



Einzelmolekülmagnetismus von Metallakronen Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Promotionsfach Chemie

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Andreas Rauguth

Geboren am 17.10.1991 in Flörsheim am Main

Mainz 2021

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2018 bis November 2021 am Department Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] [REDACTED] angefertigt.

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ort, Datum

Unterschrift

Dekanin:

Erste Berichterstatterin:

Zweite Berichterstatterin:

Prüfer:

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.2021

Kurzzusammenfassung

Die Entdeckung einer langsamen Relaxation der Magnetisierung in nur einem einzigen Molekül legte den Grundstein für den modernen molekularen Magnetismus. Was vorher nur in ferromagnetischen Domänen beobachtet worden war, konnte nun bei der Verbindung Mn_{12}OAc erfolgreich nachgewiesen werden. Bei ausreichend niedrigen Temperaturen kann diese Verbindung ihre Magnetisierung für mehrere Monate erhalten. Seitdem suchen Forscher nach Möglichkeiten, die Energiebarriere für die Spin-Umkehr immer weiter zu erhöhen und die Relaxation über alternative Relaxationspfade zu unterdrücken. Lanthanoid(III)-basierte Einzelmolekülmagnete haben sich dafür als vielversprechende Verbindungen etabliert. Aufgrund ihrer starken Kopplung von Spin- und Bahnmoment konnte dieser Effekt bei solchen Verbindungen noch über der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff nachgewiesen werden.

Um die Eigenschaften weiter zu optimieren ist ein gezieltes Ligandendesign notwendig. Metallakronen haben sich als vielversprechender Komplexligand für die Herstellung von Einzelmolekülmagneten etabliert. Aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt ermöglichen sie eine gezielte Variation des Ligandenfeldes und stellen damit ideale Kandidaten für die Entwicklung neuer Einzelmolekülmagneten dar.

Im ersten Teil dieser Arbeit lag der Fokus auf der Untersuchung von 3d-4f Sandwichmetallakronen. Unter der Verwendung verschiedener Derivate der Salicylhydroxamsäure konnten vier neue Sandwichmetallakronen erhalten werden, deren Strukturen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestimmt und ihre magnetischen Eigenschaften mit Hilfe der Squid-Magnetometrie charakterisiert und verglichen worden sind. Zusätzlich konnten zwei neue Nickel-basierte [12-MC-4]-Metallakronen erhalten werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluss des axialen Ligandenfeldes von [15-MC-5]-Metallakronen untersucht. Durch die schrittweise Reduzierung der Koordinationszahl des zentralen Dysprosiums von neun nach sieben konnte eine deutliche Verbesserung der Energiebarriere erzielt werden. Zusätzlich zu den Squid-Messungen wurde durch die Verwendung von XMCD-Messungen und *ab-initio* Berechnungen ein tieferes Verständnis für das Relaxationsverhalten erhalten.

Im dritten Teil der Arbeit wurden winkelahängige XMCD-Studien an einer Mn_4Dy -Metallakrone durchgeführt. Aufgrund der isolierenden Eigenschaften der Verbindung konnten die

magnetischen Eigenschaften nicht über die Elektronenausbeute, sondern mussten über ihre Fluoreszenzausbeute untersucht werden. Die Verbindung zeigt eine starke Abhängigkeit des Einstrahlwinkels, was auf eine hohe magnetische Anisotropie schließen lässt.

Abstract

The discovery of a slow relaxation of magnetisation in just a single molecule revolutionised the world of spintronics. What has previously only been observed in ferromagnetic domains has now been successfully demonstrated in the compound Mn₁₂OAc. At sufficiently low temperatures, this compound can maintain its magnetization for several months. Since then, researchers have been looking for ways to keep increasing the energy barrier for spin reversal and to suppress relaxation via alternative relaxation pathways. lanthanoide(III)-based single-molecule magnets have emerged as promising compounds in this regard. Due to their strong coupling of spin and orbital moment, this effect has been demonstrated for such compounds even above the boiling temperature of liquid nitrogen.

To further optimise the properties, a specific ligand design is necessary. metallacrowns have established themselves as promising complex ligands for the preparation of single-molecule magnets. Due to their structural versatility, they allow a controlled variation of the ligand field and thus represent ideal candidates for the development of new single-molecule magnets.

The first part of this work focused on the investigation of 3d-4f sandwich metallacrowns. Using different derivatives of salicylhydroxamic acid, five new sandwich metallacrowns were obtained, whose structures were determined by single-crystal X-ray structure analysis and their magnetic properties were characterized and compared by squid magnetometry. In addition, two new nickel-based [12-MC-4] metal crowns were also obtained.

In the second part of the work, the influence of the axial ligand field on [15-MC-5] metallacrowns was investigated. By gradually reducing the coordination number of the central dysprosium from nine to seven and a positive effect on the relaxation behaviour could be demonstrated. At the same time, increasing the ligand field strength led to a significant improvement in the energy barrier. In addition to the squid measurements, a deeper understanding of the relaxation behaviour was obtained by using XMCD measurements and ab-initio calculations.

In the third part of the work, angle-dependent XMCD studies were performed on a Mn₄Dy metallacrown. Due to the insulating properties of the compound, the magnetic properties could not be investigated via the electron yield but had to be studied via its fluorescence yield. The compound shows a strong dependence of the angle of incidence, suggesting a high magnetic anisotropy.

Danksagung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Einführung in den Einzelmolekülmagnetismus	1
1.2 Der Weg zur großen Energiebarriere	6
1.3 Messmethoden	12
1.3.1 Squid-Magnetometrie	12
1.3.2 XMCD-Spektroskopie	15
1.4 Metallakronen	19
2. Motivation und Zielsetzung	25
3. Ergebnisse und Diskussion	30
3.1 Einzelmolekülmagnetismus von Sandwich-Metallakronen	30
3.1.1 Liganden- und Präkursorsynthesen	30
3.1.2 (Hpip)₅[Tb(III)][12-MC_{Ni(II)N(Shi)-4}]₂(Pip)₂·(Pip)_{4.5}·6.5 Aceton (TbShi)	31
3.1.3 (Hmorph)₅[Tb(III)][12-MC_{Ni(II)N(MeShi)-4}]₂(morph)₂·3 Aceton (TbMeShi)	42
3.1.4 (Hpip)₅Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(tBuShi)-4}]₂ (Tb^tBuShi)	45
3.1.5 (Hpip)₅Tb(III)[12-MC_{Cu(II)N(tBuShi)-4}]₂ (TbCu^tBuShi)	49
3.1.6 Weitere [12-MC-4]-Metallakronen (NiShi und NiNaph)	51
3.1.7 Vergleich der magnetischen Eigenschaften	55
3.2 Der Einzelmolekülmagnetismus von [15-MC-5]-Metallakronen	57
3.2.1 [Dy([15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5}](Py)₅)(NO₃)₂]₂NO₃ (CuDy)	57
3.2.2 [Dy(H₂O)[15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5}](OTf)₂]₂OTf·(MeOH)₃ CuOTfDy	62
3.2.3 [Dy(3,5-dfPy)(MeOH)_{0,69}(H₂O)_{0,31}][15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5}](OTf)₂]₂OTf (CuDy^{df})	66
3.2.4 (Dy(Py)₅)[15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5}](Py₅)₂(μ₂-O)₂(OTf)₂ (Cu₂O)	67
3.2.5 [(Dy[15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5}](4-Picolin)₃F(Isonicotinat)]_n(OTf) (Cu₂F)	69
3.2.6 [(Dy(Py)[15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5}](Py)₅]₂(Cu(Py)(PicHA)₂)] (Cu₂PicHA)	70
3.2.7 [Dy(DMF)₂[15-MC_{Cu(II)N(picHa)-5}]] (CuDMF)	74
3.2.8 [(Dy₄Ni₁₂(PicHA)₁₆(Pyridin)₂₄(HCO₂)₄OTf₂)]²⁺ (NiDMF)	79
3.2.9 [Dy(4-Picolin)₅[15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5}](4-Cyanophenol)₂]₂OTf (CuCNP)	81
3.3 Winkelabhängige XMCD-Messungen an Mn₄Ln	90
3.3.1 Einleitung	90
3.3.2 XMCD-Messungen an Mn₄Tb	93
3.3.3 XMCD-Messungen an Mn₄Dy	95
4. Zusammenfassung und Ausblick	100
5. Experimentalteil	105
5.1 Apparativer Teil	105

5.1.1 Chemikalien und Lösemittel	105
5.1.2 Röntgenstrukturanalyse	105
5.1.3 Magnetische Messungen	105
5.1.4 Infrarotspektroskopie	105
5.1.5 Elementaranalyse	106
5.1.6 NMR-Spektroskopie	106
5.1.7 Zirkularer magnetischer Röntgendichroismus	106
5.1.8 CASSCF-Rechnungen	107
5.2 Synthese der Metallsalze	108
5.2.1 Ni ₂ (H ₂ O)(piv) ₄ (Hpiv) ₄	108
5.2.2 (Ni(piv) ₂) _n (NiPiv)	109
5.9.3 Kupferpivalat (CuPiv)	109
5.9.4 Terbiumpivalat (TbPiv)	110
5.9.4 Yttriumpivalat (YPiv)	110
5.3 Synthese der Metallsalze	111
5.3.1 Picolinhydroxamsäure (PicHA)	111
5.10.2 4-Methyl-Salicylsäuremethylester	112
5.3.3 4-Methylsalicylhydroxamsäure (MeShi)	113
5.3.4 5-tert-Butylsalicylsäuremethylester	114
5.3.5 5-tert-butylsalicylhydroxamsäure (^t BuShi)	115
5.3.6 3-Hydroxynaphtoe-2-säuremethylester	116
5.3.7 3-Hydroxynaphtoe-2-hydroxamsäure (NaphShi)	117
5.4 Synthese der Komplexverbindungen	118
5.4.8 (Hpip) ₅ {Ni(II)[12-MC _{Ni(II)N(shi)-4}]}(μ ₂ -Piv) ₂ (η ¹ -Piv)(HPip) (NiShi)	118
5.4.9 (Hpip) ₄ {Ni(II)[12-MC _{Ni(II)N(Naph)-4}]}(μ ₂ -Piv) ₂ (HPip) ₂ (NiNaph)	119
5.4.10 (Hpip) ₅ [Tb(III)[12-MC _{Ni(II)N(shi)-4}] ₂ (Pip) ₂](Pip) _{4.5} ·6.5 Aceton (TbShi)	120
5.4.11 (Hmorph) ₅ [Tb(III)[12-MC _{Ni(II)N(MeShi)-4}] ₂ (morph) ₂] ₂ ·3 Aceton (TbMeShi)	121
5.4.12 (Hpip) ₅ Tb(III)[12-MC _{Ni(II)N(^tBuShi)-4}] ₂ (Tb ^t BuShi)	122
5.4.13 (Hpip) ₅ Tb(III)[12-MC _{Cu(II)N(^tBuShi)-4}] ₂ (TbCu ^t BuShi)	123
5.4.14 Dy(NO ₃) ₂ [15-MC _{Cu(II)N(picHa)-5}]NO ₃ · 9 Pyridin · H ₂ O (CuDy)	124
5.4.15 [Dy(H ₂ O)[15-MC _{Cu(II)N(picHA)-5}](OTf) ₂ OTf·(MeOH) ₃ CuOTfLn	125
5.4.16 [Dy(3,5-dfPy)[15-MC _{Cu(II)N(picHA)-5}](MeOH) _{0,69} (H ₂ O) _{0,31} (OTf) ₂ OTf (CuDy ^{df})	126
5.4.17 (Dy(Py) ₅)[15-MC _{Cu(II)N(picHA)-5} Py ₅] ₂ (μ ₂ -O) ₂ (OTf) ₂ (Cu ₂ O)	127
5.4.18 [(Dy[15-MC _{Cu(II)N(picHA)-5}](4-Picolin) ₃ F(Isonicotinat)) _n](OTf) (Cu ₂ F)	128
5.4.19 [(Dy(Py)[15-MC _{Cu(II)N(picHA)-5}](Py) ₅] ₂ (Cu(PicHA) ₂)] (Cu ₂ PicHA)	129
5.4.20 [(Dy ₄ Ni ₁₂ (PicHA) ₁₆ (Pyridin) ₂₄ (HCO ₂) ₄ OTf ₂)] ²⁺ (NiDMF)	130

5.4.21 [Dy(DMF) ₂ [15-MC _{Cu(II)} N(picHa)-5]] (CuDMF)	131
5.5 Magnetische Messungen	133
5.6 Infrarot-Spektren	142
5.7 NMR-Spektren	153
5.8 Röntgenstrukturanalysen	157

1. Einleitung

1.1 Einführung in den Einzelmolekülmagnetismus

Seit fast 70 Jahren werden ferromagnetische Domänen dazu genutzt Informationen zu speichern und für die Zukunft zu bewahren.^[1] Durch die fortwährende Verkleinerung dieser Domänen konnten bis zum heutigen Tage Speicherdichten von bis zu 23 Gbyte/cm² realisiert werden.^[2] Die Miniaturisierung hat jedoch Grenzen. Bei einer Partikelgröße unter 30 nm können Ferromagneten unterhalb der Curie-Temperatur ein sogenanntes superparamagnetisches Verhalten zeigen.^[3] Das bedeutet, dass sie in Abwesenheit eines magnetischen Feldes keine bleibende Magnetisierung mehr zeigen. Folglich sind neue Materialien notwendig, um die Speicherdichte weiter zu erhöhen.^[4] Ein Ansatz ist es, einzelne magnetisierbare Moleküle zu verwenden, welche genauso wie makroskopische Magnete, eine sehr langsame Relaxation der Magnetisierung aufweisen. Solche Verbindungen werden Einzelmolekülmagnete (engl. *single-molecule magnets*, kurz: SMMs) genannt. Im Gegensatz zu klassischen Festplatten werden jedoch nicht Domänen, sondern einzelne Moleküle magnetisiert. Dies ermöglicht eine deutliche Miniaturisierung im Vergleich zu herkömmlichen Festplatten.^[5] Die erste Komplexverbindung bei der eine langsame Relaxation der Magnetisierung beobachtet werden konnte, war der 1993 von *Sessoli* charakterisierte Mangancluster [Mn(IV)₄Mn(III)₈O₁₂(O₂CCH₃)₁₆(H₂O)₄] (Mn₁₂OAc).^[6] Diese Verbindung hat einen Durchmesser von ca. 20 Å, was einer theoretischen Speicherdichte von über 3100 Gbyte/cm² entsprechen würde. Obwohl sich das Mn₁₂OAc in die Klasse der SMMs einordnen lässt, eignet die Verbindung sich noch nicht für eine Anwendung als Speichermedium, da die Magnetisierung nur bei Temperaturen von unter 3 K für einen längeren Zeitraum stabil bleibt.^[6] Trotzdem kann die Verbindung hervorragend für die Veranschaulichung der langsamen Relaxation der Magnetisierung auf molekularer Ebene verwendet werden. Mn₁₂OAc ist aus einem zentralen Koordinationscluster von vier Mangan(IV)-Ionen aufgebaut, der von acht Mangan(III)-Ionen umgeben ist (Abbildung 1.1). Die magnetische Spinaustausch-Kopplung der Mangan-Ionen derselben Oxidationsstufe ist jeweils ferromagnetisch. Zwischen den Mangan(III)- und Mangan(IV)-Ionen dominiert eine antiferromagnetische Kopplung. Der Spingundzustand des gesamten Moleküls beträgt $S = 10$. Zusätzlich weisen die Mangan(III)-Ionen eine starke Jahn-Teller-Verzerrung auf. Dies führt dazu, dass die 21 M_S -Zustände nicht mehr entartet vorliegen und die Zustände $M_S = -10$ und $M_S = +10$ den Grundzustand darstellen.^[7] Bei paramagnetischen Molekülen, die in ein Magnetfeld gebracht werden, ist die Aufspaltung der M_S -Zustände unter der Zeeman-Aufspaltung bekannt.^[8] Bei SMMs tritt eine Aufspaltung jedoch auch ohne ein zusätzlich

angelegtes Magnetfeld auf. Diese sogenannte Nullfeldaufspaltung (engl. *zero-field splitting*, kurz: ZFS) kann durch die axiale Anisotropie D und die transversale Anisotropie E (auch rhombische Anisotropie genannt) beschrieben werden:^[3]

$$\hat{H}_{ZFS} = D[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (1)$$

D kann sowohl positiv als auch negativ sein: Bei einem positiven D sind die Werte mit den niedrigsten $|M_S|$ am stabilsten, während bei negativem D die Niveaus mit dem höchsten $|M_S|$ am niedrigsten liegen. Dabei beziehen sich die Größe der M_S -Zustände auf den z-Richtungsanteil der Magnetisierung, wobei die z-Achse immer als magnetische Hauptachse definiert ist. $M_S = 0$ bedeutet also, dass keine Magnetisierung auf der z-Achse vorliegt und das magnetische Moment entlang der xy-Ebene ausgerichtet ist. Typische SMMs weisen eine sehr starke axiale Anisotropie mit $|D| \gg |E|$ auf. Sie lassen sich also nur entlang einer Achse magnetisieren, welche als leichte Achse bezeichnet wird. Die rhombische Anisotropie E wirkt sich auf die relative Lage zweier $\pm M_S$ -Zustände aus. Bei nicht-Kramers Ionen (Ionen mit ganzzahligem Spin) würde ein großer Wert für E zu einer Aufhebung der Entartung führen. Jedoch kann es auch in Kramers Ionen (Ionen mit halbzahligem Spin) zu einer Aufhebung der Entartung kommen. Ursache hierfür ist aber nicht mehr die Symmetrie des Kristallfeldes, sondern z.B. ein zusätzliches Magnetfeld, welches durch ein benachbartes paramagnetisches Zentrum induziert wird.

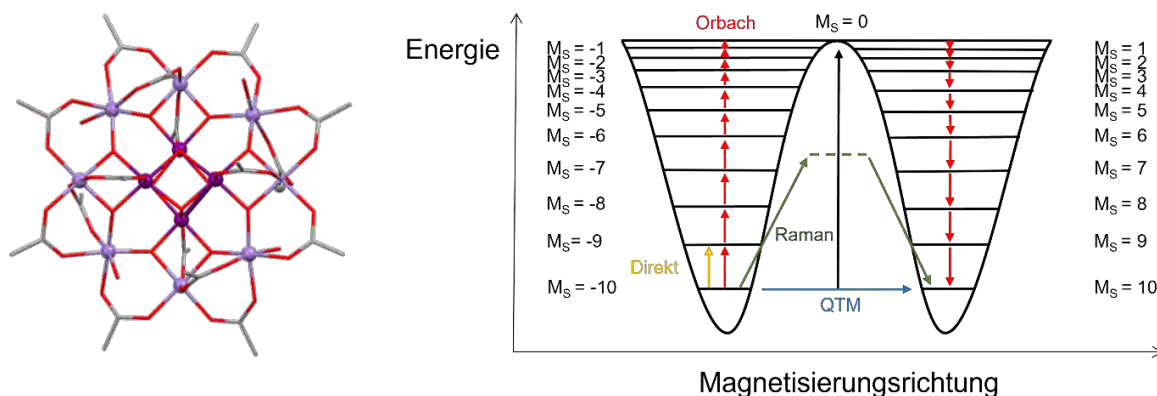


Abbildung 1.1: Links: Schematische Darstellung des Mn₁₂OAc. Mn(III): Hellviolett, Mn(IV): Violett, C: Grau, O: Rot. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Rechts: Schematische Darstellung des Doppelmuldenpotentials von Mn₁₂OAc. Abgebildet sind die Relaxation über einen Orbach-Prozess (rot), Raman-Prozess (grün), direkten Prozess (gelb) und Quantentunneln (blau).

Daher werden solche Verbindungen häufig zusätzlich unter „magnetischer Verdünnung“ gemessen. Das bedeutet, dass im Kristallgitter ein Großteil (ca. 95%) der paramagnetischen Zentren durch ein diamagnetisches Analogon (z.B. Yttrium(III) anstatt Dysprosium(III)) ersetzt

werden, um solche induzierten Magnetfelder zu unterdrücken.^[3] Zur Veranschaulichung der Nullfeldaufspaltung ist in Abbildung 1.1 das Doppelmuldenpotential von Mn_{12}OAc dargestellt. Hierbei werden Energieniveaus der M_S -Zustände gegen die Magnetisierungsrichtung aufgetragen. Für Mn_{12}OAc ($D \approx -0,5 \text{ cm}^{-1}$) gilt $D < 0$, weswegen die beiden Zustände $M_S = \pm 10$ den Grundzustand darstellen.^[9] Da nur Übergänge $\Delta M_S = \pm 1$ (Auswahlregeln für Spin-Phononen-Übergänge) erlaubt sind, entstehen zwei getrennte Mulden.^[10] Ein Übergang vom $M_S = -10$ zu $M_S = +10$ ist verboten und kann nur durch Überwinden der Energie-Barriere $U = |D| \cdot S^2$ stattfinden. Neben der thermischen Relaxation können auch weitere Relaxationsmechanismen eine Rolle spielen. Diese sorgen dafür, dass das System schneller relaxiert als von einer reinen thermischen Relaxation erwartet wird und die im Experiment bestimmte Energiebarriere U_{eff} fällt niedriger aus als die Differenz zwischen dem $M_S = 10$ und dem $M_S = 0$.

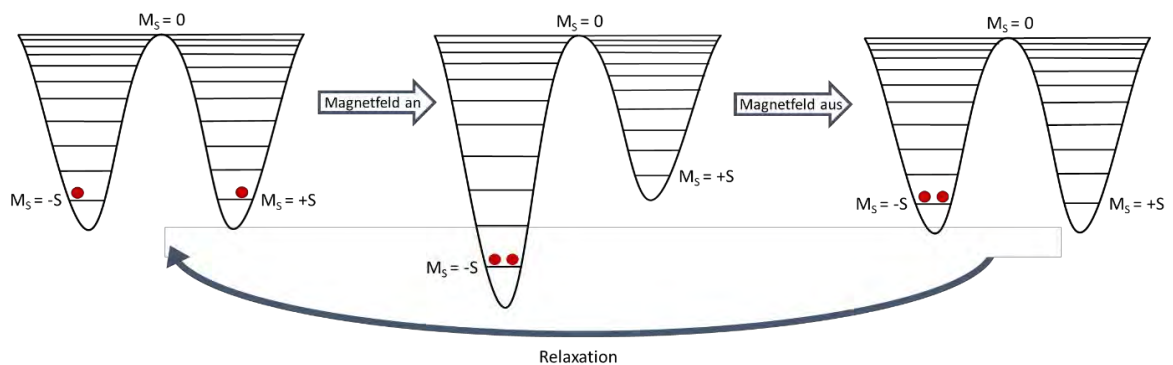


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Magnetisierung und Relaxation eines Einzelmolekülmagneten basierend auf [11].

In Abwesenheit eines Magnetfeldes liegen $\pm|M_S|$ -Zustände entartet vor. Das Anlegen eines starken Magnetfeldes bewirkt, dass die Zustände energetisch abgesenkt werden, deren magnetische Momente parallel zum angelegten Magnetfeld ausgerichtet sind. Die Stärke der Energieänderung entspricht der Zeeman-Aufspaltung.^[3]

$$\Delta E = g\mu_B m_S H \quad (2)$$

Außerdem werden hohe M_S -Zustände stärker abgesenkt als niedrige. Ist zusätzlich zu dem angelegten Feld die Temperatur ausreichend niedrig, wird nur noch ein Zustand besetzt. Durch das Entfernen des Magnetfeldes gleichen sich die Energieniveaus wieder an und es kommt zu einer Relaxation der Magnetisierung. Die Zeit, die das System braucht, um wieder in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren wird als Relaxationszeit τ bezeichnet. Im Falle des Mn_{12}OAc beträgt diese Zeit bei 2 K mehrere Monate.^[6]

Erst durch eine sukzessive Anregung in den $M_S = 0$ und anschließender Relaxation in den Grundzustand kann das System in den Gleichgewichtszustand zurückkehren. Je höher die Energiebarriere U ist, desto länger braucht das System, um wieder in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren.^[11] Neben der thermischen Relaxation über die Energiebarriere, der sogenannten Orbach-Relaxation, kann eine Relaxation auch über weitere Mechanismen erfolgen. Bis auf das Quantentunneln der Magnetisierung (kurz: QTM), das auf einen rein quantenmechanischen Effekt zurückzuführen ist, haben alle gemeinsam, dass die Relaxation durch eine Wechselwirkung des Moleküls mit der Umgebung zustande kommt. Dabei wird vom Molekül ein Phonon aufgenommen/abgegeben, dessen Energie der Differenz zweier M_S -Zustände entspricht. Phononen sind quantisierte Gitterschwingungen die zu einer Verzerrung der molekularen Geometrie führen:^[12]

Orbach-Relaxation

Durch die Aufnahme eines Phonons findet eine Anregung in einen höheren Energiezustand statt. Für einen Spin-Phonon-Übergang gilt: $\Delta M_S = \pm 1$. Im Falle einer rhombischen Anisotropie können auch Übergänge mit $\Delta M_S = \pm 2$ stattfinden. Von $M_S = 0$ relaxiert das System in einen niedrigeren M_S -Zustand durch die Abgabe eines Phonons an das Kristallgitter. Die Relaxationszeit über den Orbach-Mechanismus kann über:

$$\tau_{Orbach}^{-1} = \frac{1}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{U_{eff}}{k_B T}} \quad (3)$$

beschrieben werden. τ_0 ist ein Maß für die Anregungshäufigkeit und damit abhängig von der Verfügbarkeit von Phononen mit passender Energie. Der Orbach-Prozess ist unabhängig von dem angelegten Magnetfeld. Aufgrund seiner starken Temperaturabhängigkeit ist dieser Prozess bei ausreichend großer Energiebarriere nur bei hohen Temperaturen zu beobachten. Bei Verbindungen mit sehr kleiner Energiebarriere stellt dieser Prozess meist den Hauptrelaxationspfad dar.

Raman-Relaxation

Bei der Raman-Relaxation kommt es zur gleichzeitigen Absorption und Emission eines Phonons. Anders als beim Orbach-Prozess wird dabei kein M_S -Zustand besetzt. Die aufgenommene Energie entspricht nämlich keinem realen Zustand, sondern einer Überlagerung mehrerer Gitterschwingungen und wird deswegen als „virtueller Zustand“ bezeichnet. Dieser kann unter dem M_S -Zustand mit der höchsten Energie liegen und sorgt dafür, dass eine Relaxation nicht mehr

über die Energiebarriere stattfinden muss, sondern auch mit niedrigeren Phononen-Energien möglich ist.

$$\tau_{Raman}^{-1} = C \cdot T^n \quad (4)$$

C entspricht genauso wie τ_0 einem Maß für die Anregungshäufigkeit. Allgemein zeigt der Raman-Prozess aufgrund des Exponenten n eine sehr charakteristische Temperaturabhängigkeit. Dieser Parameter beträgt theoretisch neun für halbzahlige Spinsysteme und sieben für ganzzahlige Spinsysteme. In der Realität liegen jedoch meist mehrere Raman-Prozesse vor. Dies führt dazu, dass der aus den Relaxationsmessungen bestimmte Raman-Parameter niedriger ausfällt als der theoretische Wert. In einer Untersuchung von den zurzeit leistungsfähigsten Verbindungen konnte gezeigt werden, dass der Wert meist zwischen $n = 2 - 4$ liegt.^[13]

Direkte Relaxation

Ein einzelnes Phonon aus dem Kristallgitter wird von dem Metallzentrum absorbiert. Dies führt zu einem Übergang in einen neuen M_S -Zustand. Dieser Übergang erfolgt „direkt“, ohne die Besetzung eines Übergangszustandes. Genauso wie die Raman-Relaxation erlaubt auch dieser Mechanismus ein Umgehen der Energiebarriere:

$$\tau_{Direkt}^{-1} = A \cdot H^4 \cdot T \quad (5)$$

Der Prozess ist sowohl von der Temperatur T als auch vom angelegten Magnetfeld H abhängig. In Abwesenheit eines magnetischen Feldes findet dieser Prozess nicht statt. Wird jedoch ein zusätzliches Magnetfeld verwendet, z.B. um ein Quantentunneln der Magnetisierung zu unterdrücken, so kann ein zu hohes Magnetfeld dazu führen, dass der direkte Prozess nicht mehr vernachlässigbar ist. Die Energie der benötigten Phononen beträgt typischerweise 1-2 cm^{-1} . Deswegen dominiert dieser Prozess meist nur bei Temperaturen unter 10 K.

Quantentunneln

Viele SMMs zeigen bei sehr tiefen Temperaturen eine temperaturunabhängige Relaxationszeit. Hier sind keine Phononen passender Energie vorhanden, um eine Anregung in einen höheren Zustand zu ermöglichen. Beim sogenannten Quantentunneln der Magnetisierung findet kein Energieaustausch zwischen dem Molekül und der Umgebung statt. Stattdessen kommt es zu einem spontanen Übergang von einem $+M_S$ -Zustand in den entsprechenden $-M_S$ -Zustand (oder umgekehrt). In Kramers-Ionen, ist ein solcher Übergang eigentlich verboten. Hervorgerufen werden kann QTM durch eine transversale Anisotropie oder dipolare Wechselwirkungen, die eine

Aufhebung der Entartung zur Folge haben. Die Tunnelrate P_{tun} ist abhängig von Δ_{tun} , der Energiedifferenz zwischen den $\pm M_S$ -Zuständen.^[14]

$$P_{tun} = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta_{tun}^2}{2\hbar \frac{dH}{dt} |E_{M_S} - E_{-M_S}|}\right) \quad (6)$$

Das Quantentunneln kann effektiv durch ein zusätzlich angelegtes Magnetfeld unterdrückt werden. Die Relaxationszeit für diesen Mechanismus kann über

$$\tau_{QTM}^{-1} = \frac{B_1}{1+B_2H^2} \quad (7)$$

beschrieben werden, wobei es sich bei den Parametern B_1 und B_2 um empirische Parameter handelt. Dieser Mechanismus kann sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand stattfinden. Letzteres wird als TA-QTM (engl. *thermally assisted quantum tunneling*) bezeichnet und zeigt eine Temperaturabhängigkeit ähnlich dem Orbach-Mechanismus.

1.2 Der Weg zur großen Energiebarriere

Die Verbindung $Mn_{12}OAc$ legte den Grundstein für alle weiteren Verbindungen. Trotz der beachtlichen Energiebarriere von 42 cm^{-1} stellt die Relaxation über den Orbach-Mechanismus den limitierenden Faktor dar. Um eine Orbach-Relaxation zu unterdrücken ist es notwendig, die Energiebarriere weiter zu erhöhen. Wie zuvor gezeigt wurde, ist diese sowohl von der Anisotropie (D), aber noch viel stärker vom Spin (S^2) abhängig. Deswegen wurde in den folgenden Jahren versucht, durch die Verwendung von mehrkernigen 3d-Übergangsmetallkomplexen, den Spingrundzustand immer weiter zu vergrößern, in der Hoffnung, die Energiebarriere immer weiter erhöhen zu können.

Zum Beispiel konnte von *Powell* und *Heath* im Jahr 2000 der 19-kernige Fe-Cluster $Fe_{19}\{[(CH_3COOH)_2(PrOH)N]_{10}(OH)_{14}O_6(H_2O)_{12}\}NO_3$ (Fe_{19}) mit $S = 33/2$ und $D = -0,04 \text{ cm}^{-1}$ synthetisiert werden.^[15] Aber auch Mangankomplexe wie der $[Mn_{25}O_8(N_3)_8(HL)_{12}-MeCN]_6Cl_2$ (Mn_{25}) mit $S = 51/2$ von *Christou* oder $[Mn_{12}(III)Mn_7(IV)O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$ von *Powell* mit $S = 83/2$ konnten den Spingrundzustand immer weiter erhöhen.^[16,17] 2018 konnte von *Winpenny* sogar ein $Ni_{12}Gd_{20}$ -Cluster synthetisiert werden dessen Grundzustand bahnbrechende $S = 182/2$ aufwies.^[18]

Obwohl der Spingrundzustand der neuen Verbindungen immer weiter stieg, blieben hohe Energiebarrieren aus. Während der Fe_{19} -Cluster noch eine Energiebarriere von 11 cm^{-1} aufweist, zeigt der Mn_{25} -Cluster nur noch eine Barriere von 8 cm^{-1} . Der $Ni_{21}Gd_{20}$ -Cluster zeigt trotz des

großen Spingrundzustandes nur noch eine Energiebarriere von 2 cm^{-1} . Bis zum heutigen Tage beträgt die höchste in einem mehrkernigen 3d-Übergangsmetallcluster gemessene Energiebarriere 60 cm^{-1} ($[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$, $S = 24/2$). Diese ist also nur geringfügig höher als im Mn_{12}OAc .

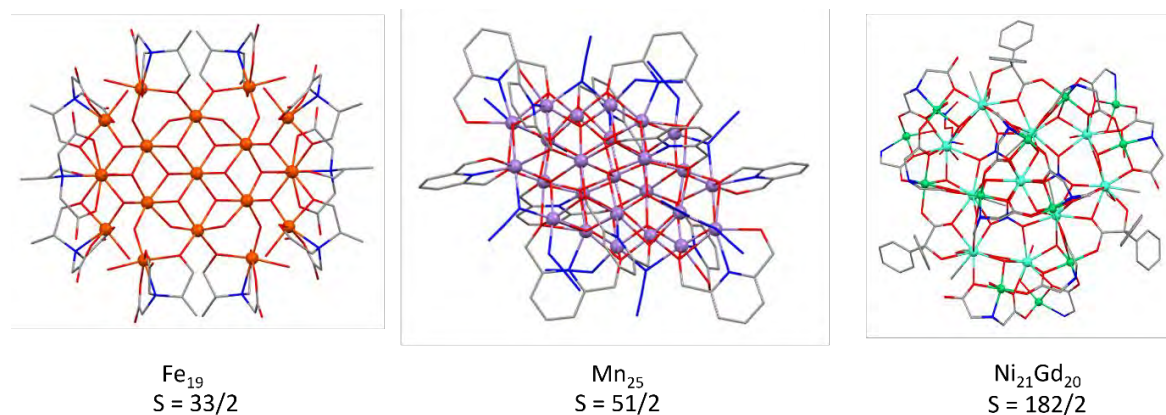


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung von Fe_{19} (links), Mn_{25} (mitte) und $\text{Ni}_{21}\text{Gd}_{10}$ (rechts).^[15,17,18]

Die niedrigen Energiebarrieren sind auf den ersten Blick sehr verwunderlich, da aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung schon für ein einzelnes axial verzerrtes $\text{Mn}(\text{III})$ zumindest eine kleine Energiebarriere zu erwarten wäre.^[19] Theoretische Rechnungen von *Neese* und *Pantazis* konnten dies wie folgt begründen: Zum einen ist die Anisotropie eines Systems stark abhängig von der Ausrichtung der Jahn-Teller-Achsen. Sind die Jahn-Teller-Achsen nicht parallel ausgerichtet, so kommt es zu einer Erniedrigung der axialen Anisotropie und somit zu einem Verschwinden der Energiebarriere. Der Hauptgrund ist jedoch, dass sich D umgekehrt proportional zu S^2 verhält und deswegen die Höhe der Energiebarriere U in Wirklichkeit keine Funktion von S ist, wie von der Gleichung $U = D \cdot S^2$ suggeriert wird.^[20]

Nachdem lange Zeit der Fokus hauptsächlich auf der Untersuchung von mehrkernigen 3d-Komplexen lag, konnte im Jahre 2003 von *Ishikawa* et al. am Beispiel von $[\text{TbPc}_2]^-$ ($\text{Pc} = \text{Phtalocyanin}$) mit einer Energiebarriere von 230 cm^{-1} gezeigt werden, dass sich auch einkernige Komplexe mit Lanthanoid(III)-Ionen für die Verwendung als Einzelmolekülmagnete eignen.^[21] Diese zeigen wegen der diffusen und kernnahen f-Orbitale eine schwache Austauschwechselwirkung, weisen jedoch aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung eine sehr hohe Anisotropie auf. Ursache hierfür ist die fast vollständige Entartung der f-Orbitale, die zu einem Bahnmoment führt, welches um circa zwei Größenordnungen höher liegt als bei 3d-Metallen (siehe Tabelle 1.1). Die Kristallfeldzustände lassen sich dann nicht mehr durch die Spinquantenzahl beschreiben, sondern über den Gesamtdrehimpuls $J = S+L$. Da die Spin-Bahn-

Kopplung deutlich größer ist als die Kristallfeldaufspaltung, kann letztere als Störung der Spin-Bahn-Kopplung beschrieben werden.

Tabelle 1.1: Größenordnung der Kristallfeldaufspaltung (KF) im Vergleich zur Spin-Bahn-Kopplung in cm^{-1} .^[22]

Typ	LS-Kopplung	KF-Aufspaltung
3d	10	1000
4f	1000	100

Der Grundzustandsterm für Lanthanoid(III)-Ionen ist abhängig von der Anzahl der f-Elektronen. Für weniger als halb gefüllte Schalen werden Zustände mit $|L-S|$ und für mehr als halb gefüllte Schalen Zustände mit $|L+S|$ stabilisiert (Hund'sche Regeln). Deswegen eignen sich vor allem Terbium(III)- und Dysprosium(III)-basierte Verbindungen, da beide sowohl einen hohen Spin als auch ein hohes Bahnmoment aufweisen. (Grundzustandsterme: ${}^6\text{H}_{15/2}$ (Dy(III)) und ${}^7\text{F}_6$ (Tb(III))). Jedes J-Multiplett setzt sich aus $2J+1$ -Mikrozuständen (M_J -Zuständen) zusammen. Für Dysprosium(III) führt dies dazu, dass der 16-fach entartete ${}^6\text{H}_{15/2}$ Grundzustandsterm in einem Ligandenfeld in acht Kramers-Doublets aufspaltet. Dadurch ist die Orientierung des Spins an die Stärke und die Symmetrie des Ligandenfelds gekoppelt. Deswegen werden Designkriterien benötigt, um die Aufspaltung der M_J -Zustände zu maximieren.^[23]

1981 berechnete *Sievers* die räumliche Verteilung der Ladungsdichten der M_J -Zustände trivalenter Lanthanoid-Ionen im Grundzustand.

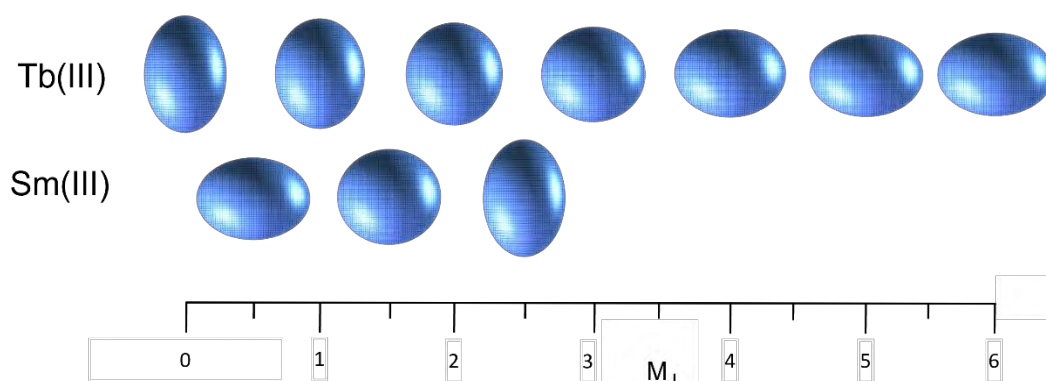


Abbildung 1.4: Schematische Abbildung der Ladungsdichten der Quadrupolmomente der $2J+1$ Grundzustände von Tb(III) und Sm(III) basierend auf [23].

Dabei konnte er zeigen, dass für 4f-Ionen die Winkelabhängigkeit der Ladungsverteilung zum größten Teil von ihrem Quadrupolmoment abhängig ist.^[24] Basierend auf dieser Arbeit konnte von *Tong et al.* Regeln für eine niedrige transversale Anisotropie E und von *Rinehart* und *Long* Regeln für eine hohe Axiale Anisotropie D aufgestellt werden.^[14,23]

Regeln für die Maximierung von D :

Das Modell von *Rinehart* und *Long* teilt die Lanthanoid-Ionen in drei Kategorien ein. Diese basieren auf der räumlichen Ausdehnung der Elektronendichte der höchsten M_J -Zustände:

- 1.) Oblat (z.B. Dy(III)), mit einer äquatorial gestreckten Elektronendichte
- 2.) Prolat (z.B. Sm(III)), mit einer axial gestreckten Elektronendichte
- 3.) Isotrop (z.B. Gd(III)), mit einer gleichmäßigen Elektronendichteverteilung in alle Raumrichtungen.

