5-}$  und  $M' = [\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]]$ .

Im Bereich zwischen  $m/z = 1800\text{-}2200$  bei **K4** und **K5** sind Addukte von zwei  $[\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2]^{5-}$  Einheiten mit  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  nachzuweisen, wie es im Anhang Kapitel 7.3 in **Abb. 187** bis **Abb. 189** zu sehen ist. Hier überlagern sich auch teilweise Signale von unterschiedlichen Addukten, sodass ein eindeutiger Nachweis oftmals schwierig oder sogar unmöglich war. Die ESI-MS Spektren zeugen jedoch eindeutig von einem weitestgehenden Erhalt der Hauptstruktur der Komplexe **K1Ln**, der Sandwichstruktur der Serien **K2Ln** und **K3Ln** und der Doppeldeckerstrukturen **K4** und **K5** in Lösung und stellen abermals die Stabilität von Metallakronen unter Beweis.

## 2.3 UV-Vis

Das in **Abb. 40** gezeigte UV-Vis Spektrum von **K1Gd** wurde bei verschiedenen Konzentrationen des Komplexes  $(\text{Hpip})_3\text{Gd}(\text{III})(\mu\text{-sal})_2(\mu\text{-piv})_2[12\text{-MC}_{\text{Co}(\text{III})\text{N}(\text{shi})\text{-4}](\text{pip})_2$  in DMSO aufgenommen. Das Spektrum wurde über die Wendepunktanalyse unter Beachtung der ersten und zweiten Ableitung analysiert und zeigt Schultern bei 260 nm, 331 nm und 600 nm. Der Wendepunkt bei  $\lambda = 260$  nm weist auf eine ligandzentrierte Absorption hin und der Übergang bei  $\lambda = 331$  nm deutet auch eher auf eine Absorption durch die Salicylhydroxamato-Liganden hin als auf einen metallzentrierten Übergang. Der Übergang mit dem Wendepunkt bei  $\lambda = 600$  nm hingegen ist rein metallzentriert und wurde bereits von K. Raymond et al. bei einem einkernigen Kobalt(III)-Komplex als d-d Übergang ( ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ ) identifiziert.<sup>[103]</sup> Die bei anderen Kobalt(III)-Komplexen mit Hydroxymato-Liganden nachgewiesene Absorption ( ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ ) zwischen  $\lambda = 400\text{-}450$  nm kann in diesem Spektrum nur andeutungsweise beobachtet werden.<sup>[34]</sup>



**Abb. 40:** UV-Vis Spektrum von **K1Gd** in DMSO zwischen  $\lambda = 250\text{-}800$  nm bei einer Konzentrationen von  $c = 0,0125$  mmol/l; Ausschnitt und Vergrößerung des Bereichs zwischen  $\lambda = 400\text{-}800$  nm (*rechts oben*).

Das UV-Vis Spektrum von **K1Gd** bestätigt also die durch den Vergleich von Co-N- und Co-O Bindungslängen nachvollzogene Annahme, dass es sich bei den Kobaltionen um low-spin Co(III)-Ionen handelt.

## 2.4 Magnetische Messungen

### 2.4.1 Statischer Magnetismus

Wie in Kapitel 1 ausführlicher behandelt, ist der Magnetismus von Lanthanoid(III)-Komplexen dominiert durch die hohe magnetische Anisotropie, hervorgerufen durch die Besetzung der f-Orbitale und durch die Spin-Bahn-Kopplung. Die Aufspaltung der elektronischen Zustände wird durch die Coulombabstoßung der Valenzelektronen  $H_{ee}$ , und durch die Spin-Bahn-Kopplung  $H_{SO}$  in der Reihenfolge  $H_{ee} > H_{SO}$  verursacht. Die Kristallfeldaufspaltung ist dagegen mit einer Größenabfolge  $H_{ee} > H_{SO} > H_{LF}$  gering gegenüber einem 3d-Metallion im *strong-field limit* mit einer Reihenfolge  $H_{LF} > H_{ee} > H_{SO}$ .<sup>[104]</sup> Das Kristallfeld, definiert durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Donoratomen des Liganden und den 4f-Elektronen der Lanthanoid(III)-Ionen, besitzt nichts desto trotz einen außerordentlichen Einfluss auf die elektronische Struktur und sorgt bei Ln(III)-Ionen im Fall eines quadratisch antiprismatischen Ligandenfeldes für einen Grundterm mit höchstmöglichem  $m_J$  und damit mit einem hohen magnetischen Moment.<sup>[27]</sup> **Tab. 3** beinhaltet die magnetisch relevanten Parameter der Grundterme  $^{2S+1}L_J$  ausgewählter Lanthanoid(III)-Ionen bei einem sphärischen Kristallfeld.

Nach den Hund'schen Regeln liegen die Terme mit dem niedrigsten Gesamtdrehimpuls  $J$  ( $J = |L-S|$ ) bei weniger als halbgefüllten Valenzschalen am energetisch niedrigsten. Hingegen liegen bei mehr als halbgefüllten Valenzschalen die höchsten Terme mit den höchsten  $J$ -Werten ( $J = L + S$ ) am energetisch niedrigsten.<sup>[105]</sup>

Für den Landé-Faktor  $g_J$  ergibt sich die Formel (4):

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4)$$

Aus den Werten für das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$ , dem Produkt aus der molaren Suszeptibilität und der Temperatur  $\chi_M T$  und der Magnetisierung  $M$ , die alle durch magnetische Messungen unter statischem externem Magnetfeld erhältlich sind, lassen sich die Grundterme bestimmen. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  kann durch

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (5)$$

berechnet werden und daraus erhält man  $\chi_{\text{M}}T$  über

$$\chi_{\text{M}}T = \left( \mu_{\text{eff}} / \sqrt{\frac{3k}{N_{\text{A}}\mu_{\text{B}}^2}} \right)^2 = (\mu_{\text{eff}}/2,828)^2. \quad (6)$$

Die hier aufgeführte Magnetisierung in  $N\mu_{\text{B}}$  wird nach Formel (7) berechnet:

$$\mathbf{M} = \mathbf{m}_{\text{J}} \cdot \mathbf{g}_{\text{J}} \quad (7)$$

**Tab. 3:** Theoretische Werte magnetisch relevanter Parameter Spin-Bahn gekoppelter Zustände ausgewählter Ln(III)-Ionen.

	$^{2S+1}L_J$	S	L	J	$g_{\text{J}}$	$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	$\chi_{\text{M}}T / \text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$	$M / N\mu_{\text{B}}$
<b>Pr(III)</b>	$^3\text{H}_4$	1	5	4	4/5	3,58	1,60	3,20
<b>Sm(III)</b>	$^6\text{H}_{5/2}$	5/2	5	3	2/7	0,85	0,09	0,71
<b>Gd(III)</b>	$^8\text{S}_{7/2}$	7/2	0	7/2	2	7,94	7,88	7,00
<b>Tb(III)</b>	$^7\text{F}_6$	3	5	6	3/2	9,72	11,82	9,00
<b>Dy(III)</b>	$^6\text{H}_{15/2}$	5/2	5	15/2	4/3	10,65	14,17	10,00
<b>Er(III)</b>	$^4\text{I}_{15/2}$	3/2	6	15/2	6/5	9,58	11,48	9,00
<b>Yb(III)</b>	$^2\text{F}_{7/2}$	1/2	3	7/2	8/7	4,54	2,57	4,00

Aufgrund der Berücksichtigung einer nicht zu vernachlässigenden Spin-Bahn-Kopplung, auch höherer Ordnungen, und der Symmetrie des Kristallfeldes, die abhängig vom Grad der Symmetrie die Beachtung von Termen höherer Ordnung notwendig macht (siehe Formel (8)), ist die Simulation von  $\chi_{\text{M}}T$ -Kurven und Magnetisierungskurven (Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$ ) alles andere als trivial und rechenintensiv.

Der Hamiltonoperator

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_{\text{ee}} + \hat{\mathbf{H}}_{\text{SO}} + \hat{\mathbf{H}}_{\text{CF}} \quad (8)$$

mit



$$\hat{H}_{ee} = \mu_B \sum_{i=1}^N (\sigma_i \widehat{\mathbf{L}}_i \cdot \bar{\mathbf{I}} + \widehat{\mathbf{S}}_i \bar{\mathbf{g}}_i) \vec{\mathbf{B}} \quad (9)$$

$$\hat{H}_{SO} = \sum_{i=1}^N \lambda_i (\sigma_i \widehat{\mathbf{L}}_i \cdot \widehat{\mathbf{S}}_i) \quad (10)$$

und

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k \sigma_i^k \mathbf{B}_{k_i}^q \theta_k \widehat{\mathbf{O}}_{k_i}^q \quad (11)$$

setzt sich aus den Orbitalreduktionsparametern  $\sigma_i$ , der Identitätsmatrix  $\bar{\mathbf{I}}$ , den g-Tensoren  $\bar{\mathbf{g}}_i$ , den Spin-Bahn-Kopplungskonstanten  $\lambda_i$ , den Kristallfeldparametern  $\mathbf{B}_{k_i}^q$ , den Stevens' äquivalenten Operatoren  $\widehat{\mathbf{O}}_{k_i}^q$  und deren Faktoren  $\theta_k$  zusammen.

Die Gefahr einer Überparametrisierung der Simulation der vorhandenen Messdaten, einhergehend mit dem Output physikalisch unsinniger Werte der Simulationsparameter, ist sehr hoch. Aufgrund dessen wurden nur Simulationen der Magnetisierungsdaten der entsprechenden Gadolinium(III)-Komplexe durchgeführt und die Auswertungen der anderen Lanthanoid(III)-Ionenverbindungen auf eine qualitative Diskussion beschränkt.

Zur Durchführung der Simulation der Magnetisierungsdaten der Gadolinium(III)-Komplexe wurde ein einzelnes Gd(III)-Ion mit einem, dem anzunehmenden Singulettgrundzustand  ${}^8S_{7/2}$  entsprechenden Spin von  $S = 7/2$  und einem Bahndrehimpuls von  $L = 0$  festgelegt. Weiterhin wurde ein isotroper g-Wert von  $g = 2,0$  und ein Startwert von  $D = 0 \text{ cm}^{-1}$  angenommen. Letztere Werte wurden jedoch für die Simulation nicht festgesetzt um einen besseren Fit zu erzielen. Der Nullfeldaufspaltungsparameter setzt sich, wie in Formel (12) dargestellt, zusammen.

$$\mathbf{D} = 3\mathbf{B}_2^0 \theta_2 \quad (12)$$

So wurde für die in **Abb. 56** dargestellten Magnetisierungskurven von **K1Gd** ein isotroper g-Wert von  $g = 1,9$  und ein  $D = 0,26 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Die Magnetisierungskurven von **K2Gd** (**Abb. 60**) und **K3Gd** (**Abb. 65**) weisen auch eine nur geringe Abweichung vom idealen Verhalten eines freien Gd(III)-Ions mit  $g = 2,0$  und ein  $D = 0,44 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $g = 2,0$  und ein  $D = 0,36 \text{ cm}^{-1}$  auf.

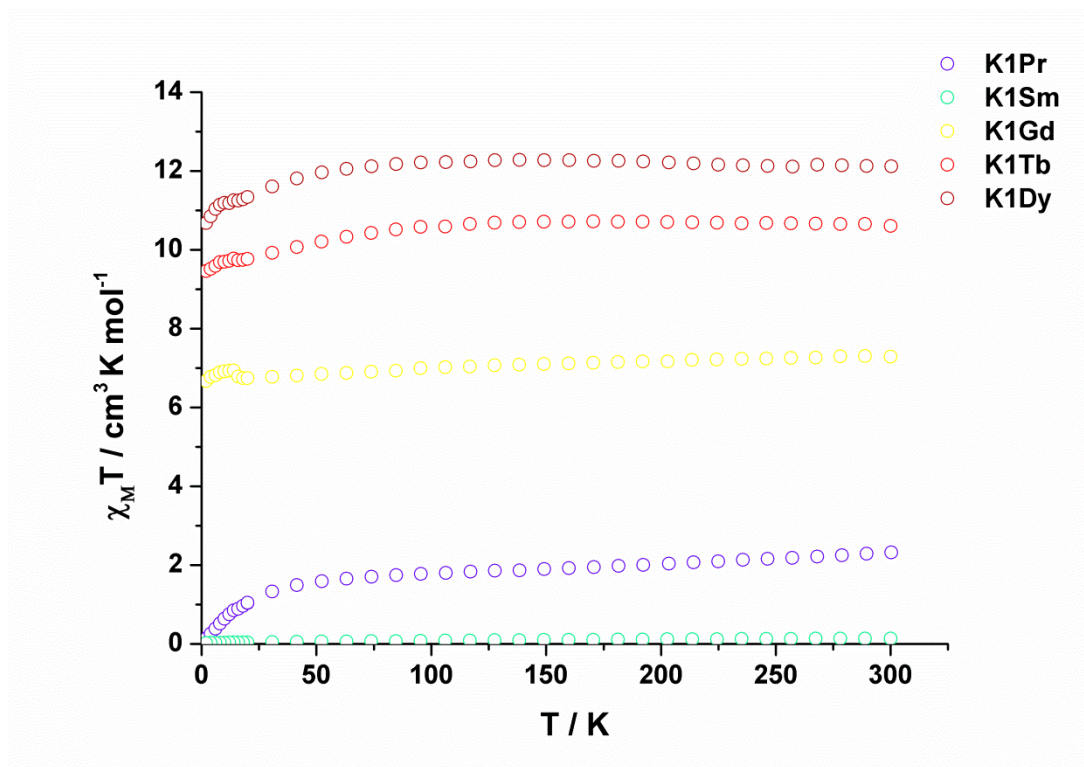
**Tab. 4:** Gemessene und theoretische Werte von  $\chi_{\text{M}}T$  in  $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$  und der Magnetisierung  $M$  in  $\text{N} \cdot \mu_{\text{B}}$ .

	$\chi_{\text{M}}T_{\text{theor}}$	$\chi_{\text{M}}T_{300\text{K}}$	$\chi_{\text{M}}T_{60\text{K}}$	$\chi_{\text{M}}T_{20\text{K}}$	$\chi_{\text{M}}T_{2\text{K}}$	$M_{\text{theor}}$	$M_{\text{exp(Max)}}$
<b>Ln1Pr</b>	1,60	2,32	1,66	1,04	0,13	3,20	0,88
<b>Ln1Sm</b>	0,09	0,14	0,06	0,04	0,023	0,71	0,10
<b>Ln1Gd</b>	7,88	7,29	6,88	6,75	6,67	7,00	6,42
<b>Ln1Tb</b>	11,82	10,61	10,33	9,77	9,47	9,00	7,54
<b>Ln1Dy</b>	14,17	12,12	12,06	11,34	10,68	10,00	8,00
<b>Ln2Sm</b>	0,09	1,88	1,55	1,28	0,25	0,71	1,27
<b>Ln2Gd</b>	7,88	8,03	8,06	8,15	7,48	7,00	6,98
<b>Ln2Tb</b>	11,82	12,01	11,86	11,50	8,79	9,00	7,80
<b>Ln2Dy</b>	14,17	15,30	14,12	12,91	9,13	10,00	7,25
<b>Ln2Yb</b>	2,57	3,89	3,21	2,46	1,02	4,00	2,69
<b>Ln3Sm</b>	0,09	1,21	1,53	1,36	0,29	0,71	1,38
<b>Ln3Gd</b>	7,88	7,89	8,18	7,99	5,29	7,00	6,95
<b>Ln3Tb</b>	11,82	11,45	10,61	10,17	9,43	9,00	4,86
<b>Ln3Dy</b>	14,17	14,08	12,88	11,46	9,54	10,00	5,56

Die Werte der gemessenen Suszeptibilität, dargestellt als Produkt  $\chi_{\text{M}}T$ , und der Magnetisierung, gewonnen aus den magnetischen Messungen unter statischem externem Magnetfeld, werden in **Tab. 4** zusammengefasst und mit den theoretischen Werten dieser Parameter verglichen. Alle Proben wurden zu Pulver verrieben und mit Schliff fett versetzt, um einer Ausrichtung der Kristallite im Magnetfeld aufgrund der hohen magnetischen Anisotropie der Ln(III)-Ionen entgegenzuwirken. Die gewonnenen Messdaten wurden einer diamagnetischen Korrektur für die Gelatine-Kapsel, die Probe und das Schliff fett unterzogen.

Aus den Messungen geht deutlich hervor, dass für alle Komplexe der Serien **K1Ln**, **K2Ln** und **K3Ln** lediglich ein Einzelionenbeitrag der Ln(III)-Ionen vorliegt, wie vor allem anhand der Gd(III)-Komplexe im folgenden gezeigt wird. Bei **K1Ln** ist dieser Sachverhalt aufgrund der ansonsten vorkommenden low-spin  $d^6$  Co(III)-Ionen verständlich. Die Komplexe **K2Ln** und **K3Ln** verfügen jedoch über quadratisch pyramidal koordinierte Ni(II)-Ionen in der  $C_{4v}$ -Symmetrie, die in ihrem Grundzustand, je nach Ligandenfeldstärke, flexibel sind. Durch das starke äquatoriale Ligandenfeld der Salicylhydroxamat-Liganden befindet sich offensichtlich

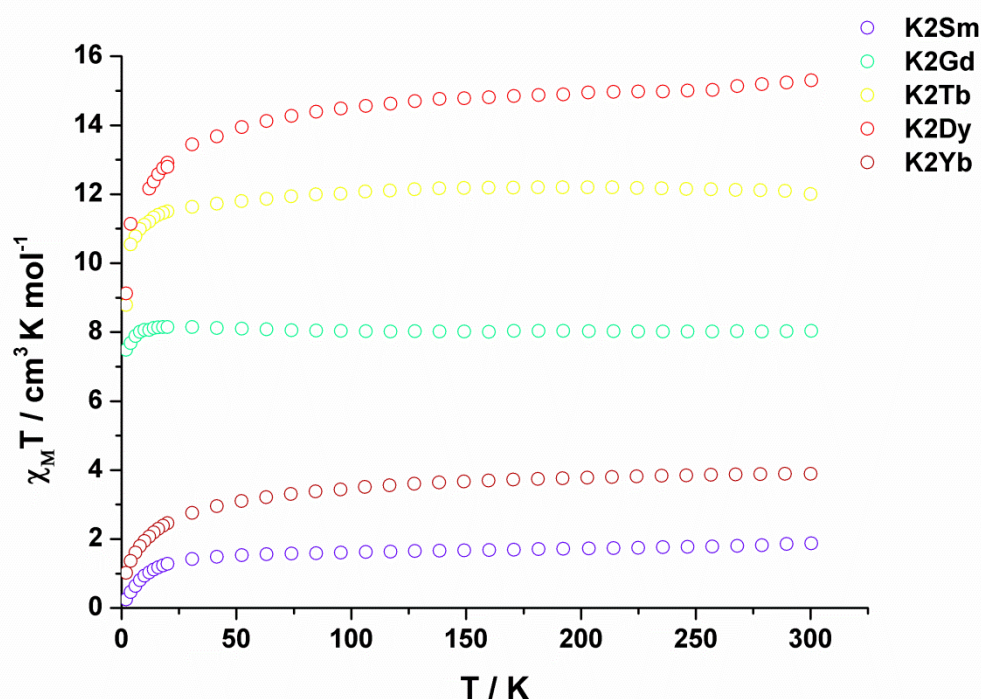
der Singletzustand  $^1A_1$  energetisch unterhalb des bei schwachen Ligandenfeldern vorherrschenden Tripletgrundzustandes  $^3B_1$ . Zusätzlich fällt die axiale Störung durch die Morpholino- und Salicylatoliganden eher gering aus, was die großen axialen Bindungslängen bekräftigen. Somit ähneln die Ringmetallionen diamagnetischen quadratisch planaren Ni(II)-Ionen mit einem Singletgrundzustand  $^1A_g$ .<sup>[106]</sup>



**Abb. 41:** Auftragung des Produktes  $\chi_M T$  gegen die Temperatur  $T$  gekennzeichneter Komplexe **K1Ln**.

In **Abb. 41** sind die zur **Tab. 4** zugehörigen Daten der  $\chi_M T$ -Messungen der Serie **K1Ln** zu sehen. Die Kurve von **K1Pr** zeigt, dass bereits bei 60 K der errechnete  $\chi_M T$ -Wert von  $\chi_M T = 1,60 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für den Grundterm  $^3H_4$  überstiegen wird. Vor allem ab dem Erreichen des Glaspunktes des Schmierfettes bei ungefähr 170 K steigt der  $\chi_M T$ -Wert bis auf  $\chi_M T = 2,32 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  an. Dieser Sachverhalt spricht für eine teilweise Ausrichtung der Kristallite im Magnetfeld, was zur Messung von höheren  $\chi_M T$ -Werten führt. Das Abfallen der  $\chi_M T$ -Kurve im Niedertemperaturbereich bis auf einen Wert von  $\chi_M T = 0,13$  kann mehrere Gründe haben: intermolekulare antiferromagnetische Kopplung, Entvölkerung angeregter Zustände und/oder Kristallfeldeffekte, hervorgerufen durch hohe magnetische Anisotropie.<sup>[40]</sup> Dieses Merkmal der  $\chi_M T$ -Daten findet sich auch bei allen anderen hier vorgestellten Komplexen. Die Ursache kann aber nicht eindeutig bestimmt werden. Die Kurven für **Ln1Sm** und **Ln1Gd** erreichen mit

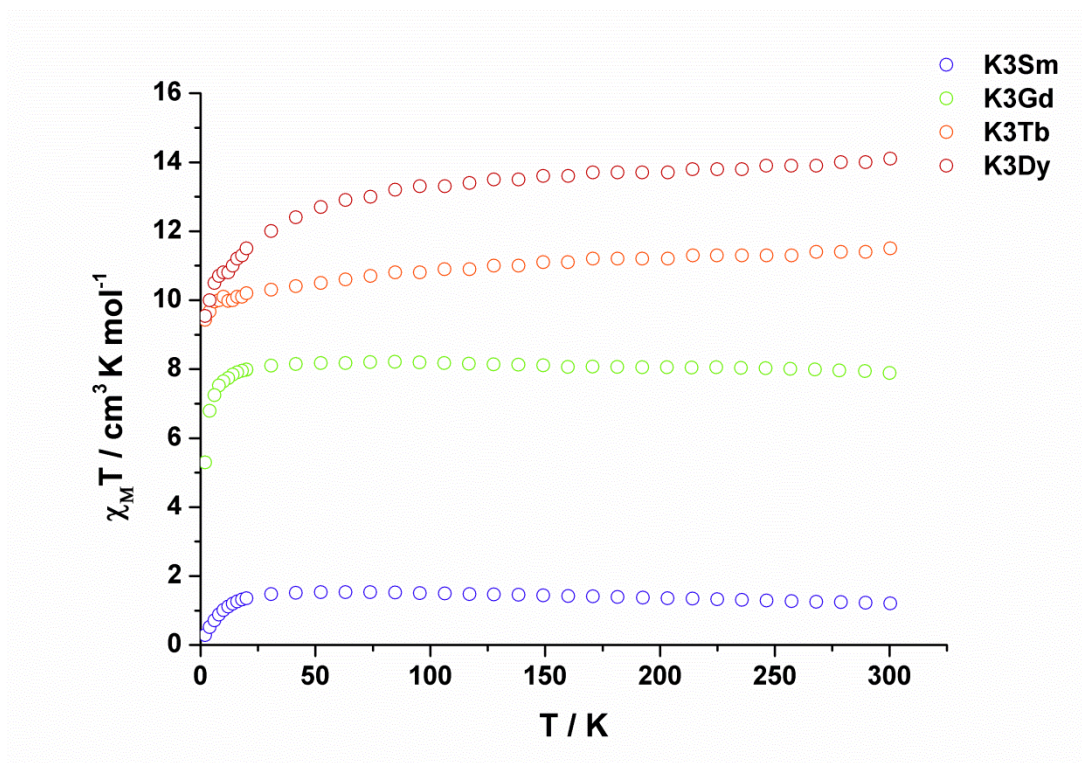
$\chi_M T = 0,14$  bzw.  $7,29 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  die zu erwartenden Werte bei 300 K von  $\chi_M T = 0,09$  bzw.  $7,88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  in guter Näherung. Die  $\chi_M T$ -Werte von **Ln1Tb** und **Ln1Dy** unterschreiten mit  $\chi_M T = 10,61$  bzw.  $12,12 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  die für isolierte Zustände  ${}^7F_6$  und  ${}^6H_{15/2}$  zu erwartenden Werte von  $\chi_M T = 11,82$  bzw.  $14,17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Dies könnte auf eine teilweise Population der Zustände  ${}^7F_5$  bzw.  ${}^6H_{13/2}$  schließen lassen, die mit theoretischen Werten von  $\chi_M T = 9,60$  bzw.  $11,69 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  die  $\chi_M T$ -Messwerte erniedrigen würde.



**Abb. 42:** Auftragung des Produktes  $\chi_M T$  gegen die Temperatur T gezeichneter Komplexe **K2Ln**.

Die Magnetisierungskurven, vor allem von **Ln1Pr** und **Ln1Sm**, aber auch in geringerem Umfang von **Ln1Gd** und **Ln1Tb**, zeigen, dass die entsprechenden Sättigungsmagnetisierungen noch nicht erreicht wurden (**Abb. 54** bis **Abb. 57**). Die theoretischen Werte für **Ln1Pr** und **Ln1Sm** von  $M = 3,20$  bzw.  $0,71 \text{ N } \mu_B$  werden mit  $M = 0,88$  bzw.  $0,10 \text{ N } \mu_B$  deutlich unterschritten. Der Magnetisierungswert von  $M = 6,42 \text{ N } \mu_B$  für **Ln1Gd** entspricht ungefähr dem erwarteten Wert für einen isolierten  ${}^8S_{7/2}$  Zustand. Für die Komplexe **Ln1Tb** und **Ln1Dy** ergeben sich bei 10 K Werte von  $M = 7,54$  bzw.  $8,00 \text{ N } \mu_B$  was unter Beachtung theoretischer Magnetisierungswerte von  $M = 9,00$  bzw.  $10,00 \text{ N } \mu_B$  abermals für eine teilweise Population der Zustände  ${}^7F_5$  bzw.  ${}^6H_{13/2}$  spricht. Für diese Terme sind Werte für  $M = 8,00$  bzw.  $9,00 \text{ N } \mu_B$  zu erwarten.

In **Abb. 42** und **Abb. 43** sind die  $\chi_{\text{MT}}$ -Kurven der Komplexserien **K2Ln** und **K3Ln** zu sehen. Die  $\chi_{\text{MT}}$ -Werte von **K2Sm** und **K3Sm** belaufen sich bei 300 K auf  $\chi_{\text{MT}} = 1,88$  bzw.  $1,21 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und übersteigen damit den theoretischen Wert für einen  ${}^6\text{H}_{5/2}$  Grundterm um ein Vielfaches. Im quadratisch antiprismatischen Kristallfeld dieser Sandwichstrukturen könnte sich demnach der Grundzustand geändert haben oder es werden angeregte, energetisch naheliegende Zustände, wie  ${}^6\text{H}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{H}_{9/2}$  und  ${}^6\text{H}_{11/2}$ , besetzt.<sup>[107]</sup> Die  $\chi_{\text{MT}}$ -Werte von **K2Sm** und **K3Sm** legen die Vermutung nahe, dass der  ${}^6\text{H}_{11/2}$  Term mit einem zu erwartenden  $\chi_{\text{MT}}$ -Wert von  $\chi_{\text{MT}} = 1,69 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  am meisten populiert ist und den Grundzustand darstellt. Zumindest bei **K3Sm** mischen Zustände mit niedrigerem  $m_{\text{J}}$  ein. Die Magnetisierungskurven in **Abb. 59** und **Abb. 64** bestätigen die Vermutung, dass der Grundzustand einen höheren  $m_{\text{J}}$ -Wert haben muss, da der theoretische Wert für  ${}^6\text{H}_{5/2}$  von  $M = 0,71 \text{ N } \mu_{\text{B}}$  in beiden Fällen deutlich überschritten wird, obwohl noch keine Sättigungsmagnetisierung erreicht worden ist. Für **K2Gd** entspricht sowohl der Wert von  $\chi_{\text{MT}} = 8,03 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  als auch der Wert von  $M = 6,98 \text{ N } \mu_{\text{B}}$  für einen gut isolierten  ${}^8\text{S}_{7/2}$  Zustand. Das Gleiche gilt für **K3Gd**, der mit  $\chi_{\text{MT}} = 7,89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 300 K fast exakt den spin-only Wert von  $\chi_{\text{MT}} = 7,88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  erreicht. Auch die Magnetisierungskurve von **K3Gd** lässt mit einem Wert für die Magnetisierung von  $M = 6,95 \text{ N } \mu_{\text{B}}$  auf einen isolierten  ${}^8\text{S}_{7/2}$  Zustand eines einzelnen Gd(III)-Ions schließen. Interessanterweise weichen die  $\chi_{\text{MT}}$ -Werte bei 2 K mit  $7,48 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für **K2Gd** bzw.  $5,29 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für **K3Gd** stark voneinander ab. Dieser Sachverhalt könnte für eine stärkere intermolekulare antiferromagnetische Kopplung zwischen Gadolinium(III)-Ionen benachbarter Sandwicheinheiten bei **K3Gd** sprechen.



**Abb. 43:** Auftragung des Produktes  $\chi_M T$  gegen die Temperatur  $T$  gekennzeichneter Komplexe **K3Ln**.

Die  $\chi_M T$ -Kurven von **K2Tb**, **K3Tb**, **K2Dy** und **K3Dy** entsprechen den erwarteten Werten von Tb(III)-Ionen mit einem  $^7F_6$  Zustand bzw. Dy(III)-Ionen mit einem  $^6H_{15/2}$  Zustand, wie in **Tab. 3** zu sehen ist. Der Wert für **K2Dy** ist leicht erhöht, was auf eine Ausrichtung der Kristallite im Magnetfeld ab 170 K zurückzuführen ist. Die Magnetisierungskurven dieser Koordinationsverbindungen sind in **Abb. 61** und **Abb. 62** bzw. in **Abb. 66** und **Abb. 67** zu sehen. Der Komplex **K2Tb** erreicht bei 10 K mit  $M = 7,80 \text{ N } \mu_B$  fast seine Sättigungsmagnetisierung von  $M = 9,00 \text{ N } \mu_B$ . Die Magnetisierungskurve von **K2Dy** erreicht bei 10 K eine Magnetisierung von  $M = 7,25 \text{ N } \mu_B$ , ist aber noch nicht gesättigt. Vor allem bei den Komplexen **K3Tb** und **K3Dy** erkennt man an den Magnetisierungskurven, dass noch keine Sättigungsmagnetisierung erreicht wird. Hier werden lediglich Werte von  $M = 4,86$  bzw.  $5,56 \text{ N } \mu_B$  erzielt. Dies gilt auch für den Komplex **K2Yb**, der einen Wert für die Magnetisierung von  $2,69 \text{ N } \mu_B$  bei 10 K erreicht. Der theoretische Wert für die Sättigungsmagnetisierung eines Yb(III)-Ions im  $^2F_{7/2}$  Zustand beträgt  $4,00 \text{ N } \mu_B$ . Die  $\chi_M T$ -Kurve erreicht bereits fast bei 20 K den für diesen Zustand errechneten Wert von  $2,57 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Der Wert von  $\chi_M T = 3,89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei 300 K spricht für einen  $^2F_{9/2}$  Zustand mit einem theoretischen Wert von  $3,82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ .

## 2.4.2 Dynamischer Magnetismus

Durch das Anlegen eines geringen oszillierenden Magnetfeldes an einen SMM ist es möglich, wie in Kapitel 1.2 beschrieben, die Relaxationsprozesse zu beobachten. Im Fall einer hinreichend langsamen Relaxation kann die Magnetisierung der Probe der Frequenz dieses Wechselfeldes nicht mehr folgen und es kann eine sogenannte *out-of-phase* Suszeptibilität  $\chi''$  gemessen werden, die nicht mehr in Resonanz zum oszillierenden Magnetfeld steht. In einigen Fällen wird die Relaxation durch einen potenten Quantentunnelprozess beschleunigt.<sup>[108]</sup> Durch das zusätzliche Anlegen eines statischen Feldes kann das Quantentunneln teilweise unterdrückt werden, sodass die Relaxation langsamer abläuft und eine *out-of-phase* Suszeptibilität  $\chi''$  auftritt.

Die Magnetfeldstärke des oszillierenden Magnetfeldes belief sich bei der in dieser Arbeit gezeigten ac-Messung auf 3 Oe. Die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes wechselt zwischen 0,1 - 0,4 T, je nach Probe, und wurde anhand der höchsten Relaxationszeit  $\tau$  aus der feldabhängigen ac-Messung ausgewählt.

Die Relaxationszeit  $\tau$  wurde durch gleichzeitiges Fitten der beiden Kurven aus den Auftragungen der *in-phase* Suszeptibilität  $\chi'$  und der *out-of-phase* Suszeptibilität  $\chi''$  gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes  $\nu$  mit der am Cole-Cole Gesetz<sup>[109]</sup> angelehnten Formel

$$\chi' - i\chi'' = \sum_k \left( \chi_{S(k)} + ((\chi_{0(k)} - \chi_{S(k)}) / (1 + i \cdot (2\pi\nu) \cdot \tau_k))^{(1-\alpha_k)} \right) \quad (13)$$

aus dem allgemeinen Debye-Modell erhalten.<sup>[110]</sup> Diese komplexe Gleichung beinhaltet  $\chi'$  als reellen Teil und  $\chi''$  als Imaginärteil. Diese sind definiert durch die isothermale Suszeptibilität  $\chi_0$ , die adiabatische Suszeptibilität  $\chi_S$  und durch den Parameter  $\alpha$ , dessen Wert sich zwischen null und eins bewegt und ein Maß für die Dispersivität der Relaxationszeiten ist.

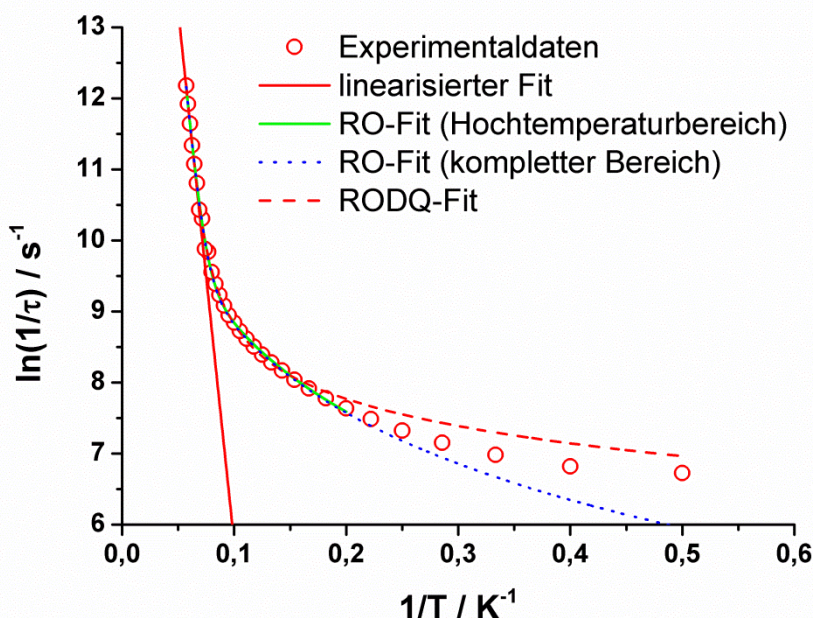
Die gängigste Methode, um aus den so gewonnenen Relaxationszeiten eine effektive Energiebarriere  $U_{eff}$  zu berechnen, ist die Auswertung über die lineare Regression einer Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit  $\ln(\tau^{-1})$  gegen die reziproke Temperatur  $1/T$  durch die Arrhenius-Gleichung:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot e^{-\frac{U_{eff}}{kT}} \quad (14)$$

Als Steigung der Geraden erhält man die negative effektive Energiebarriere in Kelvin. Ihre Begrenzung erfährt das Modell durch seine ausschließliche Gültigkeit in Abwesenheit anderer Relaxationsprozesse als dem thermisch aktivierten Orbachprozess. Aus diesem Grund wird



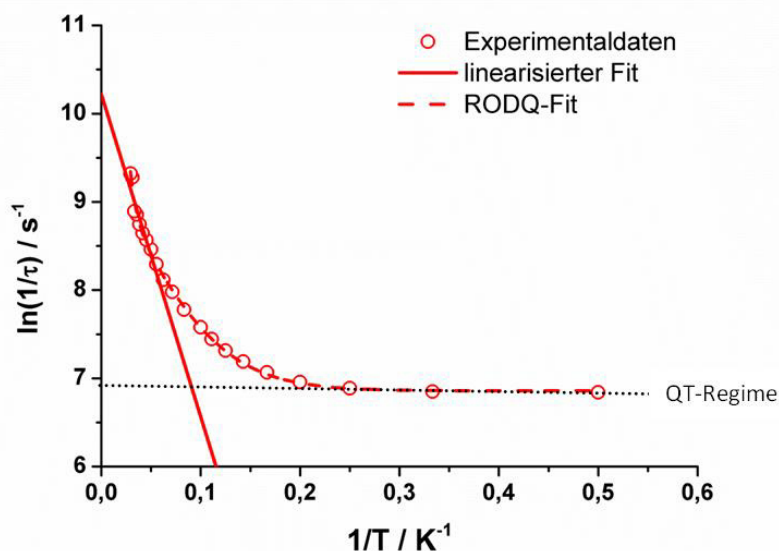
unter Annahme dieser Gültigkeit bei höheren Temperaturen nur der Hochtemperaturbereich mit der Arrhenius-Gleichung gefittet, wenn der Beitrag anderer Relaxationsprozesse, z.B. durch eine Abweichung der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  Kurve vom linearen Verhalten, zu erwarten ist. In **Abb. 44** ist exemplarisch die Kurve durch die Auftragung von  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  von **K1Tb** in Anwesenheit eines Magnetfeldes  $H_{dc}$  gezeigt. Alle weiteren Abbildungen sind im Anhang in Kapitel 7.7.2 zu finden. Die lineare Regression des Hochtemperaturbereiches dieser Kurven, also bei niedrigen Werten von  $1/T$ , wurde mindestens anhand von vier Datenpunkten durchgeführt, im Fall der Messung in **Abb. 44** anhand von sieben Messpunkten. Die durch die Arrhenius-Gleichung (A) erhaltenen Ergebnisse für  $U_{\text{eff}}$  aus den *ac*-Messungen mit und ohne angelegtes statisches Magnetfeld  $H_{dc}$  der Gd(III)-, Tb(III)- und Dy(III)-Komplexe der Serien **K1Ln**, **K2Ln** und **K3Ln** sind in **Tab. 5** aufgelistet. Im Folgenden werden Abkürzungen für die verschiedenen Relaxationsmechanismen, die als Terme in Formel (2) enthalten sind, benutzt, um die für den jeweiligen Fit berücksichtigten Bestandteile zu kennzeichnen: Ramanprozess (R), Orbachprozess (O), direkter Prozess (D) und Quantentunnelprozess (Q bzw. QT). Der RO-Fit berücksichtigt also den Raman- und den Orbachprozess und der RODQ-Fit zusätzlich noch den direkten und den Quantentunnelprozess.



**Abb. 44:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,2 T von **K1Tb**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die grüne und die blaue Linie repräsentieren Fits durch ein Modell, das den Raman- und den Orbachprozess berücksichtigt und die gepunktete rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.



Unter den effektiven Energiebarrieren, die durch die Arrhenius-Gleichung aus  $ac$ -Messungen ohne angelegtes statisches Magnetfeld  $H_{dc}$  erhalten wurden, besitzen die Dy(III)-Komplexe **K2Dy** und **K3Dy** stets einen höheren  $U_{\text{eff}}$ -Wert als die korrespondierenden Tb(III)-Analoge.



**Abb. 45:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen  $ac$ -Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Tb**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

In **Abb. 45** ist am Beispiel von **K3Tb** gezeigt, dass ein potenter Quantentunnelprozess die gesamte Relaxation ohne statisches Magnetfeld, das ihn teilweise unterbindet, beschleunigt. Dies wird auch deutlich anhand der Verschiebung der Maxima der Kurven von  $\chi''$  gegen die Frequenz von **K3Tb** in **Abb. 124** zu niedrigeren Frequenzen bei sinkender Temperatur bis sich das Maximum unterhalb einer Temperatur von 7 K bei einer Frequenz zwischen 100-200 Hz einpendelt. Bei dieser Frequenz findet der Quantentunnelprozess statt. Solche Beobachtungen treffen auch auf die Komplexe **K2Tb**, **K2Dy** und **K3Dy** zu und erklären die vergleichsweise niedrigen  $U_{\text{eff}}$ -Werte ohne das Anlegen eines statischen Magnetfeldes. Die Tatsache jedoch, dass für das *Non-Kramer*-Ion Tb(III) in den Komplexen **K2Tb** und **K3Tb** eine langsame magnetische Relaxation festgestellt werden kann, liegt an der  $D_{4d}$ -Symmetrie des Kristallfeldes, das für einen zweifach entarteten Grundzustand des  ${}^7F_6$ -Terms sorgt.<sup>[27]</sup> Aufgrund der offensichtlichen Temperaturunabhängigkeit der Relaxationszeit bei tiefen Temperaturen und der Abweichung vom Arrhenius-Gesetz bei höheren Temperaturen wurde ein Raman- und ein Quantentunnelbeitrag zum Fit hinzugefügt. Die Werte für  $U_{\text{eff}}$  steigen, bzw. sinken wie im Fall von **K3Tb**, nur moderat, bis auf den Anstieg auf  $U_{\text{eff}} = 121$  K bei **K2Dy**, was womöglich auf

eine zu geringe Berücksichtigung des Ramananteils durch den Fit mit einem Exponenten der Temperatur des Ramanterms von nur  $n = 2,5$  zurückzuführen ist.

Für **K1Tb** konnte ohne das Anlegen eines statischen Magnetfeldes keine *out-of-phase* Suszeptibilität  $\chi''$  gemessen werden, was wohl auf die zu starke Verzerrung des quadratisch antiprismatischen Ligandenfeldes zurückzuführen ist. Als dominanter Relaxationsmechanismus in **K1Dy** konnte das Quantentunneln identifiziert werden, dessen Resonanzfrequenz mit dem oszillierenden Magnetfeld jenseits der höchsten gemessenen 1000 Hz liegt und damit als sehr schnell und effektiv angesehen werden kann. Die dazugehörigen Fitparameter aller *ac*-Messungen ohne statisches Magnetfeld sind in **Tab. 51** im Anhang gelistet.

**Tab. 5:** Ergebnisse für  $U_{\text{eff}}$  in Kelvin für die Gd(III)-, Tb(III)- und Dy(III)-Komplexe der Serien **K1Ln**, **K2Ln** und **K3Ln**. Es werden jeweils die Ergebnisse für einen Fit durch die Arrhenius-Gleichung (A), durch ein Modell, das den Raman- (R), den Orbach- (O), den direkten (D) und den Quantentunnelprozess (QT) berücksichtigt (RODQ) und durch andere Modelle angegeben.

	$U_{\text{eff}} / K$ (ohne statisches Feld)			$H_{dc} / \text{Oe}$	$U_{\text{eff}} / K$ (mit statischem Feld)		
	A	RODQ	andere		A	RODQ	andere
<b>K1Gd</b>	40	-	66 (O-QT)	4000	9	-	28 (O-QT)
<b>K1Tb</b>	-	-	-	2000	150	199	167 (R-O)
<b>K1Dy</b>	-	-	-	1500	153	164	203 (R-O)
<b>K2Gd</b>	-	-	-	4000	-	-	-
<b>K2Tb</b>	11	16	-	1000	171	518	344 (R-O)
<b>K2Dy</b>	20	121	-	1000	92	104	92(R-O)
<b>K3Gd</b>	-	-	-	3000	19	-	30 (O-QT)
<b>K3Tb</b>	37	24	-	1500	232	238	248 (R-O)
<b>K3Dy</b>	47	48	-	2500	118	36	36 (R-O)

Ein unerwartetes Ergebnis der *ac*-Messungen ohne statisches Magnetfeld ist das Auftreten einer langsamen magnetischen Relaxation bei **K1Gd**. Trotz seiner isotropen Ladungsdichteverteilung als freies Ion mit einem Singulettzustand als Grundzustand, zeigt das zentrale Gd(III)-Ion von **K1Gd** unterhalb einer Temperatur von 10 K (**Abb. 74**) einen langsamen Relaxationsprozess, dessen weitestgehende Temperaturunabhängigkeit (**Abb. 78**) für einen Quantentunnelprozess spricht, der ab einer Temperatur von 7 K mit einem temperaturabhängigen Relaxationsprozess überlagert wird. Unter der Annahme eines Orbachprozesses wurde ein linearer Fit des Hochtemperaturbereiches nach dem Arrhenius-Modell durchgeführt, was zu einer Energiebarriere von  $U_{\text{eff}} = 40$  K geführt hat. Wird zusätzlich

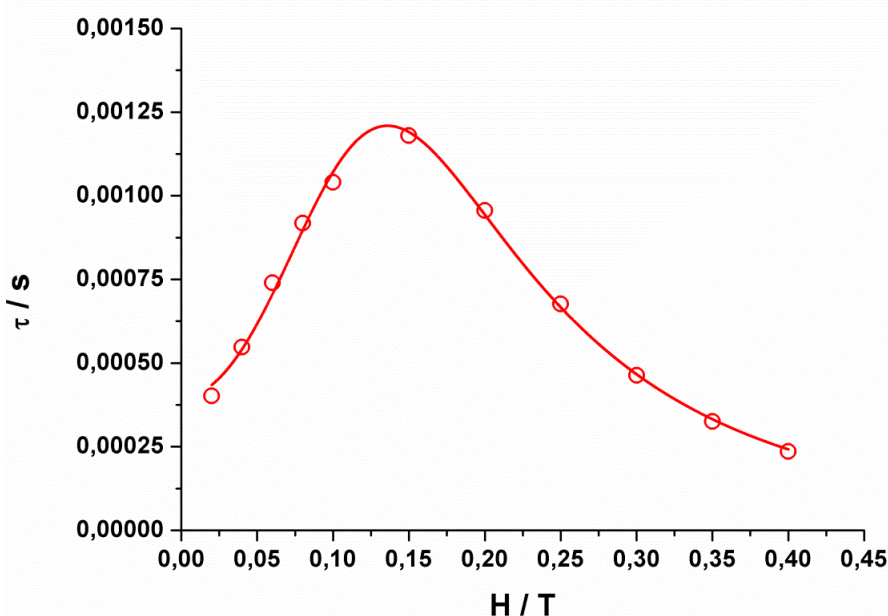
zum Orbachprozess ein Quantentunnelprozess zum Fit der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  Kurve hinzugezogen und der vollständige Bereich gefittet, wird sogar eine leicht erhöhte effektive Energiebarriere von 66 K erhalten.

Nach meinem bestem Wissen wurden nur zwei Gd(III)-Polyoxometallate von E. Coronado et al. nachweislich als SIMs identifiziert.<sup>[111,112]</sup> Für die Kalium-Salze von  $[\text{Gd}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  ( $\text{GdW}_{10}$ ) und  $[\text{Gd}(\text{P}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110})]^{12-}$  ( $\text{GdW}_{30}$ ) wurde eine *out-of-phase* Suszeptibilität bis 100 mK gemessen. Eine Erhöhung der höchsten Temperatur  $T_S$ , bei der eine *out-of-phase* Suszeptibilität gemessen werden kann, auf 10 K für **K1Gd** ist demnach ein beachtlicher Erfolg.

Die magnetische Anisotropie und dadurch hervorgerufen die für SMM-Eigenschaften notwendige zweifache Entartung des Grundzustandes, wird durch eine Mischung des  $^8\text{S}_{7/2}$  Grundzustandes ( $L = 0$ ) mit angeregten Multiplett-Zuständen erzielt, deren Bahndrehmoment ungleich null ist. Je größer der Anteil der Beimischung angeregter Zustände ist, desto größer ist die zu erwartende magnetische Anisotropie. Interessanterweise verfügt der Komplex  $\text{GdW}_{10}$  über eine sandwichartige Struktur mit einer  $D_{4d}$ -Symmetrie, wie im Fall von **K1Ln**, **K2Ln** und **K3Ln**. Eine solche Symmetrie führt zur Beimischung des Terms  $\mathbf{B}_2^0\hat{\mathbf{O}}_2^0$  und Termen höherer Ordnung, allen voran  $\mathbf{B}_4^4\hat{\mathbf{O}}_4^4$ , aber auch signifikante Anteile der Terme  $\mathbf{B}_4^0\hat{\mathbf{O}}_4^0$ ,  $\mathbf{B}_6^0\hat{\mathbf{O}}_6^0$  und  $\mathbf{B}_6^4\hat{\mathbf{O}}_6^4$  zum Kristallfeld-Hamiltonoperator  $\hat{\mathbf{H}}_{\text{CF}}$  sind möglich. Im Fall von  $\text{GdW}_{10}$  bestätigten EPR-Messungen bei niedrigen Temperaturen einen Anteil der Terme  $\mathbf{B}_2^0\hat{\mathbf{O}}_2^0$  und  $\mathbf{B}_4^4\hat{\mathbf{O}}_4^4$  zum Hamiltonoperator, was mit einem negativen  $\mathbf{B}_2^0 / k_B$  –Wert zu einer magnetischen *easy-axis* Anisotropie entlang der z-Achse führt.<sup>[111,112]</sup> Es liegen zwar keine analogen EPR-Messungen für die Komplexe **K1Ln**, **K2Ln** und **K3Ln** vor, jedoch ist insbesondere für **K2Ln** und **K3Ln** eine vergleichbare Auswirkung des Kristallfeldes auf die Lanthanoid(III)-Ionen aufgrund einer ähnlichen Koordinationsumgebung anzunehmen. **K2Gd** und **K3Gd** weisen jedoch oberhalb von 2 K keine *out-of-phase* Suszeptibilität  $\chi''$  auf. Die Erhöhung von  $T_S$  auf 10 K von **K1Gd** ist unter Umständen auf die signifikante Beimischung von Termen höherer Ordnung zurückzuführen, was einen höheren Anteil angeregter Multiplett-Zustände im Grundzustand und damit eine höhere magnetische Anisotropie zur Folge hätte.

Die Ergebnisse aus den temperaturabhängigen *ac*-Messungen ohne angelegtes statisches Magnetfeld  $H_{dc}$  zusammenfassend, zeigen die Terbium(III)-Komplexe **K2Tb** und **K3Tb** eine langsame magnetische Relaxation aufgrund der  $D_{4d}$ -Symmetrie des Kristallfeldes die einen zweifach entarteten Grundzustand des  $^7\text{F}_6$ -Terms des *Non-Kramer*-Ions erzeugt. Die Verzerrung dieser Symmetrie führt im Fall von **K1Tb** zu einer Aufhebung der Entartung, sodass ohne angelegtes statisches Magnetfeld  $H_{dc}$  keine signifikante *out-of-phase*

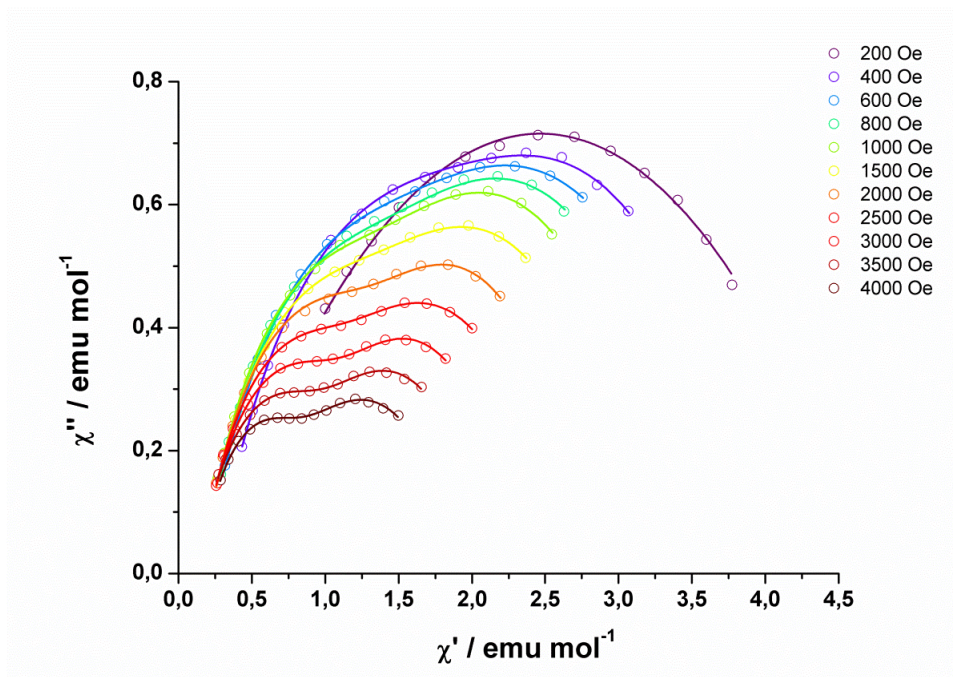
Suszeptibilität  $\chi''$  gemessen werden konnte. Für die Dy(III)-Komplexe **K1Dy**, **K2Dy** und **K3Dy** können ohne das Anlegen eines statischen Magnetfeldes potente Quantentunnelprozesse identifiziert werden, die im Fall von **K2Dy** und **K3Dy** zu niedrigen  $U_{\text{eff}}$ -Werten führen. Mit **K1Gd** konnte ein Gd(III)-SIM synthetisiert werden, der aufgrund symmetriebedingter Beimischung angeregter anisotroper Multiplett-Zustände ohne das Anlegen eines statischen Magnetfeldes eine Rekord-Energiebarriere unter den wenigen existierenden Gd-SMMs von  $U_{\text{eff}} = 66$  K erzielt.



**Abb. 46:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen  $ac$ -Messung bei 2 K von **K1Tb**; Die rote Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Model, das den direkten Prozess und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

Eine solch starke Magnetfeldabhängigkeit von  $\tau$ , wie es in **Abb. 46** anhand des Beispiels der Auftragung der Relaxationszeit von **K1Tb** gegen die Feldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen  $ac$ -Messung bei 2 K zu sehen ist, zeigen alle Gd(III)-, Tb(III)- und Dy(III)-Komplexe der Serien **K1Ln**, **K2Ln** und **K3Ln**. Alle weiteren Abbildungen zu den Auswertungen der feldabhängigen  $ac$ -Messung sind im Anhang in Kapitel 7.7.2 zu finden. Die Parameter der Fits der Kurven aus der Auftragung von  $\tau$  gegen  $H_{dc}$  sind in **Tab. 50** aufgelistet. Die  $\tau$  gegen  $H_{dc}$  Kurven von **K1Tb**, **K1Dy**, **K2Tb**, und **K3Tb** weisen stets ein Maximum von  $\tau$  auf, das sich stets zwischen 500-1500 Oe befindet. Die maximalen Relaxationszeiten belaufen sich dabei auf  $\tau = 0,0012$  s für **K1Tb**,  $\tau = 1,8$  s für **K1Dy**,  $\tau = 0,42$  s für **K2Tb** und  $\tau = 2,7$  s für **K3Tb**. Das Ausmaß der  $D_{4d}$ -Symmetrie schlägt sich also im Rahmen einer magnetostrukturelle Korrelation für die Komplexe **K1Tb**, **K2Tb** und **K3Tb** in der Höhe der Relaxationszeit nieder.

Interessanterweise zeichnet sich die  $\tau$  gegen  $H_{dc}$  Kurve von **K3Dy** (**Abb. 175**) durch zwei Maxima bei  $H_{dc} = 500$  Oe bzw. 2500 Oe ( $\tau_{\text{Max}} = 4,95$  s), was auf zwei feldabhängige Relaxationswege schließen lässt, die jedoch bei gleicher Frequenz unterhalb von 1 Hz auftreten. In **Tab. 50** sind die Fitparameter der Fits beider Bereiche aufgelistet. Hierbei zeichnet sich der Relaxationsweg, dessen Maximum der Relaxationszeit bei etwa 500 Oe liegt, durch einen größeren Anteil des direkten Prozesses aus als der Relaxationsweg, der sich erst bei höheren Feldstärken eröffnet und stärker durch Quantentunneln geprägt ist. Ein weiterer Prozess, der bei konstant 100 Hz auftritt, also wahrscheinlich durch Quantentunneln geprägt ist, wird bereits bei 400 Oe weitestgehend gequencht und konnte nicht gefittet werden (siehe **Abb. 173**).

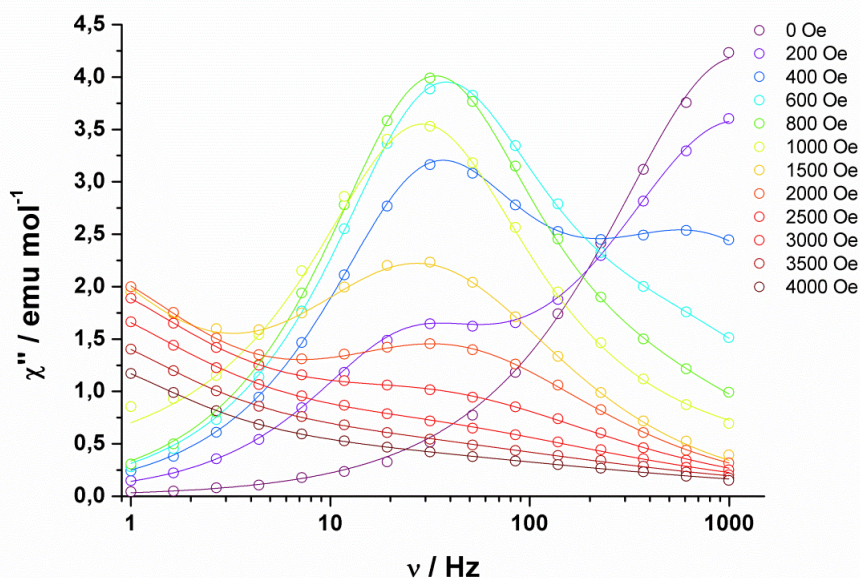


**Abb. 47:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K2Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

Die feldabhängigen *ac*-Messung von **K2Dy**, gezeigt anhand der Cole-Cole Auftragung in **Abb. 47**, kann nur unter Benutzung von Formel (13) mit zwei der dargestellten Terme ( $k = 2$ ) gefittet werden, was einer Berücksichtigung von zwei Relaxationspfaden entspricht. Beide Relaxationswege stehen bei unterschiedlichen Frequenzen in Resonanz zum oszillierenden Magnetfeld. Der schnellere Prozess ist feldabhängiger und besitzt bei niedriger Feldstärke sein Maximum bei ca. 40 Hz und bei 4000 Oe bei ungefähr 200 Hz. Das Maximum des langsameren Relaxationsweges bleibt in etwa konstant bei 3-6 Hz ( $\tau_{\text{Max}} = 0,092$  s). So berechnet sich auch beim Fit der  $\tau$  gegen  $H_{dc}$  Kurve des langsameren Relaxationsprozesses ein wesentlich geringerer Anteil des feldabhängigeren direkten Prozesses als beim Fit der  $\tau$  gegen  $H_{dc}$  Kurve



des schnelleren Relaxationsprozesses. Die Dysprosium(III)-Sandwichkomplexe **K2Dy** und **K3Dy** zeichnen sich also durch ein besonders komplexes feldabhängiges Verhalten aus, was wahrscheinlich auch durch einen energetisch niedrig liegenden angeregten  ${}^6\text{H}_{13/2}$  Zustand zustande kommt, der zusätzliche Möglichkeiten für Relaxationswege eröffnet.



**Abb. 48:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

Auch die feldabhängige *ac*-Messung von **K1Gd** spiegelt ein äußerst komplexes Relaxationsverhalten wider. Ohne angelegtes statisches Magnetfeld existiert ein reiner Quantentunnelprozess der bei einer Frequenz von ungefähr 1000 Hz auftritt, wie es in **Abb. 48** zu sehen ist. Bereits durch das Anlegen eines Magnetfeldes geringer Stärke eröffnet sich ein neuer, langsamerer Quantentunnelprozess mit einer Frequenz zwischen 30-50 Hz, währenddessen der schnellere Quantentunnelprozess mit steigender Feldstärke zusehends verschwindet. Bei  $H_{dc} = 800$  Oe erreicht der langsamere Quantentunnelprozess sein Maximum der *out-of-phase* Suszeptibilität  $\chi''$ . Bereits mit  $H_{dc} = 1000$  Oe beginnt ein noch langsamerer Quantentunnelprozess aktiviert zu werden, dessen Maximum unterhalb der Messgrenze von 1 Hz liegt. Mit steigender Feldstärke gewinnt dieser Prozess an Intensität, während der Quantentunnelprozess mit einem Maximum bei einer Frequenz zwischen 30-50 Hz bis  $H_{dc} = 4000$  Oe fast vollständig unterbunden wird. Die Ergebnisse der Fits der Kurven aus der Auftragung von  $\tau$  gegen  $H_{dc}$  sind abermals in **Tab. 50** aufgelistet. Im Fall von **K1Gd** sind also tiefliegende Spinzustände dafür verantwortlich, dass durch das Absenken der  $m_J$ -Level mit negativem J-Wert und gleichzeitigem Anheben der  $m_J$ -Level mit positivem J-Wert mit

ansteigender Magnetfeldstärke immer neue Quantentunnelrelaxationswege eröffnet werden bzw. wieder unterbunden werden.

Auch die Gadolinium(III)-Sandwichkomplexe **K2Gd** und **K3Gd** zeichnen sich durch  $\chi''$  gegen  $\nu$  Kurven aus (**Abb. 109** und **Abb. 149**), die geprägt sind durch jeweils zwei Relaxationsprozesse. Bei **K2Gd** werden beide Prozesse erst bei einer statischen Magnetfeldstärke von  $H_{dc} = 1500$  Oe aktiviert und steigen im Wert von  $\chi''$  bis zu einer Feldstärke von 4000 Oe an. Der langsamere Relaxationsprozess besitzt sein Maximum bei 1500 Oe ungefähr bei einer Frequenz von  $\nu = 2$  Hz mit einer Relaxationszeit von  $\tau = 0,08$  s, wird mit steigender Feldstärke schneller bis auf eine Relaxationszeit von  $\tau = 0,04$  s bei 2500 Oe, um anschließend wieder langsamer zu werden bis eine Relaxationszeit von  $\tau = 0,06$  s erreicht wird. In guter Näherung, unter Nicht-Berücksichtigung des Datenpunktes gemessen bei 1500 Oe, kann dieser Relaxationsprozess einem Quantentunnelprozess entsprechend gefittet werden, wie **Abb. 111** zeigt. Der schnellere Relaxationsprozess besitzt hingegen sein Maximum in der Relaxationszeit bei 2500 Oe mit  $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$  s. Der  $\tau$  gegen  $H_{dc}$  Kurvenverlauf konnte leider nicht zufriedenstellend gefittet werden. Der vernünftigste Fit wurde mit  $B = 63336 \text{ s}^{-1}$  für einen Quantentunnelprozess durchgeführt.

Beide Relaxationsprozesse von **K3Gd** konnten als reine Quantentunnelprozesse identifiziert werden und zeichnen sich durch eine Verlangsamung der Relaxationszeit mit steigender Feldstärke aus. Währenddessen der schnellere Relaxationsprozess bereits bei niedrigen Feldstärken aktiviert wird, beginnt der langsamere Prozess erst ab 1500 Oe die Relaxation ins Gleichgewicht zu unterstützen. Die Maximalen Relaxationszeiten bei  $H_{dc} = 4000$  Oe bzw.  $H_{dc} = 3500$  Oe betragen  $\tau = 1,6 \cdot 10^{-4}$  s bzw.  $\tau = 2,5 \cdot 10^{-3}$  s. Die weniger verzerrte  $D_{4d}$ -Symmetrie der Gadolinium(III)-Kristallfelder von **K2Gd** und **K3Gd** sorgen anscheinend für einen allgemein weniger effektiven Quantentunnelmechanismus, was womöglich auf eine geringere Beimischung von  $B_k^q \hat{O}_k^q$  Termen höherer Ordnung durch die höhere Symmetrie schließen lässt oder durch geringere Coulombwechselwirkungen zwischen benachbarten Gd(III)-Ionen zustande kommt.<sup>[108]</sup> Gleichfalls ist ein Quantentunnelprozess weniger zu beobachten, als bei **K1Gd**.

Die Ergebnisse aus den feldabhängigen  $ac$ -Messungen zusammenfassend, zeichnen sich die Gd(III)-Komplexe **K1Gd**, **K2Gd** und **K3Gd** durch mehrere feldabhängige Quantentunnelprozesse aus, die im Fall von **K1Gd** sogar annähernd separat durch die Magnetfeldstärke adressiert werden können. Die Dysprosium(III)-Komplexe **K2Dy** und **K3Dy** zeichnen sich durch ein komplexes feldabhängiges Relaxationsverhalten aus, das

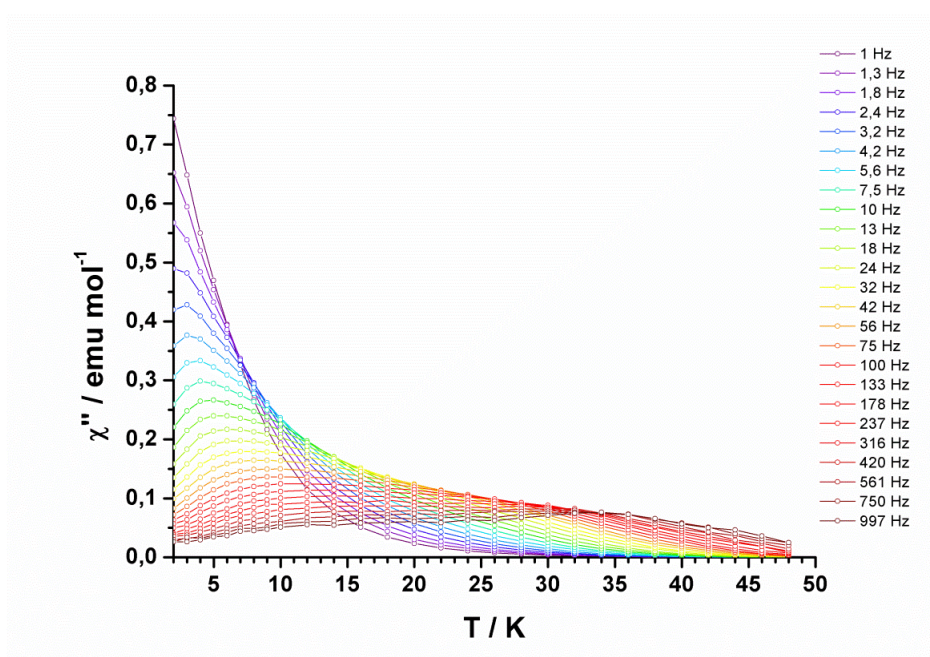
womöglich durch einen energetisch tiefliegenden angeregten  ${}^6\text{H}_{13/2}$  Zustand hervorgerufen wird und auch durch die Beimischung des direkten Prozesses geprägt wird. Die Verbindungen **K1Tb**, **K1Dy**, **K2Tb**, und **K3Tb** weisen eine starke Feldabhängigkeit auf und zeigen ein Maximum von  $\tau$  in der Auftragung von  $\tau$  gegen  $H_{dc}$ . Sie profitieren demnach stark vom Quenchen des potenten Quantentunnelprozesses. Die höchste Relaxationszeit wird von **K3Tb** mit  $\tau = 2,7$  s bei  $H_{dc} = 1500$  Oe erzielt.

Die Fitparameter, gewonnen aus den Kurven der Auftragung von  $\tau$  gegen  $H_{dc}$  der feldabhängigen *ac*-Messungen mit einem Modell, das den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt, wurden als fixierte Werte in Gleichung (2) eingesetzt. Die damit durchgeführten Fits der Kurven aus der Auftragung von  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  der temperaturabhängigen *ac*-Messung mit statischem Magnetfeld ergeben die in **Tab. 50**, **Tab. 52** und **Tab. 53** aufgelisteten Parameter für den Raman- und Orbachprozess. Somit bestimmt man unter Berücksichtigung des direkten und des Quantentunnelprozesses im zweiten Schritt die Parameter für den Raman- und den Orbachprozess so exakt wie möglich. Des Weiteren wurde bei allen  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  Kurven jeweils ein Fit mit einem Modell aus Raman- und Orbachprozess auf den Hochtemperaturbereich und auf den vollständigen Bereich angewendet. Der Vergleich dieser Fitmodelle mit dem Arrhenius-Modell gibt Aufschluss über dessen Gültigkeit. Die Abbildungen zu den Auswertungen der *ac*-Messung mit statischem Magnetfeld sind in Kapitel 7.7.2 gezeigt. Die Übersicht für alle Werte von  $U_{\text{eff}}$  aus den einzelnen Fits wird in **Tab. 5** gezeigt.

Wie zu erwarten zeigt sich ein Trend für die Terbium(III)-Komplexe, dass die Koordinationsverbindung **K1Tb** mit der stärkeren Verzerrung der quadratisch antiprismatischen Koordinationsumgebung eine geringere effektive Energiebarriere zeigt als die Sandwichkomplexe **K2Tb** und **K3Tb**. Der ermittelte  $U_{\text{eff}}$ -Wert rangiert für **K3Tb** bei allen drei Modellen der Fits in der gleichen Größenordnung. Der alle vier Relaxationsprozesse umfassenden Fit (RODQ-Fit) liefert einen Wert von  $U_{\text{eff}} = 238$  K. Der  $U_{\text{eff}}$ -Wert von **K2Tb** variiert sehr stark von  $U_{\text{eff}} = 171$  K für den Hochtemperaturfit über das Arrhenius-Modell (A) bis  $U_{\text{eff}} = 518$  K für den RODQ-Fit. In **Abb. 131** wird die Arrhenius-Auftragung der Relaxationszeiten gezeigt und die unterschiedlichen Fits werden dargestellt. Der alles andere als lineare Kurvenverlauf der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  Auftragung, wie er für ein Arrhenius-Verhalten zu erwarten wäre, lässt bereits erahnen, dass auch im Hochtemperaturbereich der thermische Orbachprozess nicht alleine Gültigkeit besitzt. Der RO-Fit bildet den Tieftemperaturbereich zufriedenstellend ab, jedoch wird der Hochtemperaturbereich vom RODQ-Fit besser



widergegeben. Da der  $U_{\text{eff}}$ -Wert maßgeblich vom Hochtemperaturbereich bestimmt wird, ist die Energiebarriere von **K2Tb** mit  $U_{\text{eff}} = 518$  K anzugeben. Dieser Sachverhalt deckt sich auch mit der Vermutung, dass der Sandwichkomplex mit dem stärkeren heteroleptischen Charakter die höhere Energiebarriere aufweist. Damit ist **K2Tb** nach meinem bestem Wissen der 3d-4f Komplexe mit der aktuell höchsten Energiebarriere noch vor dem linearen  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$  Komplex mit  $U_{\text{eff}} = 459$  K.<sup>[45]</sup>



**Abb. 49:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K3Tb**; Die Linien dienen der optischen Führung.

Der Kurvenverlauf der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  Auftragung von **K1Tb** wurde bereits durch **Abb. 44** vorgestellt. Hier wird vor allem deutlich, dass die Miteinberechnung des direkten und des Quantentunnelprozesses zur korrekten Widergabe des realen Relaxationsverhaltens bei Lanthanoid(III)-Ionen notwendig ist. Ohne die beiden Prozesse wird im tiefen und im mittleren Temperaturbereich eine systematisch zu hohe Relaxationszeit berechnet. Dies schlägt sich auch im Hochtemperaturbereich durch einen zu hohen Ramananteil nieder, da das Fehlen des direkten und des Quantentunnelprozesses durch den Ramananteil beim Fit überkompensiert wird. Der RODQ-Fit stellt mit einem Wert von  $U_{\text{eff}} = 199$  K somit den realistischsten Wert und gibt den Kurvenverlauf am genauesten wider.

Der Komplex **K3Tb** verfügt über die höchste Temperatur  $T_s$ , also der höchsten Temperatur, bei der eine *out-of-phase* Suszeptibilität festgestellt werden konnte, unter den hier vorgestellten Komplexen.  $T_s$  beträgt 48 K bei einem Magnetfeld  $H_{dc} = 0,15$  T (**Abb. 49**). Die höchste Temperatur bei der ein Maximum von  $\chi''$  festgestellt werden kann ist definiert als  $T_m$  und stellt

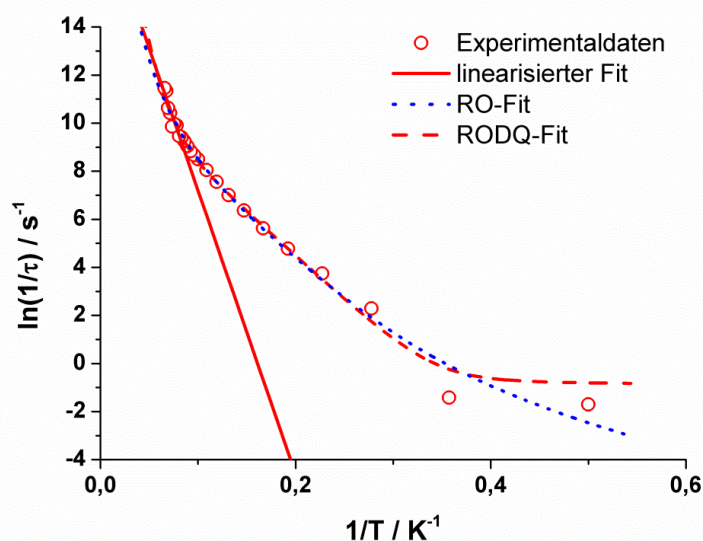
eine weitere Kennzahl für einen SMM dar. der höchsten Das Maximum von  $\chi''$  der Anregungsfrequenz von 1000 Hz befindet sich gar bei  $T_m = 34$  K. Dieser Wert fällt verglichen mit  $T_m = 52$  K des Terbium(III)-Sandwichkomplexes  $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]^-$  [21] jedoch gering aus. Der Wert von  $T_S$  beträgt ohne statisches Feld 40 K. Die entsprechenden Werte für **K2Tb** belaufen sich auf  $T_S = 26$  K ohne statisches Magnetfeld und  $T_S = 39$  K bzw.  $T_m = 8$  K bei  $H_{dc} = 0,10$  T und für **K1Tb** auf  $T_S = 17,5$  K bei  $H_{dc} = 0,20$  T.

Zusammenfassend zeigen die ermittelten effektiven Energiebarrieren der Terbium(III)-Komplexe eine starke Abhängigkeit von der Feldstärke des statischen Magnetfeldes. Durch das effektive Quenchen des Quantentunnelprozesses mit Hilfe eines statischen Magnetfeldes lässt sich  $U_{\text{eff}}$  um mehr als einen Faktor 10 erhöhen, wie der neue Rekordhalter unter den 3d-4f SMMs, **K2Tb**, mit  $U_{\text{eff}} = 518$  K zeigt. **K2Tb** profitiert hierbei von einem unsymmetrisch gestreckten Koordinationspolyeder, der von einer unsymmetrischen Verteilung der assoziierten Gegenionen um den Komplex hervorgerufen wird.

Die  $T_S$ -Werte für die Dy(III)-Komplexe **K1Dy**, **K2Dy** und **K3Dy** bleiben bezogen auf die Unterschiede bei den Tb(III)-Komplexe relativ konstant mit  $T_S = 14$  K, 11 K bzw. 17 K ohne statisches Feld (siehe **Abb. 98**, **Abb. 137** und **Abb. 176**) und  $T_S = 13$  K (0,15 T), 16,5 K (0,10 T) bzw. 17 K (0,25 T) mit statischem Magnetfeld (siehe **Abb. 103**, **Abb. 142** und **Abb. 181**). Während bei Komplex **K1Dy** und **K2Dy** bei den *ac*-Messungen ohne statisches Feld kein Maximum der *out-of-phase* Suszeptibilität aufweisen, kann bei **K3Dy** ab einer Frequenz von ungefähr 100 Hz ein Maximum festgestellt werden welches sich bei einer Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes von 1000 Hz bei  $T_m = 8$  K befindet. Die Maxima von  $\chi''$  bei 1000 Hz belaufen sich bei der *ac*-Messung mit statischem Magnetfeld von **K1Dy** noch auf  $T_m = 8,5$  K, so steigert sich dies auf  $T_m = 10$  K bei **K2Dy** und  $T_m = 9$  K bei **K3Dy**. Bei der höchsten Temperatur  $T_m$  des  $\chi''$ -Maximums einer Anregungsfrequenz wirkt sich also die quadratisch antiprismatische Koordinationsumgebung der Dy(III)-Ionen mit dem größeren heteroleptischen Charakter im Sandwichkomplex leicht positiv aus. Die stark vom idealen Kurvenverlauf abweichende Auftragung von  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  von **K1Dy** verlangt nach einer Beachtung des Raman-Prozesses vorallem im hohen und im mittleren Temperaturbereich aufgrund der Abweichung vom linearen Arrhenius-Verhalten. Der RO-Fit mit einem Wert von  $U_{\text{eff}} = 203$  K bildet den Niedertemperaturbereich nicht zufriedenstellend ab, weshalb der ganzheitliche RODQ-Fit, wie in **Abb. 107** zu sehen, das vernünftiger, wenn auch moderatere Ergebnis von  $U_{\text{eff}} = 164$  K liefert. Diese ermittelte Energiebarriere wird jedoch in keinem Fit

der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  Kurvenverläufe von **K2Dy** und **K3Dy** überstiegen. Mit  $U_{\text{eff}} = 104$  K für den RODQ-Fit von **K2Dy** wird der ermittelte Wert von  $U_{\text{eff}} = 92$  K der RO-Fits und des Arrhenius-Fits zufriedenstellend reproduziert (**Abb. 146**). Der Kurvenverlauf wird sowohl beim RO-, als auch beim RODQ-Fit zufriedenstellend wiedergegeben. Zusätzlich kann für **K2Dy** noch ein zweiter Relaxationsweg identifiziert werden, der bereits bei 6 K vollständig aus dem Messbereich verschwindet und dessen  $U_{\text{eff}}$ -Wert 93 K beträgt und durch einen RODQ-Fit ermittelt wurde (**Abb. 147**). **K2Dy** unterschreitet jedoch den  $U_{\text{eff}}$ -Wert von **K1Dy** deutlich. Auch bei **K3Dy** sind die ermittelten Werte von  $U_{\text{eff}}$  von 36 K sowohl für den RO-, als auch für den RODQ-Fit identisch. In beiden Fällen wird der in **Abb. 50** dargestellte komplizierte Kurvenverlauf nicht zufriedenstellend wiedergegeben. Der Quantentunnelbereich unterhalb von 3 K wird am besten durch den RODQ-Fit abgebildet. Im Hochtemperaturbereich wird die Steigung der Kurve ab 13 K weder durch den Raman-Orbach-Fit noch durch den RODQ-Fit erreicht. Der Kraftfaktor für den Ramanprozess beider Fits läuft gegen  $n = 9$ , was für weit auseinanderliegende Kramerniveaus und einen hohen Ramananteil zur magnetischen Relaxation bei hohen Temperaturen spricht. Aus dem Arrhenius-Fit wird ein Wert von  $U_{\text{eff}} = 118$  K erreicht und ist vergleichbar mit dem für **K2Dy** ermittelten Wert. Ein ähnlicher Wert wäre bei einer sich ähnelnden Symmetrie des Kristallfeldes zu erwarten. Vielleicht ist jedoch auch gerade die etwas höhere Symmetrie und der geringere heteroleptische Charakter von **K3Dy** im Vergleich zu **K2Dy** dafür verantwortlich, dass die feldstärkeabhängigen Relaxationsprozesse schlechter gequenchet werden. Dies führt zu einer herabgesetzten effektiven Energiebarriere und würde einen solch niedrigen  $U_{\text{eff}}$ -Wert von 36 K erklären. Ein anderer Aspekt, den in der Einleitung angesprochenen Polarisierungseffekt auf verbrückende Donoratome diamagnetischer Metallionen, muss im Fall der stärker polarisierenden Co(III)-Ionen von **K1Dy** zu einer höheren Ligandenfeldstärke führen als im Fall der Ni(II)-Ionen der Komplexe **K2Dy** und **K3Dy** und würde zumindest zur Erklärung der höheren effektiven Energiebarriere von **K1Dy** in Bezug auf **K2Dy** und **K3Dy** beitragen.

Zusammenfassend kann die stark verzerrt quadratisch antiprismatische Koordinationsumgebung von **K1Dy** eine höhere Energiebarriere generieren als das symmetrischere Kristallfeld der beiden Sandwichkomplexe **K2Dy** und **K3Dy**. Der Trend unter den Tb(III)-Komplexen, dass ein unsymmetrisch gestreckter Koordinationspolyeder die Energiebarriere erhöht, ist nicht auf die Verbindungen **K2Dy** und **K3Dy** übertragbar. Lediglich die höchste Temperatur  $T_m$ , bei der ein Maximum von  $\chi''$  beobachtet wird, folgt dieser Tendenz.



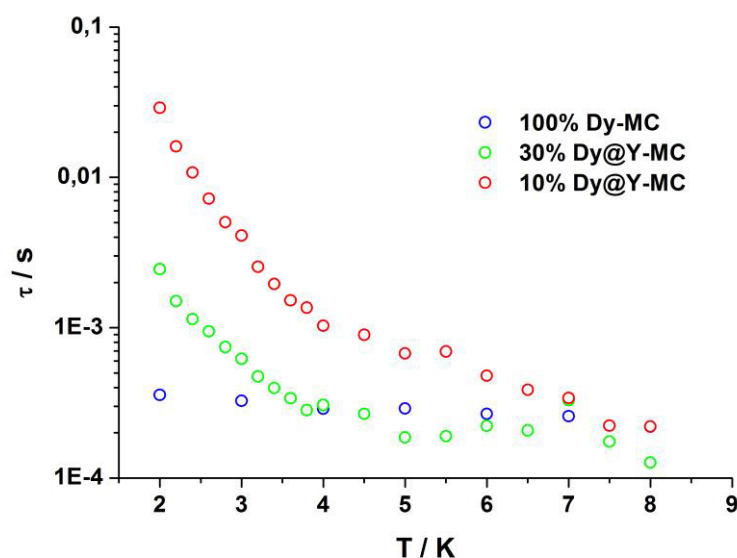
**Abb. 50:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,25 T von **K3Dy**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit über die Arrhenius-Formel, die blaue gestrichelte Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman- und den Orbachprozess berücksichtigt und die gestrichelte rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

Die effektive Energiebarriere der *ac*-Messung mit statischem Magnetfeld von **K1Gd** ist sowohl für den Arrhenius-Fit mit  $U_{\text{eff}} = 9$  K, als auch für den Orbach-Quantentunnel-Fit mit  $U_{\text{eff}} = 28$  K niedriger als der entsprechende Wert der *ac*-Messung ohne statisches Magnetfeld. Der Kurvenverlauf der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  Auftragung dieses schnelleren Prozesses mit einem Maximum in  $\chi''$  oberhalb von 1000 Hz mit einem  $\tau_{\text{Max}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$  s (**Abb. 83**) wird zufriedenstellend durch den O-QT-Fit widergegeben. In **Abb. 84** ist der zweite, langsamere Relaxationspfad gezeigt, dessen  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  Kurve mit Hilfe eines Modells, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt, gefittet werden konnte. Das  $\chi''$ -Maximum liegt konstant bei ungefähr 1 Hz und die Relaxationszeit beträgt im Mittel bei 0,16 s. Dieser langsamere Prozess kann nur bis zu einer Temperatur von 3 K beobachtet werden. Für den Sandwichkomplex **K2Gd** kann ein langsamer Relaxationsprozess festgestellt werden dessen Maximum der *out-of-phase* Suszeptibilität bei 2 K bei einer Frequenz von 2 Hz liegt und dessen Maximum sich mit steigender Temperatur leicht zu kleineren Frequenzen verschiebt, wie es in **Abb. 115** zu sehen ist. Deshalb wurde auf die Arrhenius-Auftragung der Relaxationszeiten ein Modell angewendet, das nur einen Quantentunnelprozess beinhaltet (**Abb. 117**). Desweiteren ist in **Abb. 115** wie bei **K1Gd** ein schnellerer Relaxationsprozess zu erahnen. Jedoch sind davon nur noch Ausläufer unterhalb von 1000 Hz zu beobachten. Für **K3Gd** ist in **Abb. 157** ein deutlich temperaturabhängigerer Relaxationsweg erkennbar, dessen Kurvenverlauf unterhalb

von 2,5 K in ein Quantentunnelbereich mündet. Bei **K3Gd** ist nur diese schnelle Relaxationsverlauf, der sein  $\chi''$ -Maximum etwas oberhalb von 1000 Hz besitzt, vorhanden. Ein langsamerer Relaxationsweg unterhalb von 1 Hz ist zu erahnen. Der für den Sandwichkomplex **K3Gd** ermittelte Wert für die effektive Energiebarriere beträgt 19 K, ermittelt durch einen Arrhenius-Fit im Hochtemperaturbereich, und  $U_{\text{eff}} = 30$  K für einen Fit durch ein Modell, das einen Orbach- und einen Quantentunnelprozess berücksichtigt. Die schnelleren Relaxationsprozesse von **K1Gd** und **K3Gd** weisen also durchaus vergleichbare Energiebarrieren auf und sind Folgen der bereits besprochenen Mischung des Grundzustandes mit angeregten Zuständen, deren Bahndrehmoment  $L \neq 0$  beträgt. Der offensichtlich noch schnellere Relaxationsprozess von **K2Gd** lässt unter Umständen einen Schluss auf eine Assistenz dieses Prozesses durch intermolekulare, dipolare Wechselwirkungen zu, da die intermolekularen Ln-Ln-Abstände, wie bereits in Kapitel 2.1 besprochen, der Komplexe **K2Ln** geringer sind als diejenigen der Serie **K3Ln**. Die Coulombwechselwirkungen von Gd(III)-Ionen sind aufgrund des hohen magnetischen Momentes besonders ausgeprägt<sup>[113]</sup> und können dementsprechend starke Auswirkungen auf die Relaxation haben.