Je nach Form der Ladungsverteilung ist ein unterschiedliches Ligandenfeld notwendig, um eine große Kristallfeldaufspaltung zu erzielen. Wie in Abbildung 1.4 zu sehen ist, zeigt der $M_J = \pm 15/2$ -Zustand von Dysprosium(III) eine oblate und der $M_J = \pm 1/2$ -Zustand eine prolate Elektronendichteverteilung. Werden nun zwei Punktladungen auf einer Achse über und unter dem Zentralatom positioniert, so kommt es beim $M_J = \pm 15/2$ -Zustand zu einer schwachen und beim $M_J = \pm 1/2$ -Zustand zu einer starken Coulomb-Abstoßung. Dies führt bei Dysprosium(III) zu einer Stabilisierung der großen M_J -Zustände und zu einer energetischen Anhebung der niedrigen M_J -Zustände. Dysprosium(III) zeigt dabei im Gegensatz zu vielen anderen Lanthanoid-Ionen einen monotonen Übergang von oblat zu prolat, was eine Relaxation über einen Orbach-Mechanismus gegenüber anderen Relaxationsmechanismen begünstigt. Das Modell zeigt auch, warum ein solches Ligandenfeld für prolate Ionen wie Samarium(III) völlig ungeeignet ist. Hier würden die hohen M_J stark destabilisiert werden. Die Folge ist ein kleiner Spingrundzustand mit einer niedrigen effektiven Energiebarriere.^[23]

Viele SMMs zeigen trotz großem D -Parameter kleine effektive Energiebarrieren. Grund dafür ist die transversale Anisotropie E . Bei Kramers-Ionen garantiert das Kramers-Theorem eine Entartung der Energieniveaus bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes. Durch interne magnetische Felder aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Hyperfein-Kopplungen kann jedoch auch diese Entartung aufgehoben werden. Dadurch wird im Grundzustand ein Quantentunneln der Magnetisierung provoziert. Dies kann jedoch durch bestimmte Symmetrieregeln unterdrückt werden:

- 1.) Hohe Rotationssymmetrie C_n mit $n > 6$
- 2.) Äquatoriale Spiegelebene
- 3.) Drehspiegelung S_n mit $n > 1$ und $n = \text{gerade}$

Mit Hilfe dieser Regeln ergeben sich folgende für SMMs bevorzugte Geometrien: C_n mit $n > 6$, D_{5h} , D_{4d} und D_{6d} . Durch diese Symmetrien werden transversale Terme unterdrückt und ein Tunneln der Magnetisierungen wird verhindert.^[14]

Unter Verwendung beider Konzepte konnten viele neue SMMs mit immer höheren Energiebarrieren hergestellt werden. Besonders Verbindungen mit harten Alkoxid- oder Aryloxidliganden stellten sich als sehr vielversprechend heraus.^[25] Eine beliebte Koordinationsgeometrie dafür ist die pentagonale Bipyramide.^[26–32] Hierbei befinden sich fünf schwach koordinierende Liganden in äquatorialer Position und zwei stark koordinierende Liganden in axialer Position. Die erzielten Winkel zwischen den axialen Liganden beträgt nicht selten nahezu 180° und garantiert eine starke Axialität des Ligandenfeldes. Ein Beispiel hierfür ist der in 2013 publizierte Rekordhalter $[Zn_2DyL_2(MeOH)]NO_3$ mit $L = 2,2',2''\text{-}((\text{nitrilo-tris(ethan-2,1-diyl)tris(azandiyl))tris(methylen))tris-(4\text{-bromphenol}))$.^[33] Das zentrale Dysprosium(III)-Ion wird in axialer Position von zwei Phenolatliganden in einem Winkel von 169° koordiniert. Die Zink(II)-Ionen in der Molekülstruktur sorgen für eine verringerte Donorstärke der äquatorialen Liganden. Während diese Verbindung auf einem synthetisch aufwendigen Liganden basierte, konnte 2016 von *Winpenny* et al. gezeigt werden, dass auch ohne anspruchsvolle Ligandensynthese hohe Energiebarrieren erzielt werden können. Der von ihnen publizierte Komplex $[Dy(O^tBu)_2(Py)_5][BPh_4]$ zeigte eine beachtliche Energiebarriere von 1261 cm^{-1} . Ursache hierfür sind die kurzen Dy-O-Bindungslängen von $2,11\text{ \AA}$ und der axiale Bindungswinkel von fast 179° . Bis heute ist dieser Komplex der Rekordhalter für Komplexe mit D_{5h} -Symmetrie.^[27]

2021 wurde von *Zheng* et al. der Komplex $Dy(O^tBu)_2(4\text{-Phenylpyridin})_4[BPh_4]$ publiziert. Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Pyridinderivaten und einer Variation der verwendeten Lösemittel konnte die Anzahl der äquatorial koordinierenden Liganden auf vier reduziert werden. Dies führte zu extrem kurzen Dy-O-Bindungslängen von $2,066\text{ \AA}$. Der O-Dy-O-Winkel beträgt 180° und der N-Dy-N-Winkel 90° , womit der Komplex einer idealen quadratischen Bipyramide entspricht.^[34]

Trotz des drastischen Anstiegs in der effektiven Energiebarriere beträgt die Relaxationszeit von $Dy(O^tBu)_2(4\text{-Phenylpyridin})_4[BPh_4]$ bei 5 K gerade einmal 0,3 s. Eine Anwendung für kommerzielle Speichermedien rückt dadurch in sehr weite Ferne. Ursache ist die Raman-Relaxation, die auch

bei niedrigen Temperaturen eine schnelle Relaxationszeit begünstigt. Dieser Relaxationspfad kann durch mehrere Faktoren unterdrückt werden. Zum einen durch eine große Kristallfeldaufspaltung zwischen den niedrigsten zwei Kramers-Doublets und zum anderen durch eine kleine Kopplung der Kristallfeldzustände mit energetisch niedrig liegenden Schwingungsmoden. Letzteres kann durch eine starre erste Koordinationssphäre erreicht werden. Außerdem gibt es Hinweise, dass $\text{CH}\cdots\pi$ Wechselwirkungen mit den BPh_4 -Gegenionen, in diesem Fall, eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen.^[28,35]

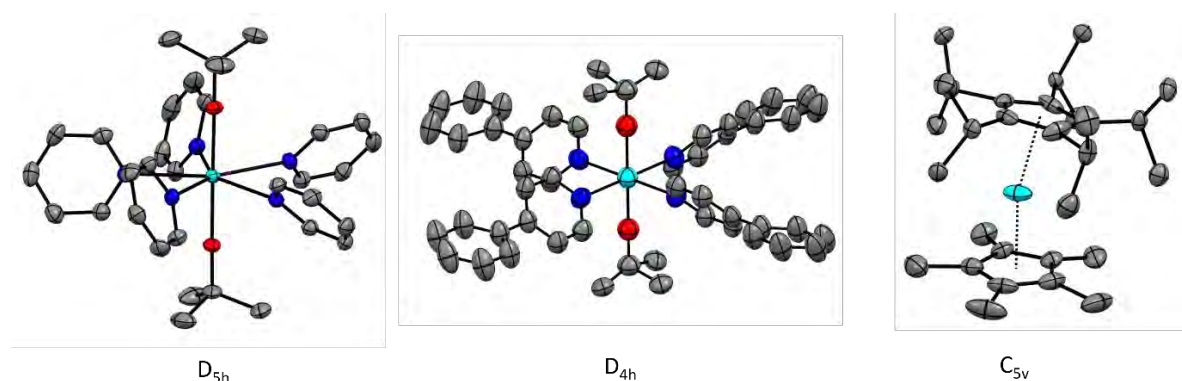


Abbildung 1.5: Molekularstruktur von $\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{Py})_5$ (links) und $\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(4\text{-Phenylpyridin})_4$ (mitte) und $\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ipr}5})\text{Cp}^*$. Wasserstoffatome und Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt. C: grau, N: blau, O: rot, Dy: cyan.^[27,34,36]

Neben Verbindungen mit starken axialen und schwachen äquatorialen Liganden gibt es noch eine weitere Verbindungsklasse die ganz ohne äquatorialen Liganden auskommt, die sogenannten Metallocene. Das sind Verbindungen, bei denen das zentrale Metallion von zwei Cyclopentadienid-Liganden so koordiniert wird, dass eine Sandwich-ähnliche Verbindung entsteht. Ein beliebter Vertreter ist das Ferrocen, bei dem ein Eisen(II) im Zentrum koordiniert wird.^[37,38] Dieses ist aufgrund seiner Redox Eigenschaften sehr beliebt. Viele Jahre wurde versucht, ein analoges Lanthanoidocen zu synthetisieren, jedoch konnten ausschließlich solche Verbindungen isoliert werden, bei denen ein zusätzlicher Koligand an das zentrale Lanthanoid-Ion koordiniert.^[39] 2017 gelang der Durchbruch. Sowohl *Mills* et al. als auch *Layfield* et al. veröffentlichten beinahe gleichzeitig die Verbindung $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.^[40,41] Durch die Verwendung von $[\text{H}(\text{SiEt}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte ausgehend von $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2]\text{Cl}$ erfolgreich das Chlorid-Ion abstrahiert und so das Dysprosium ohne Koligand erhalten werden. Dadurch konnte ein stark axiales Ligandenfeld erzeugt werden mit Cp-Dy-Cp Winkeln von ca. 148° . Die Energiebarriere beträgt $U_{\text{eff}} = 1256 \text{ cm}^{-1}$ und liegt damit leicht unter dem Rekordhalter $\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{Py})_5[\text{BPh}_4]$. Trotz der ähnlichen Energiebarrieren gibt es einen bemerkenswerten Unterschied zwischen den beiden Verbindungen. Das Dysprosium zeigte eine deutlich verringerte Raman-Relaxation mit einer

Relaxationszeit von über 100 s bei 5 K. Diese liegt ca. 3 Größenordnungen über dem Rekordhalter.^[40,41]

Da ohne die Notwendigkeit von äquatorialen Liganden eine fast ideale axiale Symmetrie erreicht wurde sind theoretische Rechnungen immer wichtiger für die Optimierung der SMM-Eigenschaften geworden. Es konnte gezeigt werden, dass bei $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ttt}})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ die Relaxation nicht über die vollständige Energiebarriere stattfindet, sondern in höheren angeregten Zuständen ($M_J = 5/2$) der QTM-Mechanismus gegenüber der Orbach-Relaxation dominiert, wodurch die Energiebarriere umgangen wird. Ursache hierfür sind lokale Schwingungsmoden, die eine Relaxation begünstigen. Genauer gesagt wurden C-H-Schwingungen in Cyclopentadienylat-Ringen als wichtigster Beitrag zur Relaxation erkannt. Mit diesem Wissen konnte 2018 von *Layfield et. al.* das $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ipr5}})\text{Cp}^*][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ synthetisiert werden. Durch die Abwesenheit der entsprechenden C-H-Oszillatoren konnte eine Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 1541\text{cm}^{-1}$ mit einer Relaxationszeit von 100 s bei 65 K erzielt werden. Ursache für die hohe Leistungsfähigkeit ist jedoch nicht die Abwesenheit der C-H-Gruppen, sondern hauptsächlich das starke axiale Ligandenfeld, wie 2021 von *Reta. et. al.* gezeigt werden konnte. Diese Verbindung stellt bis zum heutigen Tage den Rekordhalter für SMMs dar.^[36,42] Im Gegensatz zu dem Mn_{12}OAc , zeigt der Rekordhalter sogar über der Siedetemperatur von Stickstoff ein SMM-Verhalten. Obwohl auch schon bei diesen Temperaturen eine praktische Anwendung denkbar wäre, ist es das Ziel durch die Optimierung der Metall-Ionen und des Ligandenfeldes die Energiebarriere immer weiter zu erhöhen, um ein SMM-Verhalten bei Raumtemperatur zu ermöglichen.

1.3 Messmethoden

1.3.1 Squid-Magnetometrie

Die wichtigste Methode zur Bestimmung von SMM-Eigenschaften ist die SQUID-Magnetometrie (engl. **s**uperconducting **q**uantum **i**nterference **d**evice). Mit Hilfe eines statischen Feldes können sowohl Hysterese-Messungen der Magnetisierung durchgeführt als auch Relaxationszeiten bestimmt werden. Zeigt eine Probe schnelle Relaxationszeiten, so kann die Probe unter einem oszillierenden magnetischen Feld untersucht werden (ca. $10^{-1} - 10^{-4}$ s, bei einem Squid mit einem magnetischen Wechselfeld von 1 Hz bis 1000 Hz).^[43,44] Das magnetische Feld H in Abhängigkeit von der Zeit t ist definiert als:

$$H(t) = H_0 + h \cos(\omega t) \quad \omega = 2\pi\nu \quad (8)$$

Wobei H_0 dem zusätzlichen statischen Feld parallel zum oszillierenden Feld entspricht, h der Amplitude des oszillierenden Feldes und ν der Frequenz, mit der das Wechselfeld oszilliert.

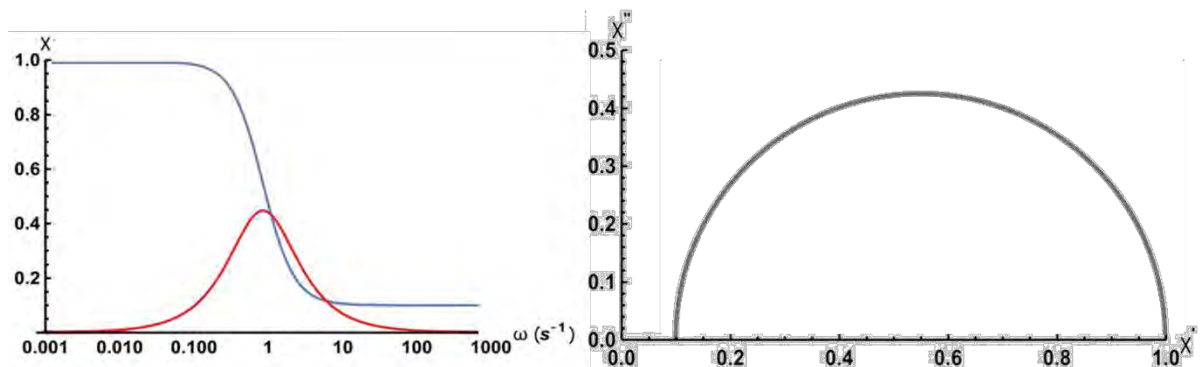


Abbildung 1.6: Links: Real- (χ') und Imaginärteil (χ'') als Funktion der Anregungsfrequenz. Rechts: χ'' aufgetragen gegen χ' (Cole-Cole-Plot).^[45]

Zeigt die Probe eine langsame Relaxation der Magnetisierung, so kann die gemessene Suszeptibilität χ_{AC} über einen Realteil χ' (in-Phase-Signal) und über ein generalisiertes Debye-Model mit einem Imaginärteil χ'' (out-of-phase-Signal) beschrieben werden:^[22]

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (9)$$

mit

$$\chi'(\omega) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha}{2})}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha}{2}) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (10)$$

$$\chi''(\omega) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\frac{\alpha}{2})}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha}{2}) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (11)$$

χ_T und χ_S entsprechen der isothermalen und der adiabatischen Suszeptibilität. Bei kleiner Frequenz $\omega < \frac{1}{\tau}$, bei der sich ein Gleichgewicht der Magnetisierung innerhalb der Wechselzeit einstellt, gilt $\chi_{AC} \approx \chi_{DC}$. An diesem Punkt kann χ_T aus χ' ermittelt werden. Bei einem schnellen oszillierenden Feld $\omega > \frac{1}{\tau}$ findet keine Einstellung des Gleichgewichts statt. Die aus dem Realteil erhaltene Suszeptibilität wird χ_S genannt. α ist ein Korrekturfaktor der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann. Er beschreibt die Verteilung verschiedener Relaxationszeiten. Wird χ'' gegen χ' aufgetragen erhält man den sogenannten Cole-Cole-Plot (Abbildung 1.6). Im Maximum von χ'' gilt $\omega\tau = 1$. So kann aus dem Maximum des Cole-Cole-Plots direkt die entsprechende Relaxationszeit τ bestimmt werden. Je größer α , desto flacher wird der Cole-Cole-Plot. Wenn $\alpha = 0$ dann kann nur ein einziger Relaxationsprozess beobachtet werden. Da in realen Systemen oft mehrere Relaxationsprozesse

gleichzeitig stattfinden, beobachtet man $\alpha \approx 0$, meist nur bei sehr hohen Temperaturen, bei denen der Orbach Prozess gegenüber den restlichen Relaxationsprozessen dominiert. Die aus dem Cole-Cole-Plot erhaltenen Relaxationszeiten werden anschließend in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Anschließend können die Messdaten über die Summe aller Relaxationsprozesse simuliert werden:

$$\tau^{-1} = A_1 H^4 T + A_2 H^2 T + \frac{B}{1+FH^2} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff}}}{k_B T}\right) \quad (13)$$

Die Relaxationsprozesse in Abhängigkeit von der Relaxationszeit τ und der reziproken Temperatur sind in Abbildung 1.7 schematisch dargestellt.

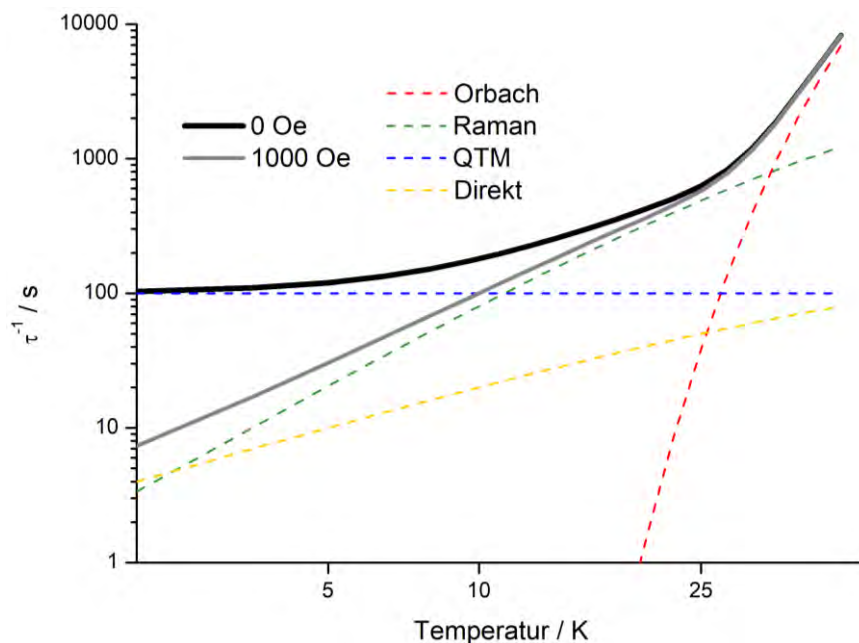


Abbildung 1.7: Auftragung der verschiedenen Relaxationsprozesse gegen die Temperatur bei einem Feld von 0 Oe und 1000 Oe.

Bei niedrigen Temperaturen zeigen die meisten SMMs in Abwesenheit von einem externen Magnetfeld ein Quantentunneln der Magnetisierung. Durch das Anlegen eines zusätzlichen magnetischen Feldes kann dieser Relaxationspfad unterdrückt werden. Dies führt jedoch dazu, dass die Relaxation über einen direkten Mechanismus zunimmt. Je höher das zusätzlich angelegte Magnetfeld, desto schneller wird die Relaxation über einen direkten Mechanismus. Mit steigender Temperatur spielt der Raman-Mechanismus eine immer größere Rolle. Bei Verbindungen mit sehr niedriger transversaler Anisotropie dominiert auch bei sehr tiefen Temperaturen der Raman-Mechanismus. In diesem Fall findet kein QTM statt und das Anlegen eines zusätzlichen

Magnetfeldes ist nicht notwendig. Bei sehr hohen Temperaturen ist nur noch eine Orbach-Relaxation zu beobachten. Die akkurate Modellierung dieses Mechanismus ist von entscheidender Bedeutung bei der Bestimmung der Energiebarriere.^[3,22,43,44]

1.3.2 XMCD-Spektroskopie

Die Verwendung von zirkular polarisierten Röntgenstrahlen unter dem Einfluss eines magnetischen Feldes (X-Ray magnetic circular dichroism, kurz: XMCD) stellt ein vielseitiges Werkzeug zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Metallakronen dar. Die XMCD-Spektroskopie ist eine sehr junge Methode. Der XMCD-Effekt wurde 1975 von *Erskine* and *Stern* vorhergesagt und konnte 1986 von *Sawatzki* et al. bestätigt werden.^[46,47] Erst durch die Einführung der sogenannten Summenregeln im Jahre 1992 durch *Carra* et al. und *Thole* et al. war die quantitative Auswertung des magnetischen Momentes, aufgeteilt in Spin- und Bahnmoment, möglich.^[48,49] Wie alle auf charakteristischer Röntgenstrahlen basierende Methoden handelt es sich hierbei um eine elementspezifische Methode. Das ist besonders bei heterometallischen Verbindungen von Vorteil, da die häufig verwendete SQUID-Magnetometrie nur die Untersuchung des gesamten magnetischen Moments der Probe erlaubt und der Beitrag der einzelnen Metallzentren durch eine Simulation der magnetischen Daten abgeschätzt werden muss. XMCD wird üblicherweise zur Untersuchung der magnetischen Spin- und Bahnmomente für Metall-Ionen mit lokalisierten Zuständen verwendet, zum Beispiel an der $L_{2,3}$ -Kante (450-950 eV, Übergang $2p \rightarrow 3d$) der 3d-Übergangsmetalle und an der $M_{4,5}$ -Kante (800-1500 eV, Übergang $3d \rightarrow 4f$) von Lanthanoid-Ionen.^[50] Das Prinzip kann anhand eines zwei-Stufen Modells an der $L_{2,3}$ -Kante erklärt werden, welches 1987 von *Schütz* vorgeschlagen und später von *Stöhr* überarbeitet wurde.^[51,52]

Dabei kommt es zu einer Anregung eines Rumpfelektrons durch die Wechselwirkung mit einem Röntgenphoton. Aufgrund der zirkularen Polarisation des Röntgenphotons trägt dieses ein Bahnmoment (+h für ein links-polarisiertes Photon und -h für ein rechts-polarisiertes Photon) mit einem entsprechenden Helizitätsvektor. Dieser verläuft parallel (+h) oder antiparallel (-h) zur Ausbreitungsrichtung. Bei der Anregung wird das Bahnmoment des Röntgenphotons auf das angeregte Photoelektron übertragen. Durch die Kopplung von Spin und Bahnmoment kommt es zu einer Polarisation des Elektronenspins. Das resultierende Spin-Moment ist stets parallel zur Ausbreitungsrichtung des Photons, doch das Vorzeichen ist abhängig von der Helizität des Röntgenphotons und der Spin-Bahn-Kopplung (L+S an der L_3 -Kante und L-S an der L_2 -Kante). Dadurch beobachtet man im zweiten Schritt, der Anregung in das Valenzorbital, zwei Übergänge. Zum einen die Anregung vom $p_{3/2}$ -Zustand in das 3d-Orbital, die sogenannte L_3 -Kante und zum anderen die Anregung von $p_{1/2}$ -Zustand in das 3d-Orbital, die sogenannte L_2 -Kante. Die Anregung

ist abhängig von den Auswahlregeln $\Delta M_L = 1$ und $\Delta M_S = 0$ und den Clebsch-Gordon-Coeffizienten. Die einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten für rechts-zirkular polarisierte Röntgenstrahlen sind in Abbildung 1.8 dargestellt. Zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten für linkszirkular-polarisierte Strahlung muss das Vorzeichen geändert werden.^[53] Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Übergänge von $M_L = -1 \rightarrow 0, 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2$ entsprechen einem Verhältnis von 10 : 30 : 60. Aus den Übergangswahrscheinlichkeiten kann schließlich die Spinpolarisation erhalten werden. An der L_2 -Kante werden zu 75% Spins mit $M_S = -1/2$ und zu 25% mit $M_S = 1/2$ und an der L_3 -Kante 62,5% Spin-up und 37,5% Spin-Down Elektronen angeregt. Es ist zu erkennen, dass für eine bestimmte Helizität mehr Elektronen einer Spinrichtung angeregt werden als für die entgegengesetzte Richtung. Da das Vorzeichen der Spins durch die Anregung nicht beeinflusst werden darf, hängt die Intensität der Übergänge stark von der Besetzung der d-Orbitale ab.

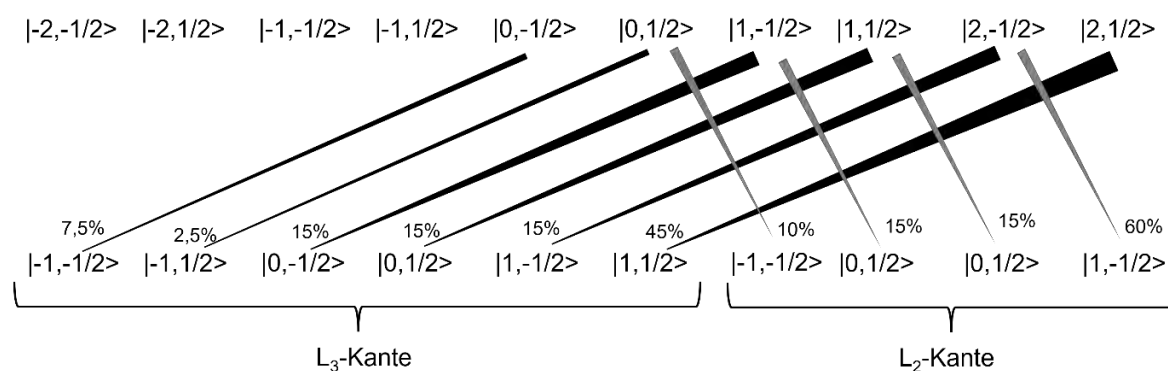


Abbildung 1.8: Ein-Elektronen Übergangswahrscheinlichkeiten aus den durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen 2p-Orbitalen in die 3d-Valenzorbitale für rechtszirkular-polarisierte Röntgenstrahlung. Anfangs- und Endzustände sind durch $|M_L, M_S\rangle$ angegeben.^[54]

In einem Paramagneten herrscht eine ungleichmäßige Besetzung der Spin-Up und Spin-Down-Zustände. Bei einer dominierenden Spin-up Ausrichtung im Valenzband führt die Absorption von rechtszirkularpolarisierten Röntgenstrahlen zu einer Verstärkung der Intensität an der L_3 -Kante und zu einer Abnahme der Intensität an der L_2 -Kante im Vergleich zu einer Anregung mit einem unpolarisiertem Photon. Diesen Unterschied im Absorptionsverhalten nennt man XMCD.^[54]

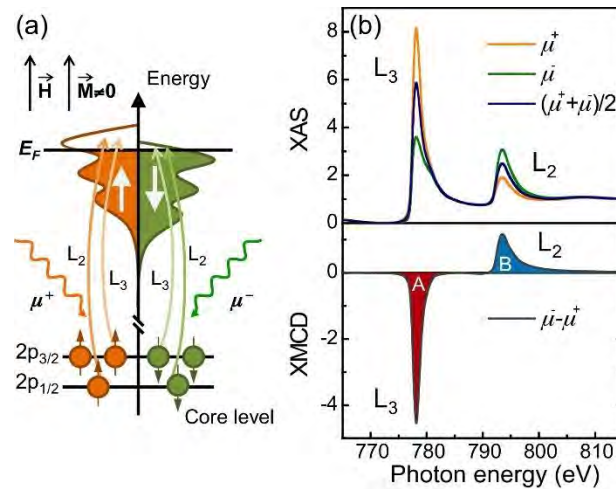


Abbildung 1.9: Links: Schema für den zwei-Stufen-Übergang für eine Ein-Elektronen-Resonanzanregung im XMCD. Zuerst wird ein Spin-polarisiertes Elektron durch ein zirkularpolarisiertes Photon aus dem 2p-Niveau angeregt. Anschließend kommt es zu einer Besetzung des 3d-Niveaus. Rechts: Resultierende Röntgenabsorptionsspektren (XAS) für rechts- μ^+ und links- (μ^-) Zirkularpolarisierte Strahlung. Das Differenzspektrum beider Spektren entspricht dem XMCD-Spektrum.^[50] Bild mit Genehmigung von Coordination Chemistry Reviews (RightsLink, Lizenznummer 5161910857452).

Summenregeln

Zur Auswertung der XMCD-Spektren werden die sogenannten magnetoptischen Summenregeln verwendet. Da die Anregung quantitativ vom Spin- und vom Bahnbeitrag abhängig ist, können die einzelnen Beiträge aus den Übergangswahrscheinlichkeiten in Abbildung 1.8 erhalten werden. Die so erhaltenen Werte sind spezifisch für den Übergang $2p \rightarrow 3d$. Alternative Übergänge wie z.B. der $2p \rightarrow 4s$ Übergang werden nicht beachtet, da sie weniger als 1% ausmachen.^[55]

Das Bahnmoment einer Probe kann beschrieben werden als:

$$\mu_{Orb} = -\frac{3n_h\mu_B}{P} \frac{\int_{A+B} \mu_{XMCD} dE}{\int_{A+B} I_{Iso} dE} \quad (8)$$

Mit $I_{Iso} = I^+ + I^0 + I^-$, dem isotropen Absorptionssignal und dem Polarisierungsfaktor P . Beide Werte können durch Referenzmessungen erhalten werden. n_h entspricht der Anzahl der Löcher in den Valenzorbitalen. A und B entsprechen den Integralen an der L_3 und L_2 Kante (siehe Abbildung 1.9). Unter Berücksichtigung der freien Valenzorbitale kann das Bahnmoment folglich aus der Summe der Flächenintegrale an der L_3 - und der L_2 -Kante erhalten werden. Das XMCD-Spektrum einer Probe, die keinen Spinbeitrag, aber einen Bahnbeitrag zeigt, ist in Abbildung 1.10 a) dargestellt.

Ähnlich verhält sich die Auswertung für das Spinnmoment. Dieses ist gegeben als

$$\mu_{spin,eff} = -\frac{3n_h\mu_B}{P} \frac{\int_A \mu_{MCD} dE - 2 \int_B \mu_{MCD} dE}{\int_{A+B} I_{Iso} dE} \quad (9)$$

und kann formal mit der Differenz aus der Intensität, an der L₃- und der doppelten Intensität an der L₂-Kante beschrieben werden. Trägt eine Probe kein Bahnmoment, so wird die Anregung ausschließlich abhängig von der Spinrichtung und man erhält sowohl an der L₃ als auch an der L₂ ein Signal mit gleicher Intensität, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen. Das resultierende Spektrum ist in Abbildung 1.10 b) zu sehen. Aus der Summe der beiden Spektren, welche nur den Bahnbeitrag und nur den Spinbeitrag berücksichtigen und wird das Gesamtspektrum erhalten (Abbildung 1.10 c).

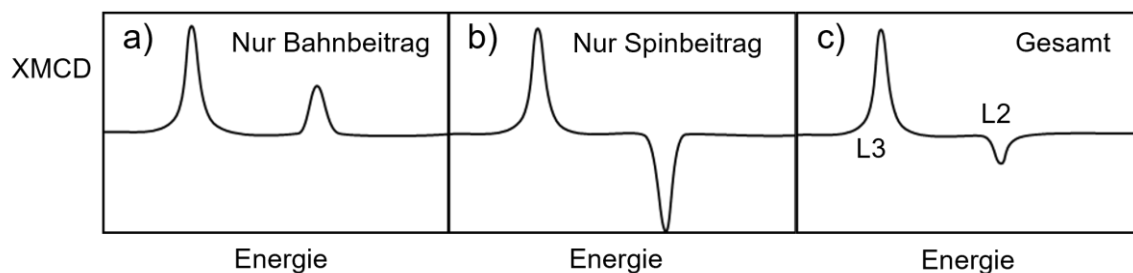


Abbildung 1.10: Graphische Darstellung der magneto-optischen Summenregeln für a) $\Delta M_L = 0$ und $\Delta M_S \neq 0$, b) $\Delta M_S = 0$ und $\Delta M_L \neq 0$ c), $\Delta M_L, \Delta M_S \neq 0$ basierend auf [54].

Vorsicht ist bei der Auswertung des effektiven Spins geboten. Dieser setzt sich zusammen aus dem Spinmoment S und dem magnetischen Dipolterm T_z :

$$\mu_{spin,eff} = 2(\mu_{spin} + 3T_z)\mu_B \quad (10)$$

T_z stellt einen Korrekturfaktor dar, der abhängig von der Anisotropie der Ionen ist. Für 3d-Übergangsmetalle mit kleinem Bahnbeitrag wie Kupfer(II) oder Nickel(II) kann T_z vernachlässigt werden, wohingegen er bei Mn(III) bis zu 50% von μ_{spin} ausmachen kann. Bei Lanthanoid-Ionen kann aufgrund der starken Asymmetrie der Elektronendichte T_z bis zu 230% des gemessenen Spin-Moments betragen und muss deswegen unbedingt berücksichtigt werden. ^[56,57]

1.4 Metallakronen

Metallakronen (engl. *metallacrowns*, kurz: MC) sind eine im Jahr 1989 erstmals von Pecoraro beschriebene Verbindungsklasse.^[58] Ihren Namen erhielten die Metallakronen aufgrund der engen strukturellen und funktionellen Verwandtschaft zu den Kronenethern. Bei letzteren handelt es sich um makrozyklische Verbindungen, die aus [C-C-O]-Wiederholungseinheiten aufgebaut und in der Lage sind, abhängig von ihrer Ringgröße, Gastionen wie K^+ oder Na^+ im Zentrum zu koordinieren. Im Gegensatz zu den rein organischen Kronenethern sind Metallakronen aus [-M-N-O]- oder [-M-N-N]-Wiederholungseinheiten aufgebaut. Die am häufigsten verwendeten Ringmetallionen sind 3d-Übergangsmetalle wie $Mn(III)$ ^[58–67], $Fe(III)$ ^[68–79], $Co(III)$ ^[80–84], $Ni(II)$ ^[85–90], $Cu(II)$ ^[91–97] und $Zn(II)$ ^[98–102], aber auch Metallakronen mit anderen Ringmetallen konnten erfolgreich charakterisiert werden.^[103–107]

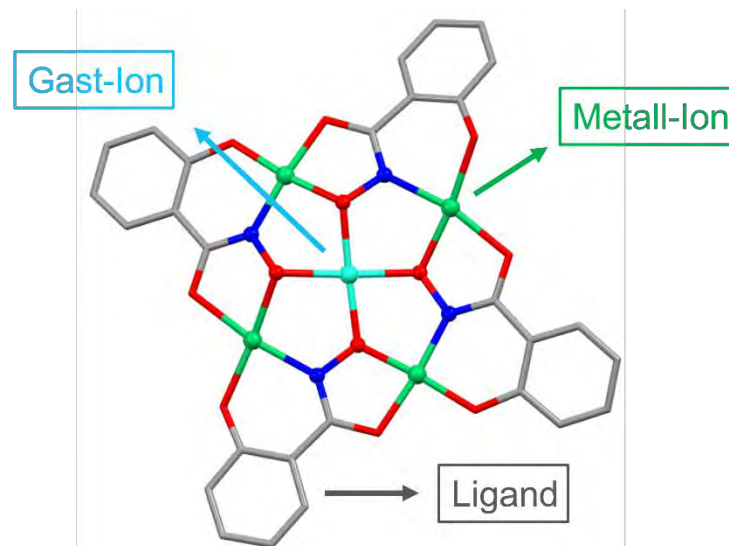


Abbildung 1.11: Aufbau einer [12-MC-4]-Metallakrone.

Die vollständige Benennung der Metallkronen erfolgt gemäß dem Schema $M'X[\text{Ringgröße-MC}_{MZ(\text{Ligand})}\text{-Anzahl der Sauerstoffe}]Y$. M beschreibt das ringbildende Metall-Ion, M' das Gast-Ion im Zentrum der Metallakrone, X gebundene Anionen, Z das dritte ringbildende Atom (meist Stickstoff) und Y nichtkoordinierende Gegen-Ionen und Lösemittelmoleküle.^[108] Genau wie Kronenether können Metallakronen Strukturen mit unterschiedlichen Ringgrößen ausbilden. Durch die geschickte Kombination verschiedener Liganden und Metallionen konnten bisher Metallakronen mit Ringgrößen von [9-MC-3] bis [60-MC-20] synthetisiert werden.^[108] Die Größe, welche sowohl abhängig vom Koordinationswinkel der Liganden, als auch von den verwendeten

Metallionen ist, hat dabei einen starken Einfluss auf die Größe der Kavität und damit welche Gastionen im Zentrum koordinieren können. Während die Kavität der Vanadium(V)-basierten 9-MC-3 Metallakrone 0,7 Å beträgt, konnte in einer Mangan(II)-basierten 15-MC-5-Metallakrone eine Kavität von 1,54 Å gefunden werden.^[106,109] Der allgemeine Aufbau kann anhand einer der ersten gefundenen Metallakronen, dem gemischtvalenten mehrkernigen Mangankomplex $\text{Mn(II)(OAc)}_2[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(shi)}}\text{-4(DMF)}_6$ (Abbildung 1.12 mitte) verdeutlicht werden. Die Mangan(III)-Ionen im Ring werden über die Hydroxamatgruppen der dreifach deprotonierten Salicylhydroxamat-Liganden verbrückt. Jeder der vierzähligen Liganden bildet mit den zwei koordinierenden Mangan(III)-Ionen einen fünfgliedrigen und einen sechsgliedrigen Chelatring, die einen Winkel von 90° aufspannen, sodass jedes Mangan(III)-Ion von zwei Liganden koordiniert wird. Im Zentrum des Makrozyklus befindet sich ein Mangan(II)-Ion, welches über Acetatbrücken mit zwei Mn^{III} verbrückt ist. Dieses koordiniert aufgrund der kleinen Größe der zentralen Kavität von ca. 0,7 Å überhalb der Metallakronebene und führt zur Ausbildung einer sogenannten „Halbsandwich“-Verbindung. Wird anstelle des Mangan(II)-Ions das kleinere Nickel(II)-Ion verwendet, kann eine Koordination in der Metallakronebene stattfinden.^[58,110]

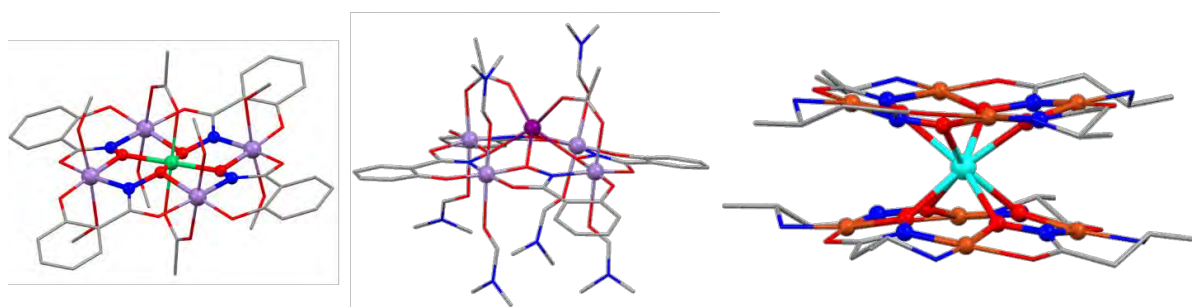


Abbildung 1.12: Vergleich unterschiedlicher Strukturmodelle basierend auf [12-MC-4]-Metallakronen. Planar (links), Halbsandwich (mitte) und Doppeldecker (rechts). Farbschema: Mn(III): violett, Mn(II): dunkelviolett, Ni(II): grün, Dy(III): cyan, Cu(II): braun, C: grau, N: blau, O: rot. Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersicht entfernt.^[58,110,111]

Die Fähigkeit, Metall-Ionen auch außerhalb der Metallakronebene zu koordinieren, kann auch dazu genutzt werden Sandwichverbindungen zu erhalten. Ein Beispiel hierfür ist $[\text{Er}\{\text{Cu}_4(\text{Butyrat})_4\}_2] \cdot \text{Cl}_3 \cdot \text{MeOH} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Dieser Komplex besteht aus zwei Kupfer(II)-basierten 12-MC-4-Metallakronen, die beide als Ligand für ein sich im Zentrum befindliches Erbium(III) fungieren.^[111] Ein weiterer beliebter Ligand ist das Picolinhydroxamat. Im Gegensatz zur Salicylhydroxamat bildet es eine sechsgliedrige und eine fünfgliedrige Koordinationstasche, die einen 108°-Winkel ermöglichen. Dies führt zu der Ausbildung einer [15-MC-5]-Metallakrone. Da dieser Ligand nur zwei acide Protonen besitzt, eignet er sich besonders für zweifach positiv geladene Ringmetallionen wie Kupfer(II) oder Nickel(II). Die entstehende Kavität im Zentrum der

Metallakrone ist nun so groß, dass es nicht mehr möglich ist 3d-Metalle im Zentrum zu koordinieren, sondern meist nur noch die deutlich größeren Lanthanoid-Ionen. Dabei beschränkt sich die Struktur nicht nur auf einfache Makrozyklen. Die Möglichkeit, sowohl Halbsandwich als auch Sandwichverbindungen zu synthetisieren, heben die strukturelle Vielseitigkeit der Metallakronen hervor. Als Anwendungsmöglichkeiten werden vor allem Katalyse, Lumineszenz und Magnetismus diskutiert.^[112] *Casarin* et al. konnten zeigen, dass die [9-MC-3]-Metallakrone $[\text{Cu}_3(3\text{-OH})(\text{pz})_3(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{HPz})]$ (Pz = Pyrazol) sich dazu eignet, die Reaktion von Styrol mit Ethyldiazoacetat zu katalysieren, wobei cyclopropanierte Verbindungen mit Ausbeuten von 82% und einem Syn/Anti-verhältnis von 1,64 erhalten werden können, was auf die starre Metallakronenstruktur zurückzuführen ist.^[113] Metallakronen bei denen Lanthanoid(III)-Ionen als Gast-Ion vorliegen, sind außerdem ein beliebter Vertreter für die Untersuchung der Photoemission von Lanthanoiden, da sowohl die ringbildenden Liganden wie das Salicylhydroxamat, als auch Koliganden wie Benzoat sich dazu eignen, als energetische Antenne für Lanthanoid-Ionen zu fungieren. Dies ist notwendig, da die f-f-Anregung dem Laport-Verbot unterliegt.^[114] Als Ringmetallionen werden dabei ausschließlich diamagnetische Metallionen wie Zink(II) oder Gallium(III) verwendet, da paramagnetische 3d-Metalle dazu neigen können, die Lumineszenz durch nicht-strahlende Übergänge zu quenchen.^[115] So konnte von *Pecoraro* et al. eine Reihe von Strukturanalogen Ga(III)/Ln(III)-Metallakronen synthetisiert werden, die in Abhängigkeit des verwendeten Lanthanoid-Ions sowohl im sichtbaren, als auch im NIR-Bereich eine starke Emission zeigen.^[116] Am relevantesten für diese Arbeit sind jedoch die magnetischen Eigenschaften, mit besonderem Fokus auf einer langsamen Relaxation der Magnetisierung. Schon der heterovalente Mangankomplex aus Abbildung 1.12 zeigte eine langsame Relaxation der Magnetisierung mit einer Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 15 \text{ cm}^{-1}$.^[117] Dies ist besonders, da in Metallakronen meistens eine antiferromagnetische Kopplung dominiert.^[83] In dieser Metallakrone kann jedoch eine starke Spin-Bahn-Kopplung der Mangan-Ionen den niedrigen Spingrundzustand von $S = 1/2$ kompensieren. Basierend auf dieser Arbeit wurde versucht, die Leistungsfähigkeit von Metallakronen immer weiter zu verbessern. *Happ* und *Rentschler* konnten erstmals eine Reihe von heterovalenten Kobalt-[12-MC-4]-Metallakronen synthetisieren, welche noch höhere Energiebarrieren zeigen. Durch die geschickte Wahl der Koliganden konnte gezielt Einfluss auf die Koordinationsgeometrie genommen werden. Während das zentrale Kobalt(II) in $(\text{HPip})(\text{Piv})[\text{Li}[\text{Co}(\text{II})(\text{Piv})_3][12\text{-MCCo(III)N(shi)-4}](\text{Pip})_5]_2$ eine fast perfekte O_h -Symmetrie zeigt, kann durch die Einführung von β -Picolin als Koligand eine trigonal prismatische Koordinationsgeometrie erzwungen werden. Damit konnten Energiebarrieren von $U_{\text{eff}} = 55 \text{ cm}^{-1}$ erreicht werden.^[83] Auch der Rekordhalter für mehrkernige 3d-Übergangsmetalle $[\text{Mn}(\text{III})_6\text{O}_2(\text{Et-}$

Sao)₆(O₂CPh(Me)₂)₂(EtOH)₆] mit einer Energiebarriere von $U_{eff} = 60 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich der Gruppe der Metallakronen zuordnen.^[118]

Metallakronen als Ligand für Lanthanoid-Ionen

Durch ihre Fähigkeit Lanthanoid-Ionen im Zentrum zu koordinieren, eignen sich Metallakronen hervorragend als Ligand für Lanthanoid-basierte Einzelmolekülmagneten. Bisher konnte unter anderem Metallakronen mit C_{5h}-^[119], D_{4d}-^[111], und D_{6d}-Symmetrie^[120] realisiert werden. Diese Symmetrien eignen sich besonders gut, um QTM-Prozesse zu unterdrücken. Zusätzlich besitzen Metallakronen kurze Austauschpfade zwischen den Metallzentren, die einen positiven Einfluss auf das SMM-Verhalten haben könnten.

Die erste 3d4f-Metallkrone war Nd(III)[15-MC_{Cu(II)N(S-AlaHA)}-5] (S-AlaHA = S-Alaninhydroxamsäure) von Pecoraro *et. al.* die im Jahre 1996 synthetisiert wurde. Hierbei handelt es sich um eine 15-MC-5-Metallkrone mit Kupfer als Ring-Ion und einem Neodym(III) im Zentrum.^[121] In den folgenden Jahren wurden viele analoge Verbindungen veröffentlicht. Unter anderem auch Dy(III)[15-MC_{Cu(II)N(S-PheHA)}-5] mit (S-PheHA = S-Phenylalaninhydroxamsäure), welche das erste Beispiel ist, bei dem eine langsame Relaxation der Magnetisierung in einer Metallkrone beobachtet wurde. Jedoch war die Relaxationszeit zu kurz um eine effektive Energiebarriere mittels SQUID-Magnetometrie zu bestimmen.^[122] Das änderte sich, als von Pecoraro 2010 eine neuartige Dy(III)-zentrierte [14-MC-5]-Metallkrone vorgestellt wurde. Aufgrund des stärkeren Ligandenfeldes im Vergleich zur [15-MC-5]-Metallkrone konnte eine Energiebarriere von 12 cm^{-1} bestimmt werden.^[123] Die erste Lanthanoid-zentrierte Halbsandwichmetallkrone Tb(III)Na(OAc)₄[12-MC_{Mn(III)N((shi)-4}](H₂O)₄·6 DMF wurde 2014 von Pecoraro *et al.* veröffentlicht. Hierbei wird das zentrale Dysprosium-Ion sowohl von vier Sauerstoffen der Metallkrone, als auch über vier Brückenliganden ausgehend von den Ringmetallionen verbrückt, was in einer D_{4d}-Symmetrie resultiert. Für diese Symmetrie ist sowohl der Verdrehungswinkel ϕ , als auch der zenithale Winkel α relevant (Abbildung 1.13). Je weiter die Abweichung von idealen ϕ -Winkel 45°, desto größer ist der Einfluss transversaler Effekte. Der α -Winkel wirkt sich auf die Lage der M_J-Zustände aus.

Anhand des Moleküls [TbPc₂]⁻ konnte berechnet werden, dass bei $\alpha > 55^\circ$ der M_J = 0 den Grundzustand des Systems darstellt und die axiale Anisotropie der Verbindung verschwindet. Wenn α kleiner wird, dann werden die M_J-Zustände mit einer abgeflachten Elektronendichte stabilisiert.^[14]

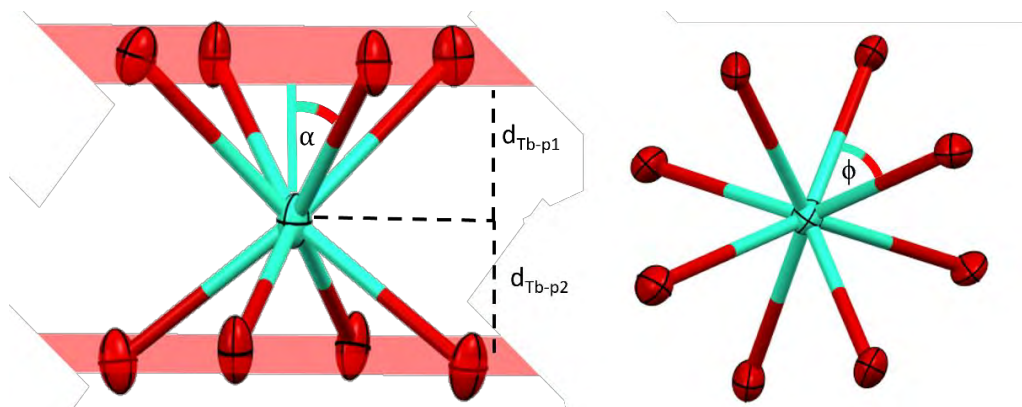


Abbildung 1.13: Schematische Darstellung der ersten Koordinationssphäre in einer Sandwich-Metallakrone entlang der S_8 -Achse (rechts) und senkrecht zur S_8 -Achse (links). Bild mit Genehmigung von American Chemical Society (2021), Rauguth et. al, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14031–14037.^[124]

Da die von Pecoraro vorgestellte Verbindung einen großen zenithalen Winkel ($\bar{\alpha} = 60^\circ$) zeigt, konnte keine langsame Relaxation der Magnetisierung beobachtet werden.^[125] Erst durch die Einführung von Salicylsäure als Kolidand konnte der $\bar{\alpha}$ -Winkel auf $55,2^\circ$ reduziert werden und die Verbindung zeigte eine langsame Relaxation der Magnetisierung. Die Relaxation war jedoch zu schnell um eine Energiebarriere bestimmen zu können.^[126] Die großen $\bar{\alpha}$ -Winkel verhindern die benötigte starke Axialität für Lanthanoid-Ionen mit einer abgeflachten Elektronendichte, können aber einen positiven Effekt auf Ionen mit einer prolaten Elektronendichte haben. Dies machten sich Tong et. al. gezielt zu nutze. Durch die Verwendung von Ytterbium(III) als zentrales Lanthanoid-Ion konnte $\text{Yb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Zn(II)N(QuinHA)}-4}\text{]DMF}_4 \cdot (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 6 \text{DMF} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (QuinHA = Chinolin-2-Hydroxamsäure) erhalten werden. Durch den großen Winkel zeigt die Verbindung eine Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 23 \text{ cm}^{-1}$.^[127]

Alle vorgestellten Halbsandwich-Metallakronen haben gemeinsam, dass der $\bar{\alpha}$ -Winkel, der von der Metallakrone aufgespannt wird, deutlich kleiner ist als der Winkel, der von den Brückenliganden resultiert. Deswegen sollten Sandwich-Verbindungen mit zwei [12-MC-4]-Metallakronen als axialen Liganden deutlich bessere SMM-Eigenschaften zeigen. Das erste Beispiel hierfür ist die von Pecoraro vorgestellte Verbindung $[12\text{-MC}_{\text{Zn(II)N(QuinHA)}-4}]_2[24\text{-MC}_{\text{Zn(II)N(QuinHA)}-8}]$. Hier wird das zentrale Terbium(III) von acht Sauerstoffen zweier [12-MC-4]-Einheiten koordiniert. Da der Fokus für diese Verbindung auf ihren lumineszenten Eigenschaften lag, wurde hierfür keine magnetischen Daten publiziert.^[98] Trotzdem zeigte die Verbindung sehr eindrucksvoll, dass die Synthese von Sandwichmetallakronen möglich ist. Seitdem wurden auch noch weitere Sandwich Metallakronen publiziert. Ein Beispiel hierfür ist die von Rentschler et al.

publizierte Ga₈Dy-Metallakrone. Das besondere bei dieser Verbindung ist, dass die oktaedrische Koordinationssphäre des Gallium(III) dazu führt, dass die beiden Metallakroneneinheiten über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden werden.^[104]

Genau wie bei SMMs, die nicht auf Metallakronen basieren, spielt die D_{5h}-Symmetrie auch bei Metallakronen eine wichtige Rolle. Letztere bieten jedoch den Vorteil, dass die Synthese in der Regel unter aeroben Bedingungen stattfinden kann. So konnte von *Tong et. al.* z.B. eine Ni-basierte [15-MC-5]-Metallakrone mit einem zentralen Holmium(III) synthetisiert werden. Das Holmium(III) wird axial von zwei Fluorid-Ionen koordiniert wird, was in einer Energiebarriere von $U_{eff} = 577 \text{ cm}^{-1}$ resultiert. Der aktuelle Rekordhalter für Metallakronen-basierte SMMs ist ein auf [15-MC-5]-Metallakronen basierender Doppeldeckerkomplex von (Dy(III))[15-MC_{Cu(II)N(QuinHA)-5}]sal)₂(μ₂-O) (Hsal = Salicylaldehyd) von *Tong et al.* (Abbildung 1.14). Durch die ferromagnetische Kopplung der Dy(III) in Kombination mit dem optimierten Ligandenfeld zeigt diese Verbindung eine Energiebarriere von $U_{eff} = 625 \text{ cm}^{-1}$.^[119]

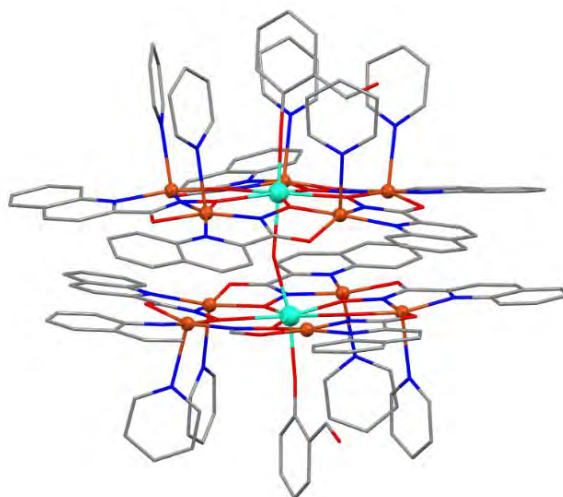


Abbildung 1.14: Molekülstruktur von (Dy^{III})[15-MC_{Cu(II)N(QuinHA)-5}]Sal)₂(μ₂-O). Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt. Dy(III): cyan, Cu(II): braun, C: grau, N: blau, O: rot.^[119]

2. Motivation und Zielsetzung

Im Wettbewerb um hohe *blocking*-Temperaturen und Energiebarrieren konnten sich Lanthanoid-basierte Einzelmolekülmagnete deutlich von ihren Konkurrenten absetzen. Während der leistungsfähigste, auf 3d-Übergangsmetallen basierende, SMM eine Energiebarriere von 413 cm^{-1} zeigt, weist der rekordhaltende rein Lanthanoid-basierte SMM $[\text{Dy}(\text{Cp}^{\text{ipr}5})\text{Cp}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ eine Energiebarriere von beachtlichen 1541 cm^{-1} auf.^[128,129] Die starke Spin-Bahn-Kopplung der Lanthanoid-Ionen ermöglicht einen deutlichen Anstieg der Energiebarriere, welche um etwa zwei Größenordnungen höher als bei 3d-Metall-basierten SMMs liegt. Großer Nachteil solcher Verbindungen ist jedoch, dass Synthese und Lagerung nur unter inerten Bedingungen möglich sind. Durch den Einsatz von Metallakronen sollten ähnlich potente Systeme realisierbar sein, die gleichzeitig eine deutlich höhere Stabilität aufweisen. In unserer Arbeitsgruppe konnte *Elvira Bergen* 2014 in ihrer Bachelorarbeit zeigen, dass durch die Reaktion von Salicylhydroxamsäure, Nickel(II)-pivalat und Terbium(III)-pivalat Sandwichverbindungen mit starker struktureller Ähnlichkeit zu dem 2003 veröffentlichten $[\text{TbPc}_2]^-$ synthetisierbar sind.^[130] Anstelle der Phtalocyanin-Liganden wurden $[\text{12-MC}_{\text{Ni(II)N(Shi)-4}]^{-4}$ -Einheiten für die Koordination des zentralen Terbium(III)-Ions verwendet. Das stark axiale Ligandenfeld resultiert in einer Energiebarriere von 119 cm^{-1} .

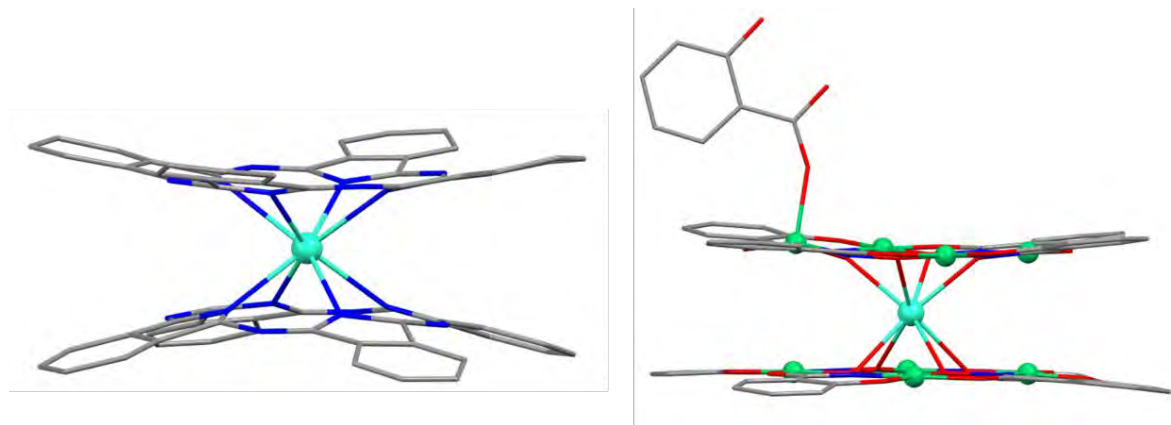


Abbildung 2.1: Links: Molekülstruktur von $[\text{TbPc}_2]^-$; Rechts: Molekülstruktur von $[\text{Tb(III)}][\text{12-MC}_{\text{Ni(II)N(Shi)-4}]_2(\text{Sal})]^{6-}$. Dy(III): cyan, Ni(II): grün, C: grau, N: blau, O: rot. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt.^[131,132]

Ein Jahr später zeigte *Alexander Kredel* in seiner Promotionsarbeit, dass sich durch gezielte Verwendung zusätzlicher Koliganden die Energiebarriere auf 360 cm^{-1} erhöht werden kann.^[131] Diese liegt deutlich über der Energiebarriere von 230 cm^{-1} für $[\text{TbPc}_2]^-$. Der Grund für die höhere

Energiebarriere ist zum einen die erhöhte Ladung auf den koordinierenden Liganden und zum anderen eine deutlich höhere lokale Symmetrie. Dadurch wird die Energiebarriere erhöht und die transversale Anisotropie verringert, die eine Relaxation über einen QTM-Mechanismus fördert.

Die Weiterentwicklung des $[\text{TbPc}_2]^-$ durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Ethoxy-funktionalisierten Phtalocyanin-Liganden konnte nicht nur die Elektronendichte auf den Liganden erhöhen, sondern auch die Abschirmung gegenüber dipolaren Wechselwirkungen benachbarter Moleküle im Kristallgitter verbessern.^[133] In Kombination mit der Oxidation dieser Verbindung, die zu kürzeren Terbium-Stickstoff-Abständen führt, konnte die effektive Energiebarriere auf 550 cm^{-1} erhöht werden. Basierend auf diesen Ergebnissen konnten *Torres et al.* den heteroleptischen Doppeldeckerkomplex $[\text{Tb}\{(\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-p-}^t\text{Bu})_8\text{Pc}\}(\text{Pc}')]$ synthetisieren. Im Gegensatz zu dem von *Ishikawa et al.* veröffentlichten Komplex wurden hierbei zwei unterschiedliche Phtalocyanin-Liganden verwendet. Der stärkere heteroleptische Charakter führte zu einer Energiebarriere von 652 cm^{-1} und stellt bis heute die Referenz für solche Sandwichmoleküle dar.^[134]

Die Entwicklung des $[\text{TbPc}_2]^-$ zeigt, dass durch Ligandenfunktionalisierung die Relaxationszeiten gezielt verbessert werden können. Deswegen wurde im ersten Kapitel dieser Arbeit die Änderung der magnetischen Eigenschaften von verschiedenen Nickel(II)- und Kupfer(II)-basierten Sandwich-Metallakronen durch Ligandenfunktionalisierung untersucht. Dafür wurden Liganden mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften verwendet. Die Einführung von elektronenschiebenden Gruppen wie Methyl und *tert*-Butyl erhöht die Elektronendichte auf den Metallakronen und verringert durch ihren sterischen Anspruch vorhandene dipolare Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Neben den elektronischen Effekten hat die Verwendung unterschiedlicher Liganden einen starken Einfluss auf die lokale Symmetrie des zentralen Terbium(III)-Ions. Röntgenbeugungsexperimente zeigen, dass die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen eine große Variation der $\bar{\alpha}$ -Winkel aufweisen. Außerdem zeigen die Liganden in Abhängigkeit der Substitution entweder einen homoleptischen oder einen heteroleptischen Bindungscharakter. Beides wirkt sich stark auf die Axialität der Verbindungen und damit auf die Energiebarriere aus. Die Möglichkeit der Strukturuntersuchung bietet einen großen Vorteil gegenüber den zuvor vorgestellten funktionalisierten $[\text{TbPc}_2]$ -Derivaten, deren Geometrie nur durch DFT-Rechnungen abgeschätzt werden können. Daher können aus den neuen Verbindungen Rückschlüsse gezogen werden, wie SMMs mit einer D_{4d} -Symmetrie weiter optimiert werden können. Dafür wird das Verhalten der synthetisierten Komplexe unter einem magnetischen Wechselfeld gemessen und aus den erhaltenen Relaxationszeiten die Energiebarriere charakterisiert.

Neben der D_{4d} -Symmetrie gibt es noch weitere Symmetrien, die sich für den Aufbau von SMMs eignen. Eine weitere wichtigste Symmetrie ist die D_{5h} -Symmetrie. Der leistungsfähigste Komplex mit dieser Symmetrie $[\text{Dy}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{Py})_5][\text{BPh}_4]$ zeigt eine Barriere von $U_{\text{eff}} = 1261 \text{ cm}^{-1}$. Dieser besteht aus einem zentralen Dysprosium(III)-Ion, welches axial von zwei *tert*-Butanolat-Gruppen und in äquatorialer Position von fünf Pyridin-Molekülen koordiniert wird. Auch hier muss während der Synthese strengstens auf den Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit geachtet werden. Um die Stabilität von SMMs mit D_{5h} -Symmetrie weiter zu erhöhen, wurde unter anderem von *Murrie et al.* die Verbindung $[\text{Dy}(\text{III})(\text{L}^{\text{N}5})(\text{Ph}_3\text{SiO})_2](\text{BPh}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ mit einem fünfzähligen makrocyclischen Liganden synthetisiert.^[135] Diese Verbindung zeigt trotz der Energiebarriere von 770 cm^{-1} keine Zersetzung unter aeroben Bedingungen und zeigt, dass sich der gewählte Ligand hervorragend für die Synthese neuer SMM-Verbindungen eignet. Er erzwingt durch seinen Aufbau eine pentagonale Koordinationsgeometrie wodurch im Anschluss die axialen Liganden substituiert werden können, um das Ligandenfeld zu optimieren. Obwohl diese Liganden sich sehr gut für die Synthese von luftstabilen SMMs eignen könnte das Ligandenfeld durch rigidere Liganden noch weiter optimiert werden.

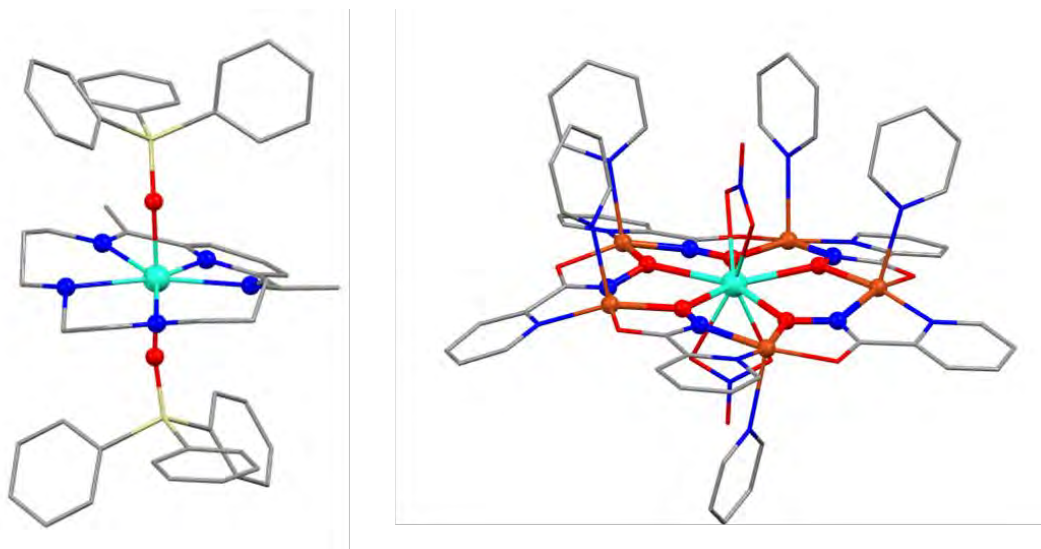


Abbildung 2.2: Links: Molekülstruktur von $[\text{Dy}^{\text{III}}(\text{L}^{\text{N}5})(\text{Ph}_3\text{SiO})_2]$. Rechts Molekülstruktur von CuDy .^[135,136]

Eine Alternative dafür könnten [15-MC-5]-Metallakronen darstellen. Durch den supramolekularen Aufbau kann ein starres Ligandenfeld ausgebildet werden, welches den Raman-Prozess unterdrücken auswirken sollte. Außerdem eignen sie sich durch ihre hohe Funktionalisierbarkeit besonders gut für Experimente zur Oberflächenauftragung. Bisher konnten Lanthanoid-zentrierte [15-MC-5]-Metallakronen mit Nickel(II), Kupfer(II) und Zink(II) erfolgreich synthetisiert

werden.^[136,137] Das macht sie zu einem spannenden Kandidaten für die Herstellung von SMMs, da die 3d-4f-Wechselwirkungen einen positiven Einfluss auf das Relaxationsverhalten haben können. In meiner Masterarbeit, welche ich ebenfalls im Arbeitskreis von *Eva Rentschler* geschrieben habe, konnte ich erfolgreich **CuDy** synthetisieren.^[136] Das zentrale Dysprosium wird hierbei in äquatorialer Position von fünf Sauerstoffen der Metallakrone und axial von zwei bidentat gebundenen Nitrat-Liganden koordiniert. Die C_5 -Symmetrie führt jedoch zu einem schnellen Quantentunneln der Magnetisierung. Im zweiten Kapitel dieser Arbeit wurde daher durch die Verwendung verschiedener Koliganden die Koordinationszahl des Dysprosiums schrittweise von neun auf sieben verringert, um den Einfluss der Koliganden und der Koordinationsgeometrien auf das magnetische Verhalten zu untersuchen. Dabei konnten unter anderem zwei dimere und eine polymere Metallakrone mit unterschiedlichen Verbrückungen zwischen den Metallakronen-Einheiten synthetisiert werden. Die Charakterisierung dieser Verbindungen ist besonders spannend, da die Art der Verbrückung einen starken Einfluss auf die magnetischen Austauschwechselwirkungen und somit auch auf das SMM Verhalten haben kann. Ein besonderer Fokus wird auf die Art der Koliganden gelegt. *Zheng et al.* konnten zeigen, dass die Ladungsdichte der Koliganden einen entscheidenden Einfluss auf das SMM-Verhalten haben.^[28] Für diese Arbeit wurden daher mit Pyridin, DMF und H₂O sowie 4-Cyanophenolat, Triflat und Fluorid sowohl neutrale als auch geladene Liganden gewählt. Durch die Variation der axialen Liganden können Rückschlüsse auf deren Einfluss auf das SMM-Verhalten bei einem nahezu gleichbleibenden äquatorialen Ligandenfeld gezogen werden.

Um Einzelmolekülmagneten besser zu verstehen, ist es essenziell die Verbindungen nicht nur im Pulver mit zufällig orientierten magnetischen Achsen, sondern mit einer definierten Ausrichtung zu untersuchen. Wie von *Sievers* gezeigt werden konnte, weisen die M_J -Zustände der Lanthanoid-Ionen eine Winkelabhängigkeit auf, die sich auch experimentell bestätigen lassen sollte.^[24] Da es bisher nicht möglich war Lanthanoid-zentrierte Metallakronen in Form einer Monolage auf einer Oberfläche aufzubringen, wurden im Rahmen dieser Arbeit XMCD-Messungen an Einkristallen der Halbsandwich-Metallakrone (^tBu₄N){[Ln(III)(O₂C^tBu)₄][12- MC_{Mn(III)N(Shi)-4]}.5 CH₂Cl₂ (Ln = Terbium und Dysprosium), synthetisiert von *Athanasopoulou*, durchgeführt.^[63] Vorteil dieser Verbindung, welche in der Raumgruppe $P4/n$ kristallisiert ist, dass alle Moleküle in der Kristallstruktur eine parallele Ausrichtung besitzen. Die bisher von uns untersuchten Metallakronen zeigen jedoch keine elektrische Leitfähigkeit. Daher ist es nicht möglich XAS-Spektren über die Elektronenausbeute aufzunehmen. Um das Problem zu umgehen, wurden erstmals winkelabhängige XMCD-Messungen an Einkristallen unter Bestimmung der Fluoreszenzausbeute durchgeführt. Diese Methode ist unabhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der untersuchten}

Probe und ermöglicht die Bestimmung der magnetischen Hauptachse. Das dritte Kapitel behandelt die Beschreibung dieser neuen Methode, die es ermöglicht das magnetische Verhalten von Metallakronen besser zu verstehen, um die Energiebarriere weiter optimieren zu können.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Einzelmolekülmagnetismus von Sandwich-Metallakronen

3.1.1 Liganden- und Präkursorsynthesen

In diesem Kapitel wird die Synthese verschiedener 3d-4f-Sandwichmetallakronen gemäß dem Vorbild $\text{Tb}[\text{MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{Shi})-4}]_2^{5-}$ von *Alexander Kredel* beschrieben.^[131] Zu Beginn wird auf die notwendigen Syntheseschritte für die Liganden eingegangen. Im Anschluss wird die Struktur mit den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten diskutiert und danach auf die magnetischen Eigenschaften mit besonderem Fokus auf das Verhalten unter einem magnetischen Wechselfeld eingegangen. Aus den erhaltenen Relaxationszeiten wird der Einfluss der jeweiligen Substitution auf die Energiebarriere U_{eff} der Verbindungen diskutiert. In Abbildung 3.1 sind die hierfür verwendeten Liganden dargestellt.

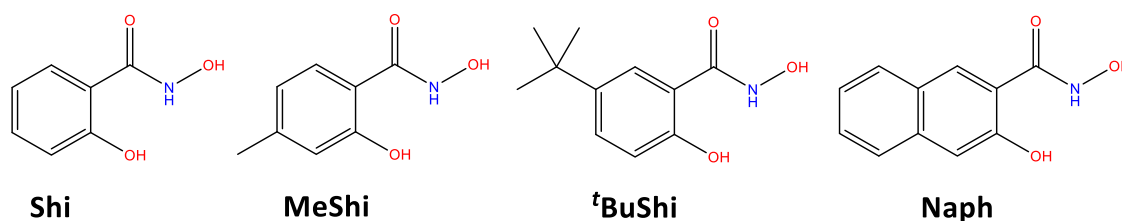


Abbildung 3.1: Übersicht über die in diesem Kapitel verwendeten Liganden. Salicylhydroxamsäure **Shi**, 4-Methyl-Salicylhydroxamsäure **MeShi**; 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure **^tBuShi**; 3-Hydroxy-2-Naphtylhydroxamsäure **Naph**.

Salicylhydroxamsäure (**Shi**) ist käuflich erhältlich. Die weiteren Hydroxamsäuren wurden durch Umsetzung der entsprechenden Methylester mit Hydroxylaminhydrochlorid unter Zugabe von Natrium- bzw. Kaliumhydroxid erhalten.^[138] Die dafür benötigten Ester wurden auf folgendem Weg synthetisiert:

Die Methylester zur Synthese von **MeShi** und **Naph** wurden ausgehend von den entsprechenden Carbonsäuren durch eine säurekatalysierte Reaktion mit Methanol erhalten.^[139,140] Die Synthese von Methyl-5-*tert*-Butyl-Salicylcarboxylat (für **^tBuShi**) erfolgte ausgehend von 4-Methyl-Salicylat über eine Friedel-Crafts-Alkylierung unter der Verwendung von *tert*-Butylchlorid und Aluminiumchlorid.^[141]

Aufgrund ihrer ausgezeichneten Löslichkeit wurden in diesem Kapitel die Pivalate der entsprechenden Übergangsmetalle und Lanthanoide verwendet. Die Synthese von Terbium(III)-

pivalat erfolgte nach einer Vorschrift von *Zoan et al.*^[142] Hierbei wird Terbium(III)-carbonat in Pivalinsäure suspendiert und auf 160 °C erhitzt. Beim Abkühlen wird zur Erniedrigung der Löslichkeit *n*-Hexan hinzugegeben. Nach wenigen Tagen konnte das Produkt in Form von farblosen Kristallen mit der Strukturformel $[\text{Tb}_2\text{piv}_6\text{Hpiv}_6]$ (**TbPiv**) erhalten werden.

Nickel(II)-pivalat wurde nach einer Vorschrift von *Chaboussant et al.* hergestellt.^[143] Dafür wurde basisches Ni(II)-carbonat in Pivalinsäure auf 160°C erhitzt und nach dem Abkühlen durch die Zugabe von Acetonitril und Diethylether zur Kristallisation gebracht. Das so erhaltene $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4$ wurde anschließend unter Stickstoffatmosphäre auf 200 °C erhitzt um überschüssige Pivalinsäure zu destillieren. Nach dem Abkühlen wurde $[\text{Ni}(\text{piv}_2)]_n$ (**NiPiv**) in Form eines grünen Feststoffes erhalten.

Kupfer(II)-pivalat konnte durch die Reaktion von Kupfer(II)-perchlorat mit Kaliumpivalat in Ethanol bei Raumtemperatur hergestellt werden. Durch langsames Einengen des Reaktionsgemisches wurden blaue Kristalle mit der Strukturformel $\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{EtOH})_2$ (**CuPiv**) erhalten.^[144]

3.1.2 $(\text{Hpip})_5[\text{Tb}(\text{III})][12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(\text{Shi})\text{-4}]_2(\text{Pip})_2 \cdot (\text{Pip})_{4.5} \cdot 6.5 \text{ Aceton} (\text{TbShi})$

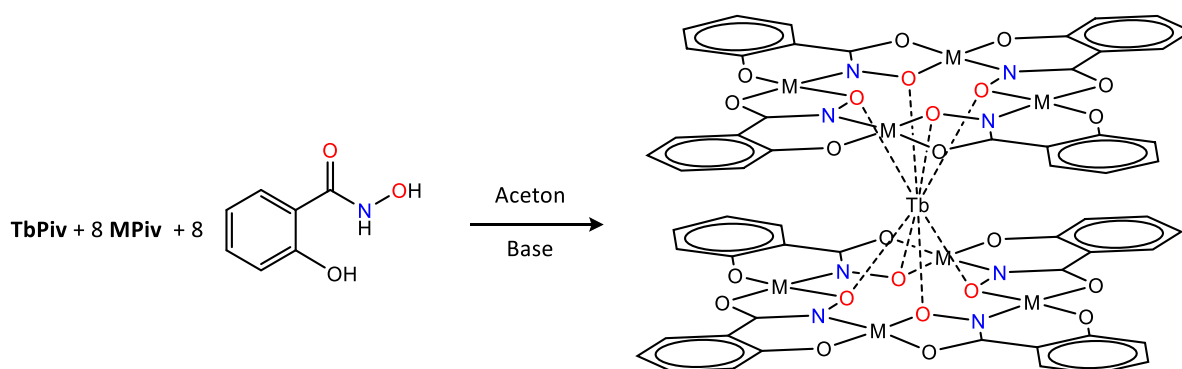


Abbildung 3.2: Schematische Übersicht der allgemeinen Reaktionsvorschrift am Beispiel der Reaktion von **TbPiv**, **MPiv** (M = Kupfer(II) oder Nickel(II)) und **Shi** in Aceton mit Piperidin oder Morpholin als Base.

Die Synthese der in diesem Kapitel vorgestellten Komplexverbindungen erfolgte nach einer einheitlichen Reaktionsvorschrift. Terbium(III)-pivalat wird mit dem entsprechenden Liganden für eine Stunde in Aceton gerührt und das Übergangsmetall(II)-pivalat **MPiv** (**NiPiv** oder **CuPiv**) hinzugegeben. Diese Reihenfolge ist wichtig, damit die Bildung einer homometallischen [12-MC-

4]-Metallakrone unterdrückt wird. Die Base (Piperidin oder Morpholin) wird am darauffolgenden Tag hinzugegeben. Die verwendeten Basen haben gemeinsam, dass das protonierte Amin beide Metallakronenebenen einer Sandwichverbindung über Wasserstoffbrückenbindungen verbrücken kann und somit zur Stabilität der Doppeldeckerstruktur beiträgt (siehe Abbildung 3.3). Das Reaktionsgemisch wird filtriert anschließend in einem geschlossenen Gefäß zur Kristallisation ausgestellt. Das Produkt kann nach wenigen Tagen in Form von Einkristallen erhalten werden. Im Folgenden werden die so erhaltenen Ergebnisse vorgestellt.

Aus der Reaktion **NiPiv**, **TbPiv** und Salicylhydroxamsäure in Aceton mit Piperidin als Base wurden braune Einkristalle von $(\text{Hpip})_5\text{Tb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{Pip})_2 \cdot (\text{Pip})_{4.5} \cdot 6.5 \text{ Aceton}$ (kurz: **TbShi**) erhalten. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$.

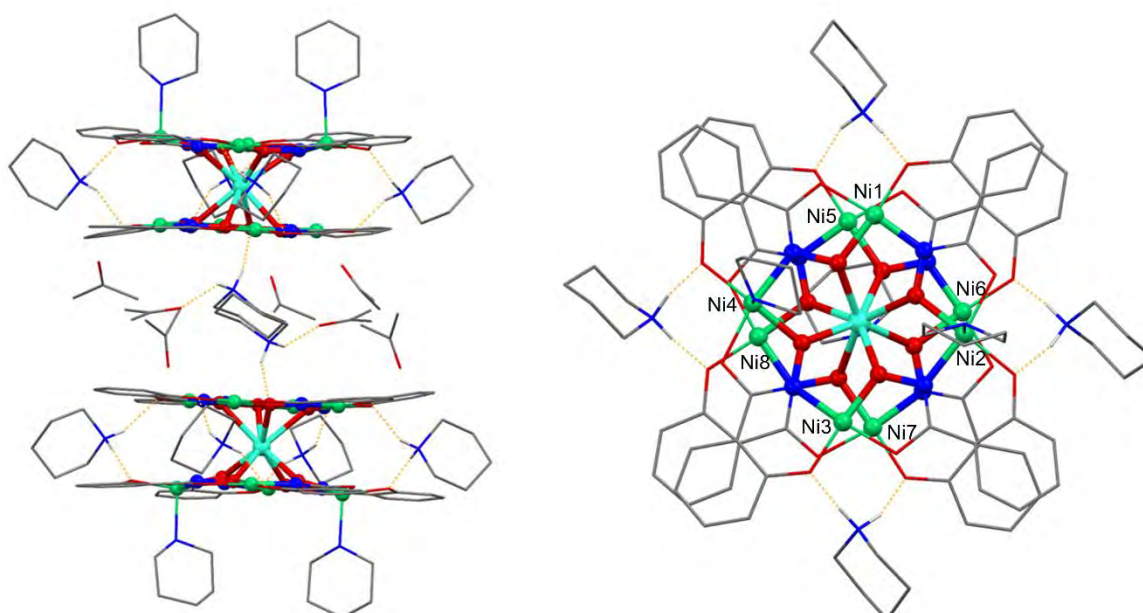


Abbildung 3.3 Links: Seitenansicht von **TbShi(a)** (oben) und **TbShi(b)** (unten); Rechts: Aufsicht von **TbShi(a)**; grau: C, blau: N, rot: O, grün: Ni(II), cyan: Tb(III). Das Strukturmotiv der Metallakrone [Ni-M-N]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome, mit Ausnahme der an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten und ein Teil der Lösemittelmoleküle, wurden zur besseren Übersicht entfernt. Bild mit Genehmigung von American Chemical Society (2021), Rauguth et. al, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14031–14037.^[124]

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Doppeldecker-Moleküle **TbShi(a)** und **TbShi(b)**, welche nur sehr geringe Abweichungen in Bindungslängen und Bindungswinkeln voneinander aufweisen. Alle relevanten Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Exemplarisch wird im weiteren Verlauf der Aufbau von **TbShi(a)** diskutiert. Dieses besteht aus zwei $[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}$ -Einheiten, die als Komplexligand über die

Sauerstoffatome der [M-N-O]-Wiederholungseinheit axial ein zentrales Terbium(III)-Ion koordinieren. Die [12-MC_{Ni(II)N(Shi)-4}]-Einheiten bestehen aus vier Nickel(II)-Ionen, welche über die Hydroxamat-Gruppen der dreifach deprotonierten Salicylhydroxamsäure verbrückt sind. Eine der [12-MC_{Ni(II)N(Shi)-4}]-Einheiten (E_{qp}) ist ausschließlich aus quadratisch-planar koordinierten Nickel(II)-Ionen aufgebaut. Bei der anderen Einheit (E_{2b}) desselben Moleküls werden zwei Nickel(II)-Ionen (Ni1 und Ni3) von jeweils einem Piperidin-Molekül koordiniert (Abbildung 3.4). Diese zusätzliche Koordination der Piperidin-Moleküle führt durch die Besetzung der antibindenden eg^* -Orbitale zu größeren Nickel(II)-Ligand-Bindungslängen.