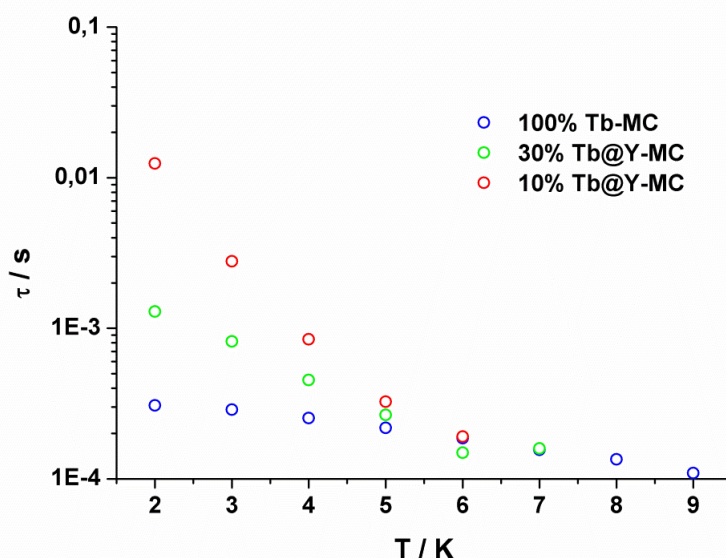
Zusammenfassend zeigen alle drei Gd(III)-Sandwichkomplexe **K1Gd**, **K2Gd** und **K3Gd** beim Anlegen eines statischen Magnetfeldes eine langsame magnetische Relaxation. Der vorherrschende Relaxationsmechanismus von Komplex **K2Gd** ist der Quantentunnelprozess, wobei für **K1Gd** und **K3Gd** zusätzlich der Orbachprozess zum Fit der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $1/T$  Kurve herangezogen werden muss. Die Tatsache, dass der magnetische Relaxationsprozess von **K2Gd** schneller stattfindet als in Komplex **K3Gd** und die Tatsache, dass die Coulombwechselwirkungen von Gd(III)-Ionen aufgrund des hohen magnetischen Momentes besonders ausgeprägt sind, lässt vermuten, dass die intermolekularen Dipol-Dipol Wechselwirkungen von essenzieller Bedeutung für die magnetische Relaxation dieser Komplexe sind.

Aus diesem Grund wurden der Einfluss der intermolekularen Coulombwechselwirkungen zwischen den Lanthanoid(III)-Ionen auf die magnetische Relaxation durch den Vergleich unverdünnter Proben von **K2Dy** und **K2Tb** mit Yttrium(III)-verdünnten Proben untersucht. Dieses Verfahren wird zu diesem Zweck inzwischen standardmäßig bei Ln(III)-Koordinationsverbindungen angewandt.<sup>[84,114,115]</sup>



**Abb. 51:** Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau$  von **K2Dy** und dessen Yttrium(III)-verdünnter Analoge mit einem Restanteil an Dy(III)-Ionen von 30% bzw. 10%.

Die systematische Substitution von Dysprosium(III)-Ionen durch diamagnetische Yttrium(III)-Ionen in **K2Dy** führt zum Quenchen eines Relaxationsweges der durch intermolekulare, dipolare Wechselwirkungen zwischen benachbarten Dy(III)-Ionen assistiert wird und endet in einem Anstieg der Relaxationszeit  $\tau$  bei 2 K um einen Faktor 100 der 90%-ig verdünnten Probe im Vergleich zum unverdünnten Komplex **K2Dy**, wie es in **Abb. 51** zu sehen ist. Die Relaxationszeit für **K2Dy** bei 2 K beträgt  $\tau_{100\%Dy} = 3,6 \cdot 10^{-4}$  s, steigert sich für die 30%-ige Probe von **K2Dy** auf  $\tau_{30\%Dy} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  s und gipfelt in einer Relaxationszeit von  $\tau_{10\%Dy} = 0,029$  s für die 10%-ige Probe von **K2Dy**. Die Relaxationszeit steigt also jeweils um den Faktor 10 bei einer dreifachen Verdünnung durch Yttrium(III)-Ionen. Diese Auswirkungen intermolekularer Dipolwechselwirkungen auf die Relaxationszeit äußern sich jedoch nur bei niedrigen Temperaturen. Die Relaxationszeiten der 100%-igen und der 30%-igen **K2Dy**-Probe sind bereits bei einer Temperatur von 4 K in der gleichen Größenordnung und die 10%-ige **K2Dy**-Probe nähert sich der 100%-igen Bei 7 K an. Ein Vergleich der effektiven Energiebarrieren dieser unterschiedlichen Proben wurde nicht durchgeführt, da die Intensität des *out-of-phase* Signals in proportionalem Maße zur Yttrium(III)-Verdünnung sinkt und der Messbereich mit zunehmender Verdünnung somit immer kleiner wurde. Ein Vergleich von  $U_{eff}$ -Werten bietet sich in diesem Fall also nicht an.



**Abb. 52:** Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau$  von **K2Tb** und dessen Yttrium(III)-verdünnter Analoge mit einem Restanteil an Tb(III)-Ionen von 30% bzw. 10%.

Ein Effekt in ähnlichem Ausmaß ist ebenso für eine sukzessive Verdünnung von **K2Tb** mit Y(III)-Ionen zu beobachten. Das Ergebnis ist in **Abb. 52** zu sehen. Die Relaxationszeiten betragen für die Proben von **K2Tb** mit unterschiedlichem Tb(III)-Gehalt  $\tau_{100\%Tb} = 3,1 \cdot 10^{-4}$  s,  $\tau_{30\%Tb} = 1,3 \cdot 10^{-3}$  s und  $\tau_{10\%Tb} = 0,012$  s für die 10%-ige Probe von **K2Tb**. Die Kurven aller drei Proben konvergieren, anders als bei den Proben von **K2Dy**, bei 7 K. Auch hier bietet sich ein Vergleich der  $U_{\text{eff}}$ -Werte aus den genannten Gründen nicht an.

Der Einfluss der intermolekularen Coulombwechselwirkungen zwischen benachbarten Lanthanoid(III)-Ionen der Serie **K2Ln** auf die magnetische Relaxation ist offensichtlich und zeigt sich auch, wie im letzten Kapitel diskutiert, in geringerem Umfang im Niedertemperaturbereich der  $\chi T$ -Kurven einiger Komplexe. Die wirksame Auslöschung dieser dipolaren Wechselwirkungen durch Verdünnung oder durch ein noch größeres diamagnetisches Rückgrat führt zu isolierteren Ln(III)-Ionen, deren magnetische Relaxation ausschließlich nur noch von ihrer elektronischen Struktur und damit ihres Kristallfeldes abhängt. Es können nicht nur wesentlich höhere effektive Energiebarrieren erwartet werden, sondern zudem eine tiefere Einsicht in die Natur des Magnetismus von Lanthanoidionen.



### 3 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden sogenannte Metallakronen als Komplexliganden für Lanthanoid(III)-Verbindungen verwendet. Diese makrozyklischen Koordinationsverbindungen bestehen aus  $[M_R-O-N]$ -Wiederholungseinheiten ( $M_R$  = Ringmetallion) und besitzen eine den Kronethern analog gewählte Notation  $[12-MC_{M_R(O_{x_x})N(L)}-4]$ . Sie sorgen wie makrozyklische, organische Liganden für eine Stabilität und eine strukturelle Integrität in Lösung und in der Gasphase, wie die in dieser Arbeit vorgestellten ESI-MS Messungen zeigen. Darüber hinaus bieten Metallakronen eine Vielfalt an Variationsmöglichkeiten, die das Kristallfeld der im Zentrum der Metallakrone befindlichen Lanthanoid(III)-Gastionen beeinflussen. Ein weiteres Charakteristikum des flexiblen, modularen Aufbaus von Metallakronen ist das breite Spektrum an Koordinationsverbindungen mit Ringmetallionen unterschiedlicher magnetischer Eigenschaften.<sup>[75]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit konnten auf Metallakronen basierende 3d-4f Komplexe mit Zn(II), Ni(II), Cu(II) und Co(III) als Ringmetallionen synthetisiert werden. Es war mir möglich die Verbindungen  $(Hpip)_5Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]_2(C_3H_6O)$  (**K4**),  $Hdma[(Hpip)_4(dma)_2Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]_2(H_2O)_2(DMF)_2]C[(Hpip)_4Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]_2$  (**K5**),  $(Hpip)_6[Tb_2Zn_6(shi)_4(Hshi)_2(H_2shi)_4(pip)_4] \cdot 2 Hpiv$  (**K6**) und  $(Hpip)_4[Er_2Zn_8(shi)_6(Hshi)_4(pip)_6]$  (**K7**) röntgenkristallographisch nachzuweisen. Überdies habe ich in dieser Arbeit die Serien der Komplexe  $(Hpip)_3Ln(III)(\mu-sal)_2(\mu-piv)_2[12-MC_{Co(III)N(shi)-4}](pip)_2$  (**K1Ln**) ( $Ln(III) = Y(III), Pr(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III)$ ),  $[(Hmorph)_5Ln(III)[12-MC_{Ni(II)N(shi)-4}]_2(morph)_2(\mu-morph)$  (**K2Ln**) ( $Ln(III) = Y(III), Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Er(III), Yb(III)$ ) und  $(Hpip)_6Ln(III)[12-MC_{Ni(II)N(shi)-4}]_2(Hsal)$  (**K3Ln**) ( $Ln(III) = Sm(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Er(III)$ ) vorgestellt.

Die Zn(II)-Verbindungen **K5** und **K6** bestehen aus jeweils zwei „halben“ Metallakronen, die jeweils über die zentralen Ln(III)-Ionen miteinander verknüpft sind. Die Koordination zweier weiterer peripherer Zn(II)-Ionen in **K7**, im Vergleich zu **K6**, bewirkt einen größeren intermolekularen Lanthanoidionen-Abstand. Die zentralen  $\mu$ -oxo verbrückten, magnetisch isolierten  $Ln_2$ -Einheiten könnten somit unter Minimierung intermolekularer Coulombwechselwirkungen zur Untersuchung von 4f-4f Austauschwechselwirkungen dienen.

Die Reihe der Komplexe **K1Ln** bestehen aus einer  $[12-MC_{Co(III)N(shi)-4}]$  Einheit, die ein Ln(III)-Gastion *out-of-plane* koordiniert. Die verzerrt quadratisch antiprismatische



Koordinationsumgebung der Lanthanoidionen ruft interessante magnetische Eigenschaften hervor, die in der elektronischen Struktur der Ln(III)-Ionen begründet sind. Die  $D_{4d}$ -Symmetrie sorgt im Zuge eines dipolaren Coulomb-Modells zu einer energetischen Absenkung der zweifach entarteten  $m_J$ -Grundzustände und einer Anhebung der angeregten  $m_J$ -Zustände, was zu einer Erhöhung der effektiven Energiebarriere  $U_{\text{eff}}$  führt, die eine magnetische Relaxation in das Gleichgewicht zwischen der Besetzung der Grundzustände verhindert. Mit Hilfe der Berücksichtigung des Raman-, Quantentunnel- und direkten Relaxationsprozesses in dieser Arbeit, zusätzlich zum üblicherweise berücksichtigten thermisch aktivierten Orbachprozess im Rahmen des Arrhenius-Modells, konnte ein ganzheitliches Bild der Relaxationswege unter Reduzierung von Näherungen im Hochtemperaturbereich für alle untersuchten Koordinationsverbindungen erlangt werden. Durch das Anlegen eines statischen Magnetfeldes werden Quantentunnelprozesse zwischen entarteten Zuständen gequench und es konnte für **K1Tb** eine effektive Energiebarriere von  $U_{\text{eff}} = 199$  K und für **K1Dy** von  $U_{\text{eff}} = 164$  K festgestellt werden. Darüber hinaus sorgt die verzerrt quadratisch antiprismatische Koordinationsumgebung dieser Serie für die Beimischung angeregter Multiplett-Zustände mit Bahndrehmoment zum  $^8S_{7/2}$  Singulett-Grundzustand von **K1Gd** und damit zur einzigartigen Generierung eines Gd(III)-SIMs mit einer Energiebarriere von  $U_{\text{eff}} = 66$  K ohne statisches Magnetfeld. Dieser Rekord unter den Gd(III)-SMMs setzt sich durch die nachgewiesene langsame magnetische Relaxation der Sandwichkomplexe **K2Gd** und **K3Gd** unter statischem Feld fort.

Die Serien der Komplexe **K2Ln** und **K3Ln** zeichnen sich durch eine höhere Symmetrie des quadratisch antiprismatischen Koordinationspolyeders, in Bezug auf die Komplexe **K1Ln**, aus. Sie bestehen aus jeweils zwei  $[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}$  Einheiten, die das zentrale Ln(III)-Ion in einer Sandwichverbindung komplexieren. Aufgrund der symmetrischeren  $D_{4d}$ -Symmetrie zeigen die *Non-Kramer*-Ionen Tb(III) selbst ohne zusätzlich angelegtes statisches Magnetfeld eine langsame magnetische Relaxation. Der Sandwichkomplex **K2Tb** profitiert von einem unsymmetrisch gestreckten Koordinationspolyeder, der von einer unsymmetrischen Verteilung der assoziierten Gegenionen um den Komplex hervorgerufen wird, was ihn zum neuen Rekordhalter unter den 3d-4f SMMs mit einer effektiven Energiebarriere von  $U_{\text{eff}} = 518$  K ( $H_{\text{dc}} = 0,1$  T) macht. Der Effekt eines heteroleptischen Charakters von Sandwichkomplexen auf die Höhe der effektiven Energiebarriere ist ansonsten nur bei den Phthalocyanat-Sandwichverbindungen der Struktur  $[\text{TbPcPc}']$  von Coronado et al. bekannt.<sup>[12]</sup> Die höchste Temperatur, bei der ein Maximum von  $\chi''$  festgestellt werden kann, ist definiert als  $T_m$  und ist bei **K3Tb** mit  $T_m = 34$  K am größten unter den hier untersuchten Verbindungen. Die

symmetrischere  $D_{4d}$ -Symmetrie wirkt sich nicht im gleichen Maße zum Vorteil für die Dy(III)-Komplexe **K2Dy** und **K3Dy** wie für die Tb(III)-Verbindungen aus. Die effektiven Energiebarrieren von **K2Dy** und **K3Dy** mit  $U_{\text{eff}} = 20$  K bzw.  $U_{\text{eff}} = 47$  K ohne ein statisches Magnetfeld und  $U_{\text{eff}} = 104$  K ( $H_{\text{dc}} = 0,1$  T) bzw.  $U_{\text{eff}} = 36$  K ( $H_{\text{dc}} = 0,25$  T) übersteigen nicht die effektive Energiebarriere von **K1Dy**.

Darüber hinaus wurden die Komplexe **K2Dy** und **K2Tb** mit analogen Yttrium(III)-verdünnten Proben verglichen, um den Einfluss der intermolekularen Coulombwechselwirkungen zwischen den Lanthanoid(III)-Ionen auf die magnetische Relaxation zu untersuchen. Es konnte in beiden Fällen ein Anstieg der Relaxationszeit um den Faktor 10 bei einer dreifachen Verdünnung durch Yttrium(III)-Ionen bei 2 K festgestellt werden, was auf eine starke Beschleunigung der Relaxation durch intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hindeutet.

Die Komplexe **K4** und **K5** sind Dy(III)-Sandwichkomplexe und setzen sich aus  $[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}$  Einheiten zusammen, die ein Dysprosiumion quadratisch antiprismatisch koordinieren. **K4** zeichnet sich durch ein entlang der Vorzugsachse stärker asymmetrisch gestrecktes, quadratisches Antiprisma aus, als der Ln(III)-Koordinationspolyeder innerhalb des Komplexes **K2Dy**. Wohingegen die drei unterschiedlichen Dy(III)-Sandwichkomplexe, die in der Elementarzelle von **K5** vorkommen, weitestgehend einer idealen  $D_{4d}$ -Symmetrie folgen. Der Vergleich magnetischer Messungen dieser beiden Sandwichkomplexe könnte also Aufschluss über den Einfluss eines heteroleptischen Aufbaus von Sandwichkomplexen auf die effektive Energiebarriere geben.

## 4 Ausblick

Um den Einfluss von Veränderungen an der Molekülstruktur auf die effektive Energiebarriere und die Relaxationsprozesse zu verstehen, sind die Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Lanthanoid(III)-Ionen zu untersuchen. Durch Fluoreszenzspektroskopie und durch DFT-Berechnungen könnte ein tiefergehendes Verständnis der elektronischen Struktur der Komplexe **K1Ln**, **K2Ln** und **K3Ln** gewonnen werden, die mit den aus *ac*- und *dc*-Messungen erhaltenen Daten verglichen werden können, wie es von G. Rajaraman et al.<sup>[78]</sup> und Fu-Pei Liang<sup>[116]</sup> gezeigt wurde. Gleichsam ist es möglich die mit Hilfe von NMR-Messungen erhaltenen paramagnetischen Verschiebungen unter Ausnutzung von DFT-Methoden mit den SQUID-Daten zu korrelieren.<sup>[86,117]</sup> Ein Nachweis durch die XPS-Methode, dass die strukturelle Integrität durch die Auftragung der hier vorgestellten Verbindungen auf Oberflächen erhalten bleibt, könnte die Ergebnisse der ESI-MS Messungen bezüglich der Stabilität dieser Komplexe verifizieren. XAS und XMCD Messungen könnten nach erfolgreicher Oberflächenauftragung Aufschluss über die magnetischen Eigenschaften isolierter Komplexe geben.<sup>[118]</sup>

Die Korrelation von Veränderungen an der Molekülstruktur mit der elektronischen Struktur der Lanthanoid(III)-Ionen könnte für das Design neuer, auf Metallakronen basierender Lanthanoid(III)-Sandwichkomplexe wertvolle Informationen liefern. Die zahlreichen Variationsmöglichkeiten, die durch die Wahl von Metallakronen als Komplexliganden für Ln(III)-Ionen zur Verfügung stehen, lassen noch viele Justierungen der molekularen magnetischen Anisotropie zu. Dies kann entweder anhand der Ringmetallionen oder durch indirekte Einflussnahme auf die magnetischen Einzelionenanisotropie des Lanthanoidions geschehen.

Prinzipiell ist es möglich Übergangsmetallionen mit einem hohen Anisotropiebeitrag, wie beispielsweise *high-spin* Mn(III), als Ringmetallionen zu inkorporieren, um die molekulare magnetische Anisotropie zu erhöhen.

Es könnten auch gezielt Strukturparameter der quadratisch antiprismatischen  $D_{4d}$ -Symmetrie durch Veränderungen am Metallakronengerüst feinabgestimmt werden, um das Kristallfeld der Lanthanoid(III)-Ionen zu optimieren, wie es Elvira Bergen durch Substitution an spezifischen Positionen der Salicylhydroxamsäure, wie in 5-*tert*-Butyl-salicylhydroxamsäure **L1**, in ersten Versuchen bereits gelang.<sup>[83]</sup> In diesem Zusammenhang ist auch der Effekt durch elektronenschiebende Gruppen am aromatischen Ringsystem des Hauptliganden auf die

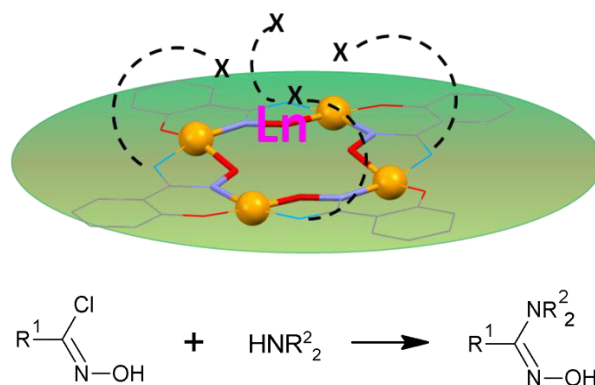
Ligandenfeldstärke der Hydroxamatsauerstoffdonoratome von höchstem Interesse für eine weitere Steigerung von  $U_{\text{eff}}$ .

Die Wahl des Co-Liganden kann in diesem Zusammenhang sowohl für eine symmetrische als auch für eine unsymmetrische Verteilung der Wasserstoffbrücken ausbildenden, protonierten Amine sorgen und bestimmt somit den Grad des heteroleptischen Charakters der Doppeldeckerkomplexe, wie in der vorliegenden Arbeit nachgewiesen werden konnte. Somit ist eine indirekte Einflussnahme auf das Kristallfeld des Ln(III)-Ions und damit auf die Höhe der effektiven Energiebarriere möglich. Koordinierende Liganden, auch Lösungsmittel, die als Wasserstoffbrückenakzeptoren fungieren können, sind dabei zu vermeiden, wohingegen sterisch anspruchsvolle basische Amine die vielversprechendsten Aussichten besitzen, um eine unsymmetrische Verteilung der cyclischen Gegenionen zu provozieren.

Die strukturelle Vielfalt der Metallakronen zeigt sich auch in der Kombinierbarkeit von Liganden, wie am Beispiel der vakanten Metallakroneneinheit  $[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{Hshi})_2(\text{pko})_2}\text{-4}]^{2+}$  von Pecoraro et al. <sup>[60]</sup> zu sehen ist, die zu einer anderen Komplexladung führt als eine analoge  $[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})}\text{-4}]^{4-}$  Einheit. <sup>[79]</sup> So hätte auch der mögliche Doppeldecker-Komplex der deprotonierten Form  $[\text{Ln(III)}\{[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})_2(\text{pko})_2}\text{-4}]_2\}]^{3+}$  eine höhere Gesamtladung als die hier präsentierten Sandwichkomplexe  $[\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})}\text{-4}]_2]^{5-}$ , was durch die Änderung der repulsiven Coulombkräfte zwischen den 4f-Elektronen der Ln(III)-Ionen und der Ladung des Komplexliganden zu anderen magnetischen Eigenschaften führen sollte, wie Ishikawa et al. <sup>[20]</sup> nachweisen konnte. Lara Völker konnte mit solchen gemischten Ligandsystemen erste Erfolge verzeichnen. <sup>[80]</sup>

In Anlehnung an die Komplexe der Serie **K1Ln** könnte ein Ligandensystem, das Ähnlichkeit mit N-Carboxyethylantranilhydroxamsäure **L2** besitzt, aber durch andere funktionelle Gruppen am aliphatischen Arm wie Hydroxo- und Amino-Gruppen weniger zur Vernetzung unter den Metallkronen neigt, eine analoge  $D_{4d}$ -Symmetrie mit leichten Abweichungen provozieren, wie in **Abb. 33** gezeigt wird. Dies könnte der Reihe an Komplexen von **K1Ln** weitere strukturanaloge Verbindungen hinzufügen. Hierdurch wiederum könnte die durch starke, intermolekulare Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen benachbarten Gd(III)-Ionen vermutlich vorhandene Quantenkohärenz <sup>[119]</sup> des Komplexes **K1Gd** näher untersucht werden.

Eine weitere Möglichkeit funktionelle Gruppen in Liganden einzuführen, die der Salicylhydroxamsäure ähnlich sind, würde sich über die Substitution am Carbonylsauerstoffatom der Hydroxamatgruppe bieten. Amidoxime könnten wie bei **L1** dazu genutzt werden funktionellen Gruppen an der Amidgruppe anzubringen, die zur Koordination am Lanthanoid(III)-Ion befähigt sind (**Abb. 53**).



**Abb. 53:** oben: Schematische Darstellung eines Ln(III)[12-MC<sub>M(Ox)N(L)-4</sub>] Komplexes, dessen Amidoximderivat über eine zusätzliche funktionelle Gruppe mit dem Donoratom X an der Amid-Gruppe verfügt; grau: C, blau: N, rot: O, orange: M<sup>Ox</sup>, pink: Ln<sup>III</sup>; unten: Verallgemeinerte Reaktion eines Hydroxymoylchlorides mit einem Amin zu einem Amidoximderivat.<sup>[120]</sup>

Die Synthese von homo- und heterometallischen Multideckerstrukturen, die zwei oder mehr Lanthanoid(III)-Ionen enthalten, ist zur Untersuchung von Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen Lanthanoidionen und deren Einfluss auf die magnetische Relaxation von essenziellem Wert.<sup>[84,114]</sup> Auch hier könnten, wie in **Abb. 34** zu sehen ist, Anthranilsäurederivate, wie **L2**, oder Amidoxime zur Realisierung solcher Systeme beitragen und sogar für die Einbindung von dreiwertige Ringmetallionen wie Co(III), Mn(III) und Fe(III) innerhalb eines Sandwichkomplexes sorgen, indem die bevorzugte oktaedrische Koordinationsumgebung dieser Metallionen durch die zusätzlichen funktionellen Gruppen vervollständigt werden kann. Eine Vergrößerung des intermolekularen Ln(III)-Abstandes durch größere Gegenionen,<sup>[84]</sup> durch verbrückende Co-Liganden, die als *Spacer* fungieren, oder durch sterisch anspruchsvolle Substituenten in der Peripherie der Metallakronen würde die intermolekulare Coulombwechselwirkung zwischen benachbarten Komplexen einschränken oder gar unterbinden und damit, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, die Relaxationszeit erhöhen.

Die Flexibilität der makrozyklischen Metallakronen als Komplexliganden zeichnet sich durch die strukturelle Vielfalt von 3d-4f Sandwichkomplexen auf der Basis von Metallakronen aus

und führt zu interessanten, magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen, die durch die Justierung zahlreicher Variationsmöglichkeiten feinabgestimmt werden können. Die zu Ln(III)-Sandwichkomplexen gemachten magnetotrukturellen Korrelationen, die in dieser Arbeit aber auch in vorhergehenden Arbeiten <sup>[12,27]</sup> untersucht wurden, könnten zukünftig weitere Steigerungen in der Relaxationszeit und der Energiebarriere dieser Verbindungen ermöglichen. Diese stabilen SMMs können somit zu Recht als Richtungsweiser für zukünftige *single-molecule magnets* angesehen werden, um beispielsweise Anwendung in *spintronics*, Quantencomputern oder Speichermedien mit hoher Informationsdichte zu finden.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Apparativer Teil

#### 5.1.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Mainz an einem Elementa Vario EL oder Elementa Vario EL 2 durchgeführt. Dabei wurde der prozentuale Anteil an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der Verbindungen ermittelt.

#### 5.1.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden auf einem JASCO FT/IR-4200 aufgenommen. Kleine Probenmengen von 1 – 5 mg wurden dazu mit trockenem Kaliumbromid gemörsert und mit einem durch 10 t erzeugten Druck zu einem Pressling verarbeitet. Flüssige Proben wurden bei Bedarf mit  $\text{CHCl}_3$  verdünnt und die Lösung zwischen zwei selbst hergestellten Kaliumbromid Plättchen gemessen. Die Spektren wurden im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen und mit dem Programm JASCO Spectra Manager ausgewertet.

#### 5.1.3 Kernspinresonanzspektroskopie

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker DRX 400 bei Raumtemperatur gemessen. Dazu wurden für organische Substanzen ca. 5 – 10 mg der Proben in geeigneten deuterierten Lösungsmitteln gelöst. Als Referenzsubstanz für  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wird standardgemäß Tetramethylsilan verwendet. Als interner Standard dient hingegen das deuterierte Lösungsmittel selbst. Die aufgenommenen Spektren wurden mit dem Programm MestReNova 9.1.0-14011 ausgewertet.

#### 5.1.4 Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden mit einem Waters/MicroMass Q-ToF Ultima 3 Massenspektrometer an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz aufgenommen. Zur Probenvorbereitung wurden 1 mg von **L2** und jeweils 3 mg von Proben einer Koordinationsverbindung in 10 ml eines geeigneten Lösungsmittel(-gemisches) gelöst.

### 5.1.5 Röntgenstrukturanalyse

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen von kristallinen Proben wurden von Frau Regine Jung-Pothmann an einem Bruker SMART Dreikreisdiffraktometer mit APEX II Detektor und Oxford Kühlsystem bei 100 K mit Mo-K $\alpha$  Strahlung gemessen. Die Kristallstruktur wurde mit dem Programm SIR-97 gelöst und die Parameter mit dem Programm SHELXL-2014 verfeinert. Die Kristallstrukturen wurden anschließend mit den Programmen Diamond 3.2k und Mercury 3.1 visualisiert.

### 5.1.6 SQUID-Messungen

Die magnetischen Daten der *dc*- und *ac*-Messungen wurden anhand polykristalliner Proben, eingebettet in einer Schliiffettmatrix, an einem Quantum Design MPMS XL SQUID Magnetometer gesammelt. Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen wurden in einem Bereich zwischen 2 - 300 K mit einem angelegten statischen Feld von 0,1 T oder 1 T durchgeführt. Die Magnetisierungskurven wurden zwischen 2 – 10 K mit einem *dc*-Magnetfeld zwischen 0,2 – 7 T aufgenommen. Die gewonnen Messdaten wurden einer diamagnetischen Korrektur der Gelatine-Kapsel, der Probe und des Fettes unterzogen. Der Fit der Magnetisierungskurven der Gd(III)-Komplexe **K1Gd**, **K2Gd** und **K3Gd** wurden mit einem Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{CF}$$

mit dem Programm PHI 2.0 durchgeführt.

*In-phase* und *out-of-phase* Suszeptibilitätsdaten wurden unter Verwendung eines oszillierenden Magnetfeldes mit  $H_{ac} = 3$  Oe und mit und ohne einem statischen Magnetfeld von  $H_{dc} = 0 - 4000$  Oe für Frequenzen zwischen  $\nu = 1 - 1000$  Hz gesammelt. Die Auswertung und das Fitten der Daten wurde mit Gleichung (2), (13) und (14) mit dem Programm Origin 8.5 durchgeführt.

### 5.1.7 UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Jasco V-570 UV/Vis/NIR Spectrophotometer aufgenommen. Hierzu wurde eine Lösung mit einer Startkonzentration von  $c = 1$  mmol/l der entsprechenden Koordinationsverbindung hergestellt und während des Messprozesses sukzessive verdünnt. Es wurden Quartzglas-Küvetten mit einer optischen Wegstrecke von 1 cm verwendet. Die Auswertung der Spektren wurde durch die Wendepunktanalyse der ersten und zweiten Ableitung mit dem Programm Origin 8.5 durchgeführt.



## 5.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Standardchemikalien wurden von den Firmen Acros, Alfa Aesar, chempur und Sigma-Aldrich bezogen und, sofern nicht explizit angegeben, ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

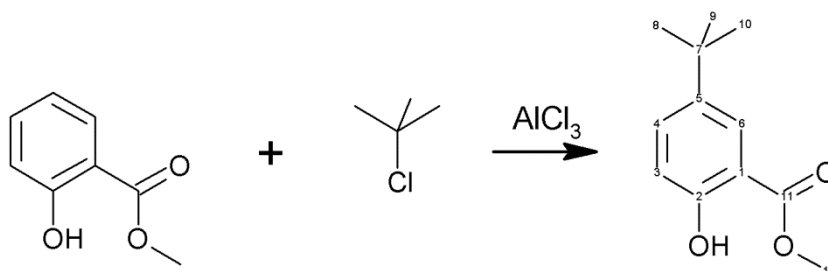
### 5.2.1 Flash-Säulenchromatographie

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung eines Substanzgemisches wird Kieselgel (Acros, 0,035 - 0,070 mm, 60 Å) im entsprechenden Laufmittel aufgeschlämmt und in eine geeignete Säule eingebracht. Die Substanz wird in geringen Mengen Laufmittel gelöst, falls nicht anders angegeben, auf einer mit eisenarmen Sand überschichteten Kieselgeloberfläche homogen verteilt und nochmals mit eisenarmen Sand überschichtet. Die anschließende Elution des Laufmittels wird bei Bedarf durch Stickstoffüberdruck (0,5 – 1 bar Überdruck) beschleunigt.

## 5.3 Synthese organischer Liganden

### 5.3.1 5-tert-Butyl-salicylhydroxamsäure (L1)

Erste Stufe: Darstellung von 5-tert-Butyl-salicylsäuremethylester (L1a) <sup>[95]</sup>



**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
Salicylsäuremethylester	152,14	0,16	1,0	25,00	21
tert-BuCl	92,57	0,18	1,1	16,70	20
AlCl <sub>3</sub> (anhydrous)	133,34	0,24	1,4	31,40	
Dichlormethan	84,93	2,4	14	200	150

**Durchführung:**

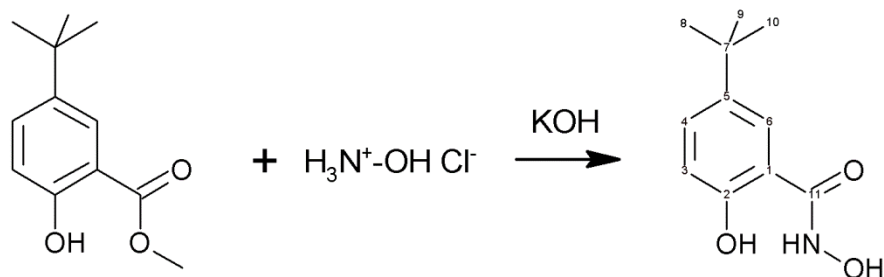
Zu 25,00 g (0,16 mol) Salicylsäuremethylester in 150 ml Dichlormethan wird unter Rückfluss portionsweise 31,40 g (0,24 mol) Aluminiumchlorid unter Rühren zugegeben. Nachdem die Lösung abgekühlt ist wird 16,70 g (0,18 mol) tert-Butylchlorid unter Rühren über einen Tropftrichter zugegeben. Die gelbe Lösung wird drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das resultierende gelbe Öl wird in 100 ml Diethylether gelöst und mit 1 M HCl-Lösung unter starkem Rühren vorsichtig auf einen pH = 5 angesäuert, währenddessen sich ein entstehender farbloser Niederschlag wieder auflöst. Die gelbe etherische Phase wird dreimal mit je 50 ml 1 M HCl-Lösung und zweimal mit je 50 ml einer gesättigten NaCl-Lösung extrahiert. Die vereinigten wässrigen Extrakte werden zweimal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten etherischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das

Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das hierbei erhaltene gelbe Öl wird in zwei Portionen flashchromatographisch aufgereinigt (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan, R<sub>f</sub> = 0,12). Man erhält 15,63 g (0,075 mol, 208,33 g/mol, 47 % d. Th.) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit.

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**

**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) = 10,35 (s, 1H, OH), 7,73 (d, 1H, J<sub>4,6</sub> = 2,6 Hz, H-6), 7,59 (dd, 1H, J<sub>3,4</sub> = 8,7 Hz, J<sub>4,6</sub> = 2,6 Hz, H-4), 6,93 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 8,7 Hz, H-3), 3,89 (s, 3H, H-12), 1,25 (s, 9H, H-8/H-9/H-10)

**Zweite Stufe: Darstellung von 5-tert-Butyl-salicylhydroxamsäure (L1) <sup>[96]</sup>**

**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
<b>L1a</b>	208,25	0,024	1,0	5,00	
NH <sub>2</sub> OH · HCl	69,49	0,036	1,5	2,50	
KOH	56,11	0,084	3,5	4,72	
Methanol	32,04	1,5	62	47,4	60

**Durchführung:**

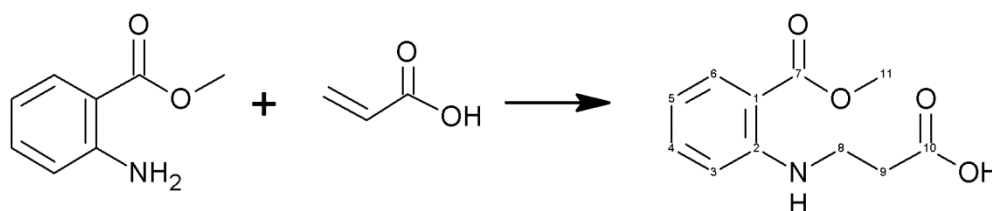
30 ml einer methanolischen Lösung aus 4,72 g (0,084 mol) Kaliumhydroxid wird unter Rühren zu 30 ml einer methanolischen Lösung aus 2,50 g (0,036 mol) Hydroxylaminhydrochlorid hinzugegossen. Nach zehn Minuten wird das sich bildende Kaliumchlorid filtriert und 5,00 g (0,024 mol) 5-tert-Butylsalicylsäuremethylester zur farblosen Lösung getropft. Die resultierende gelbe Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Vakuum destillativ entfernt. Hierdurch bleibt eine gelbe, viskose Flüssigkeit zurück, die in so wenig Wasser wie möglich aufgenommen wird und mit 1 M Salzsäure auf pH = 6 angesäuert wird. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 ml EtOAc extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen und auf pH = 5 angesäuert. Durch Kühlung über Nacht entsteht 2,48 g (0,012 mol, 209,24 g/mol, 49 % d. Th.) eines hellbraunen Niederschlages.

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**

**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) = 12,08 (s, 1H, N-OH), 11,49 (s, 1H, NH), 9,29 (s, 1H, OH), 7,67 (d, 1H, J<sub>4,6</sub> = 2,4 Hz, H-6), 7,42 (dd, 1H, J<sub>3,4</sub> = 8,6 Hz, J<sub>4,6</sub> = 2,4 Hz, H-4), 6,82 (d, 1H, J<sub>3,4</sub> = 8,6 Hz, H-3), 1,25 (s, 9H, H-8/H-9/H-10)

### 5.3.2 N-Carboxyethylantranilhydroxamsäure (L2)

Erste Stufe: Darstellung von N-Carboxyethylantranilsäuremethylester (L2a) <sup>[97]</sup>



#### Ansatz:

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
Anthranilsäuremethylester	151,17	0,10	1,0	15,12	
Acrylsäure	76,01	0,095	1,0	7,60	7,2
Toluol	92,14	0,19	1,9	17,4	20

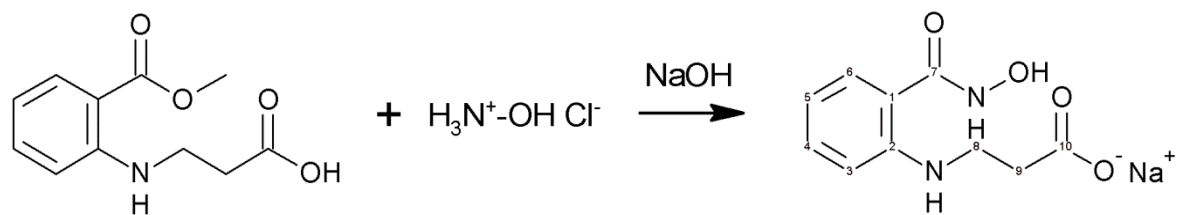
#### Durchführung:

15,12 g (0,1 mol) Anthranilsäuremethylester und 7,60 g (0,1 mol) Acrylsäure werden in 20 mL Toluol gelöst und unter Rühren für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Wenn anschließend die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wird fällt ein blass gelber Niederschlag aus. Zur vollständigen Fällung wird die Reaktionsmischung über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Der Feststoff wird filtriert, mit reichlich kaltem Toluol und n-Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet. Man erhält 15,33 g (223,23 g/mol, 69 mmol, 69% d. Th.) eines blass gelben Feststoffes.

#### Analytik (siehe Spektrenanhang):

**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) = 12,36 (s, 1H, COOH), 7,78 (dd, 1H, J<sub>5,6</sub> = 8,0 Hz, J<sub>4,6</sub> = 1,8 Hz, H-6), 7,72 (t, 1H, NH), 7,36 (ddd, 1H, J<sub>3,4</sub> = 8,7 Hz, J<sub>4,5</sub> = 7,1 Hz, J<sub>4,6</sub> = 1,8 Hz, H-4), 6,75 (dd, 1H, J<sub>3,4</sub> = 8,7 Hz, J<sub>3,5</sub> = 1,1 Hz, H-3), 6,65 (ddd, 1H, J<sub>3,5</sub> = 1,1 Hz, J<sub>4,5</sub> = 7,0 Hz, J<sub>5,6</sub> = 8,0 Hz, H-5), 3,41 (s, 3H, H-11), 3,44 (q, 2H, J<sub>8,9</sub> = 6,6 Hz, H-8), 2,54 (t, 2H, J<sub>8,9</sub> = 6,6 Hz, H-9)

**Zweite Stufe: Darstellung von Natrium-(3-(2-(Hydroxycarbamoyl)-phenylamino)propionat) (L2) [98]**



**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
<b>L2a</b>	223,23	0,011	1,0	2,50	
NH <sub>2</sub> OH · HCl	69,49	0,017	1,5	1,16	
NaOH	40,00	0,039	3,5	1,57	
Wasser	18,02	1,1	99	20,0	20
1,4-Dioxan	88,11	0,1	5,7	5,7	5,5

**Durchführung:**

1,16 g (17 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 1,57 g (39 mmol) Natriumhydroxid werden in jeweils 10 ml Wasser gelöst. Die wässrige Natriumhydroxid-Lösung wird langsam unter Rühren zur Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung hinzu gegeben. 2,50 g (11 mmol) N-Carboxyethylantranilsäuremethylester wird in 5,5 mL 1,4-Dioxan gelöst und innerhalb von 20 Minuten zugegeben. Die gelbe Lösung wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das 1,4-Dioxan und die Hälfte des Volumens an Wasser unter Vakuum destillativ entfernt. Die Lösung wird mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 8 eingestellt und dreimal mit je 10 mL Ethylacetat extrahiert. Die wässrige Phase wird anschließend auf einen pH = 6 eingestellt und im Kühlschrank über Nacht aufbewahrt. Nach drei Tagen bilden sich farblose Kristalle, die filtriert, mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Man erhält 1,27 g (246,06 g/mol, 5,2 mmol, 47 % d. Th.)

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**

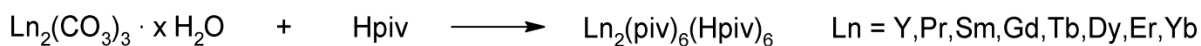
**<sup>1</sup>H-NMR:** 400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ (ppm) = 7,39 (s, 1H, C9-NH), 7,35 (dd, 1H, J<sub>5,6</sub> = 7,7 Hz, J<sub>4,6</sub> = 1,6 Hz, H-6), 7,26 (ddd, 1H, J<sub>3,4</sub> = 8,6 Hz, J<sub>4,5</sub> = 7,2 Hz, J<sub>4,6</sub> = 1,6 Hz, H-4), 6,69 (dd, 1H, J<sub>3,4</sub> = 8,6 Hz, J<sub>3,5</sub> = 1,1 Hz, H-3), 6,53 (ddd, 1H, J<sub>3,5</sub> = 1,1 Hz, J<sub>4,5</sub> = 7,1 Hz, J<sub>5,6</sub> = 7,5 Hz, H-5), 3,33 (t, 2H, J<sub>8,9</sub> = 6,5 Hz, H-8), 2,49 (t, 2H, J<sub>8,9</sub> = 6,5 Hz, H-9)

**ESI-MS:** ES+, MeOH, *m/z* (%) = 146,06 (29), 192,07 (39), 225,10 (100, [M + H]<sup>+</sup>), 247,07 (53, [M + Na]<sup>+</sup>), 449,17 (64, [2 M + H]<sup>+</sup>), 471,15 (36, [2 M + Na]<sup>+</sup>), 673,25 (35, [3 M + H]<sup>+</sup>), 695,23 (30, [3 M + Na]<sup>+</sup>)



## 5.4 Synthese von Prekursoren

### 5.4.1 $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ ( $\text{Ln}_2\text{piv}$ ) <sup>[87,121]</sup>



#### Ansatz:

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	eq	m / mg	V / ml
Y <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	357,84	0,50	1,0	179	
Pr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	461,84	0,50	1,0	231	
Sm <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	480,71	0,50	1,0	240	
Gd <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	514,54	0,50	1,0	257	
Tb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	490,91	0,50	1,0	245	
Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	505,30	0,50	1,0	253	
Er <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	514,54	0,50	1,0	257	
Yb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	526,11	0,50	1,0	263	
Pivalinsäure	102,13	44,55	89	4550	5
n-Hexan	86,18	38,29	77	4550	5

#### Durchführung:

0,5 mmol des entsprechenden Lanthanoid(III)-carbonates wird unter Rühren in 5 ml Pivalinsäure auf ca. 150 °C erhitzt, so dass die Pivalinsäure gerade noch nicht anfängt zu kochen. Nach einer Stunde hat sich im Fall von Pr(III) eine grüne Lösung, bei Sm(III), Gd(III) und Tb(III) eine leicht gelbe Lösung und im Fall von Y(III), Dy(III), Er(III) und Yb(III) ein farbloser Niederschlag gebildet. Nachdem die Mischungen auf 60 °C abgekühlt wurden, werden unter moderatem Erhitzen langsam 5 ml n-Hexan hinzugegeben, sodass die 60 °C gehalten werden. Anschließend wird der Mischung erlaubt auf Raumtemperatur abzukühlen. Der farblose Niederschlag bei Dy(III) löst sich wieder zugunsten einer gelben Lösung auf. Im Fall von Y(III), Er(III) und Yb(III) stellt der aus der Suspension filtrierte Niederschlag aus feinen farblosen Nadeln das Produkt dar. Die Lösungen von Pr(III), Sm(III), Gd(III), Dy(III) und Tb(III) werden filtriert und deren Filtrate werden zum Eindampfen des Lösungsmittels in

einem mit 8 Löchern versehenen Schnappdeckelglas an der Luft stehen gelassen. Nach zwei bis sieben Tagen bilden sich im Fall von Pr(III) grüne und bei den anderen Ln(III) farblose hexagonale Kristalle, die filtriert, mit kaltem n-Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Die folgende Tabelle enthält alle Angaben zur Ausbeute bezogen auf Ln(III).

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	m / mg	Ausbeute / % d. Th.
Y <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub> ( <b>Y<sub>2</sub>piv</b> )	1396,58	0,30	423	61
Pr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub> ( <b>Pr<sub>2</sub>piv</b> )	1500,59	0,17	255	34
Sm <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub> ( <b>Sm<sub>2</sub>piv</b> )	1522,61	0,15	222	29
Gd <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub> ( <b>Gd<sub>2</sub>piv</b> )	1534,62	0,15	223	29
Tb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub> ( <b>Tb<sub>2</sub>piv</b> )	1536,62	0,10	154	20
Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub> ( <b>Dy<sub>2</sub>piv</b> )	1546,63	0,078	121	16
Er <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub> ( <b>Er<sub>2</sub>piv</b> )	1550,63	0,099	154	20
Yb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub> ( <b>Yb<sub>2</sub>piv</b> )	1566,65	0,10	173	22

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**

**FT-IR:**

Y<sup>III</sup><sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(Hpiv)<sub>6</sub>: KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2980 s, 2963 s, 2930 w, 2870 w, 1533 s, 1485 s, 1434 s, 1382 m, 1364 m, 1233 s, 1032 w, 937 w, 903 w, 792 w, 590 m, 566 m, 407 m

Pr<sup>III</sup><sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(Hpiv)<sub>6</sub>: KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2964 s, 2931 w, 2873 m, 2585 w br, 1686 s, 1595 s, 1547 s, 1485 s, 1459 s, 1415 s, 1375 s, 1362 s, 1312 s, 1227 s, 1202 s, 1032 w, 936 w, 901 w, 872 w, 799 w, 788 w, 764 w, 600 w, 586 w, 558 m, 536 m

Sm<sup>III</sup><sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(Hpiv)<sub>6</sub>: KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3533 w, 3366 w br, 2963 s, 2930 w, 2873 m, 2587 w br, 1686 s, 1596 s, 1534 s, 1485 s, 1459 m, 1428 m, 1377 m, 1362 m, 1314 m, 1228 m, 1204 m, 1032 w, 937 w, 901 w, 873 w, 809 w, 789 w, 765 w, 655 w, 604 w, 587 w, 561 w, 539 w

---

$\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ :	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2965 s, 2931 w, 2873 m, 2588 w br, 1687 s, 1601 s, 1556 s, 1485 s, 1459 s, 1415 s, 1376 s, 1362 s, 1316 s, 1228 s, 1204 s, 1032 w, 936 w, 903 w, 873 w, 800 w, 788 w, 766 w, 602 w, 586 w, 562 m, 537 m
$\text{Tb}^{\text{III}}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ :	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3510 w br, 3378 m br, 3276 m br, 2979 s, 2963 s, 2933 w, 2908 w, 2874 m, 2553 w br, 1683 s, 1585 m, 1542 s, 1485 s, 1463 m, 1419 s, 1381 m, 1364 s, 1298 m, 1227 m, 1200 s, 1032 w, 940 w, 905 w, 869 w, 815 w, 793 w, 764 w, 612 m, 589 w, 533 w
$\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ :	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3510 w br, 3373 m br, 3276 m br, 2979 s, 2963 s, 2932 w, 2908 w, 2873 m, 2549 w br, 1683 s, 1602 s, 1543 s, 1485 s, 1463 m, 1420 s, 1383 s, 1364 s, 1300 m, 1227 m, 1200 s, 1032 w, 940 w, 906 w, 869 w, 815 w, 793 w, 764 w, 612 m, 590 w, 563 w, 533 w
$\text{Er}^{\text{III}}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ :	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2423 w br, 2980 m, 2964 m, 2930 w, 2871 w, 1530 s, 1485 s, 1434 s, 1382 m, 1364 m, 1232 m, 1032 w, 938 w, 903 w, 792 w, 590 w, 565 m
$\text{Yb}^{\text{III}}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ :	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2445 w br, 2980 m, 2964 m, 2930 w, 2870 w, 1534 s, 1486 s, 1435 s, 1382 m, 1364 m, 1233 m, 1032 w, 937 w, 903 w, 791 w, 589 w, 567 m

**5.4.2 [Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(piv)<sub>4</sub>(Hpiv)<sub>4</sub>] (Co<sub>2</sub>piv) <sup>[88]</sup>**

**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
Co <sup>II</sup> CO <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	118,94	0,034	1,0	4,00	
Hpiv	102,13	0,20	5,8	20,0	22
MeCN	41,05	0,95	28	39,0	50
H <sub>2</sub> O	18,02	0,17	5,0	3,00	3,0

**Durchführung:**

4,00 g (34 mmol) Cobalt(II)carbonat-hydrat wird unter Rühren und Zugabe von 3 ml Wasser in 20,00 g Pivalinsäure für 24 Stunden auf 100 °C erhitzt. Die pinke Lösung wird auf ungefähr 60 °C abgekühlt und dann langsam mit 50 ml Acetonitril versetzt. Die noch warme Lösung wird anschließend filtriert und bei 4 °C im Kühlschrank belassen. Nach 12 Stunden kristallisieren violette, rhombische Kristalle aus, die filtriert, mit kaltem Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Man erhält 6,38 g (6,7 mmol, 948,39 g/mol, 40 % d. Th. bezogen auf Co(II)) violettes Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(piv)<sub>4</sub>(Hpiv)<sub>4</sub>.

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**
**FT-IR:**

KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2978 s, 2932 m, 2873 m, 2590 w br, 1677 s, 1607 s, 1550 m, 1482 s, 1460 m, 1406 s, 1361 s, 1347 s, 1327 m, 1208s, 1032 w, 937 w, 874 m, 795 w, 769 w, 608 w, 541 w, 420 w

### 5.4.3 $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4]$ ( $\text{Ni}_2\text{piv}$ ) <sup>[89]</sup>



#### Ansatz:

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
bas. Nickelcarbonat	587,59	0,0068	1,0	4,00	
Hpiv	102,13	0,24	36	25,0	27,5
MeCN	41,05	0,95	140	39,0	50
Et <sub>2</sub> O	74,12	0,19	28	14,2	20

#### Durchführung:

4,00 g (6,8 mmol) basisches Nickel(II)carbonat-tetrahydrat wird unter Rühren in 25,00 g Pivalinsäure für 3 Stunden auf 160 °C erhitzt. Die hellgrüne Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und dann mit 20 ml Diethylether versetzt. Nachdem die Lösung kurz gerührt wurde, wird langsam 50 ml Acetonitril hinzugegeben. Hierbei entsteht ein feinkristalliner nadelgrüner Niederschlag, der über einen Büchnertrichter filtriert, mit kaltem Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet wird. Das grüne Filtrat kann zum Verdampfen des Lösungsmittels für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur in einem offenen Gefäß an der Luft stehen gelassen werden. Hierbei kristallisiert eine zweite Charge dunkelgrüner Kristalle aus, die filtriert, mit kaltem Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Man erhält 9,44 g (10 mmol, 946,39 g/mol, 59 % d. Th. bezogen auf Ni(II)) nadelgrünes  $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4$ .

#### Analytik (siehe Spektrenanhang):

#### FT-IR:

KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3369 w br, 2964 s, 2930 m, 2873 m, 2588 w br, 1676 s, 1606 s, 1483 s, 1460 m, 1408 s, 1361 s, 1325 m, 1210 s, 1031 w, 938 w, 897 w, 876 m, 797 w, 788 w, 611 w, 541 w, 412 w

### 5.4.4 [Cu<sub>2</sub>(piv)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>2</sub>] (Cu<sub>2</sub>piv) <sup>[90]</sup>



**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
Cu <sup>II</sup> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	370,54	0,032	1,0	11,9	
Kpiv	140,02	0,064	2,0	8,97	27,5
EtOH	46,07	3,4	107	158	200

**Durchführung:**

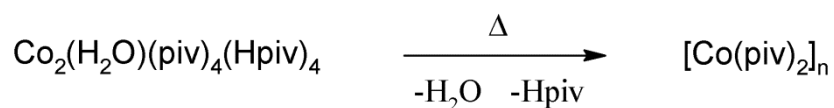
11,90 g (32 mmol) Kupfer(II)perchlorat-hexahydrat und 8,97 g (64 mmol) Kaliumpivalat werden in 200 ml Ethanol gelöst. Nach 15 Minuten bildet sich ein farbloser kristalliner Feststoff, Kaliumperchlorat, der aus der blauen Lösung filtrativ entfernt wird. Das Filtrat wird zum Verdampfen des Lösungsmittels in einem offenen Gefäß an der Luft belassen. Nach zwei Wochen bilden sich über einen Zeitraum von einer Woche in Form von mehreren Chargen dunkelgrüne Kristalle, die filtriert werden und mit kaltem Ethanol gewaschen werden. Die vereinigten Chargen werden an der Luft getrocknet.

Man erhält 6,83 g (11 mmol, 622,18 g/mol, 69 % d. Th. bezogen auf Cu(II)) dunkelgrünes Cu<sub>2</sub>(piv)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>2</sub>.

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**

**FT-IR:** KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3448 m br, 2962 s, 2931 m, 2906 m, 2871 w, 1587 s, 1529 m, 1484 s, 1459 m, 1418 s, 1377 s, 1363 s, 1225 s, 1121 w, 1080 w, 1033 w, 938 w, 897 w, 799 w, 790 m, 623 m, 449 m

### 5.4.5 [Co(piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Copiv) <sup>[88]</sup>



#### Ansatz:

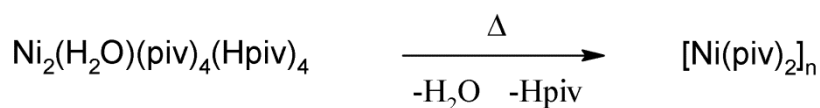
	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
Co <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(piv) <sub>4</sub> (Hpiv) <sub>4</sub>	948,39	0,0053		5,00	

#### Durchführung:

5,00 g (5,3 mmol) ungemörstertes Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(piv)<sub>4</sub>(Hpiv)<sub>4</sub> wird in einem dreimal sekurierten Büchi glas oven unter Argon auf 200 °C erhitzt. Hierbei wechselt die Farbe des Feststoffes von violette nach pink. Der vollständige Farbwechsel tritt nach ungefähr einer Stunde ein. Anschließend kann der Feststoff auf Raumtemperatur abgekühlt werden und gemörstert werden. Man erhält 2,76 g (11 mmol, 261,05 g/mol, 100,3 % d. Th. wegen nicht vollständigen Entfernens koordinierter Pivalinsäure) pinken Feststoff.

#### Analytik (siehe Spektrenanhang):

**FT-IR:** KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3425 w br, 2962 m, 2929 w, 2871 w, 1681 w, 1599 s, 1552 m, 1524 s, 1484 s, 1458 m, 1428 s, 1361 m, 1326 w, 1228 m, 1209 m, 1032 w, 937 w, 898 w, 875 w, 791 w, 612 w, 584 w, 540 w, 459 w

**5.4.6 [Ni(piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (Nipiv) <sup>[89]</sup>**

**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
Ni <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)(piv) <sub>4</sub> (Hpiv) <sub>4</sub>	946,39	0,0053		5,00	

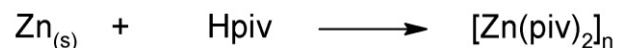
**Durchführung:**

5,00 g (5,3 mmol) ungemörstertes Ni<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(piv)<sub>4</sub>(Hpiv)<sub>4</sub> wird in einem dreimal sekurierten Büchi glas oven unter Argon auf 200 °C erhitzt. Hierbei wechselt die Farbe des Feststoffes von dunkelgrün nach hellgrün. Der vollständige Farbwechsel tritt nach ungefähr einer Stunde ein. Anschließend kann der Feststoff auf Raumtemperatur abgekühlt werden und gemörstert werden. Man erhält 2,85 g (11 mmol, 260,06 g/mol, 103,8 % d. Th. wegen nicht vollständigen Entfernens koordinierter Pivalinsäure) hellgrünen Feststoff.

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**
**FT-IR:**

KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3431 w br, 2965 s, 2930 m, 2873 m, 1675 s, 1605 s, 1483 s, 1460 m, 1407 s, 1361 s, 1324 m, 1210 s, 1032 w, 937 w, 898 w, 875 w, 799 w, 787 w, 612 w, 541 w



5.4.7  $[\text{Zn}(\text{piv})_2]_n$  ( $\text{Znpiv}$ ) <sup>[91]</sup>**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mol	eq	m / g	V / ml
Zink (Pulver)	65,38	0,050	1,0	3,27	
Hpiv	102,13	0,49	72	50,0	55

**Durchführung:**

3,27 g (50 mmol) Zinkpulver wird in 50,00 g Pivalinsäure 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der hierbei entstehende feinkristalline Feststoff wird filtriert, mit viel kaltem Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

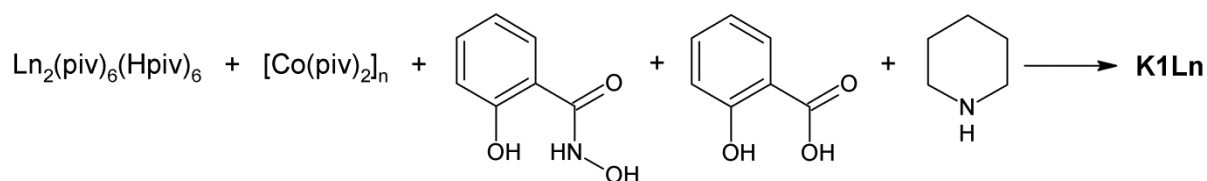
Man erhält 3,10 g (20 mmol, 153,14 g/mol, 40 % d. Th.) farblose Nadeln.

**Analytik (siehe Spektrenanhang):****FT-IR:**

KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3421 w br, 2963 m, 2929 w, 2869 w, 1612 s, 1537 s, 1486 s, 1457 m, 1429 s, 1380 m, 1362 m, 1230 s, 1032 w, 937 w, 900 w, 793 w, 611 w, 579 w, 447 w

## 5.5 Synthese neuer 3d-4f Metallakronen

### 5.5.1 (Hpip)<sub>3</sub>{Ln(III)(μ-sal)<sub>2</sub>(μ-piv)<sub>2</sub>[12-MC<sub>Co(III)N(shi)-4</sub>](pip)<sub>2</sub>} (K1Ln)



#### Ansatz:

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	eq	m / mg	V / ml
Y <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1396,58	0,063	1,0	87	
Pr <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1500,59	0,063	1,0	94	
Sm <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1522,61	0,063	1,0	95	
Gd <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1534,62	0,063	1,0	96	
Tb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1536,62	0,063	1,0	96	
Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1546,63	0,063	1,0	97	
[Co <sup>II</sup> (piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	261,05	1,00	16	261	
H <sub>3</sub> shi	153,14	1,00	16	153	
H <sub>2</sub> sal	138,12	0,50	8	69	
Piperidin	85,15	3,00	48	255	0,30
Aceton	58,08	204	3264	11850	15

#### Durchführung:

0,063 mmol des entsprechenden Lanthanoid(III)-pivalates, 153 mg (1 mmol) Salicylhydroxamsäure und 69 mg (0,50 mmol) Salicylsäure werden zusammen unter Rühren in 15 ml Aceton bei Raumtemperatur gelöst. Im Fall von Y(III), Tb(III) und Dy(III) kann nach dem Lösungsvorgang eine erneute Bildung eines farblosen Niederschlages erfolgen, der jedoch nicht filtriert wird. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird unter Rühren 261 mg (1 mmol) [Co(piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> hinzugegeben. Die anfänglich violette Suspension färbt sich nach kürzester Zeit dunkelbraun. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 255 mg (3 mmol) Piperidin unter Rühren hinzu getropft. Die Lösung wird für eine

weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat wird zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem mit 4 Löchern versehenen Schnappdeckelglas an der Luft stehen gelassen. Nach einem bis sieben Tagen bilden sich dunkelgrüne, rhombische Plättchen, die filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Die folgende Tabelle enthält alle Angaben zur Ausbeute bezogen auf Ln(III).

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	m / mg	Ausbeute / % d. Th.
Y-Co-MC ( <b>K1Y</b> )	1827,34	0,002	4	2
Pr-Co-MC ( <b>K1Pr</b> )	1879,39	0,027	50	20
Sm-Co-MC ( <b>K1Sm</b> )	1890,35	0,033	62	25
Gd-Co-MC ( <b>K1Gd</b> )	1896,36	0,030	57	23
Tb-Co-MC ( <b>K1Tb</b> )	1897,36	0,023	44	18
Dy-Co-MC ( <b>K1Dy</b> )	1902,36	0,017	32	13

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**

**Elementaranalyse:**

	experimentell			berechnet		
	C / %	H / %	N / %	C / %	H / %	N / %
C <sub>77</sub> H <sub>100</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>9</sub> O <sub>22</sub> <b>Pr</b> · 7 H <sub>2</sub> O	45,85	5,37	6,19	46,09	5,73	6,28
C <sub>77</sub> H <sub>100</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>9</sub> O <sub>22</sub> <b>Sm</b> · 9 H <sub>2</sub> O	45,01	6,16	6,05	45,07	5,80	6,14
C <sub>77</sub> H <sub>100</sub> Co <sub>4</sub> <b>Gd</b> N <sub>9</sub> O <sub>22</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	45,22	5,59	6,06	45,32	5,73	6,18
C <sub>77</sub> H <sub>100</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>9</sub> O <sub>22</sub> <b>Tb</b> · 8 H <sub>2</sub> O	45,32	5,92	6,09	45,28	5,72	6,17
C <sub>77</sub> H <sub>100</sub> Co <sub>4</sub> <b>Dy</b> N <sub>9</sub> O <sub>22</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	45,49	6,13	6,17	45,20	5,71	6,16

**FT-IR:**

Y-Co-MC:

KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3422 v br, 3060 w, 2946 s br, 2863 v w, 2720 w, 2535 w, 2426 v w, 1599 s, 1573 v s, 1534 s, 1473 s, 1451 s, 1442 s, 1419 m, 1379 s, 1318 m, 1262 m, 1243 m, 1152 w, 1095 w, 1040 w, 1025 w, 941 w, 922 w, 894 w, 859 w, 759 m, 687 m, 634 w, 598 w

Pr-Co-MC: KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3417 v br, 3060 w, 2952 s br, 2863 v w, 2731 w, 2536 w, 2426 v w, 1598 s, 1573 v s, 1531 s, 1472 s, 1452 s, 1441 s, 1380 s, 1320 s, 1263 m, 1246 m, 1151 w, 1095 w, 1040 w, 1007 w, 923 m, 894 w, 859 w, 759 m, 687 m, 627 w, 596 w

Sm-Co-MC: KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3421 v br, 3059 w, 2947 s br, 2863 v w, 2731 w, 2533 w, 2429 v w, 1598 s, 1572 v s, 1532 s, 1473 s, 1452 s, 1441 s, 1379 s, 1319 s, 1263 m, 1244 m, 1151 w, 1095 w, 1040 w, 1008 w, 922 m, 894 w, 859 w, 759 m, 687 m, 630 w, 599 w

Gd-Co-MC: KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3419 v br, 3060 w, 2946 s br, 2863 v w, 2731 w, 2534 w, 2426 v w, 1598 s, 1573 v s, 1534 s, 1473 s, 1451 s, 1442 s, 1383 s, 1319 s, 1263 m, 1244 m, 1152 w, 1095 w, 1040 w, 1008 w, 921 m, 894 w, 859 w, 759 m, 687 m, 632 w, 600 w

Tb-Co-MC: KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3414 v br, 3060 w, 2946 s br, 2863 v w, 2734 w, 2535 w, 2426 v w, 1599 s, 1573 v s, 1533 s, 1473 s, 1451 s, 1442 s, 1378 s, 1318 s, 1263 m, 1243 m, 1152 w, 1095 w, 1040 w, 1008 w, 922 m, 894 w, 859 w, 759 m, 687 m, 633 w, 600 w

Dy-Co-MC: KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3406 v br, 3060 w, 2947 s br, 2863 v w, 2728 w, 2535 w, 2426 v w, 1599 s, 1573 v s, 1533 s, 1473 s, 1451 s, 1442 s, 1383 s, 1318 s, 1263 m, 1243 m, 1152 w, 1096 w, 1040 w, 1008 w, 922 m, 894 w, 859 w, 759 m, 687 m, 643 w, 601 w

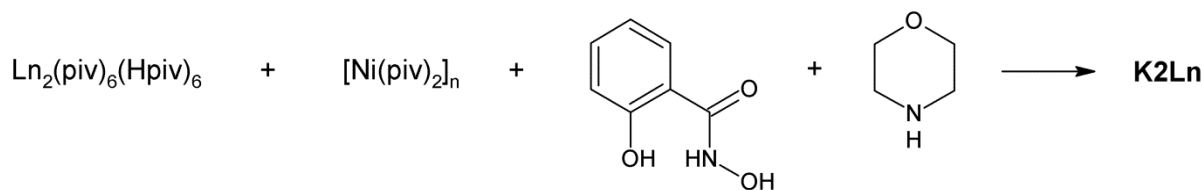
**UV-Vis:**

Gd-Co-MC: DMSO,  $\lambda_{max}$  (nm) = 260, 331, 600

**ESI-MS:**

Pr-Co-MC: ES+, DMSO/MeOH (1:9),  $m/z$  (%) = 1795,27 (100; [M - Hpip + 2 H]<sup>+</sup>)

### 5.5.2 [(Hmorph)<sub>5</sub>{Ln(III)[12-MC<sub>Ni(II)N(shi)-4</sub>]<sub>2</sub>(morph)}]<sub>2</sub>(μ-morph) (K<sub>2</sub>Ln)



#### Ansatz:

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	eq	m / mg	V / ml
Y <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1396,58	0,063	1,0	87	
Sm <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1522,61	0,063	1,0	95	
Gd <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1534,62	0,063	1,0	96	
Tb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1536,62	0,063	1,0	96	
Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1546,63	0,063	1,0	97	
Er <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1550,63	0,063	1,0	97	
Yb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1566,65	0,063	1,0	98	
[Ni <sup>II</sup> (piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	260,06	1,00	16	260	
H <sub>3</sub> shi	153,14	1,00	16	153	
Morpholin	87,12	3,00	48	261	0,26
Aceton	58,08	204	3264	11850	15

#### Durchführung:

0,063 mmol des entsprechenden Lanthanoid(III)-pivalates und 153 mg (1 mmol) Salicylhydroxamsäure werden zusammen unter Rühren in 15 ml Aceton bei Raumtemperatur gelöst. Im Fall von Y(III), Tb(III), Dy(III), Er(III) und Yb(III) kann nach dem Lösungsvorgang eine erneute Bildung eines farblosen Niederschlages erfolgen, der jedoch nicht filtriert wird. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird unter Rühren 260 mg (1 mmol) [Ni(piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> hinzugegeben. Die hellgrüne Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 261 mg (3 mmol) Morpholin unter Rühren hinzu getropft, wodurch sich die Lösung dunkelgrün färbt. Die Lösung wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat wird zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem mit 4 Löchern versehenen Schnappdeckelglas an der Luft stehen gelassen. Nach vier bis sieben Tagen

bilden sich grüne, rhombische Plättchen, die filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Die folgende Tabelle enthält alle Angaben zur Ausbeute bezogen auf Ln(III).

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	m / mg	Ausbeute / % d. Th.
Y-Ni-MC(morph) ( <b>K2Y</b> )	4647,05	0,007	31	11
Sm-Ni-MC(morph) ( <b>K2Sm</b> )	4773,08	0,008	40	13
Gd-Ni-MC(morph) ( <b>K2Gd</b> )	4785,09	0,014	69	23
Tb-Ni-MC(morph) ( <b>K2Tb</b> )	4787,09	0,009	41	14
Dy-Ni-MC(morph) ( <b>K2Dy</b> )	4797,10	0,018	85	28
Er-Ni-MC(morph) ( <b>K2Er</b> )	4801,10	0,005	26	8
Yb-Ni-MC(morph) ( <b>K2Yb</b> )	4817,12	0,013	64	21

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**

**Elementaranalyse:**

	experimentell			berechnet		
	C / %	H / %	N / %	C / %	H / %	N / %
C <sub>164</sub> H <sub>191</sub> N <sub>29</sub> Ni <sub>16</sub> O <sub>61</sub> <b>Sm</b> · 8 H <sub>2</sub> O	39,80	3,81	8,14	39,82	4,26	8,21
C <sub>164</sub> H <sub>191</sub> <b>Gd</b> <sub>2</sub> N <sub>29</sub> Ni <sub>16</sub> O <sub>61</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	40,43	4,07	8,33	40,45	4,12	8,34
C <sub>164</sub> H <sub>191</sub> N <sub>29</sub> Ni <sub>16</sub> O <sub>61</sub> <b>Tb</b> · 2 H <sub>2</sub> O · 2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	41,26	4,24	8,15	41,22	4,21	8,20
C <sub>164</sub> H <sub>191</sub> <b>Dy</b> <sub>2</sub> N <sub>29</sub> Ni <sub>16</sub> O <sub>61</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	40,06	4,03	8,24	40,06	4,16	8,26
C <sub>164</sub> H <sub>191</sub> <b>Er</b> <sub>2</sub> N <sub>29</sub> Ni <sub>16</sub> O <sub>61</sub>	40,30	3,43	8,18	40,35	3,75	8,14
C <sub>164</sub> H <sub>191</sub> N <sub>29</sub> Ni <sub>16</sub> O <sub>61</sub> <b>Yb</b> <sub>2</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	40,04	4,04	8,14	40,04	4,12	8,26

**FT-IR:**

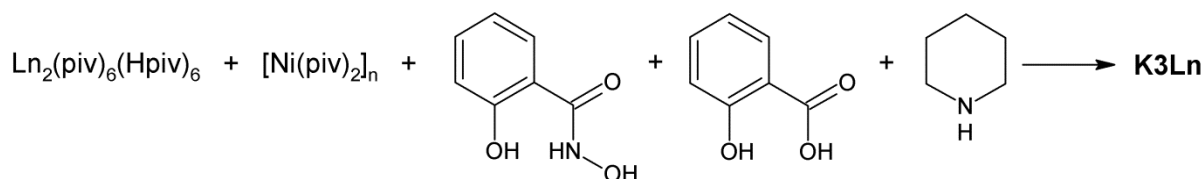
Y-Ni-MC(morph):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3442 v br, 2959 s br, 2858 v w, 2763 w, 2466 w, 1601 s, 1577 v s, 1537 m, 1471 m, 1439 s, 1388 s, 1318 s, 1256 s, 1154 w, 1097 s, 1037 w, 952 s, 874 w, 860 w, 741 m, 701 m, 675 m, 645 m, 600 w, 447 w
Sm-Ni-MC(morph):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3442 v br, 2961 s br, 2860 v w, 2763 w, 2480 w, 1600 s, 1576 v s, 1535 m, 1471 m, 1439 s, 1389 s, 1319 s, 1256 s, 1154 w, 1104 s, 1037 w, 949 s, 875 w, 860 w, 743 m, 700 m, 677 m, 644 m, 599 w, 446 w
Gd-Ni-MC(morph):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3440 v br, 2959 s br, 2859 v w, 2761 w, 2466 w, 1600 s, 1576 v s, 1535 m, 1471 m, 1439 s, 1389 s, 1318 s, 1256 s, 1153 w, 1105 s, 1037 w, 950 s, 875 w, 860 w, 742 m, 699 m, 678 m, 645 m, 599 w, 447 w
Tb-Ni-MC(morph):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3441 v br, 2961 s br, 2860 v w, 2750 w, 2481 w, 1600 s, 1577 v s, 1535 m, 1471 m, 1439 s, 1389 s, 1318 s, 1256 s, 1154 w, 1104 s, 1037 w, 950 s, 875 w, 860 w, 742 m, 699 m, 676 m, 644 m, 600 w, 448 w
Dy-Ni-MC(morph):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3444 v br, 2962 s br, 2860 v w, 2758 w, 2521 w, 1601 s, 1577 v s, 1535 m, 1471 m, 1439 s, 1389 s, 1318 s, 1256 s, 1154 w, 1104 s, 1037 w, 952 s, 874 w, 860 w, 742 m, 701 m, 676 m, 646 m, 599 w, 444 w
Er-Ni-MC(morph):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3427 v br, 2959 s br, 2858 v w, 2768 w, 2481 w, 1601 s, 1577 v s, 1537 m, 1471 m, 1440 s, 1389 s, 1318 s, 1256 s, 1154 w, 1098 s, 1038 w, 952 s, 875 w, 860 w, 742 m, 701 m, 676 m, 647 m, 600 w, 446 w
Yb-Ni-MC(morph):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3437 v br, 2961 s br, 2864 v w, 2750 w, 2476 w, 1600 s, 1578 v s, 1537 m, 1471 m, 1440 s, 1389 s, 1318 s, 1257 s, 1154 w, 1104 s, 1038 w, 953 s, 875 w, 861 w, 743 m, 700 m, 676 m, 646 m, 602 w, 445 w

**ESI-MS:**

Gd-Ni-MC(morph): ES-, DMSO/MeOH (1:9),  $m/z$  (%) = 447,45 (6,9), 460,42 (5,4), 579,33 (16,6; [M = [Gd(III){12-MC<sub>Ni(II)N(shi)-4</sub>}]<sup>-</sup> + morph + Br]<sup>2-</sup>), 600,31 (22,2; [M + 2 morph + Cl]<sup>2-</sup>), 740,80 (5,7), 746,46 (5,3), 770,32 (3,2), 786,11 (5,6), 801,11 (9,5), 853,80 (9,3), 944,34 (4,8; [M' = [Gd(III){12-MC<sub>Ni(II)N(shi)-4</sub>}<sub>2</sub>]<sup>5-</sup> + H + Na + K]<sup>2-</sup>), 954,83 (6,0; [M' + H + 2 K]<sup>2-</sup> + [M' + 2 Na + K]<sup>2-</sup>), 962,79 (6,5), 966,94 (100; apparative Verunreinigung), 988,28 (9,6; [M' + Hmorph + Na + K]<sup>2-</sup> + [M' + DMSO + 3 Na]<sup>2-</sup>), 1018,73 (7,5; [M' + Hmorph + DMSO + H + K]<sup>2-</sup> + [M' + Hmorph + DMSO + 2 Na]<sup>2-</sup>), 1030,24 (7,5; [M' + 2 Hmorph + K + H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup>), 1041,71 (8,0), 1048,70 (10,8; [M' + Hmorph + morph + H<sub>2</sub>O + 2 K]<sup>2-</sup>), 1069,70 (8,6; [M + DMSO]<sup>-</sup>), 1093,17 (7,4; [M' + 2 Hmorph + morph + DMSO + Na]<sup>2-</sup>), 1124,63 (7,3; [M' + 3 Hmorph + DMSO]<sup>2-</sup>)



### 5.5.3 (Hpip)<sub>6</sub>{Ln(III)[12-MC<sub>Ni(II)N(shi)-4</sub>]<sub>2</sub>(Hsal)} (K3Ln)



#### Ansatz:

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	eq	m / mg	V / ml
Sm <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1522,61	0,063	1,0	95	
Gd <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1534,62	0,063	1,0	96	
Tb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1536,62	0,063	1,0	96	
Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1546,63	0,063	1,0	97	
Er <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1550,63	0,063	1,0	97	
[Ni <sup>II</sup> (piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	260,06	1,00	16	260	
H <sub>3</sub> shi	153,14	1,00	16	153	
H <sub>2</sub> sal	138,12	0,50	8	69	
Piperidin	85,15	3,00	48	255	0,30
Aceton	58,08	204	3264	11850	15

#### Durchführung:

0,063 mmol des entsprechenden Lanthanoid(III)-pivalates, 153 mg (1 mmol) Salicylhydroxamsäure und 69 mg (0,50 mmol) Salicylsäure werden zusammen unter Rühren in 15 ml Aceton bei Raumtemperatur gelöst. Im Fall von Tb(III), Dy(III) und Er(III) kann nach dem Lösungsvorgang eine erneute Bildung eines farblosen Niederschlages erfolgen, der jedoch nicht filtriert wird. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird unter Rühren 260 mg (1 mmol) [Ni(piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> hinzugegeben. Die hellgrüne Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 255 mg (3 mmol) Piperidin unter Rühren hinzugegeben, wodurch sich die Lösung dunkelgrün färbt und ein brauner amorpher Feststoff ausfällt. Die Mischung wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat wird zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem mit 4 Löchern versehenen Schnappdeckelglas an der Luft stehen gelassen. Nach mehrmaligem, wiederholtem Filtrieren

bilden sich nach sieben bis vierzehn Tagen dunkelgrüne, rhombische Plättchen, die filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Die folgende Tabelle enthält alle Angaben zur Ausbeute bezogen auf Ln(III).

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	m / mg	Ausbeute / % d. Th.
Sm-Ni-MC(Hsal) ( <b>K3Sm</b> )	2469,16	0,008	20	6
Gd-Ni-MC(Hsal) ( <b>K3Gd</b> )	2475,17	0,008	20	6
Tb-Ni-MC(Hsal) ( <b>K3Tb</b> )	2476,17	0,015	38	12
Dy-Ni-MC(Hsal) ( <b>K3Dy</b> )	2481,17	0,010	25	8
Er-Ni-MC(Hsal) ( <b>K3Er</b> )	2483,17	0,017	43	13

**Analytik (siehe Spektrenanhang):**

**Elementaranalyse:**

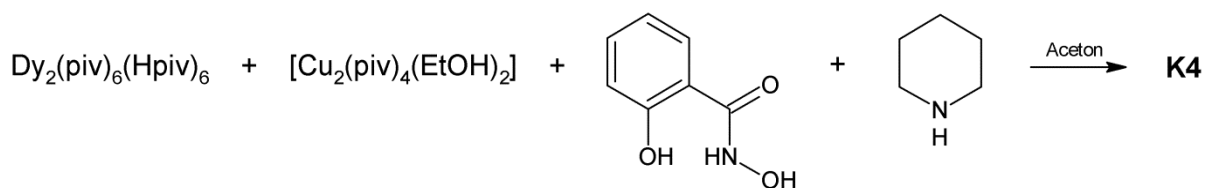
	experimentell			berechnet		
	C / %	H / %	N / %	C / %	H / %	N / %
C <sub>164</sub> H <sub>191</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>27</sub> <b>Sm</b> · 7 H <sub>2</sub> O · 2 C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	44,55	5,09	8,09	44,64	5,27	8,09
C <sub>93</sub> H <sub>108</sub> <b>Gd</b> <sub>2</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>27</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	42,22	4,99	7,63	42,25	4,84	7,42
C <sub>93</sub> H <sub>108</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>27</sub> <b>Tb</b> · 4 H <sub>2</sub> O	43,56	4,75	7,70	43,71	4,61	7,67
C <sub>93</sub> H <sub>108</sub> <b>Dy</b> <sub>2</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>27</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	41,85	4,38	7,52	42,18	4,80	7,41
C <sub>93</sub> H <sub>108</sub> <b>Er</b> <sub>2</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>27</sub> · 3 H <sub>2</sub> O · 2 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	43,91	5,05	7,96	43,76	4,87	7,77

**FT-IR:**

Sm-Ni-MC(Hsal):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3419 v br, 2953 s br, 2858 v w, 1601 s, 1574 v s, 1534 m, 1472 m, 1439 s, 1390 s, 1319 s, 1256 s, 1154 w, 1096 w, 1032 w, 951 s, 861 w, 745 m, 702 m, 677 m, 646 m, 598 w
Gd-Ni-MC(Hsal):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3421 v br, 2952 s br, 2864 v w, 1601 s, 1574 v s, 1523 m, 1471 m, 1439 s, 1384 s, 1325 s, 1259 s, 1152 w, 1095 w, 1031 w, 929 s, 862 w, 752 m, 687 m, 594 w
Tb-Ni-MC(Hsal):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3420 v br, 2952 s br, 2869 v w, 1601 s, 1574 v s, 1536 m, 1472 m, 1440 s, 1390 s, 1319 s, 1256 s, 1153 w, 1096 w, 1034 w, 953 s, 861 w, 745 m, 703 m, 676 m, 647 m, 599 w
Dy-Ni-MC(Hsal):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3429 v br, 2945 s br, 2858 v w, 1600 s, 1577 v s, 1536 m, 1472 m, 1439 s, 1389 s, 1319 s, 1256 s, 1153 w, 1096 w, 1034 w, 952 s, 861 w, 745 m, 702 m, 676 m, 646 m, 599 w
Er-Ni-MC(Hsal):	KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 3432 v br, 2949 s br, 2858 v w, 1601 s, 1578 v s, 1536 m, 1472 m, 1439 s, 1389 s, 1318 s, 1256 s, 1153 w, 1096 w, 1035 w, 954 s, 861 w, 744 m, 703 m, 675 m, 647 m, 600 w

**ESI-MS:**

Dy-Ni-MC(Hsal):	ES+, DMSO/MeOH (1:9), $m/z$ (%) = 2349,24 (100; [M - Hsal] <sup>+</sup> )
-----------------	---

5.5.4 (Hpip)<sub>5</sub>{Dy(III)[12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>]<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)} (K4)**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	eq	m / mg	V / ml
Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1546,63	0,063	1,0	97	
[Cu <sup>II</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>4</sub> (EtOH) <sub>2</sub> ]	622,18	0,50	8,0	311	
H <sub>3</sub> shi	153,14	1,00	16	153	
Piperidin	85,15	3,00	48	255	0,30
Aceton	58,08	204	3264	11850	15

**Durchführung:**

97 mg (0,063 mmol) Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(Hpiv)<sub>6</sub> und 153 mg (1 mmol) Salicylhydroxamsäure werden zusammen unter Rühren in 15 ml Aceton bei Raumtemperatur gelöst. Hierbei kann nach dem Lösungsvorgang eine erneute Bildung eines farblosen Niederschlages erfolgen, der jedoch nicht filtriert wird. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird unter Rühren 311 mg (0,5 mmol) [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(piv)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>2</sub>] hinzugegeben. Die dunkelgrüne Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 255 mg (3 mmol) Piperidin unter Rühren hinzugegeben, wodurch ein dunkelgrüner amorpher Feststoff ausfällt. Die Mischung wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat wird zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem mit 4 Löchern versehenen Schnappdeckelglas an der Luft stehen gelassen. Nach einem Tag bilden sich dunkelgrüne, kubische Blöcke, die filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Man erhält 31 mg (0,013 mmol, 2442,14 g/mol, 10 % d. Th.) dunkelgrüne Blöcke.