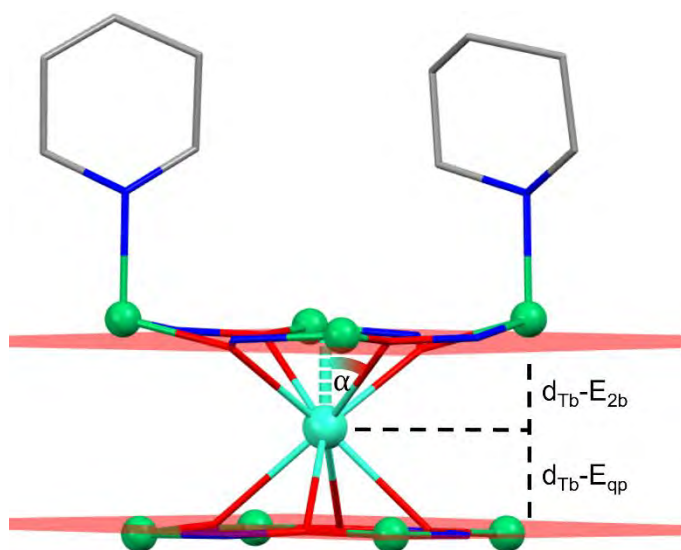


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der koordinierenden [Ni-N-O]-Wiederholungseinheiten an das zentrale Tb(III) von **TbShi(a)**. Grau: C, blau: N, rot: O, grün: Ni(II), cyan: Tb(III).

Ni1 zeigt äquatoriale Bindungslängen von 1,974(6) Å, 2,043(5) Å, 1,967(6) Å und 1,983(6) Å, wohingegen das quadratisch-planare Ni2 deutlich kürzere Bindungslängen von 1,855(5) Å, 1,898(6) Å, 1,835(5) Å und 1,871(7) Å aufweist. Diese Unterschiede wirken sich auf die Größe der Kavität der beiden Metallakronen-Einheiten aus. Der Abstand der beiden gegenüberliegenden Sauerstoffatome einer Metallakronen-Einheit, die an das Terbium(III) koordinieren beträgt 3,491(9) Å und 3,525(8) Å für E_{qp} und 3,639(8) Å und 3,756(9) Å für E_{2b} . Vier Piperidinium-Kationen, die an den vier Seiten der Sandwichmoleküle koordinieren verbrücken beide [12-MC_{Ni(II)N(Shi)-4}]-Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Abbildung 3.3). Darüber hinaus befinden sich zwei Piperidinium-Kationen zwischen den zwei Sandwich-Molekülen. Eines davon bindet über eine Wasserstoffbrückenbindung an **TbShi(a)** und das andere an **TbShi(b)**. Weiterhin sind 13 stark fehlgeordnete Aceton-Lösemittelmoleküle in der asymmetrischen Einheit innerhalb von zwei Kavitäten lokalisiert sind. In der ersten Kavität bilden sieben Aceton-Moleküle

eine Zwischenschicht parallel zur ac-Ebene, wohingegen sechs Aceton-Moleküle in der zweiten Kavität eine Kette entlang der c-Achse ausbilden. Mit dem Programm *Shape 2.1*^[145] wurde die Abweichung der Symmetrie der zentralen Tb(III)-Ionen von einer idealen antiprismatischen Symmetrie (SAPR-8/D_{4d}) der beiden kristallografisch unterschiedlichen Moleküle berechnet. Der Shape-Wert kann Werte zwischen 0 bis 100 annehmen, wobei 0 den Wert der idealen Geometrie angibt. Zum Vergleich sind in Tabelle 3.2 alle Shape-Werte für **TbShi** aufgelistet.

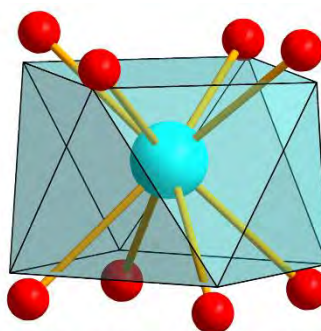
Tabelle 3.1: Strukturparameter des Koordinationspolyeders des zentralen Terbium(III)-Ions von **TbShi(a)** und **TbShi(b)**.

	Bindungslängen (Å)		Winkel (°)		$\bar{\alpha}$ (°)		SAPR-8
TbShi(a)	Tb-O3	2,299(6)	O3-Tb-O9	104,0(2)	Tb-E _{2b}	53,8	2,54
	Tb-O6	2,279(5)	O6-Tb-O12	111,2(2)	Tb-E _{qp}	47,1	
	Tb-O9	2,320(6)	O21-Tb-O15	94,1(2)			
	Tb-O12	2,273(5)	O24-Tb-O18	94,4(2)			
	Tb-O15	2,409(7)					
	Tb-O18	2,378(6)					
	Tb-O21	2,405(5)					
	Tb-O24	2,379(7)					
TbShi(b)	Tb-O27	2,308(7)	O27-Tb-O33	103,5(2)	Tb-E _{2b}	53,8	2,53
	Tb-O30	2,253(6)	O30-Tb-O36	112,0(2)	Tb-E _{qp}	47,1	
	Tb-O33	2,299(5)	O39-Tb-O45	94,0(2)			
	Tb-O36	2,270(6)	O48-Tb-O42	94,6(2)			
	Tb-O39	2,416(7)					
	Tb-O42	2,388(7)					
	Tb-O45	2,408(5)					
	Tb-O48	2,373(5)					

Der berechnete Shape Wert beträgt CShM(SAPR-8) = 2,54 für **TbShi(a)** und CShM(SAPR-8) = 2,53 für **TbShi(b)**. Die Abweichung von der idealen Struktur resultiert aus einer Streckung der entlang der Hauptachse. Der durchschnittliche Abstand zwischen dem zentralen Terbium(III)-Ion und den koordinierenden Sauerstoffen von E_{2b} beträgt 2,29 Å und 2,39 Å für E_{qp}. Das führt zu einem Abstand des Tb(III)-Ions zu den beiden Ebenen von 1,09 Å (E_{2b}) und 1,63 Å (E_{qp}). Der daraus resultierende $\bar{\alpha}$ -Winkel beträgt 47,21°(E_{2b}) und 54,67°(E_{qp}) mit einem durchschnittlichen Verdrehungswinkel von $\varphi = 47,4^\circ$. Für ein ideales quadratisches Antiprisma betragen diese Werte $\alpha = 54,74^\circ$ und $\varphi = 45^\circ$.^[146]

Tabelle 3.2: Übersicht über die Shape-Werte von **TbShi(a)** und **TbShi(b)**.

Polyeder ^a	TbShi(a)	TbShi(b)
OP-8	34,43	34,30
HPY-8	22,66	22,63
HBPY-8	16,48	16,41
CU-8	9,44	9,51
SAPR-8	2,54	2,53
TDD-8	3,38	3,35
JGBF-8	18,62	18,62
JETBPY-8	31,37	31,15
JBTPR-8	4,99	5,00
BTPR-8	4,19	4,19
JSD-8	7,21	7,17
TT-8	10,24	10,23
ETBPY-8	23,77	23,70

**Abbildung 3.5:** Schematische Zeichnung des idealen Koordinationspolyeders des Tb(III) von **TbShi(a)** für eine D_{4d} -Symmetrie. Cyan: Tb(III), rot: O.

^a Abkürzungen: OP-8: Oktagon (D_{8h}), HPY-8: Heptagonale Pyramide (C_{7v}), HBPY-8: Hexagonale Bipyramide (D_{6h}), CU-8: Würfel (O_h), SAPR-8: Quadratisches Antiprisma (D_{4d}), TDD-8: Dreieckiger Dodekaeder (D_{2d}), JGBF-8: Verdrehter Doppelkeil J_{26} (D_{2d}), JETBPY-8: Verlängerte Dreiecksbipyramide J_{14} (D_{3h}), JBTPR-8: Doppelt erweitertes Dreiecksprisma J_{50} (C_{2v}), BTPR-8: Doppelt erweitertes Dreiecksprisma (C_{2v}), JSD-8: Trigondodekaeder J_{84} (D_{2d}), TT-8: Triakistetraeder (T_d), ETBPY-8: Gestreckte Trigonale Bipyramide (D_{3h}).

Zur Untersuchung des statischen Magnetismus wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen mit einem angelegten magnetischen Feld von 1000 Oe im Bereich von 2-300 K durchgeführt (Abbildung 3.6). Die theoretisch erwarteten Werte können anhand der Formel:

$$\chi T = \frac{N g^2 \beta^2}{3k} S(S+1) = \frac{g^2}{8} S(S+1) \quad (3.1)$$

Mit dem Landé-Faktor g :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.2)$$

bestimmt werden.^[8] Die relevanten Parameter für die in diesem Kapitel verwendeten Metallionen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt:

Tabelle 3.3: Theoretische Parameter für zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität.^[8]

	S	L	J	g	$\chi_M T / \text{cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$	$M / N_A \mu_B$
Ni(II)	1	0	1	2	1	2
Cu(II)	1/2	0	1/2	2	0,375	1
Tb(III)	3	3	6	3/2	11,81	9

Das experimentell bestimmte $\chi_M T$ -Produkt bei Raumtemperatur ($13,8 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) stimmt mit dem erwarteten Wert für ein Terbium(III)-Ion und zwei Nickel(II)-Ionen mit einem Spingrundzustand von $S = 1$ überein. Die sechs quadratisch-planar koordinierten Nickel(II)-Ionen besitzen einen Singulett-Grundzustand und tragen daher nicht zum magnetischen Moment bei. Beim Abkühlen

ist eine Verringerung des $\chi_M T$ -Produkts über den ganzen Temperaturbereich zu beobachten. Dies ist ein Hinweis auf eine starke Nullfeldaufspaltung und der Depopulierung angeregter Kristallfeldzustände des Terbium(III)-Ions.

Feld-abhängige Magnetisierungsmessungen wurden von 2-10 K mit einem angelegten Magnetfeld von 0,1-7 T durchgeführt (Abbildung 3.6). Mit steigendem Magnetfeld kommt es zu einem starken Anstieg der Magnetisierung bis 1 T, gefolgt von einem eher graduellen Anstieg bis 7 T. Bei 2 K und 7 T wird eine Sättigung der Magnetisierung von $5,71 \text{ N}_A \mu_B$ erreicht.

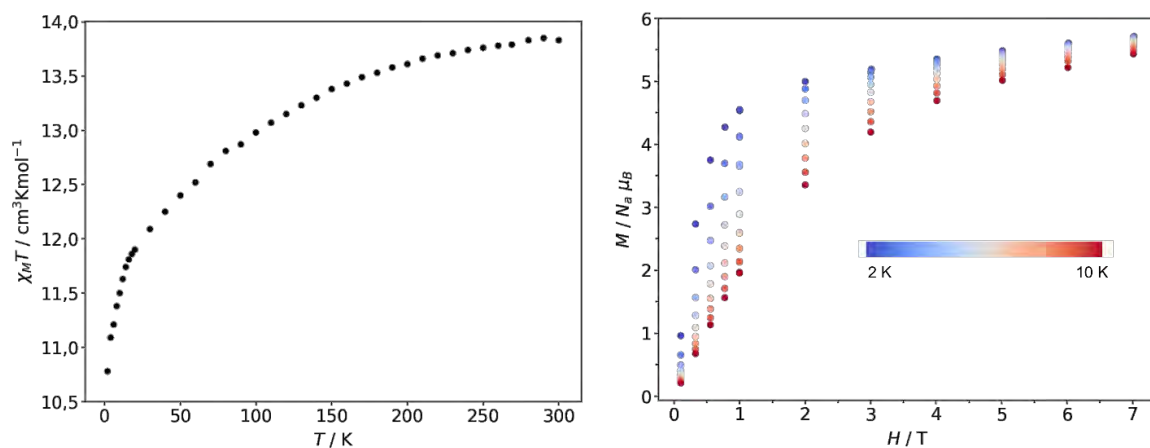


Abbildung 3.6: Statische Suszeptibilitätsmessungen von **TbShi**. Links: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von 2-300 K mit einem angelegten magnetischen Feld von 1000 Oe. Rechts: Magnetisierung M aufgetragen gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2-10 K.

Die schnelle Sättigung bei tiefen Temperaturen und niedrigen Feldern ist ein Zeichen für einen gut isolierten Grundzustand und/oder die Existenz von Anisotropie, welche eine Ausrichtung des magnetischen Moments entlang des Magnetfeldes verhindert. Dies hat zur Folge, dass ein niedrigerer Wert gemessen wird als theoretisch berechnet ($11 \text{ N}_A \mu_B$).

Dynamische Suszeptibilitätsmessungen (*alternating current*, ac-Messungen) wurden mit einem magnetischen Wechselfeld von 3 Oe im Bereich von 1-1400 Hz durchgeführt (Abbildung 3.7). Dabei konnte ein Maximum des *out-of-phase* Signals χ'' im Bereich von 2 K bis 40 K beobachtet werden. Im unteren Temperaturbereich kommt es zu einer Verschiebung der Maxima zu niedrigeren Frequenzen und zu einer starken Erhöhung von χ'' . Die erhaltenen *in-phase* (χ') und *out-of-phase* Suszeptibilitäten wurden in einem Cole-Cole-Diagramm (Abbildung 3.7) aufgetragen und unter Annahme eines generalisierten Debye-Modells mit der Software *CC-FIT2* gefittet. Die Verbindung zeigt bei 2 K eine breite ($\alpha = 0,45$) und bei 40 K eine schmale Verteilung ($\alpha = 0,1$) Verteilung der Relaxationszeiten. Dies weist darauf hin, dass bei niedrigen Temperaturen mehrere

Relaxationsprozesse nebeneinander vorliegen. Bei hohen Temperaturen dominiert der stark temperaturabhängige Orbach-Prozess und der α -Wert wird geringer. Es muss betont werden, dass die hohen α -Werte auch durch das Vorhandensein zweier kristallografisch unterschiedlicher Moleküle erklärbar wäre.

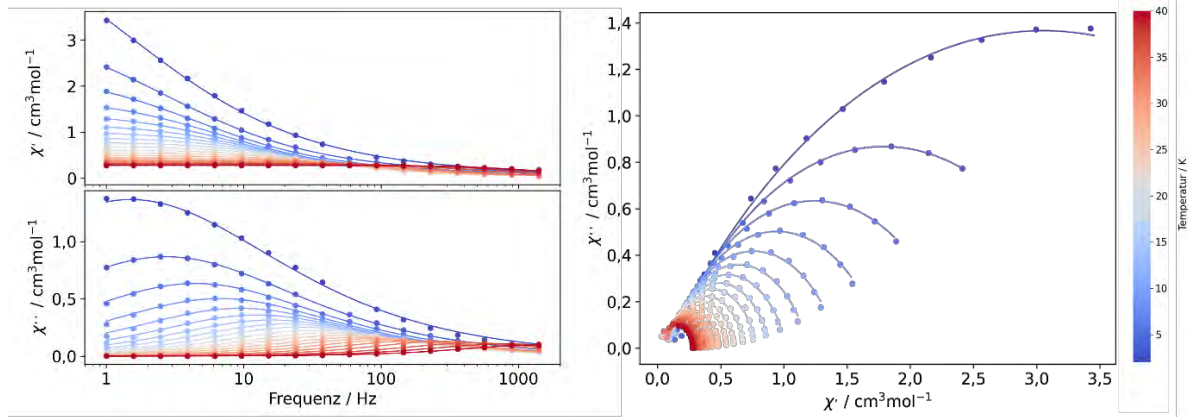


Abbildung 3.7: Links: Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität von **TbShi** zwischen 2-40 K ohne ein zusätzlich angelegtes Magnetfeld. Rechts: Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) von **TbShi** zwischen 2-40 K ohne ein zusätzlich angelegtes Magnetfeld.

Durch die starke Ähnlichkeit beider Moleküle konnten beim Fitten des Cole-Cole-Diagramms mit zwei unterschiedlichen Spezies keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Die Relaxationszeiten wurden unter Berücksichtigung von Quantentunneln (QTM), Raman- und Orbach-Relaxation gemäß der Gleichung 3.3 gefittet:

$$\tau^{-1} = \tau_{QTM}^{-1} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff}}}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

Die erhaltenen Werte sind $U_{\text{eff}} = 240 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_0 = 2,53 \cdot 10^{-8} \text{ s}$, $C = 0,86 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1,97}$, $n = 1,97$ und $\tau_{QTM} = 0,15 \text{ s}$ (Abbildung 3.8).

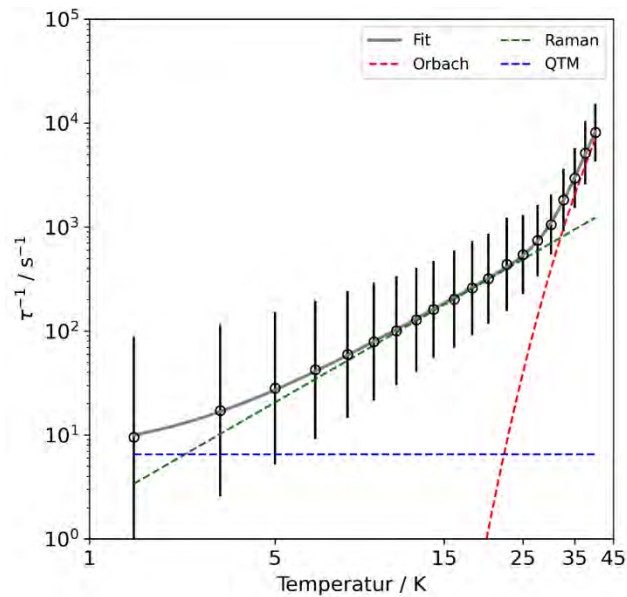


Abbildung 3.8: Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen ac-Messung bei 0 Oe von **TbShi**. Blau: QTM-Prozess; grün: Raman-Prozess, rot: Orbach-Prozess; grau: Bester Fit unter Berücksichtigung eines QTM-, Raman- und Orbach-Prozesses.

Da **TbShi** in Abwesenheit eines zusätzlichen Magnetfeldes ein starkes Quantentunneln aufweist, wurde die Relaxationszeit der Probe bei 13 K in Abhängigkeit des Magnetfeldes untersucht (Abbildung 3.9). Die Temperatur wurde dabei so gewählt, dass bei allen Feldern die Relaxationszeit innerhalb der Auflösungsgrenze des SQUID-Magnetometers liegt. Bis 300 Oe wird die Relaxation durch schnelles Quantentunneln dominiert, welches bei höheren Feldern stark abnimmt. Zwischen 1500 und 5000 Oe stellt die Relaxation nach einem Raman-Mechanismus den Hauptrelaxationspfad dar. Bei noch größeren Feldern dominiert die Relaxation über einen direkten Mechanismus.

Die feldabhängigen Relaxationszeiten wurden mit folgender Formel gefittet:^[147]

$$\tau^{-1} = \log_{10} \left(\frac{10^{-\tau_{QTM}}}{1 + 10^{-\tau_{QTM(H)}/HP}} + 10^D H^m + 10^{\tau_{Raman}} \right) \quad (3.4)$$

Hierbei beschreibt der erste Term den Beitrag des QTM-Prozesses in Abhängigkeit des Magnetfeldes. $10^{\tau_{Raman}}$ beschreibt den Raman-Prozess und $10^D H^m$ den direkten Prozess. Als beste Parameter wurde $\tau_{QTM} = 111 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{Raman} = 10,96 \text{ s}^{-1}$, $m = 3,6$, $D = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ s}^{-1} \text{ Oe}^{-3,6}$ erhalten.

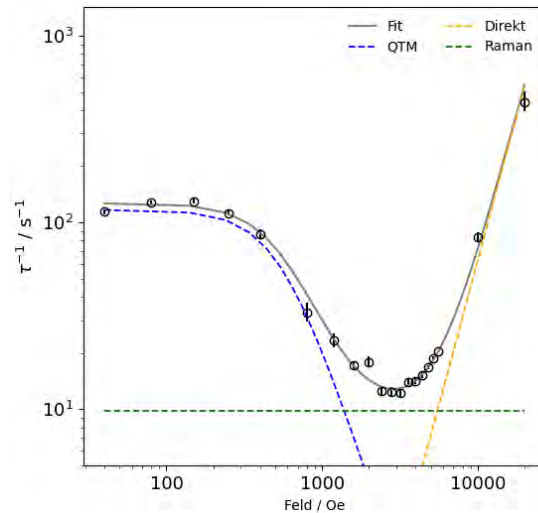


Abbildung 3.9: Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen das angelegte Magnetfeld einer Feldabhängigen ac-Messung bei 13 K von **TbShi**. Blau: QTM-Prozess; grün: Raman-Prozess, gelb: Direkter-Prozess; grau: Bester Fit unter Berücksichtigung eines QTM-, Raman- und Direkten-Prozesses.

Ein Vergleich der Werte mit denen aus der Nullfeldmessung macht deutlich, dass sich der Beitrag des Quantentunnels deutlich von den Werten aus der temperaturabhängigen Messung unterscheidet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass es sich bei der Relaxation nicht um einen reinen QTM-Prozess handelt, sondern ein temperaturabhängiger Term in Betracht gezogen werden muss. Eine ähnliche Entdeckung machten *Tong et. al.* bei der Untersuchung einer Dysprosium-zentrierten [15-MC_{Cu(II)N(Quinha)}-5]-Metallakrone.^[119] Sie konnten zeigen, dass sich die Relaxation dieser Probe anstatt wie üblich über einen QTM-/Raman-/Orbach-Mechanismus, über drei temperaturabhängige exponentielle Relaxationspfade beschreiben lässt. Sie begründen ihre Annahme damit, dass im Temperaturbereich zwischen 15-30 K, in dem der Raman-Mechanismus dominieren sollte, keine T^n -Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden konnte. Feldabhängige Messungen konnten zeigen, dass der gefundene Relaxationspfad sowohl eine Temperatur- als auch Feldabhängigkeit aufweist. Als Ursache vermuten die Autoren unter anderem einen Spin-Flip-Mechanismus der Cu₅-Einheit, jedoch ist eine vollständige Erklärung ihrer Beobachtungen bisher gelungen. Im Gegensatz zu der Verbindung von *Tong et al.* zeigt **TbShi** eine potenzielle Abhängigkeit zwischen 15-30 K weswegen davon auszugehen ist, dass der Raman-Mechanismus dominiert und der exponentielle Einfluss bei niedrigen Temperaturen und niedrigen Feldern eine dominante Rolle spielt. Zur genaueren Untersuchung sind weitere und sehr zeitaufwendige feldabhängige Messungen notwendig, die bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Diese könnten Aufschluss darüber geben, wie sich die Relaxationszeiten im QTM-Bereich verändern.

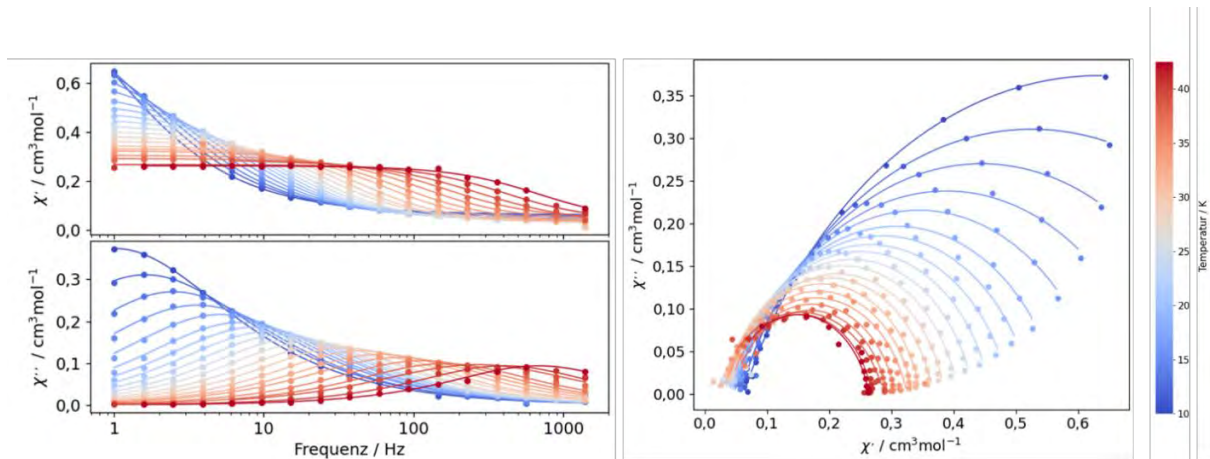


Abbildung 3.10: Links: Frequenzabhängigkeit der in-phase (χ') und out-of-phase (χ'') Suszeptibilität von **TbShi** zwischen 10 – 42,5 K unter einem zusätzlich angelegten Magnetfeld von 3200 Oe. Rechts: Frequenzabhängigkeit der in-phase (χ') und out-of-phase (χ'') Suszeptibilität von **TbShi** zwischen 10 – 42,5 K unter einem zusätzlich angelegten Magnetfeld von 3200 Oe.

Im Anschluss wurden dynamische Suszeptibilitätsmessungen unter einem optimierten Feld von 3200 Oe durchgeführt (Abbildung 3.10). Bei diesem Wert wird das Quantentunneln der Probe stark unterdrückt. Gleichzeitig ist das Feld niedrig genug um eine Relaxation über einen direkten-Mechanismus nicht zu stark zu fördern. Bei 3200 Oe kommt es zu einer Änderung der χ'' -Maxima zugunsten niedriger Frequenzen. Außerdem erhöht sich die Temperatur, bei der ein Maximum des χ'' -Signals beobachtet werden kann auf 42,5 K. Nach der Bestimmung der Relaxationszeiten wurden diese nach der Formel 3.5 gefittet:

$$\tau^{-1} = A_1 H^4 T + C T^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff}}}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

Aufgrund des angelegten Feldes wurde zum Auswerten das QTM gegen einen direkten Relaxationsprozess ausgetauscht. Dabei erhöht sich die Energiebarriere auf $U_{\text{eff}} = 407 \text{ cm}^{-1}$ mit $\tau_0 = 3,11 \cdot 10^{-10} \text{ s}$, $C = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3,9}$, $n = 3,9$ und $A = 0,452 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Abbildung 3.11). Nach meinem besten Wissen ist das die höchste gemessene Energiebarriere für eine Metallkrone mit D_{4d} -Symmetrie.

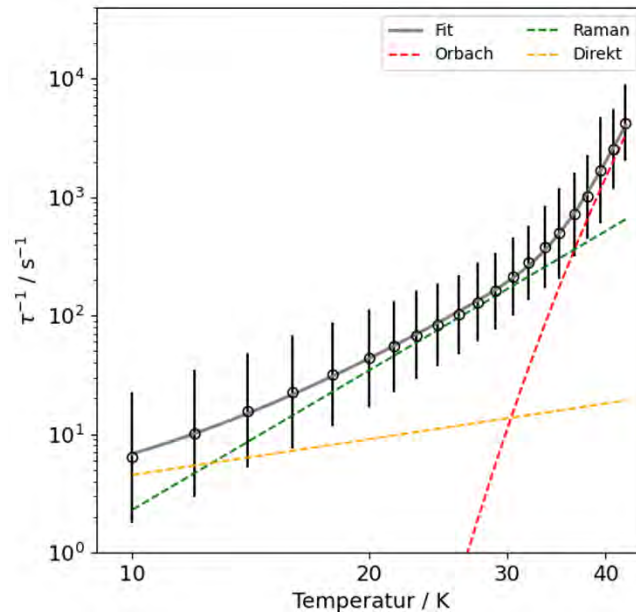


Abbildung 3.11: Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Temperatur einer Temperaturabhängigen ac-Messung bei 3200 Oe von **TbShi**. Gelb: Direkter-Prozess; grün: Raman-Prozess, rot: Orbach-Prozess; grau: Bester Fit unter Berücksichtigung eines Direkten-, Raman- und Orbach-Prozesses.

3.1.3 (Hmorph)₅[Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(MeShi)-4}]₂(morph)₂·3 Aceton (TbMeShi)

Durch die Reaktion von Nickel(II)-pivalat, Terbium(III)-pivalat und **MeShi** in Aceton mit Morpholin als Base konnten braune Einkristalle von (Hmorph)₅Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(MeShi)-4}]₂·(morph)₂ (kurz: **TbMeShi**) erhalten werden.

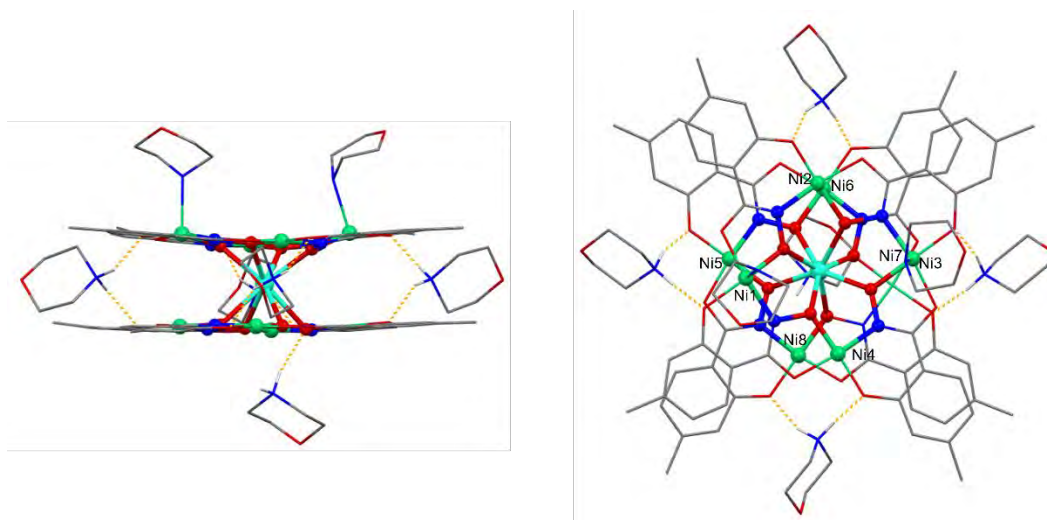


Abbildung: 3.12: Links: Seitenansicht von **TbMeShi**; Rechts: Aufsicht von **TbMeShi**; grau: C, blau: N, rot: O, grün: Ni(II), cyan: Tb(III). Das Strukturmotiv der Metallakrone [Ni-M-N]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome, mit Ausnahme der an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten, und Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Ähnlich wie **TbShi** bildet **TbMeShi** eine Doppeldeckerstruktur aus zwei [12-MC_{Ni(II)N(MeShi)-4}]-Einheiten mit einem zentralen Terbium(III)-Ion. Zwei gegenüberliegende Nickel(II)-Ionen (Ni1 und Ni3) einer [12-MC_{Ni-4}]-Einheit (E_{2b}) von Morpholin koordiniert, wohingegen die andere 12-MC_{Ni(II)N(MeShi)-4}-Einheit ausschließlich aus quadratisch-planar koordinierten Nickel(II)-Ionen aufgebaut ist. Vier protonierte Morpholin-Moleküle befinden sich auf je einer Seite der Doppeldeckerstruktur (siehe Abbildung 3.12) und bilden Wasserstoffbrücken zu den Hydroxyl-Sauerstoffatomen des Salicylatliganden. Ein Morpholinium-Ion pro Sandwichmolekül bindet über eine Wasserstoffbrückenbindung an E_{qp}. Die Kristallstruktur wird durch drei Aceton-Moleküle pro asymmetrische Einheit komplettiert. Im Vergleich zu **TbShi** zeigt **TbMeshi** eine sehr ähnliche Geometrie. Der Shape-Wert für das Terbium(III)-Ion steigt um 0,3 auf CShM(SAPR-8) = 2,82. Ursache hierfür ist der kleinere $\bar{\alpha}$ -Winkel von E_{2b} im Vergleich zu **TbShi**. Die Änderung des Winkels geht einher mit einer minimalen Erhöhung des Abstands Tb-E_{2b} um 0,05 Å. Für E_{qp} ist keine Änderung sowohl für den Abstand als auch für den $\bar{\alpha}$ -Winkel im Fehlerbereich zu beobachten. Daraus lässt sich Schlussfolgern, dass die strukturellen Unterschiede hauptsächlich durch den

Wechsel der verwendeten Base, nicht jedoch auf die Funktionalisierung des Liganden zurückzuführen ist. Die äquatorialen Bindungslängen von Ni1 betragen 1,964(3) Å, 2,031(4) Å, 1,964(4) Å und 1,981(5) Å. Im Vergleich zu **TbShi** entspricht das einer kürzeren Ni1-O und längeren Ni1-N Bindungslänge. Im Durchschnitt über alle äquatorialen Bindungslängen ist jedoch keine Änderung im Fehlerbereich zu beobachten, weshalb die Änderung des $\bar{\alpha}$ -Winkels hauptsächlich auf die Änderungen [M-N-O]-Winkel zurückzuführen ist.

Tabelle 3.4: Strukturparameter des Koordinationspolyeders des zentralen Terbium(III)-Ion von **Tb-MeShi**.

	Bindungslängen (Å)		Winkel (°)		$\bar{\alpha}$ (°)		SAPR-8
Tb-Meshi	Tb-O3	2,330(4)	O3-Tb-O9	103,4(2)	Tb-E _{2b}	52,6	2,82
	Tb-O6	2,277(4)	O6-Tb-O12	107,1(2)	Tb-E _{qp}	47,1	
	Tb-O9	2,315(4)	O21-Tb-O15	94,4(1)			
	Tb-O12	2,271(4)	O24-Tb-O18	94,2(1)			
	Tb-O15	2,384(4)					
	Tb-O18	2,384(4)					
	Tb-O21	2,386(4)					
	Tb-O24	2,386(4)					

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurde die magnetische Suszeptibilität im Bereich von 2-300K unter einem magnetischen Feld von 1000 Oe gemessen (Abbildung 3.13). Das experimentell bestimmte $\chi_M T$ -Produkt bei Raumtemperatur beträgt $13,64 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ und stimmt gut mit dem gemessenen Wert von **TbShi** überein. Auch der Temperaturverlauf ist sehr ähnlich. Beim Abkühlen ist eine graduelle Abnahme des $\chi_M T$ -Produkts bis circa 20 K zu beobachten, gefolgt von einem starken Abfallen bis auf einen Wert von $9,9 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ bei 2K.

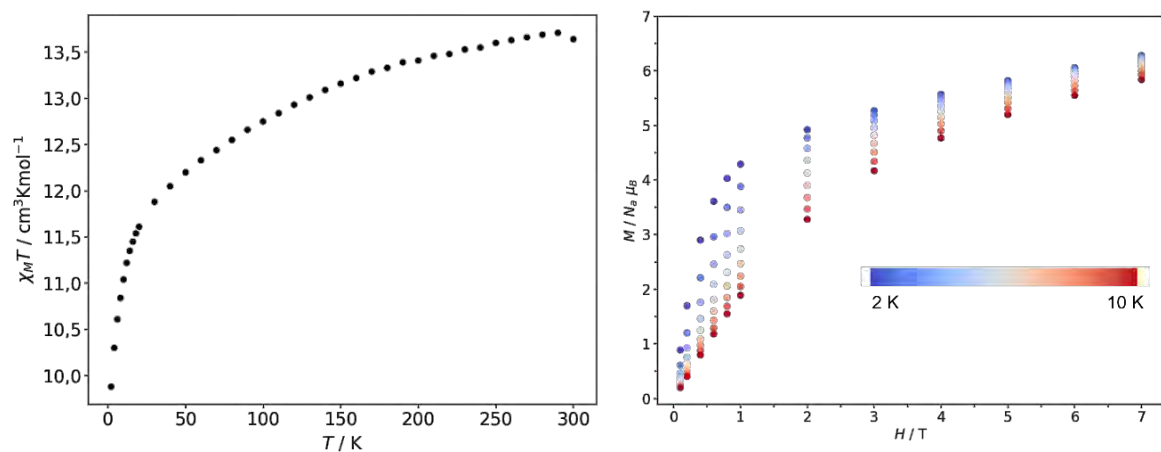


Abbildung 3.13: Links: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **TbMeShi** von 2-300 K mit einem angelegten magnetischen Feld von 1000 Oe. Rechts: Magnetisierung M aufgetragen gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2-10 K.

In den Feld-abhängigen Magnetisierungsmessungen 2-10 K mit einem Magnetfeld von 0,1-7 T ist ein starker Anstieg der Magnetisierung bis 1 T, gefolgt von einem eher graduellen Anstieg bis 7 T zu beobachten (Abbildung 3.13). Der maximale Wert von $6,23 \text{ N}_a\mu_B$ liegt unter dem theoretischen Wert von $11 \text{ N}_a\mu_B$. Im Vergleich zu **TbShi** ist der Wert größer. Dies gibt einen Hinweis auf eine signifikante Anisotropie, die schwächer ausgeprägt als in **TbShi** ist.

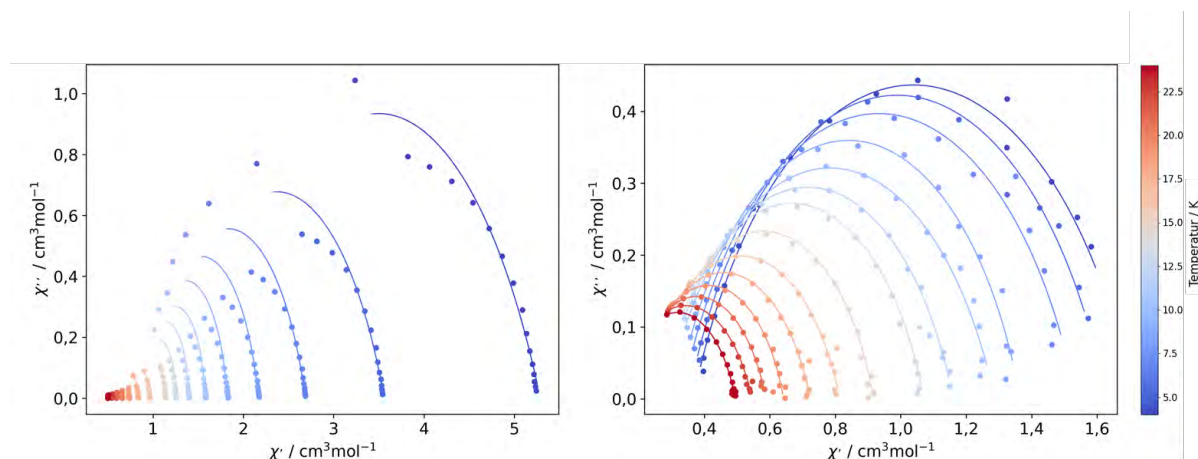


Abbildung 3.14: Cole-Cole-Diagramm von **Tb-Meshi**. Links: Bei 0 Oe im Bereich von 2 - 32 K. Rechts bei 6000 Oe im Bereich von 4 – 24 K.

Bei den dynamische Suszeptibilitätsmessungen im Nullfeld (Abbildung 3.14) konnte selbst bei einer Temperatur von 2 K kein Maximum im *out-of-phase*-Signal beobachtet werden. Daher ist es nicht möglich, die Relaxationszeit zuverlässig zu bestimmen. Dies könnte an einem starken QTM-Mechanismus liegen, weshalb ac-Messungen bei einem optimierten Feld von 6000 Oe durchgeführt wurden. Hier konnte ein Maximum im *out-of-phase*-Signal bis zu einer Temperatur von 24 K beobachtet werden. Auffällig ist der sehr lineare Kurven-Verlauf, der auf einen dominanten Raman Mechanismus schließen lässt. Die temperaturabhängigen Relaxationszeiten wurden gemäß der Gleichung 3.6 gefittet.

$$\tau^{-1} = CT^n \quad (3.6)$$

Die so erhaltenen Werte sind $C = 0.48 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2,3}$ und $n = 2,3$ (Abbildung 3.15). Die Berücksichtigung weiterer Relaxations-Mechanismen brachte keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

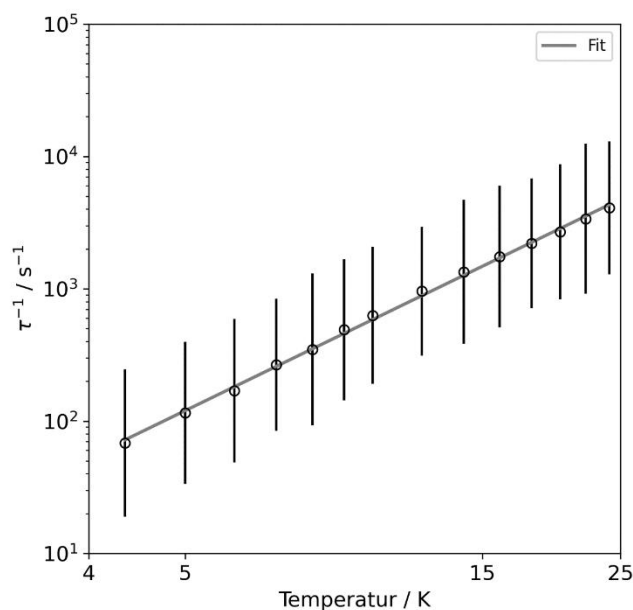


Abbildung 3.15: Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen ac-Messung bei 6000 Oe von **Tb-Meshi**; grau: Bester Fit unter Berücksichtigung eines Raman-Mechanismus.

Chilton und *Winpenny* konnte anhand einer Reihe von SMMs zeigen, dass bis zu einer Temperatur von circa 30 K der Raman-Mechanismus dominiert.^[13] Wirft man einen Blick auf das Relaxationsverhalten von **TbShi**, so stellt man fest, dass das sehr wahrscheinlich auch für die hier vorgestellten Sandwich-Metallakronen gilt. Es wäre also möglich, dass **TbMeShi** eine ähnliche oder sogar höhere Energiebarriere als **TbShi** zeigt. Dieser ist jedoch aufgrund der dominanten Raman-Relaxation nicht beobachtbar. Da die Raman-Relaxation stark Abhängig von der Zustandsdichte der lokalen Schwingungsmoden ist, wären theoretische Rechnungen notwendig um die Unterschiede vollständig aufzuklären.^[148] Dadurch könnte gezeigt werden, ob die Schwingungsmoden in Resonanz mit spezifischen Übergängen stehen die einen Raman-Mechanismus begünstigen.