**Analytik (siehe Spektrenanhang):****Elementaranalyse:**C<sub>81</sub>H<sub>92</sub>Cu<sub>8</sub>DyN<sub>13</sub>O<sub>24</sub> · pip

experimentell: C: 43,01 % H: 4,55 % N: 8,42 %

berechnet: C: 43,26 % H: 4,35 % N: 8,21 %

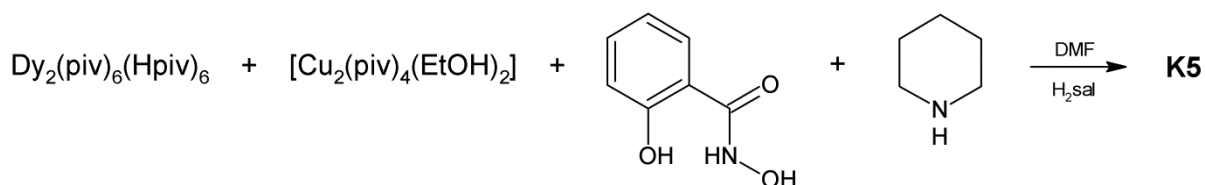
**FT-IR:**

KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3419 v br, 2931 w, 2854 w br, 2752 w br, 2535 w br, 2455 w br, 1660 w, 1599 s, 1572 v s, 1527 m, 1469 s, 1437 s, 1384 s, 1316 s, 1253 m, 1152 w, 1094 w, 1031 w, 944 m, 854 w, 747 m, 687 w, 671 m, 641 w, 619 w, 580 w, 507 w, 466 w

**ESI-MS:**

ES-, DMSO/MeOH (1:9),  $m/z$  (%) = 224,51 (6,2), 369,48 (27), 458,92 (33), 615,79 (5,0), 679,37 (24), 744,47 (12), 919,84 (1,9), 937,31 (3,1; [M = [Dy(III){12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>}]<sub>2</sub>]<sup>5-</sup> + 3 H]<sup>2-</sup>), 948,30 (5,0; [M + 2 H + Na]<sup>2-</sup>), 956,29 (6,5; [M + 2 H + K]<sup>2-</sup>), 959,29 (4,5; [M + H + 2 Na]<sup>2-</sup>), 966,94 (100; apparative Verunreinigung), 967,28 (8,3; [M + H + Na + K]<sup>2-</sup>), 975,27 (5,4; [M + H + 2 Na]<sup>2-</sup>), 978,27 (6,3; [M + 2 Na + K]<sup>2-</sup>), 986,26 (3,5; [M + Na + 2 K]<sup>2-</sup>), 994,24 (1,6; [M + 3 K]<sup>2-</sup>), 1016,76 (3,5; [2 M' = [Dy(III){12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>}]<sup>2-</sup>), 1095,67 (10; [M' + Br - H]<sup>2-</sup>), 1537,48 (4,3), 1886,62 (2,3; [2M + 7 H + Na]<sup>2-</sup>), 1970,12 (2,4; [2M + 3 H + 3 Na + K + Hpip]<sup>2-</sup>), 1971,71 (2,0; [2M + 5 H + Na + 2 Hpip]<sup>2-</sup>), 2014,25 (3,5; [2M + 4 H + Na + 3 Hpip]<sup>2-</sup>), 2056,80 (4,7; [2M + 3 H + Na + 4 Hpip]<sup>2-</sup>), 2078,78 (4,8; [2M + H + 3 Na + 4 Hpip]<sup>2-</sup>), 2097,76 (8,3; [2M + 3 Na + K + 4 Hpip]<sup>2-</sup>), 2118,82 (6,2; [2M + H + Na + K + 5 Hpip]<sup>2-</sup>), 2141,88 (8,1; [2M + H + Na + 6 Hpip]<sup>2-</sup>), 2184,93 (3,5; [2M + Na + 7 Hpip]<sup>2-</sup>)

### 5.5.5 Hdma[(Hpip)<sub>4</sub>(dma)<sub>2</sub>{Dy(III)[12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>]<sub>2</sub>}(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>][[(Hpip)<sub>4</sub>Dy(III)[12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>]<sub>2</sub>]}<sub>2</sub> (K5)



#### Ansatz:

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	eq	m / mg	V / ml
Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1546,63	0,063	1,0	97	
[Cu <sup>II</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>4</sub> (EtOH) <sub>2</sub> ]	622,18	0,50	8,0	311	
H <sub>3</sub> shi	153,14	1,00	16	153	
H <sub>2</sub> sal	138,12	0,50	8	69	
Piperidin	85,15	3,00	48	255	0,30
DMF	73,10	195	3119	14250	15

#### Durchführung:

97 mg (0,063 mmol) Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(Hpiv)<sub>6</sub>, 153 mg (1 mmol) Salicylhydroxamsäure und 69 mg (0,50 mmol) Salicylsäure werden zusammen unter Rühren in 15 ml DMF bei Raumtemperatur gelöst. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird unter Rühren 311 mg (0,5 mmol) [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(piv)<sub>4</sub>(EtOH)<sub>2</sub>] hinzugegeben. Die dunkelgrüne Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 255 mg (3 mmol) Piperidin unter Rühren hinzugegeben. Die Mischung wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat wird zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem offenen Schnapdeckelglas an der Luft stehen gelassen. Nach fünf Tagen bilden sich dunkelgrüne, kubische Blöcke, die filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Man erhält 140 mg (0,020 mmol, 6899,43 g/mol, 48 % d. Th.) dunkelgrüne Blöcke.

**Analytik (siehe Spektrenanhang):****Elementaranalyse:**C<sub>81</sub>H<sub>92</sub>Cu<sub>8</sub>DyN<sub>13</sub>O<sub>24</sub> · 4 DMF · 2 H<sub>2</sub>O

experimentell: C: 42,39 % H: 5,04 % N: 9,14 %

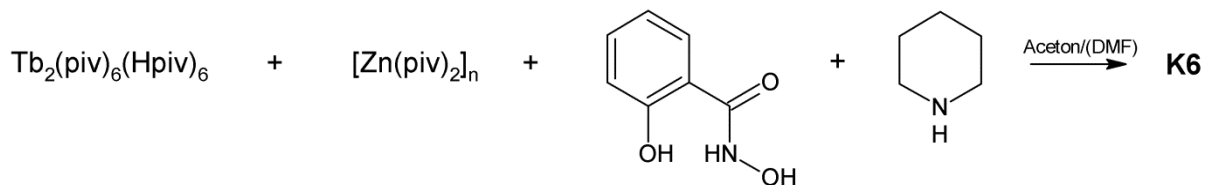
berechnet: C: 42,46 % H: 4,75 % N: 8,05 %

**FT-IR:**

KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3437 v br, 2946 w, 2858 w br, 2758 w br, 2541 w br, 2449 w br, 1660 m, 1599 s, 1571 v s, 1528 m, 1469 s, 1437 s, 1383 s, 1314 s, 1252 m, 1152 w, 1093 w, 1032 w, 854 w, 747 m, 687 w, 671 m, 642 w, 621 w, 580 w, 507 w, 465 w, 412 w

**ESI-MS:**

ES-, DMSO/MeOH (1:9),  $m/z$  (%) = 459,93 (18), 860,94 (14,4), 919,86 (4,9), 937,31 (18,7; [M = [Dy(III){12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>]<sub>2</sub>]<sup>5-</sup> + 3 H]<sup>2-</sup>), 948,30 (8,8; [M + 2 H + Na]<sup>2-</sup>), 956,29 (12,4; [M + 2 H + K]<sup>2-</sup>), 966,94 (100; apparative Verunreinigung), 967,28 (4,1; [M + H + Na + K]<sup>2-</sup>), 1016,76 (2,4; [2 M' = [Dy(III){12-MC<sub>Cu(II)N(shi)-4</sub>}]<sup>2-</sup>), 1095,67 (7,3; [M' + Br - H]<sup>2-</sup>), 1875,63 (6,5; [M + 4H]<sup>-</sup>), 1886,62 (4,5; [2M + 7 H + Na]<sup>2-</sup>), 1970,12 (4,0; [2M + 3 H + 3 Na + K + Hpip]<sup>2-</sup>), 1971,71 (4,3; [2M + 5 H + Na + 2 Hpip]<sup>2-</sup>), 1993,69 (3,0; [2M + 3 H + 3 Na + 2 Hpip]<sup>2-</sup>), 2012,67 (5,2; [2M + 2 H + 3 Na + K + 2 Hpip]<sup>2-</sup>), 2014,25 (4,4; [2M + 4 H + Na + 3 Hpip]<sup>2-</sup>), 2036,23 (3,6; [2M + 2 H + 3 Na + 3 Hpip]<sup>2-</sup>), 2055,21 (6,0; [2M + H + 3 Na + K + 3 Hpip]<sup>2-</sup>), 2056,80 (5,0; [2M + 3 H + Na + 4 Hpip]<sup>2-</sup>), 2078,78 (4,5; [2M + H + 3 Na + 4 Hpip]<sup>2-</sup>), 2097,76 (7,6; [2M + 3 Na + K + 4 Hpip]<sup>2-</sup>), 2099,34 (6,2; [2M + 2 H + Na + 5 Hpip]<sup>2-</sup>), 2121,32 (4,5; [2M + 3 Na + 5 Hpip]<sup>2-</sup>), 2141,88 (5,7; [2M + H + Na + 6 Hpip]<sup>2-</sup>)

**5.5.6 (Hpip)<sub>6</sub>[Tb<sub>2</sub>Zn<sub>6</sub>(shi)<sub>4</sub>(Hshi)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>shi)<sub>4</sub>(pip)<sub>4</sub>] · 2 Hpiv (K6)**

**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	eq	m / mg	V / ml
Tb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1536,62	0,063	1,0	96	
[Zn <sup>II</sup> (piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	266,05	1,00	16	266	
H <sub>3</sub> shi	153,14	1,00	16	153	
Piperidin	85,15	3,00	48	255	0,30
DMF	73,10	65,0	1040	4750	5
Aceton	58,08	204	3264	11850	15

**Durchführung:**

97 mg (0,063 mmol) Er<sup>III</sup><sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(Hpiv)<sub>6</sub> und 153 mg (1 mmol) Salicylhydroxamsäure werden zusammen unter Rühren in einer Mischung aus 15 ml Aceton und 5 ml DMF bei Raumtemperatur gelöst. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird unter Rühren 266 mg (1 mmol) [Zn<sup>II</sup>(piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> hinzugegeben. Die farblose Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 255 mg (3 mmol) Piperidin unter Rühren hinzugegeben, wodurch sich die Lösung gelb färbt. Die Lösung wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Filtrat wird zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem mit 4 Löchern versehenen Schnappdeckelglas an der Luft stehen gelassen. Nach einer Woche bilden sich aus der leicht gelben Lösung gelbe, rhombische Plättchen, die filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Man erhält 16 mg (0,005 mmol, 3272,77 g/mol, 8 % d. Th.) leicht gelbe Kristalle.



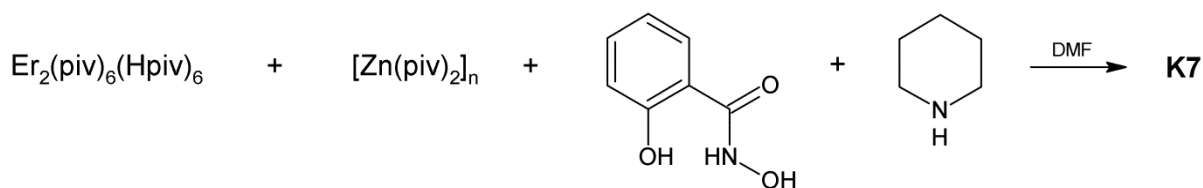
---

**Analytik (siehe Spektrenanhang):****Elementaranalyse:** $C_{130}H_{186}N_{20}O_{34}Tb_2Zn_6 \cdot 6 \text{ DMF} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ 

experimentell: C: 47,26 % H: 6,31 % N: 7,42 %

berechnet: C: 47,30 % H: 6,24 % N: 7,61 %

**FT-IR:**KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3432 br, 3205 m br, 3167 m br, 3064 w,  
2938 s br, 2860 m, 1672 w, 1595 s, 1574 s, 1524 s, 1480 s, 1440 s,  
1401 m, 1374 m, 1356 m, 1305 m, 1269 s, 1220 m, 1154 w,  
1097 m, 1045 w, 1026 m, 1000 w, 927 s, 875 m, 851 w, 759 m,  
703 w, 669 w, 610 w, 586 w, 412 w

5.5.7 (Hpip)<sub>4</sub>[Er<sub>2</sub>Zn<sub>8</sub>(shi)<sub>6</sub>(Hshi)<sub>4</sub>(pip)<sub>6</sub>] (K7)**Ansatz:**

	M / g · mol <sup>-1</sup>	n / mmol	eq	m / mg	V / ml
Er <sup>III</sup> <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (Hpiv) <sub>6</sub>	1550,63	0,063	1,0	97	
[Zn <sup>II</sup> (piv) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	266,05	1,00	16	266	
H <sub>3</sub> shi	153,14	1,00	16	153	
Piperidin	85,15	3,00	48	255	0,30
DMF	73,10	195	3119	14250	15
Aceton	58,08	204	3264	11850	15

**Durchführung:**

97 mg (0,063 mmol) Er<sup>III</sup><sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>(Hpiv)<sub>6</sub> und 153 mg (1 mmol) Salicylhydroxamsäure werden zusammen unter Rühren in 15 ml Aceton bei Raumtemperatur gelöst. Hierbei kann nach dem Lösungsvorgang eine erneute Bildung eines farblosen Niederschlages erfolgen, der jedoch nicht filtriert wird. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wird unter Rühren 266 mg (1 mmol) [Zn<sup>II</sup>(piv)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> hinzugegeben. Die farblose Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 255 mg (3 mmol) Piperidin unter Rühren hinzugegeben, wodurch ein farbloser Feststoff ausfällt. Die Mischung wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und der Feststoff mit Aceton gewaschen. Aus dem Filtrat wird durch Eindampfen des Lösungsmittels in einem Schnappdeckelglas nach einem Tag weiterer farbloser Feststoff gewonnen. Der Feststoff wird in 15 ml DMF gelöst, filtriert und das Filtrat wird zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem offenen Schnappdeckelglas an der Luft stehen gelassen. Nach drei Tagen bilden sich aus der leicht gelben Lösung gelbe, rhombische Plättchen, die filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Man erhält 18 mg (0,006 mmol, 3202,44 g/mol, 9 % d. Th.) leicht gelbe Plättchen.

**Analytik (siehe Spektrenanhang):****Elementaranalyse:** $C_{120}H_{158}Er_2N_{20}O_{30}Zn_8 \cdot 6 C_3H_6O \cdot 2 \text{ pip}$ 

experimentell: C: 47,72 % H: 5,68 % N: 8,08 %

berechnet: C: 47,57 % H: 5,83 % N: 8,25 %

**FT-IR:**KBr-Pressling,  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3406 br, 3213 m br, 3054 w, 2944 s br, 2861 m, 2740 w, 2531 w, 2438 w, 1707 s, 1603 s, 1567 s, 1528 s, 1466 s, 1364 m, 1312 m, 1255 s, 1152 m, 1096 m, 1047 m, 1026 m, 924 m, 872 w, 849 w, 809 w, 757 m, 662 m, 580 m, 439 w, 404 w

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] "Sony Global - Sony develops magnetic tape technology with the world's highest areal recording density of 148 Gb/in<sup>2</sup>" vom 30. April 2014, zu finden unter der Adresse <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/201404/14-044E/index.html>.
- [2] M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731.
- [3] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mat.* **2008**, *7*, 179–186.
- [4] M. A. Nielsen, I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, **2000**.
- [5] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2010**, *1*, 109–128.
- [6] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 268–297.
- [7] a) R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757–815; b) H. Oshio, M. Nakano, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5178–5185.
- [8] K. N. Shrivastava, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1983**, *117*, 437–458.
- [9] J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Reinken, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2012**, *4*, 125.
- [10] a) R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1986**;  
b) C. Romeike, M. Wegewijs, H. Schoeller, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*.
- [11] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [12] C. R. Ganivet, B. Ballesteros, de la Torre, Gema, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1457–1465.
- [13] a) C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754–2755; b) A.-L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, C. E. Schulz, R. Sessoli, *Europhys. Lett.* **1996**, *35*, 133–138; c) J. Yoo, A. Yamaguchi, M. Nakano, J. Krzystek, W. E. Streib, L.-C. Brunel, H. Ishimoto, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4604–4616.
- [14] P.-H. Lin, T. J. Burchell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 9489–9492.
- [15] R. J. Blagg, C. A. Muryn, McInnes, Eric J L, F. Tuna, Winpenny, Richard E P, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 6530–6533.
- [16] I. J. Hewitt, J. Tang, N. T. Madhu, C. E. Anson, Y. Lan, J. Luzon, M. Etienne, R. Sessoli, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 6352–6356.
- [17] S.-D. Jiang, B.-W. Wang, H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4730–4733.

- [18] A. Watanabe, A. Yamashita, M. Nakano, T. Yamamura, T. Kajiwara, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7428–7432.
- [19] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- [20] N. Ishikawa, M. Sugita, N. Tanaka, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5498–5500.
- [21] S. Takamatsu, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, N. Ishikawa, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7250–7252.
- [22] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766–4767.
- [23] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 4926–4929.
- [24] E. C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7382–7384.
- [25] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, Fabrizi de Biani, F., D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302–5310.
- [26] M. A. Aldamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874–8875.
- [27] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- [28] S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010–7018.
- [29] a) M. Atanasov, J. M. Zadrozny, J. R. Long, F. Neese, *Chem. Sci.* **2012**, *4*, 139; b) D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224–1225; c) W. H. Harman, T. D. Harris, D. E. Freedman, H. Fong, A. Chang, J. D. Rinehart, A. Ozarowski, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18115–18126; d) D. Weismann, Y. Sun, Y. Lan, G. Wolmershäuser, A. K. Powell, H. Sitzmann, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4700–4704.
- [30] a) R. Herchel, L. Váhovská, I. Potočník, Z. Trávníček, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 5896–5898; b) A. M. Bryan, G. J. Long, F. Grandjean, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12152–12160; c) L. Chen, J. Wang, J.-M. Wei, W. Wernsdorfer, X.-T. Chen, Y.-Q. Zhang, Y. Song, Z.-L. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12213–12216; d) J. M. Zadrozny, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20732–20734; e) A. Buchholz, A. O. Eseola, W. Plass, *Compt. Rend. Chim.* **2012**, *15*, 929–936; f) J. Vallejo, I. Castro, R.

- Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, G. de Munno, W. Wernsdorfer, E. Pardo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15704–15707; g) J. M. Zadrozny, J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill, J. R. Long, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 3927–3929; h) J. M. Zadrozny, J. Telser, J. R. Long, *Polyhedron* **2013**, *64*, 209–217; i) W. Huang, T. Liu, D. Wu, J. Cheng, Z. W. Ouyang, C. Duan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15326–15331; j) C. Rajnák, J. Titiš, O. Fuhr, M. Ruben, R. Boča, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8200–8202; k) D.-K. Cao, J.-Q. Feng, M. Ren, Y.-W. Gu, Y. Song, M. D. Ward, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 8863–8865; l) M. R. Saber, K. R. Dunbar, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 12266–12269; m) Piñero Cruz, Dalice M., D. N. Woodruff, I.-R. Jeon, I. Bhowmick, M. Secu, E. A. Hillard, P. Dechambenoit, R. Clérac, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 3443; n) S. Gómez-Coca, A. Urtizberea, E. Cremades, P. J. Alonso, A. Camón, E. Ruiz, F. Luis, *Nat. Chem.* **2014**, *5*, 4300.
- [31] T. Jurca, A. Farghal, P.-H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15814–15817.
- [32] E. Cremades, E. Ruiz, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4016–4020.
- [33] a) A. V. Palii, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, S. I. Klokishner, S. M. Ostrovsky, O. S. Reu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8073–8077; b) M. Atanasov, D. Ganyushin, D. A. Pantazis, K. Sivalingam, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7460–7477.
- [34] P. Happ, C. Plenk, E. Rentschler, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289-290*, 238–260.
- [35] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577–581.
- [36] P. Zhang, Y.-N. Guo, J. Tang, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1728–1763.
- [37] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236–14239.
- [38] a) F. M. Chadwick, D. M. O’Hare, *Organometallics* **2014**, *33*, 3768–3774; b) R. A. Layfield, *Organometallics* **2014**, *33*, 1084–1099; c) N. Magnani, E. Colineau, R. Eloirdi, J.-C. Griveau, R. Caciuffo, S. M. Cornet, I. May, C. A. Sharrad, D. Collison, Winpenny, R. E. P., *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*; d) K. R. Meihaus, S. G. Minasian, W. W. Lukens, S. A. Kozimor, D. K. Shuh, T. Tylliszczak, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6056–6068.
- [39] L. Ungur, Le Roy, Jennifer J, I. Korobkov, M. Murugesu, L. F. Chibotaru, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 4413–4417.
- [40] Le Roy, Jennifer J, L. Ungur, I. Korobkov, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8003–8010.

- [41] D. N. Woodruff, Winpenny, Richard E P, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148.
- [42] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 2931–2935.
- [43] R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341.
- [44] K. Liu, W. Shi, P. Cheng, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289-290*, 74–122.
- [45] J.-L. Liu, J.-Y. Wu, Y.-C. Chen, V. Mereacre, A. K. Powell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2014**, *53*, 12966–12970.
- [46] a) Y.-G. Huang, F.-L. Jiang, M.-C. Hong, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2814–2834; b) H. L. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1–33; c) M. Sakamoto, K. Manseki, H. Ōkawa, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 379–414.
- [47] G.-F. Xu, P. Gamez, J. Tang, R. Clérac, Y.-N. Guo, Y. Guo, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5693–5698.
- [48] V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski in *Progress in Inorganic Chemistry* (Ed.: K. D. Karlin), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1996**.
- [49] G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4933–5003.
- [50] M. Tegoni, M. Remelli, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 289–315.
- [51] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5063–5076.
- [52] A. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, M. Zeller, L. K. Thompson, A. W. Addison, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1320–1330.
- [53] a) M. Cal, W. Żabska, P. Stefanowicz, *J. Mass Spec.* **2014**, *49*, 1156–1162; b) M. Cal, A. Kotynia, Ł. Jaremko, M. Jaremko, M. Lisowski, M. Cebo, J. Brasuń, P. Stefanowicz, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11172–11181; c) J. R. Travis, M. Zeller, C. M. Zaleski, *Polyhedron* **2015**.
- [54] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7534–7546.
- [55] E. R. Trivedi, S. V. Eliseeva, J. Jankolovits, M. M. Olmstead, S. Petoud, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1526–1534.
- [56] J. J. Bodwin, A. D. Cutland, R. G. Malkani, V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216-217*, 489–512.
- [57] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Chin. Chem. Lett.* **2015**, *26*, 444–448.
- [58] G. Vlahopoulou, A. Escuer, M. Font-Bardia, T. Calvet, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *16*, 78–80.

- [59] a) A. J. Stemmler, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2271–2272; b) C. Papatriantafyllopoulou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Manessi-Zoupa, S. P. Perlepes, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2006**, *61*; c) M. Alexiou, E. Katsoulakou, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, E. Manessi-Zoupa, S. P. Perlepes, D. P. Kessissoglou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1964–1978.
- [60] G. Psomas, A. J. Stemmler, C. Dendrinou-Samara, J. J. Bodwin, M. Schneider, M. Alexiou, J. W. Kampf, D. P. Kessissoglou, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1562–1570.
- [61] T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, A. Tsipis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7545–7555.
- [62] a) S. Jana, R. Fröhlich, A. Hepp, N. W. Mitzel, *Organometallics* **2008**, *27*, 1348–1350; b) M. Ullrich, Berger, Raphael J F, S. Jana, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1144–1157.
- [63] a) C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1194–1197; b) B. R. Gibney, A. J. Stemmler, S. Pilotek, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6008–6015; c) A. Audhya, K. Bhattacharya, M. Maity, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5009–5015; d) L. Croitor, E. B. Coropceanu, O. Petuhov, K. W. Krämer, S. G. Baca, S.-X. Liu, S. Decurtins, M. S. Fonari, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7896–7902; e) R. Li, J. Lu, D. Li, S. Cheng, J. Dou, *Transition Met. Chem.* **2014**, *39*, 507–517; f) S. Wang, L. Kong, H. Yang, Z. He, Z. Jiang, D. Li, S. Zeng, M. Niu, Y. Song, J. Dou, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2705–2707; g) T. Afrati, A. A. Pantazaki, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 765–775.
- [64] a) M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5857–5858; b) G. Psomas, C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, A. Tsohos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6556–6557; c) X.-J. Zhao, Q.-F. Zhang, D.-C. Li, J.-M. Dou, D.-Q. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 2134–2141; d) M. Alexiou, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4732–4738; e) P. Happ, E. Rentschler, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15308–15312; f) M. R. Beccia, B. García, J. García-Tojal, J. M. Leal, F. Secco, M. Tegoni, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 9271–9282; g) Q.-W. Li, J.-L. Liu, J.-H. Jia, Y.-C. Chen, J. Liu, L.-F. Wang, M.-L. Tong, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 10291–10294.
- [65] J. Jankolovits, C. M. Andolina, J. W. Kampf, K. N. Raymond, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 9660–9664.



- [66] a) C. Dendrinou-Samara, L. Alevizopoulou, L. Iordanidis, E. Samaras, D. P. Kessissoglou, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *89*, 89–96; b) C. Dendrinou-Samara, A. N. Papadopoulos, D. A. Malamataris, A. Tarushi, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Samaras, D. P. Kessissoglou, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 864–875; c) M. A. Katkova, G. S. Zabrodina, M. S. Muravyeva, A. A. Khrapichev, M. A. Samsonov, G. K. Fukin, S. Y. Ketkov, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *52*, 31–33; d) M. A. Katkova, G. S. Zabrodina, M. S. Muravyeva, A. S. Shavyrin, E. V. Baranov, A. A. Khrapichev, S. Y. Ketkov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 5202–5208; e) I. S. Safyanova, I. A. Golenya, V. A. Pavlenko, E. Gumienna-Kontecka, V. I. Pekhnyo, V. V. Bon, I. O. Fritsky, *Z. anorg. allg. Chem.* **2015**, *641*, 2326–2332.
- [67] a) J. Dou, M. Liu, D. Li, D. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 4866–4871; b) L. Jin, F. Xiao, G. Cheng, Z. Ji, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 758–760; c) T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. M. Zaleski, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1173–1176.
- [68] F.-P. Xiao, L.-F. Jin, G.-Z. Cheng, Z.-P. Ji, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2695–2702.
- [69] M. Tegoni, M. Furlotti, M. Tropiano, C. S. Lim, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5190–5201.
- [70] C.-S. Lim, M. Tegoni, T. Jakusch, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11533–11540.
- [71] A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11962–11963.
- [72] a) C.-S. Lim, J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 46–49; b) J. Jankolovits, J. W. Kampf, S. Maldonado, V. L. Pecoraro, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6786–6796; c) C.-S. Lim, J. Jankolovits, P. Zhao, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4832–4841.
- [73] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10022–10024.
- [74] T. T. Boron, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9104–9106.
- [75] C. Y. Chow, E. R. Trivedi, V. Pecoraro, C. M. Zaleski, *Comm. Inorg. Chem.* **2015**, *35*, 214–253.
- [76] M. R. Azar, T. T. Boron, J. C. Lutter, C. I. Daly, K. A. Zegalia, R. Nimthong, G. M. Ferrence, M. Zeller, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro et al., *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1729–1742.
- [77] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Polyhedron* **2013**, *52*, 491–499.

- [78] A. Upadhyay, S. K. Singh, C. Das, R. Mondol, S. K. Langley, K. S. Murray, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Chem. Comm.* **2014**, 50, 8838–8841.
- [79] M. Alexiou, I. Tsivikas, C. Dendrinou-Samara, A. A. Pantazaki, P. Trikalitis, N. Lalioti, D. A. Kyriakidis, D. P. Kessissoglou, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, 93, 256–264.
- [80] L. Völker, *Masterarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2015**.
- [81] E. S. Koumoussi, S. Mukherjee, C. M. Beavers, S. J. Teat, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Chem. Comm.* **2011**, 47, 11128–11130.
- [82] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3092–3104.
- [83] E. Bergen, *Bachelorarbeit*, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2014**.
- [84] K. Katoh, H. Isshiki, T. Komeda, M. Yamashita, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2124–2148.
- [85] a) N. Ishikawa, S. Otsuka, Y. Kaizu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 731–733; b) N. Ishikawa, T. Iino, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11440–11447.
- [86] N. Ishikawa, T. Iino, Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9543–9550.
- [87] T. A. Zoan, N. P. Kuzmina, S. N. Frolovskaya, A. N. Rykov, N. D. Mitrofanova, S. I. Troyanov, A. P. Pisarevsky, L. I. Martynenko, Y. M. Korenev, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 225, 396–399.
- [88] G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, A. Parkin, S. Parsons, A. A. Smith, G. A. Timco, Winpenny, Richard E P, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5142–5161.
- [89] G. Chaboussant, R. Basler, H.-U. Güdel, S. Ochsenbein, A. Parkin, S. Parsons, G. Rajaraman, A. Sieber, A. A. Smith, G. A. Timco et al., *Dalton Trans.* **2004**, 2758–2766.
- [90] O. W. Steward, R. C. McAfee, S. Chang, S. R. Piskor, W. J. Schreiber, C. F. Jury, C. E. Taylor, J. F. Pletcher, C. S. Chen, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 771–777.
- [91] I. G. Fomina, V. V. Chernyshev, Y. A. Velikodnyi, M. A. Bykov, I. P. Malkerova, A. S. Alikhanyan, Y. S. Zavorotnyi, Z. V. Dobrokhotova, I. L. Eremenko, *Russ. Chem. Bull.* **2013**, 62, 427–434.
- [92] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5575–5582.
- [93] a) B. R. Gibney, H. Wang, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6184–6193; b) D. P. Kessissoglou, J. J. Bodwin, J. Kampf, C. Dendrinou-Samara, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 331, 73–80.
- [94] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [95] M. E. Zwaagstra, H. Timmerman, M. Tamura, T. Tohma, Y. Wada, K. Onogi, M. Q. Zhang, *J. Med. Chem.* **1997**, 40, 1075–1089.

- 
- [96] G. Zvilichovsky, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 486–489.
- [97] V. Y. Mitskyavichyus, R. S. Baltrushis, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1992**, *28*, 1185–1188.
- [98] H. Böshagen, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 954–960.
- [99] P. Kebarle, L. Tang, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 972A–986.
- [100] R. D. Hancock, A. E. Martell, *Comm. Inorg. Chem.* **1988**, *6*, 237–284.
- [101] de Saja, J A, M. L. Rodríguez-Méndez, *Advances in colloid and interface science* **2005**, *116*, 1–11.
- [102] a) M. Tegoni, M. Remelli, D. Bacco, L. Marchiò, F. Dallavalle, *Dalton Trans.* **2008**, 2693–2701; b) A. D. Cutland, J. A. Halfen, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6211–6212; c) K. D. Karlin (Ed.) *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1996**; d) K. D. Karlin, *Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2008**.
- [103] K. Abu-Dari, S. J. Barclay, P. E. Riley, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3085–3089.
- [104] A. F. Williams, *A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry*, Springer, Berlin, **1979**.
- [105] Van Vleck, J. H., *Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [106] a) S. I. Shupack, E. Billig, Clark, R. J. H., R. Williams, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4594–4602; b) M. Ciampolini, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 35–40.
- [107] a) J. Pospíšil, M. Kratochvílová, J. Prokleška, M. Diviš, V. Sechovský, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*; b) M. Vališka, J. Pospíšil, J. Prokleška, M. Diviš, A. Rudajevová, I. Turek, V. Sechovský, *J. All. Comp.* **2013**, *574*, 459–466.
- [108] R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, McInnes, Eric J L, L. F. Chibotaru, Winpenny, Richard E P, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 673–678.
- [109] N. V. Prokof'ev, Stamp, P. C. E., *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5794–5797.
- [110] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9953–9963.
- [111] M. J. Martínez-Pérez, S. Cardona-Serra, C. Schlegel, F. Moro, P. J. Alonso, H. Prima-García, J. M. Clemente-Juan, M. Evangelisti, A. Gaita-Ariño, J. Sesé et al., *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*.
- [112] J. J. Baldoví, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, A. Palií, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12565–12574.
- [113] B. Bleaney, Scovil, H. E. D., R. S. Trenam, *Proc. R. Soc. A* **1954**, *223*, 15–29.
-

- [114] H. Wang, B.-W. Wang, Y. Bian, S. Gao, J. Jiang, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 195–216.
- [115] E. L. Gavey, M. Al Hareri, J. Regier, L. D. Carlos, Ferreira, Rute A. S., F. S. Razavi, J. M. Rawson, M. Pilkington, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7738–7747.
- [116] H.-H. Zou, R. Wang, Z.-L. Chen, D.-C. Liu, F.-P. Liang, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2581–2587.
- [117] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Okubo, N. Tanaka, T. Iino, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2440–2446.
- [118] Y. Lan, S. Klyatskaya, M. Ruben, O. Fuhr, W. Wernsdorfer, A. Candini, V. Corradini, A. Lodi Rizzini, U. del Pennino, F. Troiani et al., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 9794–9801.
- [119] J. J. Baldoví, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, H. Prima-García, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 8922–8924.
- [120] F. Eloy, R. Lenaers, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 155–183.
- [121] Y.-Z. Zheng, M. Evangelisti, Winpenny, Richard E P, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 3692–3695.

## 7 Anhang

### 7.1 Abkürzungen

#### 7.1.1 Chemische Substanzen

bas. Nickelcarbonat	basisches Nickelcarbonat ( $2 \text{ Ni}^{\text{II}}\text{CO}_3 \cdot 3 \text{ Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ )
Co(piv)	Cobaltpivalat ( $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4]$ )
Cu(piv)	Kupferpivalat ( $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{EtOH})_2]$ )
Cp	Cyclopentadienyl-dianion
COT	Cyclooctatetraenyl-dianion
COT''	1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenyl-dianion
DCM	Dichlormethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Dy(piv)	Dysprosiumpivalat ( $[\text{Dy}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ )
Er(piv)	Erbiumpivalat ( $[\text{Er}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ )
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
Gd(piv)	Gadoliniumpivalat ( $[\text{Gd}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ )
dma	Dimethylamin
H <sub>2</sub> bmh	1,2-bis(2-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)hydrazon
Hboa	2-Benzoxazolinon
Hdpm	Dipivaloylmethan
Hmsh	3-(Methoxy-salicylaldehyd)-hydrazon
H <sub>2</sub> sal	Salicylsäure
H <sub>3</sub> shi	Salicylhydroximsäure/Salicylhydroxamsäure
Hpiv	Pivalinsäure
Hpko	di-2-Pyridyl-ketoxim
iPrOH	Isopropanol

Ln(piv)	Lanthanoidpivalat ( $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ )
pic	$\beta$ -Picolin
Mn <sub>12</sub> Ac	$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2 \text{ HOAc}$
py	Pyridin
HOAc	Essigsäure
Pc	Phthalocyanat-Ligand
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
morph	Morpholin
Ni(piv)	Nickelpivalat ( $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4]$ )
pip	Piperidin
Pr(piv)	Praseodymiumpivalat ( $[\text{Pr}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ )
Sm(piv)	Samariumpivalat ( $[\text{Sm}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ )
Tb(piv)	Terbiumpivalat ( $[\text{Tb}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ )
THF	Tetrahydrofuran
Y(piv)	Yttriumpivalat ( $[\text{Y}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ )
Yb(piv)	Ytterbiumpivalat ( $[\text{Yb}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ )

### 7.1.2 Physikalische Einheiten und sonstige Abkürzungen

<i>ac</i>	alternating current
ASU	asymmetrische Einheit
B	effektive Magnetfeldstärke
B <sub>0</sub>	Magnetfeldstärke des externen Magnetfelds
D	axialer Nullfeldaufspaltungsparameter
<i>dc</i>	direct current
$\chi$	Volumenssuszeptibilität
$\chi'$	<i>in-of-phase</i> Suszeptibilität
$\chi''$	<i>out-of-phase</i> Suszeptibilität
$\chi_{\text{mol}}$	Molsuszeptibilität
$\delta_{\text{s/as}}$	symmetrische/ asymmetrische Deformationsschwingung (IR)

$\delta$	chemische Verschiebung (NMR)
E	rhombischer Nullfeldaufspaltungsparameter
ESI-MS	<b>E</b> lectrospray <b>I</b> onization <b>M</b> ass <b>S</b> pectrometry
ES+/ES-	positiver / negativer Ionenmodus (ESI-MS)
FAB-MS	<b>F</b> ast <b>A</b> tom <b>B</b> ombardment <b>M</b> ass <b>S</b> pectrometry
GKA	<b>G</b> oodenough- <b>K</b> anamori- <b>A</b> nderson
$\mathbf{g}$	g-Tensor der Anisotropie eines Moleküls oder Kristalls entlang der Hauptachse
$g_e$	g-Wert des Elektrons
H	Magnetfeldstärke
$H_{dc}$	Feldstärke des statischen Magnetfeldes
$H_{ac}$	Feldstärke des oszillierenden Magnetfeldes
HOMO	<b>H</b> ighest <b>O</b> ccupied <b>M</b> olecular <b>O</b> rbital
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
$J_{x,y}$	Kopplungskonstante (NMR)
$J_{ij}$	Austauschintegral oder Kopplungskonstante
k	Boltzmann-Konstante
L	Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl
M	Magnetisierung
m	Masse
MC	<b>m</b> etallacrown / Metallakrone
$M_S$	z-Projektion der Elektronenspinquantenzahl
MW	Molare Masse
$\mu$	magnetisches Dipolmoment
$\mu_{\text{eff}}$	effektives magnetisches Moment
$\mu_B$	Bohr-Magneton
$\mu_0$	Vakuumpermeabilität
$N_A$	Avogadro-Konstante
n	Stoffmenge
NMR	<b>N</b> uclear <b>M</b> agnetic <b>R</b> esonance
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

$V_{a/as}$	symmetrische/ asymmetrische Valenzschwingung (IR)
$\rho$	Spindichte
$R_f$	Retentionsfaktor
SMM	single-molecule magnet
SIM	single-ion magnet
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
S	Spinquantenzahl des Elektrons bzw. Gesamtspinquantenzahl der Elektronen
$S_T$	Spingrundzustand
T	Temperatur
$T_m$	höchste Temperatur bei der ein Maximum von $\chi''$ bei einer Frequenz beobachtet wird
$T_B$	Blocking-Temperatur bis zu der ein Hystereseverhalten beobachtet wird
$T_S$	Temperatur bis zu der ein <i>out-of-phase</i> Signal beobachtet wird
$\tau$	Gesamtrelaxationszeit der Magnetisierung
$T_M$	höchste Temperatur, an der eine <i>out-of-phase</i> Suszeptibilität messbar ist
U	Energiebarriere
$U_{eff}$	effektive Energiebarriere
zfs	zero field splitting / Nullfeldaufspaltung



## 7.2 Magnetische Messungen

### 7.2.1 Messungen bei statischem Magnetfeld

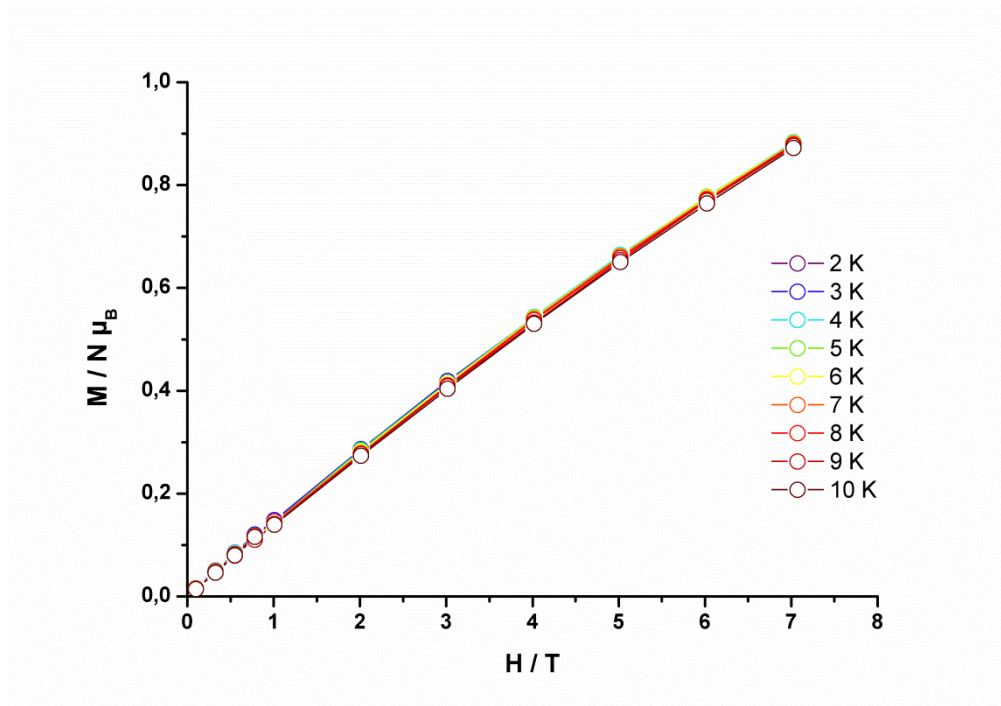


Abb. 54: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K1Pr**; Die Linien dienen der optischen Führung.

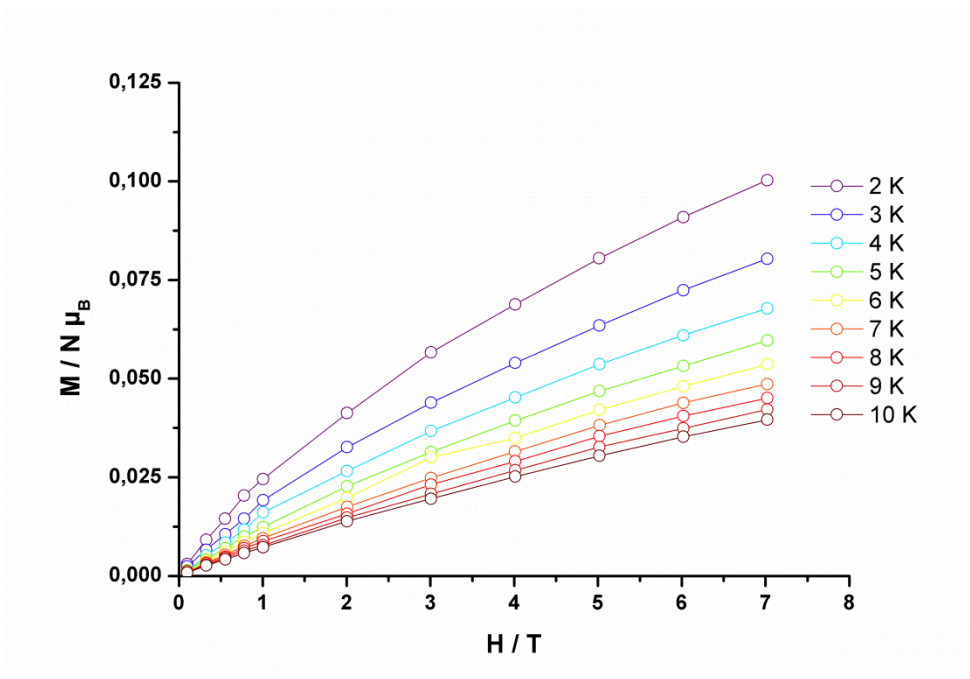


Abb. 55: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K1Sm**; Die Linien dienen der optischen Führung.

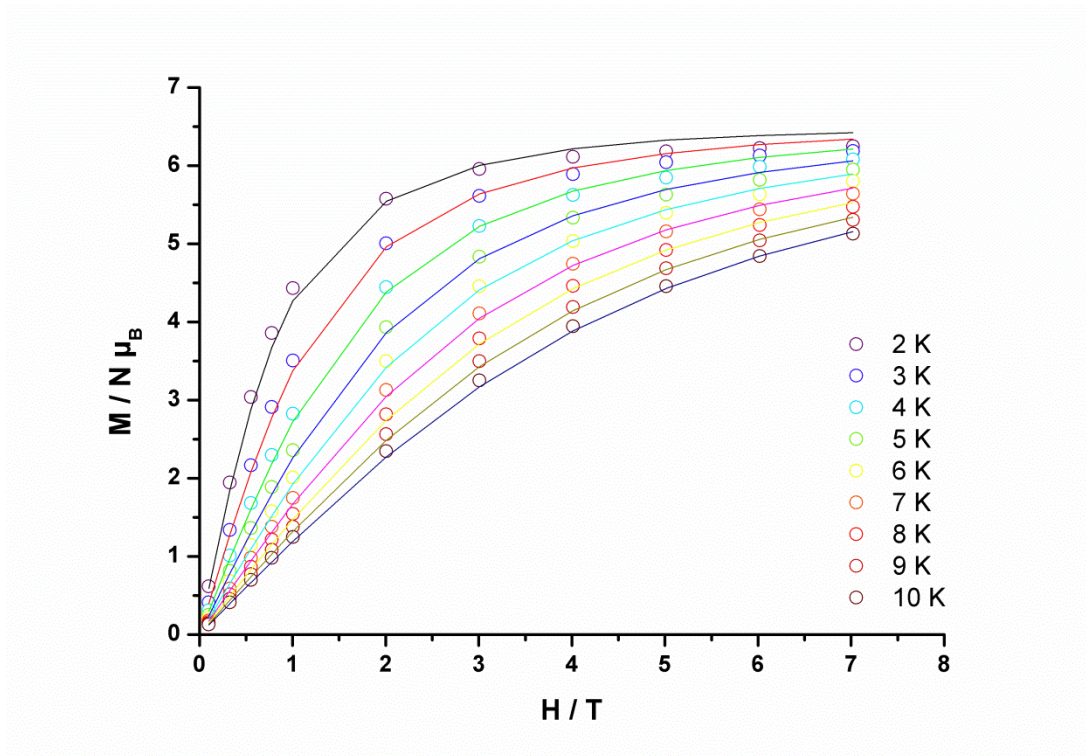


Abb. 56: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den durchgeführten least square fit der Datenpunkte mit *PHI*.

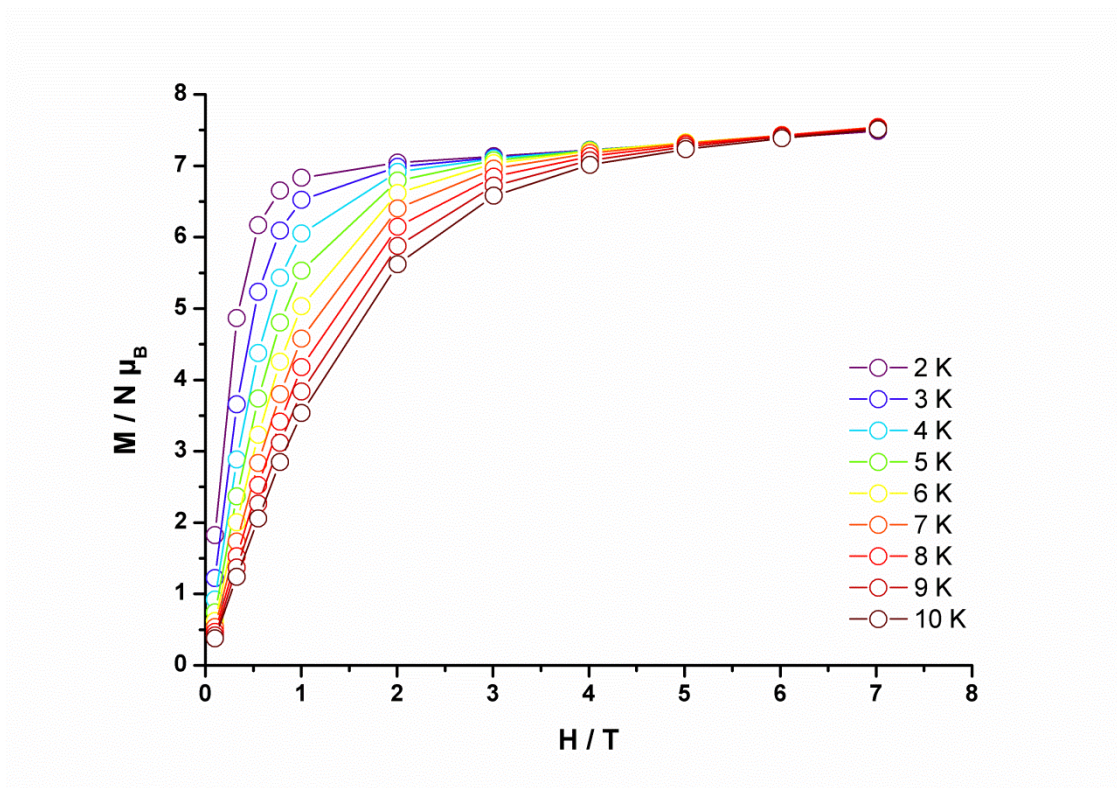


Abb. 57: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K1Tb**; Die Linien dienen der optischen Führung.



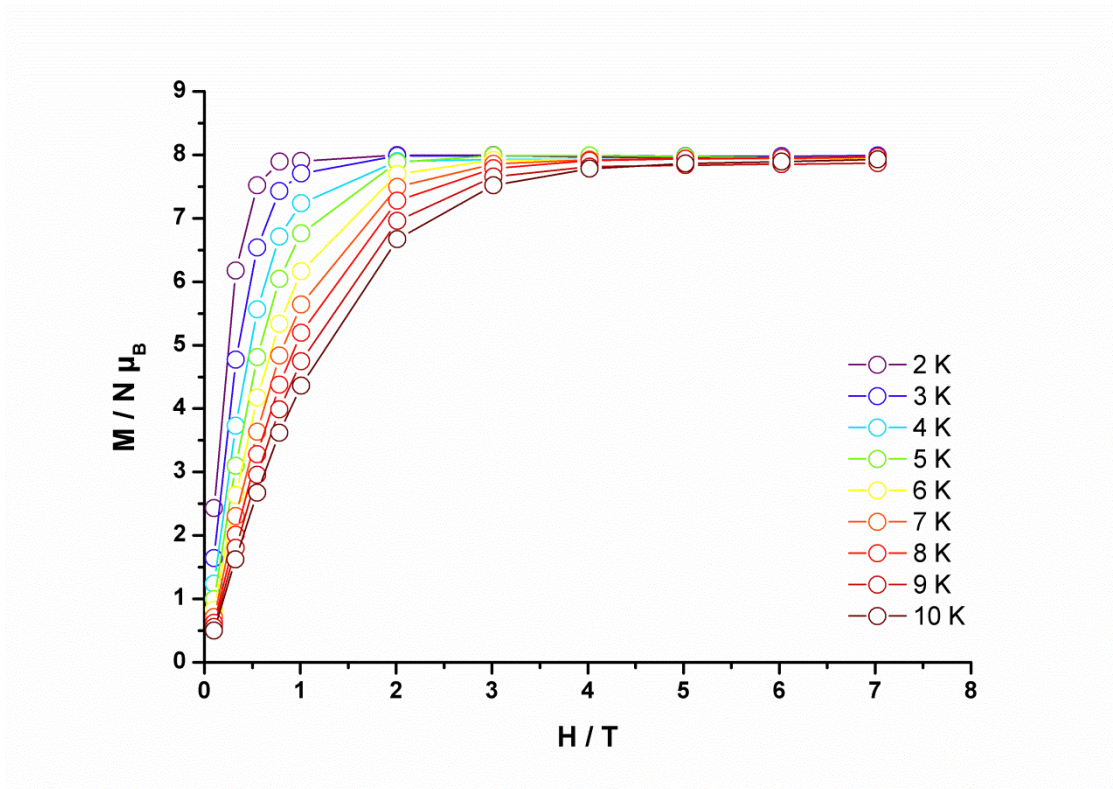


Abb. 58: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K1Dy**; Die Linien dienen der optischen Führung.

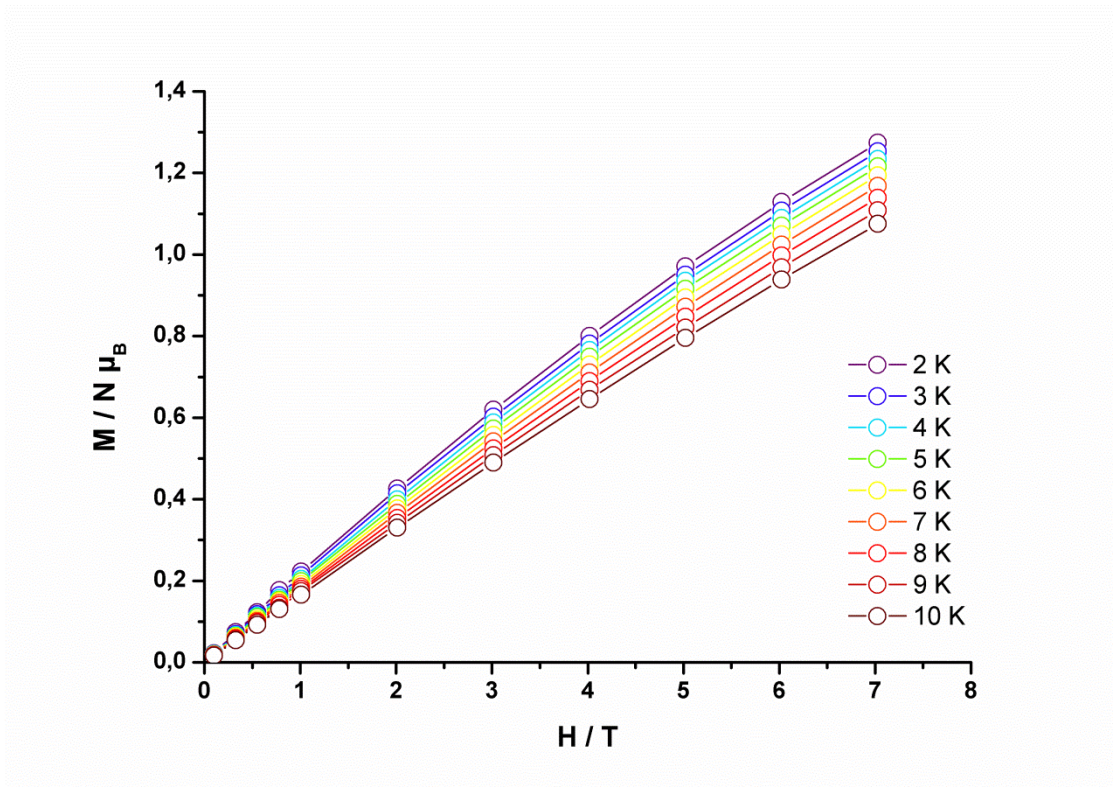


Abb. 59: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K2Sm**; Die Linien dienen der optischen Führung.

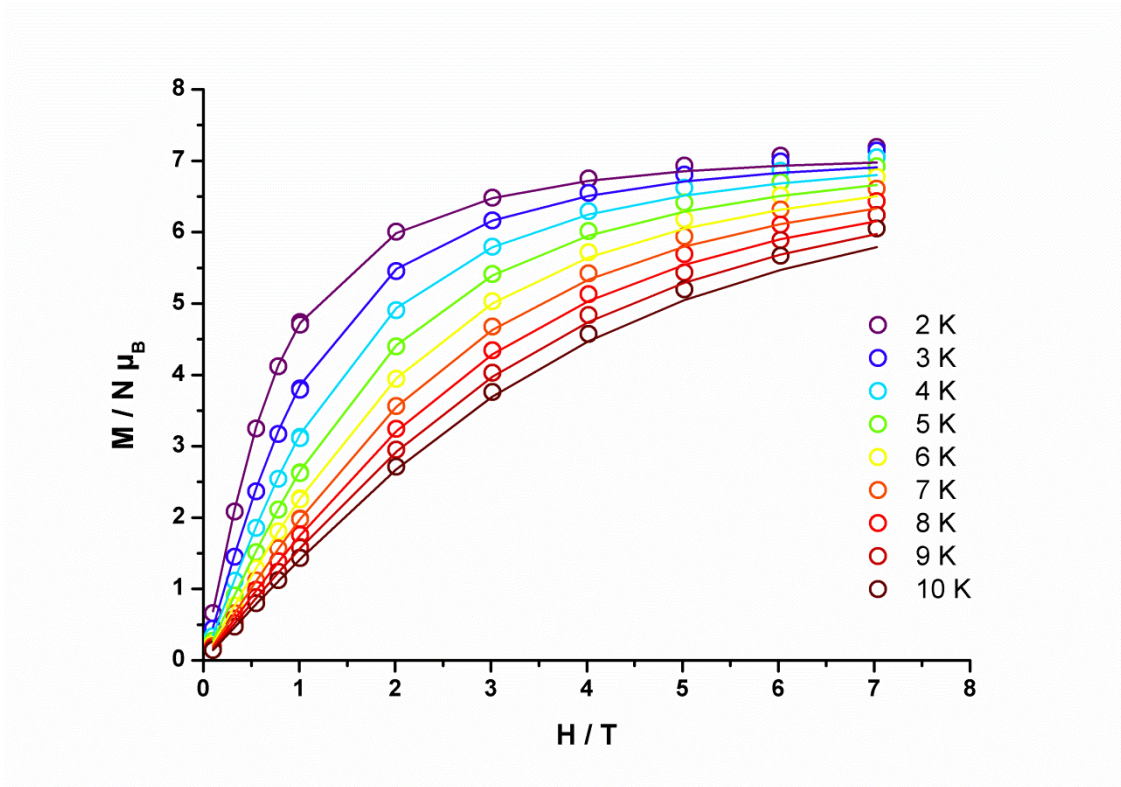


Abb. 60: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K2Gd**; Die Linien repräsentieren den durchgeführten least square fit der Datenpunkte mit  $PHI$ .

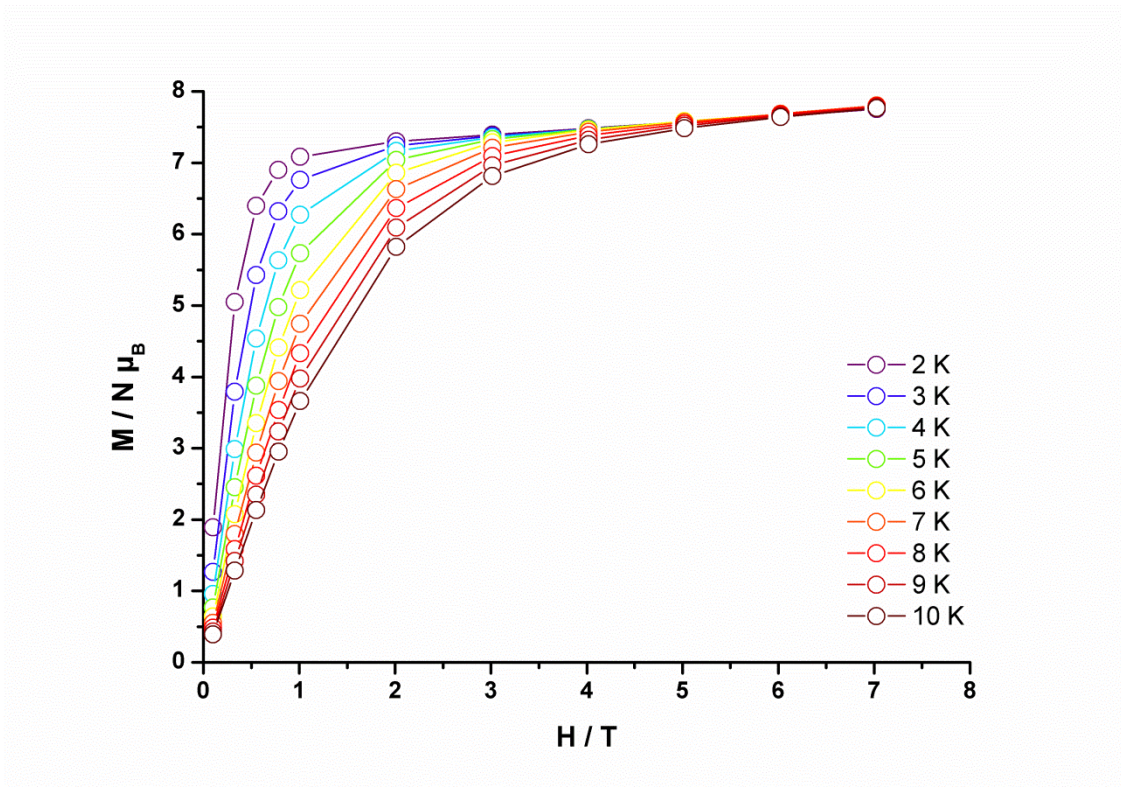


Abb. 61: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K2Tb**; Die Linien dienen der optischen Führung.



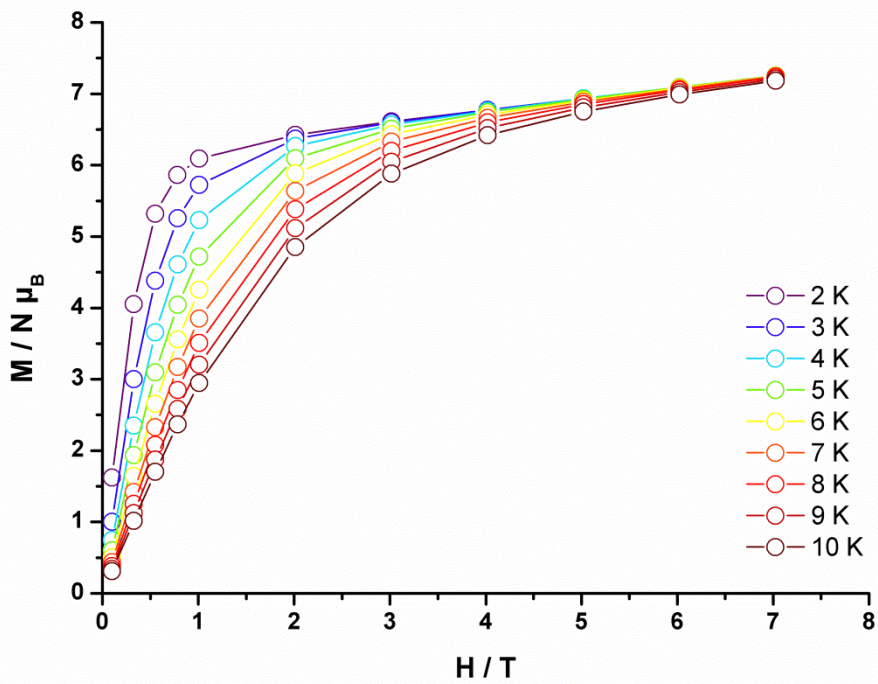


Abb. 62: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K2Dy**; Die Linien dienen der optischen Führung.

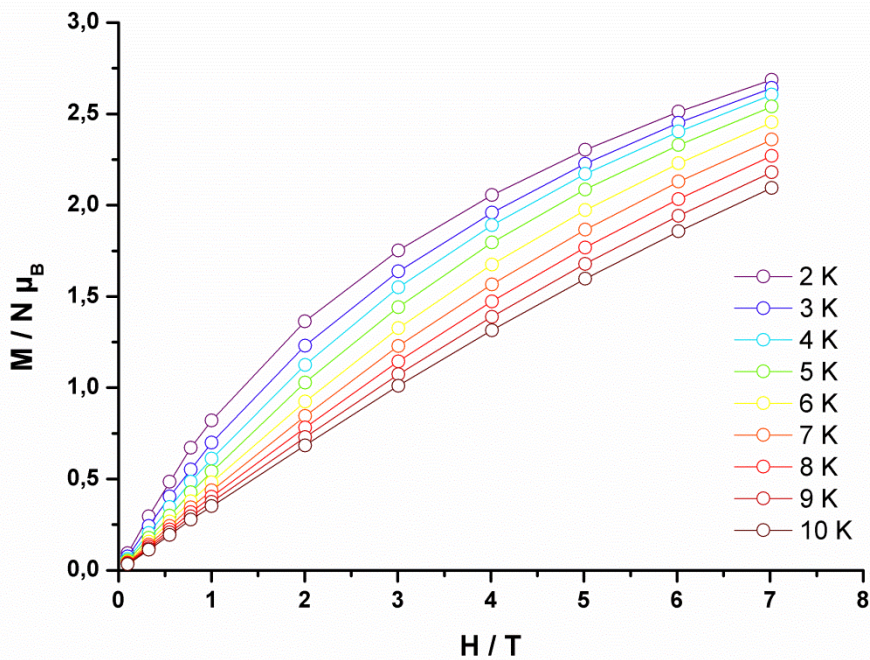


Abb. 63: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K2Yb**; Die Linien dienen der optischen Führung.

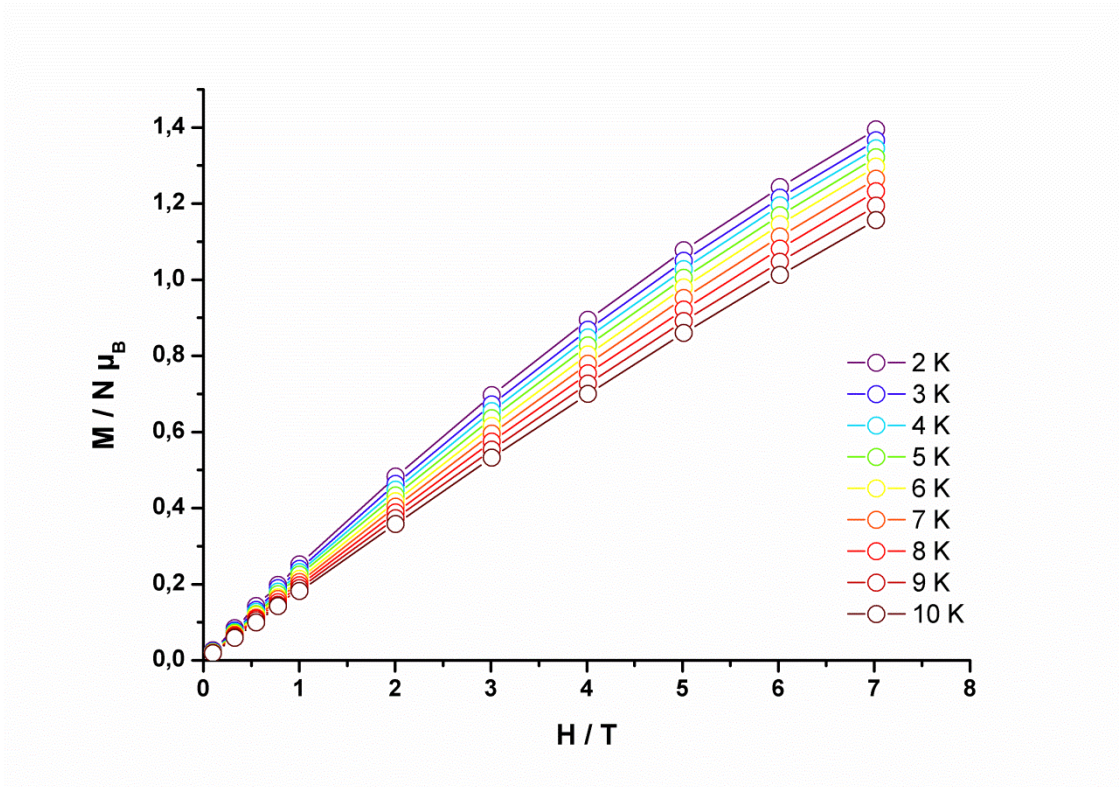


Abb. 64: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K3Sm**; Die Linien dienen der optischen Führung.

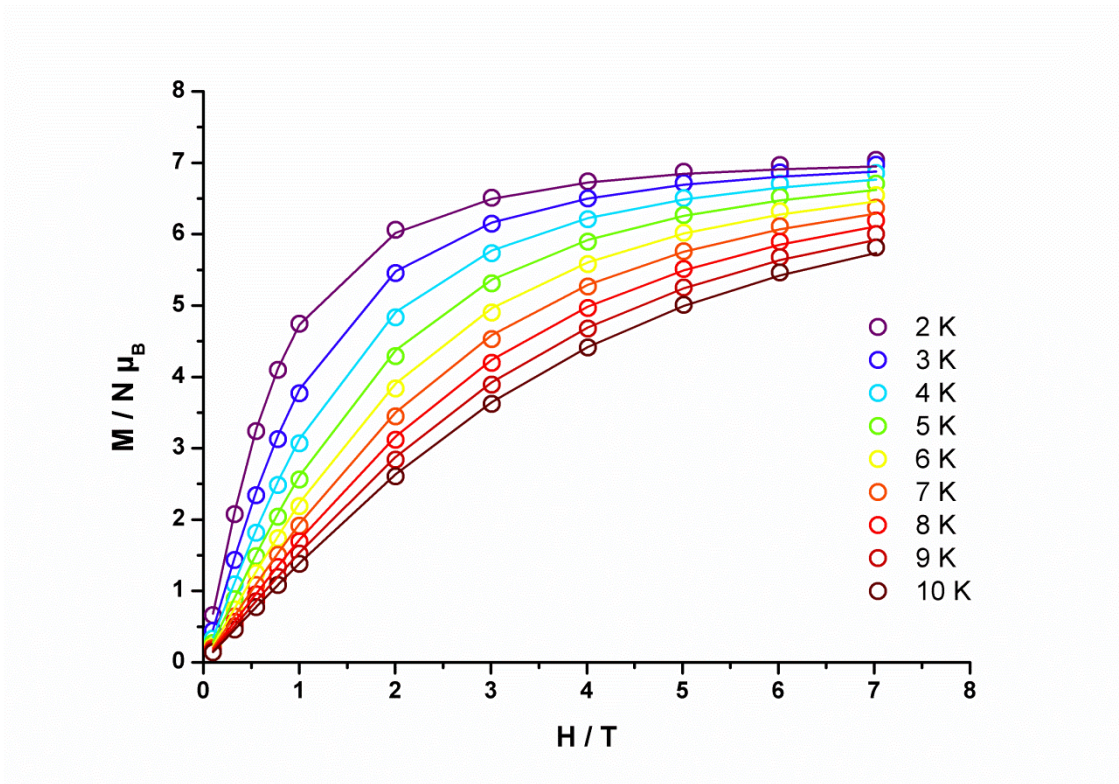


Abb. 65: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K3Gd**; Die Linien repräsentieren den durchgeführten least square fit der Datenpunkte mit *PHI*.



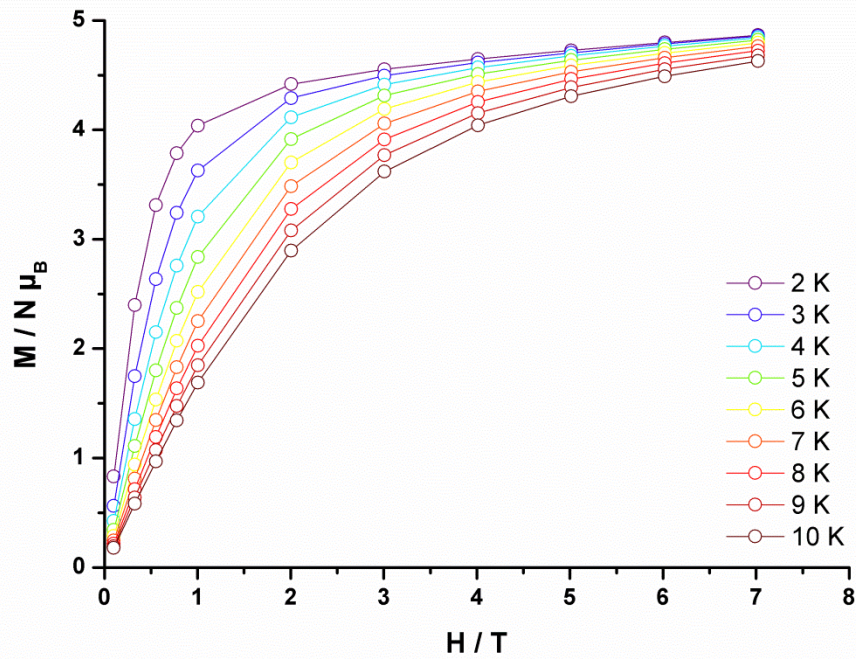


Abb. 66: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K3Tb**; Die Linien dienen der optischen Führung.

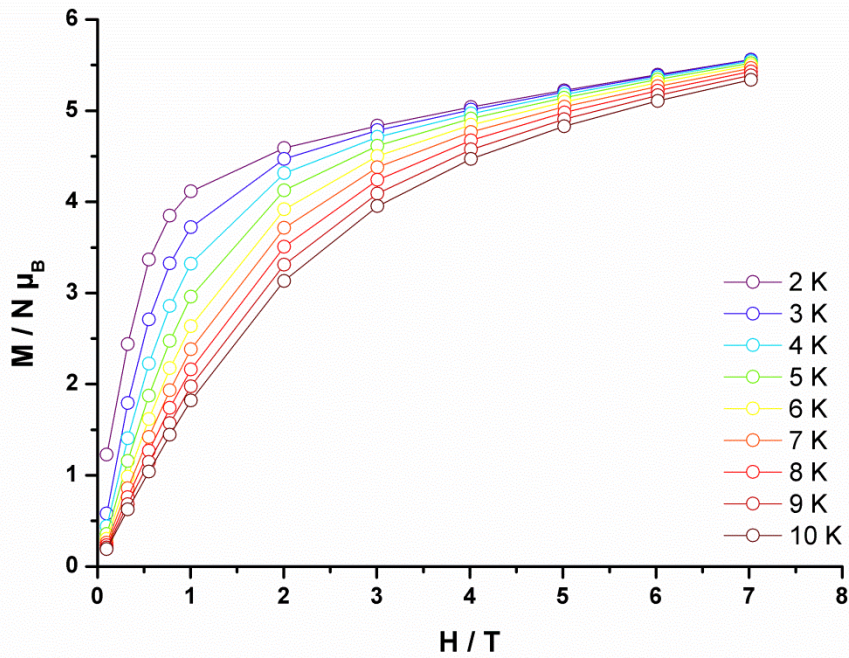
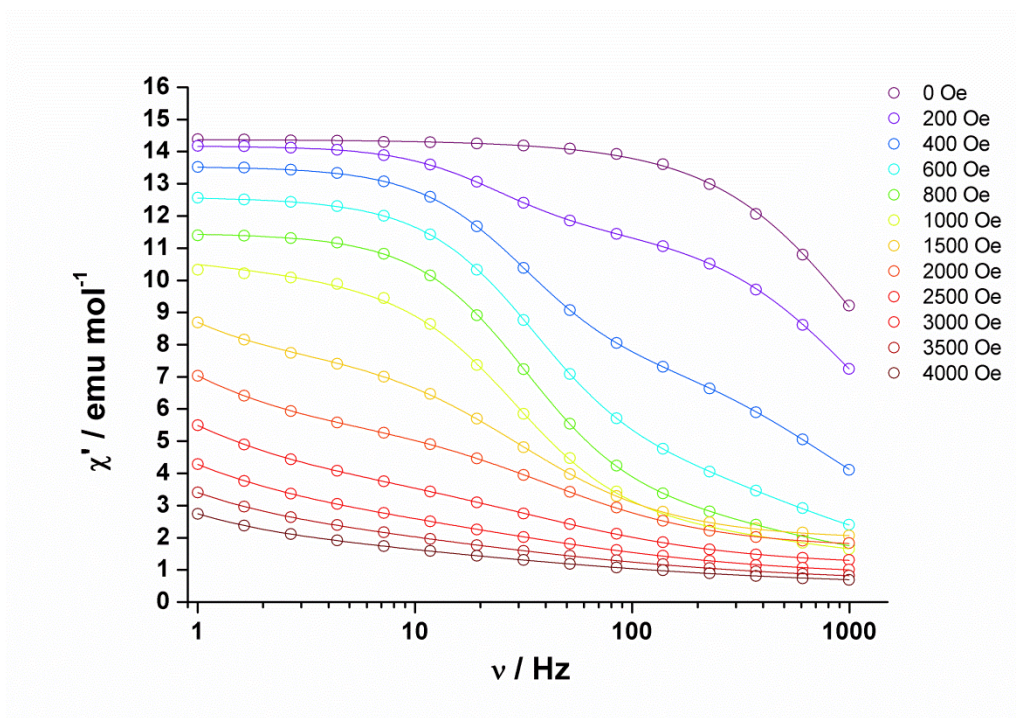
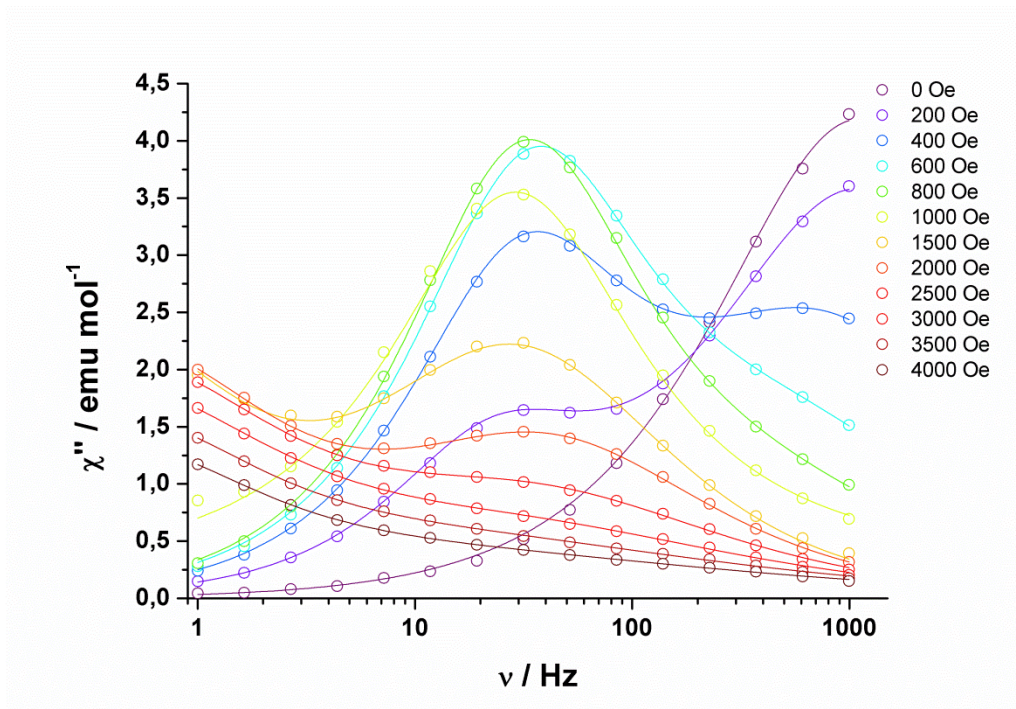


Abb. 67: Auftragung der Magnetisierung  $M$  gegen die Feldstärke  $H$  von **K3Dy**; Die Linien dienen der optischen Führung.

## 7.2.2 Messungen bei dynamischem Magnetfeld

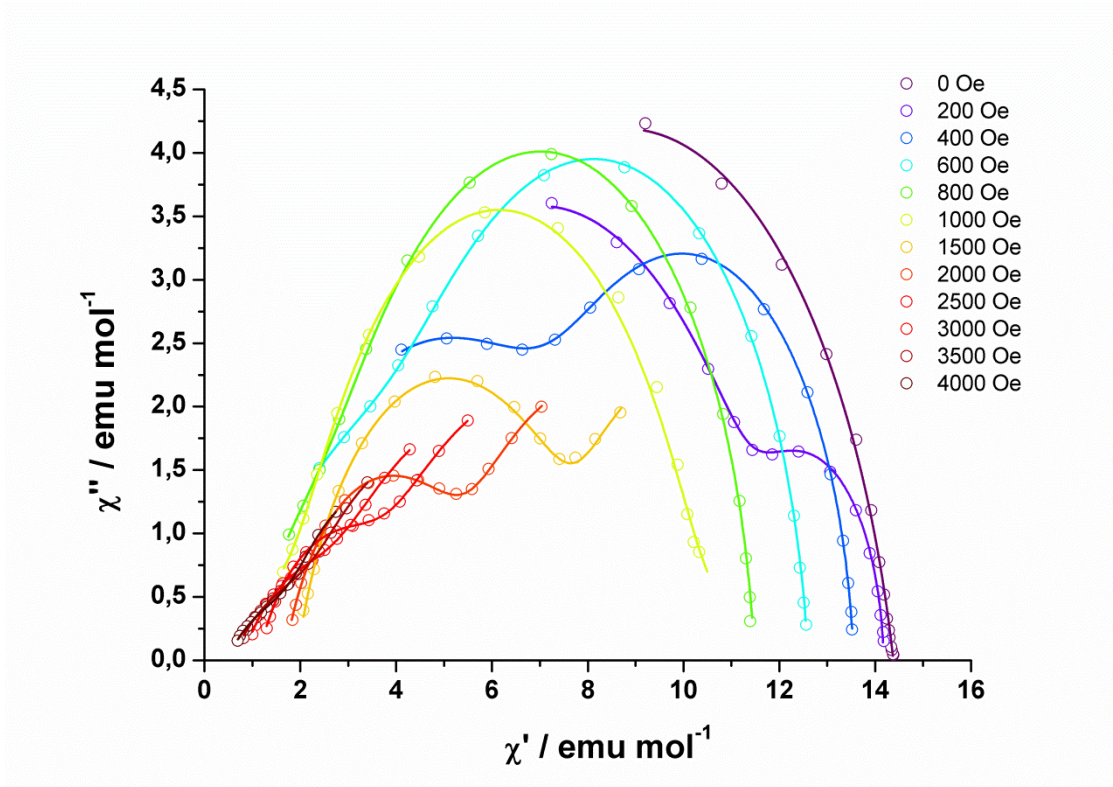


**Abb. 68:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

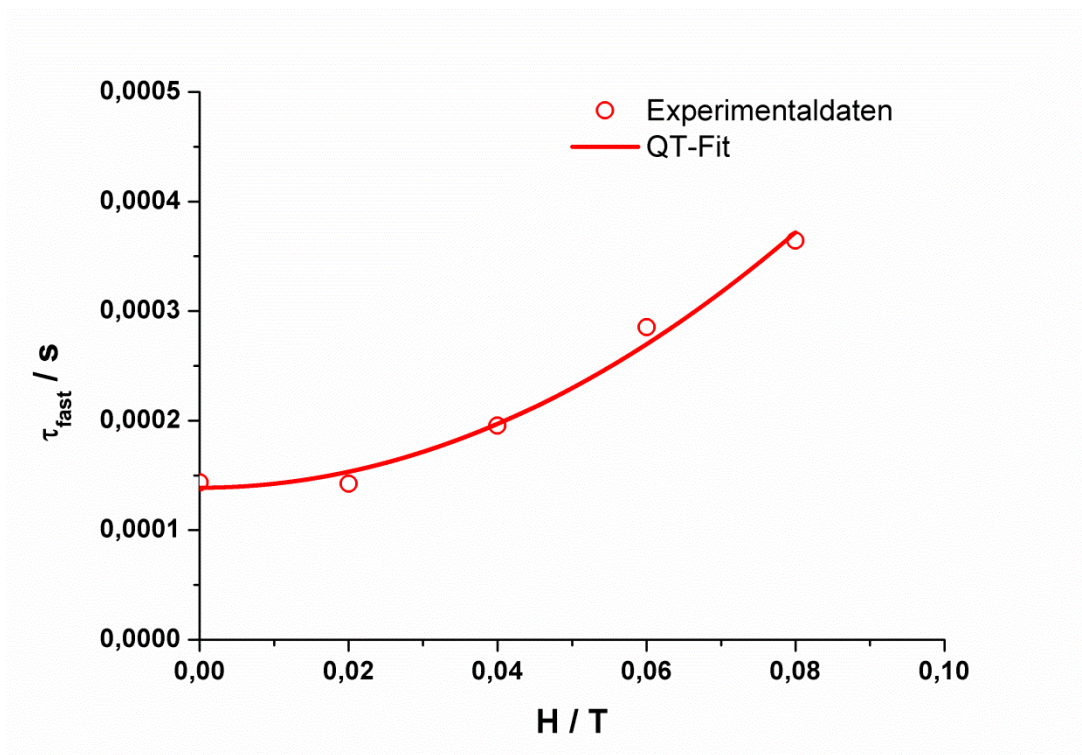


**Abb. 69:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

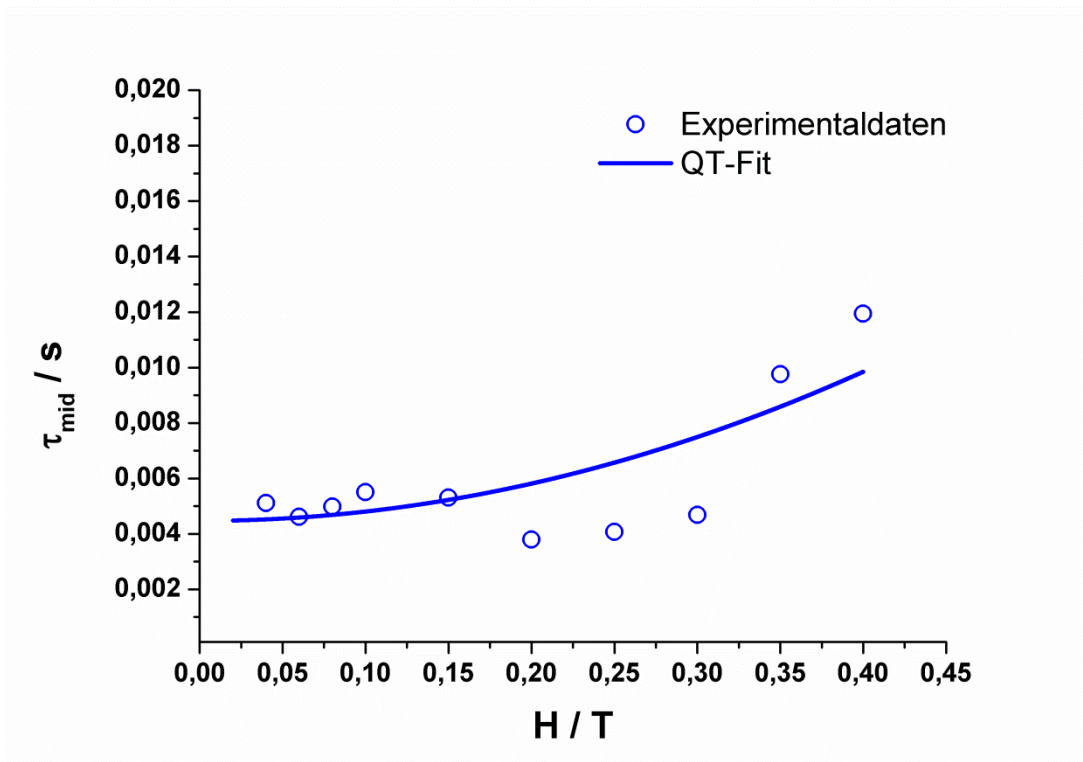




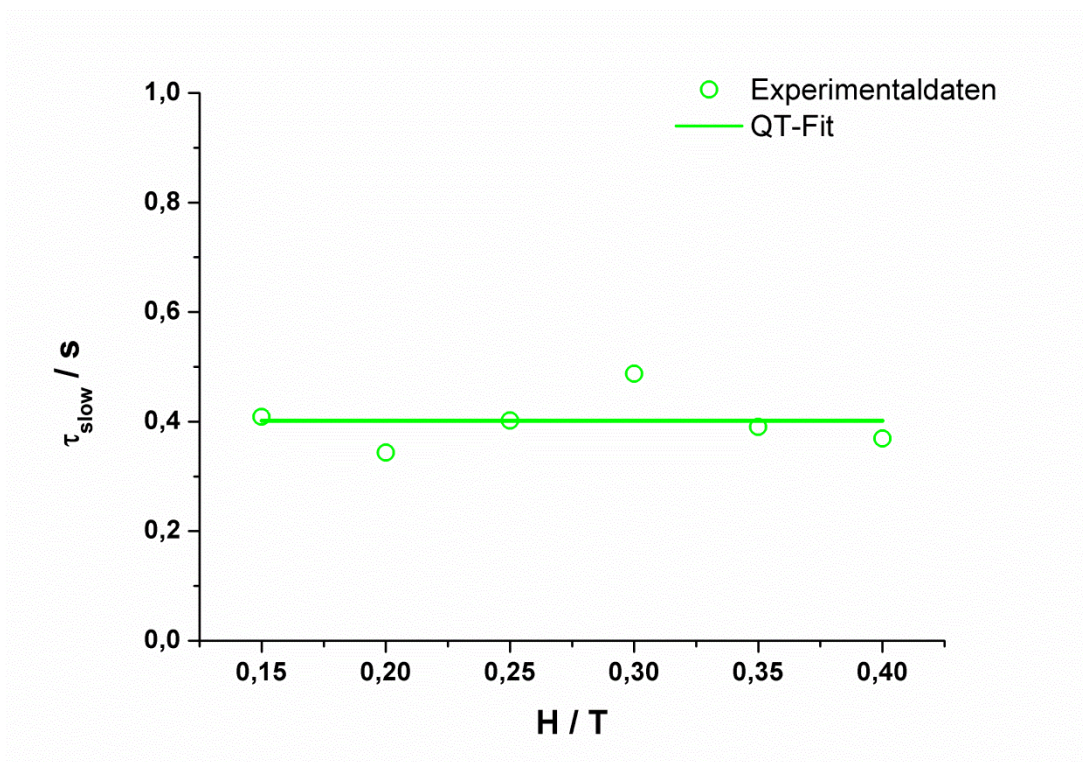
**Abb. 70:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



**Abb. 71:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Gd**; Die rote Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

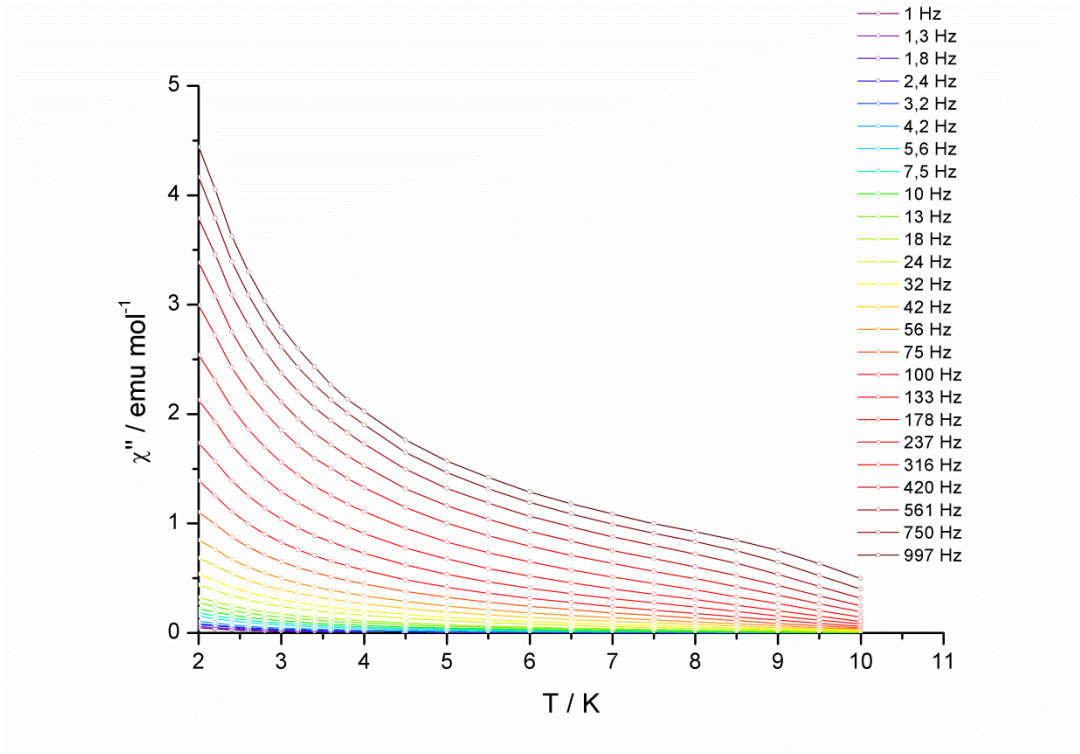


**Abb. 72:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Gd**; Die blaue Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

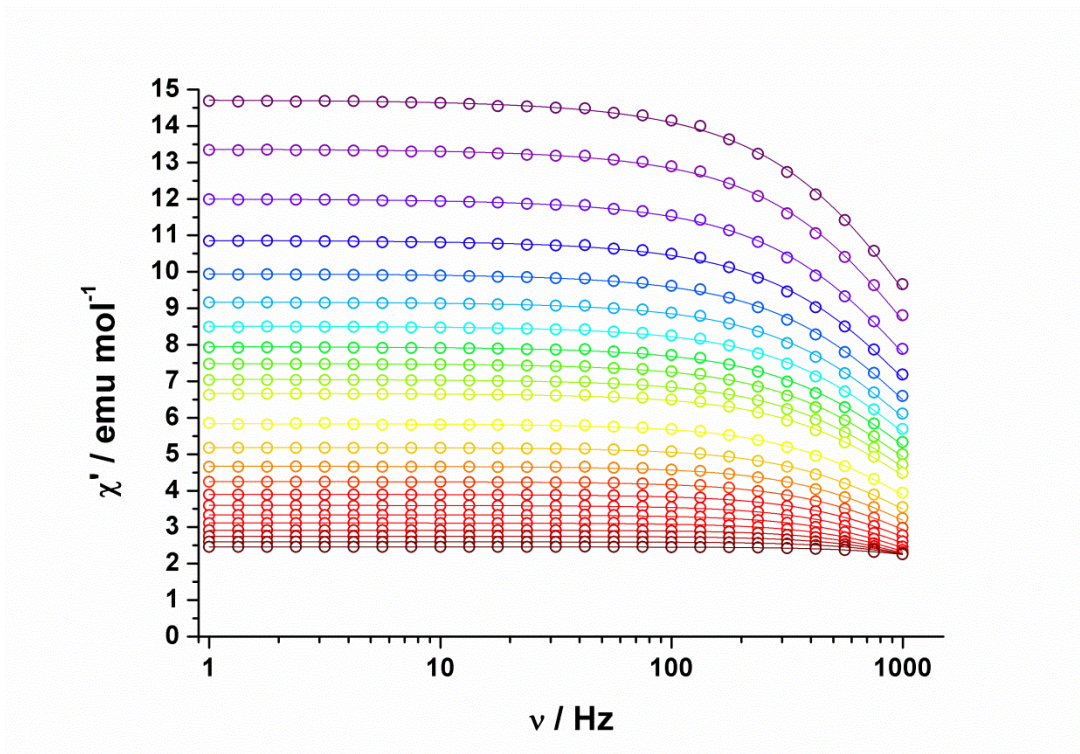


**Abb. 73:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Gd**; Die grüne Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

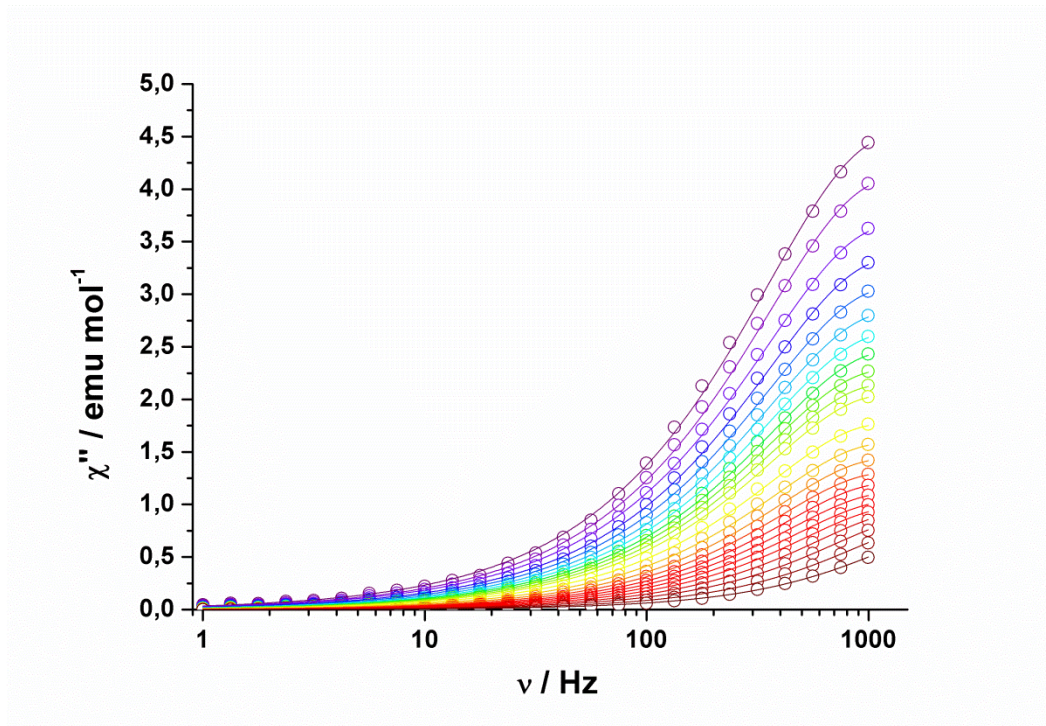




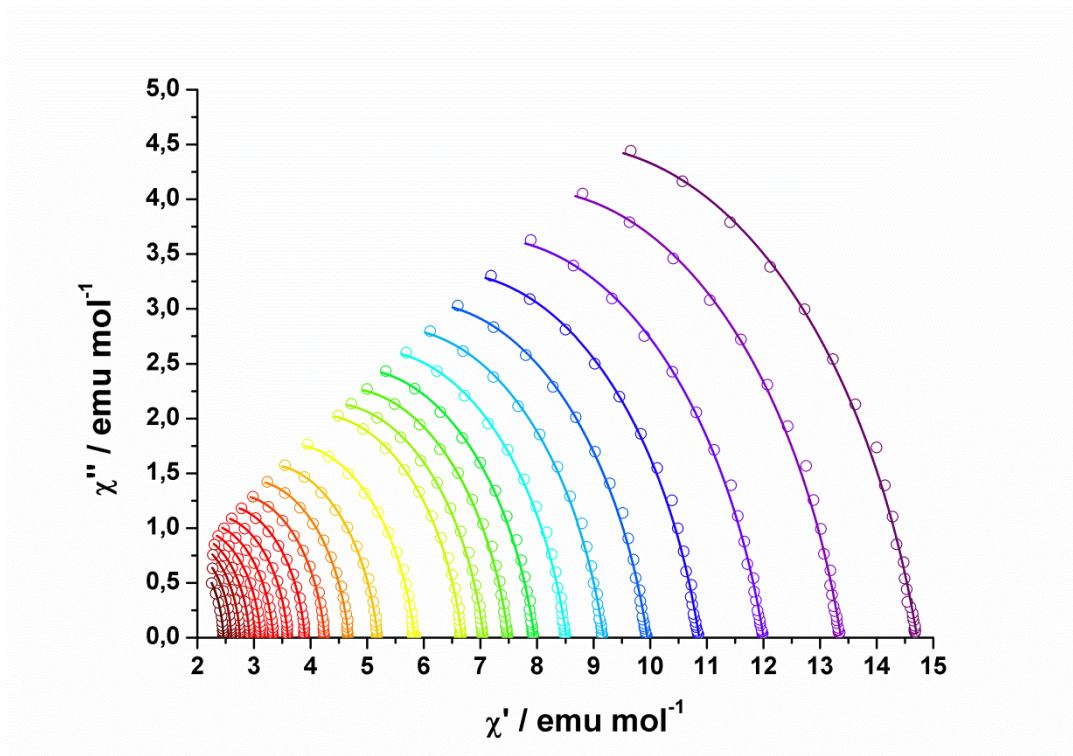
**Abb. 74:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Gd**; Die Linien dienen der optischen Führung.



**Abb. 75:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 10 K.

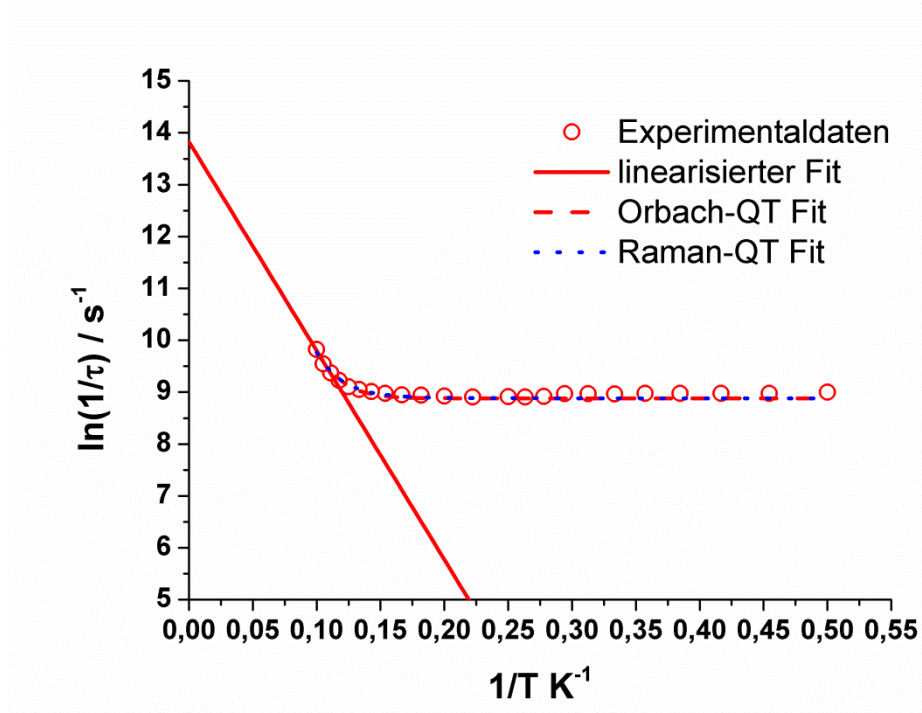


**Abb. 76:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 10 K.

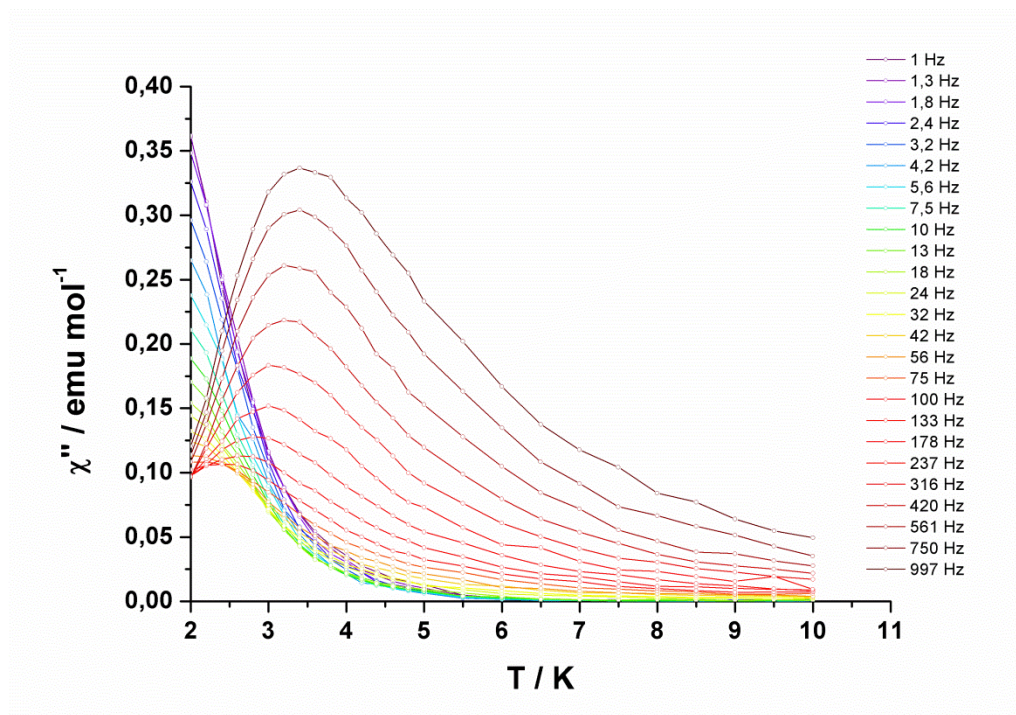


**Abb. 77:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 10 K.

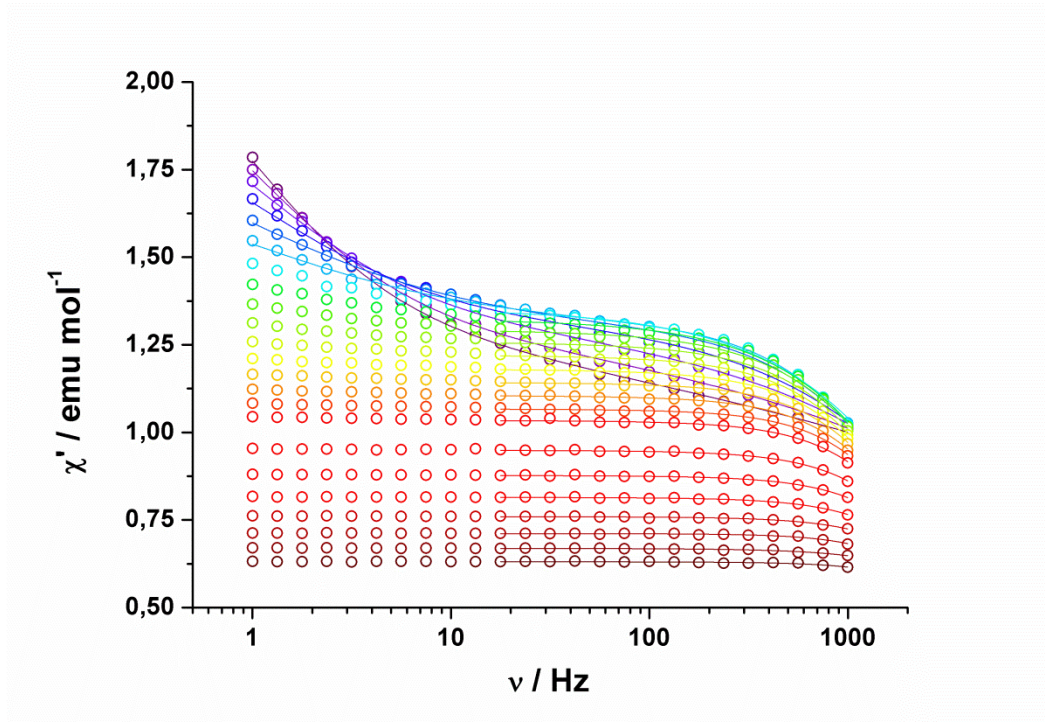




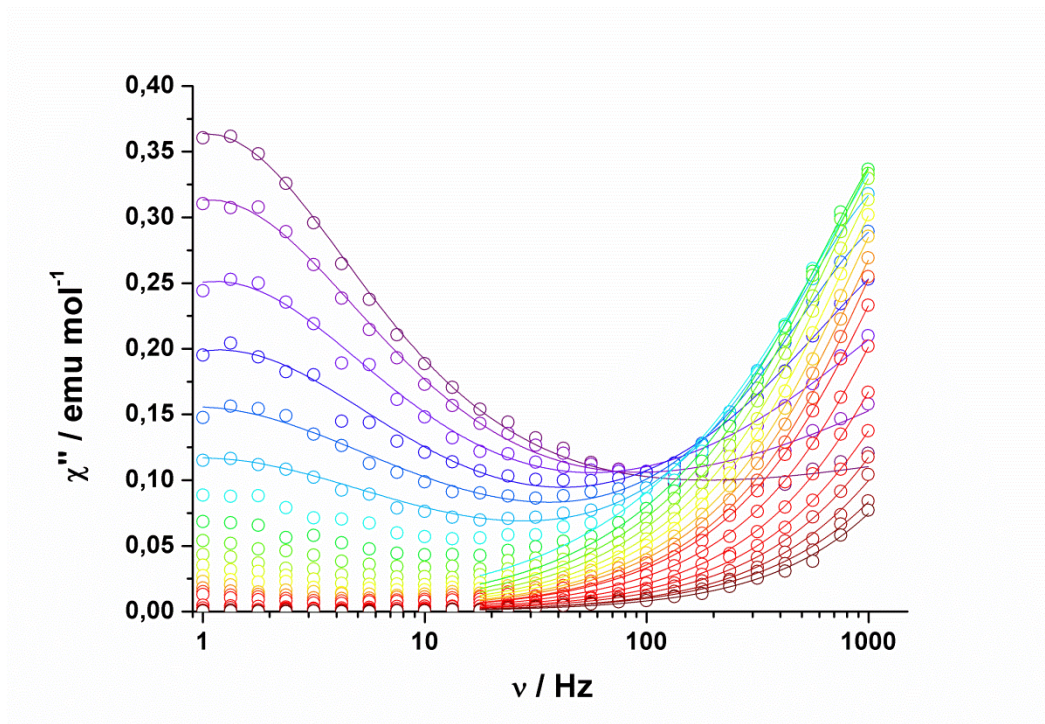
**Abb. 78:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Gd**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die gestrichelte rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Orbach- und den Quantentunnelprozess berücksichtigt und die gepunktete blaue Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman- und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.



**Abb. 79:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichem statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K1Gd**; Die Linien dienen der optischen Führung.

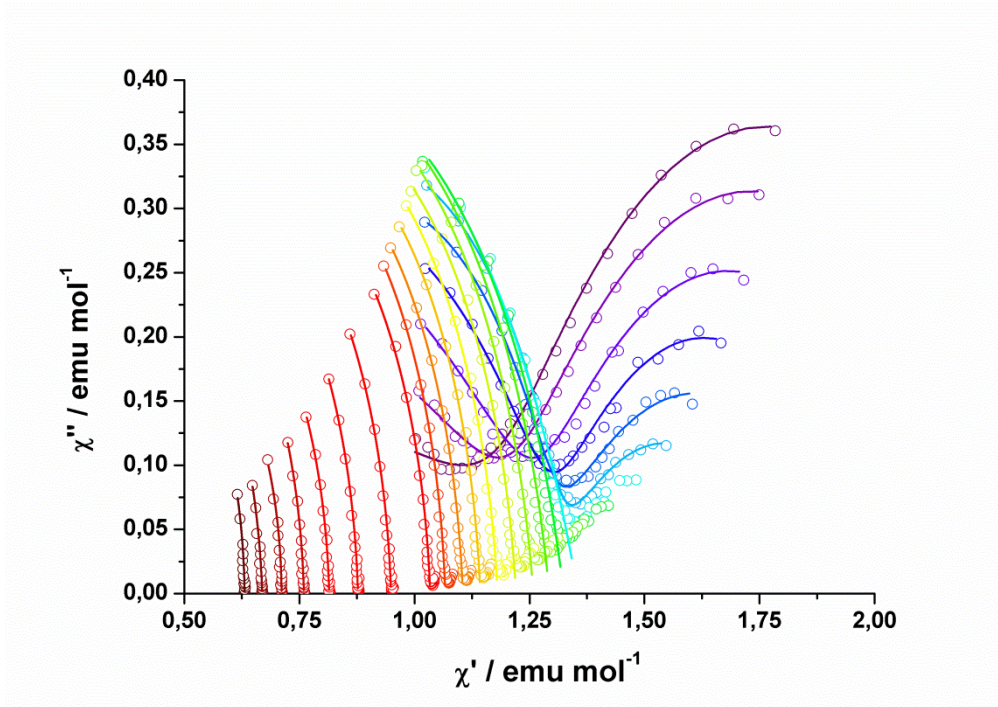


**Abb. 80:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 10 K.

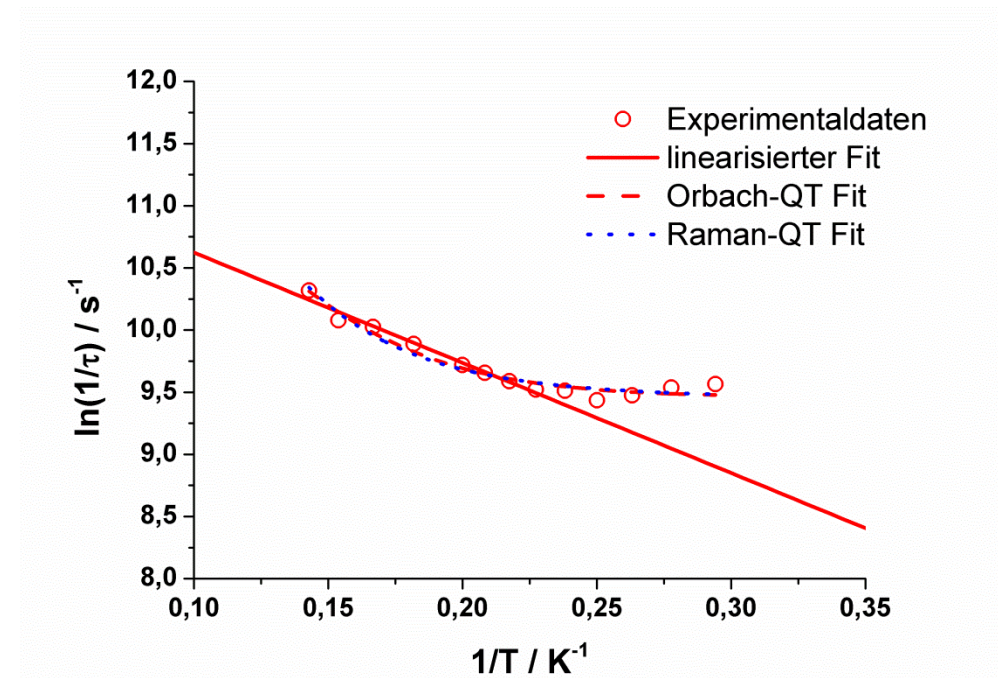


**Abb. 81:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 10 K.

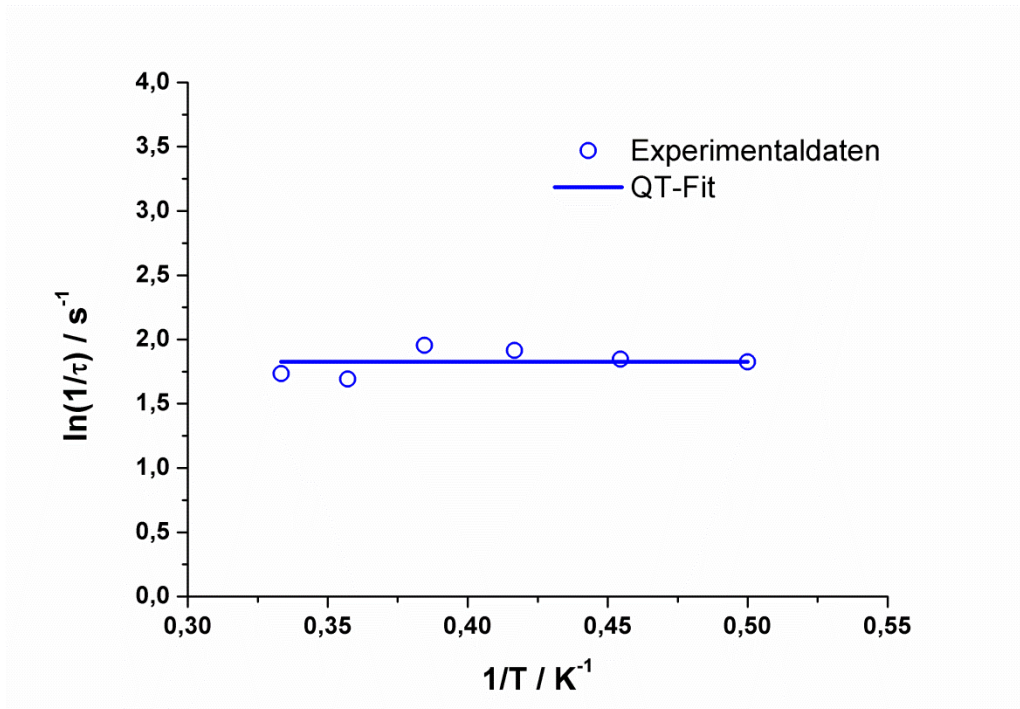




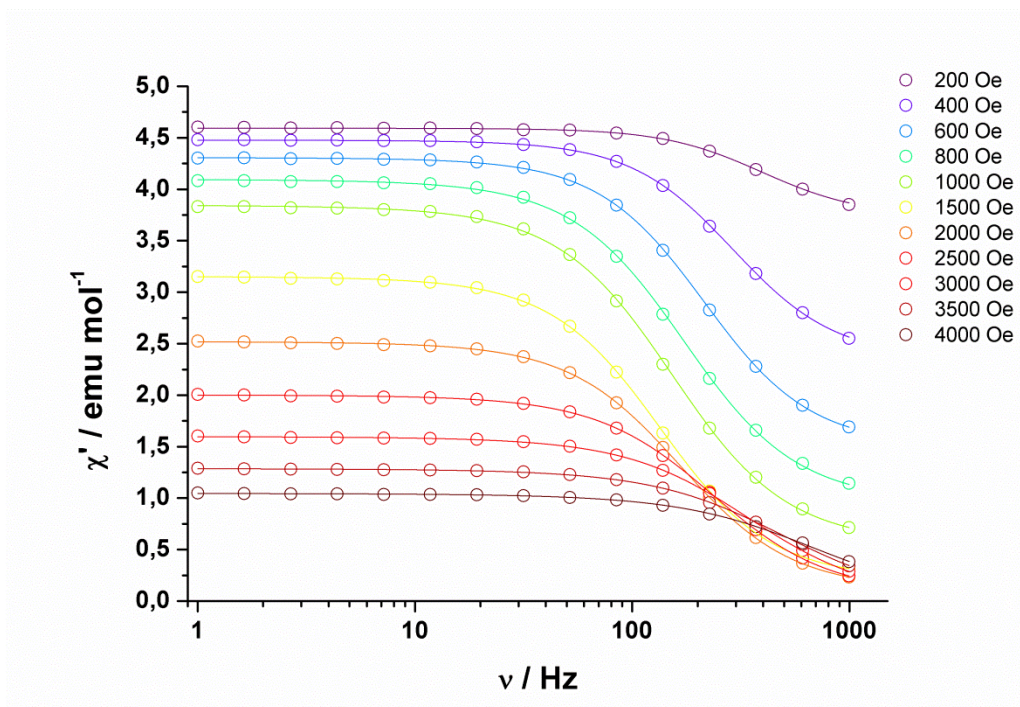
**Abb. 82:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K1Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 10 K.



**Abb. 83:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K1Gd**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die gestrichelte rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Orbach- und den Quantentunnelprozess berücksichtigt und die gepunktete blaue Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman- und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

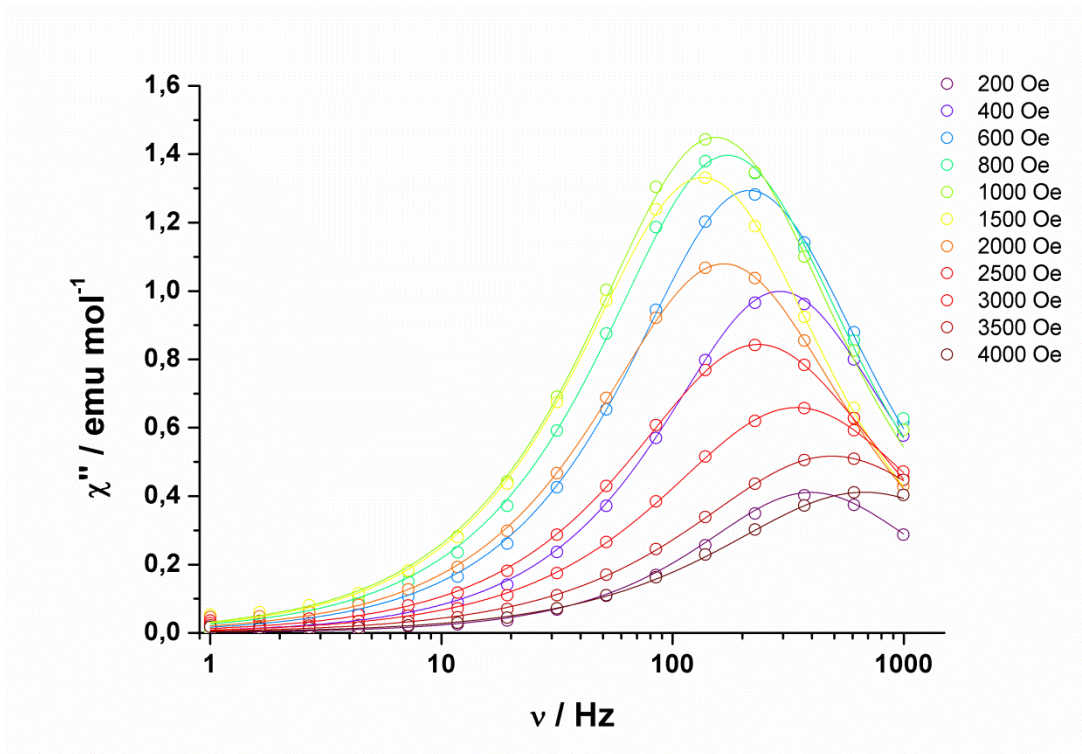


**Abb. 84:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K1Gd**; Die durchgezogene blaue Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

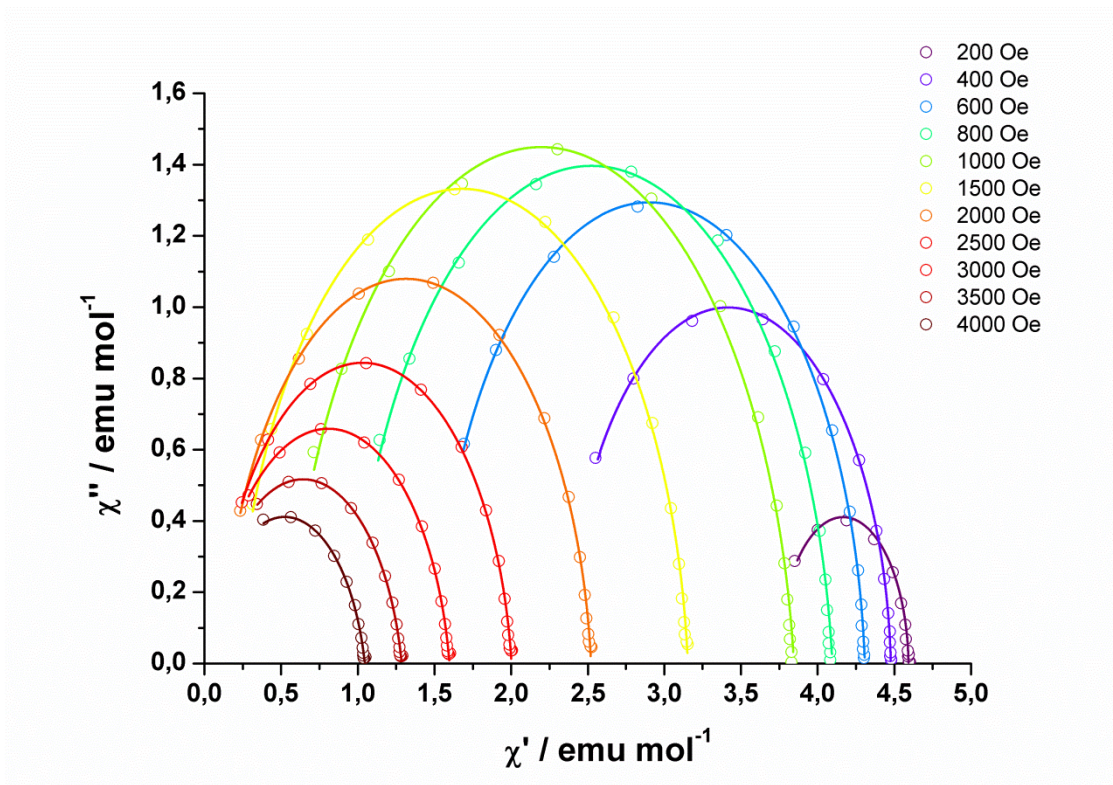


**Abb.85:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

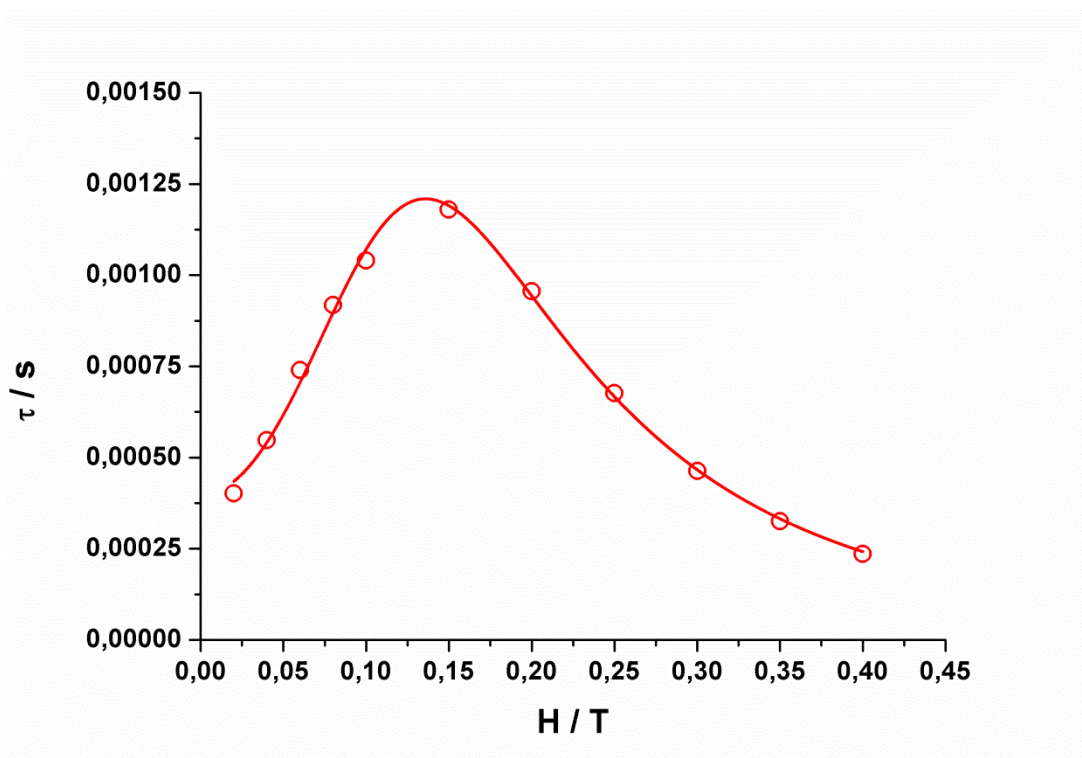




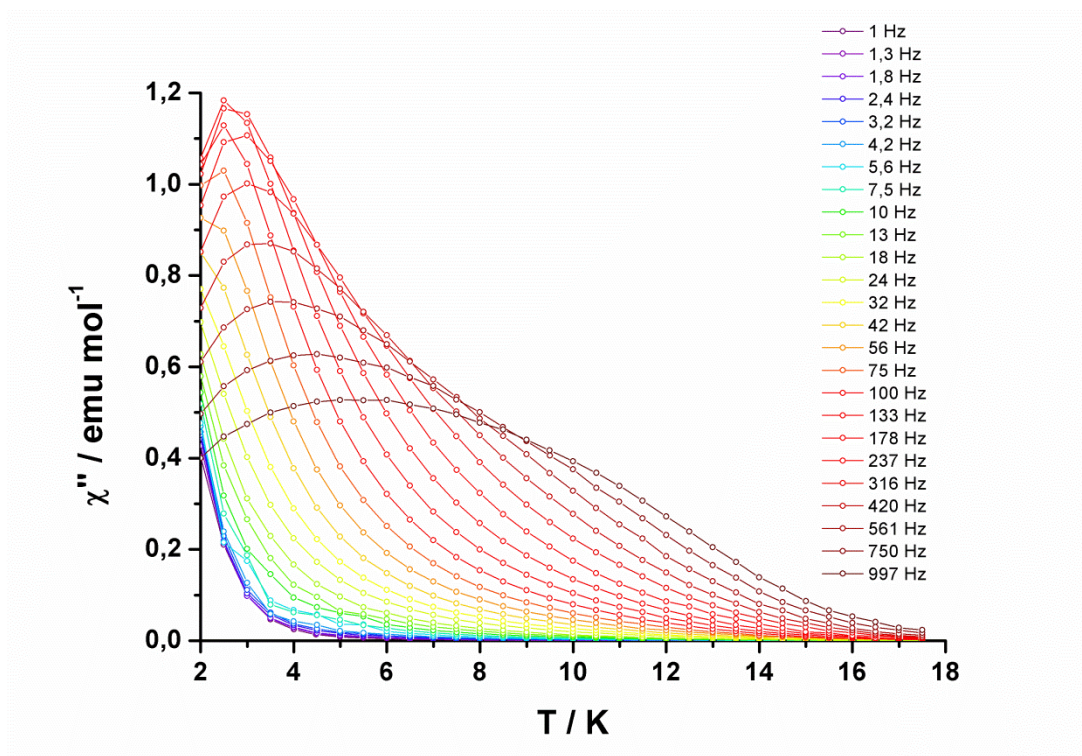
**Abb. 86:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **KITb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



**Abb. 87:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **KITb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

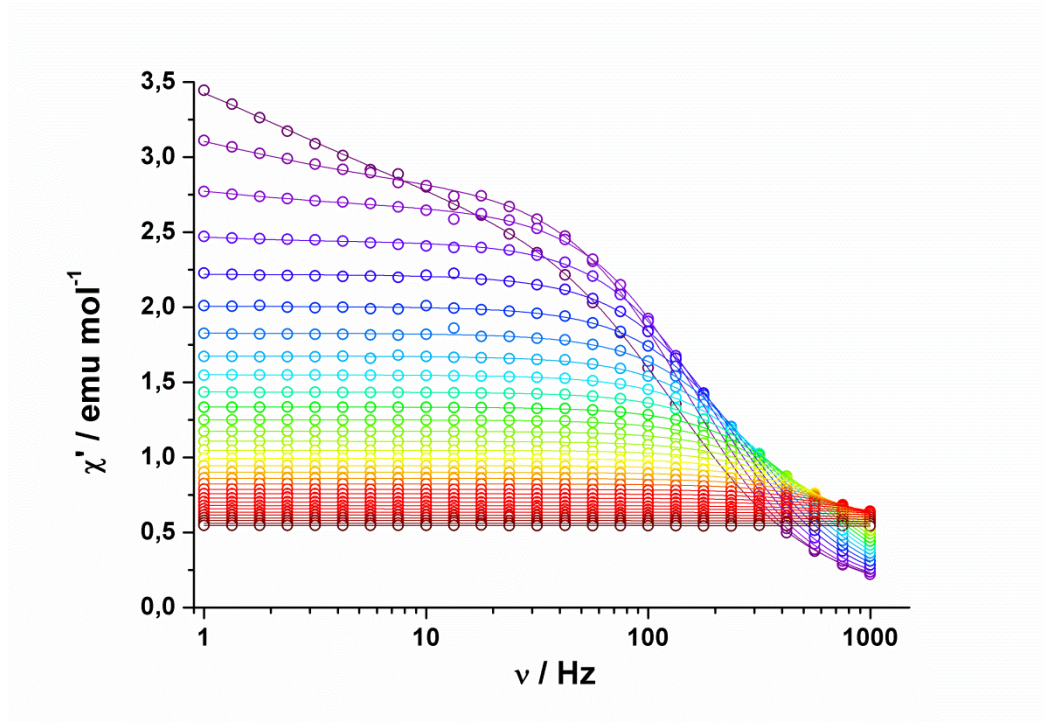


**Abb. 88:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Tb**; Die rote Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den direkten Prozess und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

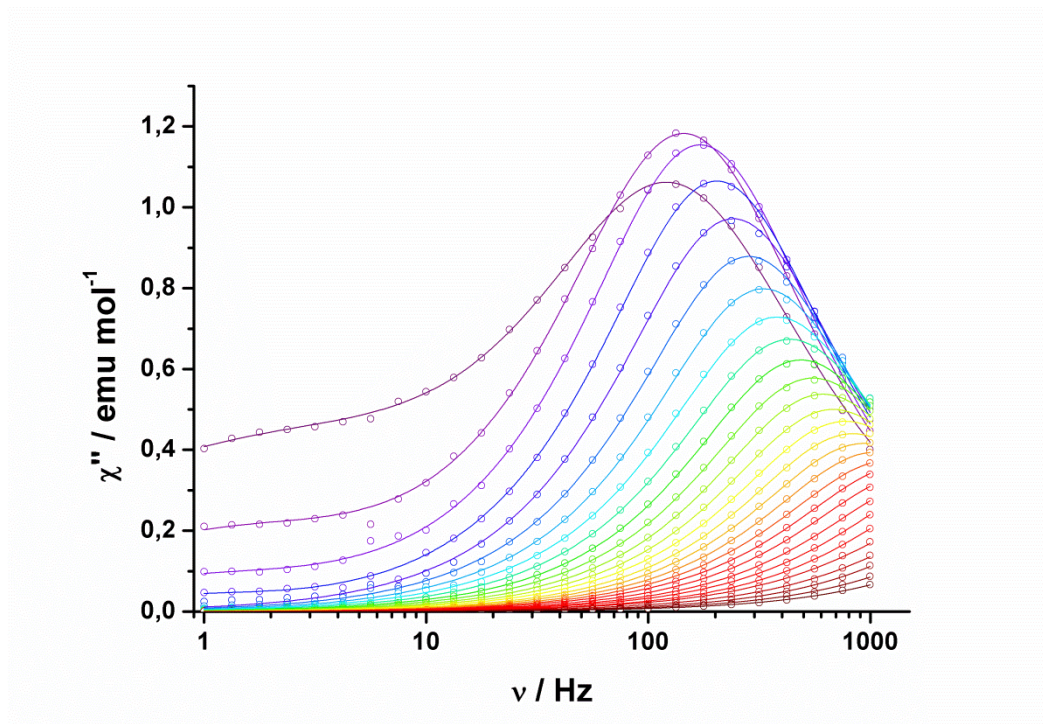


**Abb. 89:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,2 T von **K1Tb**; Die Linien dienen der optischen Führung.

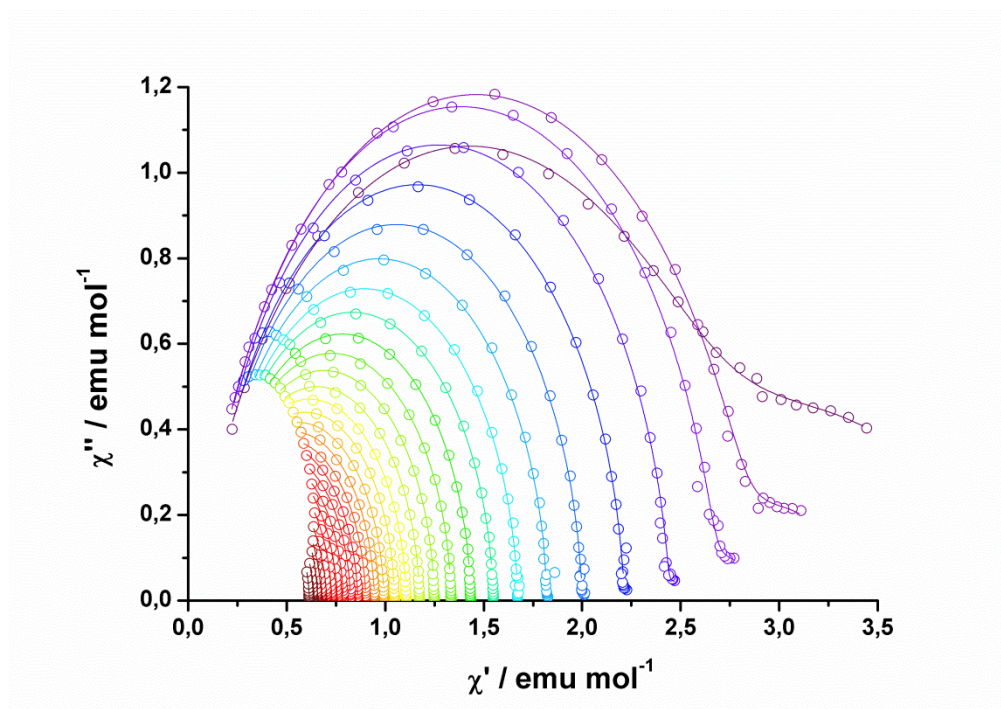




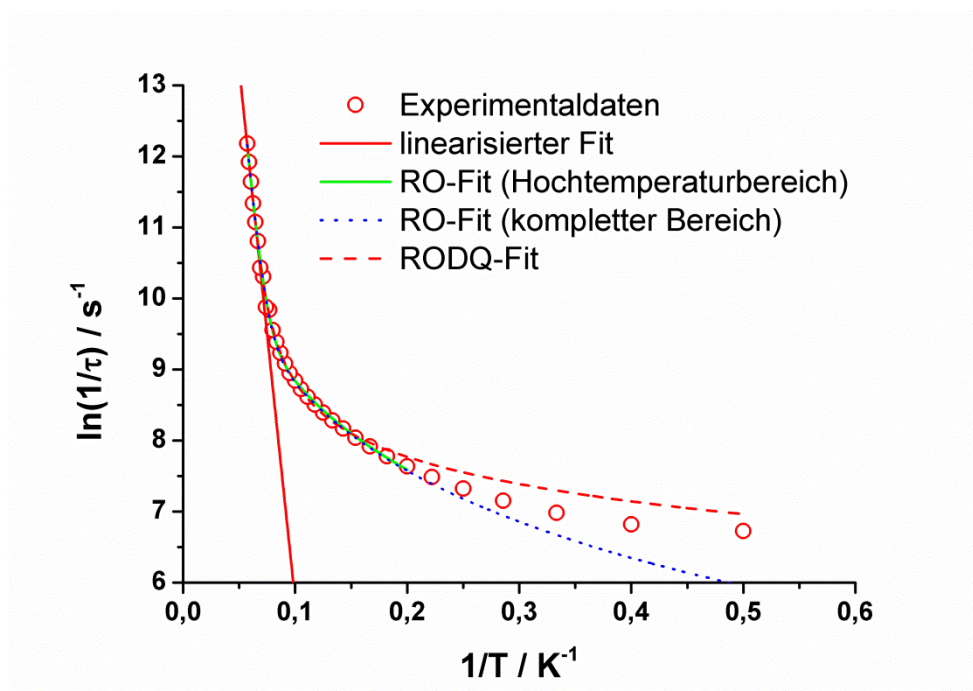
**Abb. 90:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,2 T von **K1Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 15,5 K.



**Abb. 91:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,2 T von **K1Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 15,5 K.



**Abb. 92:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,2 T von **K1Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 15,5 K.



**Abb. 93:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,2 T von **K1Tb**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die grüne und die blaue Linie repräsentieren Fits durch ein Modell, das den Raman- und den Orbachprozess berücksichtigt und die gepunktete rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.



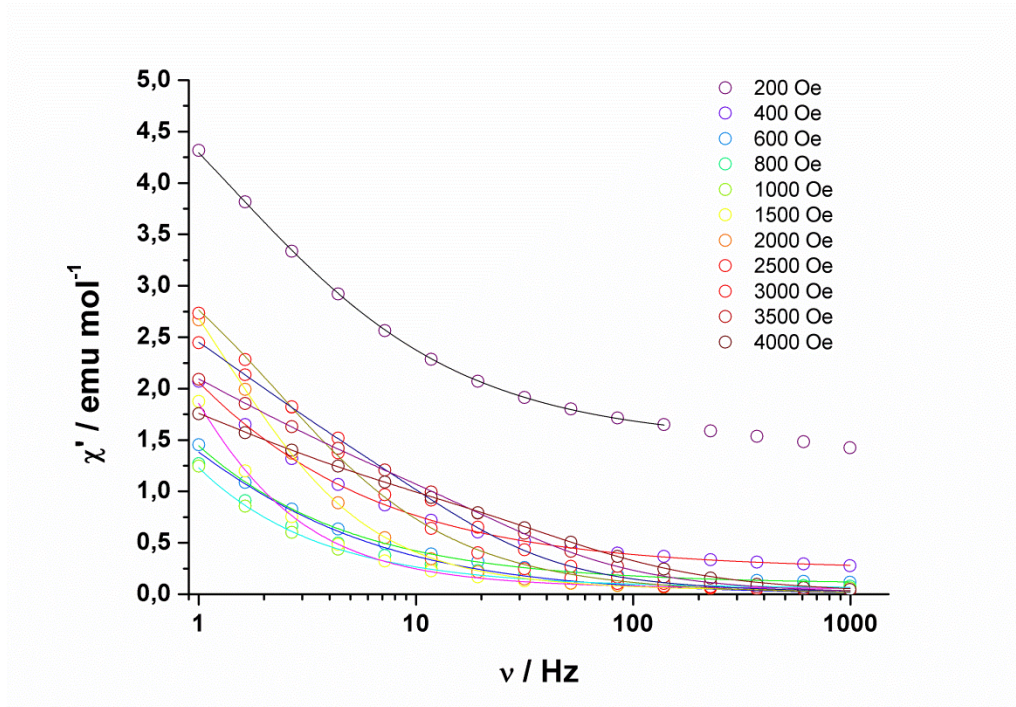


Abb. 94: Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

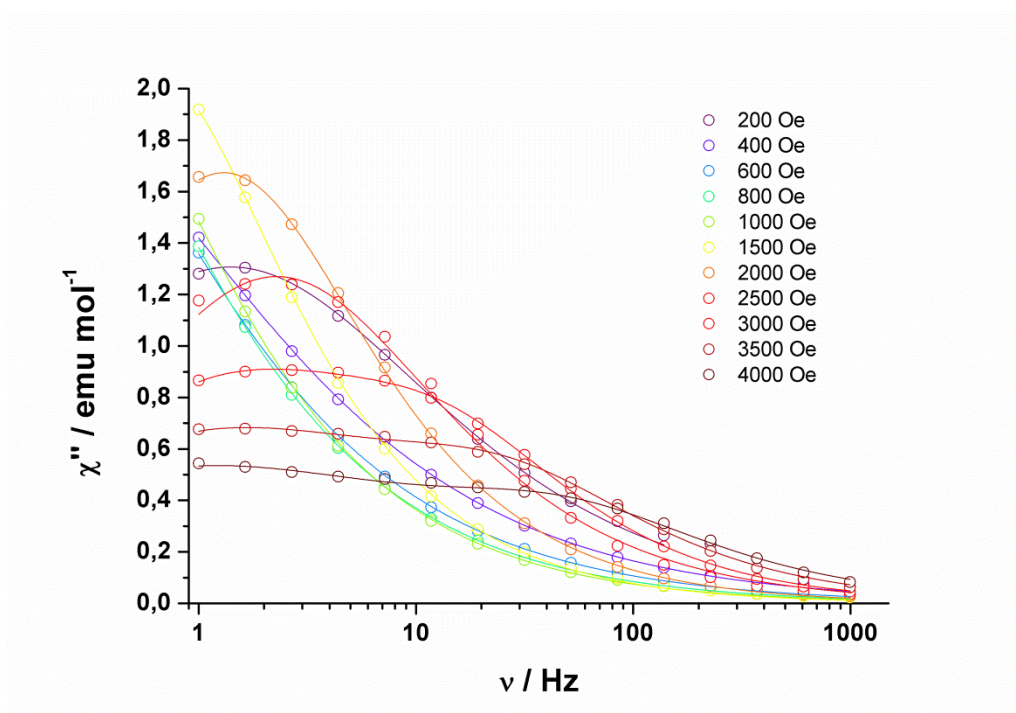
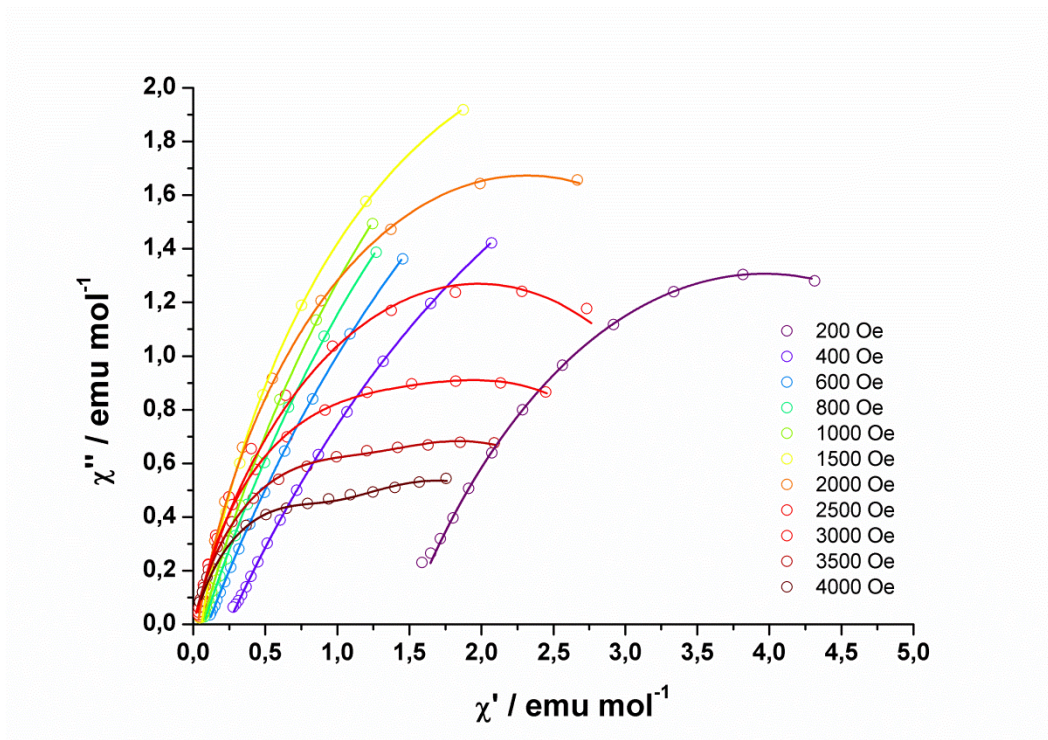
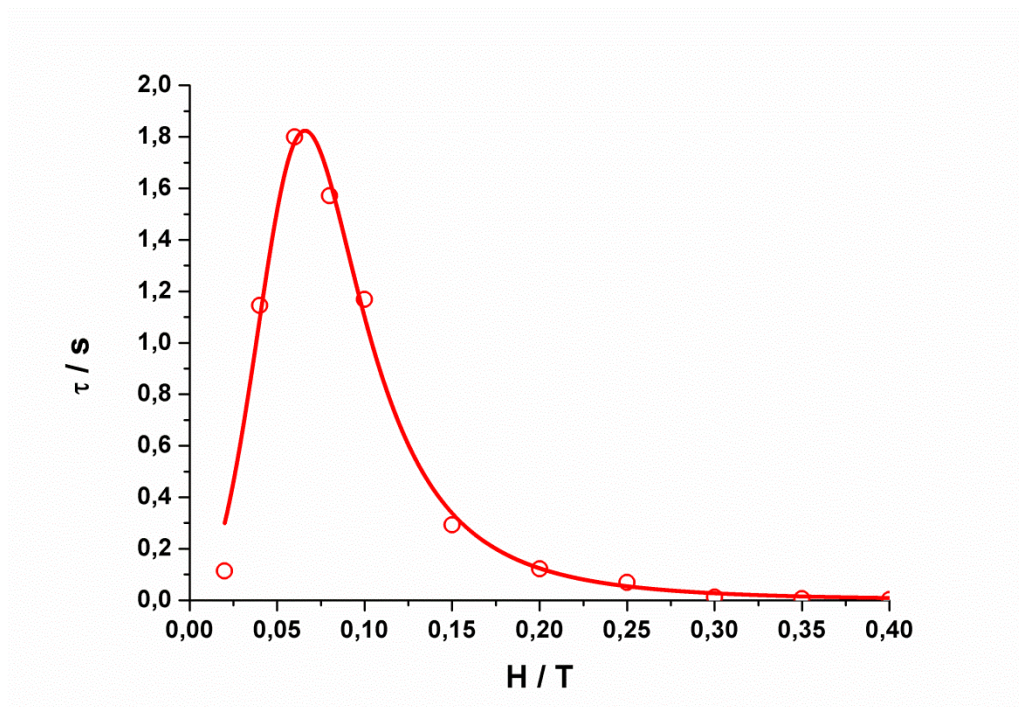


Abb. 95: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

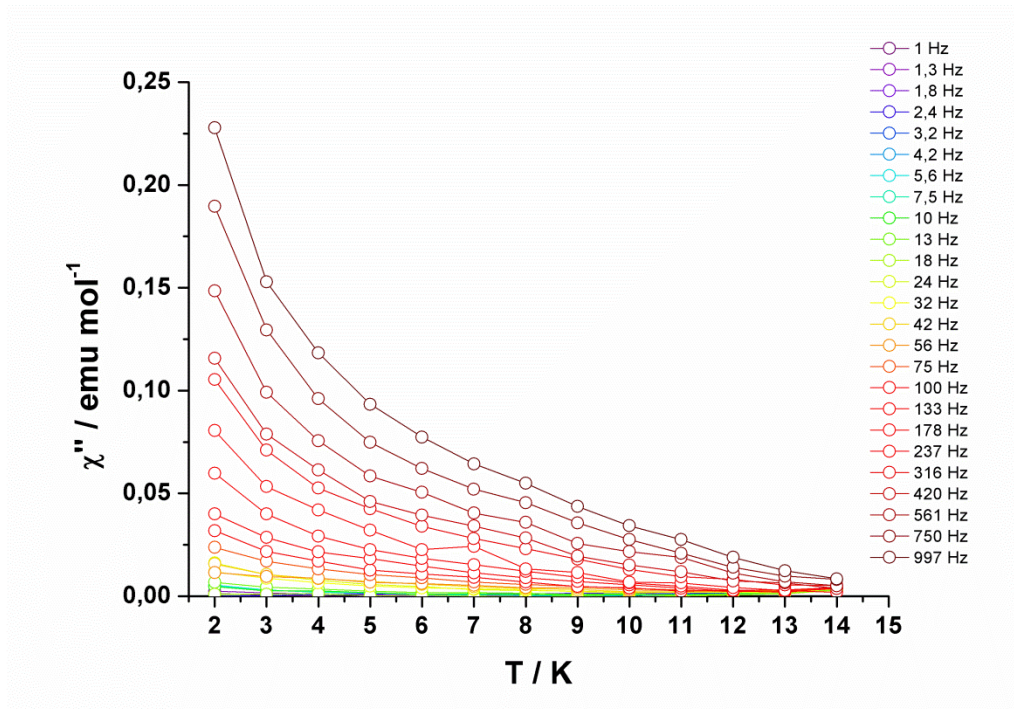


**Abb. 96:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

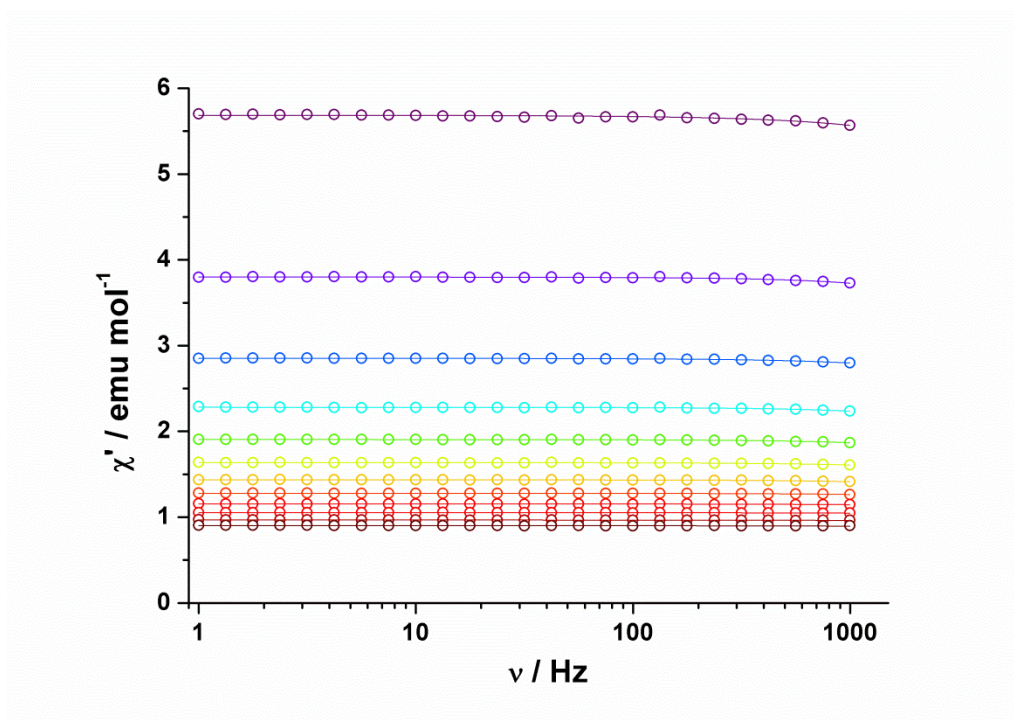


**Abb. 97:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K1Dy**; Die rote Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den direkten Prozess und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.



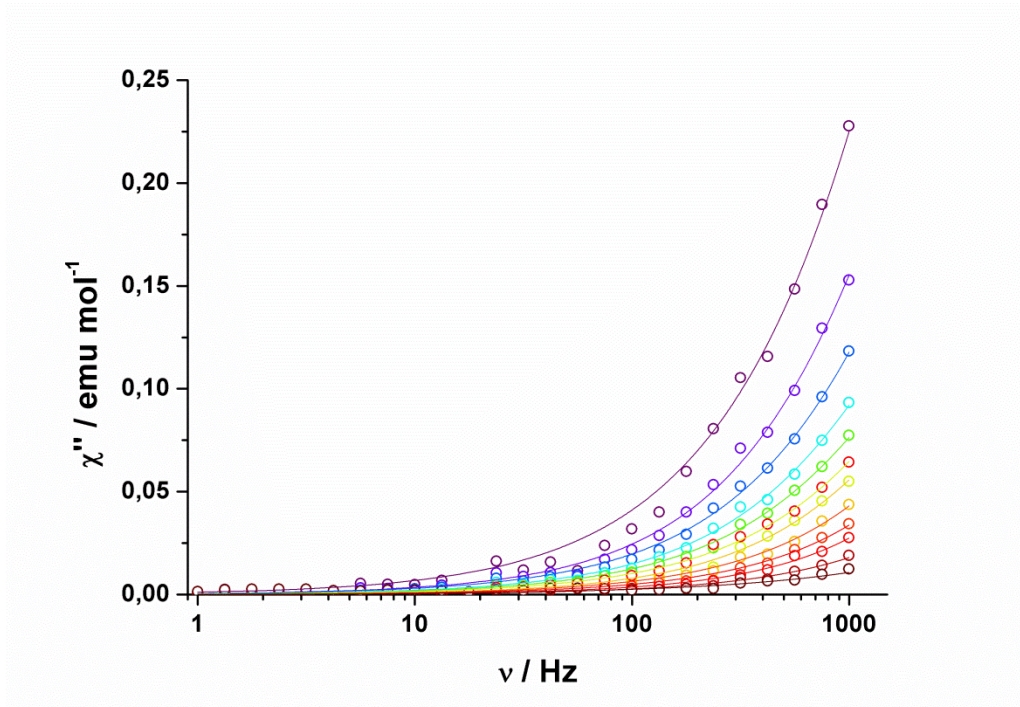


**Abb. 98:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Dy**; Die Linien dienen der optischen Führung.

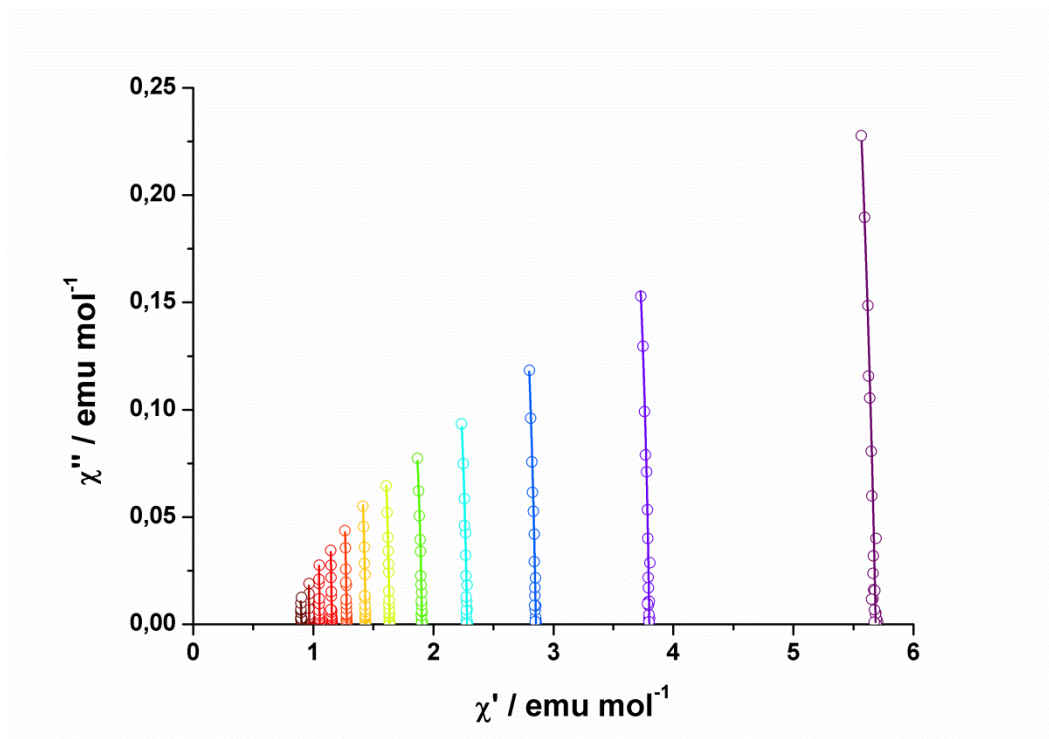


**Abb. 99:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 13 K.

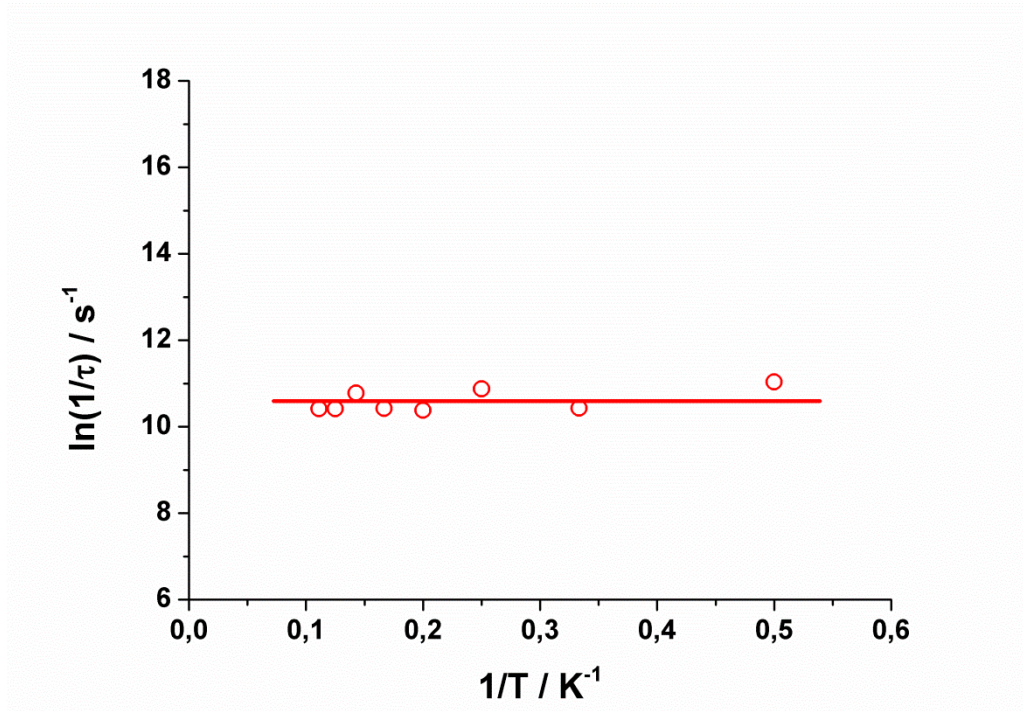




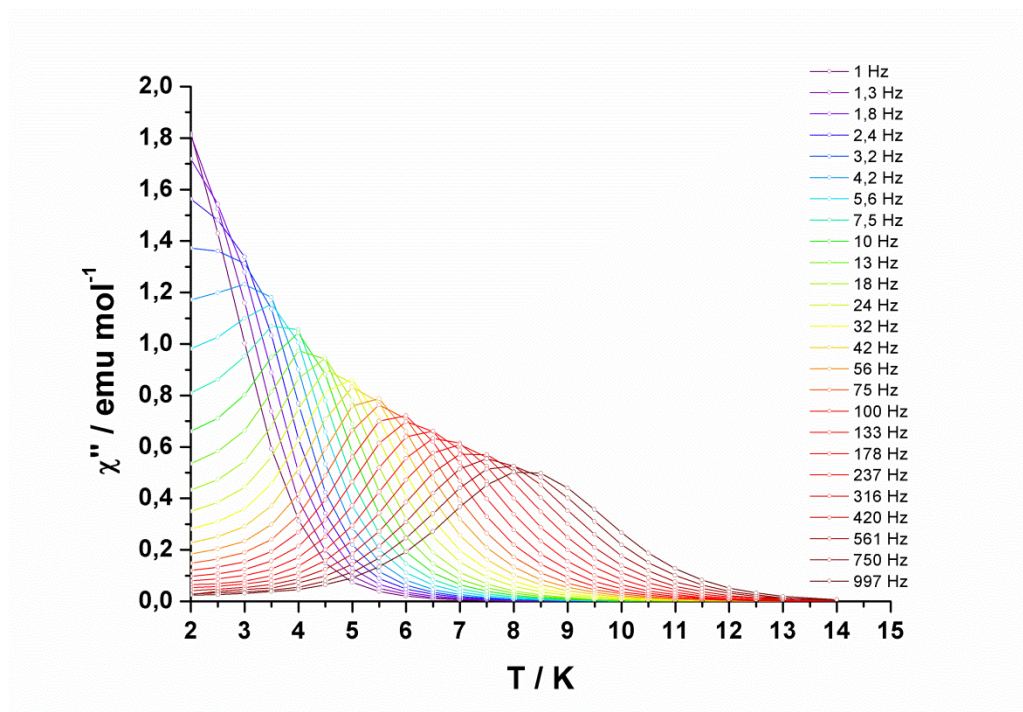
**Abb. 100:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 13 K.



**Abb. 101:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 13 K.

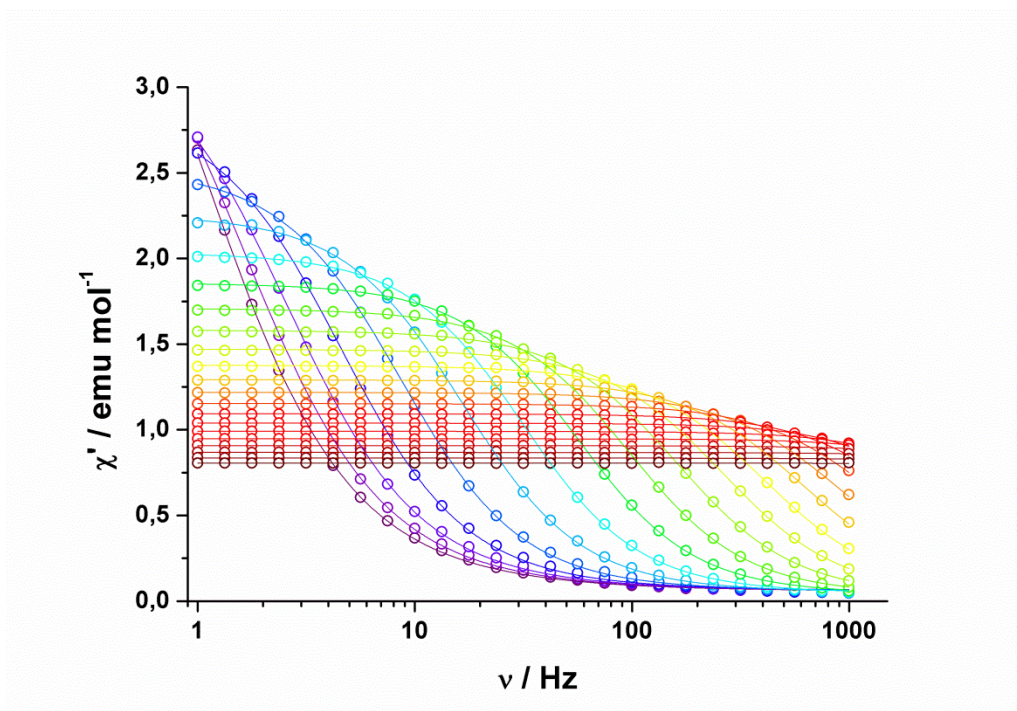


**Abb. 102:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K1Dy**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

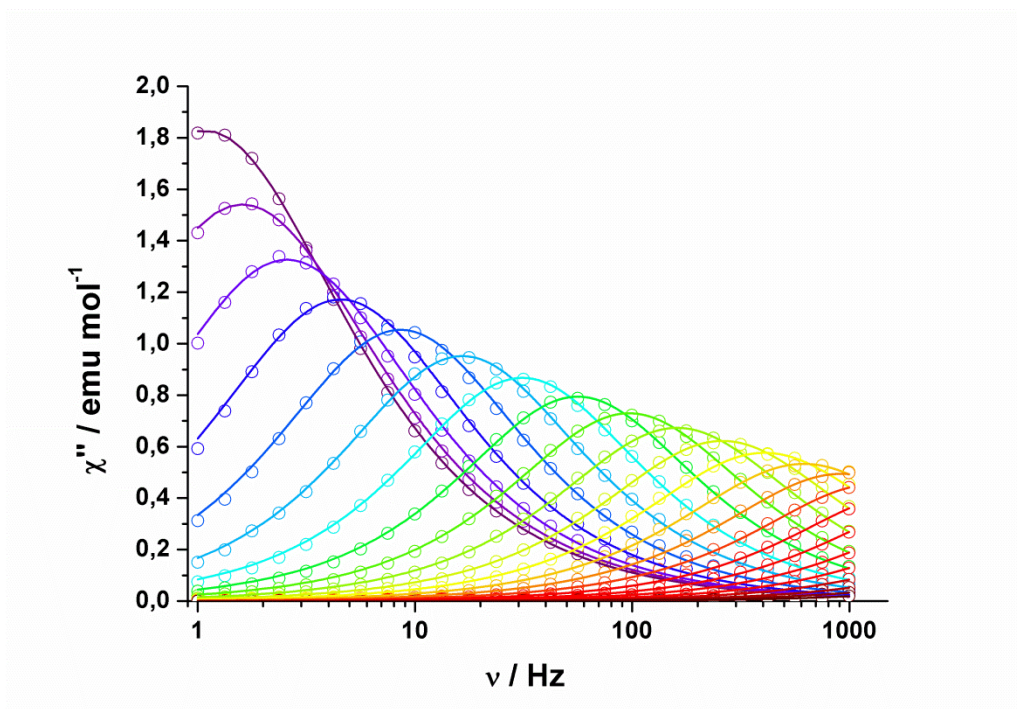


**Abb. 103:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichem statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K1Dy**; Die Linien dienen der optischen Führung.

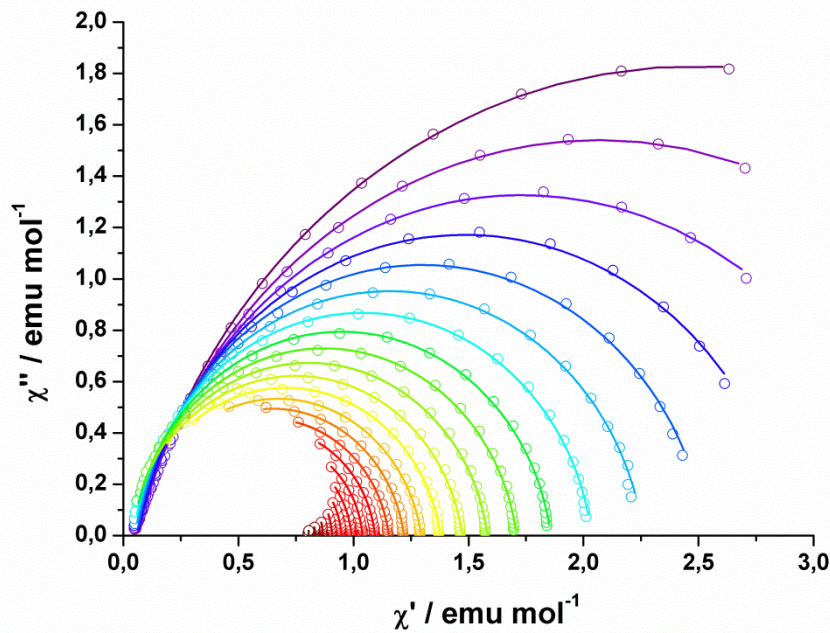




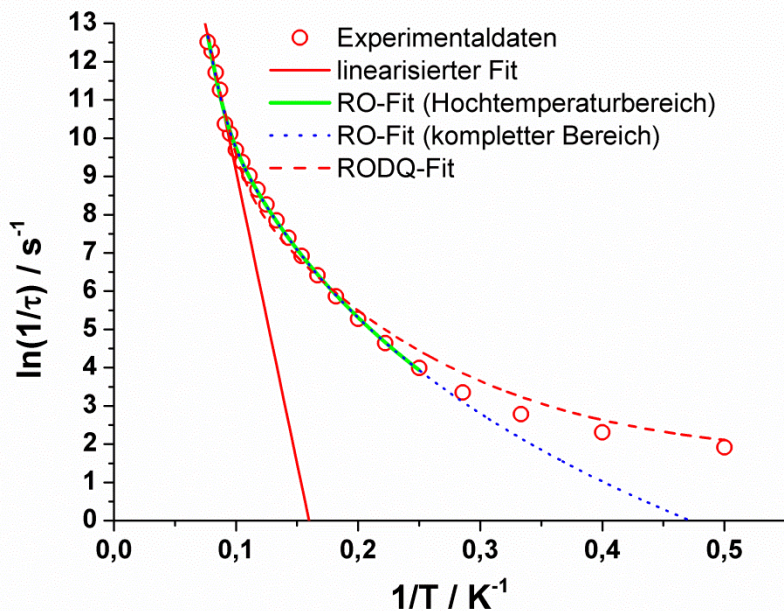
**Abb. 104:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K1Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 13 K.



**Abb. 105:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K1Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 13 K.