3.1.4 (Hpip)₅Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(tBuShi)-4}]₂ (Tb^tBuShi)

Aufgrund des geringen strukturellen Einflusses durch die Methylgruppe wurde im weiteren Verlauf der Arbeit versucht, Doppeldeckermoleküle mit einem sterisch anspruchsvolleren Liganden zu erhalten. Durch die Reaktion von **NiPiv**, **TbPiv** und **tBuShi** und Piperidin als

eingesetzte Base konnten braune Einkristalle der Verbindung **Tb^{III}BuShi** erhalten werden. Trotz der großen *tert*-Butyl-Gruppen konnte sich eine Doppeldeckerverbindung ausbilden.

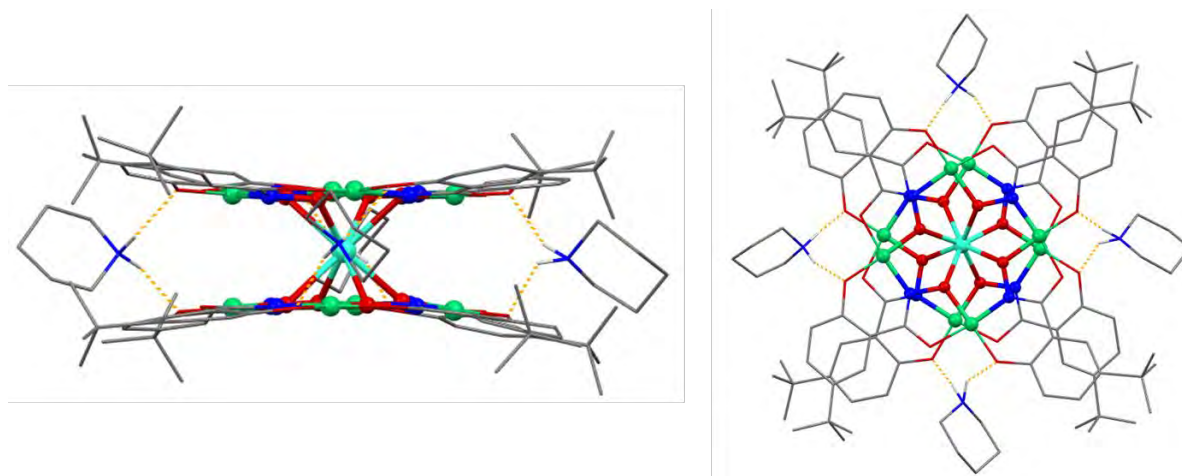


Abbildung: 3.16: Links: Seitenansicht von **Tb^{III}BuShi**; Rechts: Aufsicht von **Tb^{III}BuShi**; Grau: C, blau: N, rot: O, Grün: Ni(II), Cyan: Tb(III). Das Strukturmotiv der Metallakrone [Ni-M-N] ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome, mit Ausnahme der an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten und Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Verbindungen kristallisiert **Tb^{III}BuShi** in der Raumgruppe $P2_1/n$. Dies ist möglich, da die Verbindung eine deutlich höhere Symmetrie zeigt. Die zweizählige Achse verläuft äquatorial durch des zentrale Terbium(III)-Ion, sodass beide [12-MC_{Ni(II)N(MeShi)}-4]-Liganden kristallographisch identisch sind. Dies führt dazu, dass Abstände der beiden Liganden zum Zentral-Ion identisch sind (1,506 Å). Die Verbindung ist über mehrere Lagen entlang der molekularen Hauptdrehachse fehlgeordnet. Deswegen ist es nicht möglich, das fünfte Gegen-Ion und koordinierende bzw. nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle zu bestimmen. Ein Vergleich mit **TbShi** zeigt, dass der Abstand zwischen zwei Doppeldeckermolekülen in der Kristallstruktur von **Tb^{III}BuShi** um 0,3 Å größer ist. Es wäre also möglich, dass analog zu **TbShi** und **TbMeShi** ein fünftes Piperidinium-Ion über eine Wasserstoffbrückenbindung an das Molekül bindet. Viel wichtiger ist jedoch die Anzahl der zusätzlichen Koliganden, die an die Nickel(II)-Ionen koordinieren, da diese einen starken Einfluss auf die Molekülgeometrie und die magnetischen Eigenschaften haben. Zur genaueren Analyse können zum einen die Nickel(II)-Bindungslängen und zum anderen die magnetischen Suszeptibilitätsdaten genauer betrachtet werden. Die durchschnittlichen Bindungslängen der Nickel(II)-Ionen betragen 1,84-1,87 Å und ähneln daher den Bindungslängen der quadratisch-planar koordinierten Nickel(II)-Ionen aus **TbShi**. Daraus kann gefolgert werden, dass keine zusätzliche Koordination, zum Beispiel durch ein Piperidin, an einem Nickel(II)-Ion vorliegt. Einen weiteren Hinweis bringen die magnetischen

Suszeptibilitätsmessungen. Während quadratisch-planare Nickel(II)-Ionen in einer Salicylhydroxamat-Umgebung meist in einem Singulett-Zustand vorliegen, ist für quadratisch-bipyramidale Nickel(II)-Ionen ein Spin-Grundzustand von $S = 1$ zu erwarten. Aus den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen im Bereich von 2-300K mit einem angelegten Feld von 1000 Oe wird ein maximales χ_{MT} -Produkt von $10,9 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei einer Temperatur von 300 K erhalten (Abbildung 3.17). Bis zu einer Temperatur von etwa 20 K sinkt das χ_{MT} -Produkt sehr langsam. Anschließend fällt es rapide bis 2 K, wobei ein χ_{MT} -Produkt von $8,41 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ erhalten wird. Der maximale Wert liegt leicht unter dem theoretischen Wert für ein Terbium(III) und ist ein weiterer Hinweis für ausschließlich quadratisch-planar koordinierende Nickel(II)-Ionen, da die Koordination eines weiteren Moleküls zu einem Triplett-Grundzustand führen würde und ein höheres χ_{MT} -Produkt zur Folge hätte.

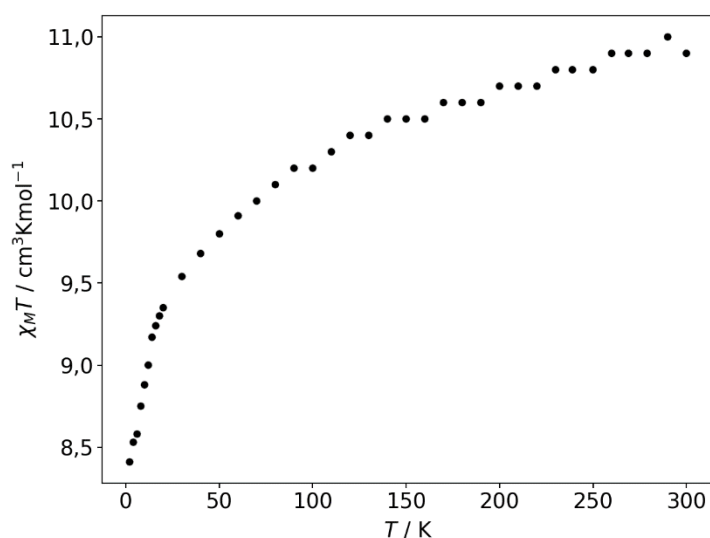


Abbildung 3.17: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **Tb^tBuShi** von 2-300 K mit einem angelegten magnetischen Feld von 1000 Oe.

Tabelle 3.5: Strukturparameter des Koordinationspolyeders des zentralen Terbium(III)-Ion von **Tb^tBuShi**.

	Bindungslängen (Å)		Winkel (°)		$\bar{\alpha}$ (°)	SAPR-8	
Tb^tBuShi	Tb-O3	2,347(10)	O3-Tb-O9	99,4(4)	Tb-E _{2b}	2,72	
	Tb-O6	2,297(9)	O6-Tb-O12	99,9(4)	Tb-E _{qp}		49,8
	Tb-O9	2,354(8)	O3A-Tb-O9A	99,4(4)			
	Tb-O12	2,342(9)	O6A-Tb-O12A	99,9(4)			
	Tb-O3A	2,347(10)					
	Tb-O6A	2,297(9)					
	Tb-O9A	2,354(8)					
	Tb-O12A	2,342(9)					

Bei den dynamischen Suszeptibilitätsmessungen im Nullfeld konnte selbst bei einer Temperatur von 2 K kein Maximum im *out-of-phase*-Signal beobachtet werden. Daraufhin wurden feldabhängige ac-Messungen bei 2K durchgeführt. Der Anstieg der Relaxationszeiten war so stark, dass die Messung bei 8 K wiederholt wurde. Die langsamste Relaxationszeit bei dieser Temperatur ist mit einem zusätzlich angelegten Feld von 4000 Oe zu beobachten.

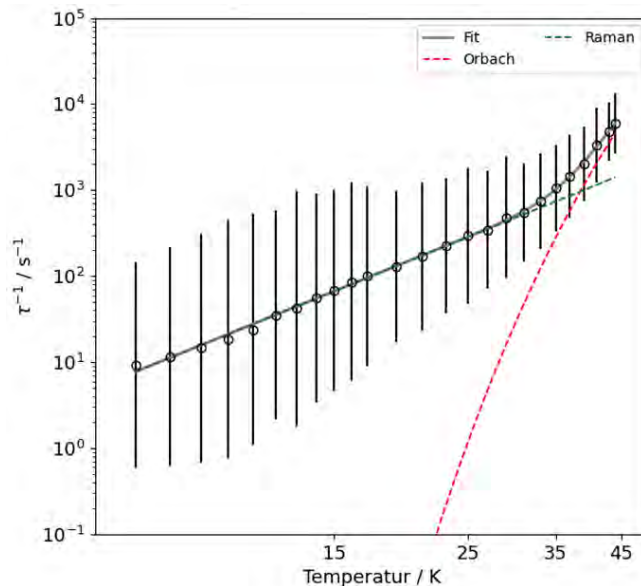


Abbildung 3.18: Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen ac-Messung bei 4000 Oe von **Tb³⁺BuShi**. grün: Raman-Prozess; rot: Orbach-Prozess; grau: Bester Fit unter Berücksichtigung eines Raman- und Orbach-Prozesses.

Bei diesem Feld konnte ein Maximum des *out-of-phase* Signals zwischen 7 – 44 K beobachtet werden. Das Fitten der temperaturabhängigen Relaxationszeiten erfolgt anhand der Formel

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{eff}}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

woraus sich folgende Parameter ergeben: $C = 0,032 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2,83}$, $n = 2,83$, $\tau_0 = 4,01 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ und $U_{eff} = 333 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 3.18). Die Energiebarriere liegt damit, trotz der höheren Temperatur bei der ein Maximum im *out-of-phase* Signal beobachtet werden kann, leicht unter der hier schon aufgestellten Rekordbarriere von **TbShi**.

3.1.5 (Hpip)₅Tb(III)[12-MC_{Cu(II)}N(tBuShi)-4]₂ (TbCu^tBuShi)

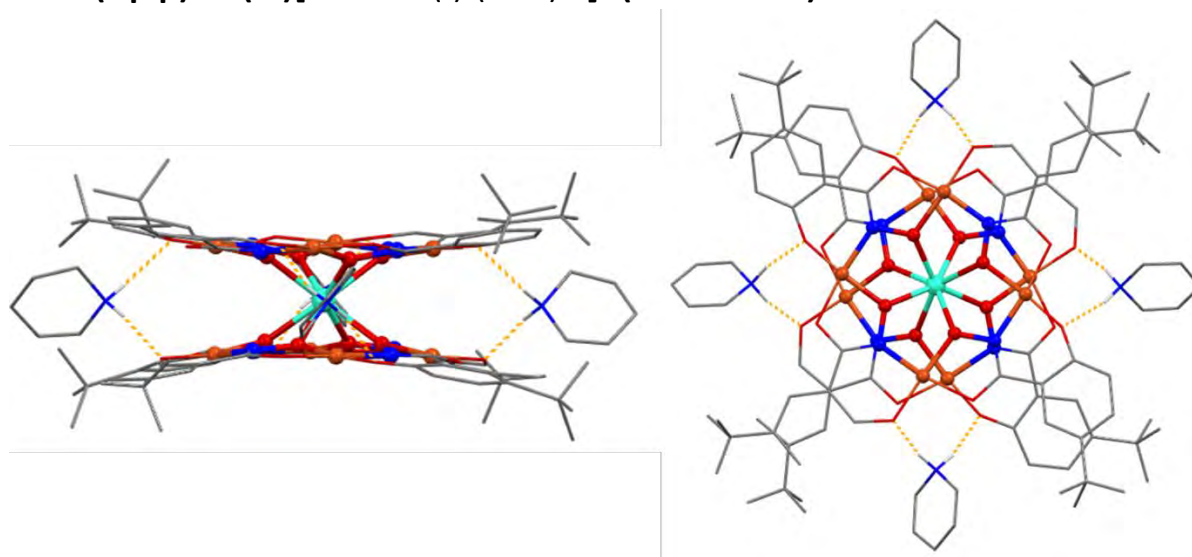


Abbildung 3.19: Links: Seitenansicht von **TbCu^tBuShi**; Rechts: Aufsicht von **TbCu^tBuShi**; Grau: C, blau: N, rot: O, braun: Cu(II), cyan: Tb(III). Wasserstoffatome, außer die, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Neben der Nickel(II)-basierten Metallakrone konnte auch die analoge Kupfer(II)-Verbindung **TbCu^tBuShi** synthetisiert werden. Dazu wurde gemäß der allgemeinen Reaktionsvorschrift **CuPiv**, **TbPiv** und **^tBuShi** mit Piperidin als Base in Aceton umgesetzt. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe *Pnnn* und zeigt genauso wie **Tb^tBuShi** eine starke Fehlordnung entlang der Hauptdrehachse des Moleküls über mindestens zwei Positionen. Infolgedessen lassen sich die vorhandenen Moleküle wie zum Beispiel das fünfte Gegen-Ion zwischen zwei Sandwich-Verbindungen nicht eindeutig lokalisieren. Angesichts der starken Fehlordnung im Kristallgitter kann nicht bestimmt werden, ob an **TbCu^tBuShi** zusätzliche Piperidin-Moleküle koordinieren. Aufgrund der Raumgruppe *Pnnn* sind sehr wahrscheinlich alle Kupfer(II)-Ionen gleich koordiniert. Die durchschnittlichen Bindungslängen von der quadratisch-planaren Kupfer(II)-Ionen in Cu(II)[12-MC_{Cu(II)}N(shi)-4]²⁻ von *Happ* und *Rentschler* betragen 1,92 Å.^[74] Im Vergleich dazu betragen die gemittelten äquatorialen Bindungslängen von verschiedenen fünffach-koordinierten Kupfer(II)-Ionen 1,97 Å.^[149–152] Dies steht im Einklang mit der Besetzung der eg*-Orbitale die eine Vergrößerung der Bindungslängen zur Folge hat. **TbCu^tBuShi** zeigt durchschnittliche Kupfer(II)-Ligand-Bindungslängen von 1,89 Å. Daher ist davon auszugehen, dass die Kupfer(II)-Zentren ausschließlich quadratisch-planar koordiniert vorliegen. Die hohe Symmetrie der Kristallstruktur spiegelt sich auch im Shape-Wert des zentralen Terbium(III)-Ions wieder. Dieser beträgt CShM(SAPR-8) = 0,47 und entspricht damit nahezu einem idealen quadratischen Antiprisma. Der Abstand zwischen dem Terbium(III)-Ion und den [12-MC_{Ni(II)}N(tBuShi)-4]-Ebenen beträgt 1,284 Å und

ist damit der niedrigste aller vorgestellten Metallakronen. Da die Metallakronenebenen näher an das zentrale Terbium(III)-Ion rücken vergrößert sich der Winkel $\bar{\alpha}$ auf 55,5°. Dadurch sinkt die Elektronendichte auf der Hauptachse und die Energiebarriere sollte sich verringern.

Tabelle 3.5: Strukturparameter des Koordinationspolyeders des zentralen Tb(III) von **TbCu⁴BuShi**

	Bindungslängen (Å)		Winkel (°)		$\bar{\alpha}$ (°)	SAPR-8
TbCu⁴BuShi	Tb-O3	2,28(2)	O3-Tb-O3A	110(2)	Tb-E _{2b}	0,47
	Tb-O6	2,25(2)	O6-Tb-O6A	111(2)	Tb-E _{qp}	
	Tb-O3A	2,28(2)	O3B-Tb-O3C	110(2)		
	Tb-O6A	2,25(2)	O6B-Tb-O6C	111(2)		
	Tb-O3B	2,28(2)				
	Tb-O6B	2,25(2)				
	Tb-O3C	2,28(2)				
	Tb-O6C	2,25(2)				

Abbildung 3.20 zeigt die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen von 2-300 K mit einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe. Das $\chi_M T$ -Produkt bei Raumtemperatur (12,84 cm³Kmol⁻¹) liegt leicht unter dem Erwartungswert für ein Terbium(III)-Ion und acht Kupfer(II)-Ionen (siehe Tabelle 3.2).

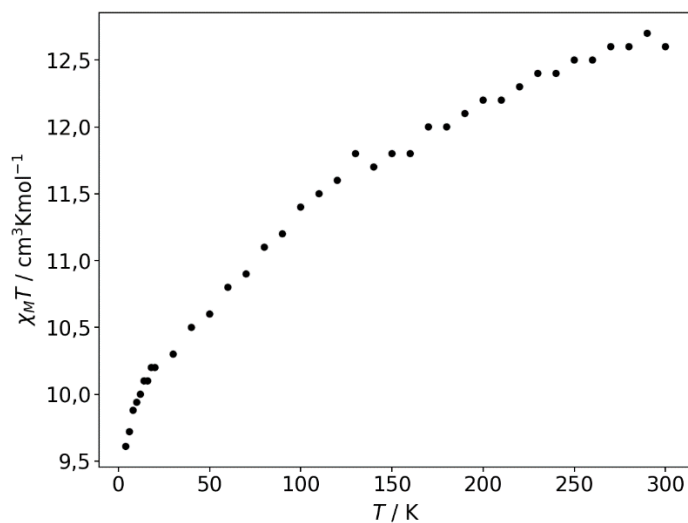


Abbildung 3.20: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **TbCu⁴BuShi** von 2-300 K mit einem angelegten magnetischen Feld von 1000 Oe.

Die antiferromagnetische Wechselwirkung der Kupfer(II)-Ionen sorgt für eine parallele Ausrichtung der magnetischen Momente, welche so stark ist, dass sie auch noch bei Raumtemperatur beobachtbar ist. Dies steht im Einklang mit zuvor beschriebenen kupferbasierten [12-MC-4]-Metallakronen, die eine stark antiferromagnetische Kopplung aufweisen können. ^[83]

Da die Verbindung in Abwesenheit eines zusätzlichen Feldes kein Maximum im *out-of-phase*-Signal aufweist, wurden dynamische Suszeptibilitätsmessungen bei einem optimierten Feld von 4400 Oe durchgeführt. Die Verbindung zeigt ein Maximum im *out-of-phase*-Signal bis 29 K. Die so erhaltenen temperaturabhängigen Relaxationszeiten wurden unter Berücksichtigung eines Direkten-, Raman- und Orbach-Mechanismus (Formel 3.5) gefittet. Der beste Fit ergibt $A = 13 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-1}$, $C = 1,4 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2,2}$, $n = 2,2$, $\tau_0 = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ und $U_{\text{eff}} = 157 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 3.21). Bis 23 K ist der Raman-Mechanismus der dominierende Relaxationspfad. Darüber dominiert die Relaxation nach einem Orbach-Mechanismus. Es scheint sich zu bestätigen, dass durch den hohen $\bar{\alpha}$ -Winkel die Energiebarriere niedriger im Vergleich zu den zuvor gezeigten Verbindungen ausfällt.

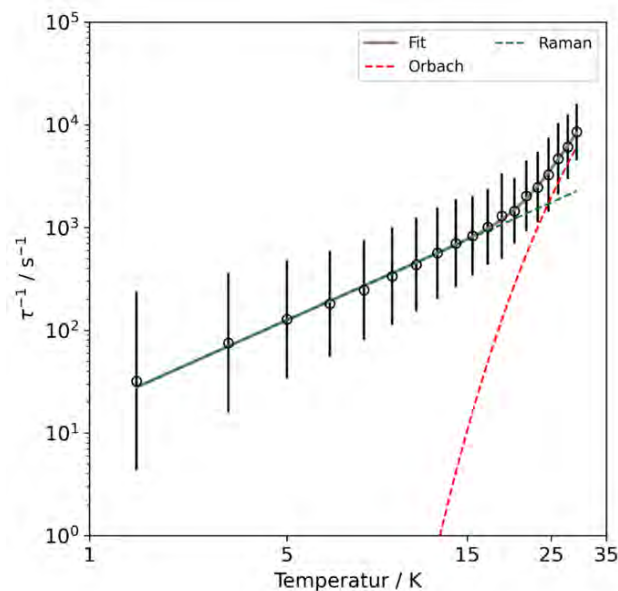


Abbildung 3.21: Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen ac-Messung bei 4400 Oe von **TbCu^{II}BuShi**. rot: QTM-Prozess; grün: Raman-Prozess, gelb: Orbach-Prozess; grau: Bester Fit unter Berücksichtigung eines Direkten-, Raman- und Orbach-Mechanismus.

3.1.6 Weitere [12-MC-4]-Metallakronen (NiShi und NiNaph)

Neben den bisher vorgestellten Sandwichverbindungen konnten auch zwei strukturell sehr ähnliche [12-MC-4]-Metallakronen **NiShi** und **NiNaph** mit einem Nickel(II)-Gast-Ion (anstelle von Terbium(III)) erhalten werden. Um die Wechselwirkungen zwischen Terbium(III)- und Nickel(III)-Ionen besser verstehen zu können wurde eigentlich versucht, anstelle einem stark paramagnetischen Terbium(III)-Ion ein diamagnetisches Yttrium(III)-Ion in die zentrale Position

der Doppeldeckerverbindung einzubringen. Die Reaktion **Shi** von **NiPiv** und **YPiv** und **Shi** in Aceton mit Piperidin als Base führte jedoch nicht zur Bildung von **YShi**, sondern zu braunen Stäbchen der Verbindung $(\text{Hpip})_5\{\text{Ni(II)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]\}(\mu^2\text{-piv})_2(\eta^1\text{-piv})(\text{Hpip})$ (kurz: **NiShi**).

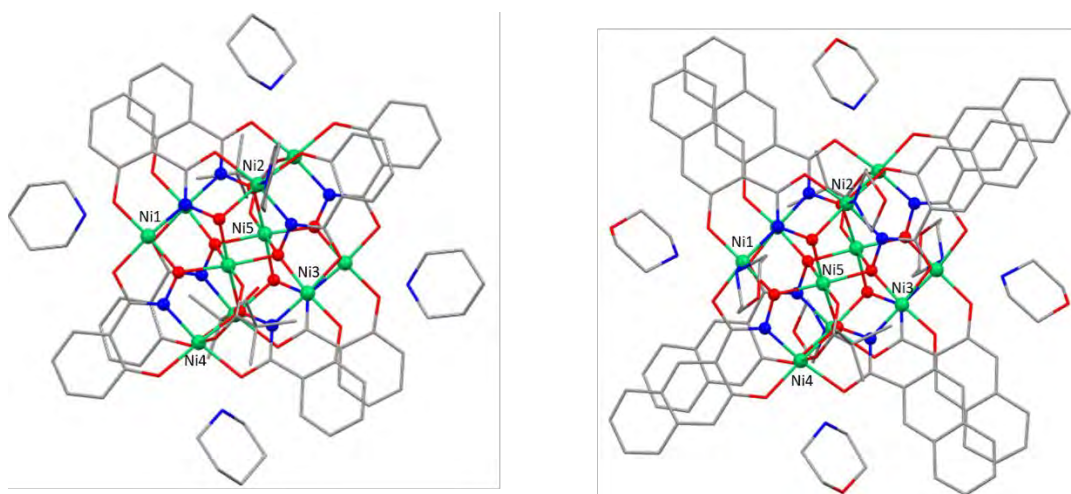


Abbildung 3.22: Links: Molekülstruktur von **NiShi(a)** in der Aufsicht. Rechts: (links) Molekülstruktur von **NiNaph** in der Aufsicht. Zur Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und nicht koordinierende Lösemittelmoleküle entfernt. Grün: Ni(II), rot: O, blau: N, grau: C.

Der Komplex **NiShi** der konnte in zwei unterschiedlichen Raumgruppen kristallisiert werden. Zum einen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (**Ni-Shi(a)**) und zum anderen in der Raumgruppe $P2_1/c$ (**Ni-Shi(b)**). Der Unterschied zwischen beiden Kristallstrukturen beruht auf einer unterschiedlichen Anzahl von Lösemittelmolekülen im Kristallgitter. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit wird im Folgenden nur die Molekülstruktur von **Ni-Shi(a)** genauer beschrieben. Die asymmetrische Einheit von **Ni-Shi(a)** besteht aus je vier Nickel(II)-Ionen die über dreifach deprotonierte Salicylhydroxamatliganden verbrückt sind und damit eine $[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]$ -Metallakrone mit einem fünften Nickel(II)-Ion im Zentrum ausbilden. Zwei dieser $[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]$ -Metallakronen bilden einen inversionssymmetrischen sandwichartigen Ni_{10} -Cluster (Abbildung 3.23). Von den vier ringbildenden Nickel(II)-Ionen einer $[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]$ -Einheit werden jeweils zwei (Ni1 und Ni3) quadratisch-planar koordiniert. Ein drittes Nickel(II)-Ion (Ni2) wird statistisch zu 50% von einem Pivalat- oder einem Piperidinium-Molekül koordiniert. Das vierte Nickel(II)-Ion (Ni4) wird über ein Pivalat-Ion zu dem zentralen Nickel(II)-Ion (Ni5) verbrückt. Alle nicht-quadratisch-planaren Nickel(II)-Ionen sind an die Sauerstoffatome der zweiten $[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]$ -Einheit gebunden und besitzen damit eine oktaedrische Koordinationsumgebung.

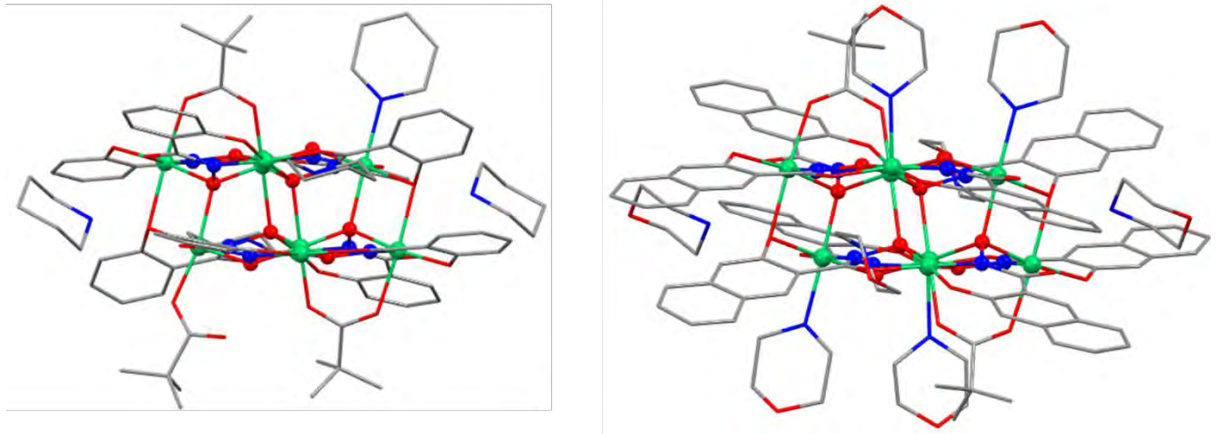


Abbildung 3.23: Links: Molekülstruktur von **NiShi(a)** in der Seitenansicht. Rechts:(links) Molekülstruktur von **NiNaph** in der Seitenansicht. Zur Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und nicht koordinierende Lösemittelmoleküle entfernt. Grün: Ni(II), rot: O, blau: N, grau: C.

Der gesamte Ni₁₀-Cluster besitzt eine sechsfach negative Ladung, welche von sechs Piperidiniumionen in der Kristallstruktur kompensiert wird. Vier dieser Piperidinium-Ionen bilden Wasserstoffbrückenbindungen an die [12-MC_{Ni(II)N(Shi)}-4]-Einheiten analog zu den zuvor vorgestellten Sandwichverbindungen. In **NiShi(a)** befinden sich drei Aceton-Moleküle und zwei Wasser-Moleküle in der Kristallstruktur, wohingegen In **NiShi(b)** sich ein Aceton-Molekül und ein Wasser-Molekül in der Kristallstruktur befinden.

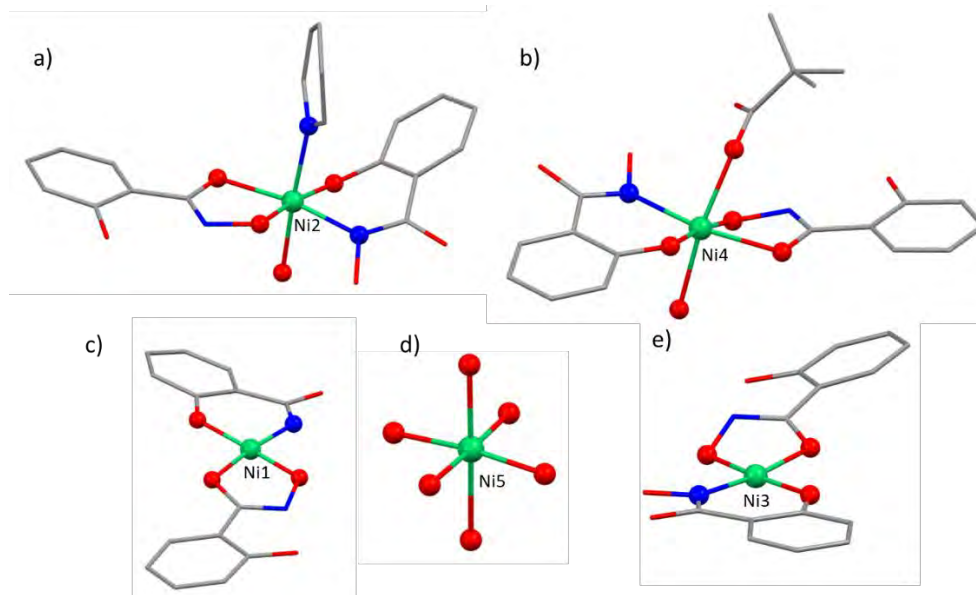


Abbildung 3.24: Molekülstruktur von **NiNaph** ((HMorph)₅{Ni(II)[12-MC_{Ni(II)N(Naph)}-4]}(μ²-piv)₂·2 Morph) in der Seitenansicht (links) und in der Aufsicht (rechts). Zur Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und nicht koordinierende Lösemittelmoleküle entfernt. Grün: Ni(II), rot: O, blau: N, grau: C.

Die Verwendung von **Naph** als Ligand und Morpholin als Base führte zur Bildung von braunen Stäbchen der strukturell sehr ähnlichen Verbindung $((\text{Hmorph})_5\{\text{Ni(II)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{naph})}\text{-4}]\})(\mu^2\text{-piv})_2\cdot 2\text{ morph})$ (kurz: **NiNaph**). Wie **NiShi** ist **NiNaph** aus einem Dimer zweier $[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{Naph})}\text{-4}]$ -Einheiten aufgebaut. Auffällig ist, dass **NiNaph** in kürzester Zeit nach der Basenzugabe kristallisiert. Auch eine Variation der Reaktionstemperatur konnte nicht verhindern, dass es zu der Bildung des Ni_{10} -Clusters kommt. Verantwortlich dafür könnten schwache π - π -Wechselwirkungen zwischen Naphtyl-Liganden sein. Der mittlere Abstand zweier Naphtyl-Liganden beträgt 3,73 Å, während in **NiShi** die Abstände zweier Phenylringe ca. 4,0 Å beträgt. Diese Wechselwirkung könnte verhindern, dass ein Tb(III) aufgrund seiner Größe als Gast-Ion in die Verbindung eingebracht werden kann.

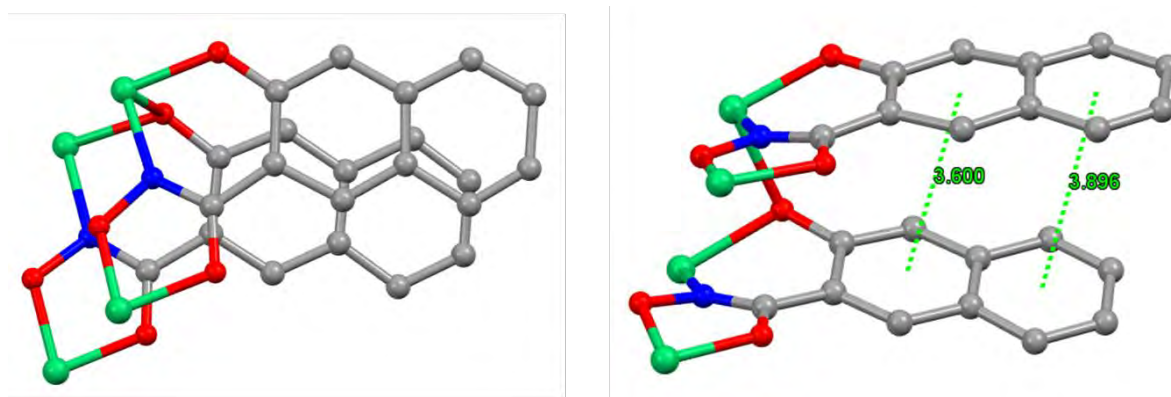


Abbildung 3.25: Übersicht über die π - π Wechselwirkungen in **NiNaph** in der Seitenansicht (links) und in der Aufsicht (rechts). Zur Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome und nicht koordinierende Lösemittelmoleküle entfernt. Grün: Ni(II), rot: O, blau: N, grau: C.

Der Hauptunterschied ist zwischen **NiShi** und **NiNaph**, dass an Ni1 ein zusätzliches Basenmolekül koordiniert. Außerdem zeigt Ni2 keine 50/50 Besetzung zweier unterschiedlicher Koliganden, sondern wird ausschließlich durch Morpholin-Molekül koordiniert. Dadurch weisen beide Verbindungen leicht abweichende Bindungsparameter auf. Eine Auswahl von Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 3.6 aufgelistet.

Tabelle 3.6: Strukturparameter von **NiShi** und **NiNaph**.

	Ni5-NiX-Abstand		NiX-N-O-NiX-Torsionswinkel	
	NiShi	NiNaph	NiShi	NiNaph
Ni1	3,211(8) Å	3,314(31) Å	-N-O-Ni2 152,28°	-N-O-Ni2 153,87°
Ni2	3,161(5) Å	3,179(34) Å	-N-O-Ni3 175,21°	-N-O-Ni3 179,66°
Ni3	3,291(8) Å	3,224(31) Å	-N-O-Ni4 161,18°	-N-O-Ni4 164,81°
Ni4	3,304(5) Å	3,313(34) Å	-N-O-Ni1 159,53°	-N-O-Ni1 158,7°

Beide Verbindungen zeigen, dass es bei der Synthese von Lanthanoid-zentrierten Sandwich-Verbindungen zu einer möglichen Nebenreaktion kommen kann, die jedoch nur bei den zwei vorgestellten Beispielen beobachtet wurde. Um die Bildung solcher Verbindungen zu unterdrücken, sollte darauf geachtet werden, durch sterisch anspruchsvolle Liganden mögliche π - π -Wechselwirkungen zu unterdrücken. Aber auch wenn sich solche Verbindungen nicht für die Verwendung als SMM eignen, können sie spannende magnetische Wechselwirkungen aufweisen. Leider war es aus zeitlichen Gründen nicht möglich diese Verbindung im Rahmen dieser Arbeit magnetisch zu charakterisieren.

3.1.7 Vergleich der magnetischen Eigenschaften

In diesem Kapitel wurden Sandwichverbindungen mit [12-MC-4]-Metallakronen als Ligand synthetisiert und ihre magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die strukturellen Änderungen der Sandwich-Metallakronen einen starken Einfluss auf das Relaxationsverhalten haben. Besonders der zenithale Winkel $\bar{\alpha}$ (s. Abb 1.13) spielt eine zentrale Rolle bei der Höhe der Energiebarriere. Durch einen kleineren Winkel kann die Axialität des Systems gesteigert werden. Auch die Abstände der Metallakronenebenen, besonders im Hinblick auf die Heteroleptizität der Komplexe, kann eine entscheidende Rolle spielen. Tabelle 3.7 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Parameter der zuvor vorgestellten Verbindungen.

Tabelle 3.7: Übersicht über die Energiebarrieren und Strukturparameter der vorgestellten Komplexe.

	U_{eff}	$\bar{\alpha}$ -E _{2b} (°)	$\bar{\alpha}$ -E _{qp} (°)	Tb-E _{2b}	Tb-E _{qp}
TbMeShi	--	52,6	47,1	1,397	1,623
TbShi	585	53,6	47,2	1,090	1,630
Tb^fBuShi	479	49,8	49,8	1,506	1,506
TbCu^fBuShi	212	55,5	55,5	1,284	1,284

Dabei wird ersichtlich, dass die Energiebarriere stark mit dem minimalen $\bar{\alpha}$ -Winkel korreliert. Von den hier vorgestellten Verbindungen zeigt **TbShi** die höchsten Energiebarriere U_{eff} . Grund dafür ist der minimale $\bar{\alpha}$ -Winkel von gerade einmal 47.21°. **TbMeshi** zeigt zwar einen noch kleineren $\bar{\alpha}$ -Winkel, jedoch ist der Raman-Mechanismus so dominant, dass für diese Verbindung keine effektive Energiebarriere bestimmt werden konnte. Erstaunlicherweise scheint die Heteroleptizität nur einen geringen Einfluss auszuüben. Trotz der gleichen $\bar{\alpha}$ -Winkel für beide

Metallakronenebenen zeigt **Tb^fBuShi** eine ähnlich hohe Energiebarriere wie **TbShi**. Die Verbindung **TbCu^fBuShi** zeigt aufgrund von $\bar{\alpha} = 55,5^\circ$ erwartungsgemäß die niedrigste Energiebarriere. Außerdem konnte demonstriert werden, dass es bei der Verwendung von Liganden die eine π - π -Wechselwirkung aufweisen zu einer Bildung von Dimeren, hier Ni₁₀-Clustern, kommen kann. Um dies zu verhindern sollten sterisch anspruchsvoll Reste verwendet werden, um eine solche Dimer-Bildung zu verhindern. Um die Leistungsfähigkeit der Sandwich-Verbindungen noch weiter zu erhöhen könnte in Betracht gezogen werden, die Verbindung zu oxidieren. *Coronado* et al. konnten zeigen, dass die Energiebarrieren von verschiedenen [TbPc₂]-Derivaten durch Oxidation um ca. 200 cm⁻¹ erhöht werden konnte.^[134] Das wäre besonders interessant, wenn es gelingen würde, analoge Sandwichverbindungen mit Übergangsmetallionen wie Eisen(II)- oder Mangan(II)-Ionen zu synthetisieren, da diese in Metallakronen auch in der Oxidationsstufe +III stabilisiert werden können.^[134]

3.2 Der Einzelmolekülmagnetismus von [15-MC-5]-Metallakronen

3.2.1 [Dy([15-MC_{Cu(II)}N(PicHA)-5](Py)₅)(NO₃)₂]NO₃ (CuDy)

Patrick Czaja, ein ehemaliges Mitglied unserer Arbeitsgruppe, konnte zeigen, dass Lanthanoid-zentrierte [15-MC-5]-Metallakronen ein einzelmolekülmagnetisches Verhalten aufweisen können.^[137] Die von ihm untersuchte Nickel(II)-Dysprosium(III)-Metallakrone zeigt bei einem zusätzlich angelegten statischen Magnetfeld eine langsame Relaxation der Magnetisierung. Darauf aufbauend konnte ich in meiner Masterarbeit erfolgreich eine Kupfer(II)-Dysprosium(III)-Metallakrone **CuDy** (Abbildung 3.26) synthetisieren und zeigen, dass auch diese mit einem zusätzlichen Magnetfeld eine langsame Relaxation der Magnetisierung zeigt. In diesem Kapitel wird die Energiebarriere von der Verbindung **CuDy** diskutiert und im Anschluss die Optimierung des SMM-Verhaltens durch die Verringerung der Koordinationszahl am zentralen Dysprosium(III)-Ion gezeigt.