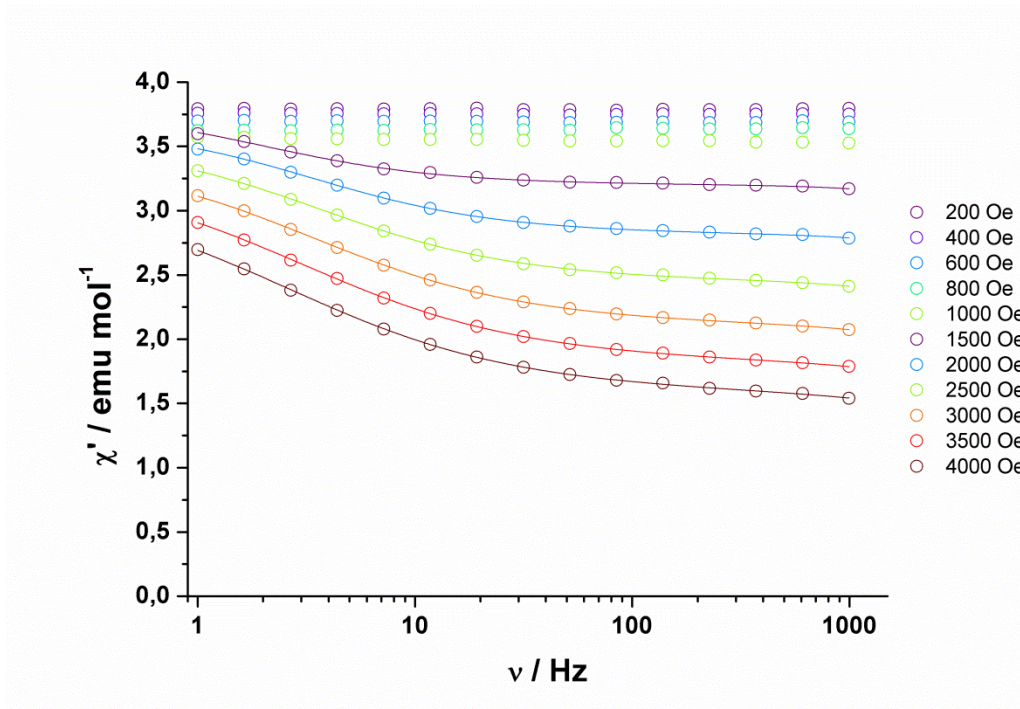


**Abb. 106:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K1Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 13 K.

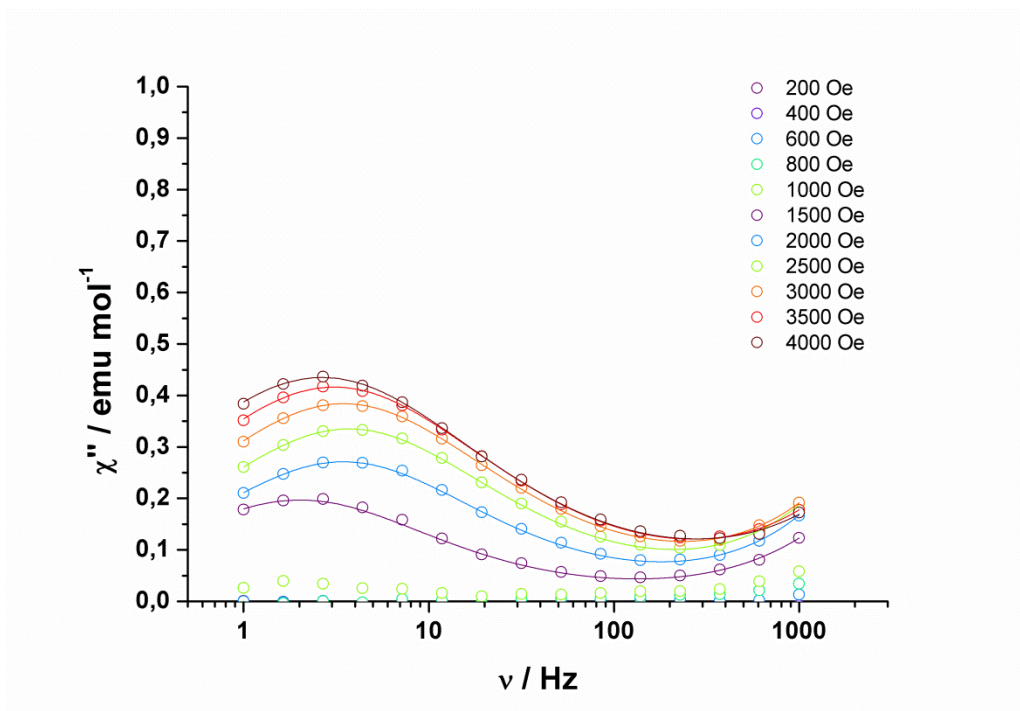


**Abb. 107:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K1Dy**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die grüne und die blaue Linie repräsentieren Fits durch ein Modell, das den Raman- und den Orbachprozess berücksichtigt und die gepunktete rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

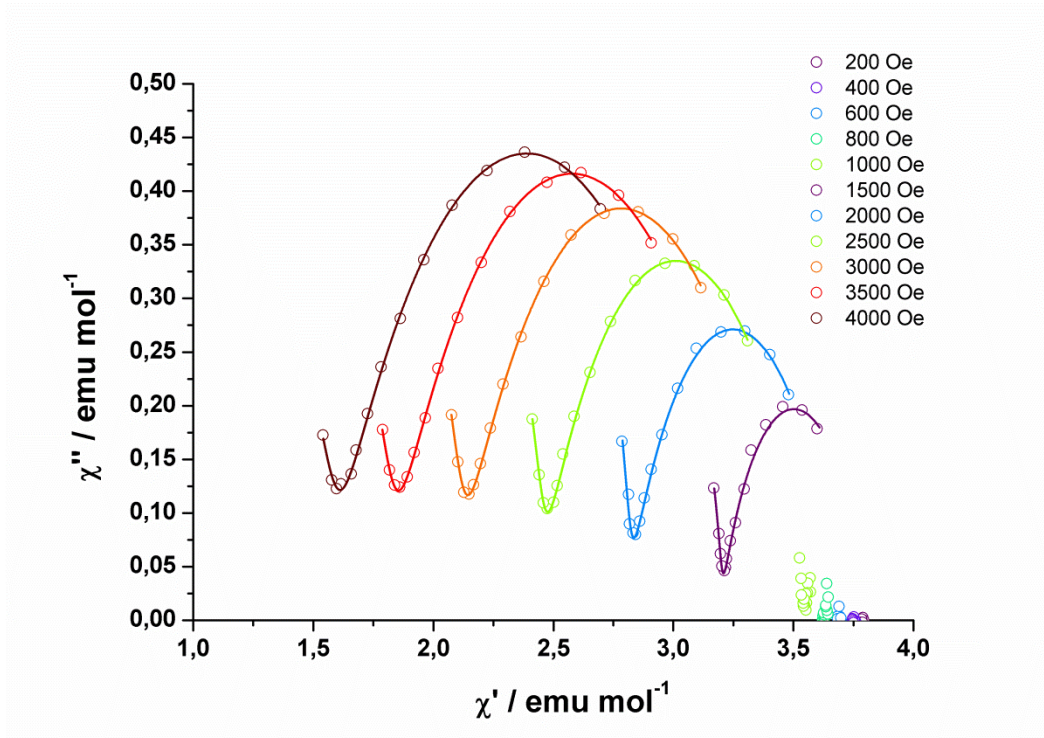




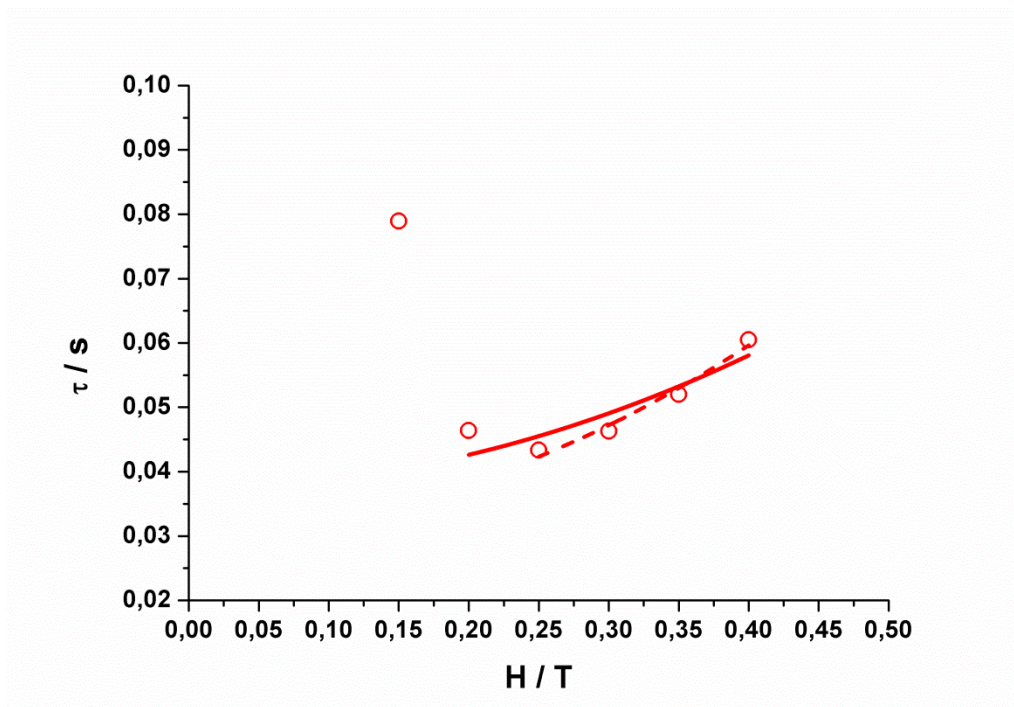
**Abb. 108:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von  $\text{K}_2\text{Gd}$ ; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



**Abb. 109:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von  $\text{K}_2\text{Gd}$ ; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



**Abb. 110:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K2Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



**Abb. 111:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K2Gd**; Die roten Linien repräsentieren die besten Fits durch ein Modell, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

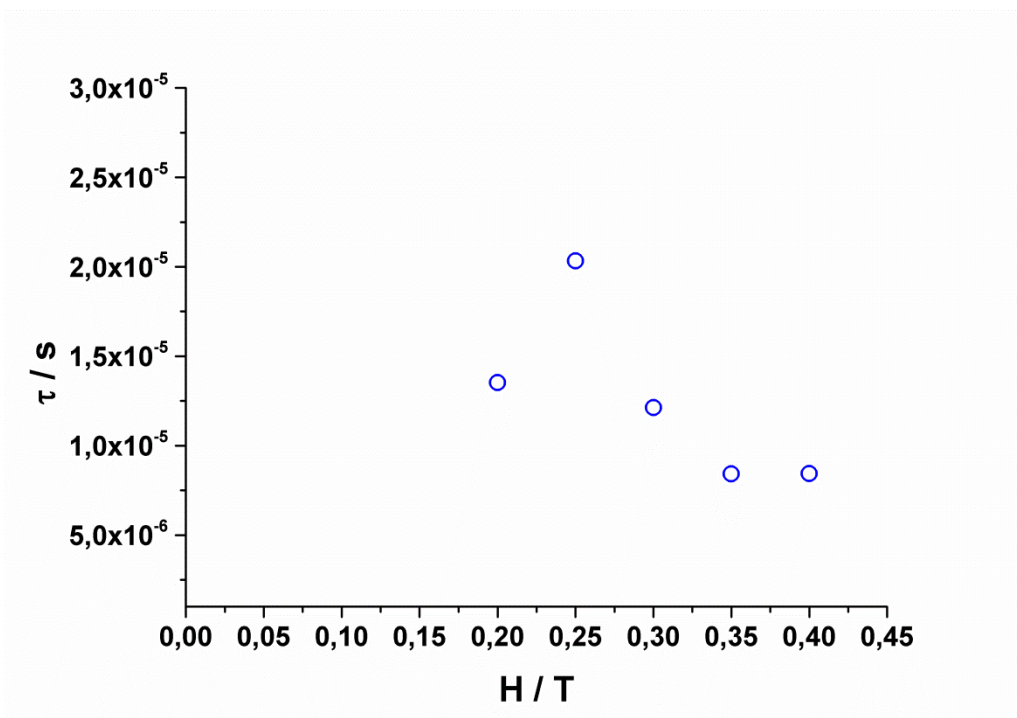


Abb. 112: Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K2Gd**.

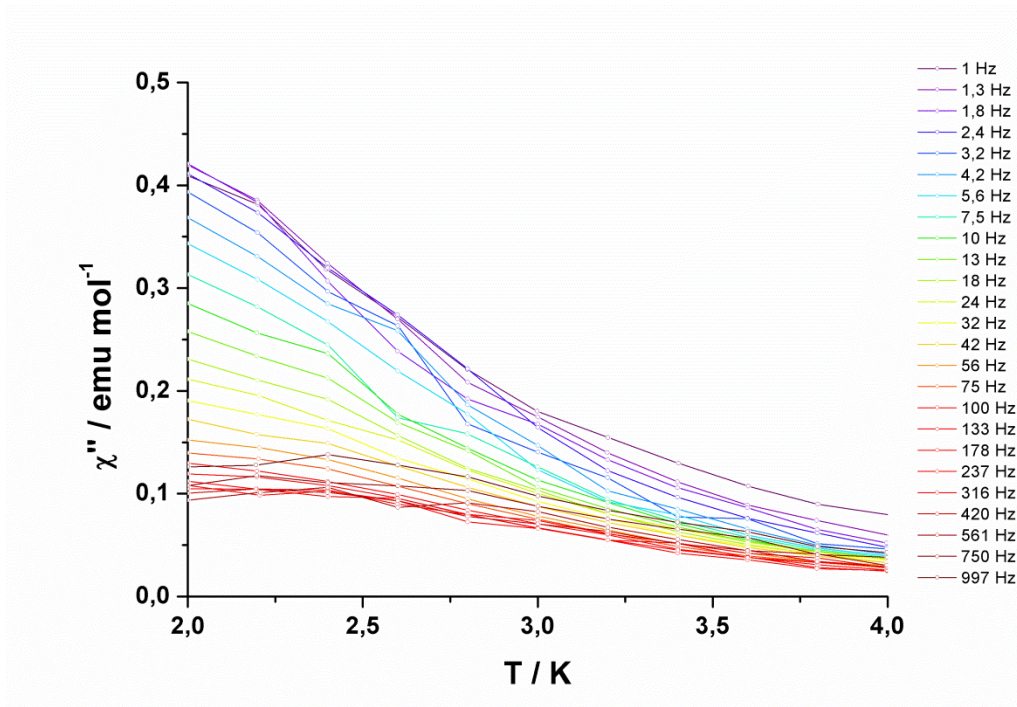
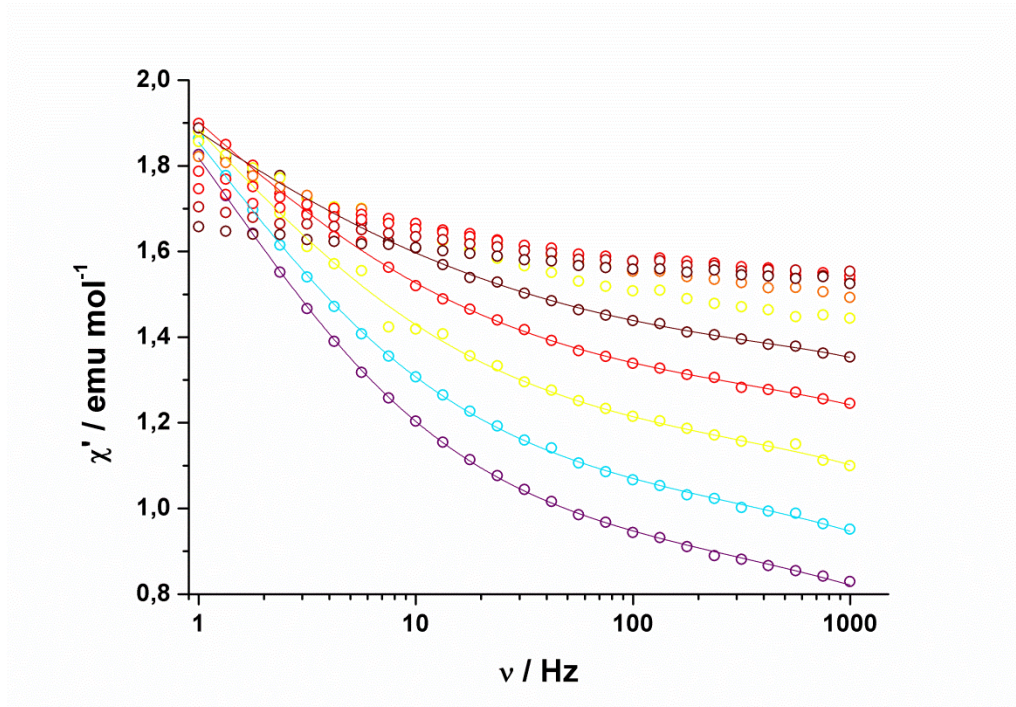
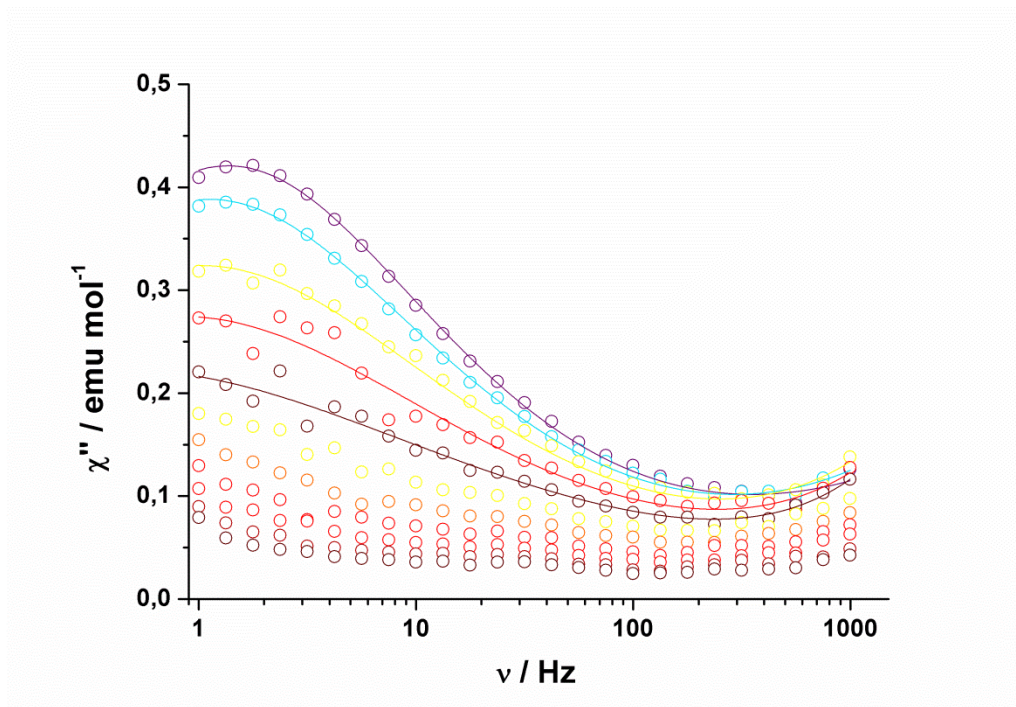


Abb. 113: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K2Gd**; Die Linien dienen der optischen Führung.

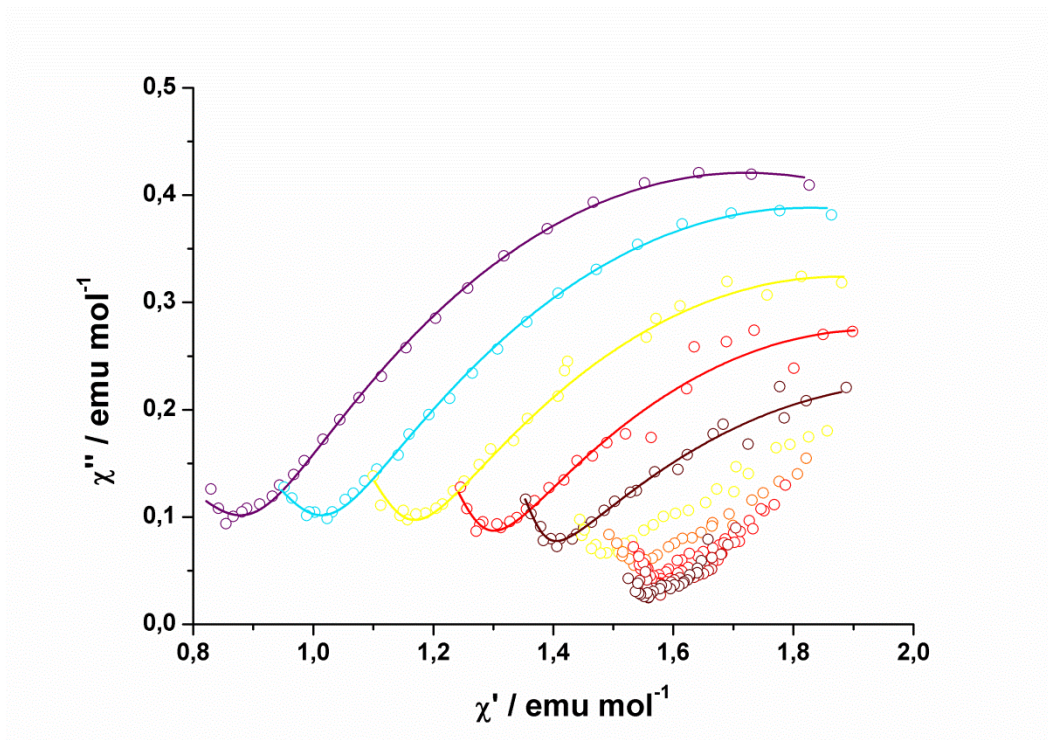




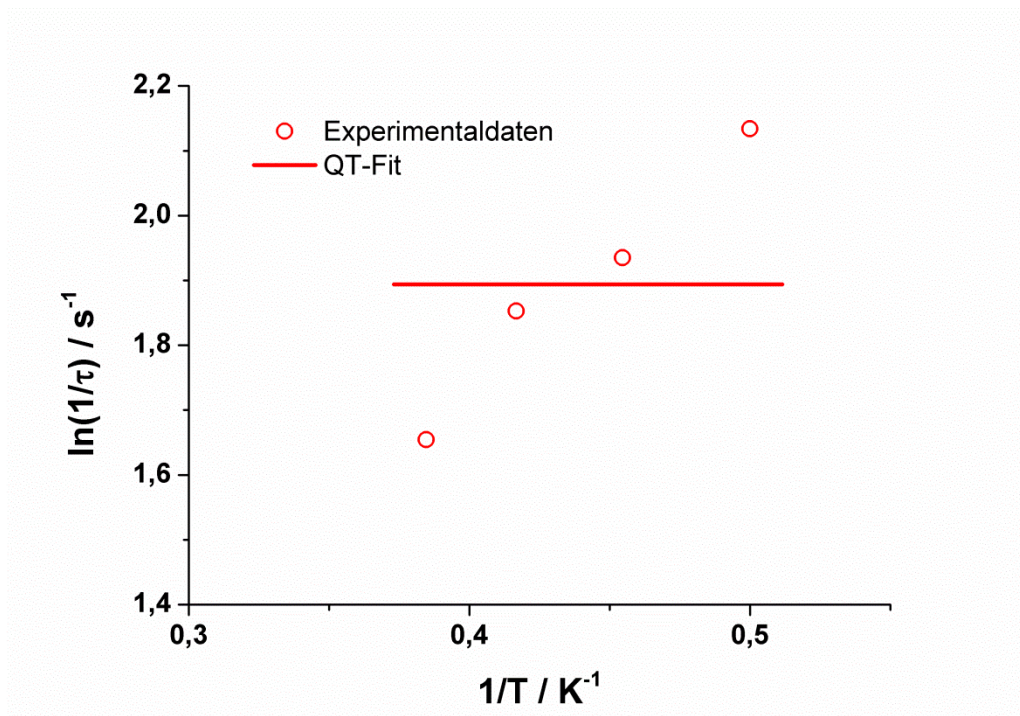
**Abb. 114:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K2Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 4 K.



**Abb. 115:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K2Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 4 K.

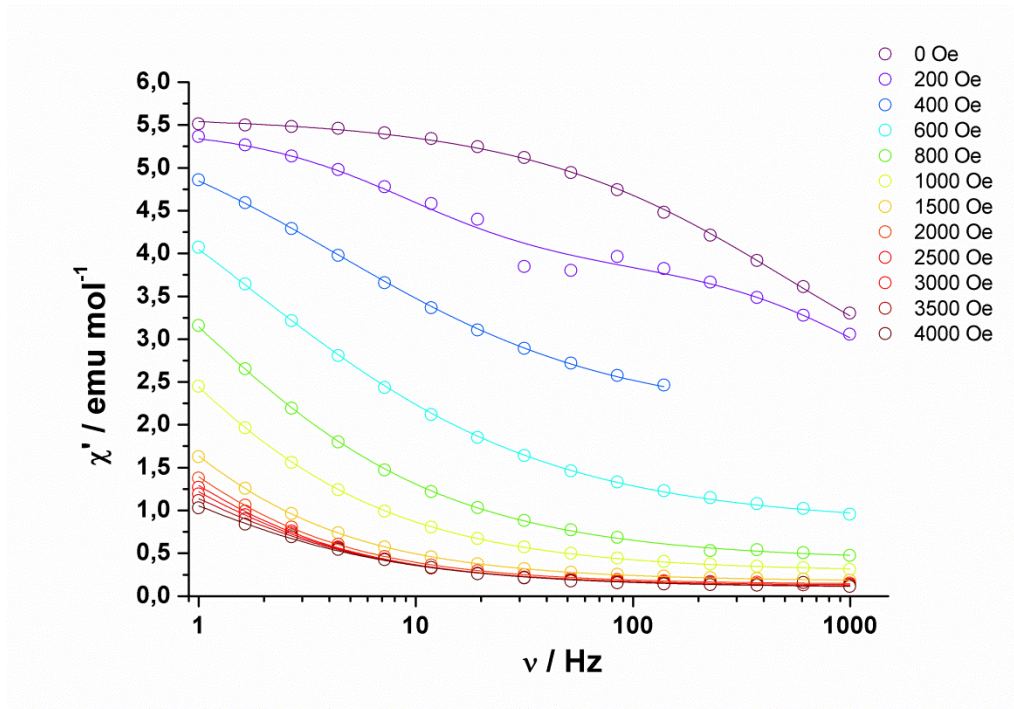


**Abb. 116:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K2Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 4 K.

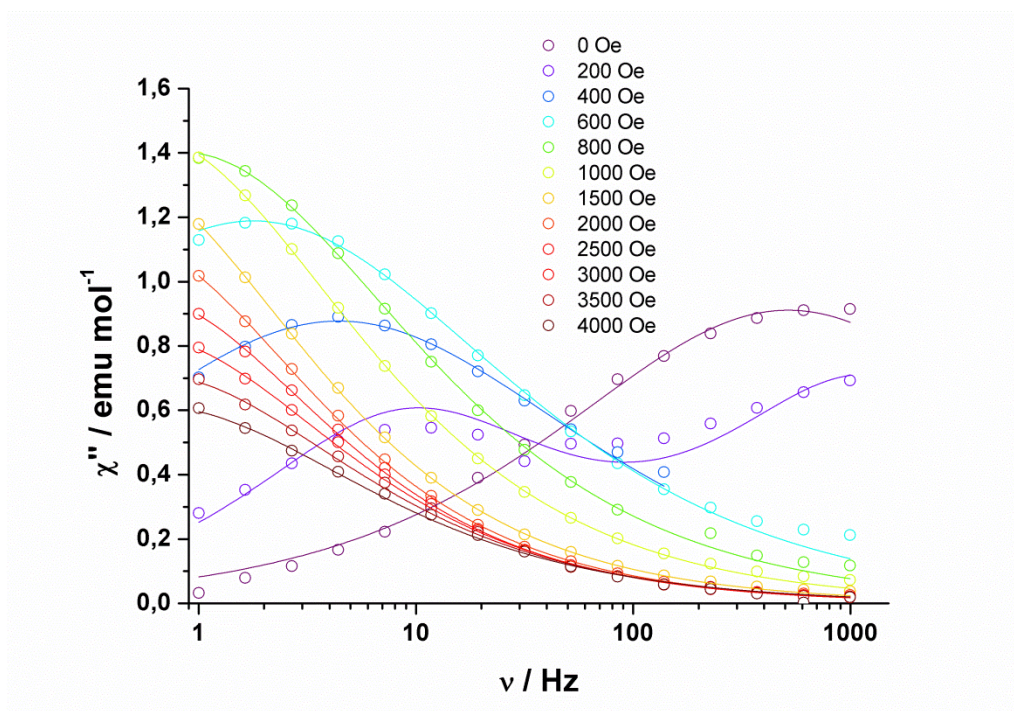


**Abb. 117:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,4 T von **K2Gd**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

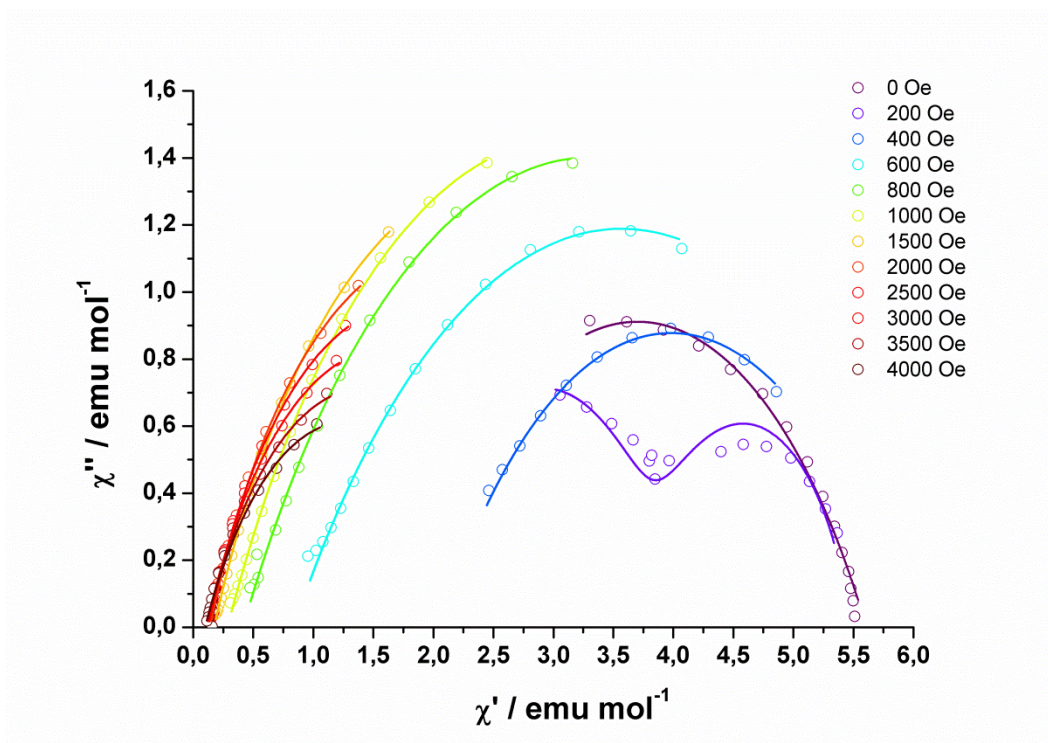




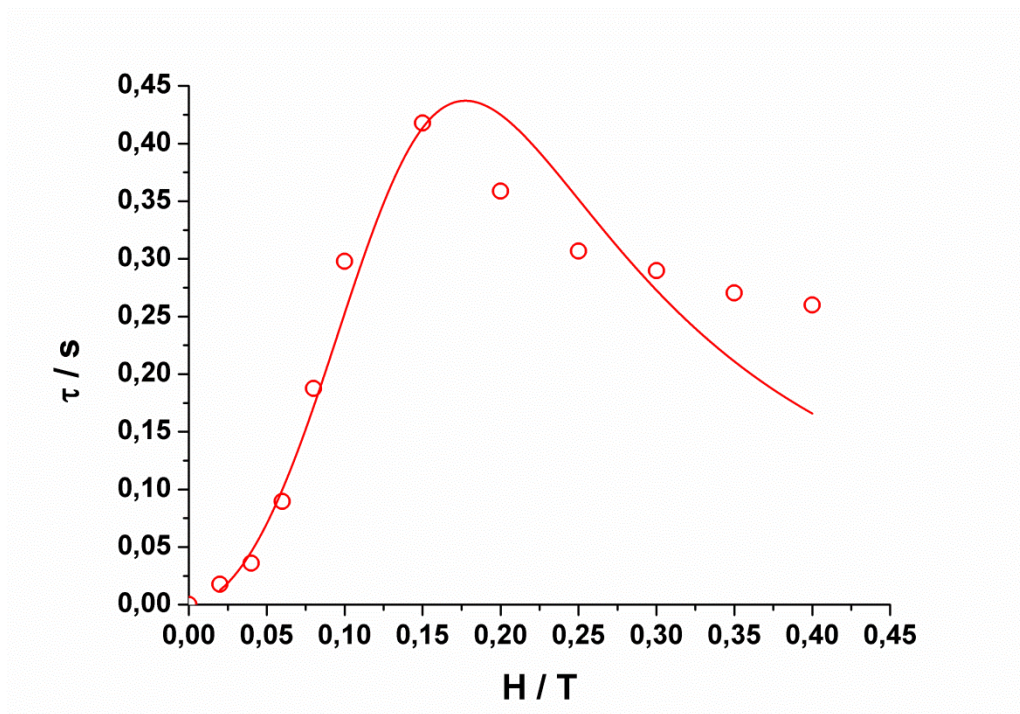
**Abb. 118:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K<sub>2</sub>Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



**Abb. 119:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K<sub>2</sub>Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

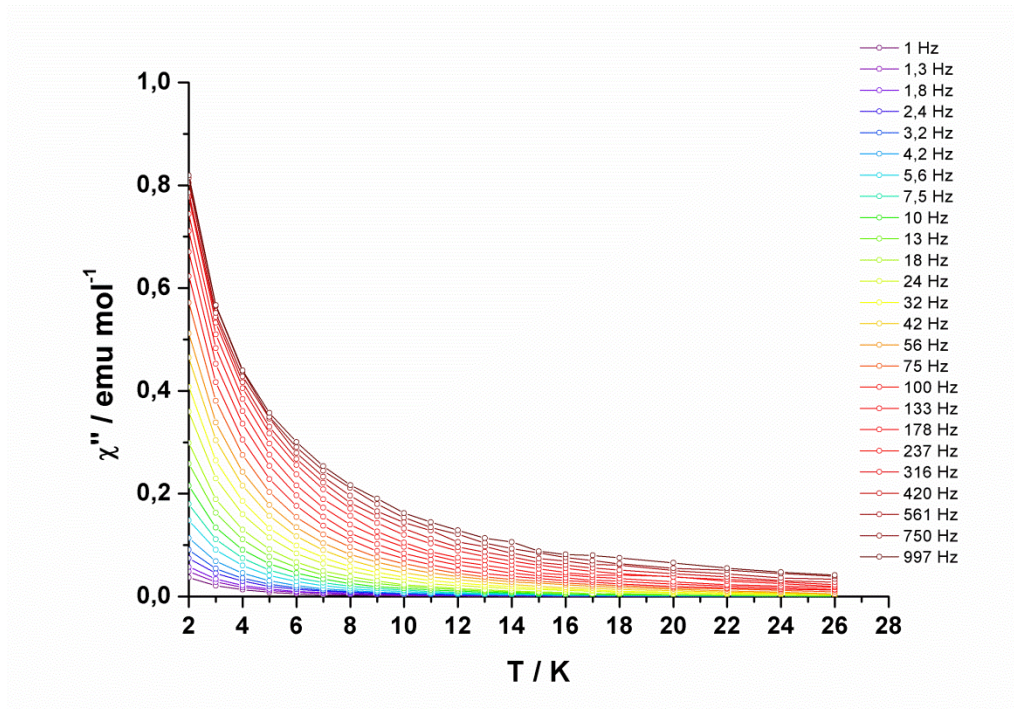


**Abb. 120:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K2Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

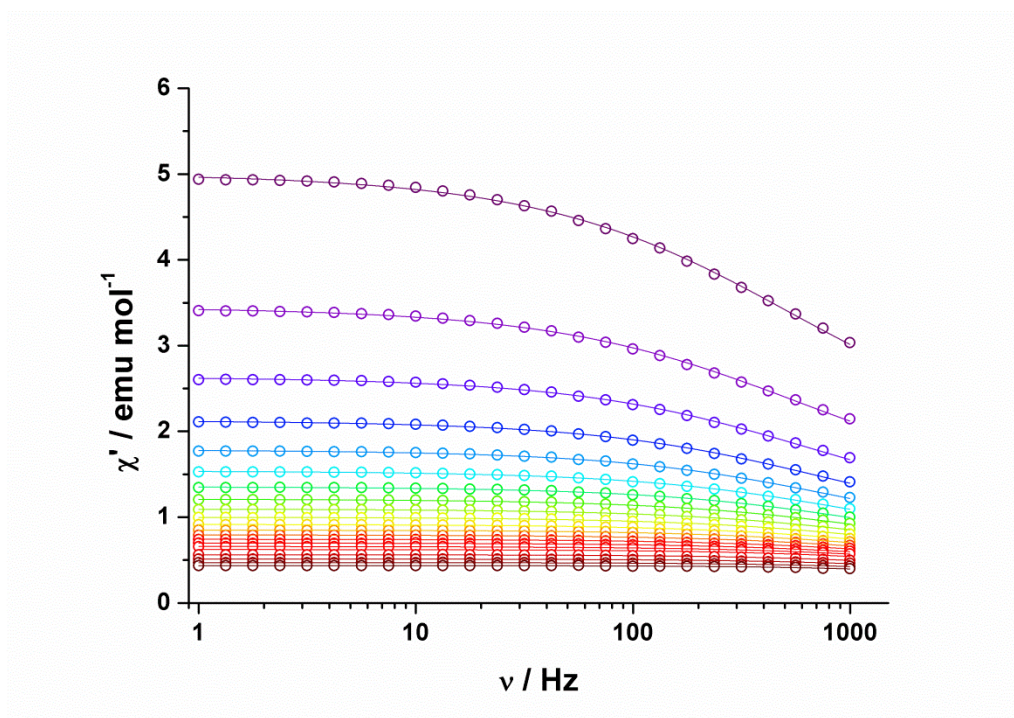


**Abb. 121:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K2Tb**; Die rote Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den direkten Prozess und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

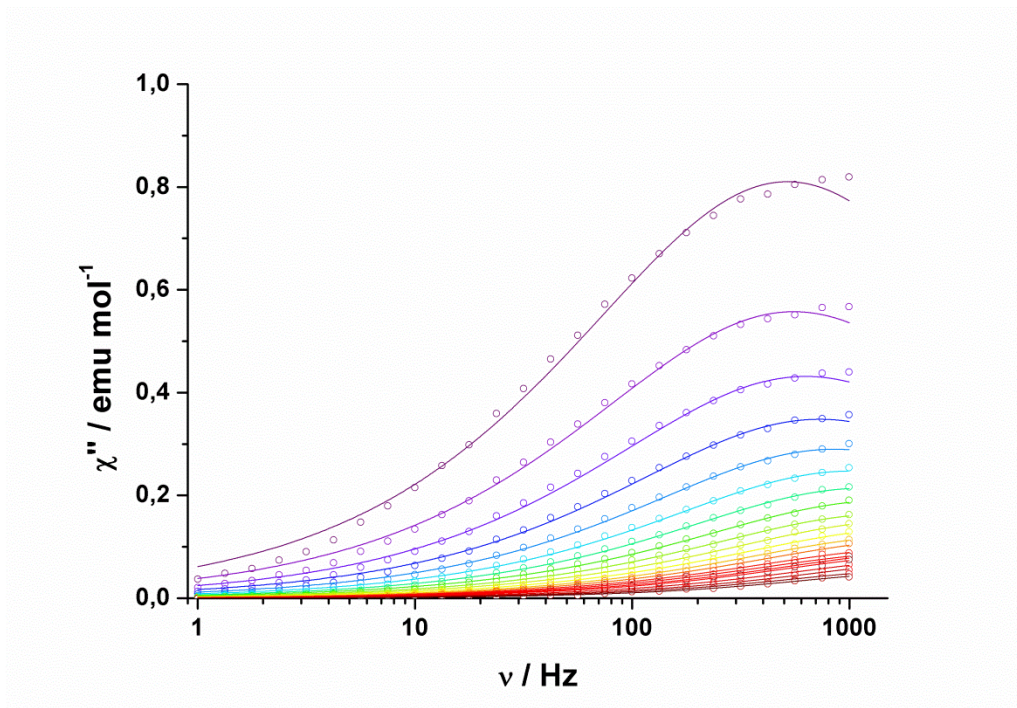




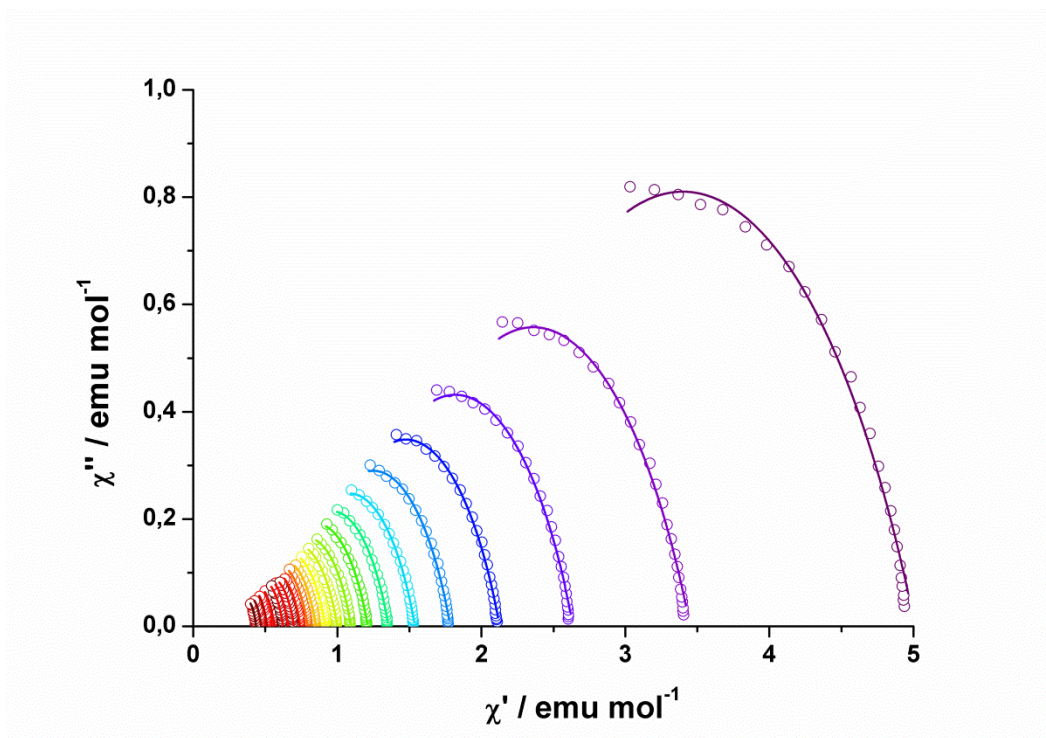
**Abb. 122:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K2Tb**; Die Linien dienen der optischen Führung.



**Abb. 123:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K2Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 26 K.

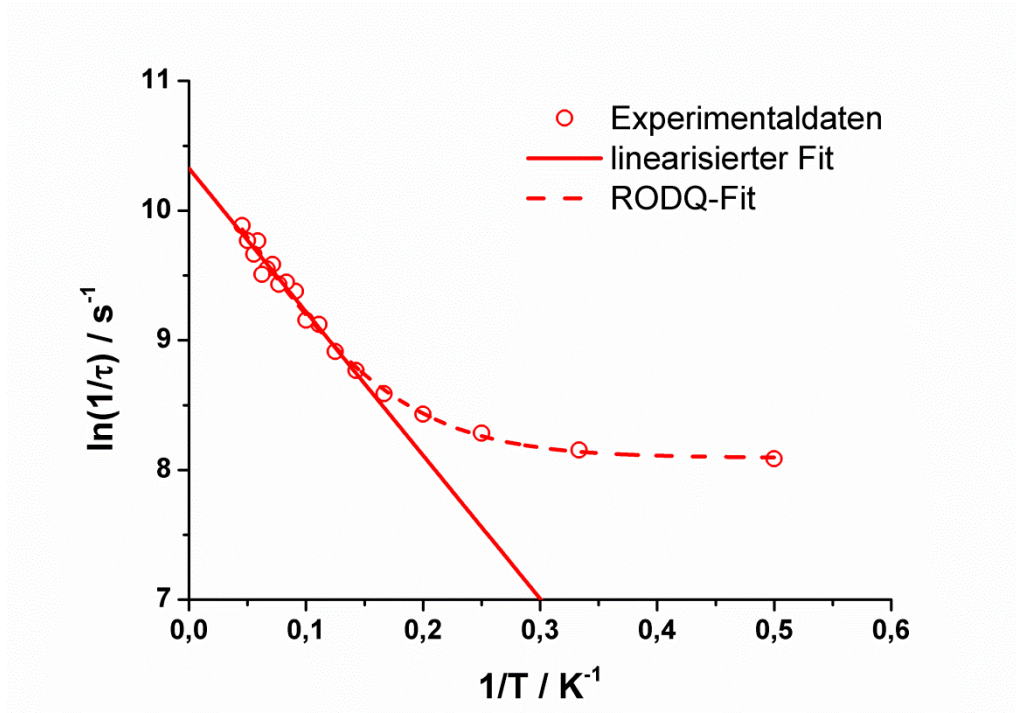


**Abb. 124:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von  $\text{K}_2\text{Tb}$ ; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 26 K.

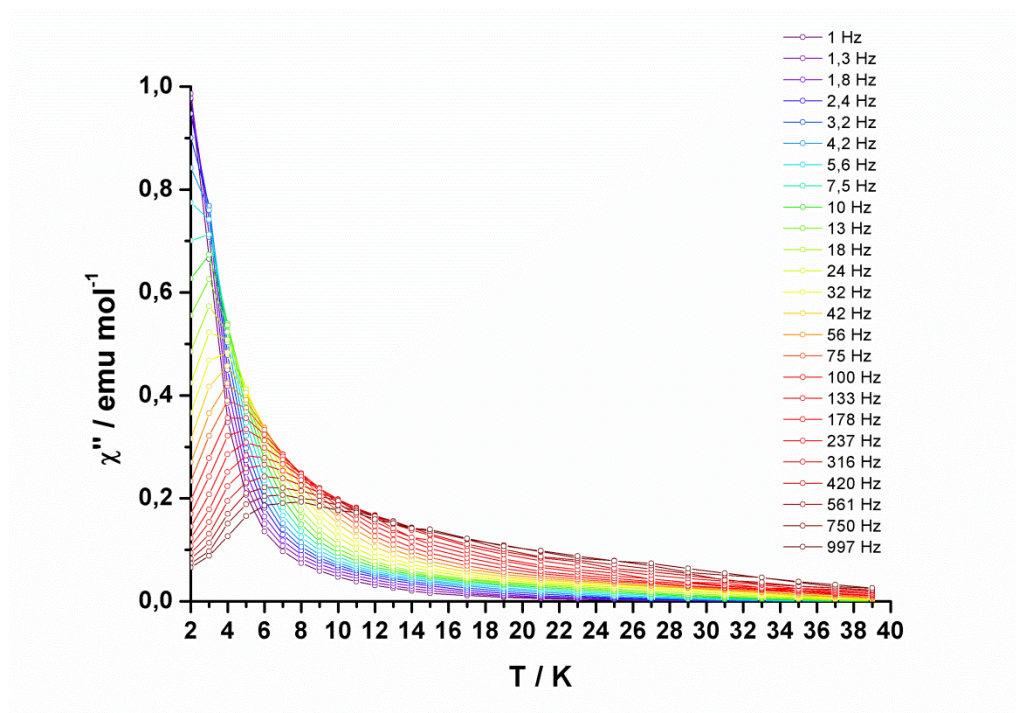


**Abb. 125:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von  $\text{K}_2\text{Tb}$ ; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 26 K.

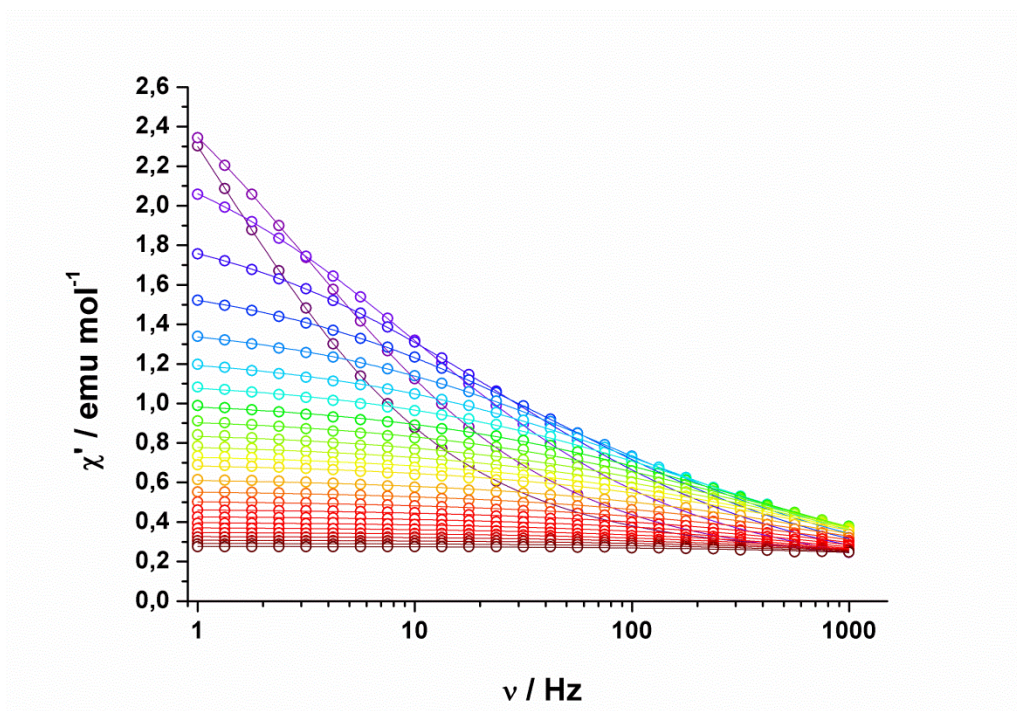




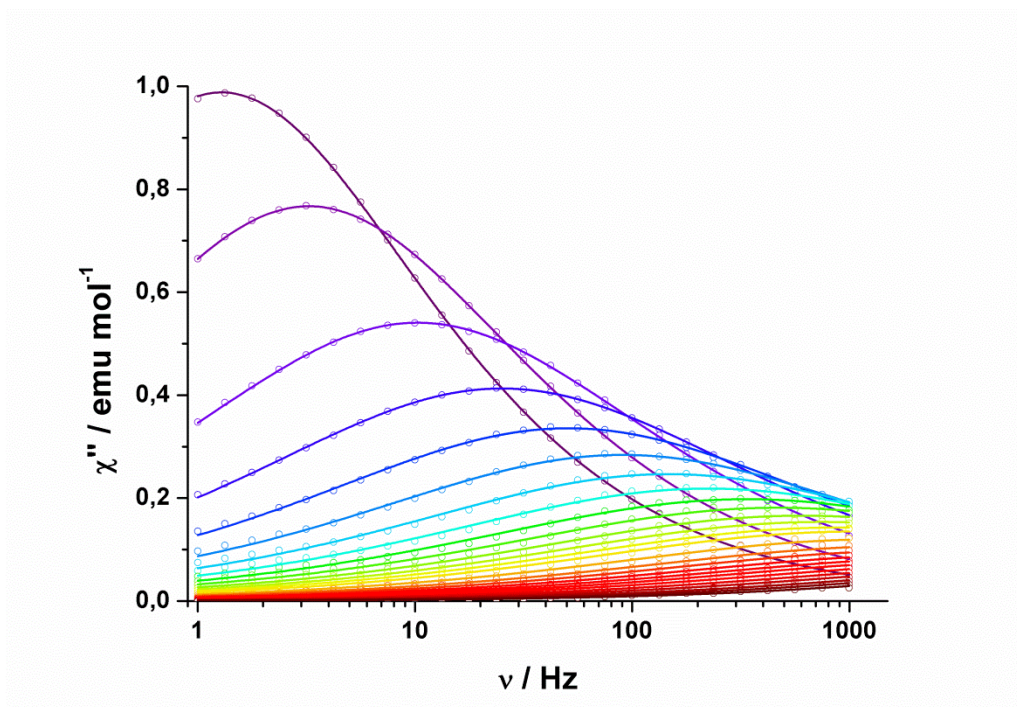
**Abb. 126:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K2Tb**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel und die gestrichelte rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.



**Abb. 127:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichem statischen Magnetfeld von 0,1 T von **K2Tb**; Die Linien dienen der optischen Führung.

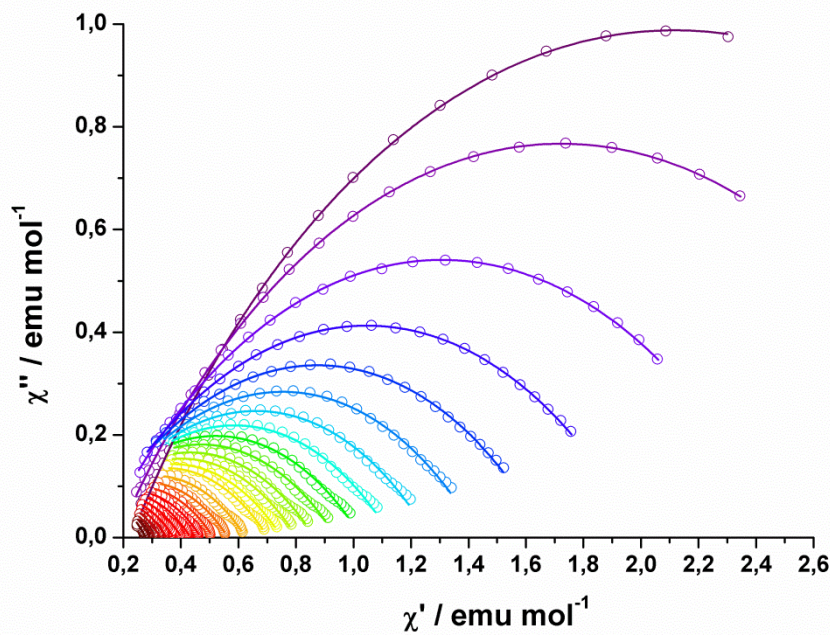


**Abb. 128:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von **K2Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 39 K.

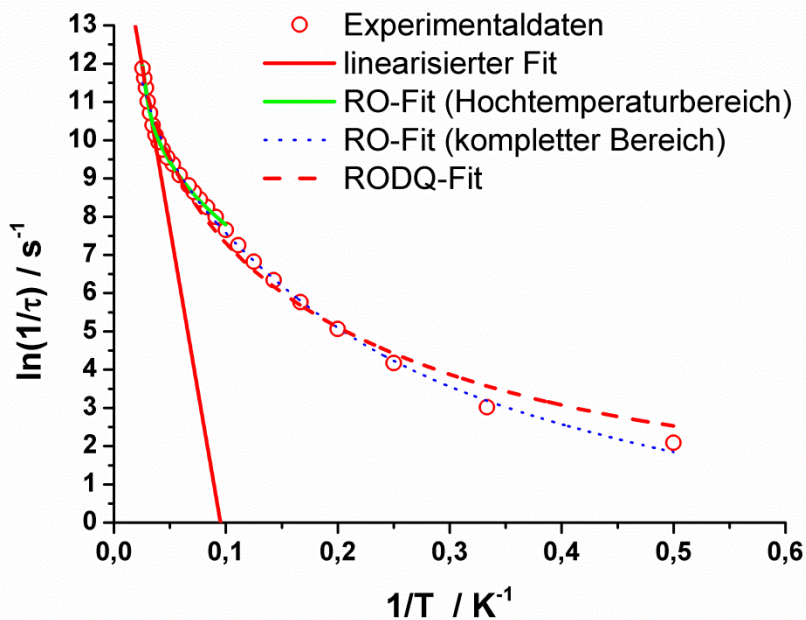


**Abb. 129:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von **K2Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 39 K.

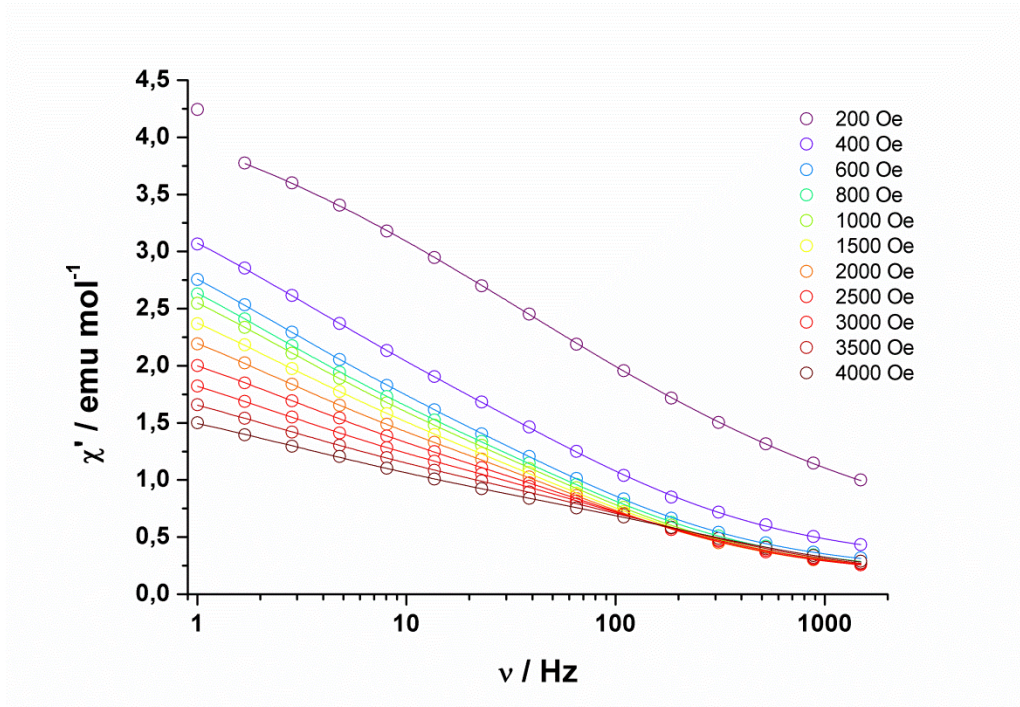




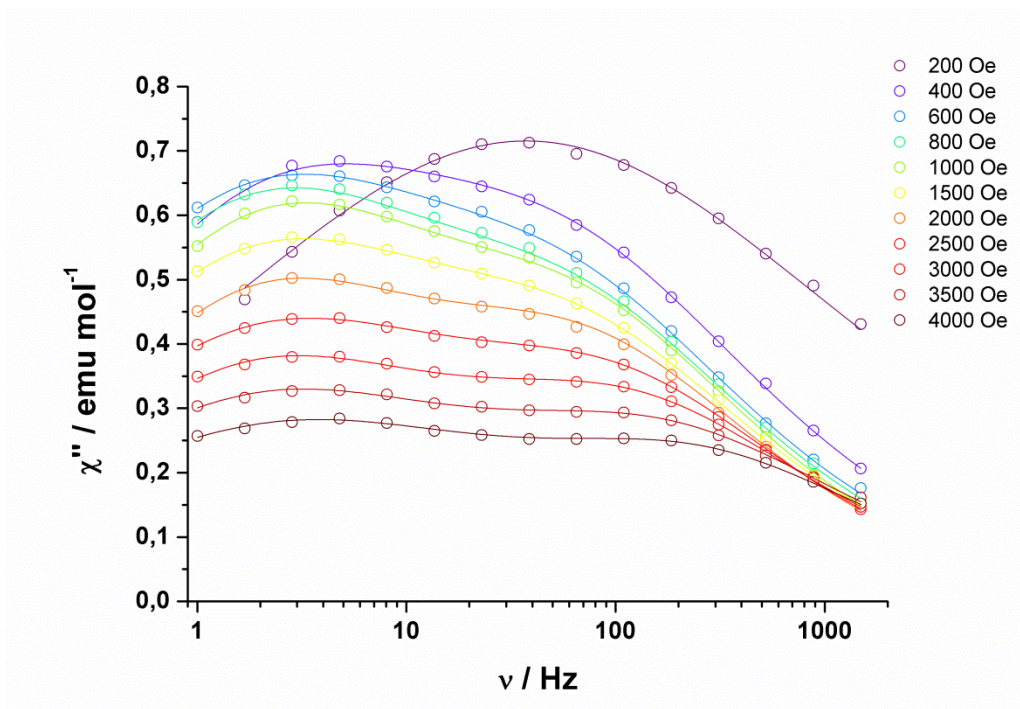
**Abb. 130:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von **K2Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 39 K.



**Abb. 131:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von **K2Tb**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die grüne und die blaue Linie repräsentieren Fits durch ein Modell, das den Raman- und den Orbachprozess berücksichtigt und die gepunktete rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

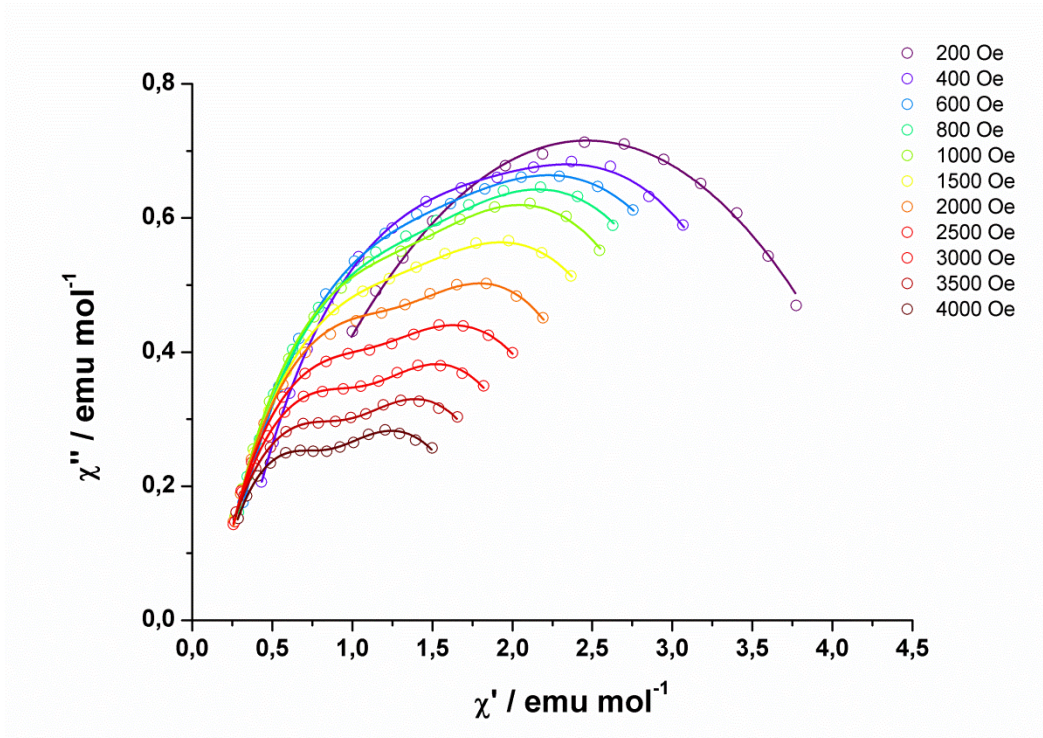


**Abb. 132:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von  $\text{K}_2\text{Dy}$ ; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

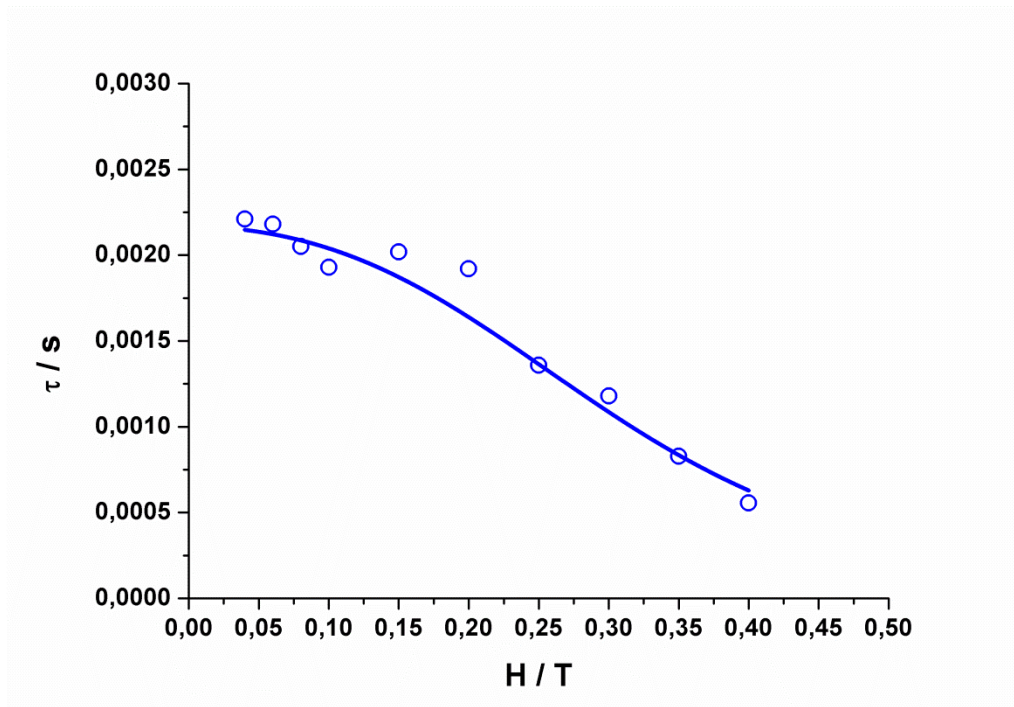


**Abb. 133:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von  $\text{K}_2\text{Dy}$ ; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

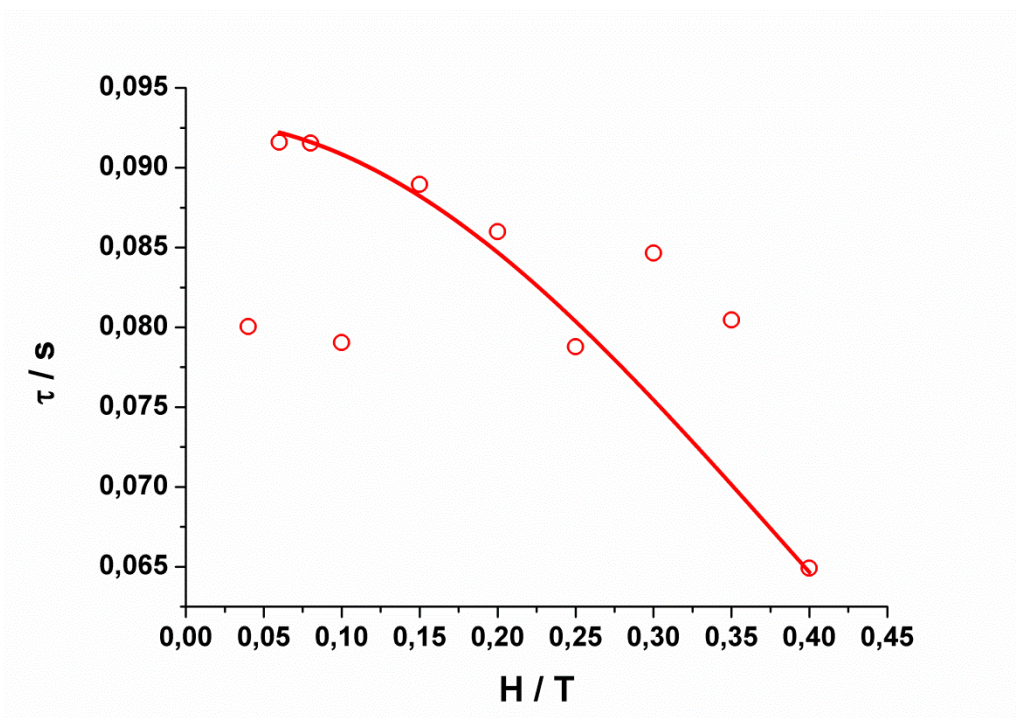




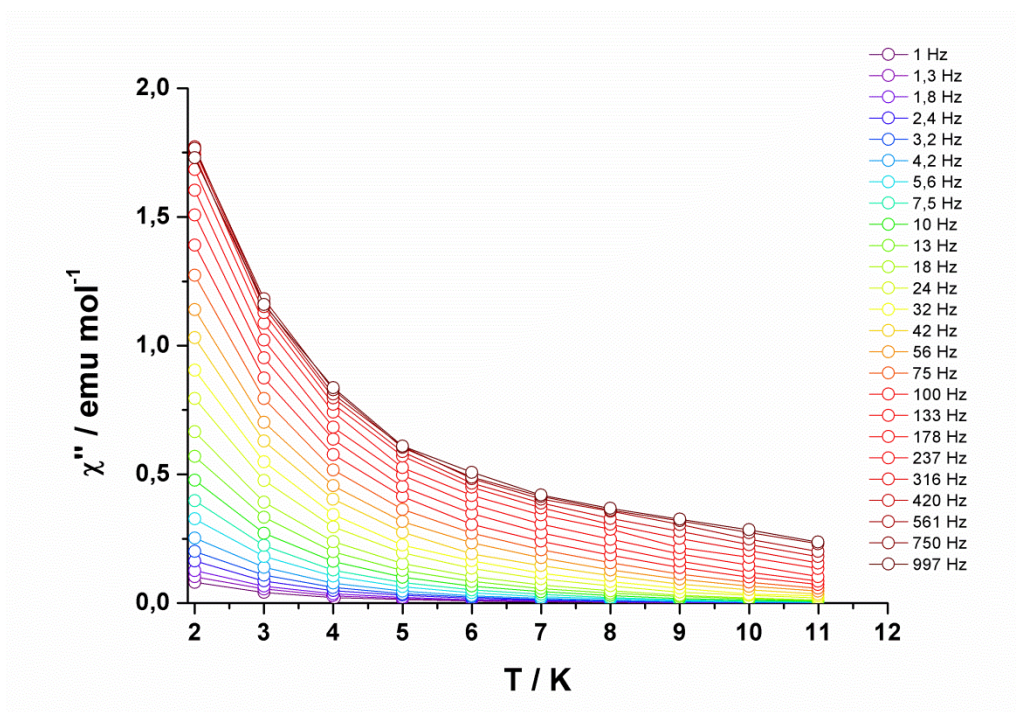
**Abb. 134:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K2Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



**Abb. 135:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K2Dy**; Die blaue Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den direkten Prozess und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

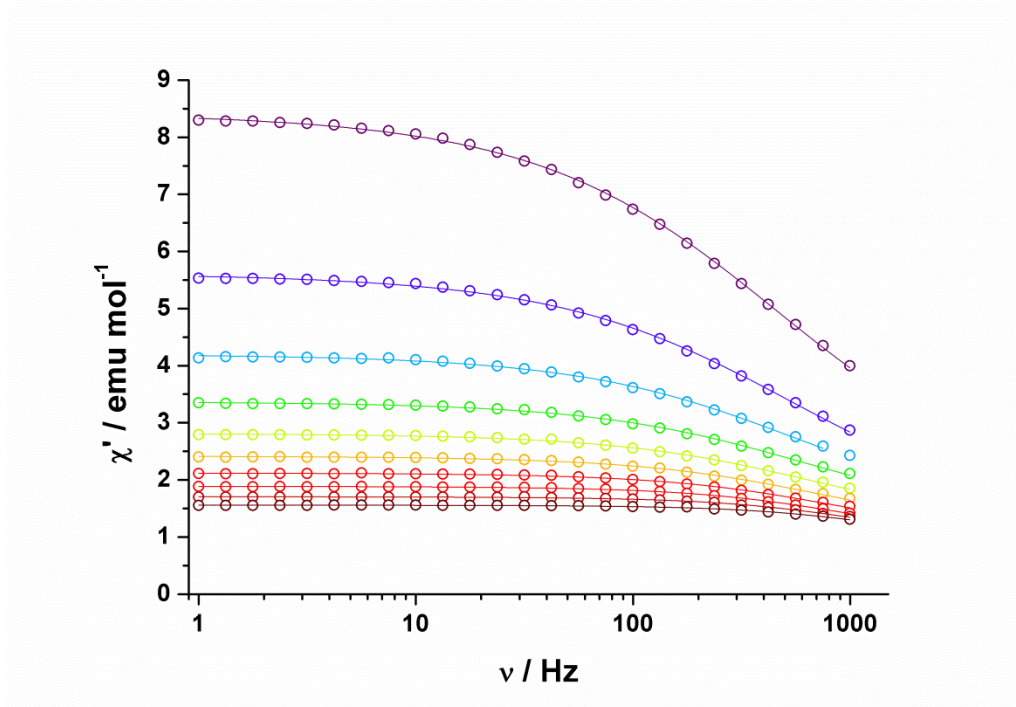


**Abb. 136:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K2Dy**; Die rote Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den direkten Prozess und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

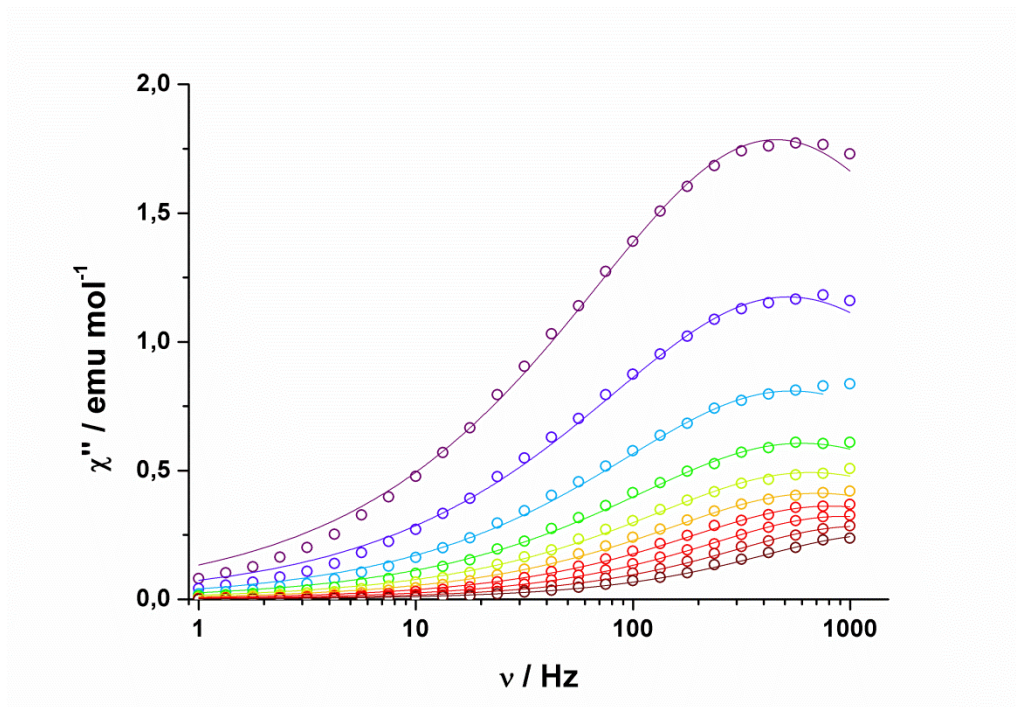


**Abb. 137:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K2Dy**; Die Linien dienen der optischen Führung.

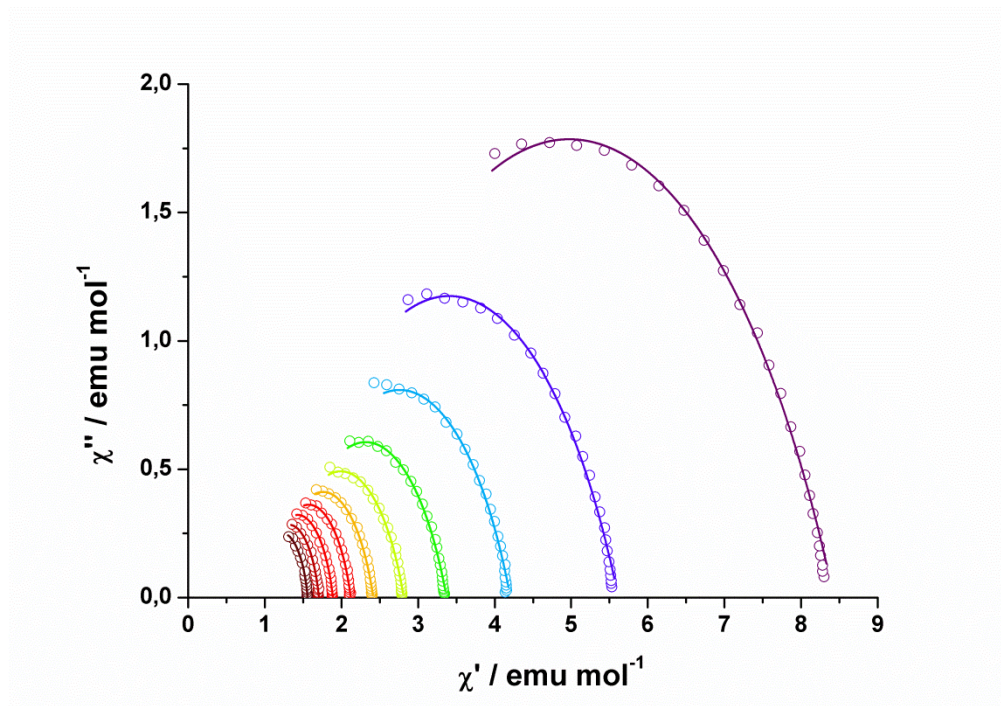




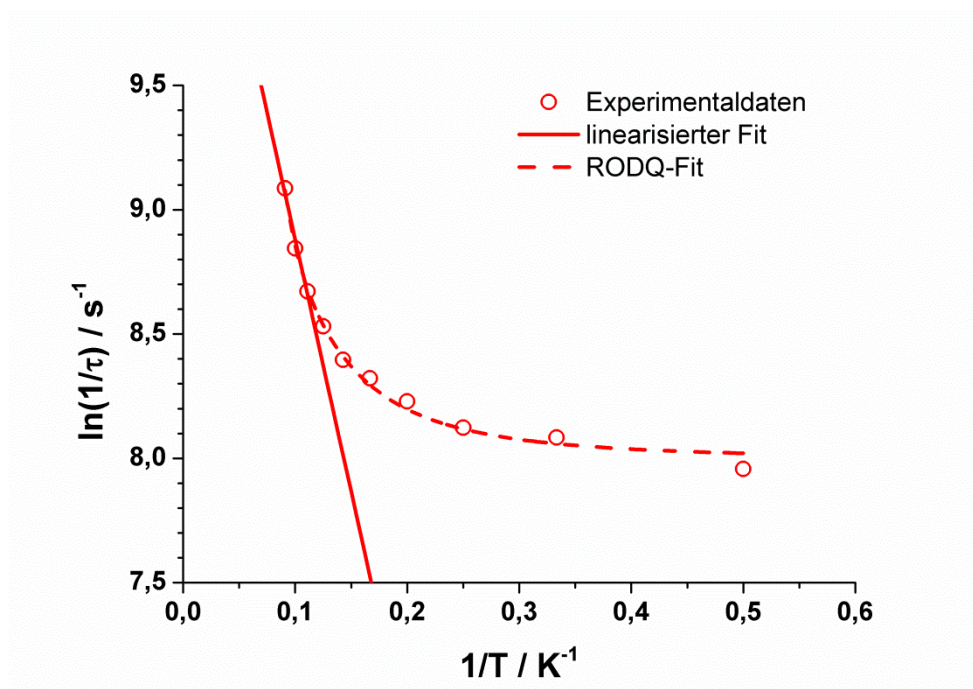
**Abb. 138:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K2Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 11 K.



**Abb. 139:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K2Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 11 K.

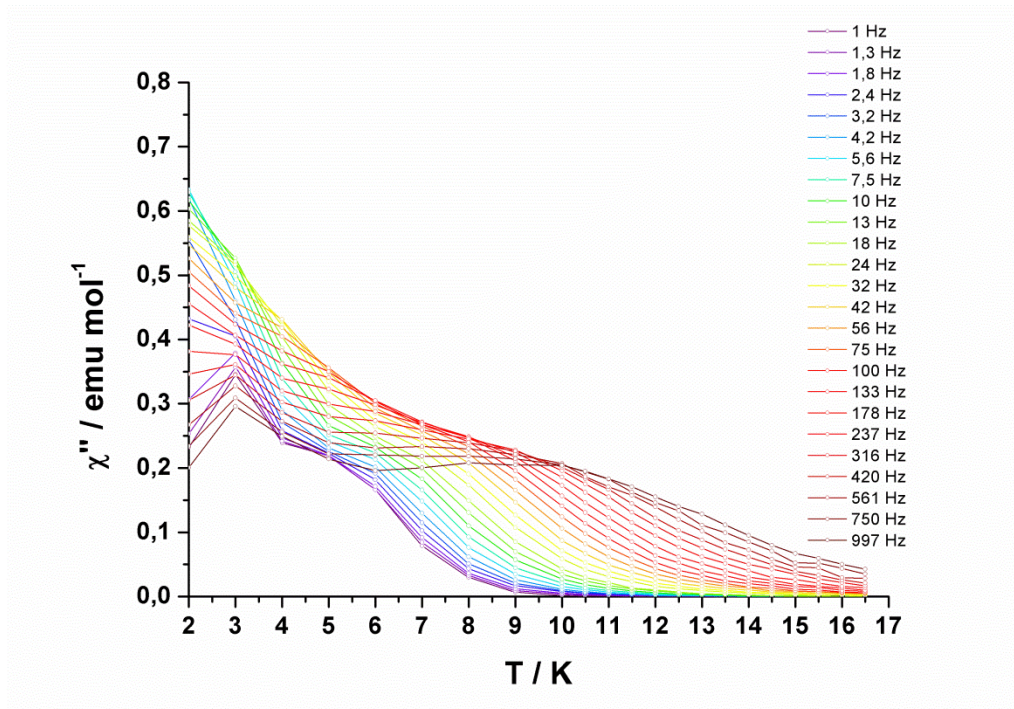


**Abb. 140:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K2Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 11 K.

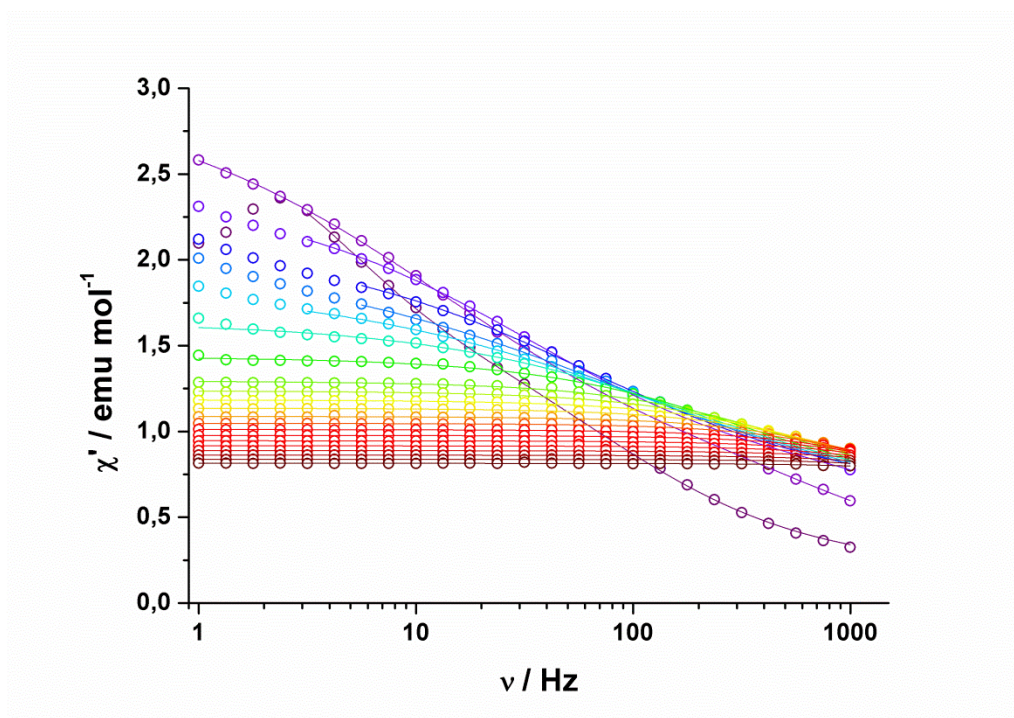


**Abb. 141:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K2Dy**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel und die gestrichelte rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

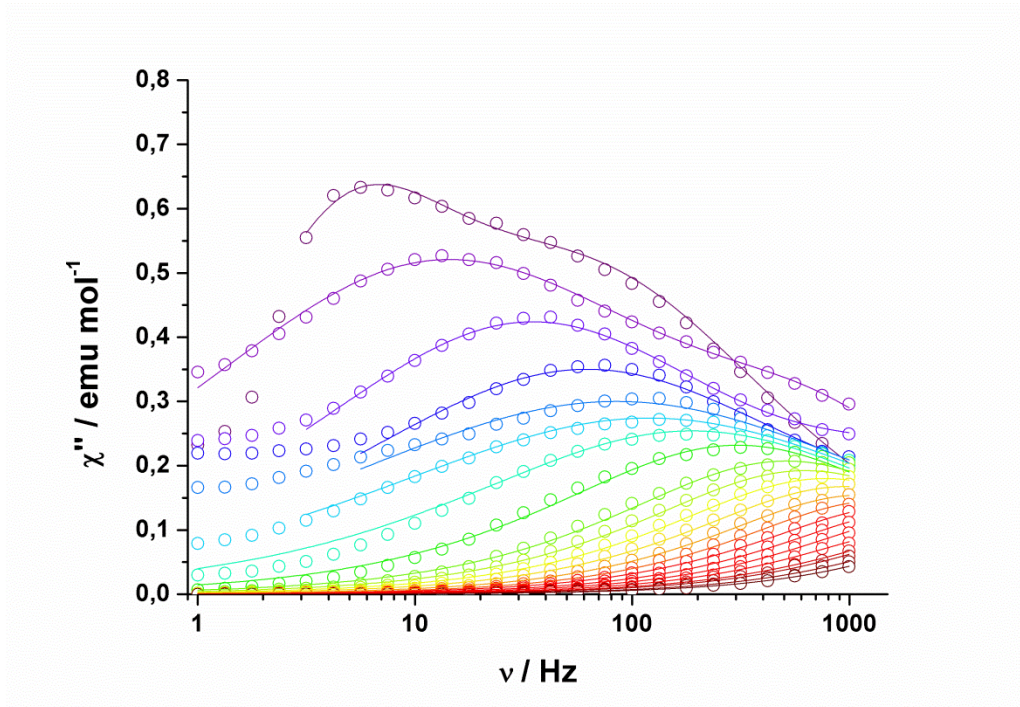




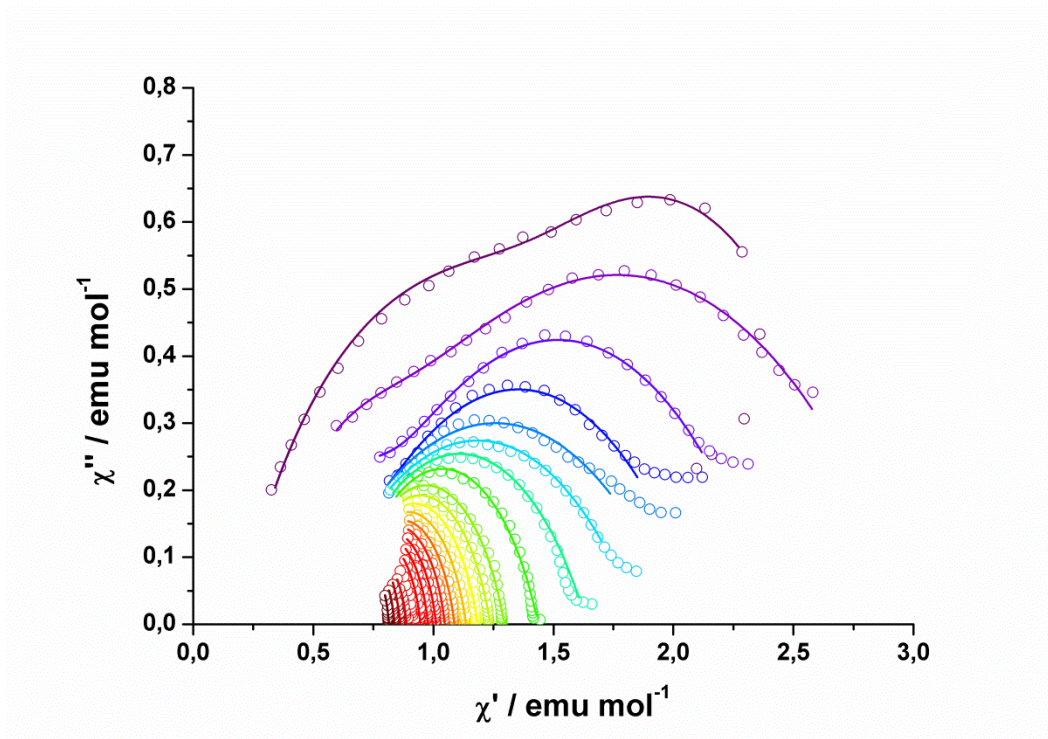
**Abb. 142:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von **K2Dy**; Die Linien dienen der optischen Führung.



**Abb. 143:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von **K2Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 16,5 K.

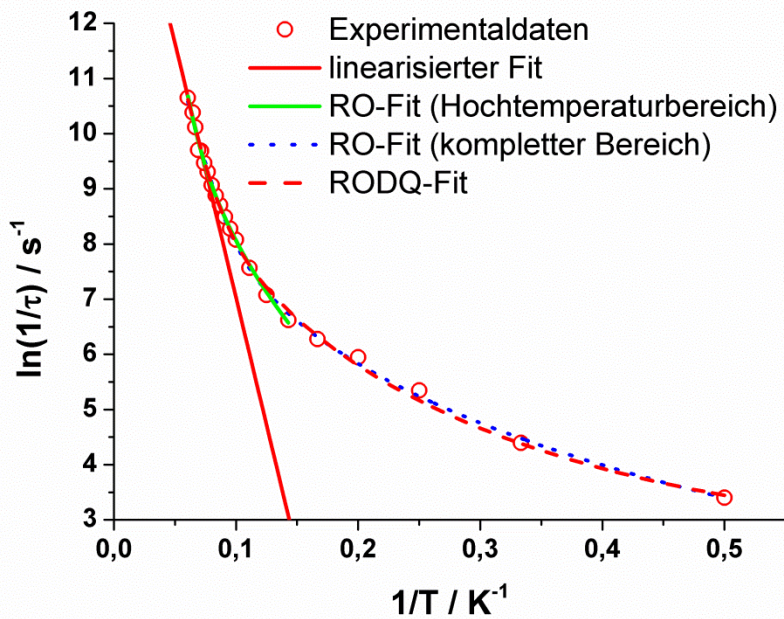


**Abb. 144:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von  $\text{K}_2\text{Dy}$ ; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 16,5 K.

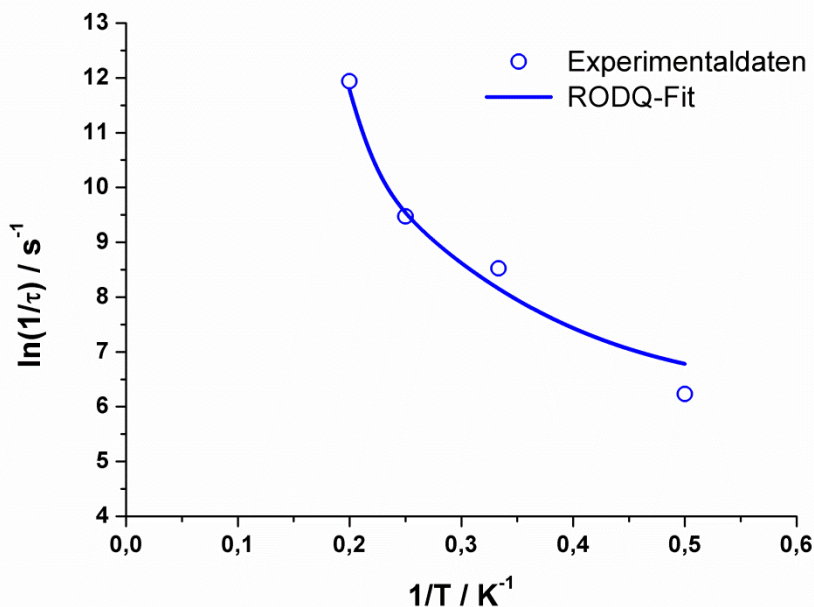


**Abb. 145:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von  $\text{K}_2\text{Dy}$ ; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 16,5 K.

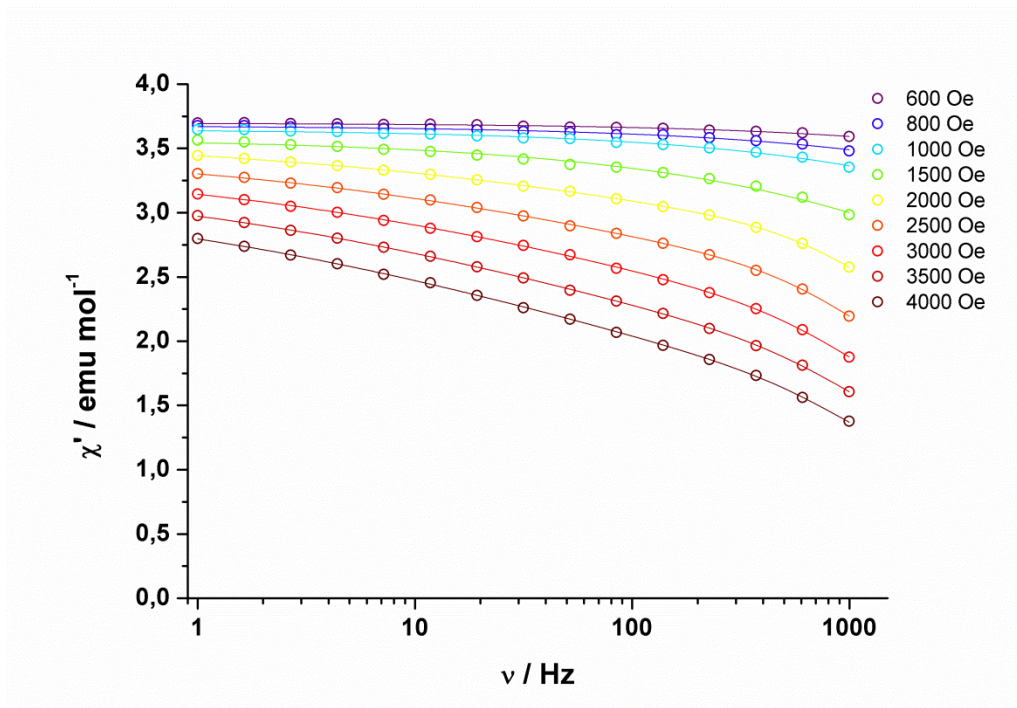




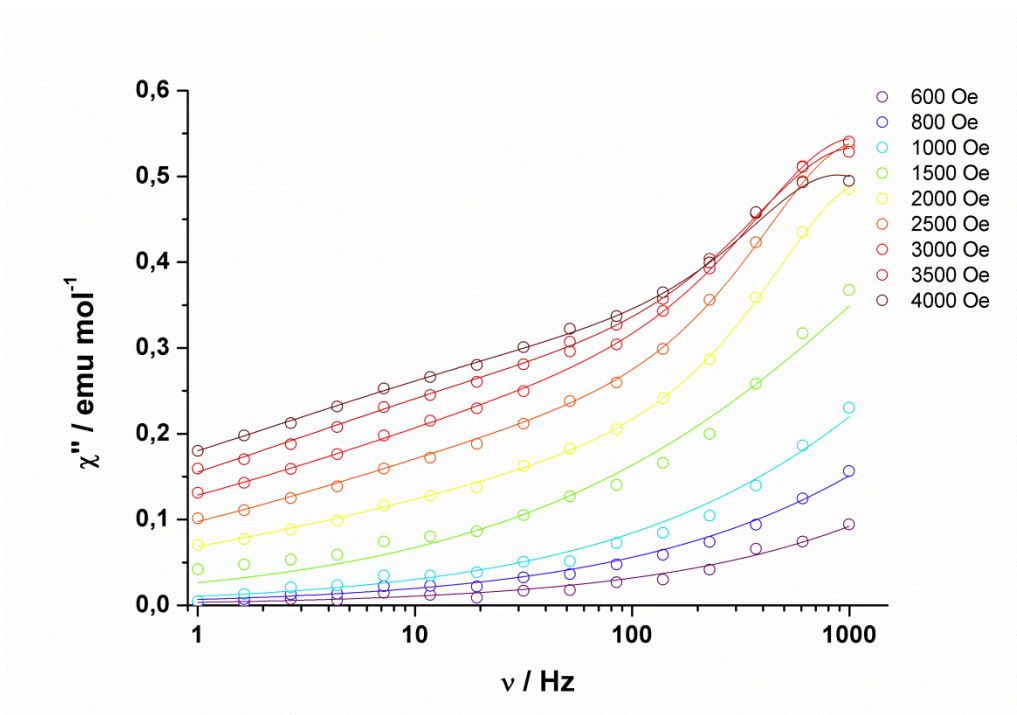
**Abb. 146:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von **K2Dy**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die grüne und die blaue Linie repräsentieren Fits durch ein Modell, das den Raman- und den Orbachprozess berücksichtigt und die gestrichelte rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.



**Abb. 147:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,1 T von **K2Dy**; Die durchgezogene blaue Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

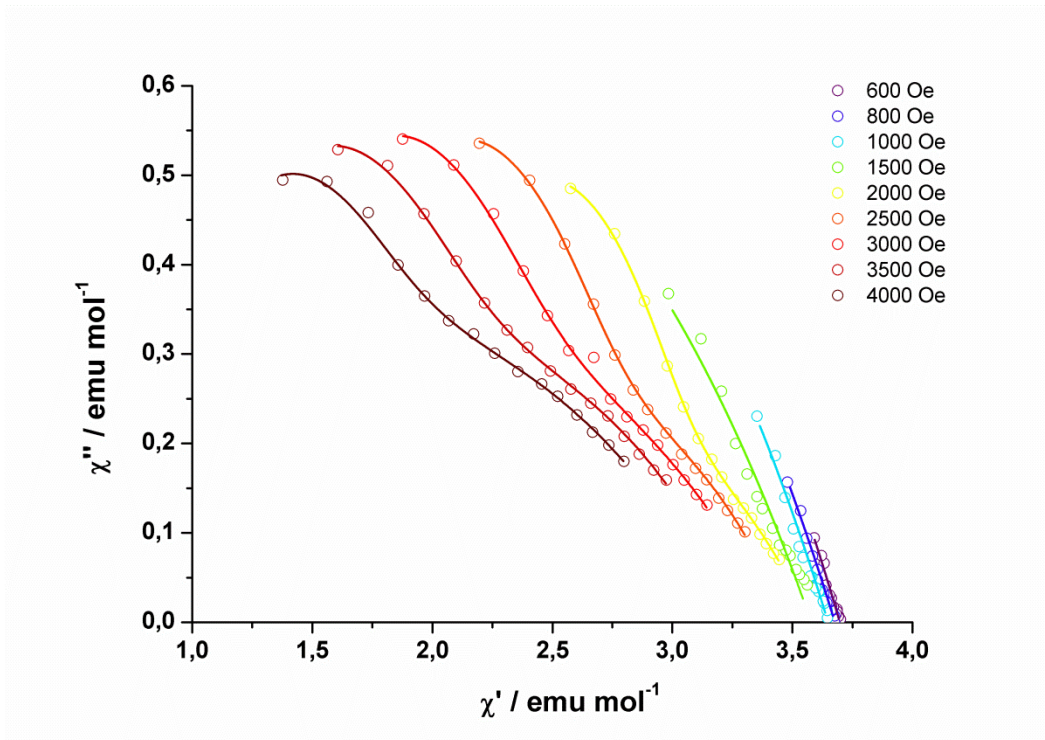


**Abb. 148:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

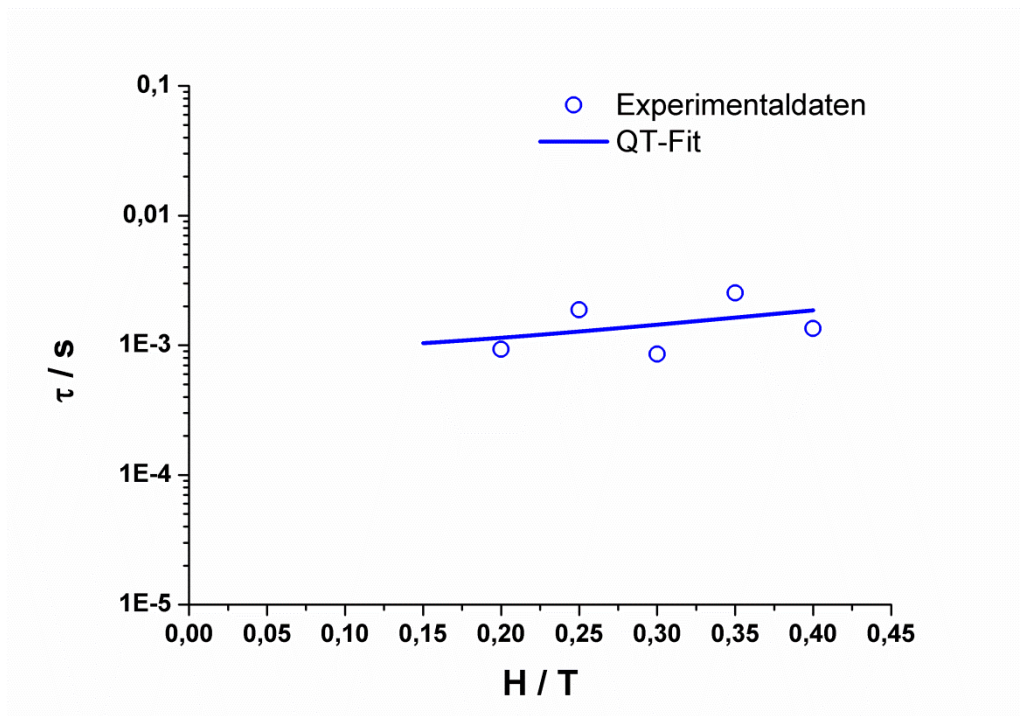


**Abb. 149:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

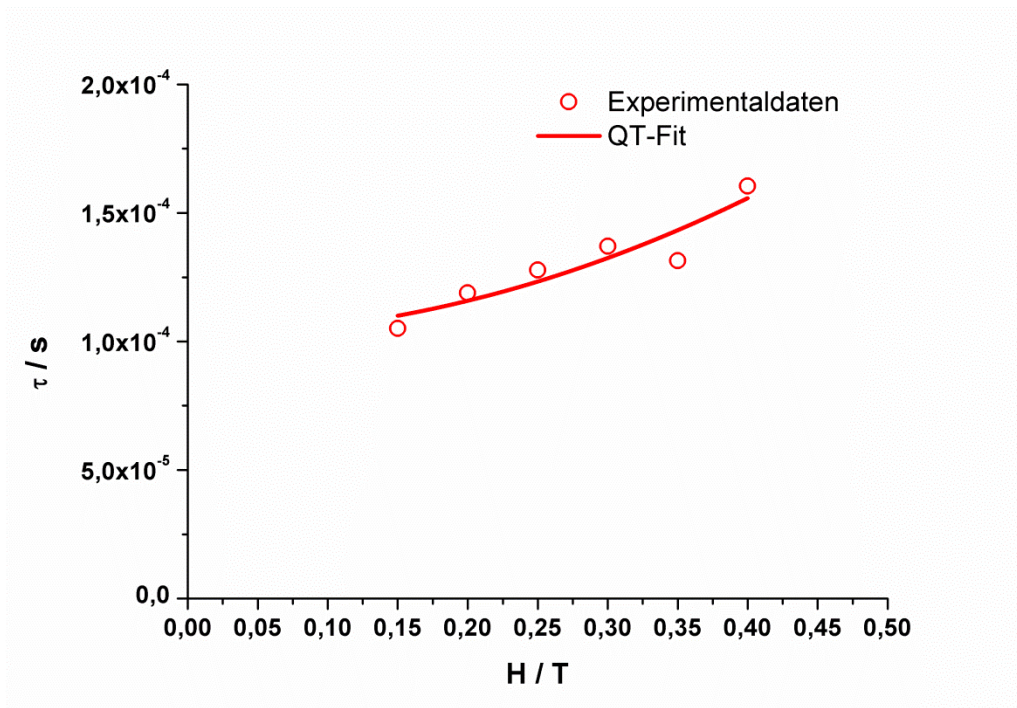




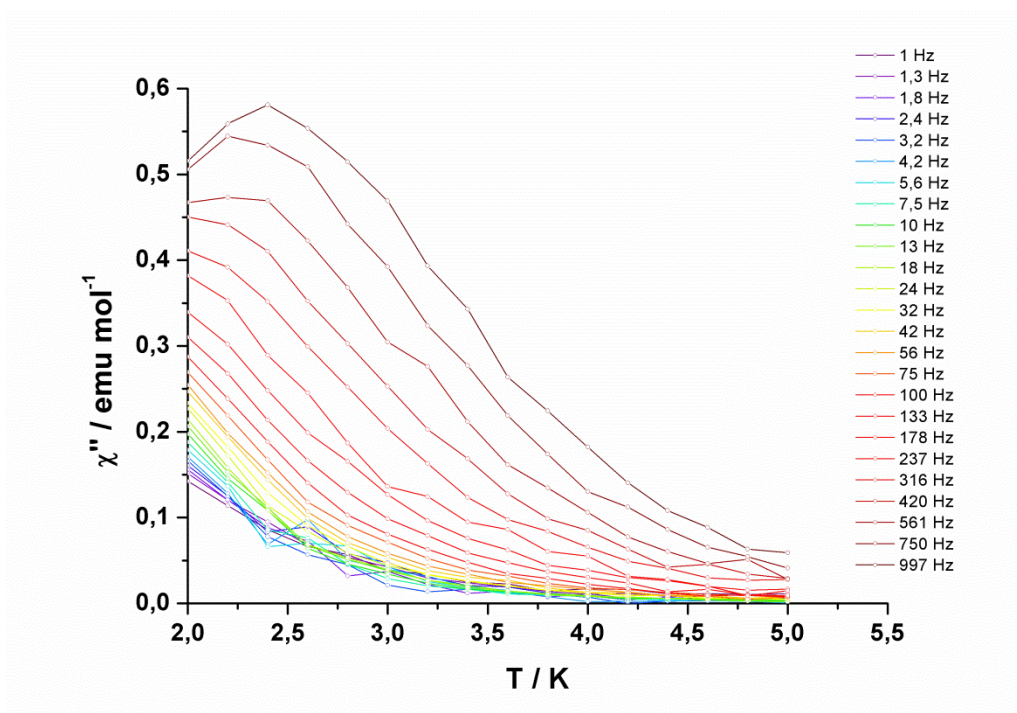
**Abb. 150:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



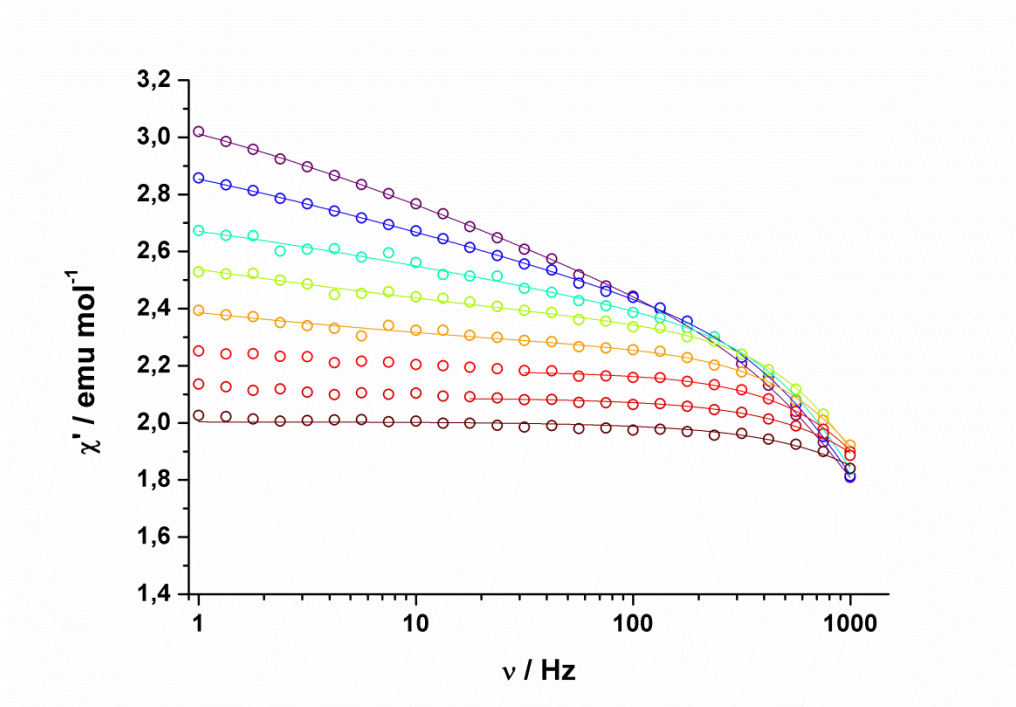
**Abb. 151:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Gd**; Die blaue Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt.



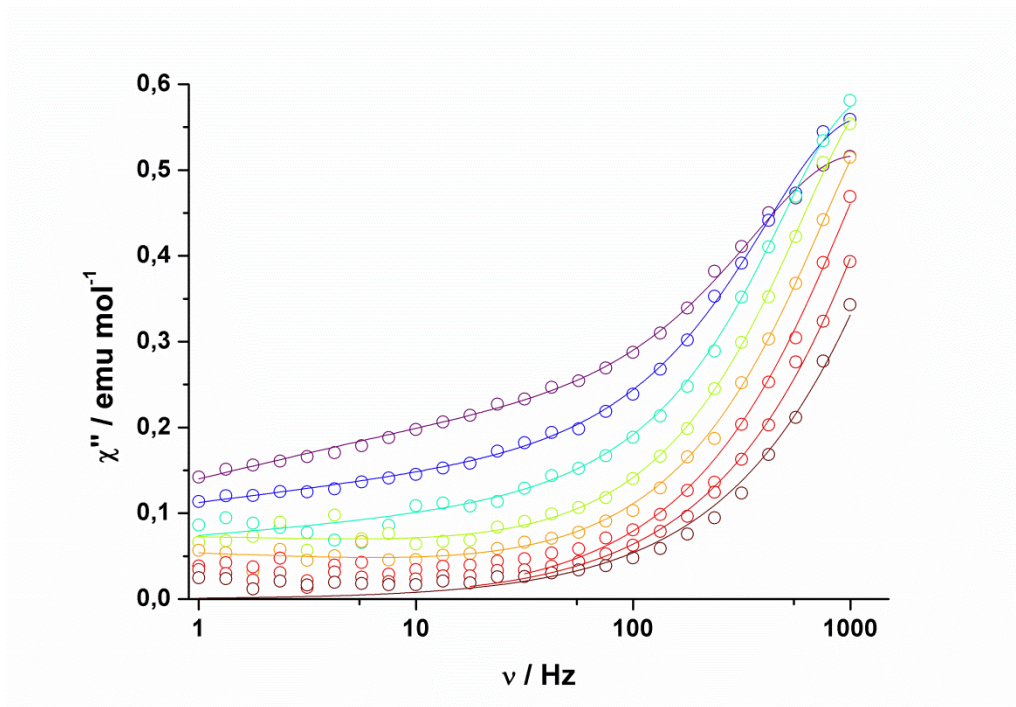
**Abb. 152:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Gd**; Die roten Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den Quantentunnelprozess berücksichtigt.



**Abb. 153:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,3 T von **K3Gd**; Die Linien dienen der optischen Führung.

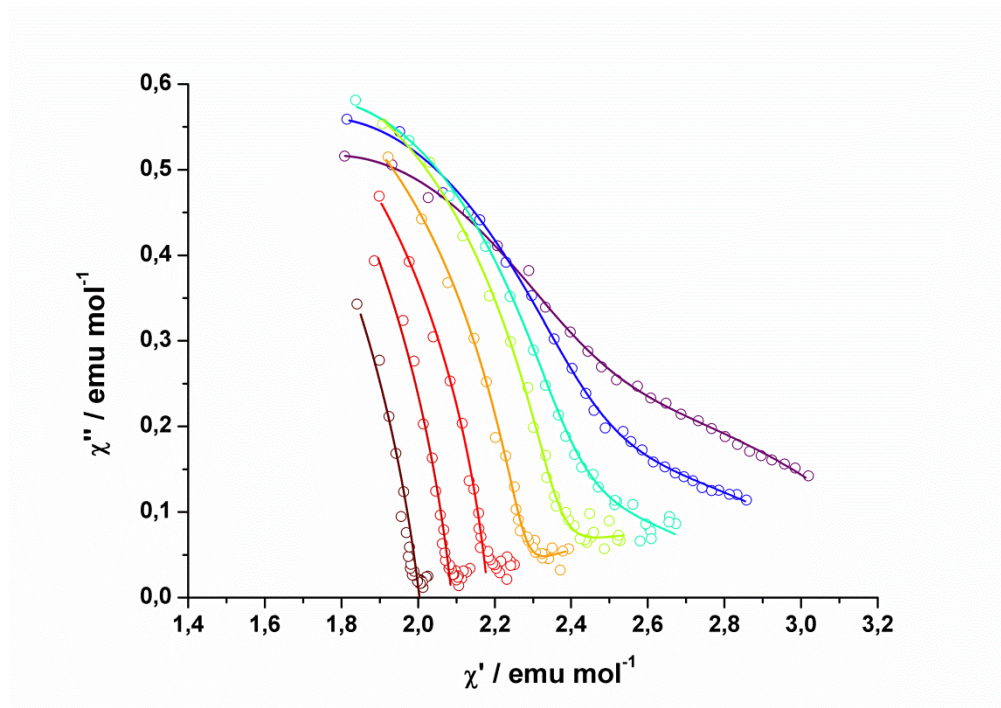


**Abb. 154:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,3 T von **K3Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 3,4 K.

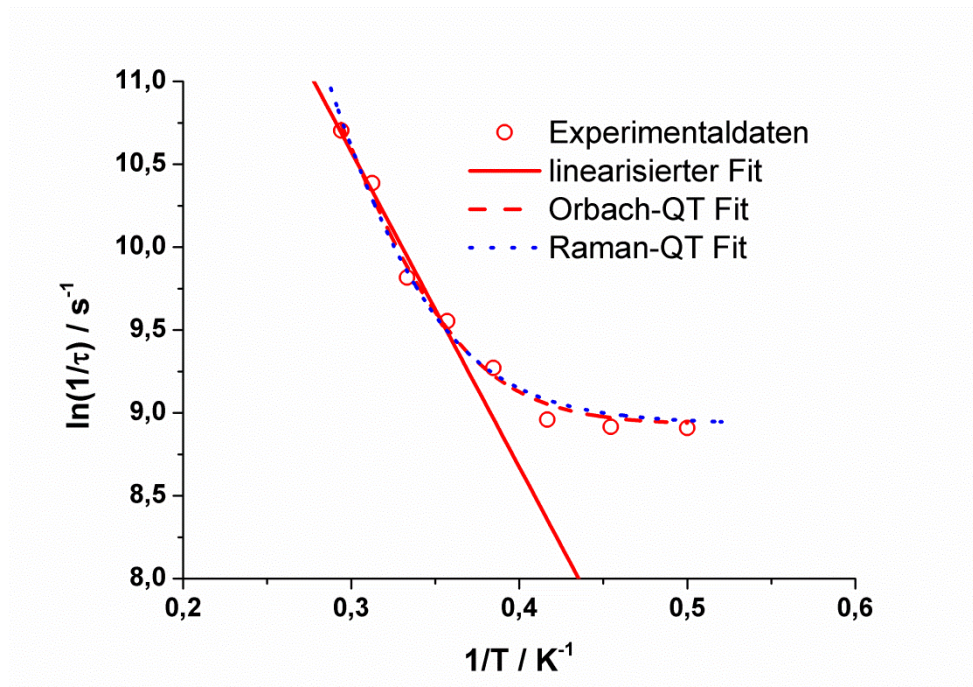


**Abb. 155:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,3 T von **K3Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 3,4 K.

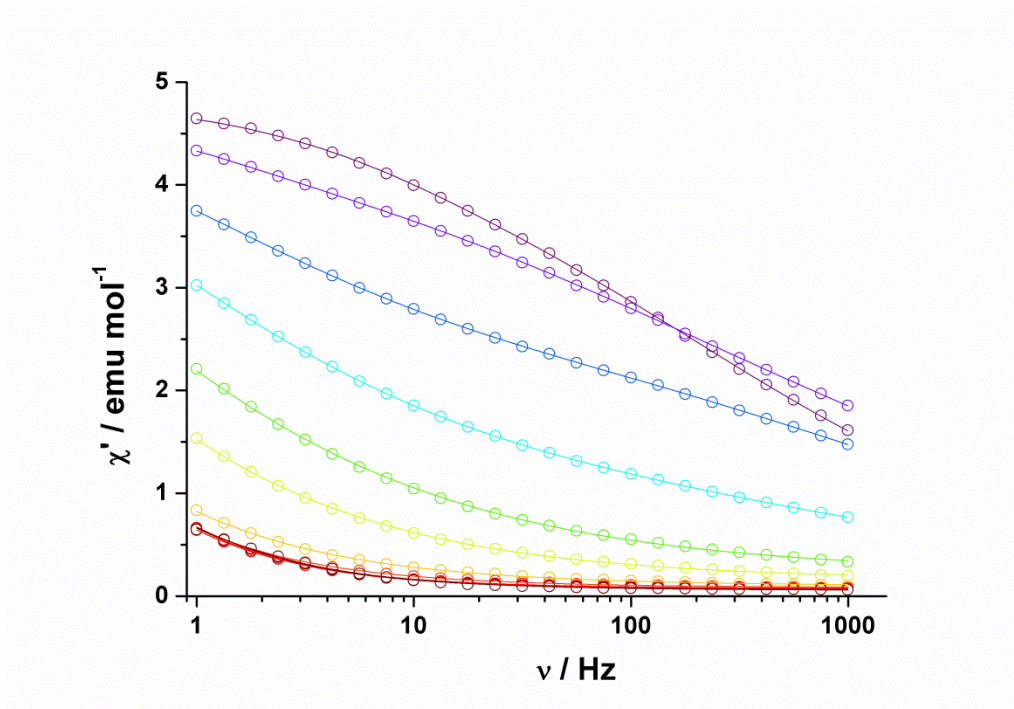




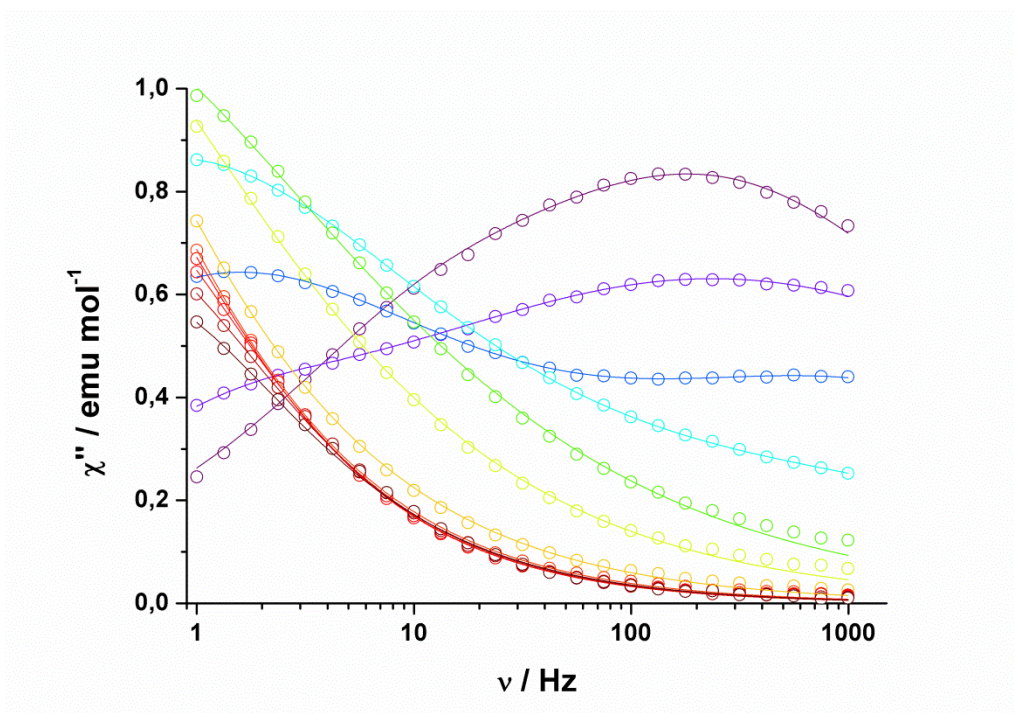
**Abb. 156:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,3 T von **K3Gd**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 3,4 K.



**Abb. 157:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,3 T von **K3Gd**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die gepunktete blaue Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman- und den Quantentunnelprozess berücksichtigt und die gestrichelte rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Orbach- und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

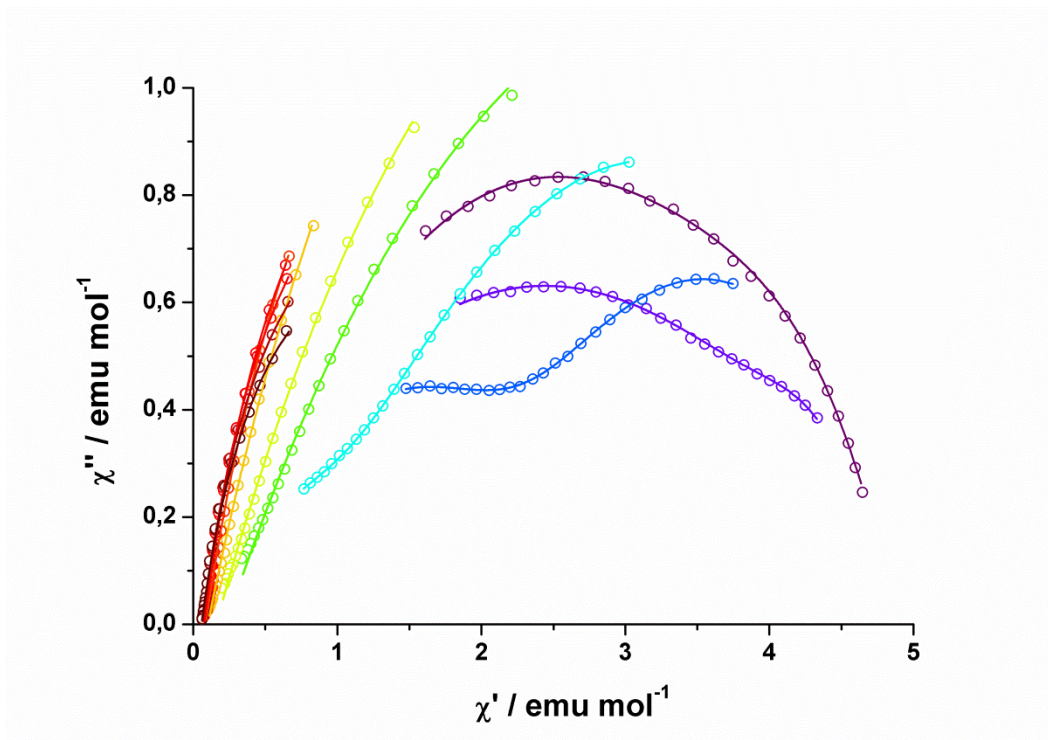


**Abb. 158:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

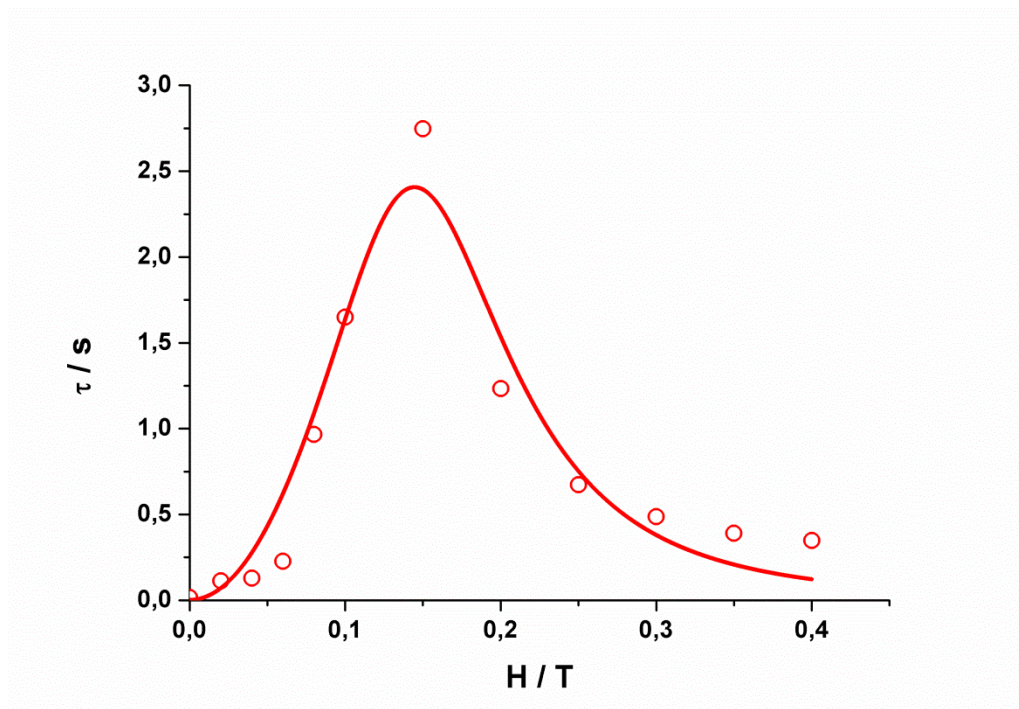


**Abb. 159:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

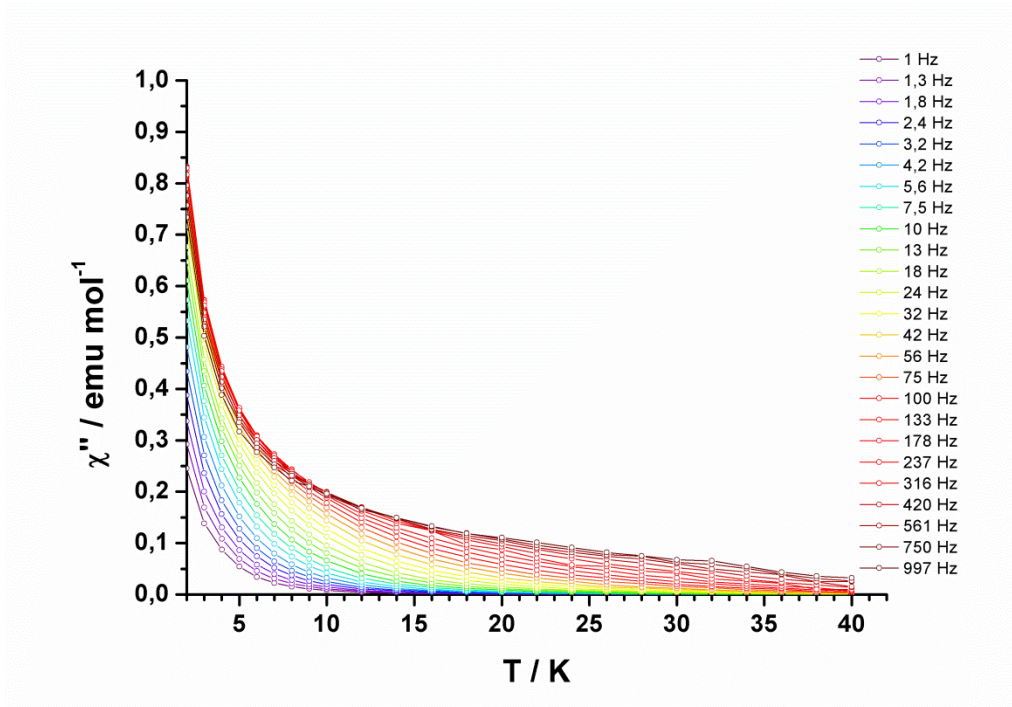




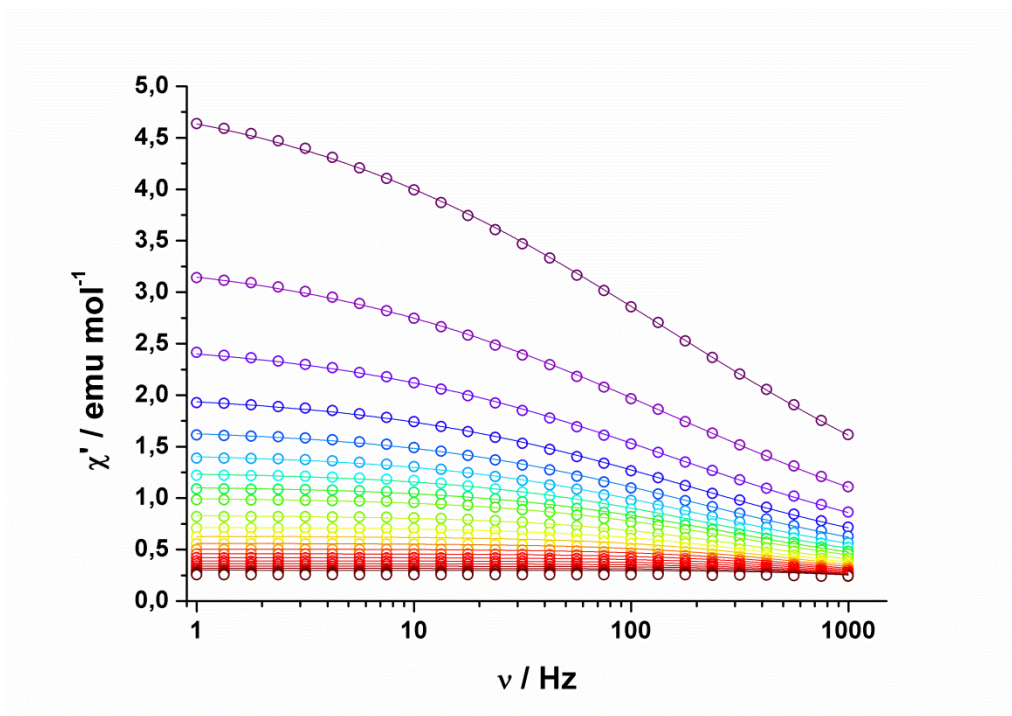
**Abb. 160:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



**Abb. 161:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Tb**; Die rote Linie repräsentiert den besten Fit durch ein Modell, das den direkten Prozess und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

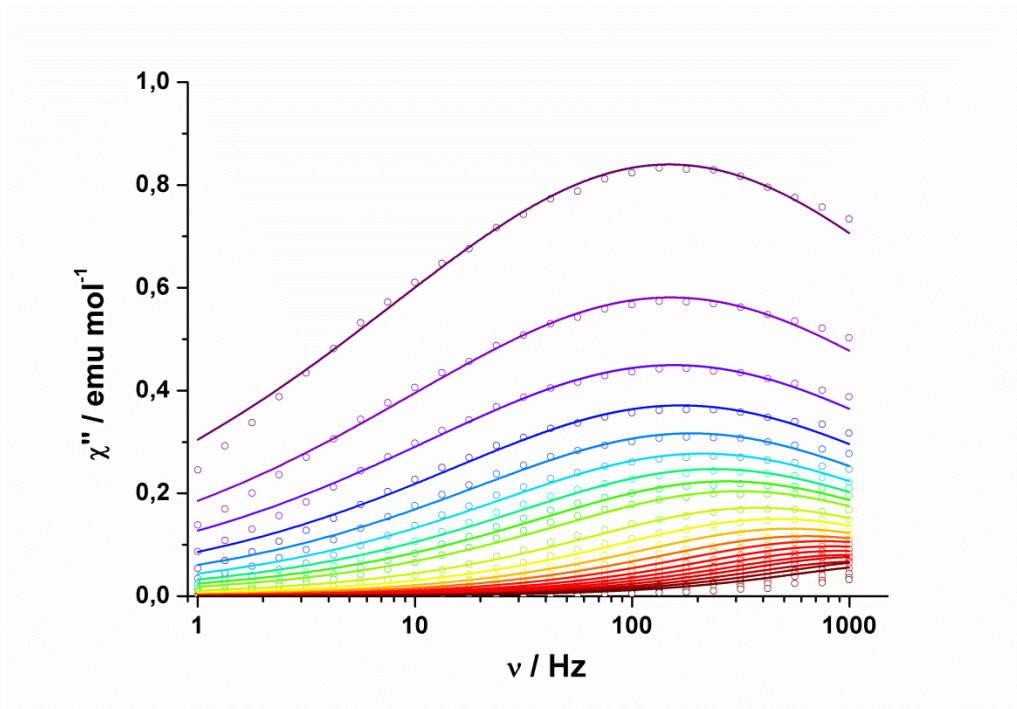


**Abb. 162:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Tb**; Die Linien dienen der optischen Führung.

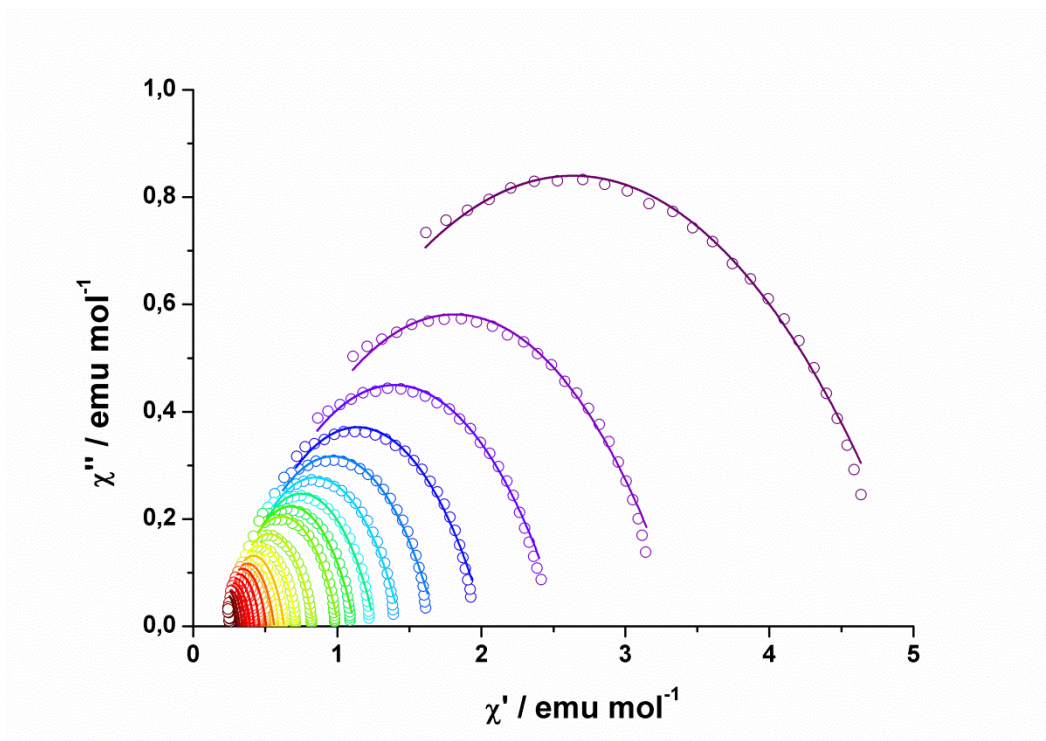


**Abb. 163:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 40 K.

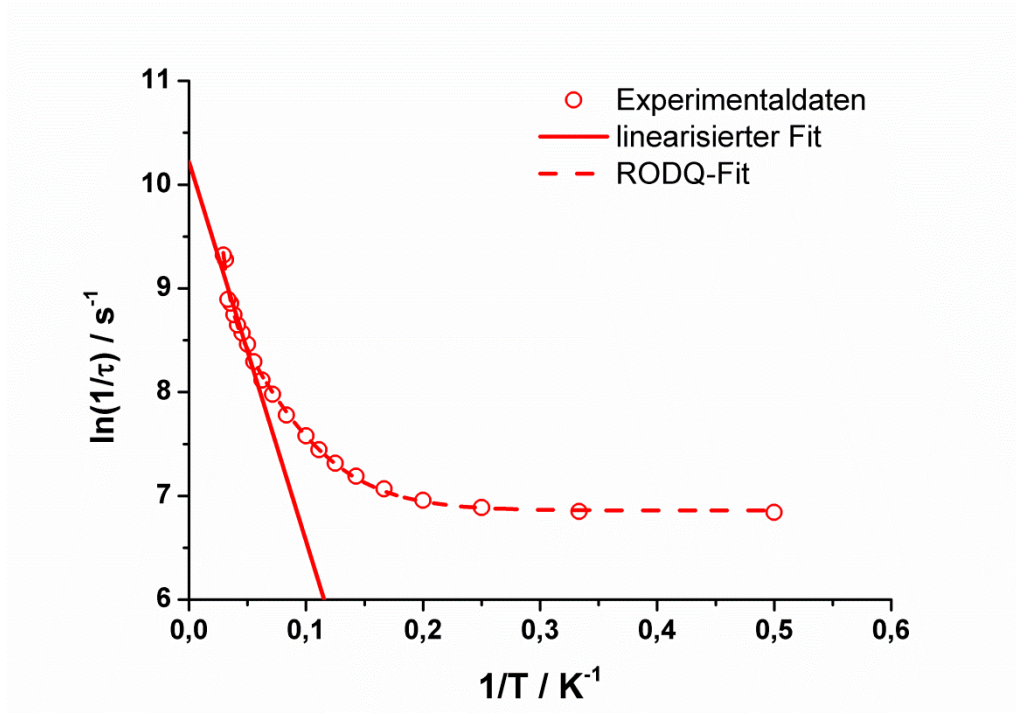




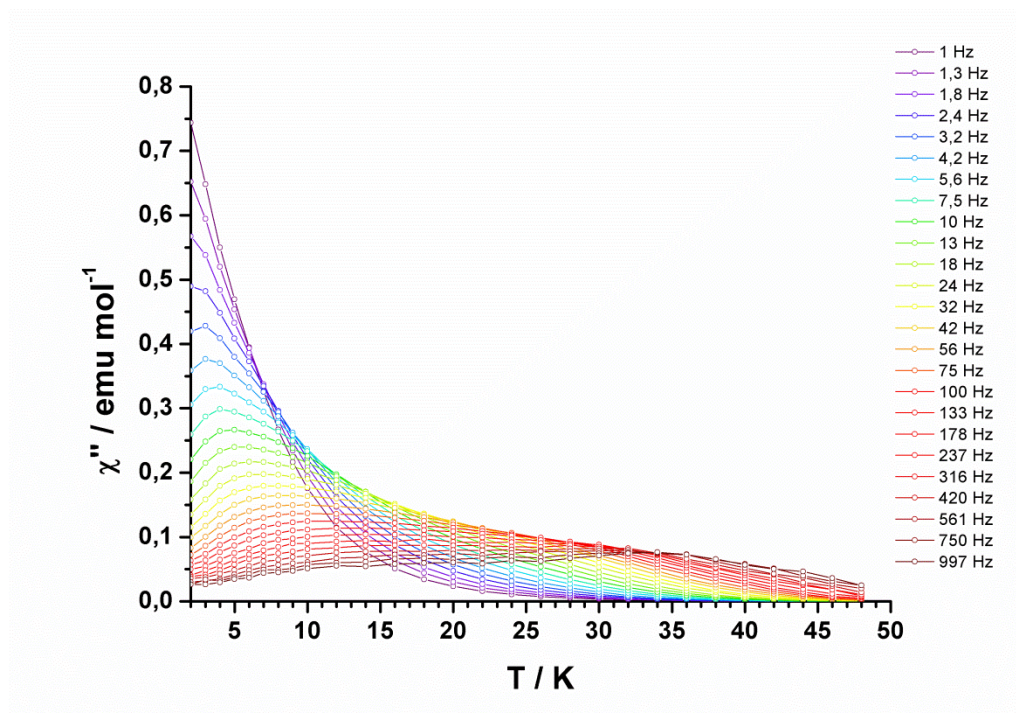
**Abb. 164:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 40 K.



**Abb. 165:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 40 K.

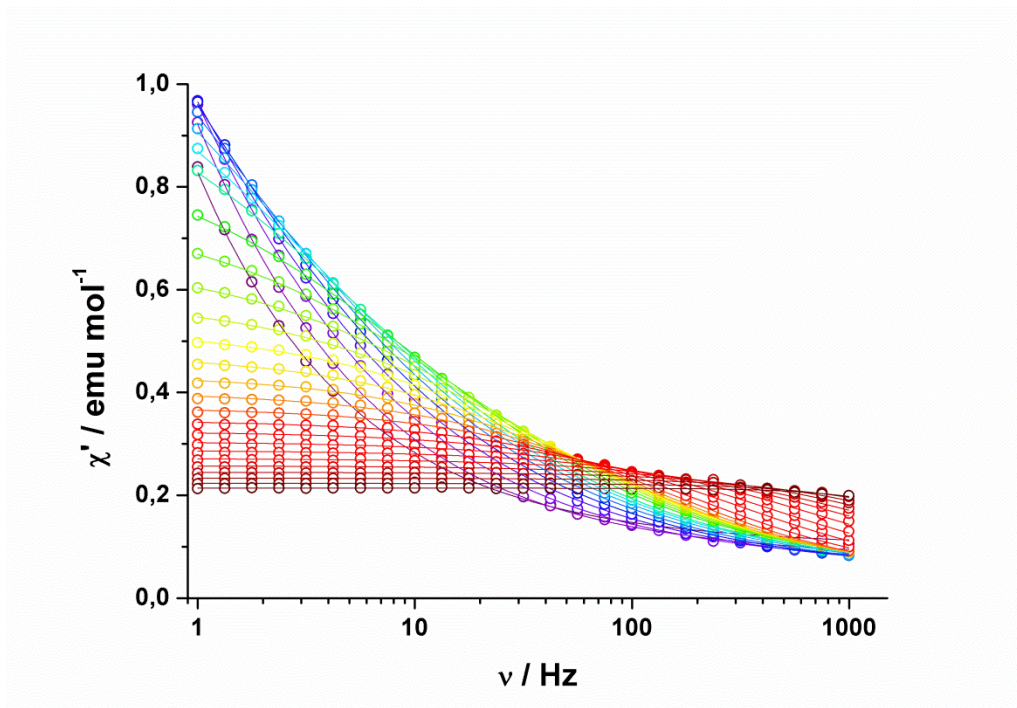


**Abb. 166:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Tb**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel und die gepunktete rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

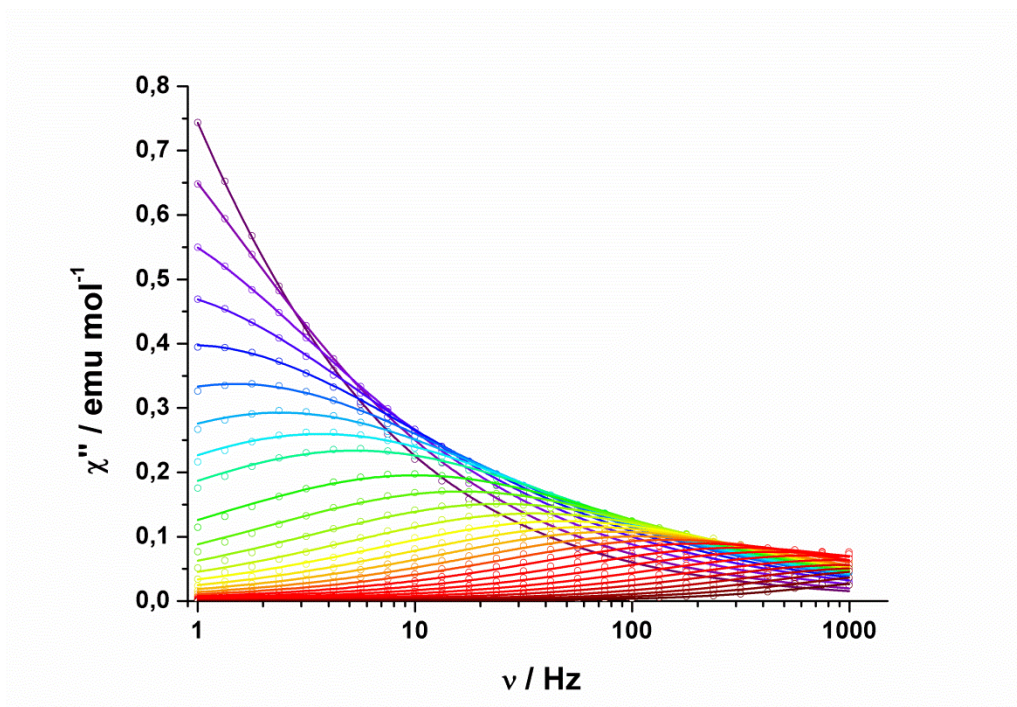


**Abb. 167:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichem statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K3Tb**; Die Linien dienen der optischen Führung.



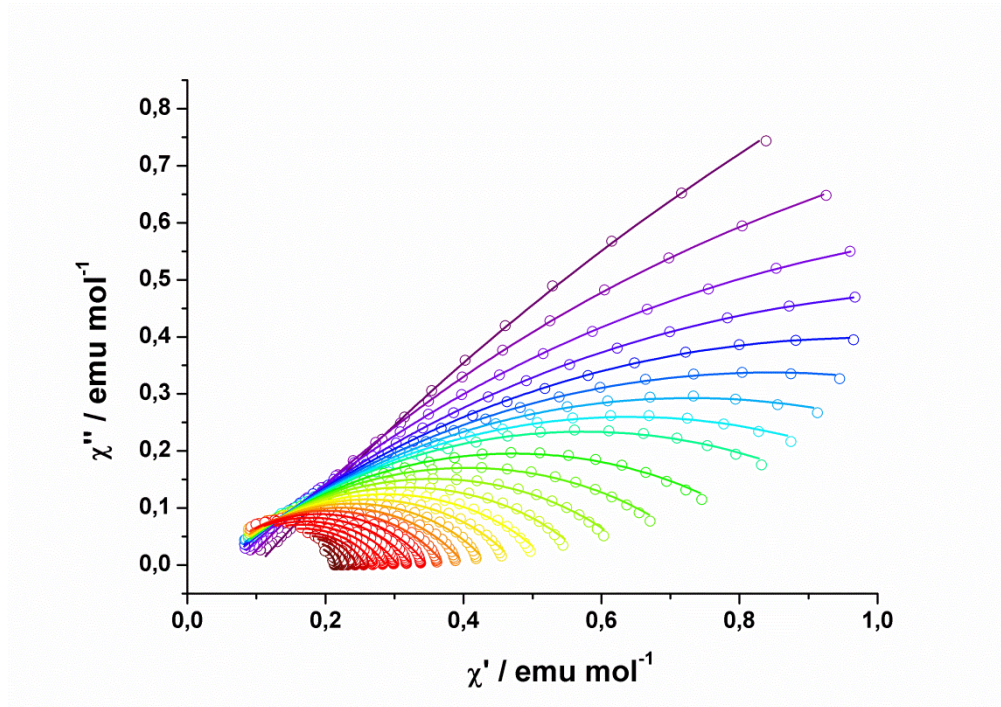


**Abb. 168:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K3Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 48 K.

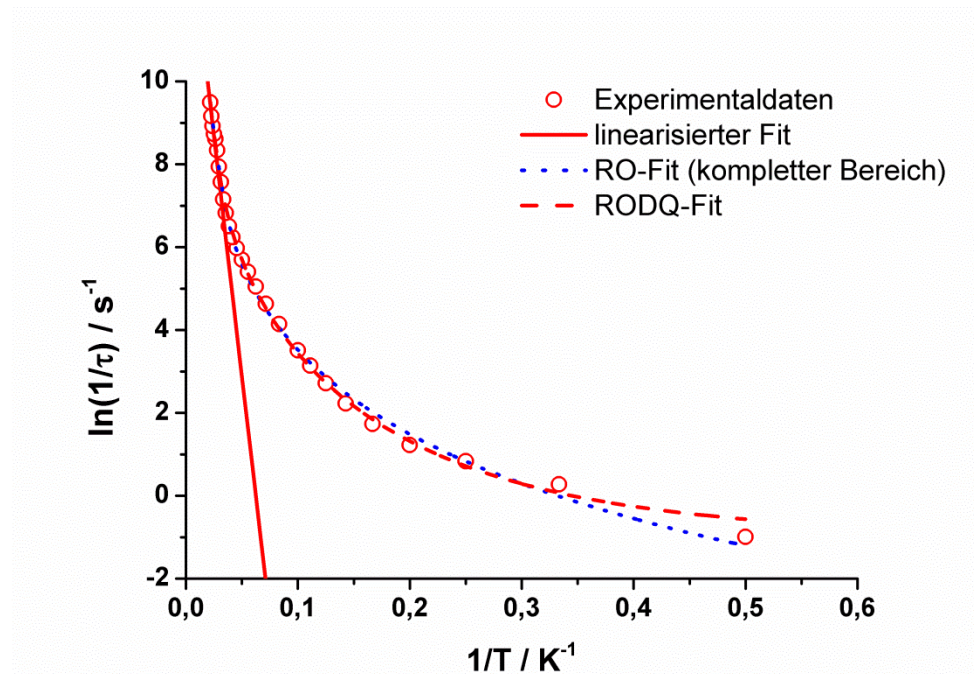


**Abb. 169:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K3Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 48 K.

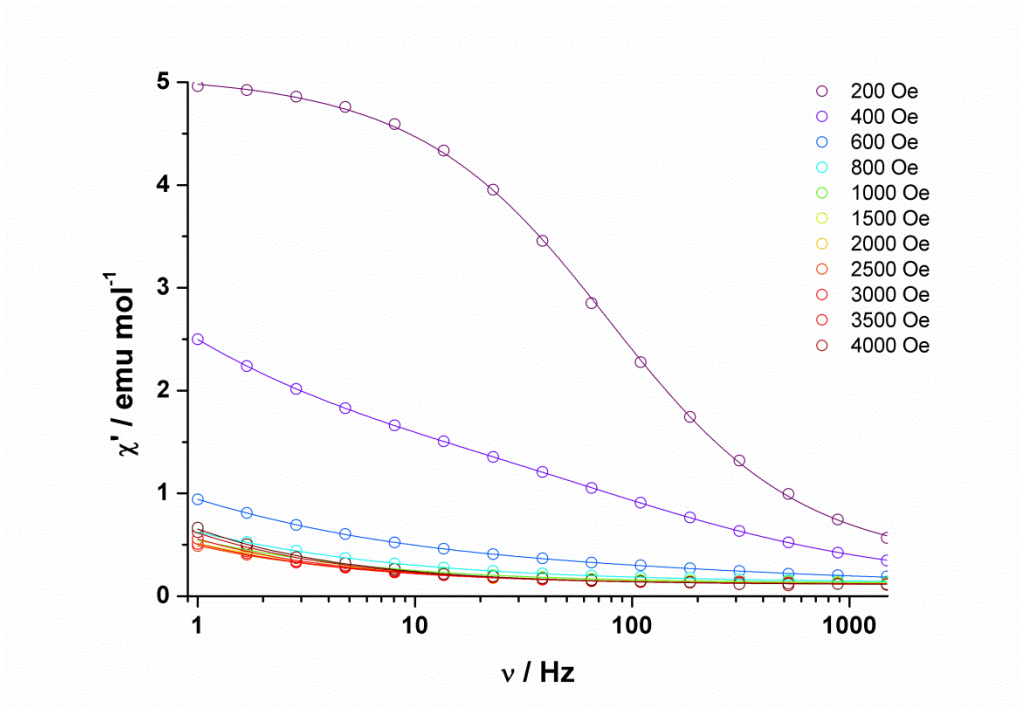




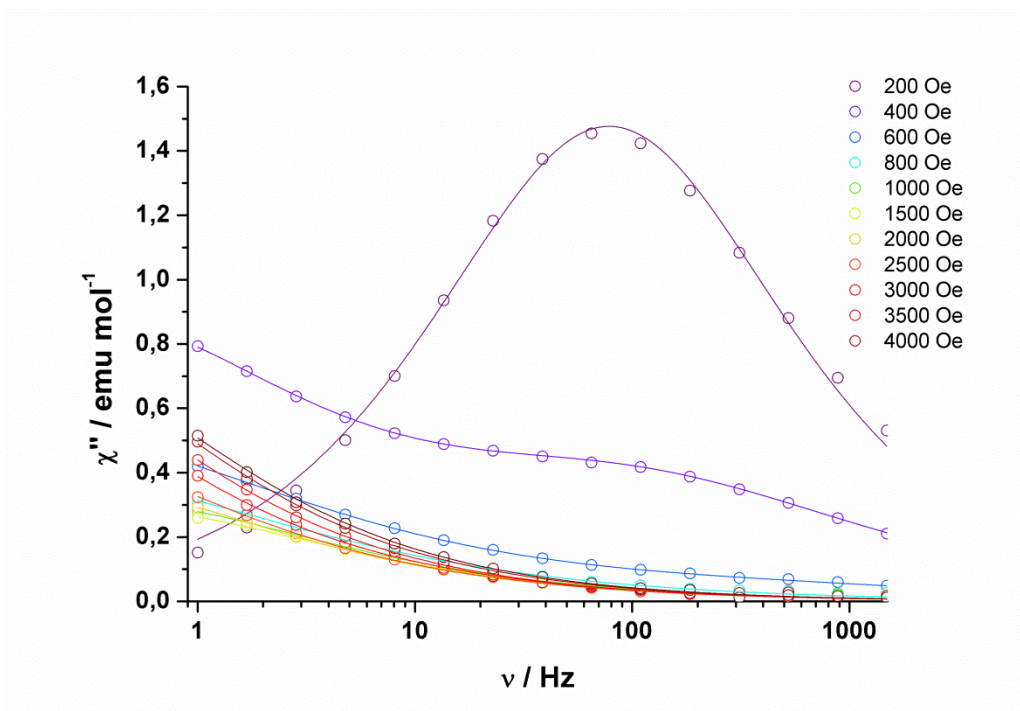
**Abb. 170:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K3Tb**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 48 K.



**Abb. 171:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,15 T von **K3Tb**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die blaue gestrichelte Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman- und den Orbachprozess berücksichtigt und die gestrichelte rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

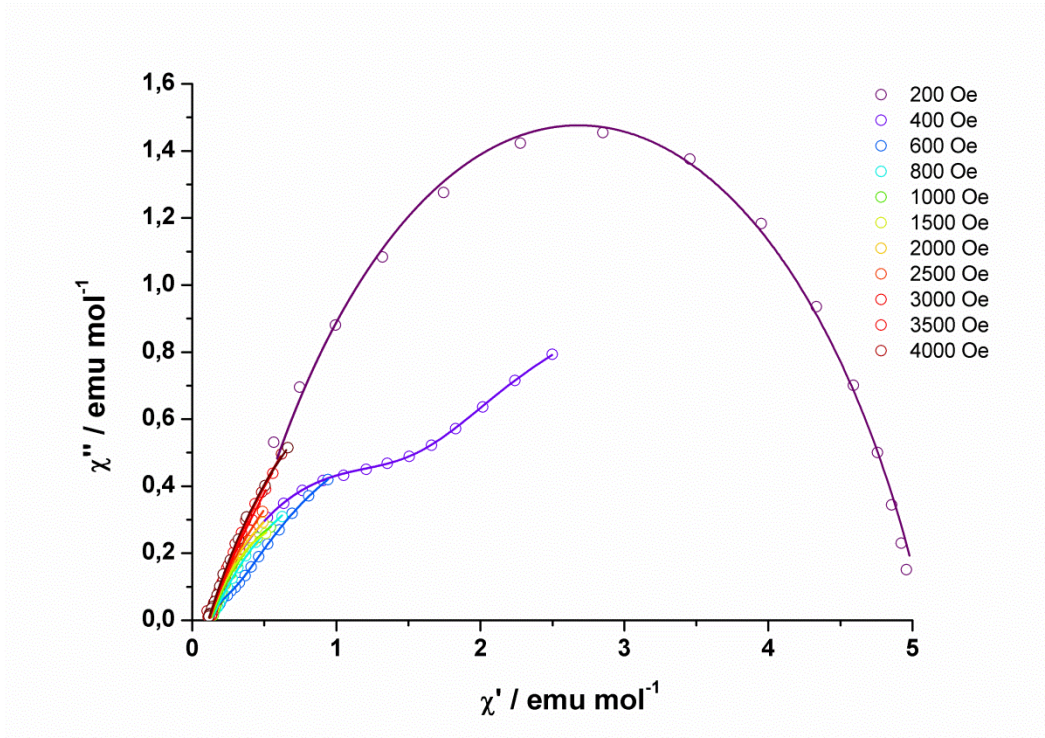


**Abb. 172:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

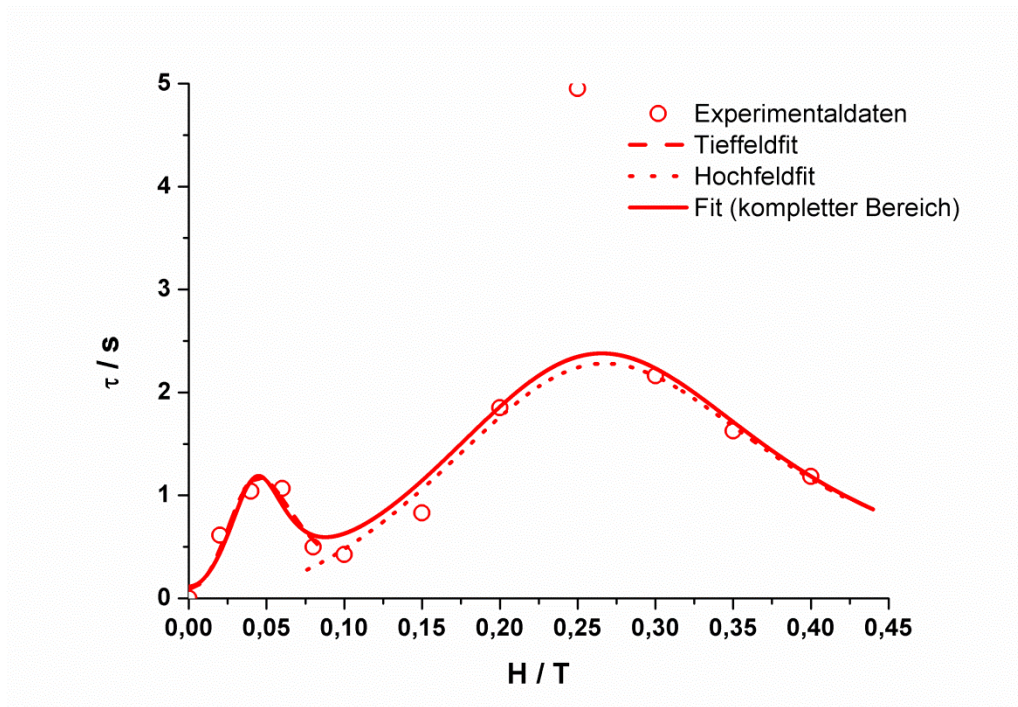


**Abb. 173:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.

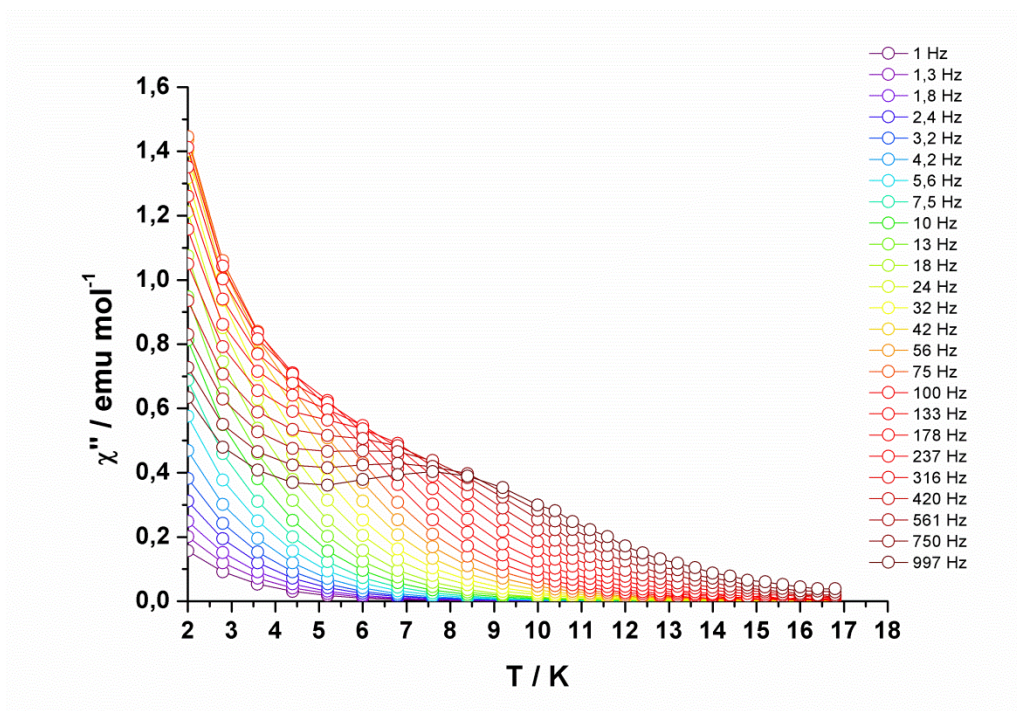




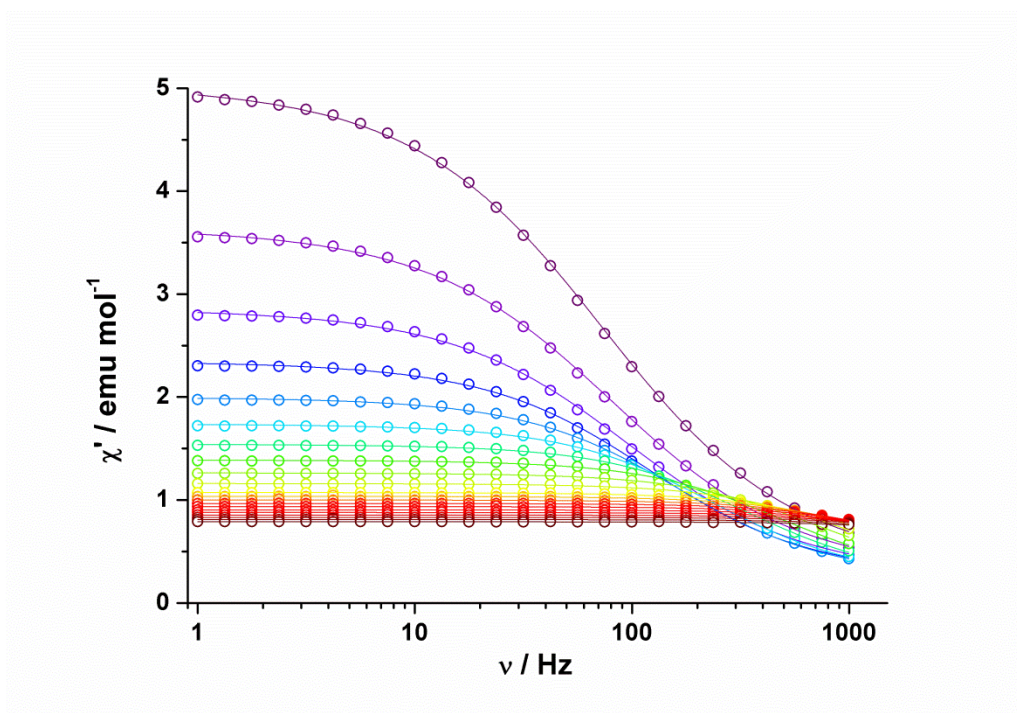
**Abb. 174:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel.



**Abb. 175:** Auftragung der Relaxationszeit gegen die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **K3Dy**; Die roten Linien repräsentieren die besten Fits durch ein Modell, das den direkten Prozess und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

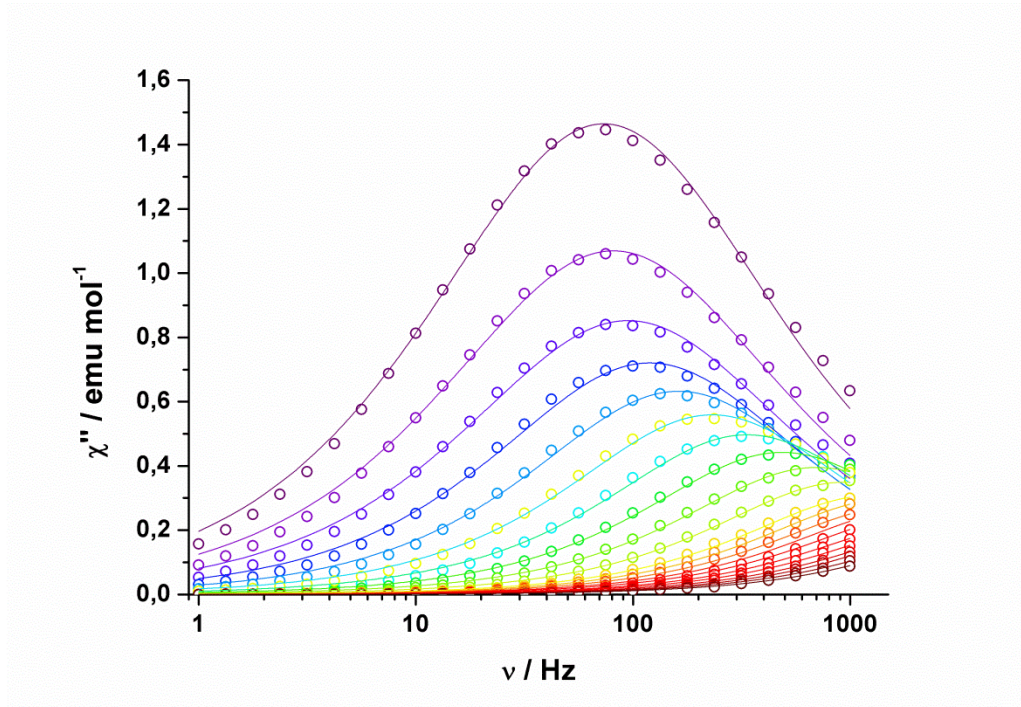


**Abb. 176:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Dy**; Die Linien dienen der optischen Führung.

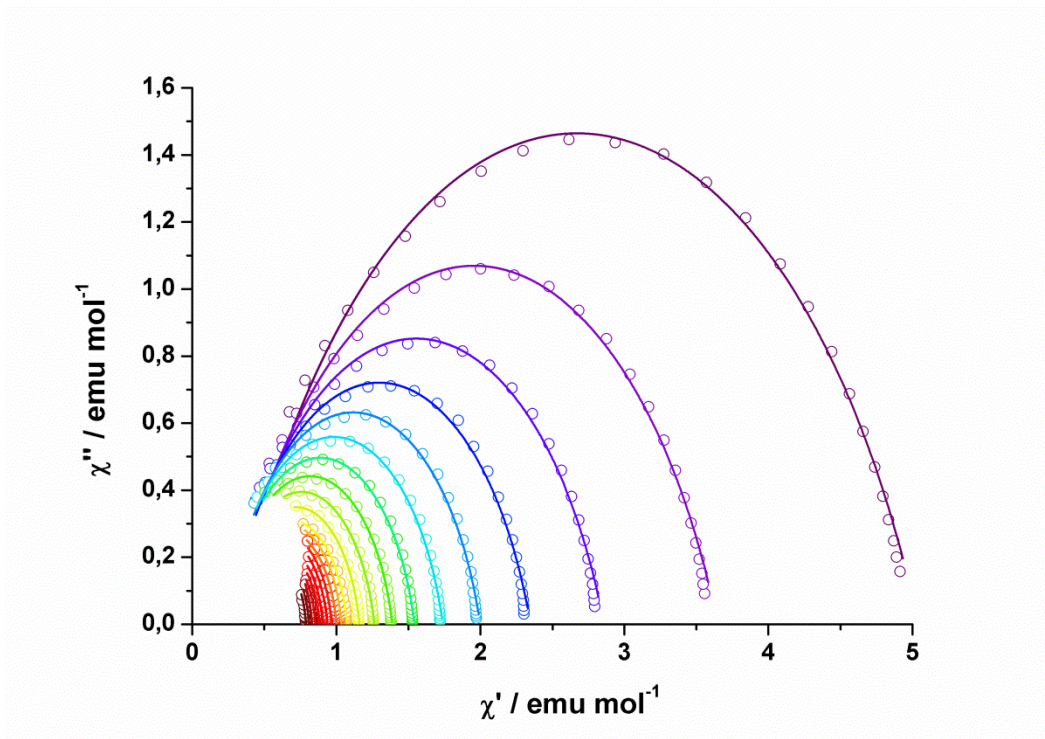


**Abb. 177:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 17 K.



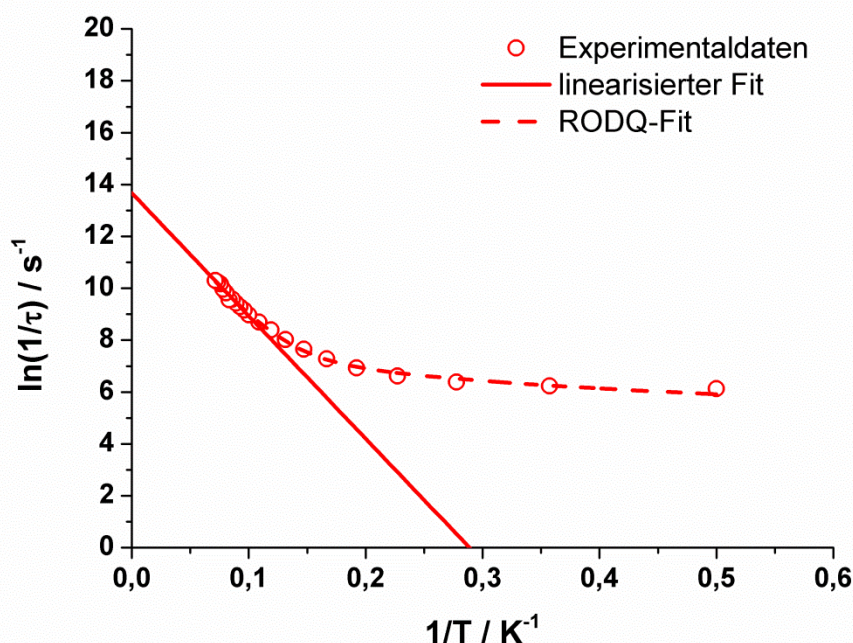


**Abb. 178:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 17 K.

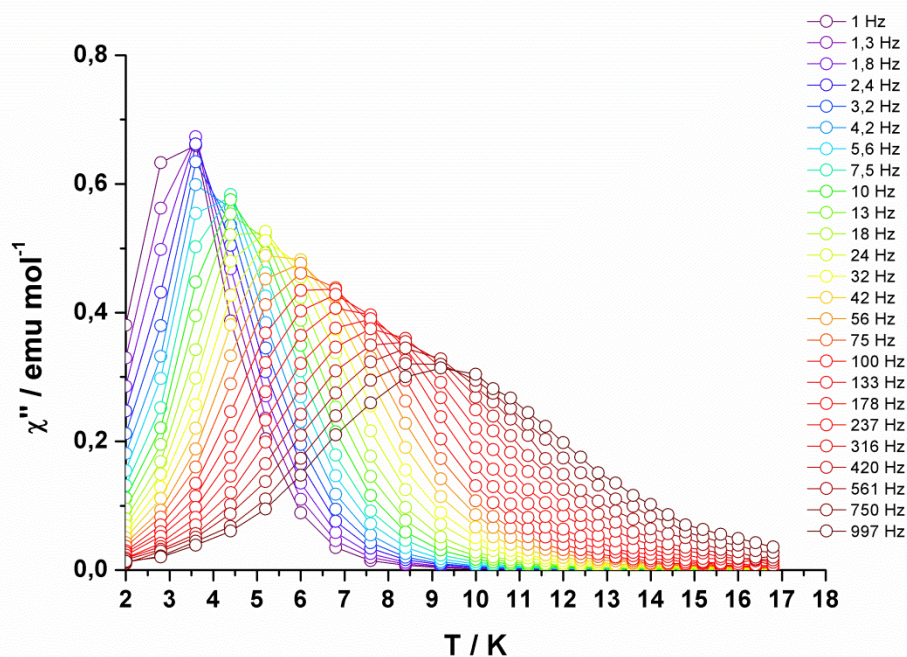


**Abb. 179:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 17 K.

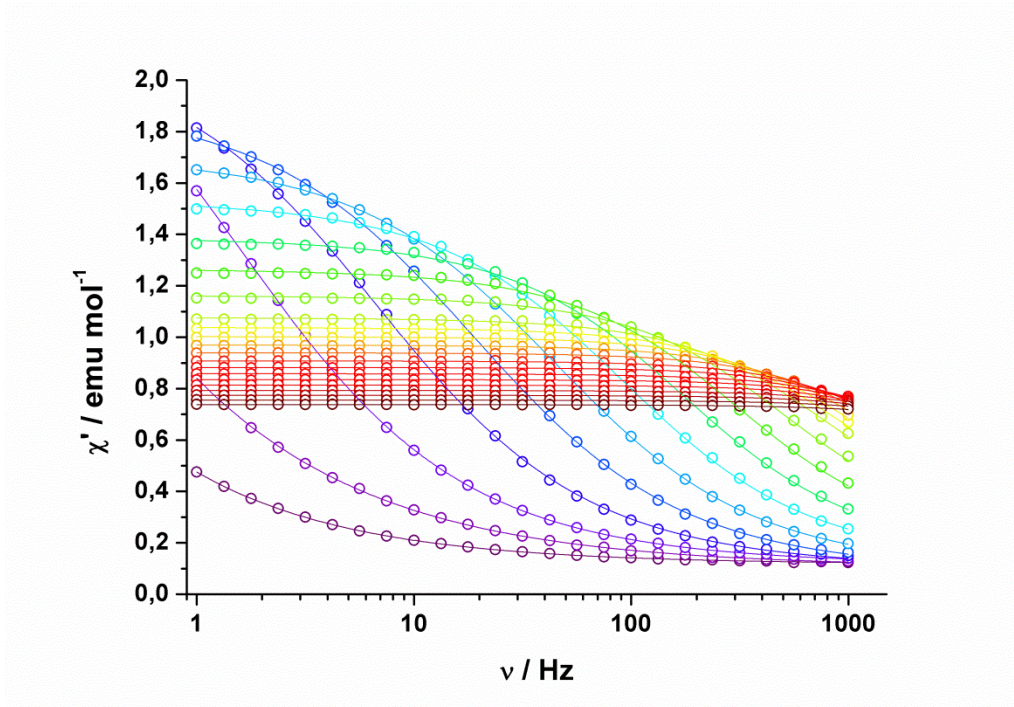




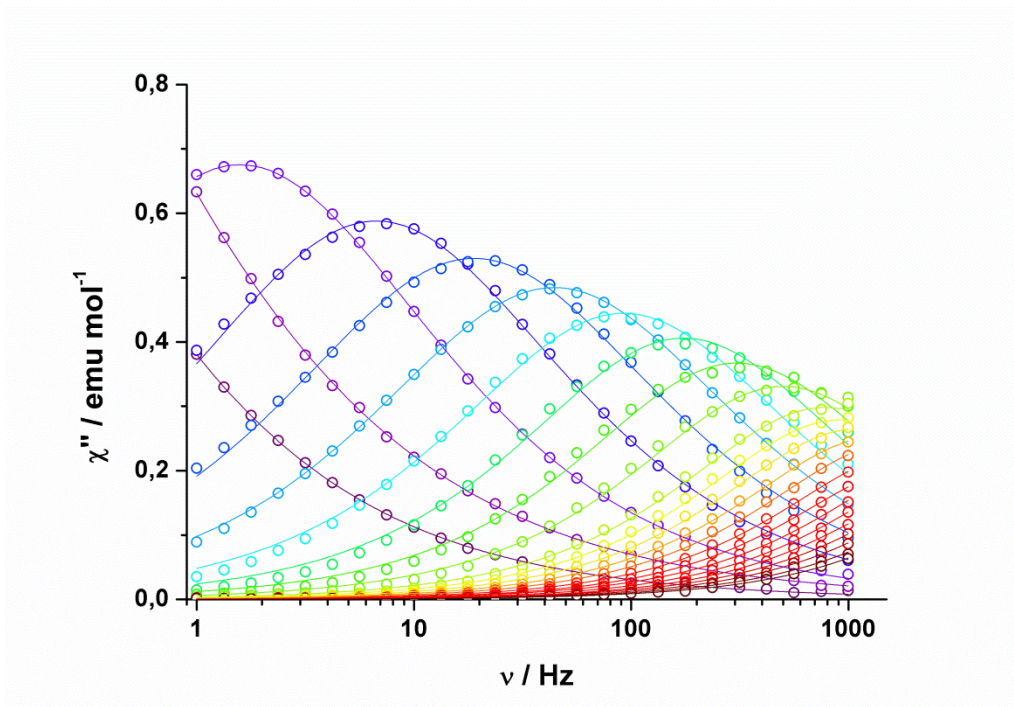
**Abb. 180:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung ohne zusätzliches statisches Magnetfeld von **K3Dy**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel und die gepunktete rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.