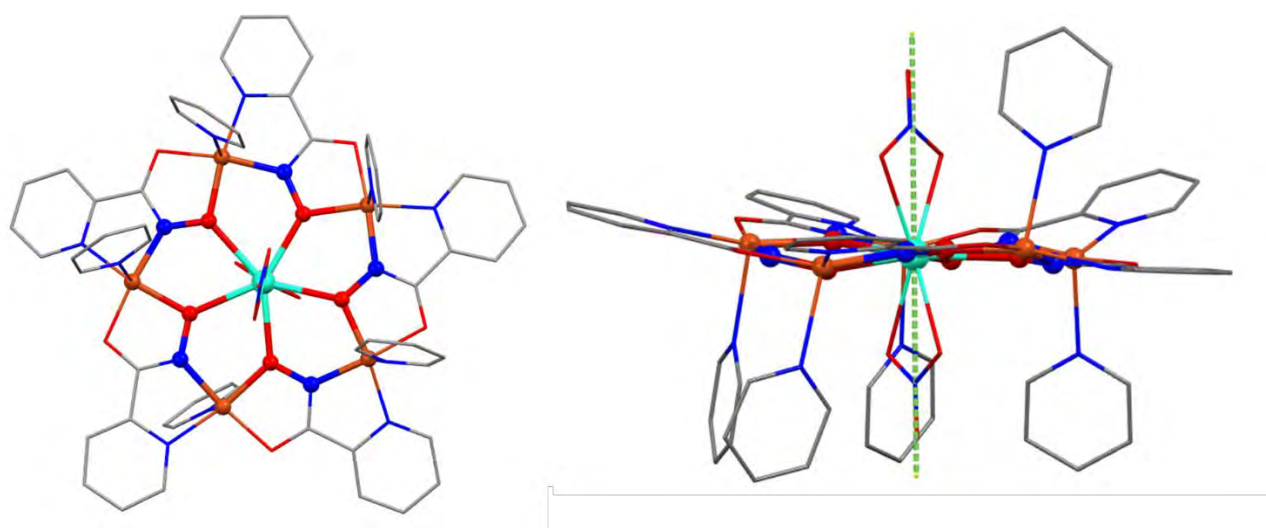


Abbildung 3.26: Molekülstruktur von [Dy([15-MC_{Cu(II)}N(PicHA)-5](Py)₅)(NO₃)₂]NO₃. Grau: C, blau: N, rot: O, braun: Cu(II), cyan: Dy(III), grün: Anisotropieachse des $M_j = 15/2$, bestimmt mit der Software *Magellan*. Das Strukturmotiv der Metallakrone [Ni-N-O]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt.

2019 veröffentlichte *Chilton* ein Modell zur Beschreibung der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Relaxationszeiten bei dynamischen Suszeptibilitätsmessungen.^[45] Er konnte zeigen, dass es bei steigender Verteilung der Relaxationszeiten (α) zu einem exponentiellen Anstieg in der Ungenauigkeit der Messung kommt. Da **CuDy** selbst bei einem angelegten

Magnetfeld keine Maxima im *out-of-phase* Signal zeigt, ist der Fehler bei der Bestimmung der Relaxationszeiten zu groß um eine zuverlässige Aussage diese treffen zu können. Außerdem führt eine Überlagerung verschiedener Relaxationsmechanismen zu einer Verbreiterung des Cole-Cole-Plots und dadurch zu noch ungenaueren Relaxationszeiten (Abbildung 1.6, S. 13). Es muss also eine andere Möglichkeit gefunden werden, die Energiebarriere unabhängig von weiteren Relaxationsmechanismen bestimmen zu können. Um das zu ermöglichen, hat unsere Arbeitsgruppe, in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Elmers Messungen unter der Verwendung des zirkularen magnetische Röntgendichroismus (XMCD) durchgeführt.^[153] Hierfür wird bei sehr niedrigen Temperaturen (ca. 7 K) Röntgenabsorptionsmessungen (XAS) an einer magnetisierten Probe, sowohl mit rechts- als auch mit linkszirkular polarisierten Röntgenstrahlen durchgeführt. Aus der Differenz der beiden Spektren kann mit Hilfe der Summenregeln sowohl das Spin- als auch das Bahnmoment der Probe bestimmt werden. Ein Vorteil dieser Messmethode gegenüber der SQUID-Magnetometrie ist, dass die Messung elementspezifisch ist. Da es sich bei **CuDy** um eine heterometallische Probe handelt, kann mit Hilfe der SQUID-Messung immer nur das gesamte magnetische Verhalten aller Metallzentren bestimmt werden. Die XMCD-Spektroskopie ermöglicht es, die magnetischen Eigenschaften des zentralen Dysprosium(III) unabhängig von den umliegenden Kupfer(II)-Zentren zu betrachten.

Für die Messungen wurde eine Lösung von **CuDy** mittels Drop-Casting-Verfahren auf eine Silizium-Oberfläche aufgebracht. Das Lösemittel verdampft anschließend im angelegten Vakuum und die Metallakronen bleiben zufällig orientiert auf dem Träger zurück. Bei einer Temperatur von 7 K und einem sowohl parallel als auch antiparallel zum Photonenstrahl angelegten Magnetfeld von 7 T wurden XMCD Spektren an der $L_{3,2}$ -Kante von Kupfer(II) und an $M_{5,4}$ -Kante von Dysprosium(III) aufgenommen. Anschließend können Spin- und Bahnmoment über die Summenregeln bestimmt werden. In Abbildung 3.27 sind die XAS- und XMCD-Spektren von **CuDy** zu sehen.

Das XMCD-Spektrum von Kupfer(II) an der $L_{2,3}$ -Kante resultiert aus einem $2p \rightarrow 3d$ -Übergang und zeigt zwei Banden in einem Abstand von ca. 20 eV mit einem Verhältnis der Intensität von ca. 2:1. Dies entspricht dem erwarteten Spektrum für Kupfer(II) mit einer L_3 -Kante bei ca. 930 eV und einer L_2 -Kante bei ca. 950 eV. Die Unterschiede in den Intensitäten sind durch die verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten zu erklären (siehe Abbildung 1.8, Seite 6). Eine weitere schwache Bande im XAS-Spektrum bei circa 940 eV ist einem $3p \rightarrow 4s$ Übergang zuzuordnen. Die Anwendung der magneto-optischen Summenregeln führt zu einem Spinmoment von $\mu_S = 0,372 \mu_B$ und einem Bahnmoment $\mu_L = 0,018 \mu_B$ je Kupfer(II). Diese Werte sind deutlich geringer als für fünf Kupfer(II)-Ionen zu erwarten wäre. Ursache hierfür ist die antiferromagnetische Wechselwirkung der Kupfer-Zentren.

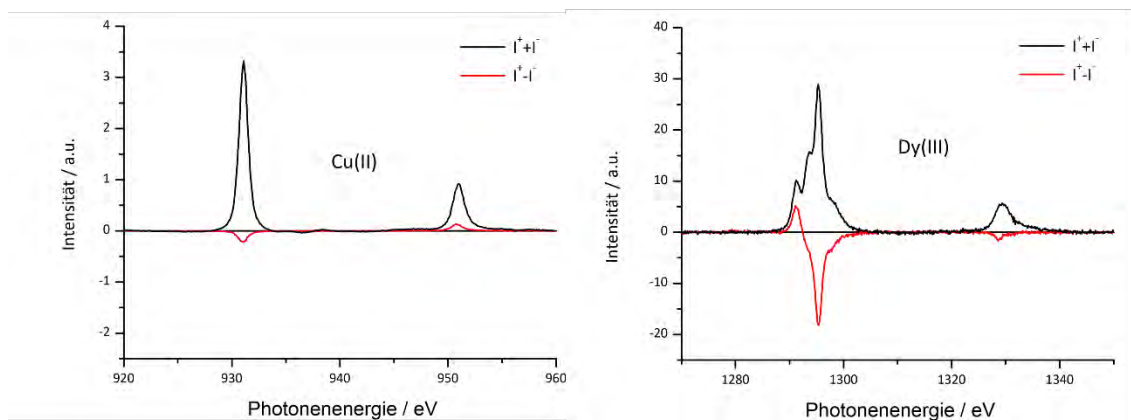


Abbildung 3.27: Röntgenabsorptionsspektren I^+I^- (in schwarz) und XMCD Spektren I^-I^- (in rot) von **CuDy** gemessen an der Cu(II)- $L_{3,2}$ Kanten und an der Dy(III)- $M_{5,4}$ Kante bei 7 K. I^+ und I^- bezeichnen die Photoemissionsausbeute gemessen unter einem zusätzlich angelegten Magnetfeld von 7 T parallel und antiparallel zum Röntgenstrahl. Der Polarisierungsgrad der Röntgenstrahlen beträgt $P = 0,77$.

Auch für Dysprosium(III) werden die typischen Spektren erhalten. Das XAS-Spektrum zeigt drei überlagerte Banden an der M_5 -Kante. Diese sind den Übergängen $\Delta M_J = +1, \pm 0, -1$ zuzuordnen.^[154] Da die diffusen f-Orbitale sehr kernnah sind und fast nicht zur chemischen Bindung beitragen, ist der Einfluss des Ligandenfeldes auf die Form der XAS- bzw. XMCD-Spektren nur sehr gering. Die durch die Summenregeln erhaltenen magnetischen Momente betragen $\mu_S = 2,79 \mu_B$ und $\mu_L = 3,60 \mu_B$. Da sowohl μ_S als auch μ_L für Kupfer(II) und Dysprosium(III) ein positives Vorzeichen besitzen, kann geschlossen werden, dass zwischen der Cu_5 -Einheit und dem zentralen Gast-Ion eine ferromagnetische Kopplung herrscht. Die Werte für Dysprosium sind deutlich geringer als für ein Dysprosium(III)-Ion erwartet ($\mu_S = 4,8$; $\mu_L = 5,1$),^[57] da die magnetischen Anisotropie des Dysprosium(III) eine Ausrichtung von Spin- und Bahnmoment entlang des angelegten Magnetfeldes verhindert. Dieses Phänomen kann über die freie Enthalpie des Systems beschrieben werden, die sich überwiegend aus einem Zeeman-Term und einem Anisotropie-Term zusammensetzt:

$$\Delta G = -\mu_{Dy} H \cos(\varphi) + U_{\text{eff}} \cos^2(\theta - \varphi) \quad (3.8)$$

φ bezeichnet den Winkel des magnetischen Moments des Dysprosium(III) zu dem angelegten Magnetfeld und θ den Winkel zwischen der molekularen Symmetrieachse und dem angelegten Magnetfeld.

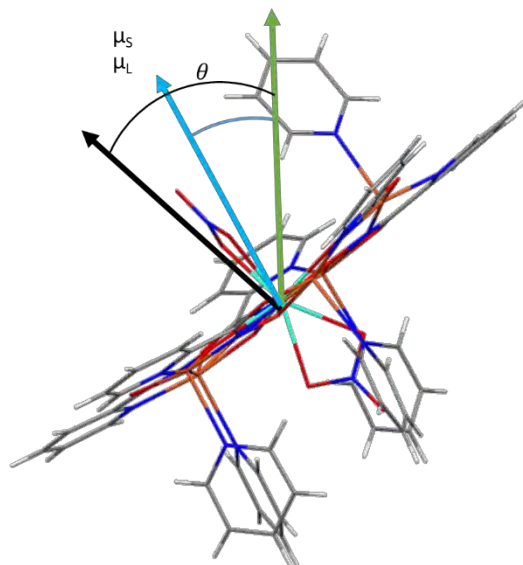


Abbildung 3.28: Orientierung des magnetischen Moments (blau) bezüglich des externen magnetischen Feldes (grün) und der molekularen Hauptachse (schwarz). θ beschreibt den Winkel zwischen Magnetfeld und Hauptachse und φ den Winkel zwischen Magnetfeld und magnetischen Moment.

Im Energieminimum gilt:

$$\frac{dG/\mu_{Dy}H}{d\varphi} = 0 \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen in (4.1) und Umformen kann folgender Ausdruck erhalten werden:

$$\frac{\mu_{exp}}{\mu_{Dy}} = \int_0^{\pi} \cos\varphi(r) \sin(\theta) d\theta \text{ mit } r = \frac{U_{eff}}{\mu_B H} \quad (3.10)$$

Mit dieser Formel lassen sich aus dem Verhältnis des gemessenen Wertes μ_L und dem theoretischen Bahnmoment $\mu_{L,Dy}$ Rückschlüsse auf die Energiebarriere ziehen. Das Verhältnis von $\frac{\mu_L}{\mu_{L,Dy}}$ gegen U_{eff} ist in Abbildung 3.29 aufgetragen. Bei einer niedrigen Anisotropie entspricht der gemessene Wert dem theoretisch erwarteten Wert. Eine größere Anisotropie bewirkt, dass nur noch die Hälfte des theoretisch erwarteten Wertes gemessen werden kann. Es ist zu erkennen, dass sich dieser Ansatz nur für Verbindungen mit Energiebarrieren von $U_{eff} < 100 \text{ cm}^{-1}$ eignet. Bei höheren Werten flacht die Kurve ab und die Energiebarriere ist nicht mehr zuverlässig aus dem Verhältnis $\frac{\mu_L}{\mu_{L,Dy}}$ bestimmbar.^[153]

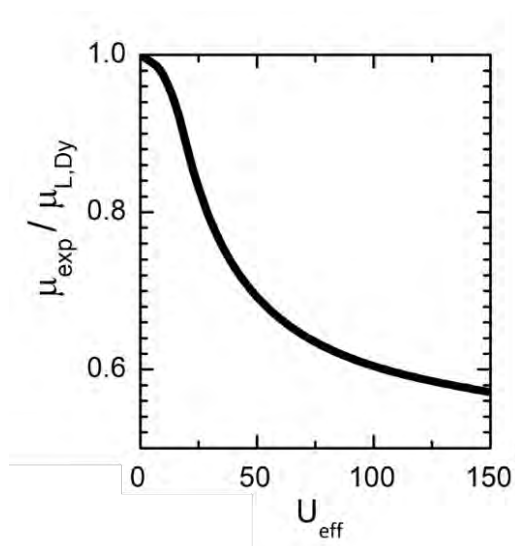


Abbildung 3.29: Normalisiertes magnetisches Moment entlang des externen magnetischen Felds als Funktion der Energiebarriere U_{eff} basierend auf [145].

Durch Einsetzen von $\frac{\mu_L}{\mu_{\text{L,Dy}}}$ in Gleichung 4.3 erhält man einen Wert von $U_{\text{eff}} = 41 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert ist sehr viel höher als der Wert aus der SQUID-Messung ($U_{\text{eff}} \approx 5 \text{ cm}^{-1}$) was wie folgt erklärt wird. Der große Unterschied zwischen einer SQUID-Messung und der durchgeführten XMCD-Messung liegt im angelegten Magnetfeld. Während bei der klassischen ac-Messung QTM-Prozesse dominieren, können diese durch das große Magnetfeld von 7 T in den XMCD-Messungen vollständig unterdrückt werden. *Tong et. al.* konnten zeigen, dass um den QTM-Prozess effektiv zu unterdrücken, das zentrale Lanthanoid-Ion sowohl eine hohe Rotationssymmetrie, als auch eine äquatoriale Spiegelebene aufweisen sollte.^[14] *Shape* Berechnungen zeigen, dass **CuDy** eine C_5 -Symmetrie ($C_5\text{HM} = 2,22$) aufweist.

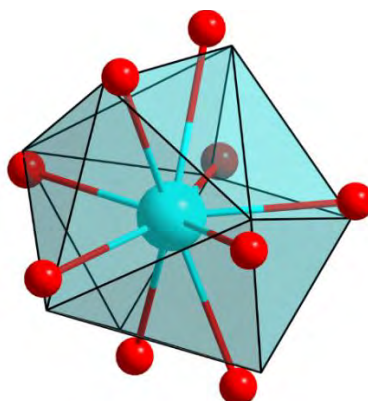


Abbildung 3.30: Schematische Zeichnung des idealen Koordinationspolyeders des Dy(III) von **CuDy** für eine C_5 -Symmetrie. Cyan: Dy(III), rot: O.

Der *Shape*-Wert gibt die Abweichung von der idealen Symmetrie an und kann Werte zwischen 0 (geringe Abweichung) und 100 (hohe Abweichung) annehmen.^[155] Das Molekül besitzt damit eine C_1 -Rotationsachse und ist daher nicht besonders gut dazu geeignet ein Quantentunneln der Magnetisierung effektiv zu unterdrücken. Mit Hilfe des Programms *Magellan* kann die Anisotropie-Achse des $M_J = 15/2$ -Zustands des Dysprosium(III) bestimmt werden. Mit dieser Software kann, basierend auf einem rein elektrostatischen Modell, unter Berücksichtigung der Elektronendichte der f-Orbitale und des Ligandenfeldes die Orientierung des Kramers-Doublets $M_J = 15/2$ vorhergesagt werden. Dabei wird deutlich, dass diese mit 88° nahezu senkrecht auf der Metallakronen-Ebene steht (Abbildung 3.26) und sich die Kavität, die durch die [15-MC-5]-Metallakrone erzeugt wird, gut für die Entwicklung neuer SMMs eignen sollte. Dafür ist notwendig, die beiden Nitrat-Anionen gegen monodentate Anionen zu substituieren, um eine D_{5h} -Symmetrie zu erhalten. Dadurch könnte das Quantentunneln der Magnetisierung unterdrückt und die Energiebarriere U_{eff} deutlich erhöht werden.

3.2.2 [Dy(H₂O)[15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5](OTf)₂OTf·(MeOH)₃ CuOTfDy}

Da die Verwendung von Anionen, die in der Lage sind bidentat zu koordinieren, voraussichtlich zu einer Koordinationszahl des Dysprosium(III) von 9 führen würde, wurde auf die Verwendung von Nitrat-Salzen von Kupfer(II) und Dysprosium(II) verzichtet und mit den Triflat-Salzen gearbeitet. Obwohl das Triflat-Anion in der Lage ist mehrere Metallzentren zu verbrücken bietet es den Vorteil, dass es nur schwach an die jeweiligen Metallzentren bindet und sich deswegen leicht substituieren lässt. Dies ermöglicht es, eine [15-MC-5]-Metallakrone aufzubauen und anschließend durch die Einführung geeigneter Koliganden das Ligandenfeld zu optimieren. Dafür wurden Kupfer(II)-triflat und Picolinhydroxamsäure (PicHA) in Methanol gerührt und nach 15 Minuten Dysprosium(III)-triflat hinzugegeben. Nach 1 Stunde wurde portionsweise mit NaOMe neutralisiert und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde filtriert und die Verbindung [Dy(H₂O)[15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5](OTf)₂OTf·(MeOH)₃ **CuOTfDy** durch langsames Einengen des Reaktionsgemisches in Form von blauen Rauten kristallisiert. Des Weiteren konnten die analogen Y(III)-(CuOTfY), Er(III)-(CuOTfEr) und Yb(III)-(CuOTfYb) Komplexe synthetisiert werden. Für diese Verbindungen konnten jedoch aus zeitlichen Gründen keine Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt werden. Die gute Übereinstimmung der Infrarot-Spektren ist jedoch ein Hinweis darauf, dass es sich um isostrukturelle Verbindungen handelt. Die Diskussion der Molekülstruktur erfolgt im Folgenden anhand von **CuOTfDy**.}

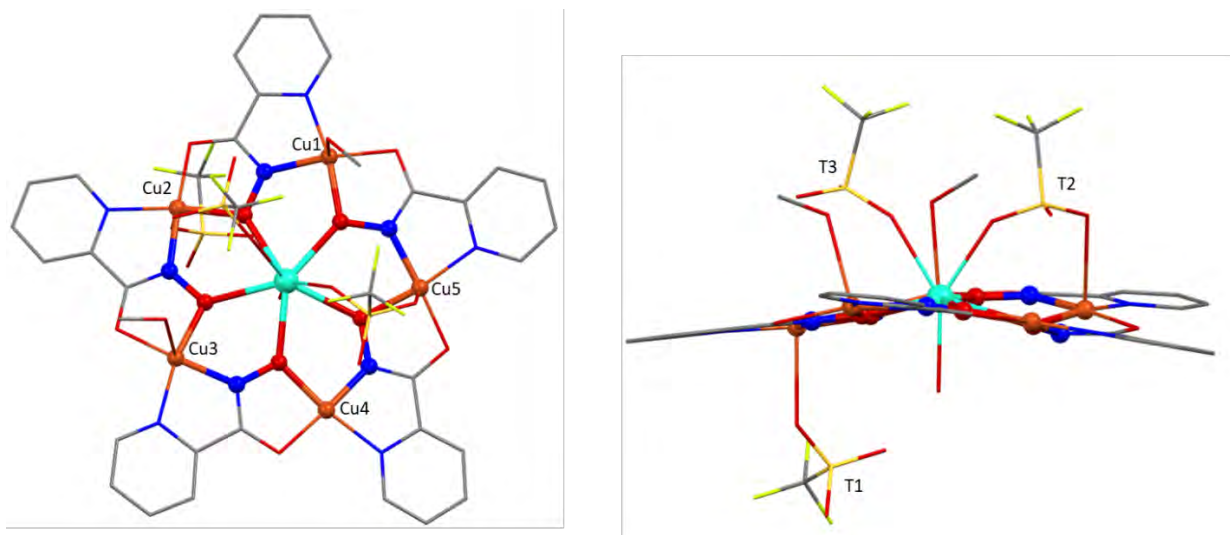


Abbildung 3.31: Molekülstruktur von $[\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})[\text{15-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{picHA})-5}](\text{OTf})_2\text{OTf}\cdot(\text{MeOH})_3]$. Blau: N, braun: Cu(II), cyan: Dy(III), gelb: S, grau: C, grün: F, rot: O. Das Strukturmotiv der Metallakrone [Cu-N-O]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

In dieser Verbindung bilden die Kupfer(II)-Zentren zusammen mit den zweifach deprotonierten PicHA-Liganden eine [15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5}]-Metallakrone, welche ein Dysprosium(III) als Gast-Ion koordiniert. Die Stickstoff- und Sauerstoff-Atome der Hydroxamat-Gruppe von den fünf PicHA²⁻-Liganden und die fünf Kupfer(II)-Ionen bilden die für Metallakronen typische [Cu-N-O]-Wiederholungseinheit. Die [15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5}]-Metallakrone ist formal neutral geladen, da die positive Ladung der Kupfer(II)-Ionen durch die negative Ladung der Liganden ausgeglichen werden. Die Ladung des zentralen Dysprosium(III)-Ions wird durch drei Triflat-Gegen-Ionen kompensiert. Vier der fünf Kupfer(II)-Ionen sind quadratisch-pyramidal koordiniert. Im Gegensatz dazu weist Cu4 eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Auf einer Seite der Metallakrone wird Cu2 von einem Triflat (T1) und das zentrale Dysprosium(III) von einem H₂O-Molekül koordiniert. Auf der gegenüberliegenden Seite werden zwei Kupfer(II) (Cu1 und Cu3) von je einem Methanol koordiniert. Ein drittes Kupfer(II) (Cu5) wird über ein Triflat-Ion (T2) zu dem Gast-Ion verbrückt. Cu4 weist lediglich eine schwache Wechselwirkung zu T1 auf (Abstand Cu4-T1: 2,489(3) Å). Beim Vergleich der gemittelten Cu-O- bzw. Cu-N-Bindungslängen fällt auf, dass die Bindungslängen aller fünf Kupfer(II)-Ionen trotz der unterschiedlichen Koordinationsgeometrien zwischen 1,93 Å und 1,95 Å betragen. Dies ist erklärbar durch die langen axialen Bindungslängen von 2,416(3) Å - 2,357(3) Å der Methanol-koordinierten Kupfer(II)-Ionen und 2,489(3) Å - 2,645(3) Å für die Triflat koordinierten Kupfer(II)-Ionen, die durch eine Jahn-Teller-Verzerrung hervorgerufen wird. Es sollte also möglich sein, die schwach gebundenen Koliganden durch milde

Reaktionsbedingungen substituieren zu können. Die Koordinationszahl des Dysprosium(III) konnte auf acht reduziert werden. Fünf Sauerstoffatome koordinieren in der äquatorialen Ebene, die durch die [15-MC_{Cu(II)N(picHA)}-5]-Einheit aufgespannt wird. In axialer Position koordiniert ein Wassermolekül und zwei Triflat-Ionen binden auf der gegenüberliegenden Seite.

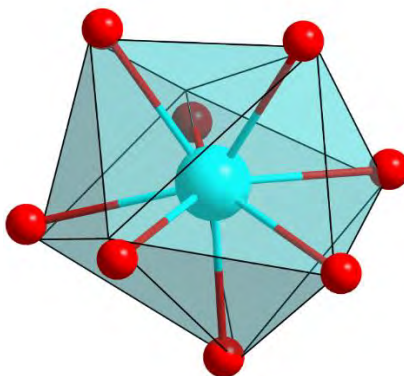


Abbildung 3.32: Schematische Zeichnung des idealen Koordinationspolyeders des Dy(III) von **CuOTfDy** für eine D_{2d} -Symmetrie. Cyan: Dy(III), rot: O.

Die acht Koordinationspartner bilden ein trigonales Dodekaeder ($C_{ShM}(TDD-8) = 1,12$). Dies entspricht einer lokalen D_{2d} -Symmetrie für das Dy(III)-Zentrum. Im Vergleich zu der C_3 -Symmetrie in **CuDy** werden durch die höhere Rotationssymmetrie mehr transversale Kristallfeld-Terme unterdrückt und ein verringertes Quantentunneln ist zu erwarten.

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen im Bereich von 2-300K mit einem Feld von 1000 Oe an **CuOTfDy** und den analogen Y-, Er- und Yb-Verbindungen durchgeführt. Das bei Raumtemperatur bestimmte $\chi_M T$ -Produkt von $16,2 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für **CuOTfDy** entspricht dem erwarteten Wert von fünf Kupfer(II)-Ionen ($5 \times 0,375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$) und einem Dysprosium(III)-Ion von $16,05 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Auch für **CuOTfEr**, **CuOTfYb** und **CuOTfY** konnten Werte nahe dem jeweiligen Erwartungswert von $1,875 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für die Cu(II)-Ionen plus dem Einzelionenbeitrag des Lanthanoid-Ions (Dy: $14,17 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, Er: $11,48 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, Yb: $2,51 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, Y: $0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$) gemessen werden. Bei tieferen Temperaturen nimmt das $\chi_M T$ -Produkt für alle Verbindungen langsam ab. Dies ist zum einen auf die antiferromagnetische Kopplung der Kupfer(II)-Zentren, als auch auf die Depopulierung angeregter Kristallfeld-Zustände (außer bei **CuOTfY**) zurückzuführen.

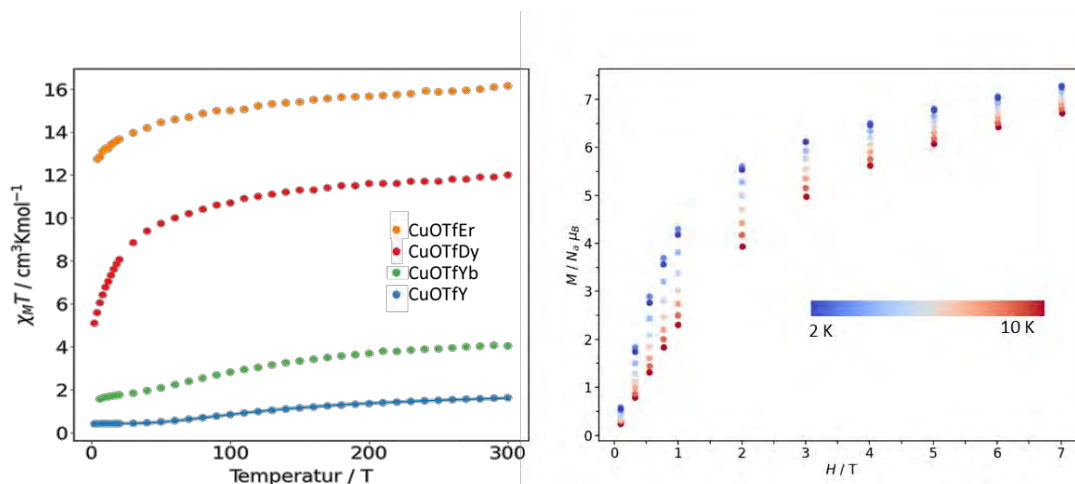


Abbildung 3.33: Links: Auftragung von $\chi_M T$ gegen T im Temperaturbereich von 2-300 K mit einem angelegten Feld von 1000 Oe von **CuOTfEr**, **CuOTfDy**, **CuOTfYb** und **CuOTfY**. Die hellblaue Line entspricht dem aus *Phi* erhaltenen Fit. Rechts: Magnetisierung M aufgetragen gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2–10 K von **CuOTfDy**.

Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt für **CuOTfDy** und **CuTrfEr**. Bei **CuTrfYb** ist dieser Effekt nur sehr schwach ausgeprägt und **CuOTfY** erreicht bei tiefen Temperaturen ein Plateau. Da Y(III) diamagnetisch ist, sind keine magnetischen Wechselwirkungen mit den Kupfer(II)-Ionen zu erwarten. Daher kann die Wechselwirkung der Ringmetall-Ionen unabhängig vom Gast-Ion betrachtet werden. Bei niedrigen Temperaturen zeigt das $\chi_M T$ -Produkt von **CuOTfY** einen Wert von $0,41 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Der Temperaturverlauf von **CuOTfY** bestätigt die antiferromagnetischen Wechselwirkungen der Kupfer(II)-Ionen. Das $\chi_M T$ -Produkt von **CuOTfY** wurde mit Hilfe der Software *PHI* gefittet. Aufgrund der ähnlichen Bindungslängen alle Kupfer(II) wurde eine einheitliche Kopplungskonstante J zum fitten verwendet:

$$\hat{H}_{ex} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_5\hat{S}_1) \quad (3.11)$$

Der beste Fit ergab $J = -52,85(30) \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2,14(0)$ mit einer Anpassungsabweichung einem Residuum von 0,003 und bestätigt damit die antiferromagnetische Wechselwirkung der Kupfer(II)-Zentren. Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit ähnlichen Kupfer(II)-Metallakronen.^[119]

Mit einem externen magnetischen Wechselfeld konnte auch bei 2 K kein *out-of-phase*-Signal von **CuOTfDy** beobachtet werden. Grund dafür könnte die schwache Ligandenfeldaufspaltung sein, die durch die Triflat-Ionen gegenüber den Nitrat-Ionen erzeugt wird. Dies hätte eine geringere axiale Anisotropie zur Folge. Um zu überprüfen, ob die Verbindung eine äquatoriale Anisotropie aufweist wurden die analogen Ytterbium(III)- **CuOTfY** und Erbium(III)-Verbindung **CuOTfEr** mit einem magnetischen Wechselfeld gemessen. Beide zeichnen sich durch eine prolate

Elektronendichteverteilung und könnten in dieser Koordinationsumgebung eine langsame Relaxation der Magnetisierung zeigen. Jedoch konnte bei 2K analog zu **CuOTfDy** keine langsame Relaxation der Magnetisierung beobachtet werden. Sehr wahrscheinlich ist das Ligandenfeld trotz der passenden Symmetrie insgesamt viel zu schwach, um ein SMM-Verhalten zu beobachten.

CuOTfDy zeigt, dass sich durch Anpassung der Reaktionspartner die Anzahl der Koordinationspartner des zentralen Lanthanoid-Ions maßgeblich beeinflussen lässt. Der sterische Anspruch der koordinierenden Methanol-Moleküle könnte aber zu gering sein, um eine sieb-fach-Koordination zu erzwingen. Deswegen wurde versucht, **CuOTfDy** aus verschiedenen Pyridinderivaten zu kristallisieren und damit die Koordinationszahl zu reduzieren.

3.2.3 [Dy(3,5-dfPy)(MeOH)_{0,69}(H₂O)_{0,31}][15-MC_{Cu(II)}N(PicHA)-5](OTf)₂OTf (CuDy^{df})

Durch die Reaktion von **CuOTfDy** mit 3,5-Difluorpyridin kann [Dy(3,5-dfPy)(MeOH)_{0,69}(H₂O)_{0,31}][15-MC_{Cu(II)}N(PicHA)-5](MeOH)_{0,69}(H₂O)_{0,31}(OTf)₂OTf (**CuDy^{df}**) in Form von blauen Plättchen erhalten werden. Die [15-MC_{Cu(II)}N(PicHA)-5]-Einheit ist bei der Reaktion intakt geblieben, jedoch führt die Substitution von Methanol durch 3,5-Difluorpyridin zu einer Abweichungen der Koordinationsumgebung der Kupfer(II)-Zentren.

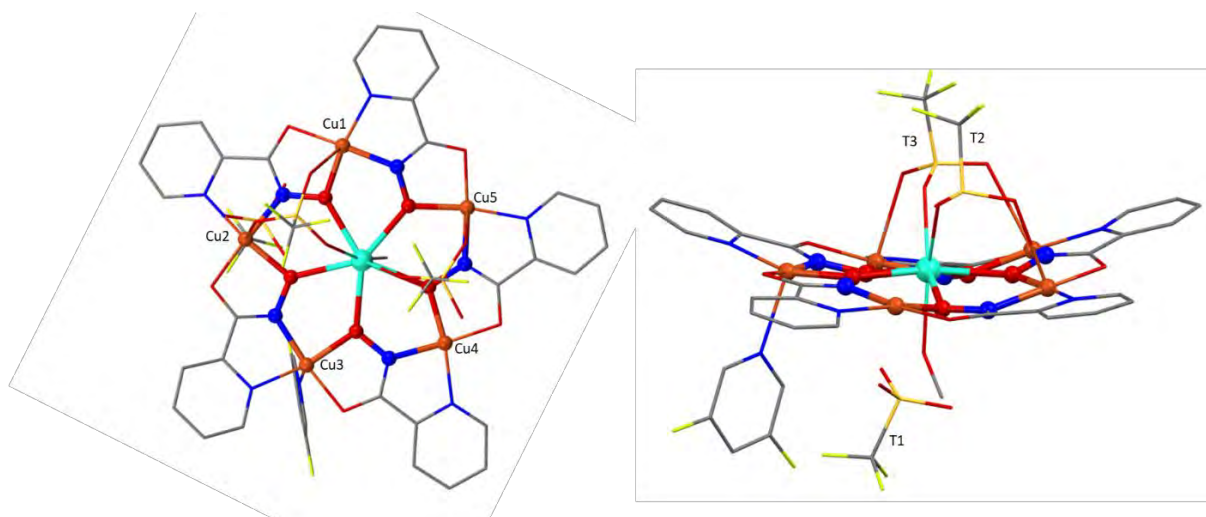


Abbildung 3.34: Molekülstruktur von **CuDy^{df}**. Blau: N, braun: Cu(II), cyan: Dy(III), gelb: S, grau: C, grün: F, rot: O. Das Strukturmotiv der Metallakrone [Cu-N-O]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Auf einer Seite der Metallakrone wird Cu3 von einem 3,5-Difluorpyridin und das Dysprosium(III) zu 31% von einem H₂O und zu 69% von einem Methanol koordiniert. Auf der gegenüberliegenden Seite werden sowohl Cu1 und Cu2 durch das μ_3 -gebundene Triflat-Anion T3, als auch Cu5 durch das μ_2 -gebundene Triflat-Anion T2 zum Dysprosium(III) verbrückt. Cu4 liegt quadratisch-planar vor. Die Gesamtladung von +1 wird durch das Triflat-Anion T1 in der Kristallstruktur ausgeglichen. Die Verbindung weist starke Ähnlichkeiten zu **CuOTfDy** auf. Bei dieser Verbindung wird jedoch nur Kupfer(II) durch Triflate verbrückt. Dieser Unterschied resultiert aus der starken Verzerrung von **CuDy^{df}**. Der Winkel Cu3-N-Cu4 beträgt 149°, wohingegen in **CuOTfDy** der größte Cu-N-Cu Winkel nur 157° beträgt. Dies führt dazu, dass das Triflat Anion T3 welches zuvor nur an das zentrale Dysprosium(III)-Ion gebunden war, nun zusätzlich an die beiden Kupfer(II)-Zentren koordiniert, die zuvor von einem Methanol und einem Triflat-Anion koordiniert worden sind. Der Abstand von Cu2-T1 erhöht sich auf 3,286(3) Å. Daher kann Cu2 als vierfach-koordiniert angesehen werden. Die Abstände von Cu4 und Cu5 zu T2 erhöhen sich leicht um 0,5 - 1 Å. Die Änderungen in den Bindungslängen von Dysprosium(III) gegenüber **CuOTf** beträgt < 0,1 Å und kann daher vernachlässigt werden. Der Shape-Wert des Dysprosium(III) von **CuDy^{df}** sinkt leicht auf CShM(TDD-8) = 0,69. Aufgrund der ähnlichen Koordinationsumgebung des Dy(III) sollte der Einfluss auf das SMM-Verhalten zu vernachlässigen sein. Ac-Messungen bei 2 K bestätigen, dass keine langsame Relaxation der Magnetisierung beobachtet werden kann.

3.2.4 (Dy(Py)₅([15-MC_{Cu(II)N(picHA)}-5]Py₅))₂(μ_2 -O)₂(OTf)₂ (Cu₂O)

Durch die Reaktion von **CuOTfDy** mit Pyridin in Anwesenheit von 2-*tert*-Butylphenol kann (Dy(Py)₅([15-MC_{Cu(II)N(picHA)}-5]Py₅))₂(μ_2 -O)₂(OTf)₂ (**Cu₂O**) in Form von blauen Stäbchen erhalten werden. Es handelt es sich bei der Verbindung um zwei [15-MC_{Cu(II)N(picHA)}-5]-Metallakronen die über zwei μ_2 -Oxo Brücken verbunden sind. Die höhere Basizität von Pyridin hat wahrscheinlich dazu geführt, dass das H₂O-Molekül, welches an das zentrale Dysprosium(III)-Ion koordiniert, deprotoniert werden kann und anschließend eine Dimerisierung erfolgt.

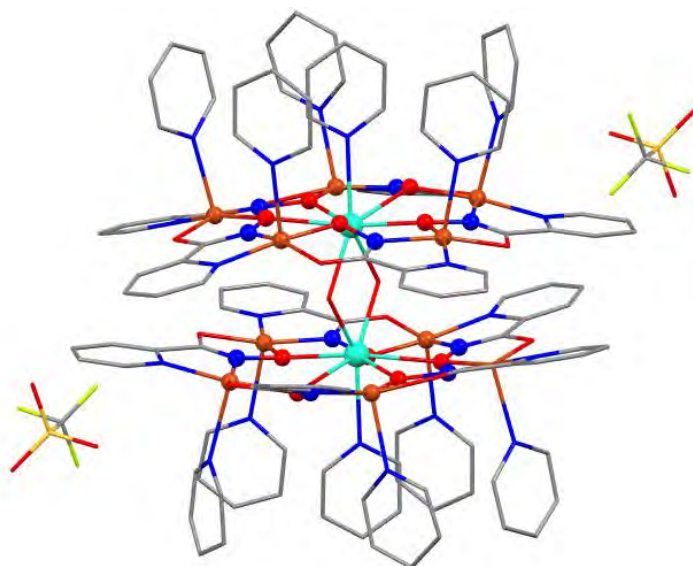


Abbildung 3.35: Molekülstruktur von **Cu₂O**. Blau: N, braun: Cu(II), cyan: Dy(III), gelb: S, grau: C, grün: F, rot: O. Das Strukturmotiv der Metallakrone [Cu-N-O]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Alle zehn Kupfer(II)-Zentren werden von jeweils einem Pyridin-Molekül koordiniert und weisen eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie auf. Die axialen Bindungslängen betragen durchschnittlich 2,23 Å und die äquatorialen Bindungslängen durchschnittlich 1,95 Å. Alle Pyridin-Moleküle sind auf derselben Seite einer Metallakrone koordiniert. Dies führt zu einer Wölbung der Metallakronen-Einheiten nach außen und es wird eine Muschel-artige Struktur erhalten. Die beiden Dysprosium(III)-Ionen werden durch zwei μ_2 -oxo Brücken in einem Winkel von 144,29° verbrückt. Auf der gegenüberliegenden Seite werden beide Dysprosium(III)-Ionen von jeweils einem Pyridin koordiniert. Die axialen Bindungslängen der beiden Dysprosium(III)-Ionen betragen 2,25(2) Å zu den Sauerstoffen und 2,57(2) Å zum Pyridin-Stickstoff. Die Ladung des Dimers beträgt +2 und wird durch zwei Triflat-Anionen im Kristallgitter ausgeglichen. Im Vergleich zu **CuOTfDy** entspricht das einer Verkürzung der einen Seite mit zwei Koordinationspartnern und einer Verlängerung der anderen Seite. Dadurch steigt der Shape Wert (CShM(TDD-8)) auf 1,66. Bei **Cu₂O** handelt es sich um eine spannende Verbindung. Eine ferromagnetische Kopplung der Dysprosium(III)-Ionen könnte den Spingrundzustand erhöhen und einen positiven Einfluss auf das magnetische Verhalten haben. Die dafür notwendigen Messungen konnten im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen leider nicht mehr durchgeführt werden.

3.2.5 $[(\text{Dy}[\text{15-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{picHA})-5}](\text{4-Picolin})_3\text{F}(\text{Isonicotinat}))_n](\text{OTf}) (\text{Cu}_2\text{F})$

Durch die Reaktion von CuOTfDy und Natrium-Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat (BARF) in 4-Picolin konnte die Verbindung $[(\text{Dy}[\text{15-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{picHA})-5}](\text{4-Picolin})_3\text{F}(\text{Isonicotinat}))_n](\text{OTf}) (\text{Cu}_2\text{F})$ in Form von blauen Stäbchen erhalten werden.