**Abb. 181:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichem statischen Magnetfeld von 0,25 T von **K3Dy**; Die Linien dienen der optischen Führung.

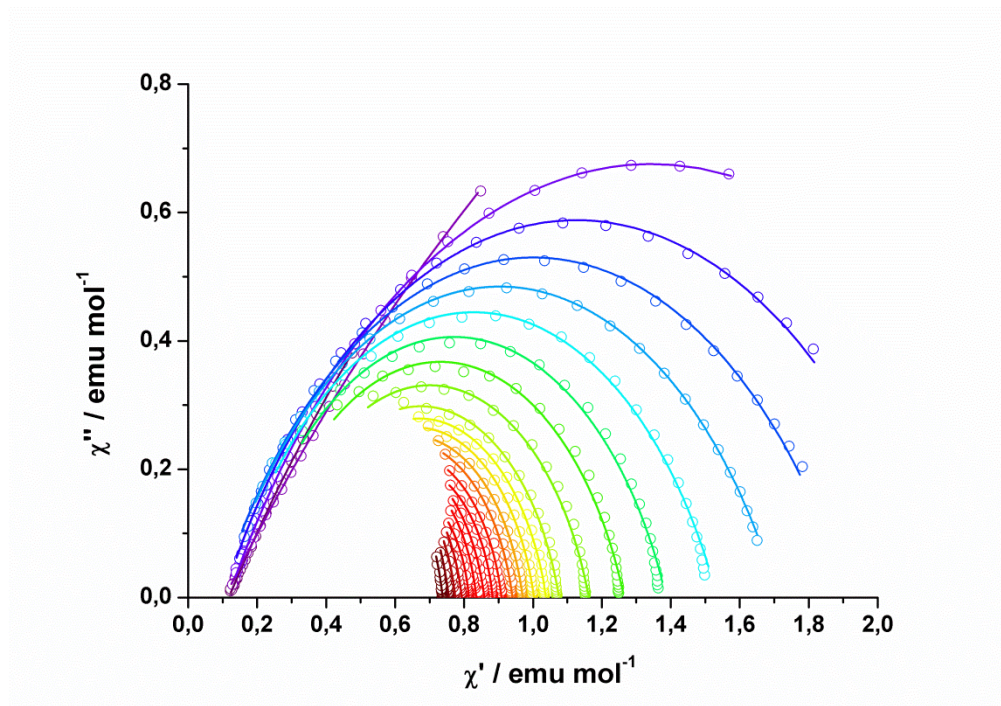


**Abb. 182:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,25 T von **K3Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 15,2 K.

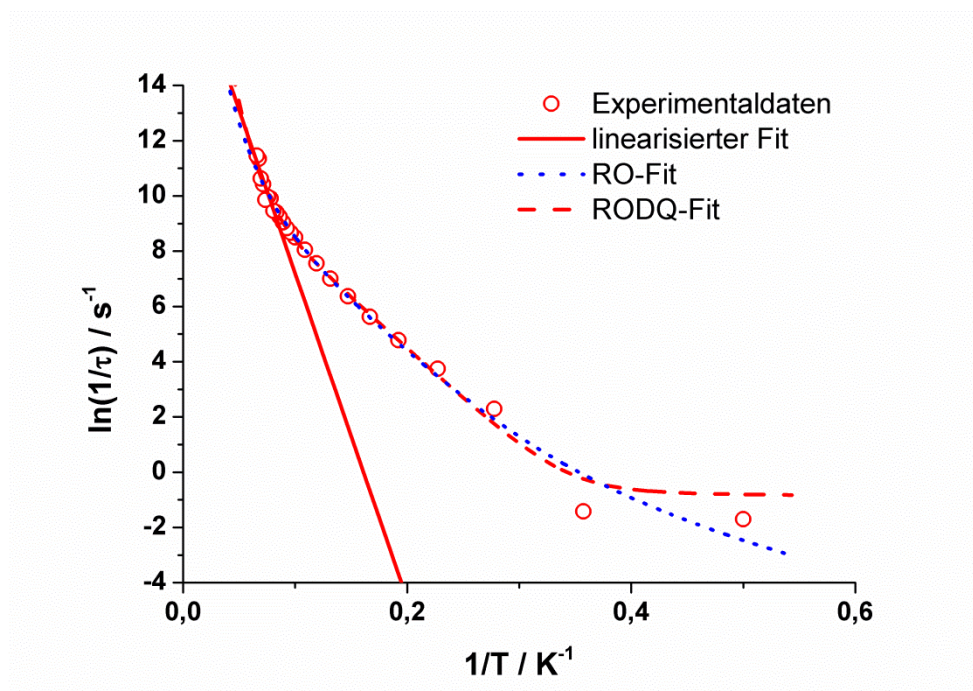


**Abb. 183:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,25 T von **K3Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 15,2 K.



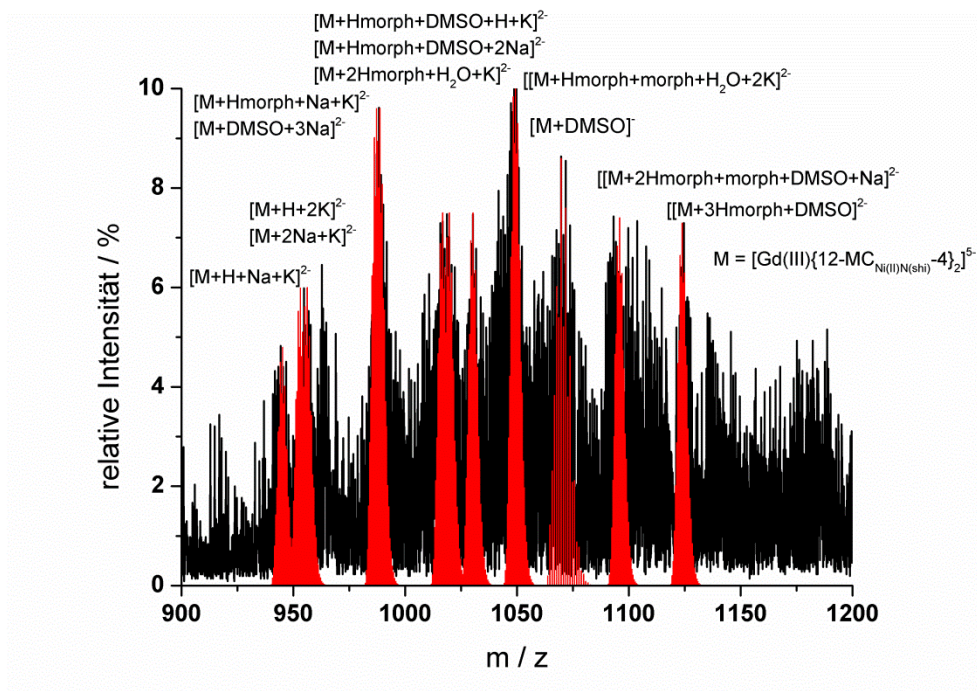


**Abb. 184:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,25 T von **K3Dy**; Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye Formel; Farbcode: violett – 2 K, rot – 15,2 K.

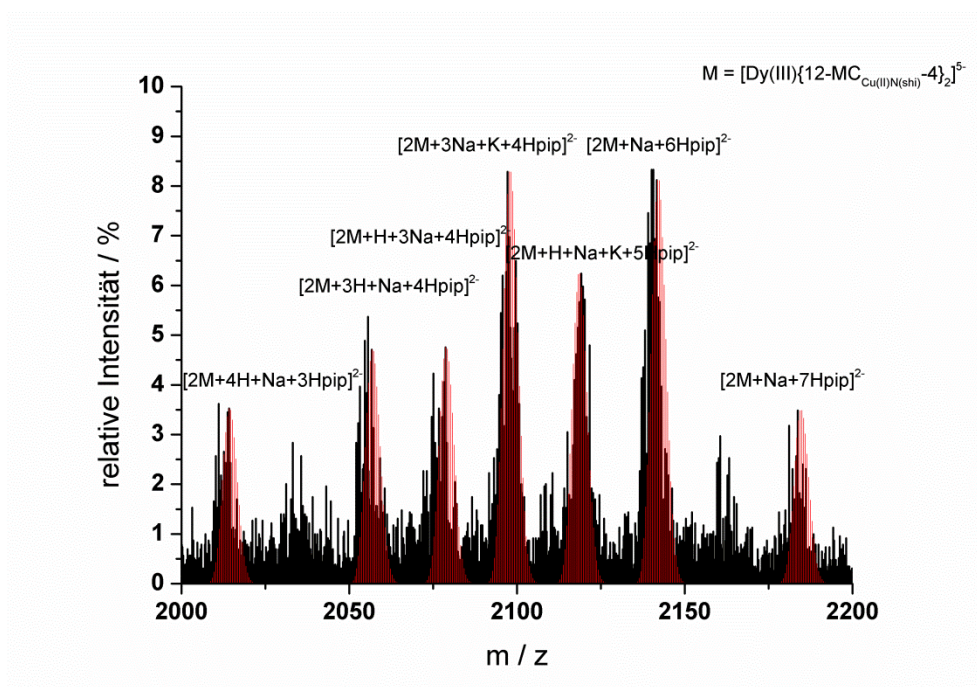


**Abb. 185:** Arrhenius Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 0,25 T von **K3Dy**; Die durchgezogene rote Linie repräsentiert einen Hochtemperaturfit durch die Arrhenius-Formel, die blaue gestrichelte Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman- und den Orbachprozess berücksichtigt und die gestrichelte rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, das den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

## 7.3 ESI-MS-Spektren

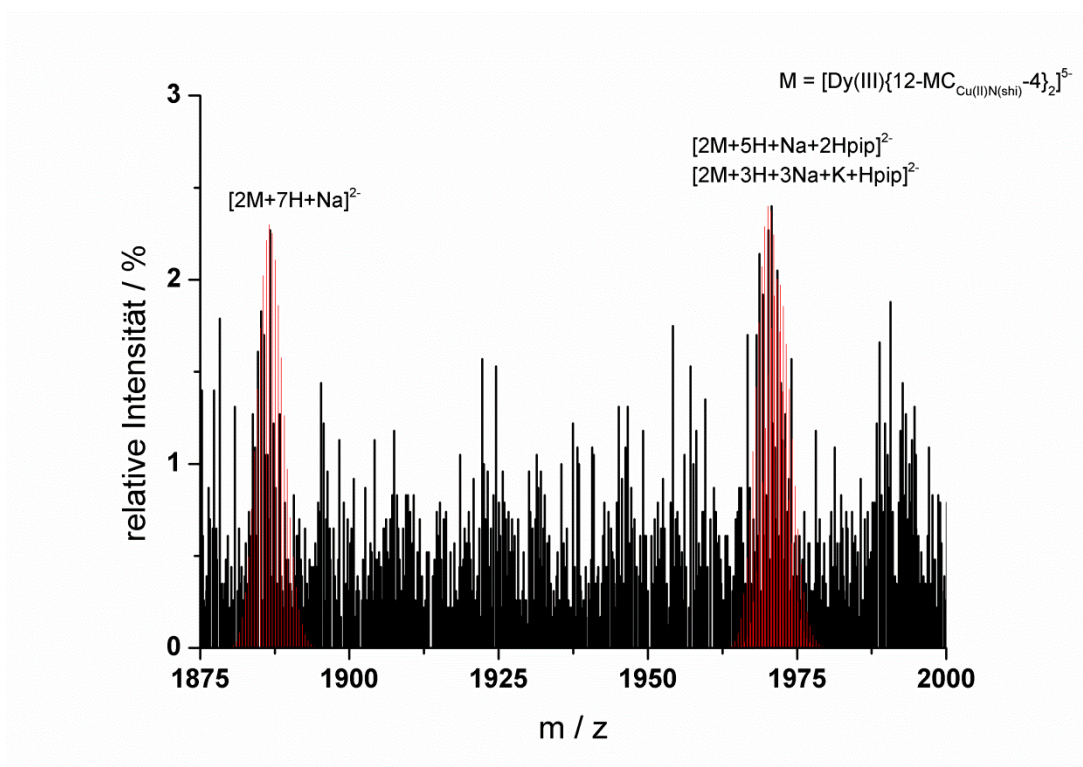


**Abb. 186:** Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum (ES-) von **K2Gd**; Die roten Balken repräsentieren die Simulation der Isotopenverteilung der abgebildeten Ionen mit  $M = [\text{Gd(III)}\{12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(shi)-4}}\}_2]^{5-}$ .

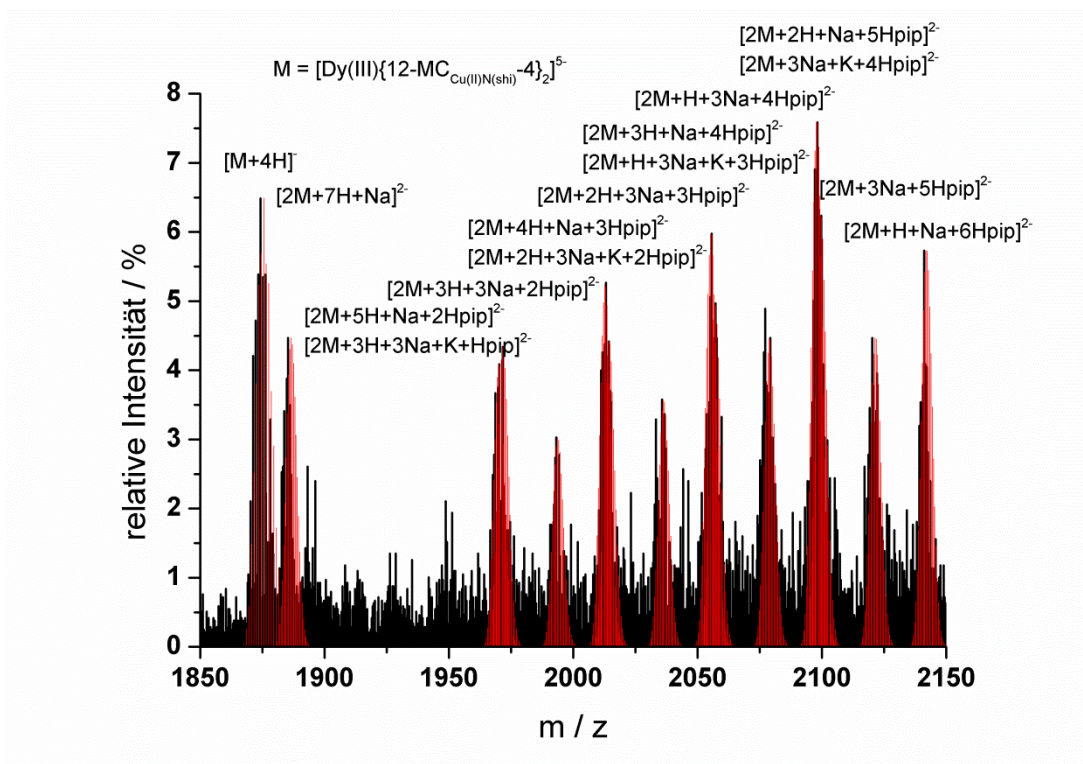


**Abb. 187:** Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum (ES-) von **K4**; Die roten Balken repräsentieren die Simulation der Isotopenverteilung der abgebildeten Ionen mit  $M = [\text{Dy(III)}\{12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N(shi)-4}}\}_2]^{5-}$ .





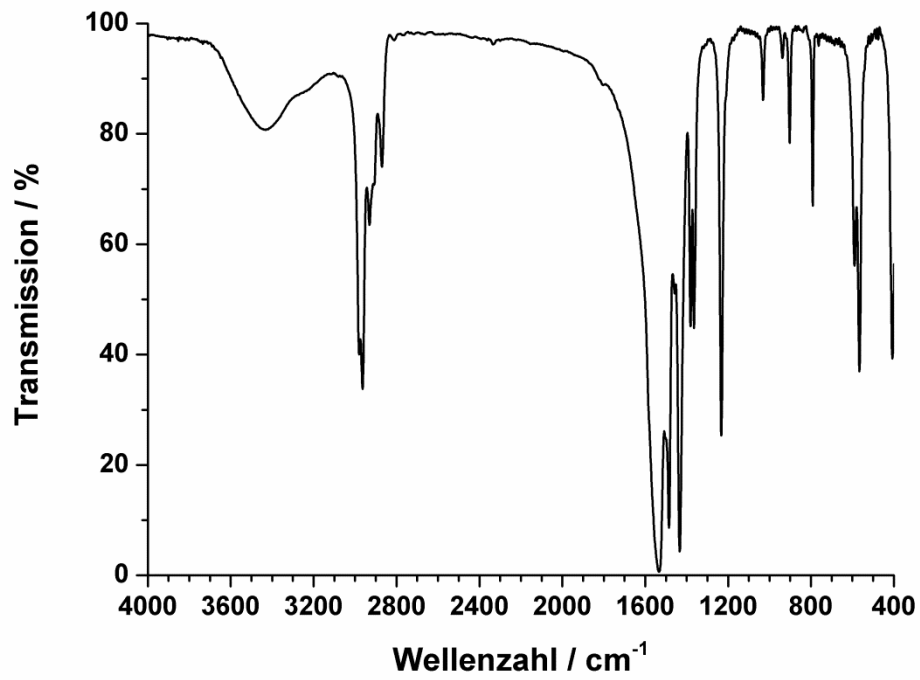
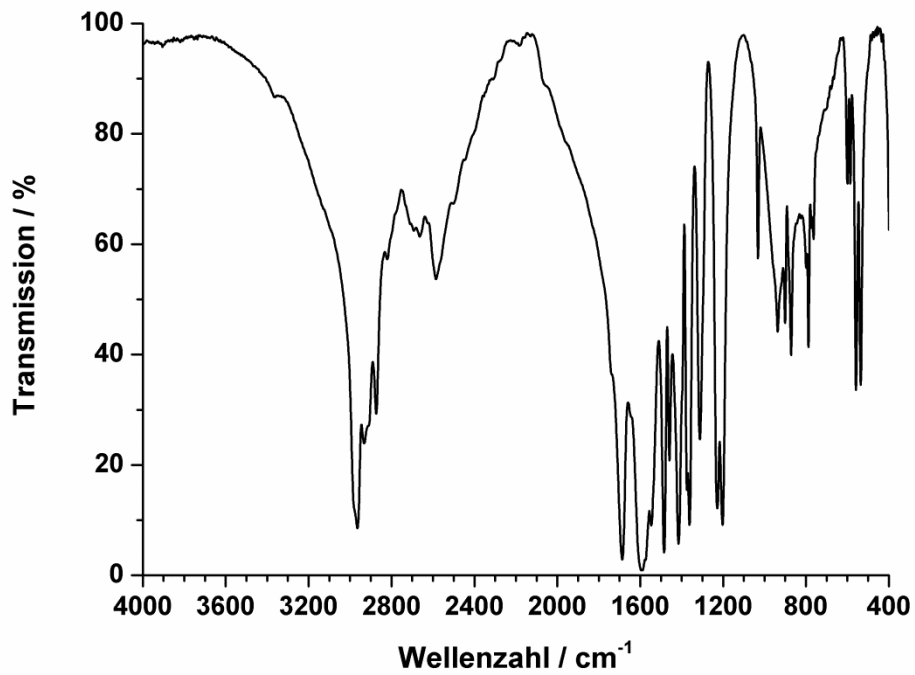
**Abb. 188:** Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum (ES-) von **K4**; Die roten Balken repräsentieren die Simulation der Isotopenverteilung der abgebildeten Ionen mit  $M = [Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]_2]^{5-}$ .



**Abb. 189:** Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum (ES-) von **K5**; Die roten Balken repräsentieren die Simulation der Isotopenverteilung der abgebildeten Ionen mit  $M = [Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]_2]^{5-}$ .



## 7.4 FT-IR-Spektren

Abb. 190: FT-IR-Spektrum von **Ypiv**Abb. 191: FT-IR-Spektrum von **Prpiv**

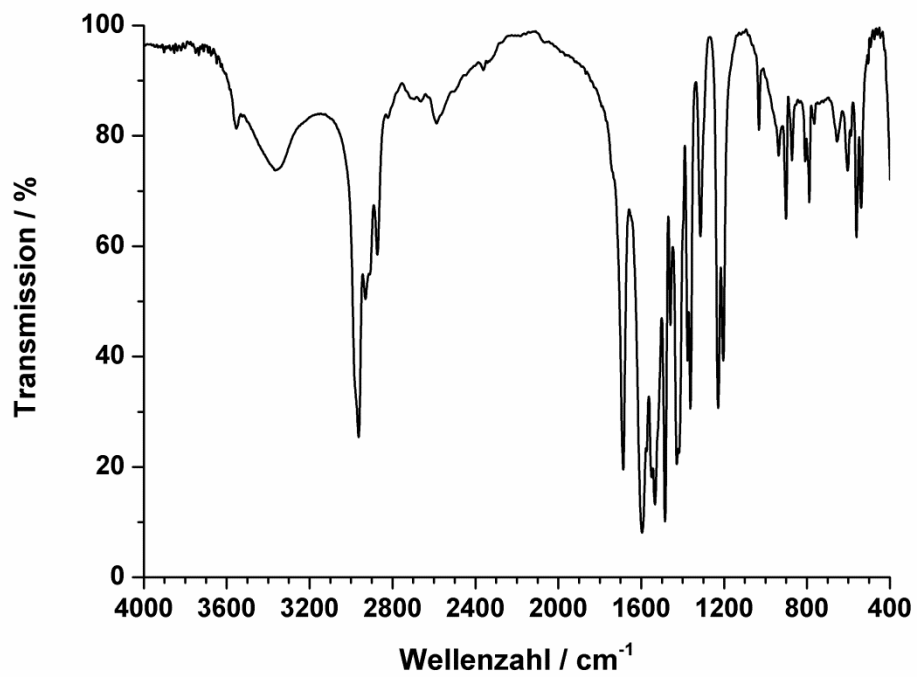


Abb. 192: FT-IR-Spektrum von Smpiv

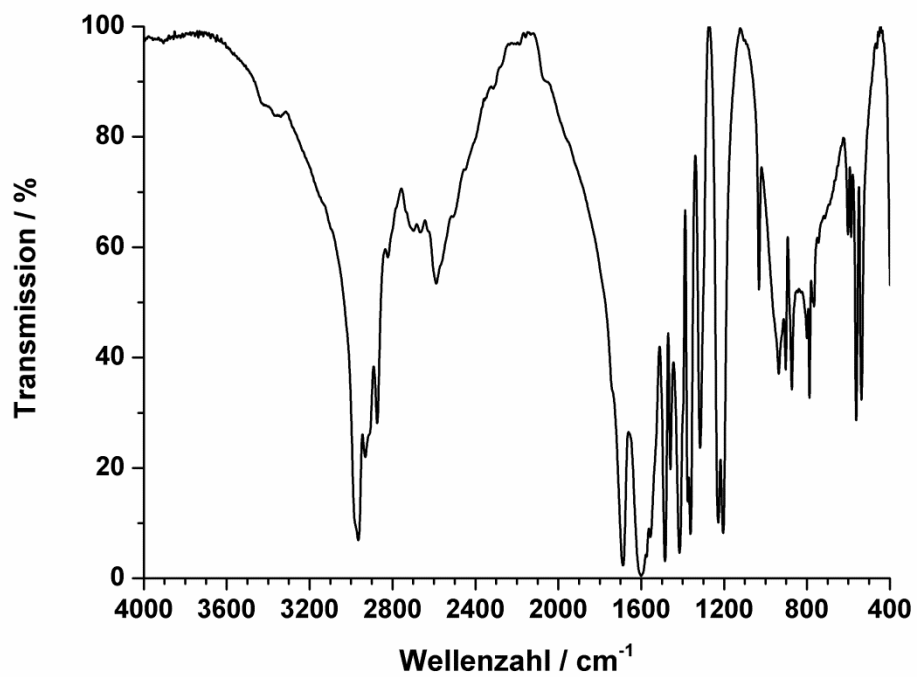


Abb. 193: FT-IR-Spektrum von Gdpiv

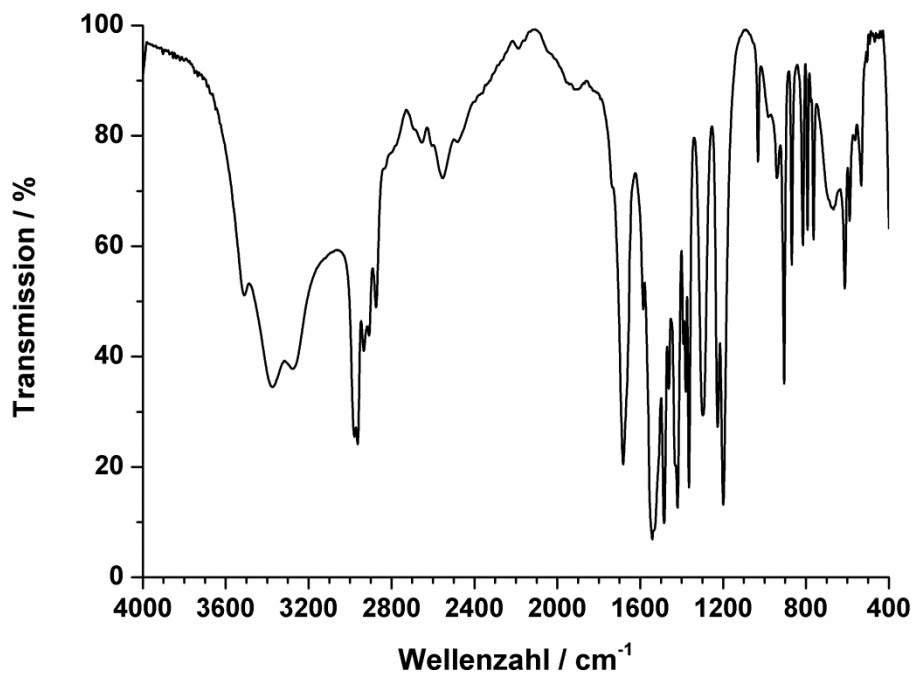


Abb. 194: FT-IR-Spektrum von Tbpiv

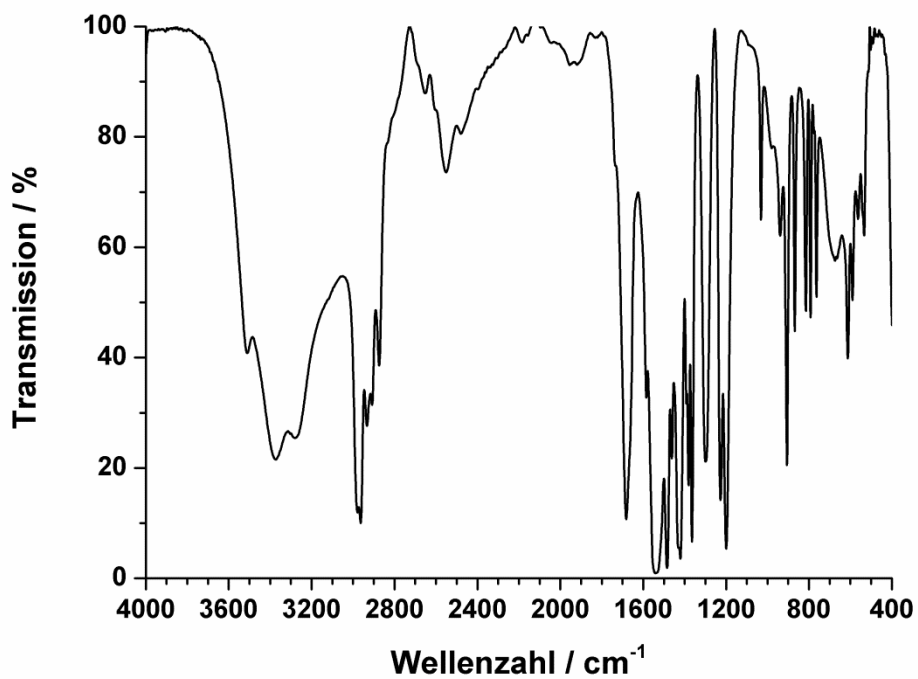


Abb. 195: FT-IR-Spektrum von Dypiv

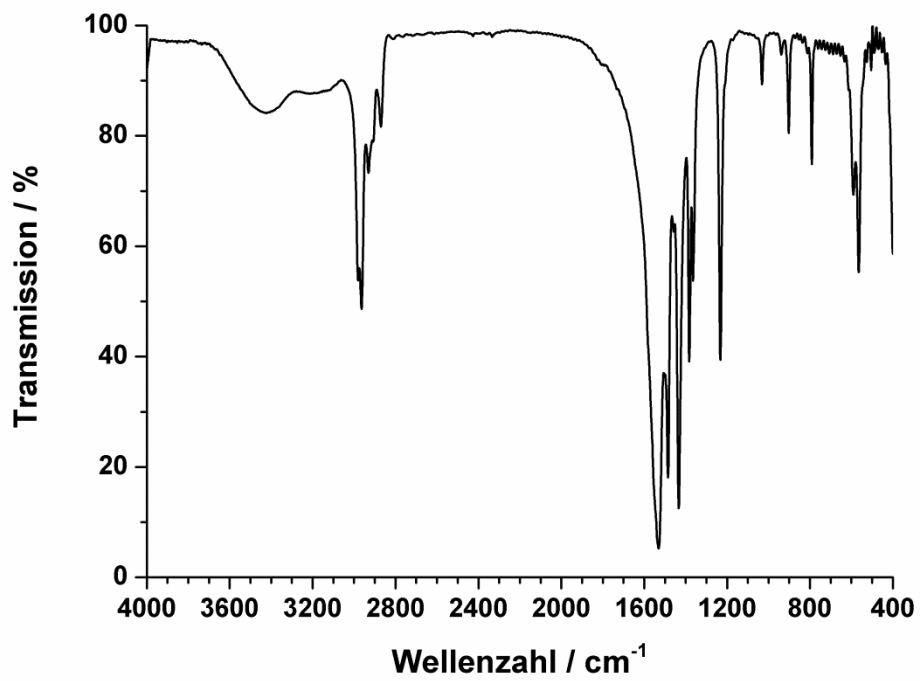


Abb. 196: FT-IR-Spektrum von Erpiv

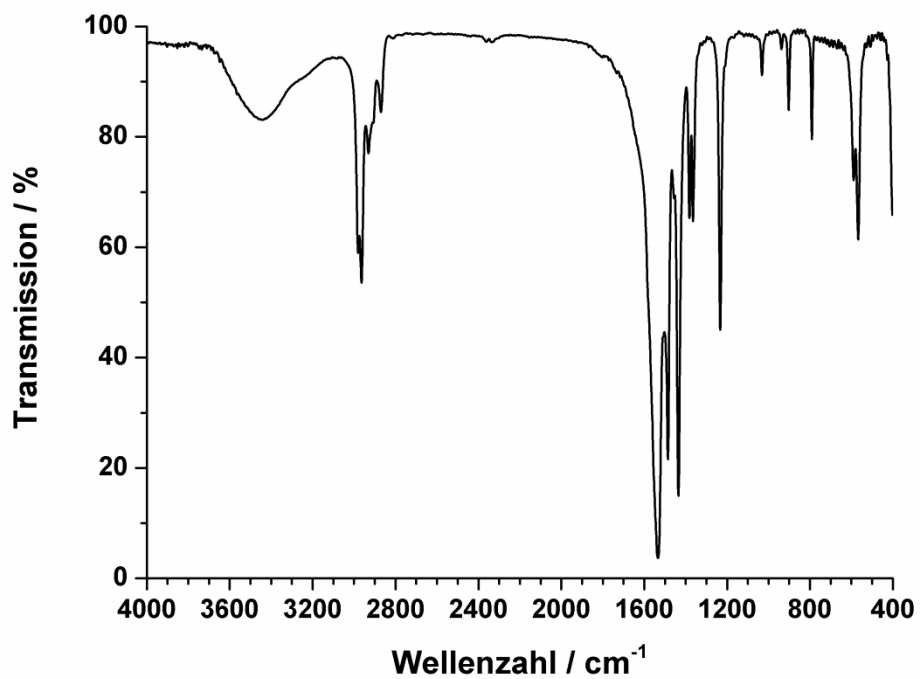
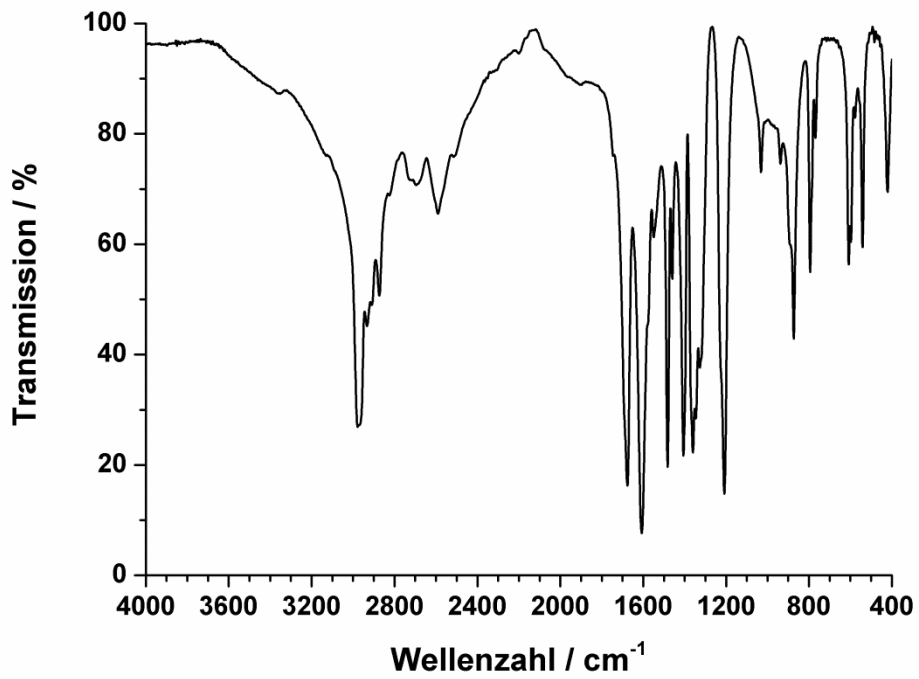
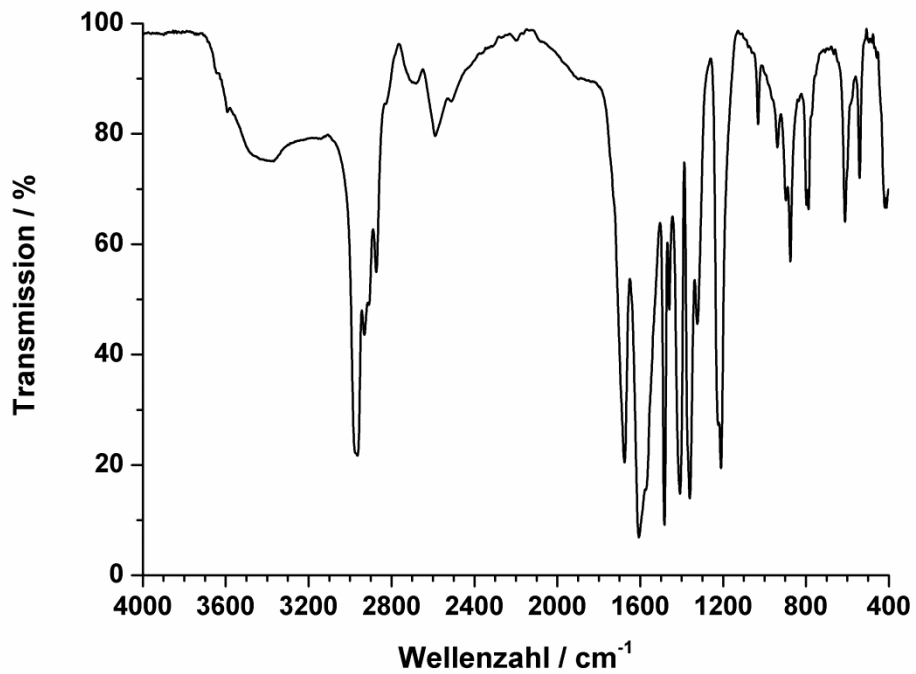


Abb. 197: FT-IR-Spektrum von Ybpiv

Abb. 198: FT-IR-Spektrum von Co<sub>2</sub>pivAbb. 199: FT-IR-Spektrum von Ni<sub>2</sub>piv



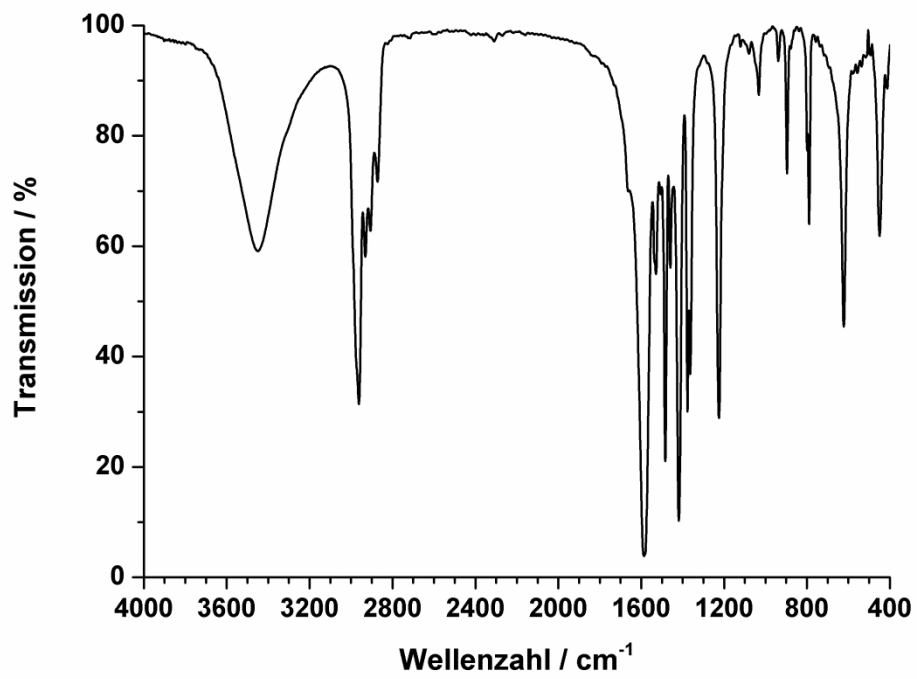


Abb. 200: FT-IR-Spektrum von Cupiv

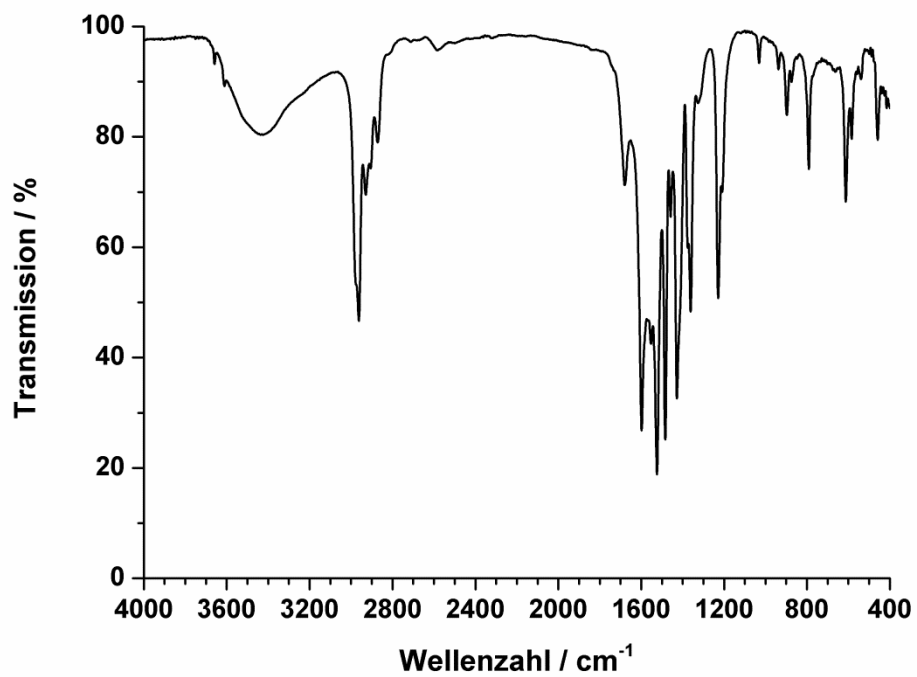


Abb. 201: FT-IR-Spektrum von Copiv

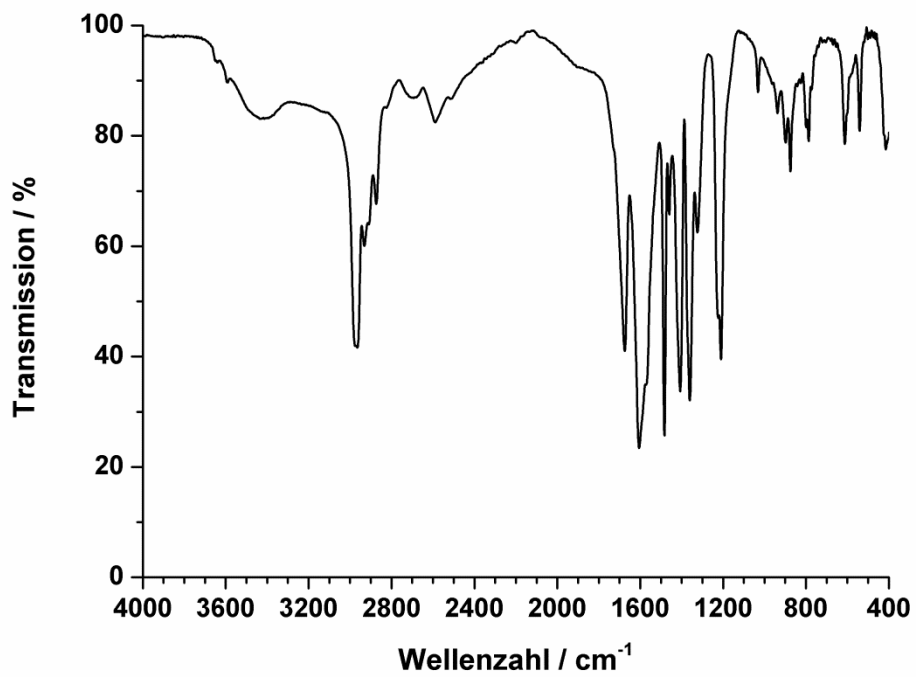


Abb. 202: FT-IR-Spektrum von Nipiv

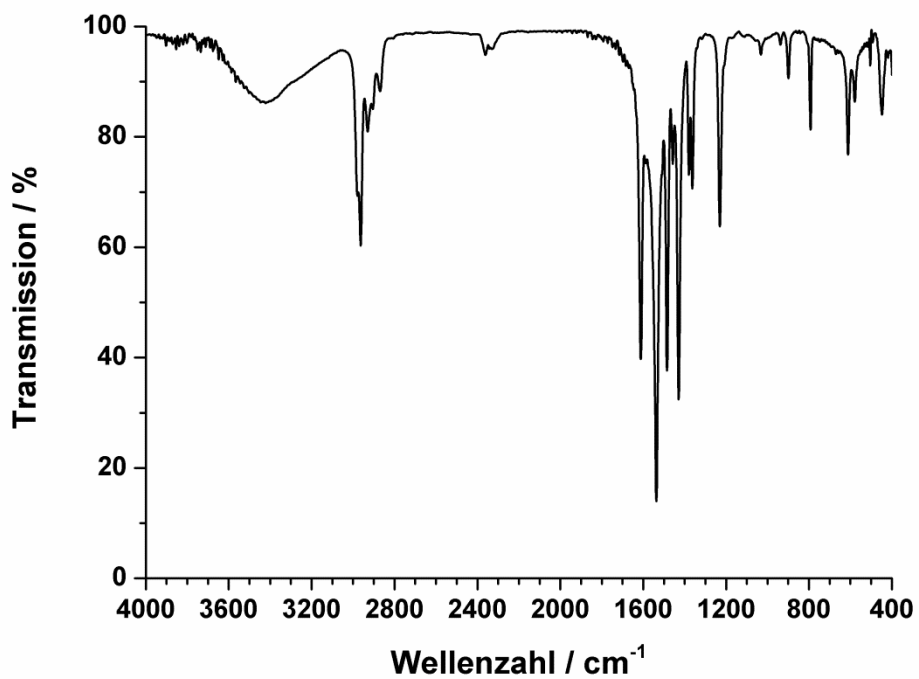


Abb. 203: FT-IR-Spektrum von Znpiv

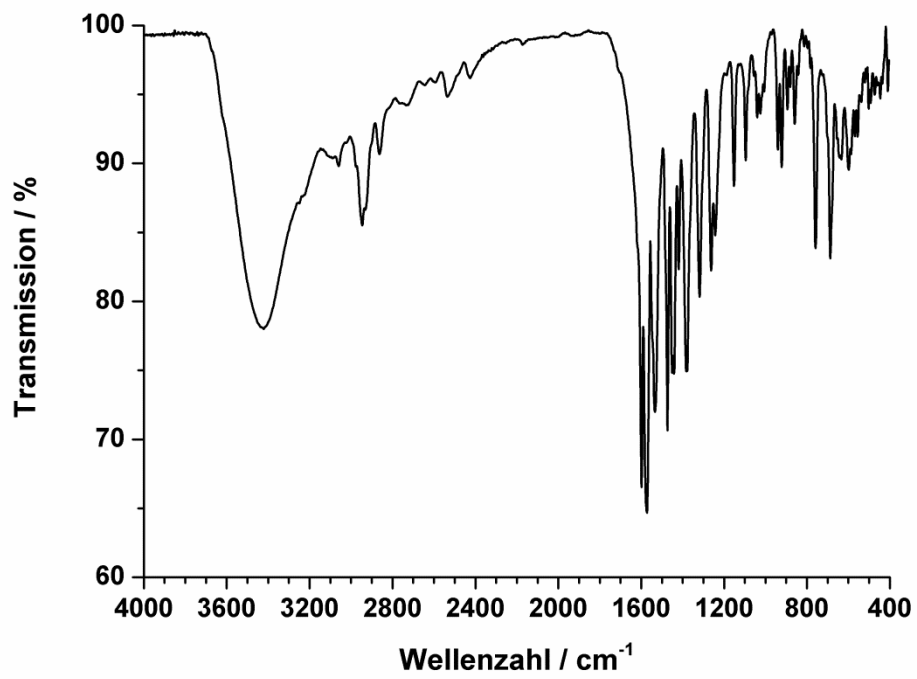


Abb. 204: FT-IR-Spektrum von **K1Y**

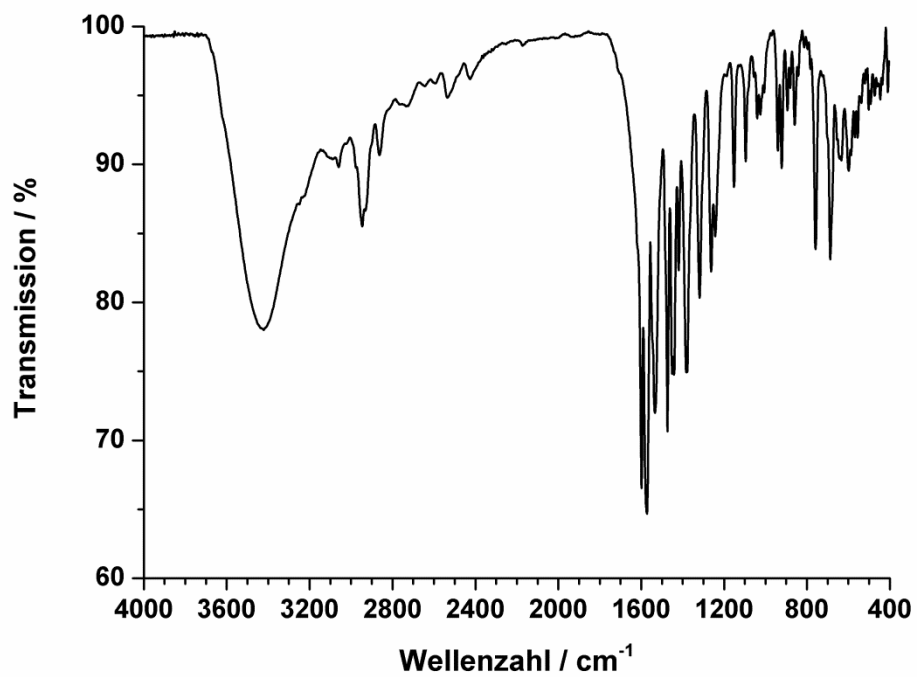
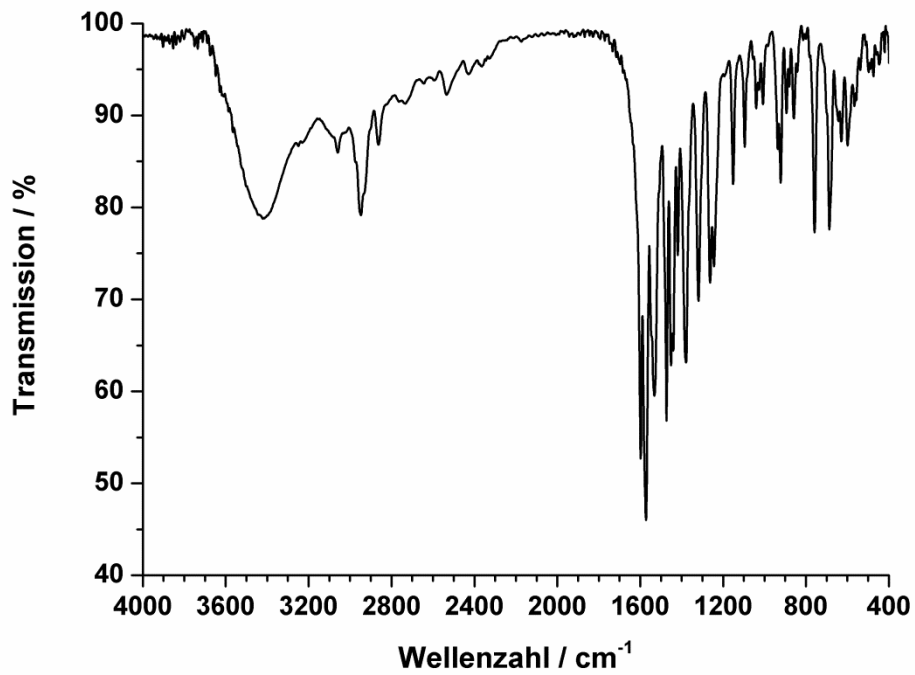
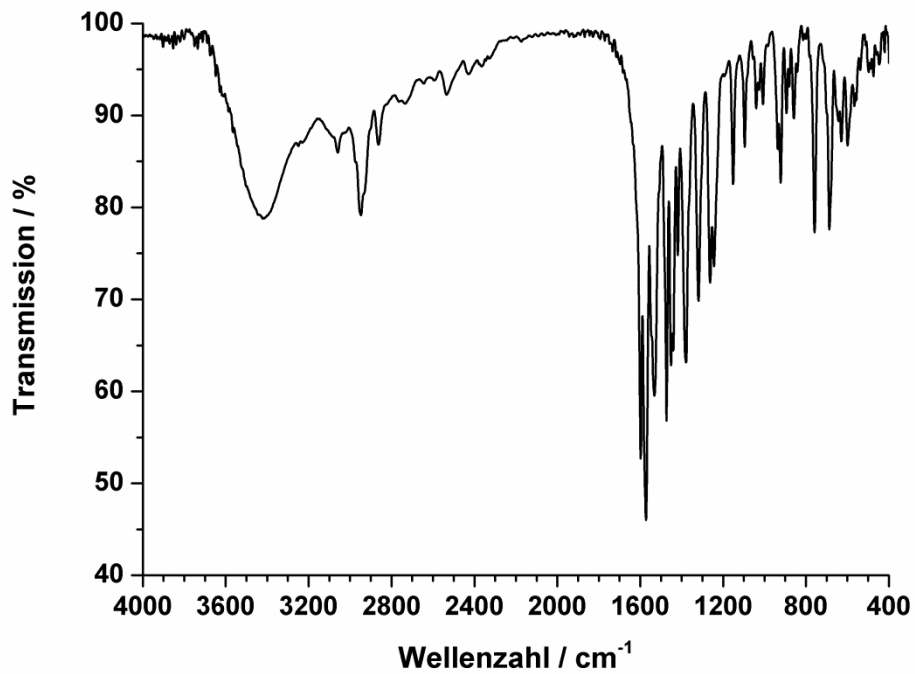


Abb. 205: FT-IR-Spektrum von **K1Pr**

Abb. 206: FT-IR-Spektrum von **K1Sm**Abb. 207: FT-IR-Spektrum von **K1Gd**

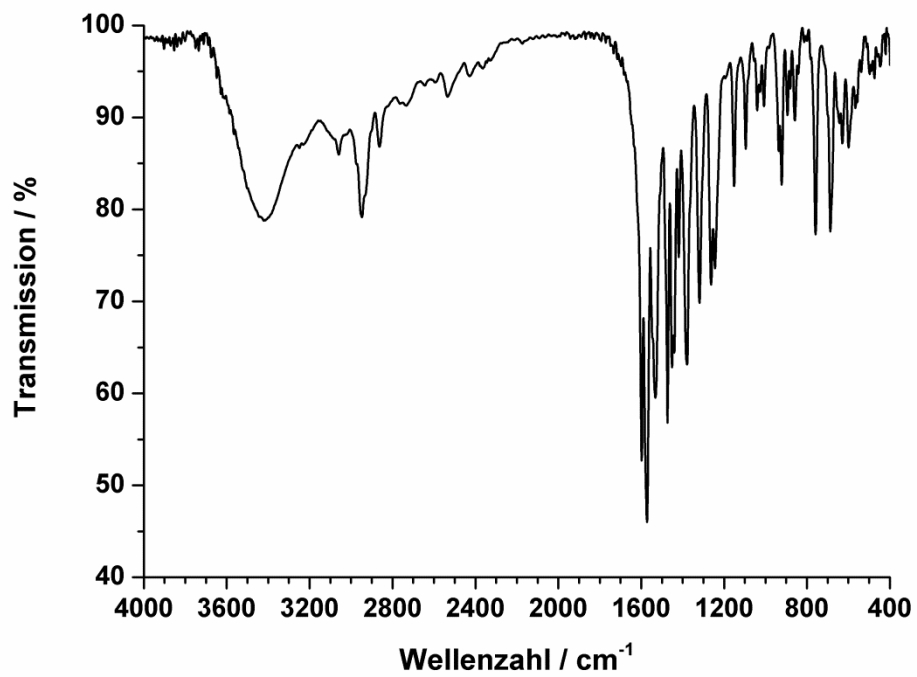


Abb. 208: FT-IR-Spektrum von K1Tb

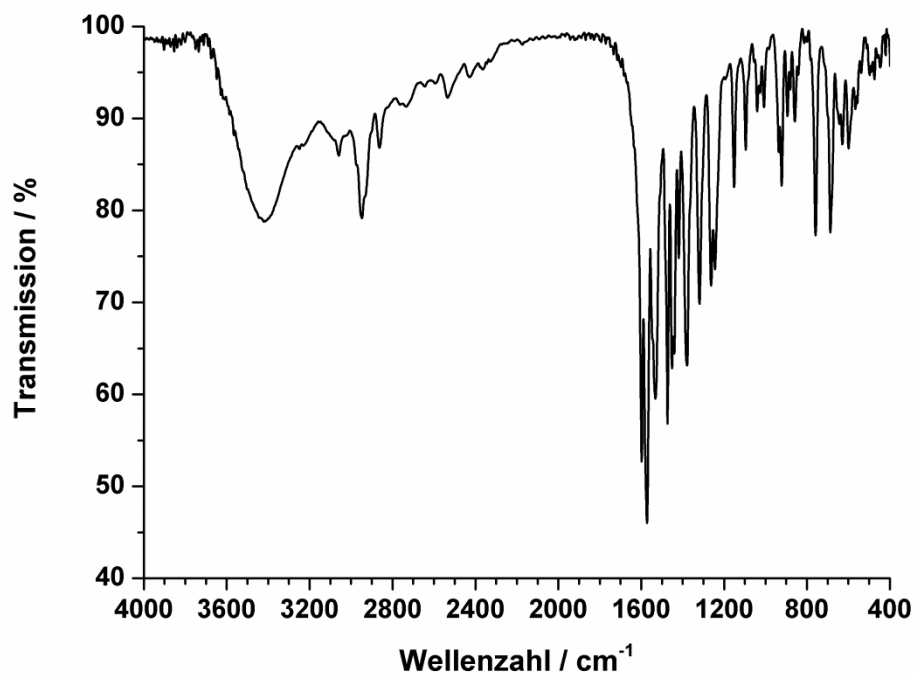
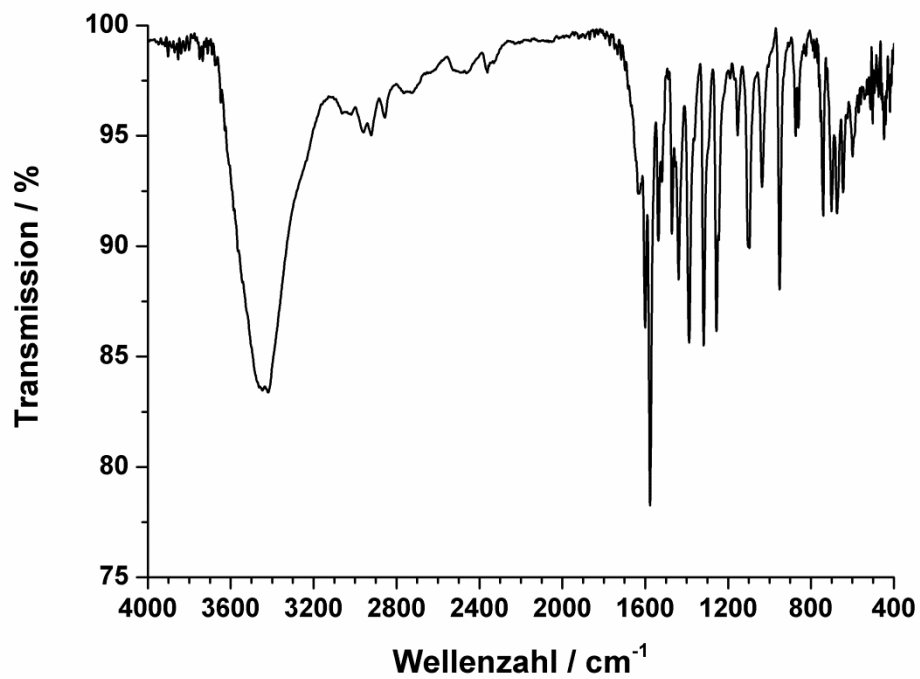
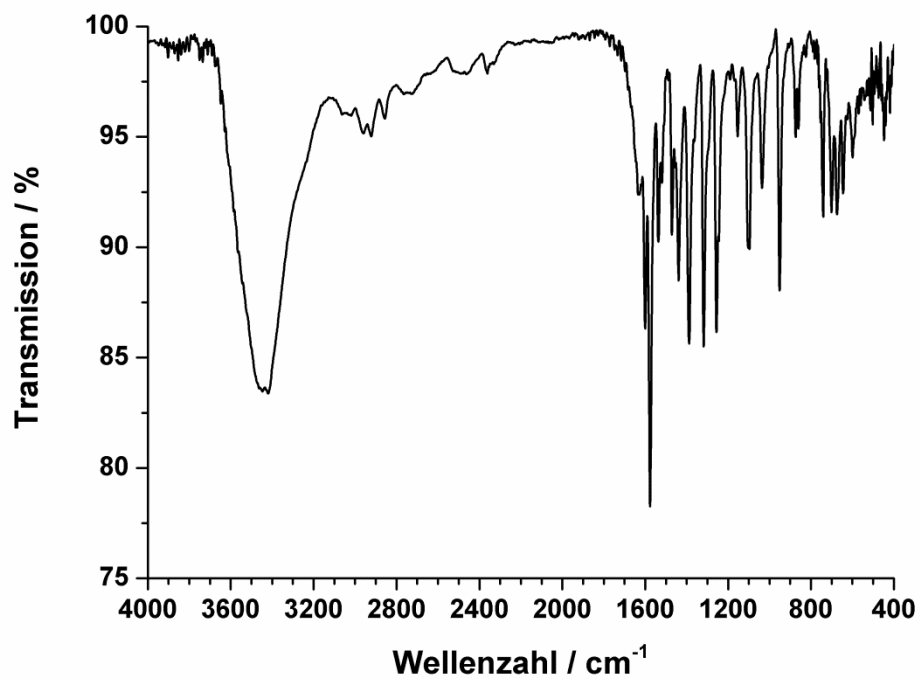


Abb. 209: FT-IR-Spektrum von K1Dy



Abb. 210: FT-IR-Spektrum von K<sub>2</sub>YAbb. 211: FT-IR-Spektrum von K<sub>2</sub>Sm

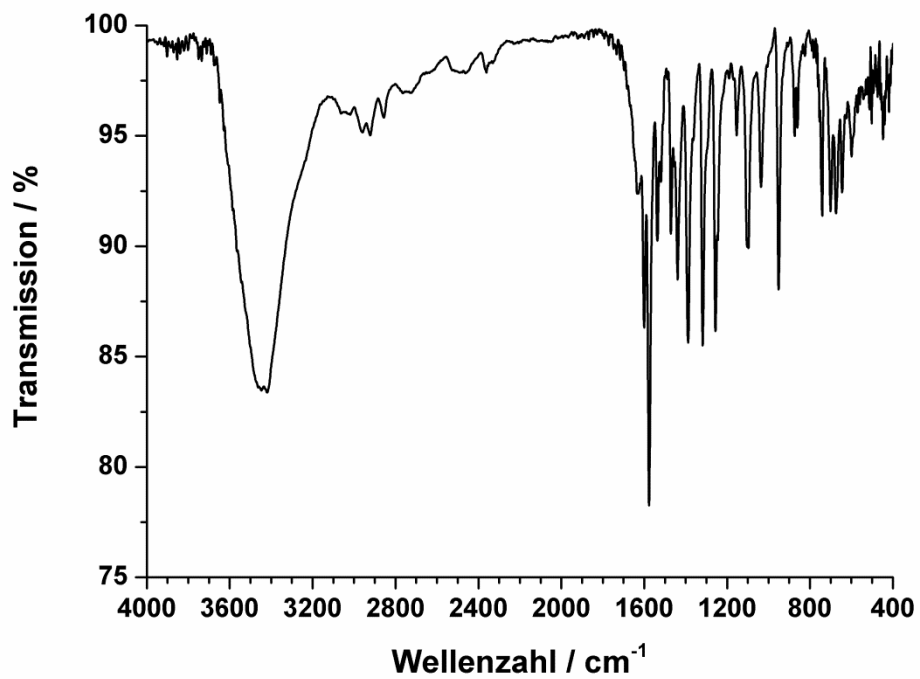


Abb. 212: FT-IR-Spektrum von K<sub>2</sub>Gd

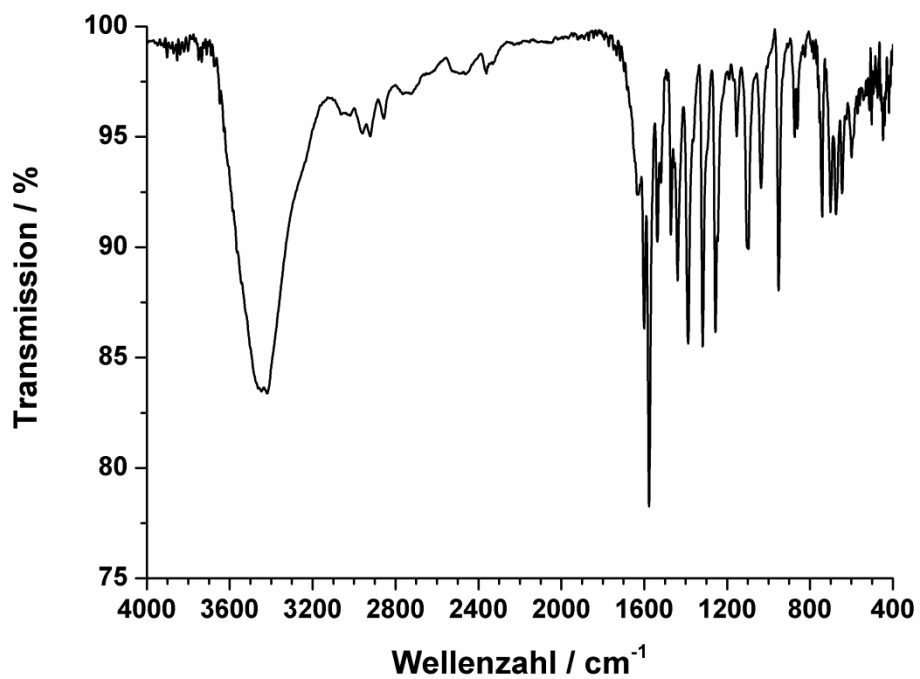
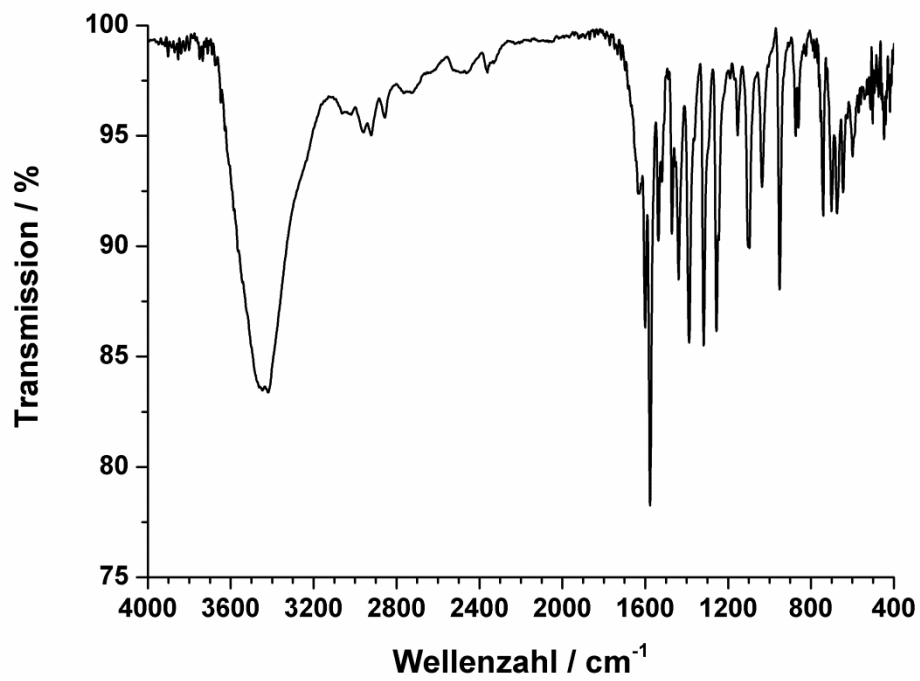
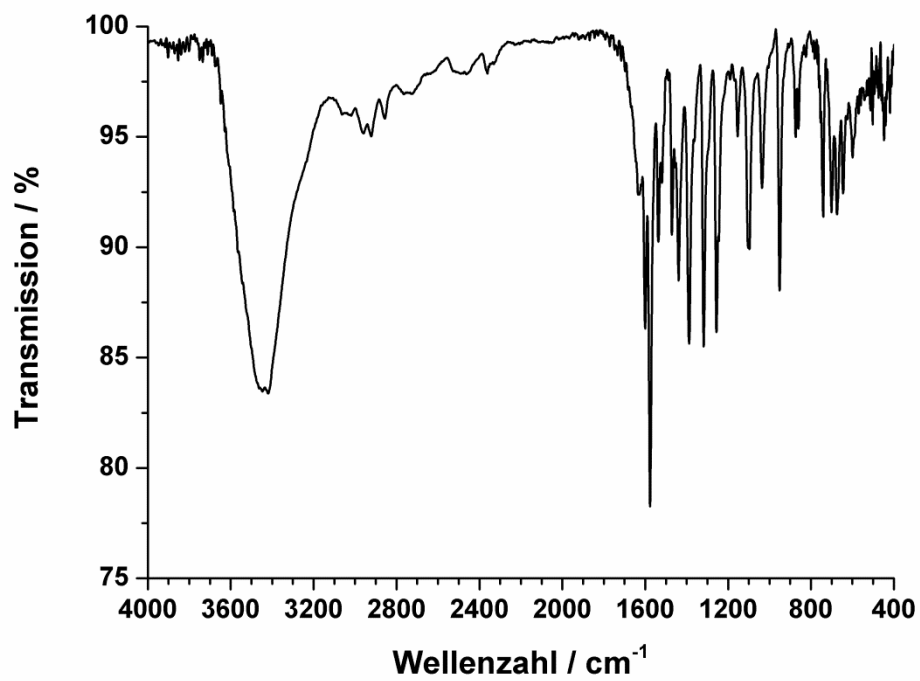


Abb. 213: FT-IR-Spektrum von K<sub>2</sub>Tb

Abb. 214: FT-IR-Spektrum von K<sub>2</sub>DyAbb. 215: FT-IR-Spektrum von K<sub>2</sub>Er

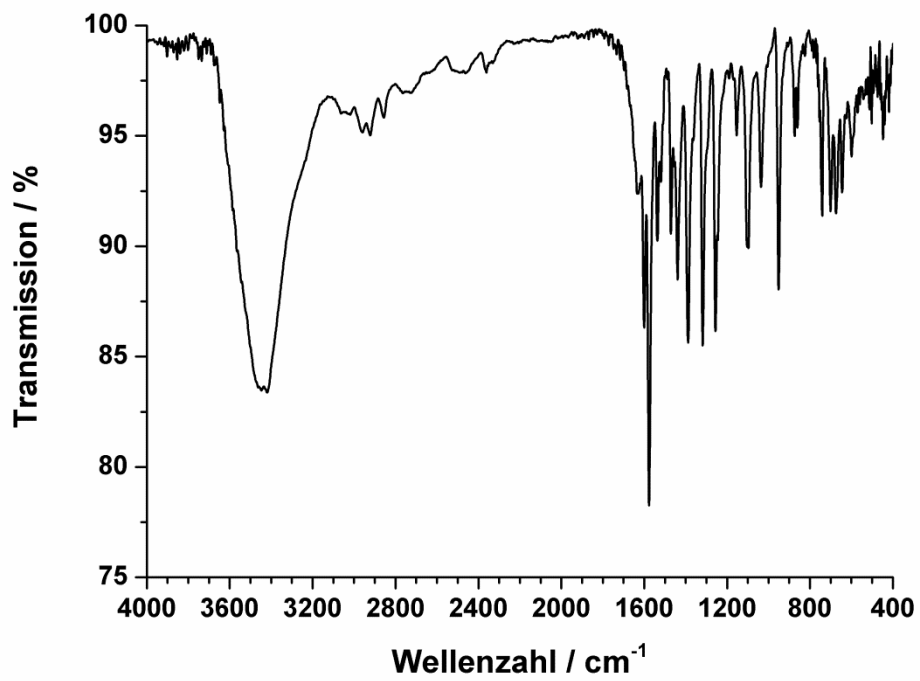


Abb. 216: FT-IR-Spektrum von K<sub>2</sub>Yb

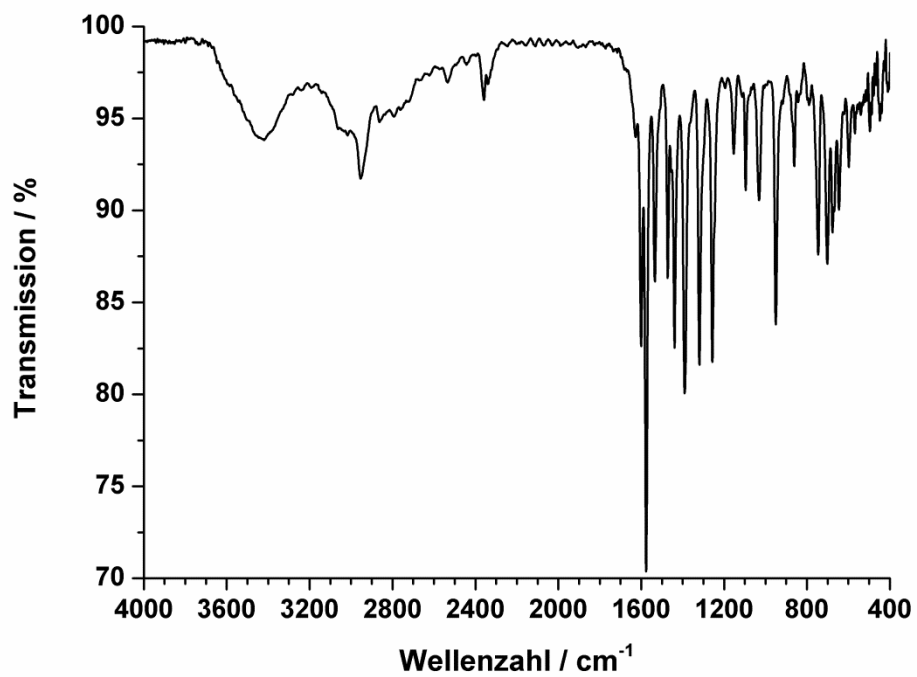
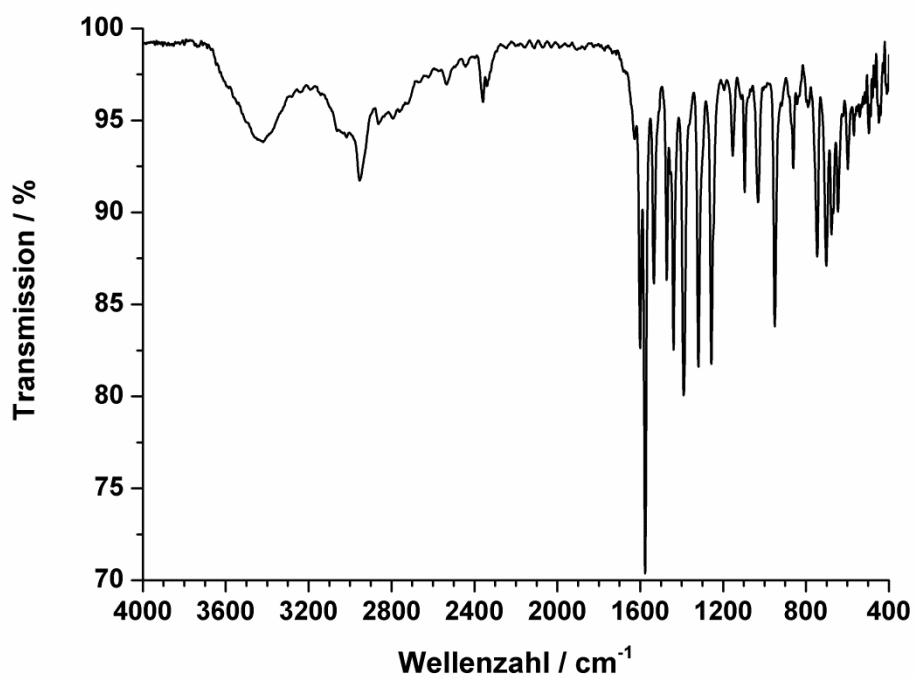
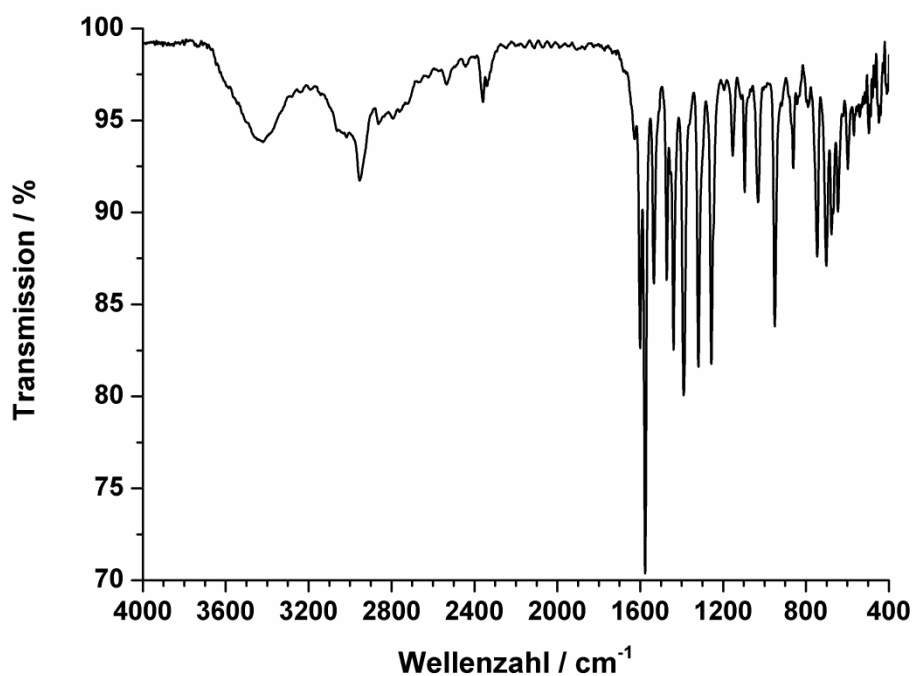


Abb. 217: FT-IR-Spektrum von K<sub>3</sub>Sm

Abb. 218: FT-IR-Spektrum von **K<sub>3</sub>Gd**Abb. 219: FT-IR-Spektrum von **K<sub>3</sub>Tb**