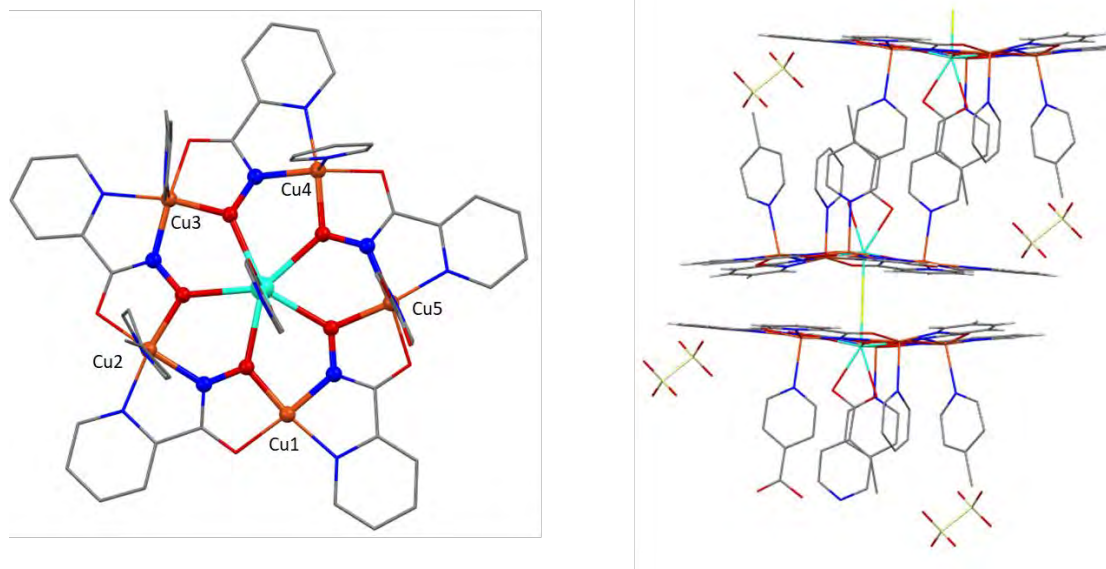


Abbildung 3.36: Links: Molekülstruktur einer [15-MC-5]-Einheit von Cu_2F . Rechts: Ausschnitt aus dem 1D-Koordinationspolymer. Blau: N, braun: Cu(II), cyan: Dy(III), gelb: S, grau: C, grün: F, rot: O. Das Strukturmotiv der Metallakrone [Cu-N-O]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein 1D-Koordinationspolymer aus verknüpften $\{[\text{15-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{picHA})-5}]_2\text{F}\}$ -Dimeren. Cu1 ist quadratisch-planar-koordiniert. Die vier weiteren Kupfer(II)-Zentren werden auf einer Seite von einem weiteren Liganden koordiniert, woraus sich jeweils eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie ergibt. Cu2, Cu3 und Cu4 werden axial von einem 4-Picolin koordiniert. Cu5 wird von dem Stickstoff-Atom eines Isonicotinat-Moleküls koordiniert, welches mit seiner Carboxylat-Gruppe an das zentrale Dysprosium(III)-Ion der nächsten $[\text{15-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{picHA})-5}$ -Metallakrone koordiniert. Das Dysprosium(III) weist eine Koordinationszahl von acht auf. Während es in äquatorialer Position von den fünf Sauerstoffen der Metallakroneneinheit koordiniert wird, wird es axial auf der einen Seite von den zwei Sauerstoffen der Isonicotinat-Einheit und auf der anderen Seite von einem Fluorid koordiniert. Das Fluorid verbrückt die Metallakrone zu einer weiteren Metallakrone in einem Winkel von 180° woraus sich ein 1-D-Koordinationspolymer ergibt. Die Dysprosium(III)-Fluorid Bindungslänge beträgt $2,14 \text{ \AA}$ und sollte einen guten magnetischen Austausch ermöglichen.^[156] Die positive

Ladung des Polymers wird durch ein Triflat-Anionen pro [15-MC_{Cu(II)N(picHA)}-5]-Metallakrone ausgeglichen. Das zweite Gegen-Ion konnte trotz einer guten Datenqualität nicht zugeordnet werden.

Cu₂F weist einige Strukturelle Besonderheiten auf. Obwohl weder Fluorid noch Isonicotinat zur Reaktion hinzugegeben wurden, konnte man diese in der Kristallstruktur wiederfinden. Ursache hierfür könnte das verwendete BARF sein. Während es frisch synthetisiert farblos sein sollte, zeigte das hier verwendete BARF einen sehr dunklen Brauntönen. Dies lässt darauf schließen, dass es teilweise zu einer Zersetzung gekommen sein könnte, bei der Fluorid frei wird. Die Zuordnung des Isonicotinats fällt etwas schwieriger. Zum einen ist es möglich, dass das 4-Picolin durch eine längere Lagerung teilweise oxidiert ist. Da 4-Picolin als Lösemittel verwendet wurde, lag es im großen Überschuss vor und eine Verunreinigung von 1% würde ausreichen, um das Vorhandensein in der Molekülstruktur zu erklären. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass sich bei der Zersetzung von BARF Nebenprodukte gebildet haben, die eine Oxidation begünstigen können. Fluorierte Verbindungen können ein niedriges Redoxpotential aufweisen und würden sich hervorragend für die Oxidation eignen.

3.2.6 [(Dy(Py)₅)[15-MC_{Cu(II)N(picHA)}-5](Py)₂(Cu(Py)(PicHA)₂)] (Cu₂PicHA)

Aktuelle Beispiele wie Dy(Py₅)(^tBu)₂ von *Winpenny* et al. zeigen, dass eine D_{5h}-Symmetrie in Kombination mit Alkoxy-Liganden sowohl ein Quantentunneln der Magnetisierung verhindert als auch große Energiebarrieren ermöglicht.^[27] Die Wahl der Gegen-Ionen und der verwendeten Lösemittel kann einen starken Einfluss auf die Struktur der gebildeten Metallakrone haben. Trotz der Pyridin-Koliganden konnte nur eine Achtfachkoordination realisiert werden. Daher wurde versucht die Koliganden durch monodentate Liganden mit einer größeren Elektronenstärke zu substituieren, um die Anzahl der Koordinationspartner des Dysprosiums noch weiter zu verringern und einer D_{5h}-Symmetrie zu realisieren. In der Literatur wird dies meist durch große Alkoxy-Liganden erreicht, die aufgrund ihres sterischen Anspruches eine achtfach-Koordination verhindern. Ein Beispiel hierfür ist Dy(III)(L)(4-Methoxy-Phenol)₂(BPh₄)·3 THF (mit L = 6-Fachkoordinierender Schiff-Base-Ligand).^[157] Hier koordinieren zwei Methoxyphenole in axialer Position an ein zentrales Dysprosium(III). Der starke positive mesomere Effekt der Methoxy-Gruppe ermöglicht eine hohe Elektronendichte auf dem phenolischen Sauerstoff, was wiederum zu einer starken Wechselwirkung mit der Elektronendichte des Dysprosiums führt.

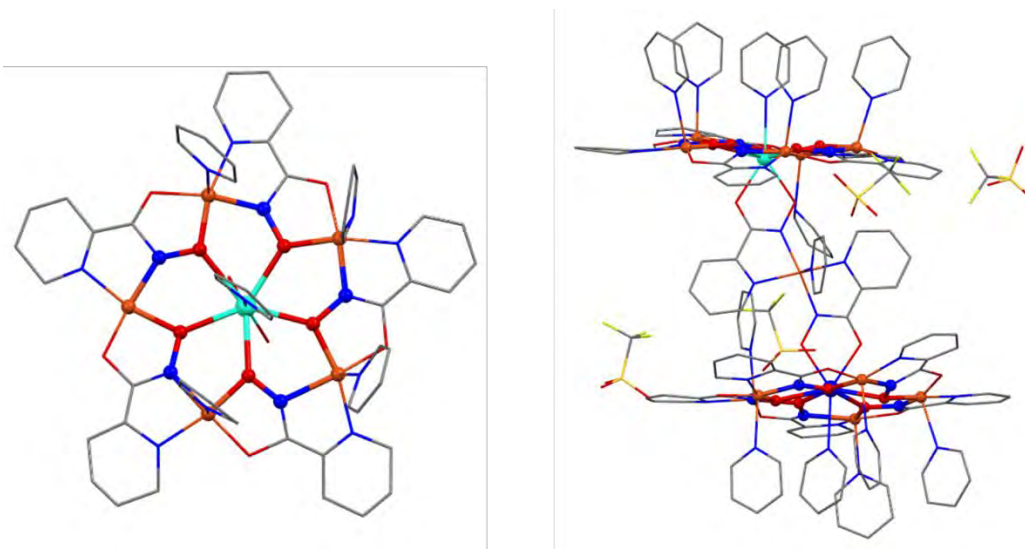


Abbildung 3.37: Links: Aufsicht der Molekülstruktur von **Cu₂PicHA**. Rechts: Seitenansicht der Molekülstruktur von **Cu₂PicHA**. Blau: N, braun: Cu(II), cyan: Dy(III), gelb: S, grau: C, grün: F, rot: O. Das Strukturmotiv der Metallakrone [Cu-N-O]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Motiviert durch diese Arbeit wurde versucht 4-Methoxyphenol in die Struktur einzuführen. Durch die Reaktion von **CuOTfDy** mit Methoxyphenol in Pyridin konnten braune Kristalle in Form von Platten mit der Strukturformel $[(\text{Dy}(\text{Py})[15\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{PicHA})\text{-5}}](\text{Py})_5)_2(\text{Cu}(\text{Py})(\text{PicHA})_2)]$ (**Cu₂PicHA**) erhalten werden. Hierbei handelt es sich um zwei [15-MC_{Cu(II)N(PicHA)-5}]-Metallakronen, die über ein Cu(PicHA)₂-Fragment miteinander verknüpft sind. Cu1-Cu4 einer [15-MC_{Cu(II)N(PicHA)-5}]-Einheit werden auf einer Seite von jeweils einem Pyridin koordiniert. Cu5 wird von einem Pyridin auf der gegenüberliegenden Seite koordiniert. Damit zeigen alle Kupfer(II)-Zentren eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. Die Dysprosium(III)-Ionen einer [15-MC_{Cu(II)N(PicHA)-5}]-Einheit werden jeweils von den beiden Sauerstoffen eines PicHA-Liganden des verbrückenden Cu(PicHA)₂-Fragments koordiniert. Auf der gegenüberliegenden Seite wird das Dysprosium von einem Pyridin-Molekül koordiniert. Das Cu(PicHA)₂-Fragment besteht aus zwei zweifach deprotonierten PicHA-Liganden die mit den Stickstoffatomen an ein Kupfer(II) koordinieren. Zusätzlich wird das Kupfer(II) durch ein Pyridin-Molekül koordiniert, woraus sich eine quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie ergibt. Insgesamt ist das Fragment zweifach negativ geladen. Für die Verbindung ergibt sich eine Gesamtladung von +4 welche durch vier Triflat-Anionen im Kristallgitter ausgeglichen werden.

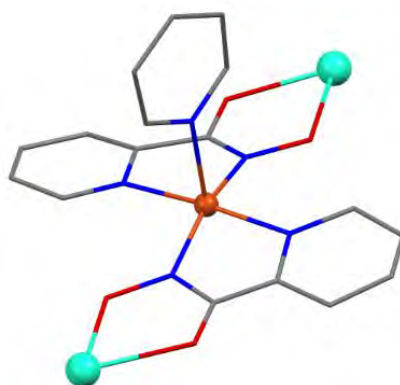


Abbildung 3.38: Schematische Darstellung des $\text{Cu}(\text{PicHA})_2$ -Fragments aus der Molekülstruktur von Cu_2PicHA . Blau: N, braun: Cu(II), cyan: Dy(III).

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen wurden von 2-300 K mit einem magnetischen Feld von 1000 Oe durchgeführt. Bei 300 K zeigt Cu_2PicHA ein $\chi_M T$ -Produkt von $33,57 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Erwartungswert von $32,5 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für 11 Kupfer(II)- ($11 \times 0,375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$) und 2 Dysprosium(III)-Ionen ($2 \times 14,17 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$). Mit sinkender Temperatur verringert sich das $\chi_M T$ -Produkt um $2,73 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ auf einen minimalen Wert von $30,84 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 60 K. Die Differenz entspricht dem Beitrag von 7-8 Kupfer(II)-Ionen und ist wahrscheinlich auf die antiferromagnetische Kopplung innerhalb der $[\text{15-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{PicHA})-5}]$ -Einheiten zurückzuführen. Unterhalb von 60 K steigt das $\chi_M T$ -Produkt rapide bis auf einen Wert von $51,14 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 4 K. Dies ist ein Hinweis auf eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Dysprosium(III)-Zentren. Unter 4 K fällt das $\chi_M T$ -Produkt wieder. Dies ist wahrscheinlich auf die Depopulierung angeregter Kristallfeldzustände zurückzuführen.^[158]

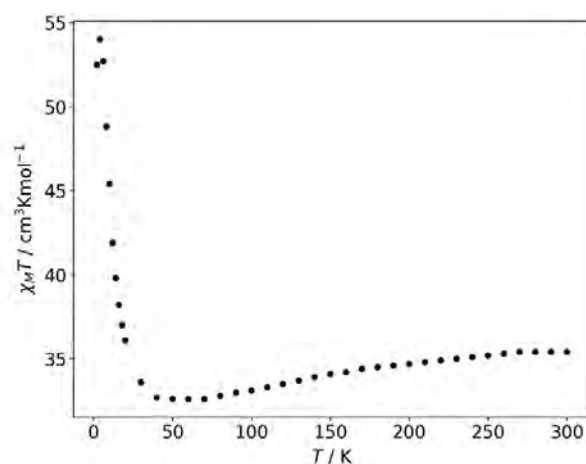


Abbildung 3.39: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Cu_2PicHA in einem Temperaturbereich von 2-300 K mit einem magnetischen Feld von 1000 Oe.

Die zuvor vorgestellten Verbindungen mit einer Koordinationszahl von 8 konnten alle kein SMM Verhalten zeigen. Es ist bekannt, dass eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen Dysprosium(III)-Ionen einen positiven Einfluss auf das SMM-Verhalten haben kann. Deswegen wurden feldabhängige ac-Messungen bei einer Temperatur von 5 K in einem Messbereich von 1 - 1400 Hz durchgeführt. Diese konnten zeigen, dass kein nennenswerter Einfluss des Magnetfeldes auf die Relaxationszeiten zu beobachten ist. Anschließend wurden temperaturabhängige Messungen in einem Bereich von 3 - 8,5 K ohne ein statisches Magnetfeld in einem Frequenzbereich von 1 - 1400 Hz durchgeführt.

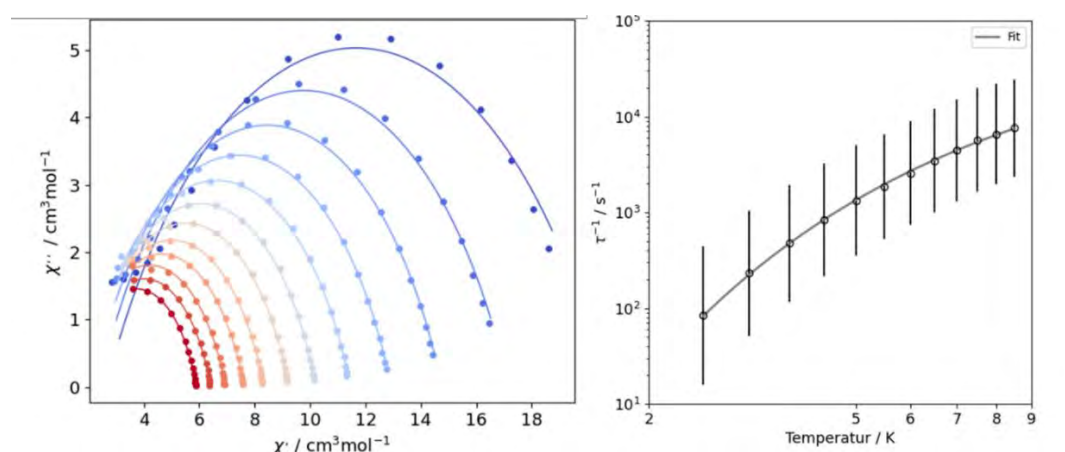


Abbildung 3.40: Links: Frequenzabhängigkeit der in-phase (χ') und out-of-phase (χ'') Suszeptibilität von Cu_2PicHA zwischen 3 – 8,5 K ohne zusätzliches angelegtes Magnetfeld. Rechts: Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen ac-Messung bei 0 Oe von Cu_2PicHA . Grau: bester Fit unter Berücksichtigung eines Orbach-Prozesses.

Auch diese zeigen keinen nennenswerten Einfluss eines QTM-Prozesses. Daher wurden die temperaturabhängigen Relaxationszeiten mit einem Orbach Modell gefittet:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff}}}{k_B T}\right) \quad (3.12)$$

Der beste Fit ergab $\tau_0^{-1} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ und $U_{\text{eff}} = 14,5 \text{ cm}^{-1}$. Wie anschaulich gezeigt werden konnte, kann durch Variation der axialen Liganden Einfluss auf die effektive Energiebarriere genommen werden. Trotz der Änderungen liegen die Energiebarrieren der hier vorgestellten [15-MC-5]-Metallakronen noch weit unter denen der im ersten Kapitel vorgestellten Sandwich-Metallakronen.

3.2.7 [Dy(DMF)₂[15-MC_{Cu(II)N(picHa)}-5]] (CuDMF)

Die zuvor vorgestellten Moleküle zeigten, dass Pyridine in der Lage sind, monodentat an eine axiale Position des Dysprosium(III) zu koordinieren. Leider bleibt unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Seite stets zweifach koordiniert. Ein etabliertes Lösemittel ist Dimethylformamid (DMF), da es sowohl für viele Metallsalze, als auch Liganden ein gutes Lösungsvermögen aufweist. Aufgrund des hohen Siedepunktes (153°C) ist es für eine Kristallisation von Vorteil, auf eine langsame Evaporation des Lösemittels zu verzichten und stattdessen Diethylether in die Reaktionslösung eindiffundieren zu lassen. Hierfür wird das Gefäß mit dem Reaktionsgemisch in ein größeres Gefäß, welches zuvor teilweise mit Diethylether gefüllt wurde, gestellt. Über einen Zeitraum von zwei Wochen diffundiert der Diethylether in das Reaktionsgemisch, wodurch die Polarität sinkt und die Metallakrone zur Kristallisation „gezwungen“ wird.

In einem weiteren Versuch wurde **CuOTfDy** in DMF gelöst und über Nacht gerührt. Durch eine Etherdiffusion konnten Einkristalle in Form blauer Blöcke von [Dy(DMF)₂[15-MC_{Cu(II)N(picHa)}-5](Py)₃OTf₂ / [Dy(DMF)₂[15-MC_{Cu(II)N(picHa)}-5](Py)₄OTf (CuDMF) (Kurz: **CuDMF**) erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei [15-MC_{Cu(II)N(picHa)}-5]-Metallakronen in der asymmetrischen Einheit, die sich in der Koordination eines Kupfer(II)-Zentrums unterscheiden. Wie bei den zuvor vorgestellten Metallakronen verbrücken fünf PicHA-Liganden fünf Kupfer(II) um eine [15-MC_{Cu(II)N(picHa)}-5]-Metallakrone auszubilden. Die Kupfer(II)-Zentren werden durch den Liganden in äquatorialer Position von je zwei Sauerstoff-Atomen und zwei Stickstoffatomen koordiniert. Cu1, Cu2 und Cu4 werden auf einer Seite jeweils von einem zusätzlichen Pyridin koordiniert, während Cu3 von einem zusätzlichen Triflat-Anion auf derselben Seite koordiniert wird.

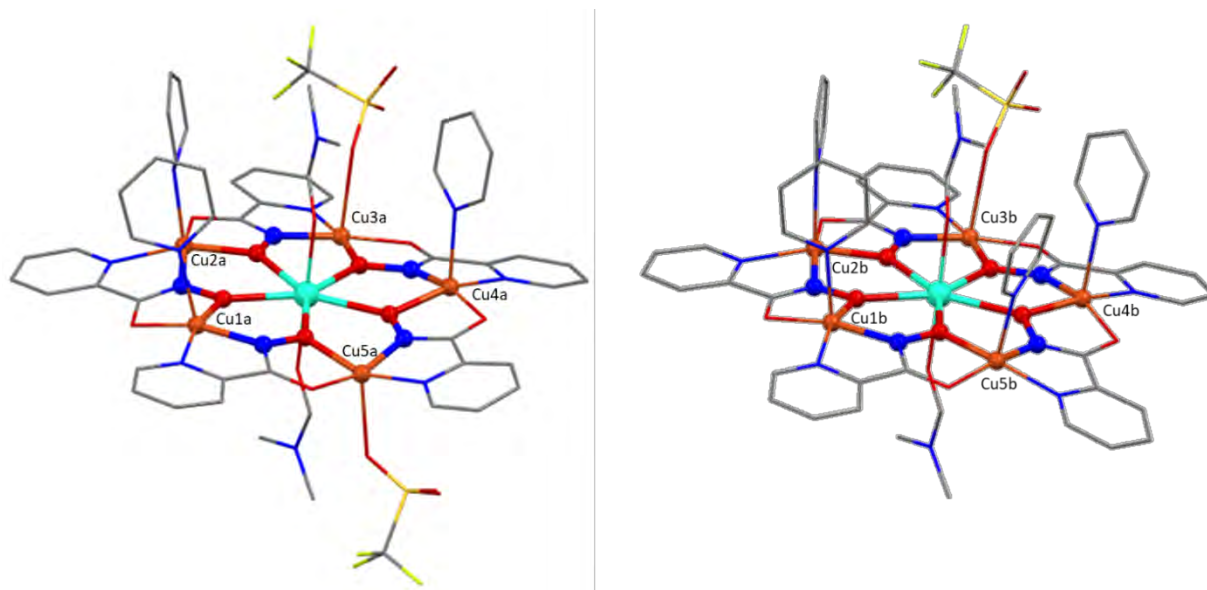


Abbildung 3.41: Links: Molekülstruktur von **CuDMF(a)**. Rechts: Molekülstruktur von **CuDMF(b)**. Blau: N, braun: Cu(II), cyan: Dy(III), gelb: S, grau: C, grün: F, rot: O. Das Strukturmotiv der Metallakrone [Cu-N-O]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Die Koordinationsumgebung von Cu5 unterscheidet sich in beiden Molekülen. Cu5(b) wird von einem Pyridin-Molekül auf derselben Seite und Cu5(a) wird auf der gegenüberliegenden Seite von einem Triflat koordiniert. Folglich besitzen alle Kupfer(II) eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung, wobei die Triflat-koordinierten Kupfer(II) durch die längere axiale Cu-O-Bindung (2,432(7) - 2,596(3) Å) im Vergleich zu den axialen Cu-N-Bindungen (2,252(2) - 2,284(3) Å) deutlich gestreckt vorliegt.

Im Zentrum beider Metallakronen befindet sich ein Dysprosium(III) welches nicht von negativ geladenen Anionen, wie es in den zuvor vorgestellten [15-MC_{Cu(II)N(PicHA)}-5]-Metallakronen der Fall ist, sondern von zwei neutralen DMF-Molekülen koordiniert wird. **CuDMF(a)** weist damit eine Ladung von 1+ und **CuDMF(b)** eine Ladung von 2+ auf, die durch 3 Triflat-Anionen im Kristallgitter kompensiert werden. Zusätzlich zu den Triflat-Anionen befinden sich je ein DMF- und ein Diethylether-Molekül in der asymmetrischen Einheit. Für **CuDMF(a)** reichen die äquatorialen O-Dy-O-Winkel von 71,5(6)° bis hin zu 72,6(6)° mit Bindungslängen von 2,359(2) Å bis 2,386(2) Å. Die axialen Sauerstoffe zeigen Bindungslängen von 2,271(2) Å und 2,254(2) Å und spannen einen Winkel 179,43(7)° auf. Für **CuDMF(b)** betragen die äquatorialen O-Dy-O-Winkel 71,6(6) - 72,5(6)° mit Dy-O-Bindungslängen von 2,362(2) - 2,399(2) Å. Die axialen Sauerstoffe bilden einen O-Dy-O-Winkel von 177,05(8)° mit Bindungslängen 2,264(2) - 2,259(2) Å. Für beide Metallakronen liegen diese Werte nah an denen einer idealen pentagonalen Bipyramide (äquatorial: 72° und axial:

180°). Dies wird durch die sehr kleinen Shape-Werte ($\text{CShM(PBPY)} = 0.07$ (**CuDMF(a)**), 0.08 (**CuDMF(b)**) bestätigt.

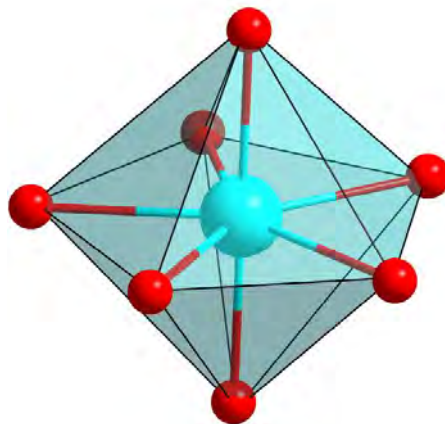


Abbildung 3.42: Schematische Zeichnung des idealen Koordinationspolyeders des Dy(III) von **CuDMF** für eine D_{5h} -Symmetrie. Cyan: Dy(III), rot: O.

Um einen Einblick in die Anisotropie des Systems zu bekommen wurden Feld-abhängige magnetische Messungen von 2 - 10 K im Bereich von 0,1 - 7 T aufgenommen. Wie in **Abbildung 3.43** ersichtlich, ist schon bei Feldern unter 1 T ein sehr starker Anstieg der Magnetisierung zu beobachten. Bei höheren Feldern ist nur noch ein gradueller Anstieg zu beobachten, bei dem nahezu eine Sättigung der Magnetisierung bei einem Wert von $5,9 \mu_B$ erreicht wird. Dieser Wert entspricht fast der Hälfte des theoretischen Wertes für fünf antiferromagnetisch gekoppelte Kupfer(II)- und ein Dysprosium(III)-Ion ($11 \mu_B$). Die schnelle Sättigung und die niedrige Magnetisierung weisen auf eine signifikante Anisotropie hin.

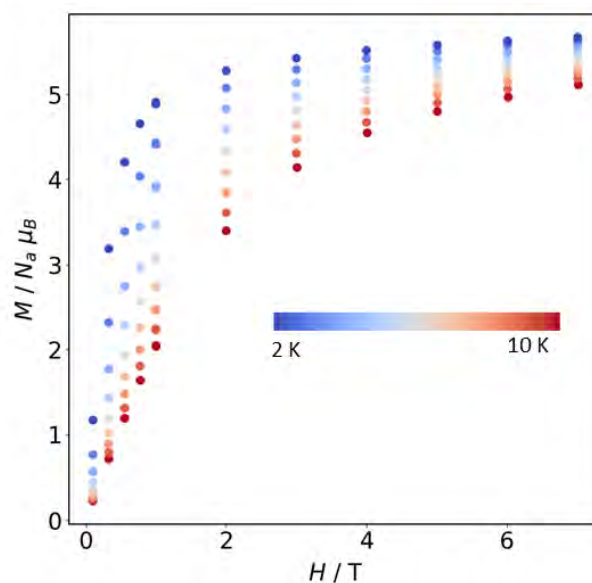


Abbildung 3.43: Auftragung M gegen H in einem Temperaturbereich von 2-10 K von **CuDMF**.

Weiterhin wurden magnetische Suszeptibilitätsmessungen unter einem oszillierenden Wechselfeld von 3 Oe mit Frequenzen von 1-1400 Hz durchgeführt. Bei 2 K und bei Abwesenheit eines zusätzlich angelegten Magnetfeldes zeigt die Probe eine Relaxationszeit von $3,3 \cdot 10^{-4}$ s. Dies liegt gerade so in der Auflösungsgrenze des hier verwendeten Squid-Magnetometers. Eine temperaturabhängige Messung ist nicht sinnvoll, da die Probe durch Orbach- oder Raman-Prozesse zu schnell relaxieren würde, um eine genaue Relaxationszeit mit dem SQUID-Magnetometer bestimmen zu können.

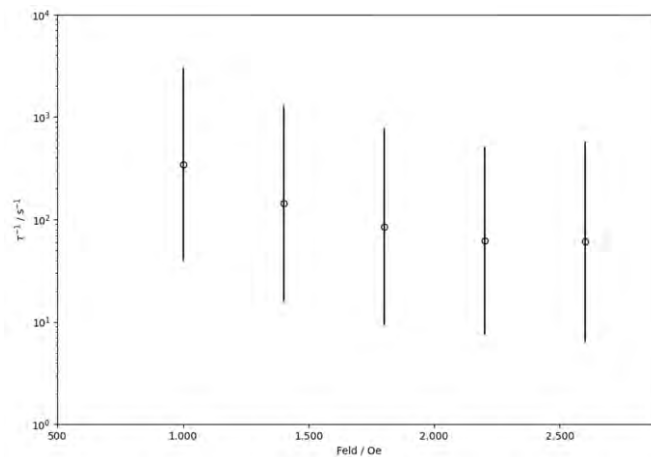


Abbildung 3.44: Auftragung der Relaxationszeiten gegen das angelegte Magnetfeld bei einer Temperatur von 6 K von **CuDMF**.

Obwohl die hohe Symmetrie der Verbindung ein Quantentunneln der Magnetisierung unterdrücken sollte, wurde die Probe unter einem zusätzlichen Magnetfeld untersucht, in der Hoffnung die Relaxationszeiten verbessern zu können. Bei 2 K führt ein zusätzliches Feld von 0,1 T dazu, dass vorhandene feldabhängige Prozesse so effizient unterdrückt werden, sodass die Relaxationszeit über der Auflösungsgrenze des Squid-Magnetometers liegt und nicht mehr bestimmt werden kann. Daher wurden die feldabhängigen Messungen bei 6 K wiederholt. Dadurch wird die langsamste messbare Relaxationszeit durch temperaturabhängige Prozesse wie die Orbach- oder Raman-Relaxation limitiert. Wie in Abbildung 3.44 zu sehen, steigt die Relaxationszeit bis zu einem Feld von 0,26 T und sinkt ab diesem Punkt wieder. Das bedeutet, dass bis 0,26 T das Quantentunneln immer weiter unterdrückt wird. Bei 0,26 T wird das Quantentunneln so effektiv unterdrückt, dass die Relaxation des Systems durch andere Relaxationsmechanismen limitiert wird. Über 0,26 T sinkt die Relaxationszeit wieder, da ab diesem Punkt die Relaxation über einen direkten Mechanismus dominiert.

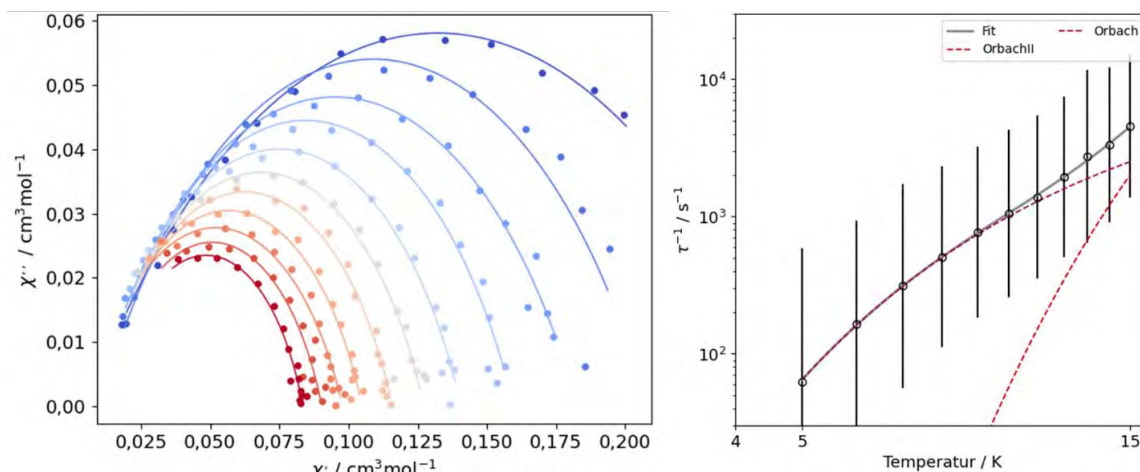


Abbildung 3.45: Dynamische Suszeptibilitätsmessungen von **CuDMF** mit einem Magnetfeld von 0,26 T. Links: Frequenzabhängigkeit der in-phase (χ') und out-of-phase (χ'') Suszeptibilität zwischen 5 – 15 K. Rechts: Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen ac-Messung, violett: Orbach(II)-Prozess, rot: Orbach-Prozess; grau: bester Fit unter Berücksichtigung zweier Orbach-Prozesse.

Anschließend wurde die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten mit dem optimierten Magnetfeld von 0,26 T gemessen. Hierbei ist ein Maximum des *out-of-phase* Signals zwischen 5 und 15 K zu beobachten. Auffällig ist die starke Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit auch bei tiefen Temperaturen, weswegen anzunehmen ist, dass überwiegend temperaturabhängige Prozesse zur Relaxation beitragen. Fitten der magnetischen Daten unter Berücksichtigung einer Raman-Relaxation in Kombination mit einer Orbach Relaxation brachte kein zufriedenstellendes Ergebnis, da bei sehr niedrigen Temperaturen ein unerwarteter exponentieller Temperaturverlauf zu beobachten ist. Basierend auf dieser Beobachtung wurde der Komplex mit zwei Orbach-Relaxationen gefittet:

$$\tau^{-1} = \tau_{0,1}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff},1}}{k_B T}\right) + \tau_{0,2}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff},2}}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

Der beste Fit ergab $\tau_{0,1} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}$, $U_{\text{eff},1} = 19 \text{ cm}^{-1}$, $\tau_{0,2} = 6,54,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, $U_{\text{eff},2} = 74 \text{ cm}^{-1}$. Obwohl sehr selten beschrieben, ist **CuDMF** nicht das erste Beispiel, das ein solches Verhalten zeigt. In einer von *Tong et al.* vorgestellten Dysprosium(III)-zentrierten [15-MC-5]-Metallakrone konnten sogar drei Orbach-Prozesse beobachtet werden. Die Ursache hierfür könnten Dysprosium(III) oder Kupfer(II) Spin-flip-Prozesse sein. Für eine Bestätigung müsste die Messung für deutlich mehr Felder wiederholt werden.^[119] Eine Messung bei mehr Feldern konnte aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden.

3.2.8 $[(\text{Dy}_4\text{Ni}_{12}(\text{PicHA})_{16}(\text{Pyridin})_{24}(\text{HCO}_2)_4)\text{OTf}_2]^{2+}$ (**NiDMF**)

Neben der Verwendung von Kupfer(II), wurde auch versucht analoge Nickel(II)-Verbindungen zu synthetisieren, um den Einfluss der Ringmetallionen auf die Relaxationszeit untersuchen zu können. Die Reaktion von Nickel(II)-Triflat, Dysprosium(III)-Triflat und Natriummethanolat in DMF und anschließender Etherdiffusion führte jedoch nicht zu der gewünschten Metallakrone. Dafür konnten Einkristalle einer Verbindung mit der Summenformel $[(\text{Dy}_4\text{Ni}_{12}(\text{PicHA})_{16}(\text{Pyridin})_{24}(\text{HCO}_2)_4)\text{OTf}_2]^{2+} \cdot 2 \text{ DMF}$ (kurz: **NiDMF**) erhalten werden.

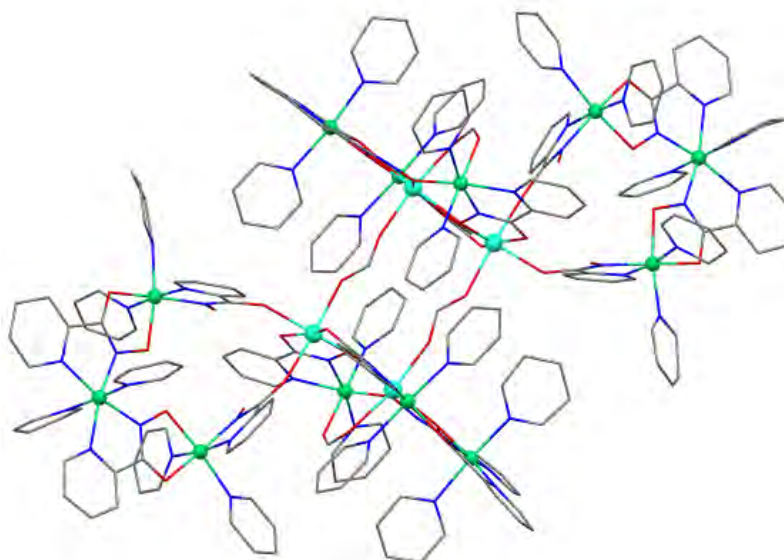


Abbildung 3.46: Molekülstruktur von **NiDMF**. Blau: N, cyan: Dy(III), grau: C, grün: Ni(II), rot: O. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Hierbei handelt es sich um einen 16-kernigen Cluster, der aus zwölf Nickel(II)- und vier Dysprosium(III)-Ionen aufgebaut ist. Die Metall-Ionen werden über 16 PicHA-Liganden und vier Formiat-Ionen miteinander verbrückt. Jeweils zwei Koordinationsstellen der Nickel(II)-Ionen werden durch Pyridin-Moleküle besetzt. Die Molekülstruktur ist formal aus jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Ni_3 - und Dy_2Ni_3 -Fragmenten aufgebaut. Auch wenn sowohl die Ni_3 -, als auch die Dy_2Ni_3 -Fragmente jeweils starke strukturelle Ähnlichkeiten aufweisen, lassen sie sich nicht über eine Symmetrieoperation ineinander überführen. Aufgrund der geringen Abweichungen in den Bindungslängen und Bindungswinkeln wird im weiteren Verlauf nur jeweils ein Ni_3 und ein Dy_2Ni_3 -Fragment diskutiert. **NiDMF** ist im Zentrum aus vier Dysprosium(III) aufgebaut. Jeweils zwei Dy(III) bilden mit drei Ni(II) ein Dy_2Ni_3 -Molekülfragment welches über Formiat-Brücken an den Dysprosium(III)-Zentren zu einem weiteren Dy_2Ni_3 -Fragment verbrückt

ist. Das Fragment zeigt einen Ansatz zum Aufbau einer [15-MC-5]-Metallakrone. Ni1 wird von zwei PicHA²⁻-Liganden äquatorial in dem üblichen N₂O₂-Koordinationsmodus koordiniert. Ni2 wird von den Stickstoffen eines PicHA-Liganden koordiniert, jedoch hat eine 180°-Drehung der Hydroxamat-Gruppe des zweiten PicHA-Liganden stattgefunden, wodurch sich für Ni2 eine N₃O-Koordination ergibt. Beide Ni(II) werden axial von jeweils zwei Pyridin-Molekülen koordiniert. Ni3 wird äquatorial einerseits von dem N-O-Sauerstoff des gedrehten PicHA-Liganden und von den beiden Stickstoffen eines weiteren PicHA-Liganden koordiniert. Sowohl die vierte äquatoriale als auch eine axiale Koordinationsstelle werden von einem Pyridin-Molekül gesättigt. Über ein Formiat-Ion wird Ni3 zu Dy1 verbrückt. Dy1 wird äquatorial von fünf Sauerstoffen koordiniert, die es jeweils mit einem weiteren Metallzentrum im Fragment verbrücken. Axial wird es von zwei verbrückenden Formiat-Anionen koordiniert. Eines verbrückt Dy1 zu einem weiteren Ni₂Dy₃-Fragment und das Andere verbrückt zu Ni3. Dy1 ist über zwei Sauerstoffe an Dy2 gebunden. Dieses wird äquatorial von fünf und axial von zwei Sauerstoffen koordiniert. Sowohl ein axialer als auch in äquatorialer Position koordinierender Carbonyl-Sauerstoff verbrückt Dy2 zu einem Ni₃-Fragment.

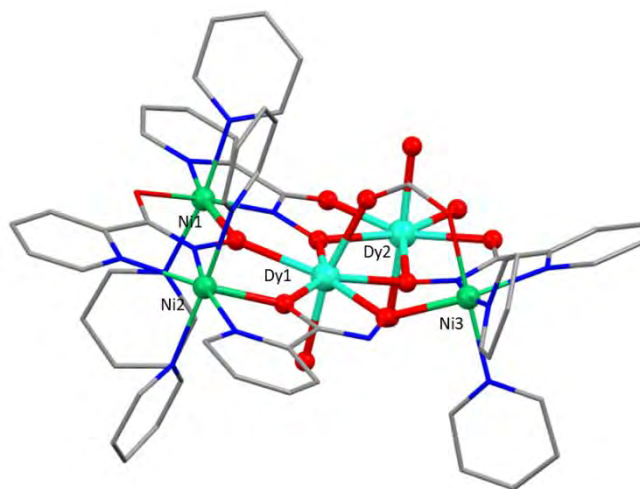


Abbildung 3.47: Molekülstruktur eines Ni₃Dy₂-Fragments von **NiDMF**. Blau: N, cyan: Dy(III), grau: C, grün: Ni(II), rot: O. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

Das Ni₃-Fragment ist aus drei Nickel(II) und vier PicHA-Liganden aufgebaut. Ni4 und Ni6 werden von jeweils zwei PicHA-Liganden sowie zwei Pyridinen in einer cis/cis/cis-Geometrie oktaedrisch koordiniert. Jeweils einer der PicHa-Liganden koordiniert mit seinen beiden Stickstoffen an Ni5, welches axial von zwei Pyridin-Molekülen koordiniert wird. Dadurch ergibt sich für Ni5 eine N₆-Koordinationsumgebung. Alle Dysprosium(III)-Zentren zeigen eine verzerrte

Siebenfachkoordination mit Shape-Werten von CsHM(PBPY) = 0,7-1,8 und sollten sich folglich gut als SMM eignen. Leider konnte für diese Verbindung aus zeitlichen Gründen keine magnetischen Daten aufgenommen werden.