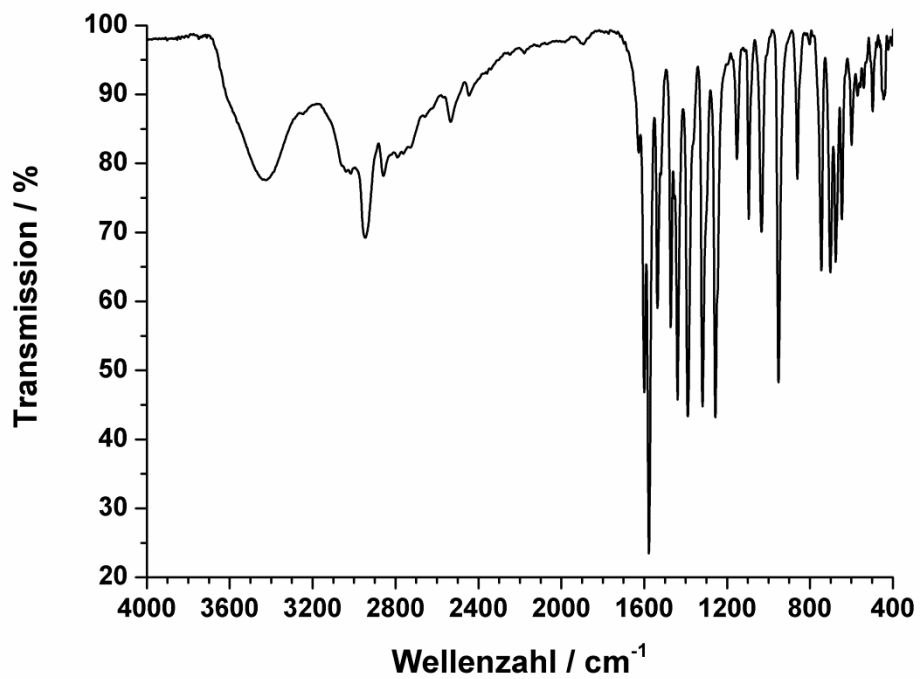


Abb. 220: FT-IR-Spektrum von **K3Dy**

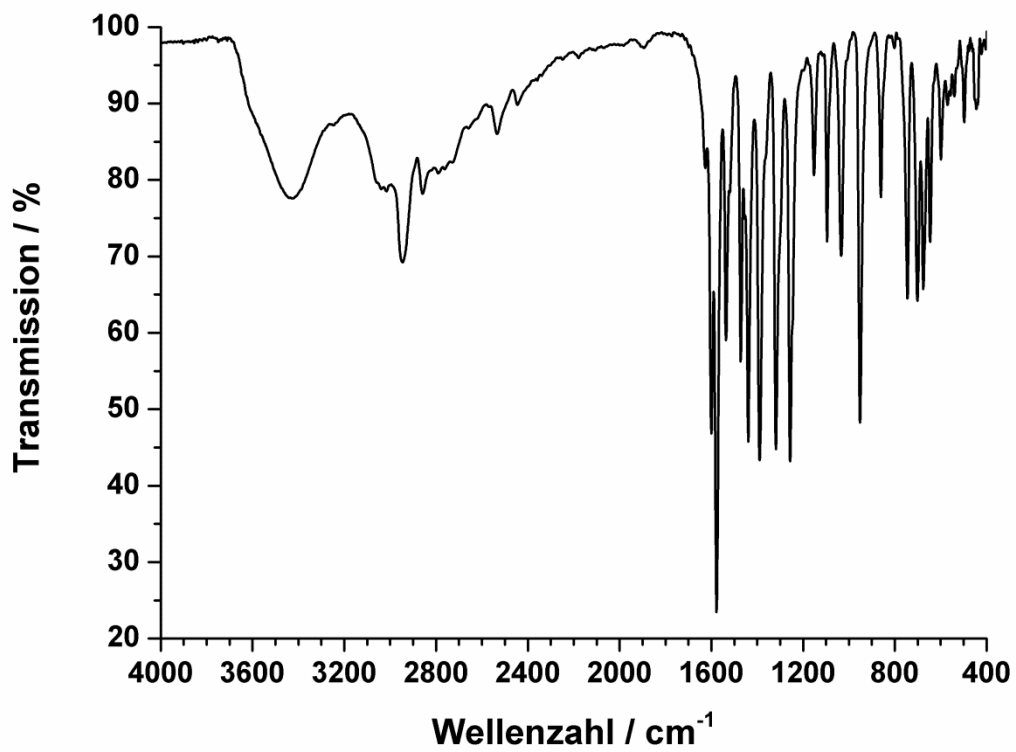


Abb. 221: FT-IR-Spektrum von **K3Er**

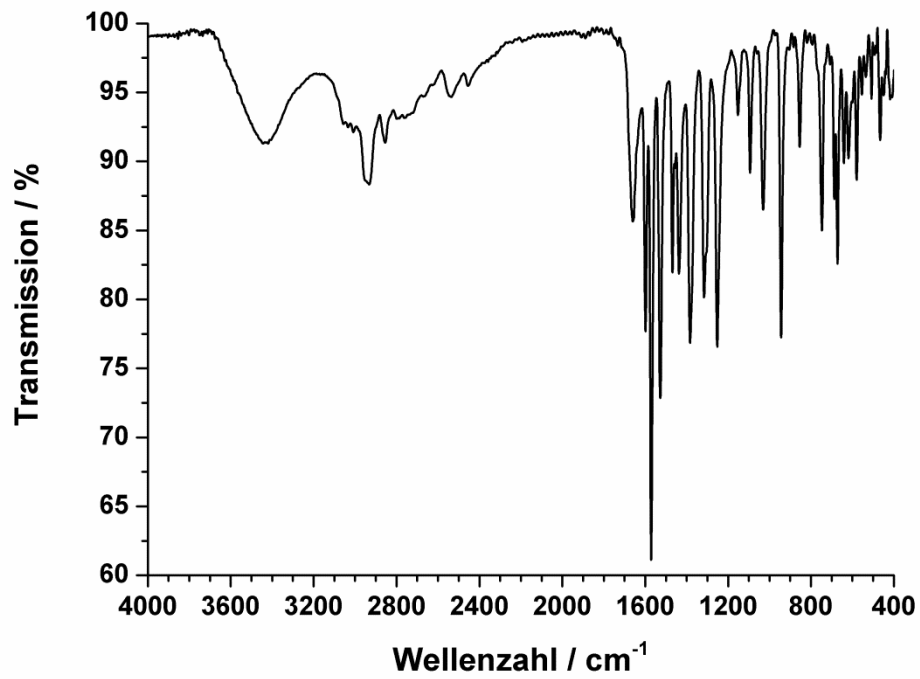


Abb. 222: FT-IR-Spektrum von K4

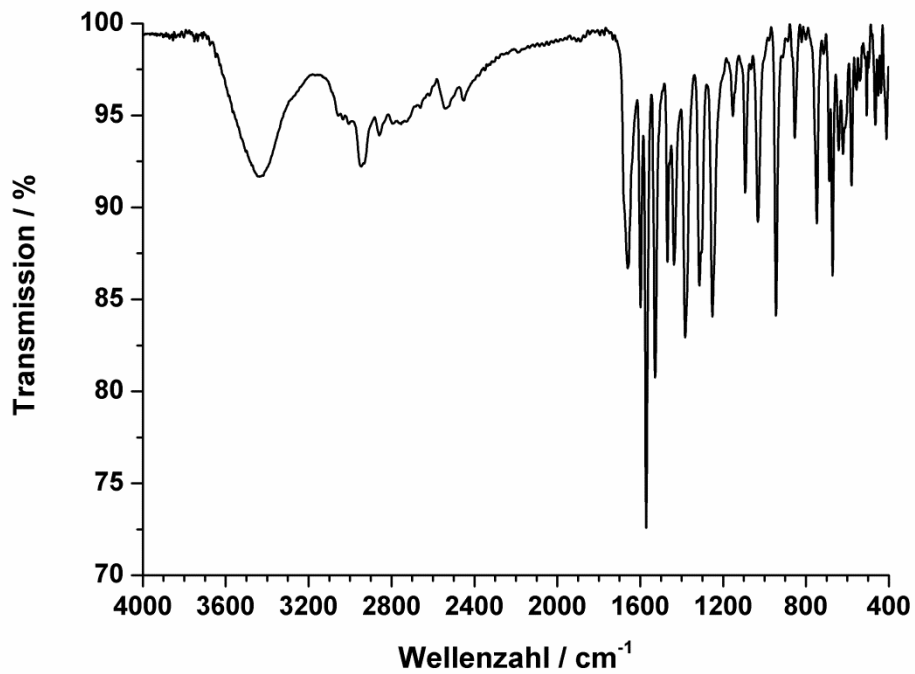


Abb. 223: FT-IR-Spektrum von K5

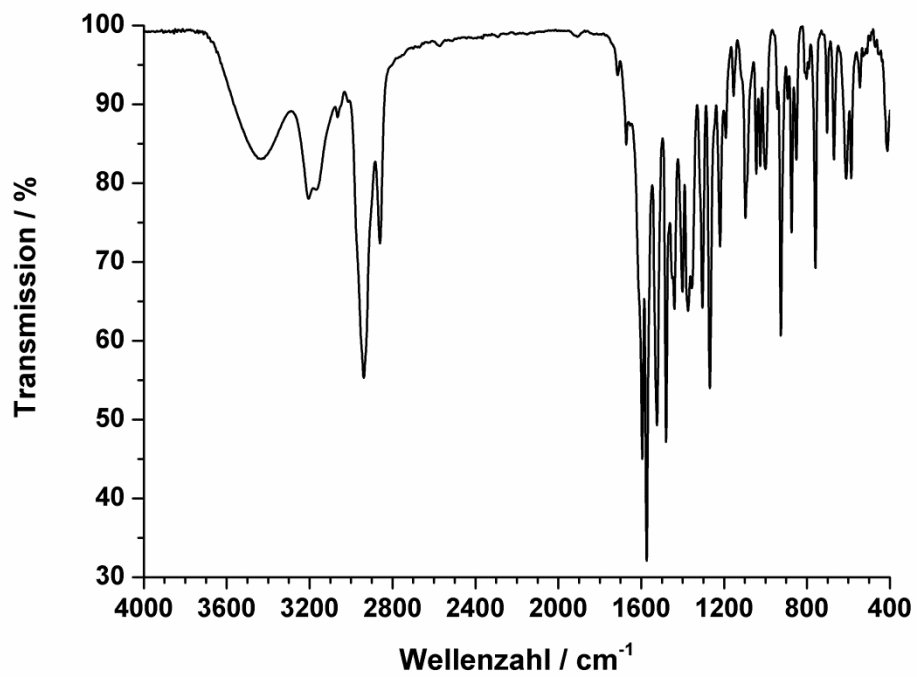


Abb. 224: FT-IR-Spektrum von K6

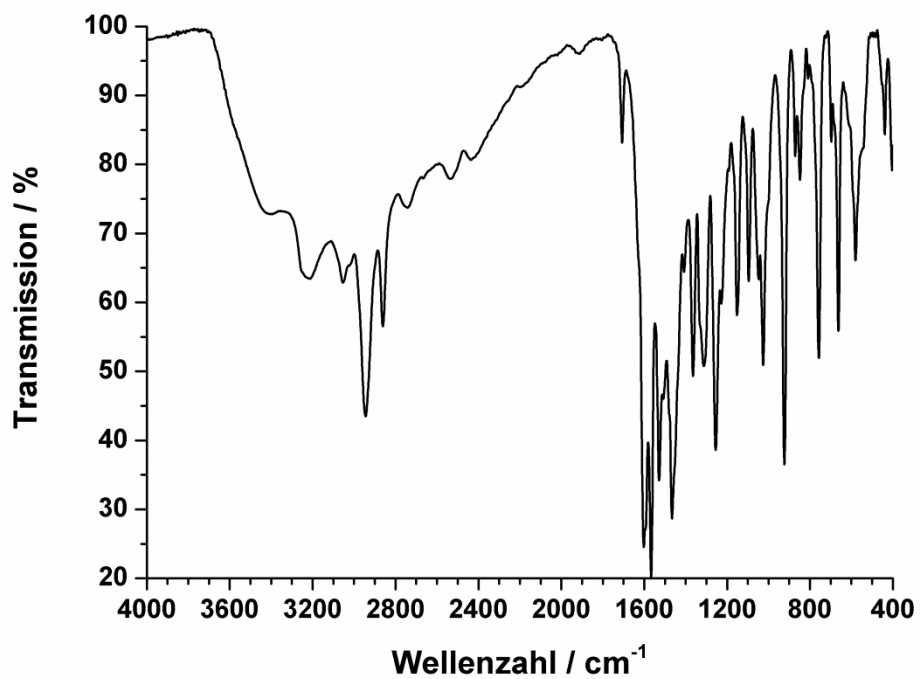


Abb. 225: FT-IR-Spektrum von K7

## 7.5 $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

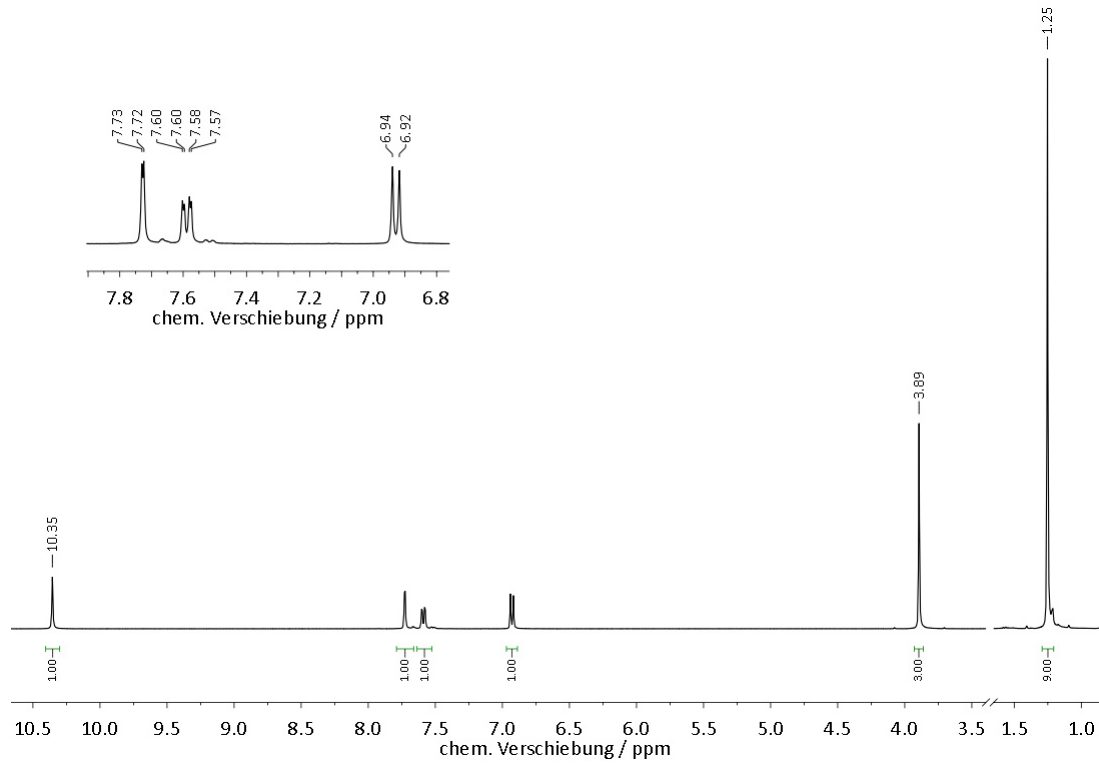


Abb. 226:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5-tert-Butyl-salicylsäuremethylester in  $\text{DMSO-d}_6$  (L1a)

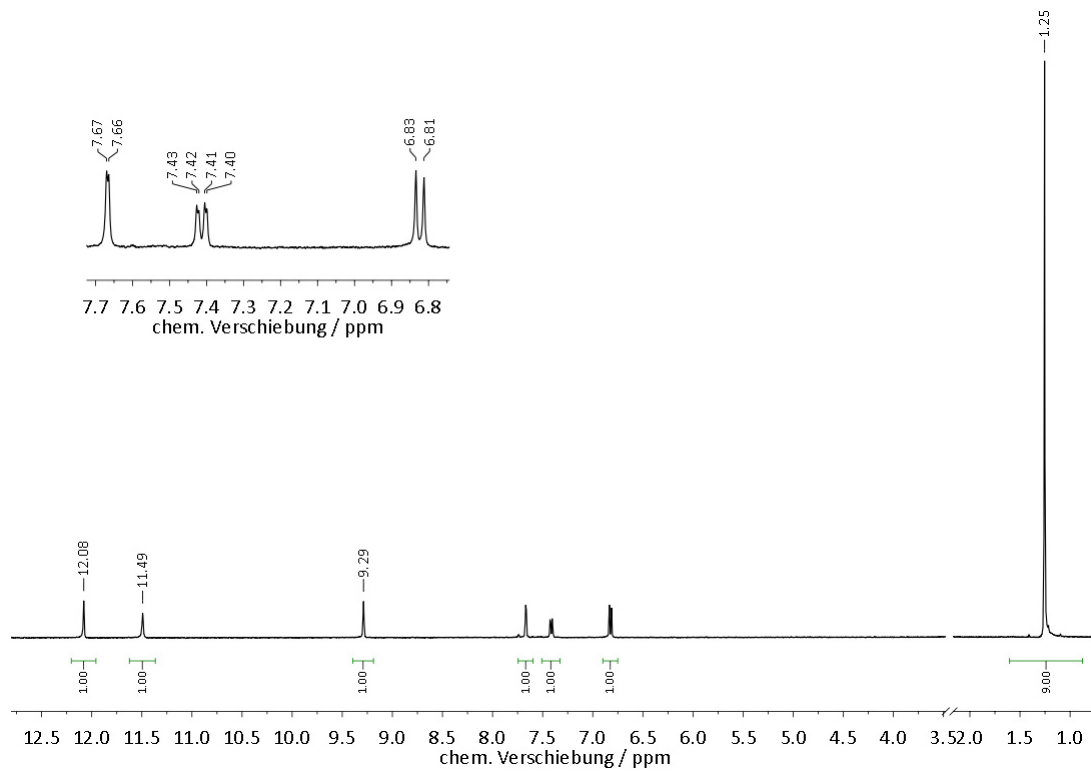
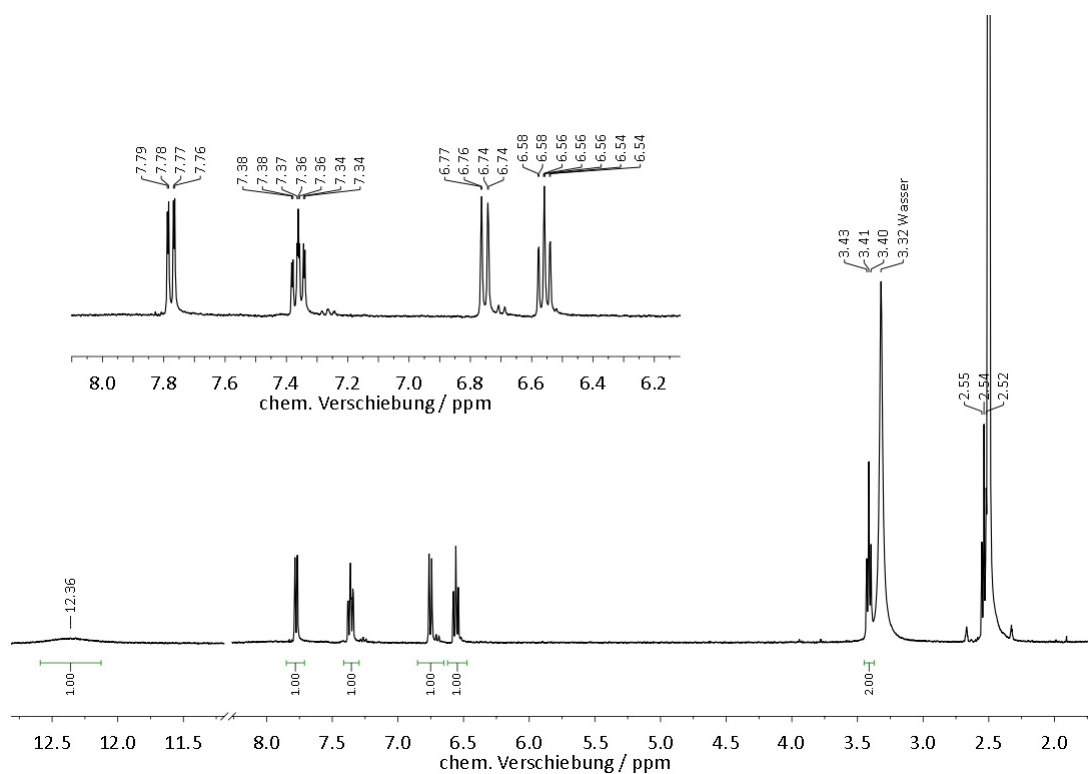
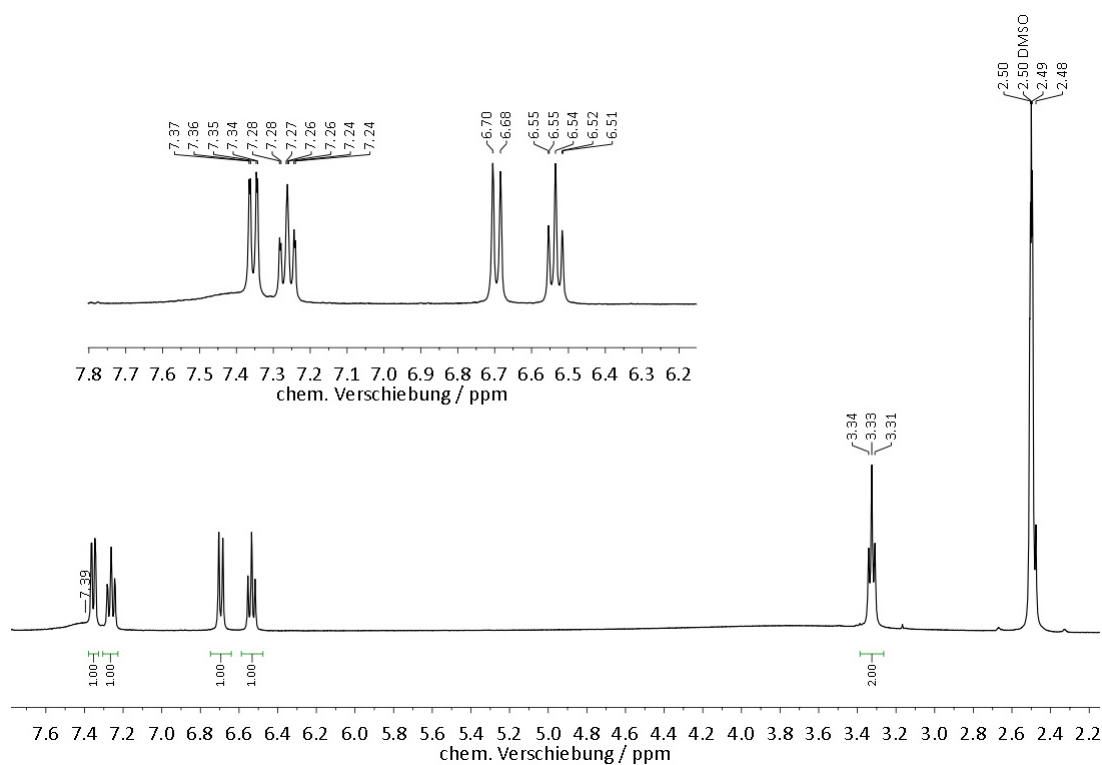


Abb. 227:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 5-tert-Butyl-salicylhydroxamsäure in  $\text{DMSO-d}_6$  (L1)



**Abb. 228:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von N-Carboxyethylanthranilsäuremethylester in  $\text{DMSO-d}^6$  (L2a)




**Abb. 229:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Natrium-(3-(2-(Hydroxycarbamoyl)-phenylamino)propionat) in  $\text{DMSO-d}^6$  (L2)




## 7.6 Einkristalldaten


**Tab. 6:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K6**

<b>Verbindung</b>	(Hpip) <sub>6</sub> [Tb <sub>2</sub> Zn <sub>6</sub> (shi) <sub>4</sub> (Hshi) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> shi) <sub>4</sub> (pip) <sub>4</sub> ] · 2 Hpip · 4 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>71</sub> H <sub>105</sub> N <sub>10</sub> O <sub>19</sub> Tb Zn <sub>3</sub>
<b>Molekulargewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	1757,67
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,02 / 0,03 / 0,13
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	15,821(3)
<b>b / Å</b>	15,878(3)
<b>c / Å</b>	16,903(3)
<b>α / °</b>	83,699(5)
<b>β / °</b>	79,480(5)
<b>γ / °</b>	69,665(5)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	3910(2)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	Smart CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	1,705/28,110
<b>gemessen Reflexe</b>	38939
<b>unabhängige Reflexe</b>	18546
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>σ</sub>)</b>	5201
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,1264/0,1823
<b>GOOF</b>	0,928
<b>R<sub>int</sub></b>	0,3685
<b>Bild des Kristalls</b>	

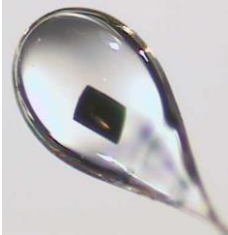
Tab. 7: Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K7**

<b>Verbindung</b>	(Hpip) <sub>4</sub> [Er <sub>2</sub> Zn <sub>8</sub> (shi) <sub>6</sub> (Hshi) <sub>4</sub> (pip) <sub>6</sub> ] · 2 DMF · 4 Aceton · H <sub>2</sub> O
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>69</sub> H <sub>99</sub> Er N <sub>11</sub> O <sub>18,5</sub> Zn <sub>4</sub>
<b>Molekulargewicht / gmol<sup>-1</sup></b>	1807,33
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,01 / 0,03 / 0,06
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	14,185(10)
<b>b / Å</b>	18,820(12)
<b>c / Å</b>	18,720(12)
<b>α / °</b>	109,128(5)
<b>β / °</b>	106,309(5)
<b>γ / °</b>	109,776(5)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	3989(4)
<b>Temperatur / K</b>	193
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	2,118/28,380
<b>gemessen Reflexe</b>	38857
<b>unabhängige Reflexe</b>	19625
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>σ</sub>)</b>	5993
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,1002/0,2136
<b>GOOF</b>	0,931
<b>R<sub>int</sub></b>	0,1691
<b>Bemerkung</b>	fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle
<b>Bild des Kristalls</b>	


**Tab. 8:**Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K1Y**

<b>Verbindung</b>	$(\text{Hpip})_3[\text{Y(III)}(\text{piv})_2(\text{sal})_2[12\text{-MC}_{\text{Co(III)Nshi}^{-4}}](\text{pip})_2] \cdot 2,75 \text{ H}_2\text{O}$
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{77} \text{H}_{107,5} \text{Co}_4 \text{N}_9 \text{O}_{24,75} \text{Y}$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{g mol}^{-1}</math></b>	1882,84
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,05 / 0,27 / 0,63
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	18,082(4)
<b>b / Å</b>	18,652(4)
<b>c / Å</b>	19,345(4)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	71,227(2)
<b><math>\beta</math> / °</b>	87,347(2)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	64,579(2)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5547(14)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,118/26,986
<b>gemessen Reflexe</b>	111112
<b>unabhängige Reflexe</b>	24081
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	14059
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0794/0,2421
<b>GOOF</b>	1,048
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,1005
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung eines Piperidinium-Kations
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 9:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K1Pr

<b>Verbindung</b>	$(\text{Hpip})_3[\text{Pr(III)}(\text{piv})_2(\text{sal})_2[12\text{-MC}_{\text{Co(III)Nshi-4}}](\text{pip})_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{77} \text{H}_{108} \text{Co}_4 \text{N}_9 \text{O}_{25} \text{Pr}$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{gmol}^{-1}</math></b>	1936,35
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,03/0,15/0,20
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	18,187(2)
<b>b / Å</b>	18,836(2)
<b>c / Å</b>	19,418(2)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	71,106(7)
<b><math>\beta</math> / °</b>	87,491(7)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	64,395(7)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5639(12)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,115/27,882
<b>gemessen Reflexe</b>	50314
<b>unabhängige Reflexe</b>	26482
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	7217
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,1252/0,3087
<b>GOOF</b>	0,960
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,2548
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung eines Piperidinium-Kations
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 10:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K1Sm


<b>Verbindung</b>	(Hpip) <sub>3</sub> [Sm(III)(piv) <sub>2</sub> (sal) <sub>2</sub> [12-MC <sub>Co(III)Nshi</sub> -4](pip) <sub>2</sub> ] · 3,5 H <sub>2</sub> O
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>77</sub> H <sub>109</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>9</sub> O <sub>25,5</sub> Sm
<b>Molekulargewicht / gmol<sup>-1</sup></b>	1954,80
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,04/0,14/0,21
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	18,272(5)
<b>b / Å</b>	18,471(5)
<b>c / Å</b>	19,296(5)
<b>α / °</b>	70,370(5)
<b>β / °</b>	87,740(5)
<b>γ / °</b>	64,928(5)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5515(3)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	2,242/28,520
<b>gemessen Reflexe</b>	55873
<b>unabhängige Reflexe</b>	27325
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>0</sub>)</b>	8308
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,1501/0,3431
<b>GOOF</b>	1,013
<b>R<sub>int</sub></b>	0,2569
<b>Bemerkung</b>	-
<b>Bild des Kristalls</b>	



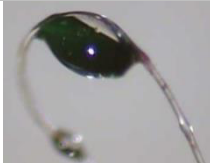
**Tab. 11:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K1Gd

<b>Verbindung</b>	(Hpip) <sub>3</sub> [Gd(III)(piv) <sub>2</sub> (sal) <sub>2</sub> [12-MC <sub>Co(III)</sub> Nshi-4](pip) <sub>2</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>77</sub> H <sub>106</sub> Co <sub>4</sub> Gd N <sub>9</sub> O <sub>24</sub>
<b>Molekulargewicht / gmol<sup>-1</sup></b>	1934,67
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,01/0,16/0,37
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	18,500(5)
<b>b / Å</b>	18,958(5)
<b>c / Å</b>	19,440(5)
<b>α / °</b>	70,635(5)
<b>β / °</b>	88,037(5)
<b>γ / °</b>	65,694(5)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5821(3)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	1,257/26,415
<b>gemessen Reflexe</b>	63004
<b>unabhängige Reflexe</b>	23650
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>0</sub>)</b>	11560
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,1169/0,3055
<b>GOOF</b>	1,102
<b>R<sub>int</sub></b>	0,1419
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung eines Piperidinium-Kations
<b>Bild des Kristalls</b>	-


**Tab. 12:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K1Tb**

<b>Verbindung</b>	(Hpip) <sub>3</sub> [Tb(III)(piv) <sub>2</sub> (sal) <sub>2</sub> [12-MC <sub>Co(III)</sub> Nshi-4](pip) <sub>2</sub> ] · 2,25 H <sub>2</sub> O
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>77</sub> H <sub>106,5</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>9</sub> O <sub>24,5</sub> Tb
<b>Molekulargewicht / g mol<sup>-1</sup></b>	1944,85
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,06/0,12/0,34
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	18,320(9)
<b>b / Å</b>	18,694(10)
<b>c / Å</b>	19,375(10)
<b>α / °</b>	71,060(3)
<b>β / °</b>	87,567(3)
<b>γ / °</b>	64,484(3)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5627(5)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	1,118/27,968
<b>gemessen Reflexe</b>	128223
<b>unabhängige Reflexe</b>	26864
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>σ</sub>)</b>	12520
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,1235/0,2968
<b>GOOF</b>	1,129
<b>R<sub>int</sub></b>	0,1788
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung eines Piperidinium-Kations
<b>Bild des Kristalls</b>	


**Tab. 13:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K1Dy**

<b>Verbindung</b>	$(\text{Hpip})_3[\text{Dy(III)(piv)}_2(\text{sal})_2[12\text{-MC}_{\text{Co(III)Nshi-4}}](\text{pip})_2] \cdot 2,25 \text{ H}_2\text{O}$
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{77} \text{H}_{106} \text{CO}_4 \text{Dy N}_9 \text{O}_{24}$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{gmol}^{-1}</math></b>	1939,92
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,01/0,16/0,37
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	18,467(3)
<b>b / Å</b>	18,548(3)
<b>c / Å</b>	19,372(3)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	71,152(7)
<b><math>\beta</math> / °</b>	87,874(7)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	65,038(8)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5655(15)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,118/28,035
<b>gemessen Reflexe</b>	91684
<b>unabhängige Reflexe</b>	27068
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	7969
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,1540/0,3519
<b>GOOF</b>	1,029
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,3945
<b>Bemerkung</b>	-
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 14:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K2Y

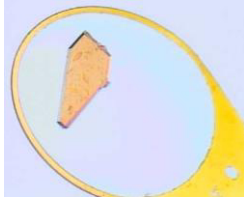
<b>Verbindung</b>	$[(\text{Hmorph})_5\{\text{Y(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})\}]_2$ ( $\mu$ -morph) · 9,5 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{192,5} \text{H}_{248} \text{N}_{29} \text{Ni}_{16} \text{O}_{70,5} \text{Y}_2$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{g mol}^{-1}</math></b>	5214,01
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,05/0,11/0,31
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	17,985(3)
<b>b / Å</b>	18,715(3)
<b>c / Å</b>	18,772(3)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	75,752(4)
<b><math>\beta</math> / °</b>	78,642(4)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	68,870(4)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5671(17)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	1
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,473/27,912
<b>gemessen Reflexe</b>	68674
<b>unabhängige Reflexe</b>	21117
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	9591
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0886/0,2137
<b>GOOF</b>	1,006
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,1873
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 15:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K2Sm

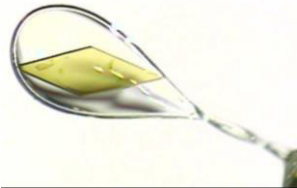
<b>Verbindung</b>	$[(\text{Hmorph})_5\{\text{Sm(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})\}]_2$ ( $\mu$ -morph) · 10 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{194} \text{H}_{251} \text{N}_{29} \text{Ni}_{16} \text{O}_{71} \text{Sm}_2$
<b>Molekulargewicht / gmol<sup>-1</sup></b>	5365,28
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,02/0,15/0,40
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	17,952(18)
<b>b / Å</b>	18,719(18)
<b>c / Å</b>	18,773(17)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	75,919(3)
<b><math>\beta</math> / °</b>	78,598(3)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	68,895(3)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5666(10)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	1
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,398/28,138
<b>gemessen Reflexe</b>	63190
<b>unabhängige Reflexe</b>	27599
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	14343
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0730/0,1815
<b>GOOF</b>	1,016
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,0882
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	




**Tab. 16:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K2Gd

<b>Verbindung</b>	$[(\text{Hmorph})_5\{\text{Gd(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})\}]_2$ ( $\mu$ -morph) · 10 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{194} \text{H}_{251} \text{Gd}_2 \text{N}_{29} \text{Ni}_{16} \text{O}_{71}$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{g mol}^{-1}</math></b>	5378,78
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,02/0,20/0,38
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	17,994(11)
<b>b / Å</b>	18,709(12)
<b>c / Å</b>	18,760(11)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	75,836(2)
<b><math>\beta</math> / °</b>	78,594(2)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	68,865(1)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5670(6)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	1
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,475/27,878
<b>gemessen Reflexe</b>	80536
<b>unabhängige Reflexe</b>	26840
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	16059
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0808/0,1649
<b>GOOF</b>	1,052
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,1126
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	

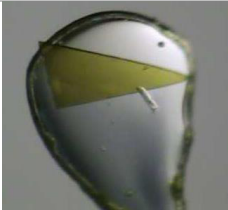
**Tab. 17:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K2Tb**

<b>Verbindung</b>	$[(\text{Hmorph})_5\{\text{Tb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})\}]_2$ ( $\mu$ -morph) · 10,5 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{197} \text{H}_{257} \text{N}_{29} \text{Ni}_{16} \text{O}_{71,5} \text{Tb}_2$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{gmol}^{-1}</math></b>	5432,22
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,03/0,22/0,30
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	18,023(10)
<b>b / Å</b>	18,753(10)
<b>c / Å</b>	18,791(10)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	75,820(4)
<b><math>\beta</math> / °</b>	78,497(3)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	68,993(3)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5704(6)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	1
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,396/27,956
<b>gemessen Reflexe</b>	80217
<b>unabhängige Reflexe</b>	27287
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	12964
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0746/0,1678
<b>GOOF</b>	1,003
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,1504
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	

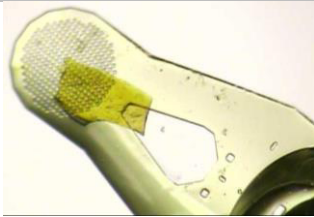
**Tab. 18:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K2Dy

<b>Verbindung</b>	$[(\text{Hmorph})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})\}]_2$ ( $\mu$ -morph) · 11 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{197} \text{H}_{257} \text{Dy}_2 \text{N}_{29} \text{Ni}_{16} \text{O}_{72}$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{g mol}^{-1}</math></b>	5432,22
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,03/0,22/0,30
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	18,023(10)
<b>b / Å</b>	18,753(10)
<b>c / Å</b>	18,791(10)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	75,820(4)
<b><math>\beta</math> / °</b>	78,497(3)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	68,993(3)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5704(6)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	1
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,396/27,956
<b>gemessen Reflexe</b>	80217
<b>unabhängige Reflexe</b>	27287
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	12964
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0746/0,1678
<b>GOOF</b>	1,003
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,1504
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 19:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K2Er**


<b>Verbindung</b>	$[(\text{Hmorph})_5\{\text{Er(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})-4}]_2(\text{morph})\}]_2$ ( $\mu$ -morph) · 9,5 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{192,5} \text{H}_{248} \text{Er}_2 \text{N}_{29} \text{Ni}_{16} \text{O}_{70,5}$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{g mol}^{-1}</math></b>	5398,81
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,05/0,17/0,50
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	17,982(3)
<b>b / Å</b>	18,681(3)
<b>c / Å</b>	18,770(3)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	75,906(3)
<b><math>\beta</math> / °</b>	78,793(4)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	68,820(3)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5663(16)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	1
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,476/28,001
<b>gemessen Reflexe</b>	70640
<b>unabhängige Reflexe</b>	27137
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	14235
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0895/0,2025
<b>GOOF</b>	1,014
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,1408
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 20:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K2Yb**

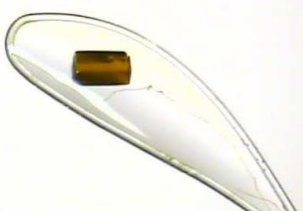
<b>Verbindung</b>	$[(\text{Hmorph})_5\{\text{Yb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})\}]_2$ ( $\mu$ -morph) · 10,6 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{196,1} \text{H}_{254,6} \text{N}_{29} \text{Ni}_{16} \text{O}_{71,6} \text{Yb}_2$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{g mol}^{-1}</math></b>	5448,81
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,01/0,20/0,40
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	17,969(8)
<b>b / Å</b>	18,680(8)
<b>c / Å</b>	18,792(8)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	75,659(1)
<b><math>\beta</math> / °</b>	78,757(2)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	68,714(1)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5656(4)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	1
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,473/27,968
<b>gemessen Reflexe</b>	68910
<b>unabhängige Reflexe</b>	27107
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	15675
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0680/0,1465
<b>GOOF</b>	1,029
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,0905
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	



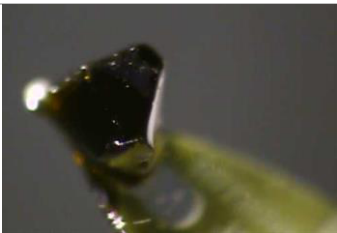
**Tab. 21:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K3Sm

<b>Verbindung</b>	(Hpip) <sub>6</sub> {Sm(III)[12-MC <sub>Ni(II)N(shi)</sub> -4] <sub>2</sub> (Hsal)} · 2,75 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>101,25</sub> H <sub>125,5</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>29,75</sub> Sm
<b>Molekulargewicht / gmol<sup>-1</sup></b>	2634,68
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,08/0,16/0,34
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P 21/n
<b>a / Å</b>	18,141(12)
<b>b / Å</b>	24,327(14)
<b>c / Å</b>	25,203(15)
<b>α / °</b>	90
<b>β / °</b>	95,447(2)
<b>γ / °</b>	90
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	11073(12)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	4
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	1,166/27,901
<b>gemessen Reflexe</b>	110035
<b>unabhängige Reflexe</b>	26327
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>σ</sub>)</b>	14674
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,0802/0,1915
<b>GOOF</b>	1,068
<b>R<sub>int</sub></b>	0,0925
<b>Bemerkung</b>	Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 22:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K3Gd

<b>Verbindung</b>	$(\text{Hpip})_6\{\text{Gd(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{Hsal})\} \cdot 2,75 \text{ Aceton}$
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{101,25} \text{H}_{125,5} \text{Gd} \text{N}_{14} \text{Ni}_8 \text{O}_{29,75}$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{g mol}^{-1}</math></b>	2641,58
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,05/0,11/0,17
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P 21/n
<b>a / Å</b>	18,194(9)
<b>b / Å</b>	24,302(10)
<b>c / Å</b>	25,210(12)
<b><math>\alpha</math> / °</b>	90
<b><math>\beta</math> / °</b>	95,344(2)
<b><math>\gamma</math> / °</b>	90
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	11098(9)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	4
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	1,166/27,964
<b>gemessen Reflexe</b>	82131
<b>unabhängige Reflexe</b>	26601
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	11978
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0777/0,1695
<b>GOOF</b>	1,007
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,1399
<b>Bemerkung</b>	Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	


**Tab. 23:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K3Tb**

<b>Verbindung</b>	(Hpip) <sub>6</sub> {Tb(III)[12-MC <sub>Ni(II)N(shi)-4</sub> ] <sub>2</sub> (Hsal)} · 3 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>102</sub> H <sub>127</sub> N <sub>14</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>30</sub> Tb
<b>Molekulargewicht / gmol<sup>-1</sup></b>	2657,77
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,32/0,37/0,41
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P 21/n
<b>a / Å</b>	18,212(12)
<b>b / Å</b>	24,319(16)
<b>c / Å</b>	25,162(15)
<b>α / °</b>	90
<b>β / °</b>	95,420(2)
<b>γ / °</b>	90
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	11094(12)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	4
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	1,323/27,913
<b>gemessen Reflexe</b>	114926
<b>unabhängige Reflexe</b>	26349
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>0</sub>)</b>	18399
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,0842/0,1945
<b>GOOF</b>	1,150
<b>R<sub>int</sub></b>	0,0667
<b>Bemerkung</b>	Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 24:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K3Dy


<b>Verbindung</b>	$(\text{Hpip})_6\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{Hsal})\} \cdot 2,75 \text{ Aceton}$
<b>Summenformel ASU</b>	$\text{C}_{101,25} \text{H}_{125,5} \text{Dy} \text{N}_{14} \text{Ni}_8 \text{O}_{29,75}$
<b>Molekulargewicht / <math>\text{g mol}^{-1}</math></b>	2646,83
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,04/0,11/0,15
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P 21/n
<b>a / Å</b>	18,213(3)
<b>b / Å</b>	24,225(6)
<b>c / Å</b>	25,066(4)
<b><math>\alpha / ^\circ</math></b>	90
<b><math>\beta / ^\circ</math></b>	95,361(1)
<b><math>\gamma / ^\circ</math></b>	90
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	11011(4)
<b>Temperatur / K</b>	193
<b>Z</b>	4
<b>Diffraktometer</b>	STOE IPDS 2T
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K- $\alpha$ Graphitmonochromator
<b>Messbereich (<math>\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}</math>) / °</b>	2,219/25,500
<b>gemessen Reflexe</b>	42681
<b>unabhängige Reflexe</b>	18505
<b>beobachtete Reflexe (<math>F_0 &gt; 4F_0</math>)</b>	9838
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL 2014
<b>Diskrepanzfaktoren (<math>R_{1\text{obs}}/wR_{2\text{obs}}</math>)</b>	0,0657/0,1586
<b>GOOF</b>	0,971
<b><math>R_{\text{int}}</math></b>	0,1086
<b>Bemerkung</b>	Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 25:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K3Er


<b>Verbindung</b>	(Hpip) <sub>6</sub> {Er(III)[12-MC <sub>Ni(II)N(shi)-4</sub> ] <sub>2</sub> (Hsal)} · 3 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>102</sub> H <sub>127</sub> Er N <sub>14</sub> Ni <sub>8</sub> O <sub>30</sub>
<b>Molekulargewicht / gmol<sup>-1</sup></b>	2666,11
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,09/0,11/0,25
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	P 21/n
<b>a / Å</b>	18,166(10)
<b>b / Å</b>	24,292(14)
<b>c / Å</b>	25,137(14)
<b>α / °</b>	90
<b>β / °</b>	95,319(2)
<b>γ / °</b>	90
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	11044(11)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	4
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	1,168/27,966
<b>gemessen Reflexe</b>	141741
<b>unabhängige Reflexe</b>	26417
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>σ</sub>)</b>	12956
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL-2012
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,0682/0,1667
<b>GOOF</b>	1,047
<b>R<sub>int</sub></b>	0,152
<b>Bemerkung</b>	Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	



**Tab. 26:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von **K4**

<b>Verbindung</b>	(Hpip) <sub>5</sub> {Dy(III)[12-MC <sub>Cu(II)N(shi)</sub> -4] <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)} · 2,25 Aceton
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>88</sub> H <sub>107</sub> Cu <sub>8</sub> Dy N <sub>13</sub> O <sub>26,5</sub>
<b>Molekulargewicht / gmol<sup>-1</sup></b>	2438,66
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,13/0,21/0,50
<b>Kristallsystem</b>	triklin
<b>Raumgruppe</b>	P-1
<b>a / Å</b>	17,808(3)
<b>b / Å</b>	18,024(3)
<b>c / Å</b>	18,913(3)
<b>α / °</b>	106,099(7)
<b>β / °</b>	96,677(7)
<b>γ / °</b>	112,803(6)
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	5202(15)
<b>Temperatur / K</b>	173
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	1,158/27,971
<b>gemessen Reflexe</b>	118212
<b>unabhängige Reflexe</b>	24850
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>0</sub>)</b>	10222
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL-2014
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,1018/0,2261
<b>GOOF</b>	1,013
<b>R<sub>int</sub></b>	0,2463
<b>Bemerkung</b>	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Fehlordnung eines Piperidinium-Kations
<b>Bild des Kristalls</b>	

**Tab. 27:** Daten zur Strukturverfeinerung der Einkristall-Röntgendiffraktometrie Messung von K5

<b>Verbindung</b>	Hdma[(Hpip) <sub>4</sub> (dma) <sub>2</sub> {Dy(III)[12-MC <sub>Cu(II)N(shi)</sub> -4] <sub>2</sub> }(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> ][(Hpip) <sub>4</sub> {Dy(III)[12-MC <sub>Cu(II)N(shi)</sub> -4] <sub>2</sub> }] <sub>2</sub> · 2, 5 DMF · 2 H <sub>2</sub> O
<b>Summenformel ASU</b>	C <sub>250,5</sub> H <sub>310,5</sub> Cu <sub>24</sub> Dy <sub>3</sub> N <sub>44,5</sub> O <sub>81,5</sub>
<b>Molekulargewicht / gmol<sup>-1</sup></b>	7261,38
<b>Kristallgröße (min/mid/max) / mm</b>	0,02/0,22/0,22
<b>Kristallsystem</b>	monoklin
<b>Raumgruppe</b>	C2
<b>a / Å</b>	28,709(4)
<b>b / Å</b>	33,248(5)
<b>c / Å</b>	18,325(3)
<b>α / °</b>	90
<b>β / °</b>	117,703(3)
<b>γ / °</b>	90
<b>Volumen / Å<sup>3</sup></b>	15486(4)
<b>Temperatur / K</b>	293
<b>Z</b>	2
<b>Diffraktometer</b>	SMART CCD
<b>Strahlung / Monochromator</b>	Mo-K-α Graphitmonochromator
<b>Messbereich (θ<sub>min</sub>/θ<sub>max</sub>) / °</b>	1,008/28,018
<b>gemessen Reflexe</b>	78894
<b>unabhängige Reflexe</b>	33052
<b>beobachtete Reflexe (F<sub>0</sub> &gt; 4F<sub>σ</sub>)</b>	15471
<b>Strukturlösung</b>	SIR 97
<b>Strukturverfeinerung</b>	SHELXL-2014
<b>Diskrepanzfaktoren (R<sub>1obs</sub>/wR<sub>2obs</sub>)</b>	0,0791/0,1907
<b>GOOF</b>	1,009
<b>R<sub>int</sub></b>	0,1093
<b>Bemerkung</b>	Verfeinert als Inversionszwilling; Inversionssymmetrische Fehlordnung der Sandwicheinheiten
<b>Bild des Kristalls</b>	

## 7.7 Tabellen

### 7.7.1 Bindungslängen und Winkel

**Tab. 28:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K6**.

Bindungslängen				Bindungswinkel			
	d / Å		d / Å		Winkel / °		Winkel / °
Tb1-O3	2,345 (10)	Zn1-O1	2,008 (10)	O3-Tb1-O3'	65,9 (4)	O1-Zn1-N6	102,7 (5)
Tb1-O2	2,302 (11)	Zn1-N6	2,123 (16)	O3-Tb1-O2	66,0 (4)	O1-Zn1-N1	88,7 (5)
Tb1-O4	2,239 (13)	Zn2-O12	2,076 (12)	O2-Tb1-O15	73,7 (4)	O1-Zn1-O9	158,8 (5)
Tb1-O6	2,395 (12)	Zn2-N7	2,085 (12)	O15-Tb1-O9	74,8 (4)	O5-Zn2-N7	106,7 (5)
Tb1-O9	2,298 (11)	Zn3-N3	1,962 (13)	O9-Tb1-O3	79,0 (4)	O12-Zn2-N7	99,7 (5)
Tb1-O15	2,295 (11)	Zn3-O15	2,045 (11)	O3-Tb1-O4	87,5 (4)	O5-Zn2-O11	91,8 (5)
		Zn3-O14	2,064 (11)	O15-Tb1-O4	98,2 (4)	O5-Zn2-O12	153,3 (4)
		Zn3-O7	2,004 (10)	O4-Tb1-O6	177,4 (4)	O14-Zn3-N3	133,0 (6)
				Tb1-O3-Tb1	114,1 (4)	O14-Zn3-O12	115,0 (5)
						O7-Zn3-O15	173,9 (4)
						O7-Zn3-N3	92,5 (5)

**Tab. 29:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K7**.

Bindungslängen				Bindungswinkel			
	d / Å		d / Å		Winkel / °		Winkel / °
Er1-O3	2,307 (11)	Zn1-O1	2,005 (14)	O3-Er1-O3'	63,7 (4)	O1-Zn1-N6	108,4 (6)
Er1-O2	2,284 (12)	Zn1-N6	2,085 (20)	O3-Er1-O2	67,1 (4)	O1-Zn1-N1	91,1 (5)
Er1-O4	2,210 (12)	Zn2-O12	2,003 (12)	O2-Er1-O15	75,2 (4)	O1-Zn1-O9	148,4 (6)
Er1-O6	2,348 (11)	Zn2-N7	2,075 (13)	O15-Er1-O9	75,7 (4)	O5-Zn2-N7	104,4 (6)
Er1-O9	2,309 (10)	Zn3-N3	2,001 (14)	O9-Er1-O3	78,6 (4)	O12-Zn2-N7	106,2 (6)
Er1-O15	2,319 (12)	Zn3-O15	2,051 (11)	O3-Er1-O4	95,8 (4)	O5-Zn2-O11	80,4 (5)
		Zn3-O14	2,094 (12)	O15-Er1-O4	95,0 (4)	O5-Zn2-O12	148,2 (5)
		Zn3-O7	1,949 (11)	O4-Er1-O6	172,7 (5)	O14-Zn3-N3	157,1 (6)
		Zn4-N4	2,054 (13)	Er1-O3-Er1	116,3 (4)	O14-Zn3-O12	88,0 (5)
		Zn4-O10	2,029 (13)			O7-Zn3-O15	144,8 (5)
		Zn4-N8	2,068 (15)			O7-Zn3-N3	92,6 (5)
		Zn4-O14	2,363 (12)			O14-Zn4-O10	174,9 (5)
						O14-Zn4-N4	90,1 (5)
						O13-Zn4-N8	123,7 (7)
						N4-Zn4-N8	112,6 (6)

**Tab. 30:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K1Y**.

Bindungslängen				Bindungswinkel			
d / Å		d / Å		Winkel / °		Winkel / °	
Y1-O3	2,357 (5)	Co1-O2	1,902 (5)	O19-Y1-O21	96,9 (2)	N2-Co1-O17	96,0 (2)
Y1-O6	2,354 (4)	Co1-O3	1,890 (4)	O13-Y1-O16	167,2 (2)	O2-Co1-O17	91,2 (2)
Y1-O9	2,341 (5)	Co1-O4	1,890 (5)	O13-Y1-O19	75,1 (2)	O2-Co1-O3	85,7 (2)
Y1-O12	2,361 (4)	Co1-O16	1,895 (5)	O16-Y1-O19	96,3 (2)	O3-Co1-N2	87,2 (2)
Y1-O13	2,494 (4)	Co1-O17	1,885 (5)	O3-Y1-O9	83,6 (2)	O16-Co1-O17	97,2 (2)
Y1-O16	2,480 (4)	Co1-N2	1,884 (5)	O6-Y1-O12	144,3 (2)	O3-Co1-O16	84,4 (2)
Y1-O19	2,267 (5)	Co2-O5	1,908 (5)			N3-Co2-O6	91,3 (2)
Y1-O21	2,274 (4)	Co2-O6	1,882 (4)			O6-Co2-N5	94,8 (2)
		Co2-O7	1,876 (5)			N5-Co2-O7	83,9 (2)
		Co2-O20	1,921 (5)			O7-Co2-N3	90,2 (2)
		Co2-N3	1,904 (5)			O6-Co2-O20	93,4 (2)
		Co2-N5	1,977 (5)			O5-Co2-O6	84,2 (2)

**Tab. 31:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K1Pr**.

Bindungslängen				Bindungswinkel			
d / Å		d / Å		Winkel / °		Winkel / °	
Pr1-O3	2,494 (11)	Co1-O2	1,904 (11)	O19-Pr1-O21	101,9 (4)	N2-Co1-O17	95,3 (5)
Pr1-O6	2,445 (10)	Co1-O3	1,893 (10)	O13-Pr1-O16	172,6 (4)	O2-Co1-O17	91,1 (5)
Pr1-O9	2,460 (11)	Co1-O4	1,904 (12)	O13-Pr1-O19	76,8 (4)	O2-Co1-O3	85,3 (5)
Pr1-O12	2,463 (10)	Co1-O16	1,909 (11)	O16-Pr1-O19	98,8 (4)	O3-Co1-N2	88,3 (5)
Pr1-O13	2,540 (11)	Co1-O17	1,905 (11)	O3-Pr1-O9	79,5 (4)	O16-Co1-O17	96,5 (5)
Pr1-O16	2,546 (11)	Co1-N2	1,927 (14)	O6-Pr1-O12	141,2 (3)	O3-Co1-O16	86,0 (5)
Pr1-O19	2,401 (12)	Co2-O5	1,892 (11)			N3-Co2-O6	91,9 (5)
Pr1-O21	2,384 (11)	Co2-O6	1,879 (10)			O6-Co2-N5	94,0 (5)
		Co2-O7	1,896 (11)			N5-Co2-O7	84,1 (5)
		Co2-O20	1,940 (11)			O7-Co2-N3	90,3 (5)
		Co2-N3	1,931 (13)			O6-Co2-O20	94,3 (5)
		Co2-N5	1,966 (14)			O5-Co2-O6	85,2 (5)



**Tab. 32:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K1Sm**.

Bindungslängen				Bindungswinkel			
	d / Å		d / Å		Winkel / °		Winkel / °
Sm1-O3	2,408 (12)	Co1-O2	1,902 (12)	O19-Sm1-O21	98,8 (4)	N2-Co1-O17	95,6 (6)
Sm1-O6	2,381 (11)	Co1-O3	1,899 (12)	O13-Sm1-O16	172,8 (4)	O2-Co1-O17	90,3 (5)
Sm1-O9	2,392 (12)	Co1-O4	1,835 (13)	O13-Sm1-O19	75,7 (4)	O2-Co1-O3	85,6 (5)
Sm1-O12	2,373 (11)	Co1-O16	1,871 (13)	O16-Sm1-O19	97,9 (4)	O3-Co1-N2	88,6 (6)
Sm1-O13	2,488 (11)	Co1-O17	1,860 (11)	O3-Sm1-O9	80,2 (4)	O16-Co1-O17	96,5 (5)
Sm1-O16	2,507 (11)	Co1-N2	1,854 (14)	O6-Sm1-O12	143,5 (4)	O3-Co1-O16	86,1 (5)
Sm1-O19	2,321 (13)	Co2-O5	1,889 (13)			N3-Co2-O6	92,4 (5)
Sm1-O21	2,317 (12)	Co2-O6	1,878 (11)			O6-Co2-N5	93,9 (6)
		Co2-O7	1,849 (12)			N5-Co2-O7	83,4 (7)
		Co2-O20	1,903 (13)			O7-Co2-N3	90,5 (6)
		Co2-N3	1,892 (14)			O6-Co2-O20	94,3 (5)
		Co2-N5	1,958 (15)			O5-Co2-O6	84,5 (5)

**Tab. 33:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K1Gd**.

Bindungslängen				Bindungswinkel			
	d / Å		d / Å		Winkel / °		Winkel / °
Gd1-O3	2,406 (6)	Co1-O2	1,894 (6)	O19-Gd1-O21	97,4 (2)	N2-Co1-O17	95,0 (3)
Gd1-O6	2,384 (5)	Co1-O3	1,910 (6)	O13-Gd1-O16	168,7 (2)	O2-Co1-O17	91,4 (3)
Gd1-O9	2,395 (6)	Co1-O4	1,895 (6)	O13-Gd1-O19	75,1 (2)	O2-Co1-O3	85,3 (3)
Gd1-O12	2,386 (5)	Co1-O16	1,916 (6)	O16-Gd1-O19	97,6 (2)	O3-Co1-N2	88,3 (3)
Gd1-O13	2,518 (6)	Co1-O17	1,885 (6)	O3-Gd1-O9	82,0 (2)	O16-Co1-O17	97,4 (3)
Gd1-O16	2,496 (6)	Co1-N2	1,917 (7)	O6-Gd1-O12	143,5 (2)	O3-Co1-O16	84,5 (2)
Gd1-O19	2,319 (6)	Co2-O5	1,906 (6)			N3-Co2-O6	92,1 (3)
Sm1-O21	2,323 (6)	Co2-O6	1,888 (6)			O6-Co2-N5	94,2 (3)
		Co2-O7	1,876 (6)			N5-Co2-O7	84,4 (3)
		Co2-O20	1,929 (6)			O7-Co2-N3	89,5 (3)
		Co2-N3	1,903 (7)			O6-Co2-O20	94,4 (3)
		Co2-N5	1,986 (7)			O5-Co2-O6	84,8 (3)

**Tab. 34:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K1Tb**.

Bindungslängen				Bindungswinkel			
d / Å		d / Å		Winkel / °		Winkel / °	
Tb1-O3	2,414 (10)	Co1-O2	1,904 (9)	O19-Tb1-O21	97,6 (4)	N2-Co1-O17	95,3 (4)
Tb1-O6	2,368 (9)	Co1-O3	1,883 (9)	O13-Tb1-O16	169,7 (4)	O2-Co1-O17	91,5 (4)
Tb1-O9	2,395 (10)	Co1-O4	1,890 (11)	O13-Tb1-O19	75,8 (3)	O2-Co1-O3	85,4 (4)
Tb1-O12	2,390 (9)	Co1-O16	1,872 (11)	O16-Tb1-O19	97,5 (4)	O3-Co1-N2	87,9 (4)
Tb1-O13	2,492 (9)	Co1-O17	1,894 (9)	O3-Tb1-O9	82,2 (3)	O16-Co1-O17	97,6 (4)
Tb1-O16	2,493 (9)	Co1-N2	1,912 (11)	O6-Tb1-O12	143,7 (3)	O3-Co1-O16	85,2 (4)
Tb1-O19	2,293 (10)	Co2-O5	1,895 (11)			N3-Co2-O6	91,9 (4)
Tb1-O21	2,309 (10)	Co2-O6	1,880 (8)			O6-Co2-N5	94,5 (4)
		Co2-O7	1,878 (9)			N5-Co2-O7	84,1 (5)
		Co2-O20	1,968 (10)			O7-Co2-N3	89,7 (4)
		Co2-N3	1,904 (11)			O6-Co2-O20	92,7 (5)
		Co2-N5	1,980 (12)			O5-Co2-O6	84,7 (4)

**Tab. 35:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K1Dy**.

Bindungslängen				Bindungswinkel			
d / Å		d / Å		Winkel / °		Winkel / °	
Dy1-O3	2,379 (14)	Co1-O2	1,903 (12)	O19-Dy1-O21	95,5 (5)	N2-Co1-O17	94,2 (6)
Dy1-O6	2,342 (12)	Co1-O3	1,892 (11)	O13-Dy1-O16	170,7 (5)	O2-Co1-O17	92,3 (5)
Dy1-O9	2,386 (13)	Co1-O4	1,868 (14)	O13-Dy1-O19	76,4 (4)	O2-Co1-O3	85,6 (5)
Dy1-O12	2,363 (10)	Co1-O16	1,843 (16)	O16-Dy1-O19	98,0 (5)	O3-Co1-N2	87,9 (5)
Dy1-O13	2,484 (12)	Co1-O17	1,893 (11)	O3-Dy1-O9	82,4 (4)	O16-Co1-O17	98,3 (6)
Dy1-O16	2,493 (11)	Co1-N2	1,924 (14)	O6-Dy1-O12	144,9 (4)	O3-Co1-O16	84,2 (6)
Dy1-O19	2,303 (14)	Co2-O5	1,897 (14)			N3-Co2-O6	90,9 (5)
Dy1-O21	2,282 (13)	Co2-O6	1,889 (11)			O6-Co2-N5	95,2 (6)
		Co2-O7	1,872 (11)			N5-Co2-O7	82,6 (6)
		Co2-O20	1,967 (16)			O7-Co2-N3	91,3 (6)
		Co2-N3	1,917 (14)			O6-Co2-O20	92,9 (6)
		Co2-N5	1,991 (14)			O5-Co2-O6	85,6 (6)

**Tab. 36:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K2Y**.

Bindungslängen				Bindungswinkel	
	d / Å		d / Å	Winkel / °	
Y1-O3	2,347 (7)	Ni6A-O14	2,003 (8)	N8-Ni6A-O22	89,3 (4)
Y1-O6	2,325 (8)	Ni6A-O15	1,903 (8)	O22-Ni6A-O14	97,7 (3)
Y1-O9	2,346 (8)	Ni6A-O22	1,868 (9)	O14-Ni6A-O15	80,7 (3)
Y1-O12	2,329 (8)	Ni6A-N8	1,955 (8)	O15-Ni6A-N8	90,0 (4)
Y1-O15	2,260 (8)	Ni6A-N10	2,266 (15)	O15-Ni6A-N10	93,9 (6)
Y1-O18	2,316 (8)	Ni6A-O26	2,312 (15)	N8-Ni6A-N10	98,2 (4)
Y1-O21	2,239 (7)	Ni8A-O16	1,949 (8)	N6-Ni8A-O21	96,0 (3)
Y1-O24	2,280 (8)	Ni8A-O20	2,070 (7)	O21-Ni8A-O20	91,2 (3)
		Ni8A-O21	1,973 (8)	O20-Ni8A-O16	85,7 (3)
		Ni8A-N6	1,989 (8)	O16-Ni8A-N6	87,2 (3)
		Ni8A-N9	2,059 (9)	O21-Ni8A-N9	100,8 (4)
				N6-Ni8A-N9	96,9 (4)

**Tab. 37:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K2Sm**.

Bindungslängen				Bindungswinkel	
	d / Å		d / Å	Winkel / °	
Sm1-O3	2,417 (5)	Ni6A-O14	1,994 (6)	N8-Ni6A-O22	89,6 (3)
Sm1-O6	2,395 (6)	Ni6A-O15	1,898 (7)	O22-Ni6A-O14	97,1 (3)
Sm1-O9	2,419 (6)	Ni6A-O22	1,871 (7)	O14-Ni6A-O15	80,9 (3)
Sm1-O12	2,387 (6)	Ni6A-N8	1,944 (6)	O15-Ni6A-N8	90,1 (3)
Sm1-O15	2,331 (6)	Ni6A-N10	2,253 (15)	O15-Ni6A-N10	93,0 (6)
Sm1-O18	2,378 (6)	Ni6A-O26	2,296 (15)	N8-Ni6A-N10	98,6 (4)
Sm1-O21	2,299 (5)	Ni8A-O16	1,952 (6)	N6-Ni8A-O21	90,0 (2)
Sm1-O24	2,334 (6)	Ni8A-O20	2,069 (6)	O21-Ni8A-O20	78,4 (2)
		Ni8A-O21	1,954 (6)	O20-Ni8A-O16	99,1 (2)
		Ni8A-N6	1,996 (6)	O16-Ni8A-N6	87,9 (3)
		Ni8A-N9	2,067 (7)	O21-Ni8A-N9	100,1 (3)
				N6-Ni8A-N9	97,3 (3)

**Tab. 38:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K2Gd**.

	Bindungslängen		Bindungswinkel	
	d / Å	d / Å	Winkel / °	
Gd1-O3	2,382 (5)	Ni6A-O14 1,980 (7)	N8-Ni6A-O22	89,9 (3)
Gd1-O6	2,333 (6)	Ni6A-O15 1,888 (6)	O22-Ni6A-O14	96,9 (3)
Gd1-O9	2,384 (6)	Ni6A-O22 1,880 (6)	O14-Ni6A-O15	81,2 (3)
Gd1-O12	2,345 (6)	Ni6A-N8 1,938 (7)	O15-Ni6A-N8	90,3 (3)
Gd1-O15	2,283 (6)	Ni6A-N10 2,284 (14)	O15-Ni6A-N10	93,0 (6)
Gd1-O18	2,291 (6)	Ni6A-O26 2,330 (14)	N8-Ni6A-N10	97,7 (4)
Gd1-O21	2,251 (5)	Ni8A-O16 1,964 (6)	N6-Ni8A-O21	89,5 (2)
Gd1-O24	2,322 (6)	Ni8A-O20 2,062 (6)	O21-Ni8A-O20	78,4 (2)
		Ni8A-O21 1,960 (6)	O20-Ni8A-O16	99,9 (2)
		Ni8A-N6 1,996 (6)	O16-Ni8A-N6	87,9 (3)
		Ni8A-N9 2,074 (7)	O21-Ni8A-N9	100,6 (3)
			N6-Ni8A-N9	97,1 (3)

**Tab. 39:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K2Tb**.

	Bindungslängen		Bindungswinkel	
	d / Å	d / Å	Winkel / °	
Tb1-O3	2,388 (6)	Ni6A-O14 1,995 (7)	N8-Ni6A-O22	89,6 (3)
Tb1-O6	2,355 (6)	Ni6A-O15 1,895 (7)	O22-Ni6A-O14	96,5 (3)
Tb1-O9	2,394 (6)	Ni6A-O22 1,881 (7)	O14-Ni6A-O15	81,6 (3)
Tb1-O12	2,366 (6)	Ni6A-N8 1,975 (8)	O15-Ni6A-N8	89,9 (3)
Tb1-O15	2,297 (6)	Ni6A-N10 2,287 (15)	O15-Ni6A-N10	94,1 (6)
Tb1-O18	2,301 (6)	Ni6A-O26 2,323 (15)	N8-Ni6A-N10	99,0 (4)
Tb1-O21	2,264 (5)	Ni8A-O16 1,957 (7)	N6-Ni8A-O21	89,7 (3)
Tb1-O24	2,344 (6)	Ni8A-O20 2,073 (6)	O21-Ni8A-O20	78,7 (2)
		Ni8A-O21 1,955 (6)	O20-Ni8A-O16	99,2 (3)
		Ni8A-N6 1,978 (7)	O16-Ni8A-N6	87,7 (3)
		Ni8A-N9 2,068 (8)	O21-Ni8A-N9	101,0 (3)
			N6-Ni8A-N9	97,9 (3)

**Tab. 40:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K2Dy**.

Bindungslängen				Bindungswinkel	
	d / Å		d / Å		Winkel / °
Dy1-O3	2,373 (4)	Ni6A-O14	1,988 (5)	N8-Ni6A-O22	89,8 (2)
Dy1-O6	2,351 (4)	Ni6A-O15	1,892 (4)	O22-Ni6A-O14	97,3 (2)
Dy1-O9	2,396 (4)	Ni6A-O22	1,891 (4)	O14-Ni6A-O15	80,7 (2)
Dy1-O12	2,352 (4)	Ni6A-N8	1,949 (5)	O15-Ni6A-N8	90,1 (2)
Dy1-O15	2,282 (4)	Ni6A-N10	2,284 (10)	O15-Ni6A-N10	93,7 (2)
Dy1-O18	2,330 (4)	Ni6A-O26	2,318 (10)	N8-Ni6A-N10	98,0 (5)
Dy1-O21	2,260 (4)	Ni8A-O16	1,967 (4)	N6-Ni8A-O21	89,9 (3)
Dy1-O24	2,295 (4)	Ni8A-O20	2,061 (4)	O21-Ni8A-O20	78,1 (2)
		Ni8A-O21	1,964 (4)	O20-Ni8A-O16	99,5 (2)
		Ni8A-N6	1,988 (5)	O16-Ni8A-N6	88,3 (2)
		Ni8A-N9	2,074 (5)	O21-Ni8A-N9	100,7 (2)
				N6-Ni8A-N9	96,8 (2)

**Tab. 41:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K2Er**.

Bindungslängen				Bindungswinkel	
	d / Å		d / Å		Winkel / °
Er1-O3	2,357 (7)	Ni6A-O14	1,991 (8)	N8-Ni6A-O22	90,0 (3)
Er1-O6	2,311 (7)	Ni6A-O15	1,899 (8)	O22-Ni6A-O14	96,2 (3)
Er1-O9	2,345 (7)	Ni6A-O22	1,855 (8)	O14-Ni6A-O15	81,8 (3)
Er1-O12	2,315 (7)	Ni6A-N8	1,955 (9)	O15-Ni6A-N8	90,2 (3)
Er1-O15	2,269 (8)	Ni6A-N10	2,300 (17)	O15-Ni6A-N10	92,9 (7)
Er1-O18	2,266 (7)	Ni6A-O26	2,353 (17)	N8-Ni6A-N10	99,0 (5)
Er1-O21	2,229 (7)	Ni8A-O16	1,939 (8)	N6-Ni8A-O21	89,3 (3)
Er1-O24	2,319 (8)	Ni8A-O20	2,064 (8)	O21-Ni8A-O20	79,2 (3)
		Ni8A-O21	1,949 (7)	O20-Ni8A-O16	99,5 (3)
		Ni8A-N6	1,987 (8)	O16-Ni8A-N6	87,7 (3)
		Ni8A-N9	2,067 (9)	O21-Ni8A-N9	100,2 (3)
				N6-Ni8A-N9	97,9 (4)



**Tab. 42:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K2Yb**.

	Bindungslängen		Bindungswinkel	
	d / Å	d / Å	Winkel / °	
Yb1-O3	2,327 (5)	Ni6A-O14 1,972 (6)	N8-Ni6A-O22	90,70 (2)
Yb1-O6	2,305 (5)	Ni6A-O15 1,890 (5)	O22-Ni6A-O14	96,23 (2)
Yb1-O9	2,350 (5)	Ni6A-O22 1,880 (6)	O14-Ni6A-O15	81,53 (2)
Yb1-O12	2,313 (5)	Ni6A-N8 1,932 (6)	O15-Ni6A-N8	90,07 (2)
Yb1-O15	2,244 (5)	Ni6A-N10 2,308 (14)	O15-Ni6A-N10	92,88 (6)
Yb1-O18	2,251 (5)	Ni6A-O26 2,353 (14)	N8-Ni6A-N10	97,81 (4)
Yb1-O21	2,222 (5)	Ni8A-O16 1,956 (5)	N6-Ni8A-O21	89,59 (2)
Yb1-O24	2,283 (5)	Ni8A-O20 2,049 (5)	O21-Ni8A-O20	78,25 (2)
		Ni8A-O21 1,961 (5)	O20-Ni8A-O16	99,57 (2)
		Ni8A-N6 1,982 (6)	O16-Ni8A-N6	88,40 (2)
		Ni8A-N9 2,069 (6)	O21-Ni8A-N9	100,51 (3)
			N6-Ni8A-N9	97,06 (3)

**Tab. 43:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K3Sm**.

	Bindungslängen		Bindungswinkel	
	d / Å	d / Å	Winkel / °	
Sm1-O3	2,378 (7)	Ni5A-O18 1,951 (6)	N5-Ni5A-O18	87,9 (3)
Sm1-O6	2,396 (6)	Ni5A-O17 2,032 (6)	O18-Ni5A-O17	78,6 (2)
Sm1-O9	2,380 (6)	Ni5A-O13 1,932 (6)	O17-Ni5A-O13	101,3 (2)
Sm1-O12	2,400 (7)	Ni5A-N5 1,971 (7)	O16-Ni5A-N6	88,9 (2)
Sm1-O15	2,364 (6)	Ni5A-O27 2,057 (8)	N5-Ni5A-O27	94,8 (3)
Sm1-O18	2,316 (6)		O18-Ni5A-O27	94,1 (3)
Sm1-O21	2,388 (6)			
Sm1-O24	2,393 (6)			

**Tab. 44:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K3Gd**.

Bindungslängen				Bindungswinkel	
	d / Å		d / Å		Winkel / °
Gd1-O3	2,367 (7)	Ni5A-O18	1,955 (6)	N5-Ni5A-O18	87,6 (3)
Gd1-O6	2,373 (6)	Ni5A-O17	2,042 (6)	O18-Ni5A-O17	78,7 (2)
Gd1-O9	2,345 (6)	Ni5A-O13	1,939 (6)	O17-Ni5A-O13	101,4 (2)
Gd1-O12	2,380 (6)	Ni5A-N5	1,988 (7)	O16-Ni5A-N6	88,9 (2)
Gd1-O15	2,343 (6)	Ni5A-O27	2,057 (7)	N5-Ni5A-O27	95,1 (3)
Gd1-O18	2,308 (6)			O18-Ni5A-O27	93,3 (3)
Gd1-O21	2,360 (6)				
Gd1-O24	2,361 (6)				

**Tab. 45:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K3Tb**.

Bindungslängen				Bindungswinkel	
	d / Å		d / Å		Winkel / °
Tb1-O3	2,345 (6)	Ni5A-O18	1,943 (6)	N5-Ni5A-O18	87,6 (2)
Tb1-O6	2,358 (6)	Ni5A-O17	2,035 (6)	O18-Ni5A-O17	78,6 (2)
Tb1-O9	2,343 (6)	Ni5A-O13	1,937 (6)	O17-Ni5A-O13	101,2 (2)
Tb1-O12	2,354 (6)	Ni5A-N5	1,988 (7)	O16-Ni5A-N6	89,1 (2)
Tb1-O15	2,318 (6)	Ni5A-O27	2,058 (7)	N5-Ni5A-O27	95,3 (3)
Tb1-O18	2,292 (6)			O18-Ni5A-O27	93,2 (3)
Tb1-O21	2,335 (6)				
Tb1-O24	2,358 (6)				

**Tab. 46:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K3Dy**.

	Bindungslängen		Bindungswinkel	
	d / Å	d / Å	Winkel / °	
Dy1-O3	2,368 (8)	Ni5A-O18 1,950 (7)	N5-Ni5A-O18	87,3 (3)
Dy1-O6	2,364 (7)	Ni5A-O17 2,029 (8)	O18-Ni5A-O17	78,7 (3)
Dy1-O9	2,334 (8)	Ni5A-O13 1,943 (8)	O17-Ni5A-O13	101,5 (3)
Dy1-O12	2,335 (8)	Ni5A-N5 1,987 (9)	O16-Ni5A-N6	88,8 (3)
Dy1-O15	2,325 (6)	Ni5A-O27 2,039 (9)	N5-Ni5A-O27	94,4 (4)
Dy1-O18	2,284 (8)		O18-Ni5A-O27	93,4 (4)
Dy1-O21	2,352 (8)			
Dy1-O24	2,360 (8)			

**Tab. 47:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K3Er**.

	Bindungslängen		Bindungswinkel	
	d / Å	d / Å	Winkel / °	
Er1-O3	2,318 (6)	Ni5A-O18 1,944 (5)	N5-Ni5A-O18	87,6 (2)
Er1-O6	2,320 (5)	Ni5A-O17 2,014 (5)	O18-Ni5A-O17	79,2 (2)
Er1-O9	2,299 (5)	Ni5A-O13 1,928 (5)	O17-Ni5A-O13	100,7 (2)
Er1-O12	2,329 (6)	Ni5A-N5 1,969 (6)	O16-Ni5A-N6	89,6 (2)
Er1-O15	2,286 (5)	Ni5A-O27 2,058 (6)	N5-Ni5A-O27	95,1 (3)
Er1-O18	2,260 (5)		O18-Ni5A-O27	93,0 (3)
Er1-O21	2,296 (5)			
Er1-O24	2,311 (5)			

**Tab. 48:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K4**.

	Bindungslängen		Bindungswinkel		
	d / Å		d / Å	Winkel / °	
Dy1-O3	2,314 (9)	Cu7-O16	1,887 (10)	N6-Cu7-O16	92,5 (5)
Dy1-O6	2,297 (9)	Cu7-O20	1,954 (9)	O16-Cu7-O20	97,2 (4)
Dy1-O9	2,313 (9)	Cu7-O21	1,902 (9)	O20-Cu7-O21	81,7 (4)
Dy1-O12	2,290 (9)	Cu7-N6	1,905 (12)	O21-Cu7-N6	88,6 (4)
Dy1-O15	2,401 (9)	Cu7-O25	2,756 (-)	N6-Cu7-O25	94,5 (-)
Dy1-O18	2,346 (10)			O21-Cu7-O25	88,7 (-)
Dy1-O21	2,395 (9)				
Dy1-O24	2,409 (9)				

**Tab. 49:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **K5**.

Bindungslängen				Bindungswinkel	
	d / Å		d / Å		Winkel / °
Dy1-O3	2,335 (21)	Cu1-O1	1,839 (19)	O5-Cu1-O6	82,4 (8)
Dy1-O6	2,325 (17)	Cu1-N1	1,954 (23)	O6-Cu1-N1	91,0 (9)
Dy1-O9	2,320 (19)	Cu1-O6	1,915 (18)	O11-Cu3-O12	79,0 (8)
Dy1-O12	2,384 (22)	Cu1-O5	1,935 (19)	O12-Cu3-N3	89,5 (9)
Dy2-O15	2,368 (27)	Cu3-O7	1,904 (22)	O36-Cu1A-N9	90,4 (10)
Dy2-O18	2,327 (20)	Cu3-N3	1,925 (22)	N9-Cu1A-O25	91,4 (11)
Dy2-O21	2,344 (23)	Cu3-O12	1,913 (23)	N9-Cu1A-O42	98,9 (-)
Dy2-O24	2,330 (21)	Cu3-O11	1,976 (20)	O36-Cu1A-O42	93,7 (-)
Dy3-O27	2,336 (16)	Cu1A-N9	1,843 (28)	O30-Cu3A-N11	89,9 (9)
Dy3-O30	2,390 (13)	Cu1A-O25	1,826 (20)	N11-Cu3A-O31	90,0 (11)
Dy3-O33	2,328 (16)	Cu1A-O35	1,977 (22)	N11-Cu3A-O37	99,6 (-)
Dy3-O36	2,328 (15)	Cu1A-O36	1,896 (16)	O30-Cu3A-O37	89,5 (-)
		Cu1A-O42	2,954 (-)		
		Cu3A-N11	1,902 (26)		
		Cu3A-O31	1,881 (22)		
		Cu3A-O29	2,011 (20)		
		Cu3A-O30	1,917 (16)		
		Cu3A-O37	2,867 (-)		



## 7.7.2 Ergebnisse der Fits aus den $ac$ -Messungen

Die in den folgenden Tabellen gezeigten Ergebnisse stammen aus den Fits der  $\tau$  vs.  $T$ -Kurven der feldabhängigen  $ac$ -Messungen bzw. aus den Fits der  $\ln(\tau^{-1})$  vs.  $T^{-1}$ -Kurven der temperaturabhängigen  $ac$ -Messungen mit Formel (2) aus Kapitel 1.2:

$$\tau^{-1} = A_1 \cdot H^4 \cdot T + A_2 \cdot H^2 \cdot T + \frac{B}{1 + F \cdot H^2} + C \cdot T^n + \tau_0^{-1} \cdot e^{-\frac{U_{eff}}{kT}}$$

Der RODQ-Fit berücksichtigt hierbei alle in dieser Formel enthaltenen Terme und damit den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess.

**Tab. 50:** Ergebnisse der Fits der  $\tau$  gegen  $H_{dc}$  Kurven und Ergebnisse der anschließenden Fits der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $T^{-1}$  Kurven mit zusätzlich angelegtem statischem Feld bei fixierten Werten der Fitparameter aus der feldabhängigen Messung.

	Parameter aus Fit der feldabhängigen $ac$ -Messung					Parameter aus RODQ-Fit der temperaturabhängigen $ac$ -Messung			
	$A_1 / T^{-4}K^{-1}s^{-1}$	$A_2 / T^{-2}K^{-1}s^{-1}$	$B / s^{-1}$	$F / T^{-2}$	$T / K$	$C / ^2K^{-n}s^{-1}$	$n$	$\tau_0 / s$	$U_{eff} / K$
<b>K1Gd</b>	0 (fix)	0 (fix)	7205	262,4	2	-	-	$9,9 \cdot 10^{-7}$	28
	0 (fix)	0 (fix)	223,7	7,52	2	-	-	-	-
	0 (fix)	0 (fix)	2,489	0	2	-	-	-	-
<b>K1Tb</b>	20178	9477	2513	239,7	2	0,0241	5 (fix)	$7,8 \cdot 10^{-11}$	199
<b>K1Dy</b>	2054	18,08	137	2000 (fix)	2	0,0748	5 (fix)	$1,0 \cdot 10^{-11}$	164
<b>K2Gd</b>	0	0	26,69	3,439	2	-	-	-	-
<b>K2Tb</b>	0	18,1	613	16965	2	1,54	3 (fix)	$2,8 \cdot 10^{-11}$	518
<b>K2Dy</b>	13923	1224	461,4	0,1023	2	12,24	5 (fix)	$1,1 \cdot 10^{-13}$	93
	0	22,35	10,75	1,834	2	2,549	3 (fix)	$6,0 \cdot 10^{-8}$	104
<b>K3Gd</b>	0 (fix)	0 (fix)	9749	3,242	2	-	-	$8,6 \cdot 10^{-9}$	30
	0	0	1106	6,610	2	-	-	-	-
<b>K3Tb</b>	158,4	0	417,71	72087	2	0,0302	3 (fix)	$5,9 \cdot 10^{-7}$	238
<b>K3Dy</b>	14,27	0	630,6	30161	2	$1,3 \cdot 10^{-6}$	9	$8,6 \cdot 10^{-6}$	36
	7331	79,52	11,22	11381	2				

**Tab. 51:** Ergebnisse der Fits der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $T^{-1}$  Kurven ohne zusätzlich angelegtes statisches Feld

	$A_1 / T^{-4}K^{-1}s^{-1}$	$A_2 / T^{-2}K^{-1}s^{-1}$	$B / s^{-1}$	$F / T^{-2}$	$C / ^2K^{-n}s^{-1}$	n	$\tau_0 / s$	$U_{eff} / K$
<b>K1Gd</b>	0 (fix)	0 (fix)	7205	262,4	-	-	$1,3 \cdot 10^{-7}$	66
<b>K1Tb</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>K1Dy</b>	0 (fix)	0 (fix)	39956	0 (fix)	-	-	-	-
<b>K2Gd</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>K2Tb</b>	0 (fix)	0 (fix)	3275	0,1651	$4,0 \cdot 10^{-8}$	7	$1,3 \cdot 10^{-5}$	16
<b>K2Dy</b>	0 (fix)	0 (fix)	2976	17192	12,2	2,47	$1,4 \cdot 10^{-8}$	121
<b>K3Gd</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>K3Tb</b>	0 (fix)	0 (fix)	952,56	0	$4,1 \cdot 10^{-7}$	6,57	$8,6 \cdot 10^{-5}$	24
<b>K3Dy</b>	0 (fix)	185	0 (fix)	0 (fix)	0,0431	4 (fix)	$1,3 \cdot 10^{-6}$	48

**Tab. 52:** Ergebnisse der Fits der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $T^{-1}$  Kurven mit zusätzlich angelegtem statischem Feld mit einem Modell, das einen Raman- und einen Orbachprozess berücksichtigt.

	$C / ^2K^{-n}s^{-1}$	n	$\tau_0 / s$	$U_{eff} / K$
<b>K1Gd</b>	-	-	-	-
<b>K1Tb</b>	113	1,77	$4,7 \cdot 10^{-10}$	167
<b>K1Dy</b>	0,00972	6,18	$6,9 \cdot 10^{-13}$	203
<b>K2Gd</b>	-	-	-	-
<b>K2Tb</b>	10,39	2,37	$1,6 \cdot 10^{-9}$	344
<b>K2Dy</b>	4,77	2,65	$1,2 \cdot 10^{-7}$	92
<b>K3Gd</b>	-	-	-	-
<b>K3Tb</b>	0,391	2,94	$4,6 \cdot 10^{-7}$	248
<b>K3Dy</b>	0,00090	6,55	$1,5 \cdot 10^{-5}$	36

**Tab. 53:** Ergebnisse der Fits der  $\ln(\tau^{-1})$  gegen  $T^{-1}$  Kurven mit zusätzlich angelegtem statischem Feld mit einem Modell, das einen Raman- und einen Quantentunnelprozess berücksichtigt.

	$A_1 / T^{-4}K^{-1}s^{-1}$	$A_2 / T^{-2}K^{-1}s^{-1}$	$B / s^{-1}$	$F / T^{-2}$	$C / ^2K^{-n}s^{-1}$	n	$\tau_0 / s$	$U_{eff} / K$
<b>K1Gd</b>	0 (fix)	0 (fix)	51170	19,07	1,092	5 (fix)	-	-
<b>K3Gd</b>	0 (fix)	0 (fix)	9749 (fix)	3,242 (fix)	0,189	10,03	-	-