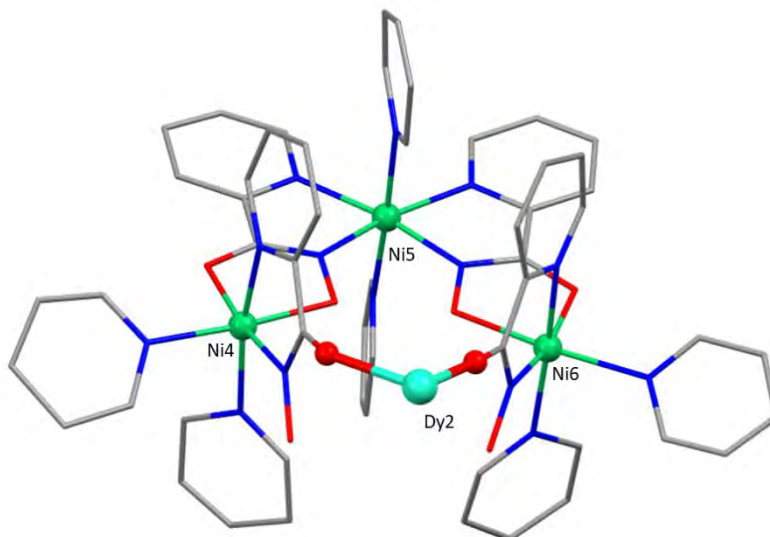


Abbildung 3.48: Molekülstruktur eines Ni₃-Fragments von **NiDMF**. Blau: N, cyan: Dy(III), grau: C, grün: Ni(II), rot: O. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

3.2.9 [Dy(4-Picolin)₅[15-MC_{Cu(II)N(PicHA)-5}](4-Cyanophenol)₂]OTf (CuCNP)

Die Verwendung von DMF als axialer Ligand hat gezeigt, dass sich durch eine D_{5h}-Symmetrie die Energiebarriere deutlich erhöhen lässt. Von Vorteil wäre es jedoch, das DMF gegen einen stärkeren Liganden zu substituieren, der noch höhere Energiebarrieren ermöglicht. Die Reaktion von **CuOTf** mit Phenol-Derivaten mit elektronenschiebenden Funktionalitäten wie Methyl, ^tButyl oder Methoxy führte nicht zu Einkristallen, die sich für die Untersuchung mittels Röntgenbeugung eignen.

Erst durch die Reaktion von 4-Cyanophenol mit **CuOTf** in einem Methanol/4-Picolin-Gemisch und anschließender Evaporation des Lösemittels konnte [Dy(4-Picolin)₅[15-MC_{Cu(II)N(PicHA)-5}](4-Cyanophenol)₂]OTf (kurz: **CuCNP**) erhalten werden.

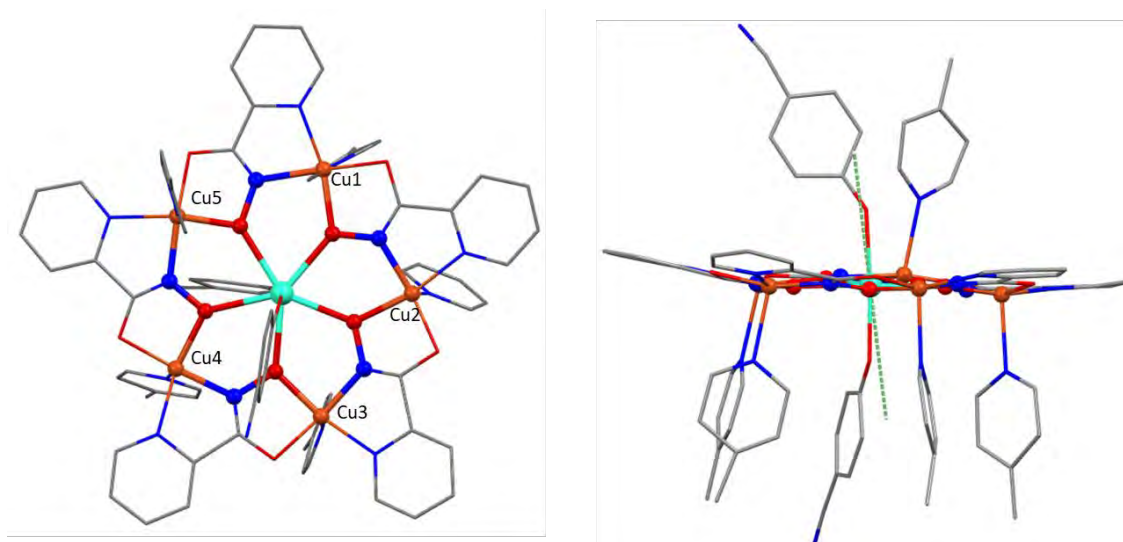


Abbildung 3.49: Molekülstruktur von **CuCNP**. Blau: N, braun: Cu(II), cyan: Dy(III), grau: C, rot: O, grün: Anisotropieachse des $M_J=15/2$ -Zustands. Das Strukturmotiv der Metallakrone [Cu-N-O]- ist hervorgehoben dargestellt. Wasserstoffatome und nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht entfernt.

CuCNP kristallisiert in Form von blauen Rauten in der Raumgruppe $P2_1/n$. Alle Kupfer(II)-Zentren werden von einem 4-Picolin-Molekül koordiniert. Cu1, Cu2, Cu3 und Cu4 werden auf einer Seite und Cu5 auf der gegenüberliegenden Seite koordiniert. Alle fünf Kupfer(II) besitzen damit eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung. Das zentrale Dysprosium(III) wird neben der Fünfach-Koordination in der Ebene axial von zwei 4-Cyanophenolaten koordiniert. Die gesamte Metallakrone weist damit eine Ladung von +1 auf, das fehlende Anion konnte leider nicht zugeordnet werden. Die äquatorialen O-Dy-O-Winkel reichen von $71,4(6)^\circ$ bis hin zu $73,2(5)^\circ$ mit Dy-O-Bindungslängen von $2,34(1) \text{ \AA}$ bis $2,37(1) \text{ \AA}$. Die axialen Sauerstoffatome sind $2,27(1) \text{ \AA}$ und $2,24(1) \text{ \AA}$ von Dysprosium(III)-Ion entfernt und spannen einen Winkel von $176.1(5)^\circ$ auf. Der daraus resultierende *Shape*-Wert beträgt $CsHM(PBPY) = 0,14$. Dieser Wert ist im Vergleich zu **CuDMF** ein wenig größer, aber immer noch sehr nah an dem Wert für eine ideale D_{5h} -Symmetrie. Der intramolekulare Cu-Dy-Abstand beträgt $3,880(3) - 3,92(3) \text{ \AA}$ während der intermolekulare Dy-Dy-Abstand $11,511(2) \text{ \AA}$ beträgt.

Um den Einfluss des Cyanophenols auf den Magnetismus zu untersuchen wurden zuerst dc-Suszeptibilitätsmessungen in einem Temperaturbereich 2-300 K bei einem Feld von 1000 Oe durchgeführt.

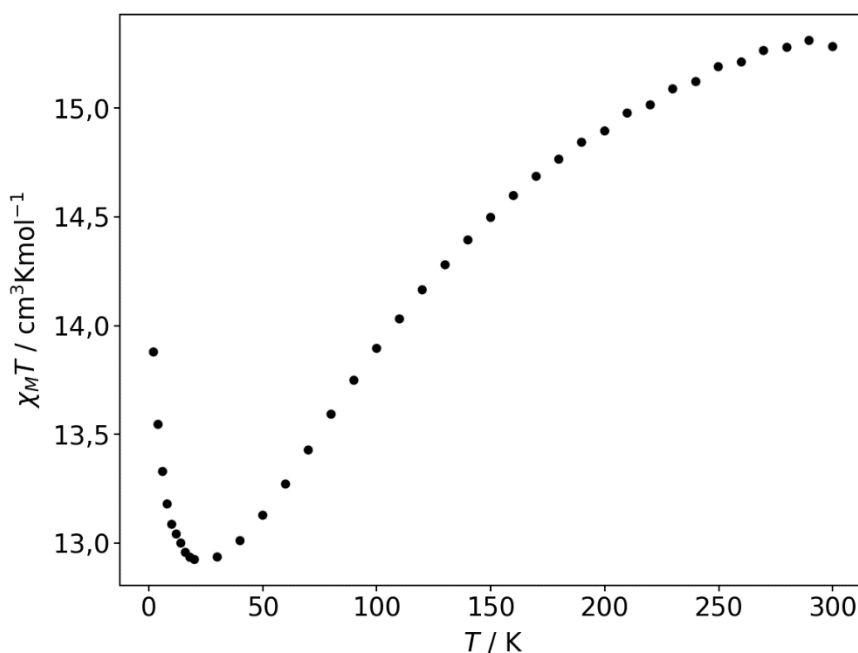


Abbildung 3.50: $\chi_M T$ -Produkt von **CuCNP** aufgetragen gegen T bei einem Feld von 0,1 T.

Das bei Raumtemperatur gemessene $\chi_M T$ -Produkt beträgt $15,28 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ und liegt damit nahe an dem Erwartungswert für fünf Kupfer(II)-Ionen ($S = \frac{1}{2}$, $g = 2,0$, $5 \times 0,375 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) und einem Dy(III)-Ion ($J = 15/2$, $g = 4/3$, $14,17 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$). Beim Abkühlen kommt es zu einer Erniedrigung der magnetischen Suszeptibilität bis zu einem Wert von $12,92 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ bei einer Temperatur von 20 K. Ursache hierfür ist eine Kombination aus der antiferromagnetischen Kopplung der Kupfer(II)-Zentren und der Depopulierung angeregter Kristallfeldzustände des Dysprosium(III). Unter 20 K kommt es zu einem Anstieg, der auf eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Kupfer(II)-Ionen und dem zentralen Dysprosium(III)-Ion zurückzuführen ist.

Im nächsten Schritt wurden feldabhängige Messungen von 0,1-7 T in einem Temperaturbereich von 2-10 K durchgeführt. Hierbei ist ein rapider Anstieg bis 1 T gefolgt von einem graduellen Anstieg zu beobachten. Bei 2 K und 7 T wird eine Sättigungsmagnetisierung von ca. $6 \text{ N}_A \mu_B$ erreicht. Dies entspricht ungefähr dem Wert für ein Kupfer(II) und die Hälfte von einem Dysprosium(III) und weist auf eine sehr hohe Anisotropie des Systems hin.

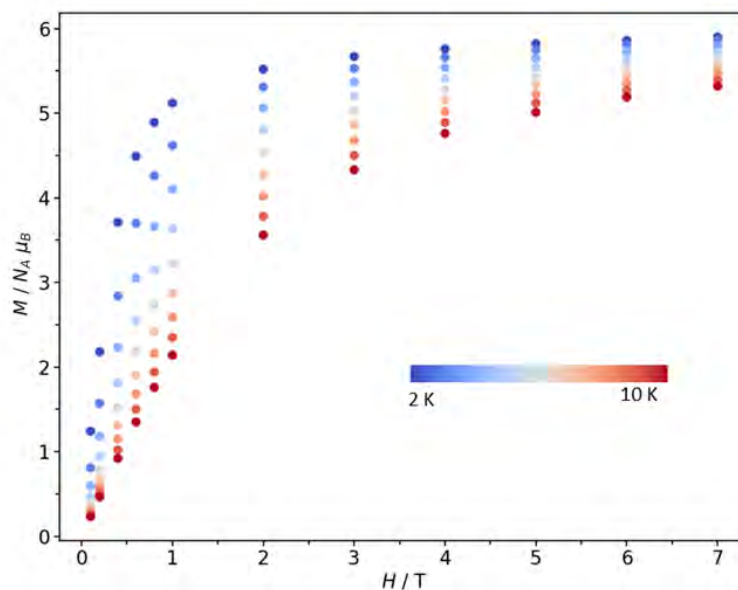


Abbildung 4.51: Magnetisierung aufgetragen gegen das Magnetfeld von **CuCNP** in einem Temperaturbereich von 2-10 K.

Um zu untersuchen, wie sich diese hohe Anisotropie des Systems auf das SMM-Verhalten auswirkt wurde die Probe in einem alternierenden Wechselfeld gemessen. In Abwesenheit eines zusätzlichen Magnetfeldes konnte bei 2 K ein Maximum im *out-of-phase* Signal gemessen werden. Bei höheren Temperaturen führt das Fehlen eines Maximums im *out-of-phase* Signal dazu, dass die Relaxationszeit nicht mehr korrekt bestimmt werden kann. Dieses Verhalten ist sehr verwunderlich, da das System eine hohe Symmetrie aufweist und durch den Phenolat-Liganden eine deutlich höhere Energiebarriere aufweisen sollte. Die Ursache könnten dipolare Dy(III)-Cu(II)- oder Dy(III)-Dy(III)-Wechselwirkungen sein. Der kleinste Dy-Dy-Abstand in der Kristallstruktur beträgt 11,51 Å. Beim Vergleich mit anderen SMMs mit D_{5h} -Symmetrie fällt auf, dass diese Dy-Dy-Abstände von 8,18 Å bis 11,8 Å aufweisen, aber kein starkes Quantentunneln zeigen.^[28] Der Dy-Cu-Abstand beträgt 3,9 Å. Hier könnten durch die von Kupfer(II) erzeugten Magnetfelder dazu führen, dass Δ_{tun} erhöht wird, was ein Quantentunneln der Magnetisierung begünstigen würde. (siehe S.6, Formel 6) Um den Einfluss von feldabhängigen Relaxationsmechanismen zu untersuchen, wurde die Probe bei einer Temperatur von 13 K bei Feldern von 0-3000 Oe untersucht.

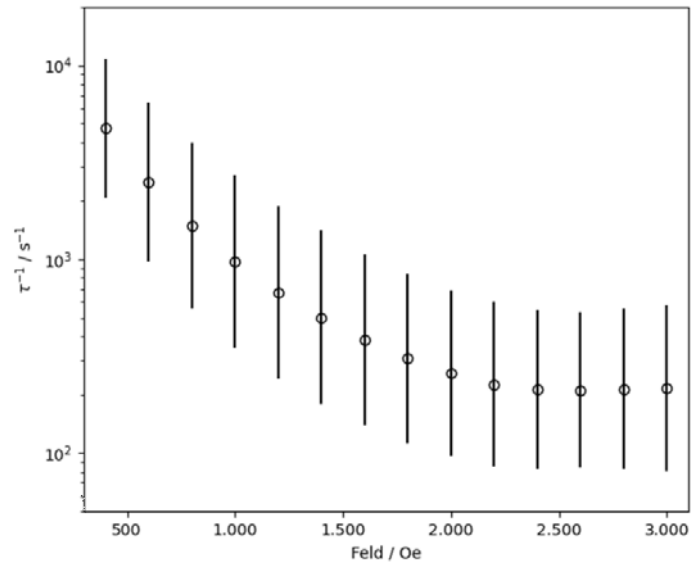


Abbildung 3.52: Feldabhängigkeit der Relaxationszeit von **CuCNP** bei 13 K.

Die Temperatur wurde dabei so gewählt, dass über den gesamten Messbereich ein Maximum im out-of-Phase-Signal zu beobachten ist. Wie in Abbildung 3.52 zu erkennen zeigt **CuCNP** eine starke Abhängigkeit vom zusätzlich angelegten Magnetfeld. Bei 2400 Oe kann ein Maximum in der Relaxationszeit von $4,7 \cdot 10^{-3}$ s beobachtet werden. Die Feldabhängigkeit ist auf die Anwesenheit eines QTM-Beitrags zurückzuführen.

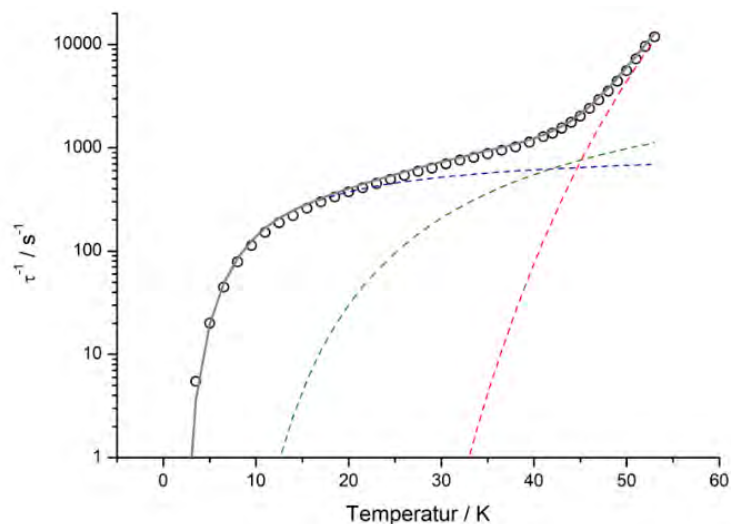


Abbildung 3.53: Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen ac-Messung von **CuCNP** bei 2400 Oe; blau: Orbach(I)-Prozess, grün: Orbach(II)-Prozess, rot: Orbach(III)-Prozess. Grau: bester fit unter Berücksichtigung dreier Orbach-Prozesse.

Da bei 2400 Oe die höchste Relaxationszeit in Abhängigkeit des angelegten Feldes gemessen wurde, wurde bei diesem Feld die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten untersucht.

Dabei steigt die Temperatur, bei der ein Maximum im *out-of-phase* Signal beobachtet werden kann, von 2 K auf beachtliche 53 K an. Zwischen 2-10 K kann eine starke Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit beobachtet werden. Dies ist ein Hinweis, dass QTM-Prozesse nur noch eine vernachlässigbare Rolle spielen. Zwischen 10-40 K ist nur noch ein geringer Anstieg der Relaxationszeiten zu beobachten. Dieses Verhalten ist unüblich, da mit steigender Temperatur die Änderung der Relaxationszeit nicht sinken sollte. Über 40 K ist der erwartete Verlauf für einen Orbach-Prozess zu beobachten. Beim Versuch die Relaxationszeiten mit der Gleichung

$$\tau^{-1} = A_1 H^4 T + A_2 H^2 T + \frac{B}{1+FH^2} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff}}}{k_B T}\right) \quad (3.14)$$

zu fitten konnte kein akzeptables Ergebnis erzielt werden. Es zeigt sich, dass die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit mit drei exponentiellen Termen zu beschreiben ist:

$$\tau^{-1} = \tau_{0,1}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff},1}}{k_B T}\right) + \tau_{0,2}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff},2}}{k_B T}\right) + \tau_{0,3}^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta U_{\text{eff},3}}{k_B T}\right) \quad (3.15)$$

Die Parameter für den besten Fit sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Ein solches Verhalten ist in der Literatur nicht unbekannt. *Tong* et al. konnten ein solches Verhalten bei Dysprosium(III)-zentrierten [15-MC-5]-Metallakrone mit Salicylaldehyd als axialen Liganden beobachten. Obwohl die Ursache bisher nicht vollständig geklärt werden konnte, vermuten sie, dass es sich bei den zusätzlichen exponentiellen Prozessen um Spin-flip Prozesse der Cu₅-Einheit handelt.

Tabelle 4.1: Beste Parameter des fits der temperaturabhängigen Relaxationszeiten von **CuCNP**.

Fit-Parameter	
$U_{\text{eff},1}$	12 cm ⁻¹
$U_{\text{eff},2}$	81 cm ⁻¹
$U_{\text{eff},3}$	564 cm ⁻¹
$\tau_{0,1}$	10 ⁻³ s
$\tau_{0,2}$	10 ⁻⁴ s
$\tau_{0,3}$	2·10 ⁻¹¹ s

Um einen genaueren Einblick über das Relaxationsverhalten zu erhalten wurden mit Hilfe des Programms *OpenMOLCAS ab-initio*-Rechnungen für die energetische Separation der M_J-Zustände durchgeführt. Die Kupfer(II)-Ionen wurden durch diamagnetische Zink(II)-Ionen ersetzt. Dadurch wird es möglich, den Einfluss des Dysprosium(III) auf die magnetische Relaxation getrennt von den Kupfer(II)-Zentren zu betrachten. Die Rechnungen vom *CASSCF/RASSI/SINGLE_ANISO*-Typ bestätigen die hohe Anisotropie von **CuCNP** aus den SQUID-Messungen.

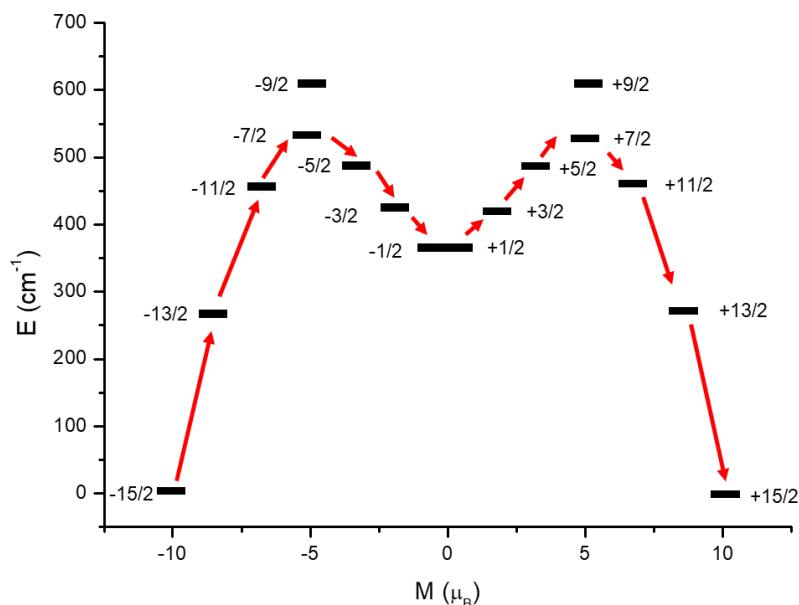


Abbildung 3.54: Auftragung der acht niedrigsten Kramers-Doublets aufgetragen gegen die Magnetisierung. Rot: Hauptrelaxationspfad basierend auf den magnetischen Übergangsdipolmomenten.

Das Doppelmuldenpotential kann über die acht niedrigsten Kramers-Doublets aus dem atomaren Grundzustandsmultiplett $J = 15/2$ beschrieben werden. Der effektive g_z -Wert des Grundzustands $M_J = 15/2$ beträgt 19,9 mit transversalen g -Werten von $g_{x,y} = 0$. Der erste angeregte Zustand (99% $M_J = 13/2$) ist 268 cm^{-1} vom Grundzustand separiert und zeigt immer noch sehr niedrige transversale g -Werte ($g_x = 0,01$, $g_y = 0,01$, $g_z = 17,11$). Beide Zustände zeigen fast parallele Anisotropieachsen mit einer Abweichung von 5° . Der energetisch nächste angeregte Zustand besteht zu 83% aus $M_J = 1/2$. Eine Anregung vom ersten angeregten in den zweiten angeregten Zustand ist aufgrund der niedrigen transversalen g -Werte des ersten angeregten Zustandes sehr unwahrscheinlich. Diese sorgen dafür, dass eine Relaxation über alternative Relaxationsprozess wie einen QTM-Mechanismus stattfinden kann.^[87] Sowohl der $M_J = 11/2$ als auch $M_J = 9/2$ zeigen niedrige transversale Anisotropien. Erst der $M_J = 7/2$ -Zustand zeigt eine dominierende transversale Anisotropie ($g_x = 7,4$, $g_y = 4,5$, $g_z = 0,5$). Eine Relaxation in niedrigere Zustände über diesen Zustand ist am wahrscheinlichsten. Mit den magnetischen Übergangsdipolmomenten der jeweiligen Zustände kann der dominierende Relaxationspfad bestimmt werden (siehe Abbildung 3.54). Dabei wird ersichtlich, dass der Hauptrelaxationspfad über eine thermische Orbach-Relaxation stattfindet. Quantentunneln und die Relaxation über einen Raman-Mechanismus spielen nur eine untergeordnete Rolle. Wie aus den transversalen g -Werten vorhergesagt findet die Hauptrelaxation über den $M_J = 7/2$ Zustand statt. Der $M_J = 9/2$ spielt, für den Hauptrelaxationspfad nur eine Untergeordnete Rolle, da dieser Zustand energetisch zu stark angehoben ist und die

Relaxation über niedrig liegende Zustände erfolgt. Die so erhaltene Energiebarriere beträgt 531 cm^{-1} und ist damit in guter Übereinstimmung mit der aus dem Fit erhaltenen Energiebarriere $U_{\text{eff},1}$. Die Ergebnisse zeigen auch, dass der erste angeregte Zustand weit über $U_{\text{eff},2}$ und $U_{\text{eff},3}$ liegt. Das zeigt, dass es sich dabei nicht um ein thermisch aktiviertes Quantentunneln handeln kann. Um Herauszufinden, ob die Energiebarrieren aus dem Cu_5 -Ring stammt, wurde die analoge Y(III)-Verbindung unter einem alternierenden Wechselfeld bei einem angelegten Magnetfeld von 1000-3000 Oe untersucht. Leider konnte keine langsame Relaxation der Magnetisierung beobachtet werden. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die beiden zusätzlichen Relaxationspfade durch Cu-Dy-Kopplung hervorgerufen wird.

Zusammenfassung

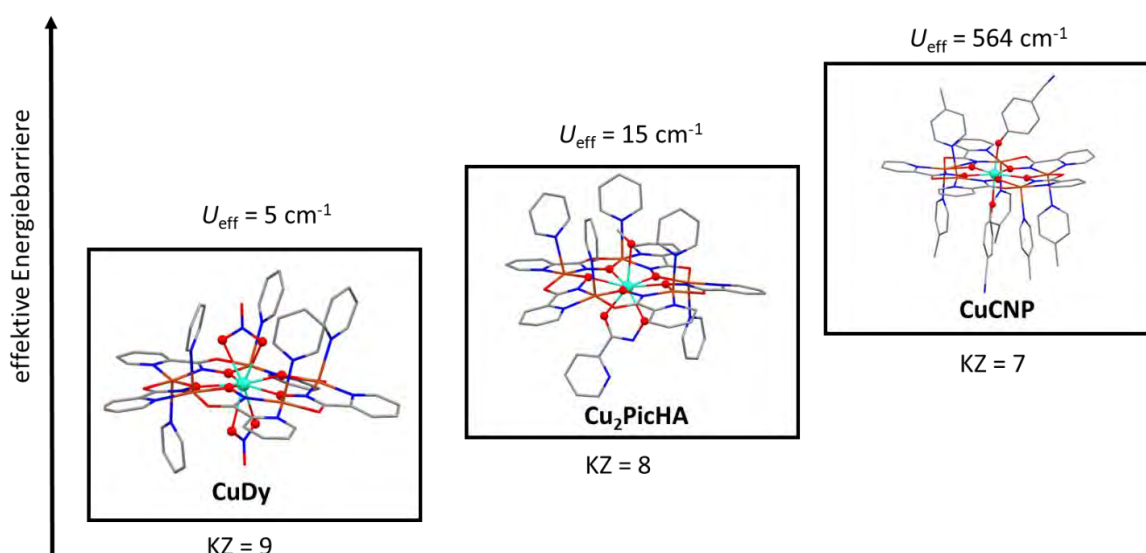


Abbildung 3.55: Übersicht über die mittels ac-Messungen charakterisierten Verbindungen **CuDy**, **Cu₂PicHA** und **CuCNP**.

Ausgehend von **CuDy** wurde in diesem Kapitel beschrieben, wie durch die Variation der Koliganden die Koordinationszahl verringert werden kann. Es wurde der Einfluss auf die Energiebarriere untersucht. Während **CuDy** in den SQUID-Messungen noch eine Energiebarriere von 5 cm^{-1} zeigt, konnte durch die gezielte Reduzierung der Koordinationszahl von 9 auf 7 die Energiebarriere schrittweise erhöht werden. **Cu₂PicHA** mit einer Koordinationszahl von 8 zeigt jedoch im Vergleich zu **CuDy** nur eine geringfügig höhere Energiebarriere von 15 cm^{-1} . Erst durch die Realisierung einer Koordinationszahl von 7 für das Dysprosium(III)-Ion konnte ein sprunghafter Anstieg der Energiebarriere beobachtet werden. Aufgrund der axial-kordinierten Phenolat-Liganden zeigt **CuCNP** eine Energiebarriere von beachtlichen 564 cm^{-1} . Außerdem konnte gezeigt

werden, dass neben der Koordinationszahl auch das Ligandenfeld eine entscheidende Rolle spielt. Sowohl **CuOTfDy** ($U_{\text{eff}} = 0$) mit einer Koordinationszahl von 8 und **CuDMF** ($U_{\text{eff}} = 74$) mit einer Koordinationszahl von 7 zeigen aufgrund der relativ schwachen Liganden eine Energiebarriere, die deutlich unter denen der Komplexe mit gleicher Koordinationszahl liegt. Da es sich bei 4-Cyanophenolat durch die elektronenziehende Cyano-Gruppe um einen vergleichsweise elektronenarmen Liganden handelt, sollte durch die Einführung einer elektronenschiebenden Methoxy-Funktionalität die Energiebarriere in zukünftigen Arbeiten deutlich erhöht werden können.

3.3 Winkelabhängige XMCD-Messungen an Mn₄Ln

3.3.1 Einleitung

Wie bereits anhand der Lanthanoid-basierten Sandwich-Verbindungen (z.B. **TbShi**) in dieser Arbeit erfolgreich demonstriert werden konnte, können Metallakronen mit lokaler D_{4d}-Symmetrie ein ausgeprägtes SMM-Verhalten zeigen. Um die Anisotropie dieser Verbindungen weiter zu erhöhen, ist es notwendig zu verstehen, welchen Einfluss das Kristallfeld auf die magnetische Anisotropie hat. Eine Möglichkeit einen tieferen Einblick in das magnetische Verhalten zu erhalten, ist die Bestimmung der Winkelabhängigkeit des magnetischen Moments durch Torque-Magnetometrie an Einkristallen oder XMCD-Spektroskopie an Monolagen der Verbindungen.^[159,160] Diese Messungen geben einen Aufschluss über die Richtungsabhängigkeit der magnetischen Achsen, die häufig nicht mit den Kristallographischen Achsen übereinstimmen. Da es bisher nicht möglich war Lanthanoid-basierte Metallakronen als Monolage auf eine Oberfläche aufzubringen und unsere Arbeitsgruppe nicht über ein Torque-Magnetometer verfügt, wurde versucht analoge XMCD-Messungen an Einkristallen durchzuführen.

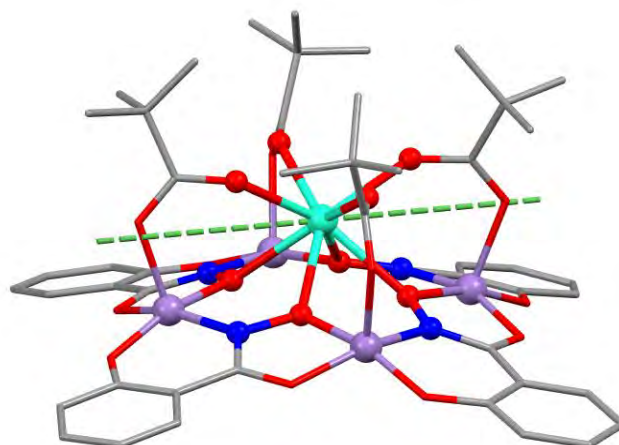


Abbildung 3.56: Molekülstruktur von **Mn₄Ln** (Ln = Dy(III) und Tb(III)). Farbschema: Mn(III): violett, Ln(III): cyan, C: grau, N: blau, O: rot. Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersicht entfernt. Grün: Anisotropieachse des Zustands $M_j = 15/2$ berechnet mit der Software *Magellan*.^[161]

Angeliki Athanasopoulou, ein ehemaliges Mitglied unserer Arbeitsgruppe, konnte in ihrer Dissertation erfolgreich Halbsandwich-Metallkronen mit der Summenformel $(^t\text{Bu}_4\text{N})[\text{Ln}(\text{III})(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4][12\text{-MC}_{\text{Mn}(\text{III})\text{N}(\text{shi})\text{-4}}] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_5$ mit Ln(III) = Tb(III) (**Mn₄Tb**) und Dy(III) (**Mn₄Dy**)

synthetisieren (Abbildung 3.56).^[161] Sie konnte zeigen, dass auch diese Verbindungen aufgrund ihrer D_{4d} -Symmetrie eine magnetische Anisotropie aufweisen. Darüber hinaus eignen sie sich besonders gut für die XMCD-Spektroskopie am Einkristall, da sie in großen plättchenförmigen Kristallen in der Raumgruppe $P4/n$ kristallisieren (Abbildung 3.57). Dies ist wichtig für solche Messungen, da die Kristalloberfläche größer als Fläche der verwendeten Röntgenstrahlung sein muss. Die vierzählige Symmetrie der Raumgruppe ist günstig, da so die Messung entlang der x- und y-Achse das gleiche experimentelle Ergebnis bringen sollte.

Die XMCD-Spektroskopie bietet den Vorteil, dass sie zum einen elementspezifisch ist und zum anderen eine sehr hohe Sensitivität aufweist.^[50] Das ermöglicht es bei heterometallischen Verbindungen wie Metallakronen den Einfluss der Metall-Ionen getrennt voneinander zu betrachten. Üblicherweise wird zur Auswertung von XMCD-Spektren der Elektronenfluss bestimmt (engl. *total electron yield*, kurz: TEY). Dabei werden die durch die Röntgenstrahlen erzeugten Auger-Elektronen und durch inelastische Streuprozesse austretenden Sekundärelektronen detektiert.^[50] Da jedoch nur Elektronen aus der Probe austreten können, die nahe an der Oberfläche erzeugt werden, können mit dieser Methode nur Informationen über die äußeren 10 nm einer Probe erhalten werden.^[162] Im Einkristall können die an der Oberfläche erzeugten Elektronen aufgrund der geringen Leitfähigkeit nicht detektiert werden, da die Elektronen nicht in der Lage sind sich durch das Kristallgitter zu bewegen.^[163] Bei Verwendung eines Leitlacks wäre die Schichtdicke des des aufgetragenen Materials größer als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung und ist daher nicht zielführend.

Neben Auger- und Photo-Elektronen werden durch die Röntgenabsorption auch zu 1% Fluoreszenzelektronen erzeugt. Auch diese lassen sich detektieren und haben für den Fall großer Schichtdicken oder bei Einkristallen eine günstigere Detektionsgeometrie. Allerdings hat die Detektion von Fluoreszenzelektronen den Nachteil, dass es zu einer Selbstabsorption der Fluoreszenz-Photonen kommt, was aufgrund der geringen Anzahl der Photonen einen erheblichen Einfluss auf das Absorptionsspektrum haben kann. Daher wird diese Methode nur selten verwendet. Nach meinem besten Wissen wurden bisher keine winkelabhängigen XMCD-Messungen unter Berücksichtigung der Fluoreszenzausbeute an Dysprosium(III)- oder Terbium(III)-Verbindungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal versucht die XMCD-Spektren von solchen Verbindungen über die Fluoreszenzausbeute zu bestimmen. Diese Methode eröffnet die Möglichkeit die Winkelabhängigkeit des magnetischen Moments von Metallakronen zu bestimmen, ohne die Notwendigkeit, diese als geordnete Monolage auf eine Oberfläche aufzubringen.

Für die Untersuchungen wurden die Kristalle über Röntgenbeugung am Einkristalldiffraktometer indiziert und anschließend mit einer Kohlenstoffpaste so auf einen Kupferprobenhalter geklebt, dass die kristallographische c-Achse senkrecht zur Oberfläche orientiert ist. Der Röntgenstrahl wurde auf einen ellipsenförmigen Spot von 50 μm \times 100 μm fokussiert und auf das Zentrum des flachen Einkristalls von ungefähre Größe 1 mm \times 0,5 mm \times 200 μm eingestellt.

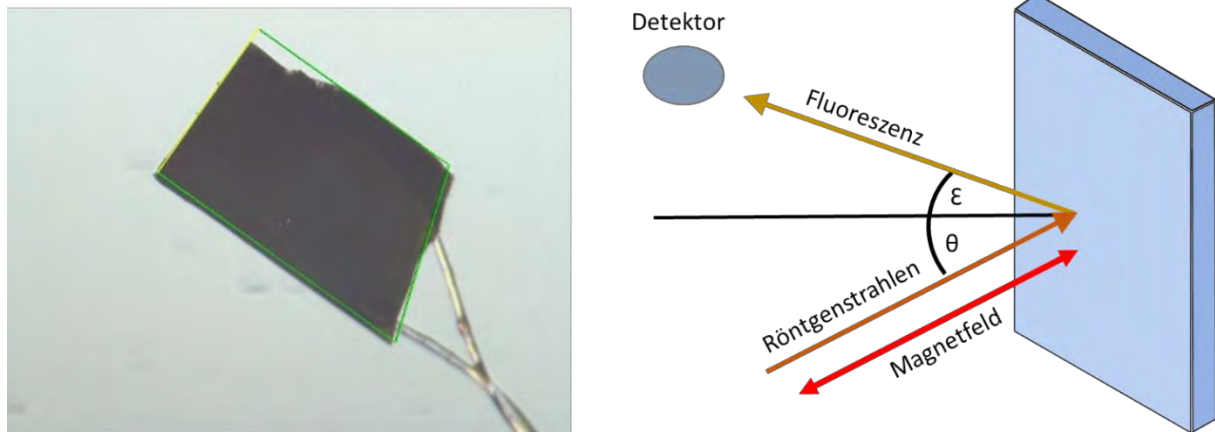


Abbildung 3.57: Links: Verwendeter Kristall von **Mn₄Dy**. Rechts: Aufbau des Röntgenabsorptionsexperiments. θ : Winkel zwischen der Anregungsstrahlung und der Oberflächennormalen. ϵ = Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Detektor (hier: $\epsilon = -20^\circ$).

Der Messaufbau ist in Abbildung 3.57 gezeigt. Die Magnetfeldachse und der einfallende zirkular polarisierte Röntgenstrahl sind während der Messungen immer parallel im Winkel θ zur Oberfläche des Einkristalls ausgerichtet. Die Fluoreszenzintensität wird mit einem Diodendetektor in einem festen Winkel von $\epsilon = -20^\circ$ zur Normalen der Einkristalloberfläche gemessen. Für die winkelabhängigen Messungen wird der Winkel θ im Bereich von 0° bis 80° variiert.

Die XMCD-Spektren wurden bei 14 K mit einem magnetischen Feld von 7 T parallel und antiparallel zum Röntgenstrahl aufgenommen. Das erhaltene Fluoreszenzsignal I_{fl} wurde unter Berücksichtigung der Selbstabsorption korrigiert (Für Details siehe S. 113) Das Bahnmoment μ_{Bahn} und das Spinmoment μ_{Spin} können aus den Integralen an der der L_2 - und L_3 -Kante der Mangan-Ionen bzw. der M_4 - und der M_5 -Kante der Lanthanoid-Ionen mit Hilfe der Summenregeln erhalten werden (siehe S. 17). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass μ_{Spin} stark abhängig von dem magnetischen Dipol-Operator T_z ist. Dieser beschreibt ein Maß für die Anisotropie des magnetischen Feldes der Spins durch Spin-Bahn-Kopplung und Kristallfeldeffekte.^[49] Daher muss

das aus den Summenregeln erhaltene Spinmoment $\mu_{spin,eff}$ unter Berücksichtigung von T_z korrigiert werden. Man erhält als Spinmoment:

$$\mu_{spin} = \frac{\mu_{spin,eff}}{2} + 6T_z \quad (3.16)$$

Im Falle von Lanthanoid(III)-Ionen führt die starke-Spin-Bahn-Kopplung dazu, dass T_z stets entlang dem Magnetfeld ausgerichtet ist. Daher kann T_z bei Lanthanoid(III)-Ionen wie Dysprosium(III) oder Terbium(III) aus der Differenz zwischen dem theoretischen Wert für ein Lanthanoid(III)-Ion ($\mu_{spin,Dy} = 5 \mu_B$, $\mu_{spin,Tb} = 6 \mu_B$) und dem experimentellen Wert an der leichten Achse ermittelt werden.

3.3.2 XMCD-Messungen an Mn₄Tb

In Abbildung 3.58 ist das XMCD Spektrum von **Mn₄Tb** an der L_{2,3}-Kante von Mangan dargestellt. Auffällig in diesem Beispiel ist, dass das Absorptionssignal eher dem typischen Absorptionsspektrum für Mangan(II) als von Mangan(III) ähnelt.

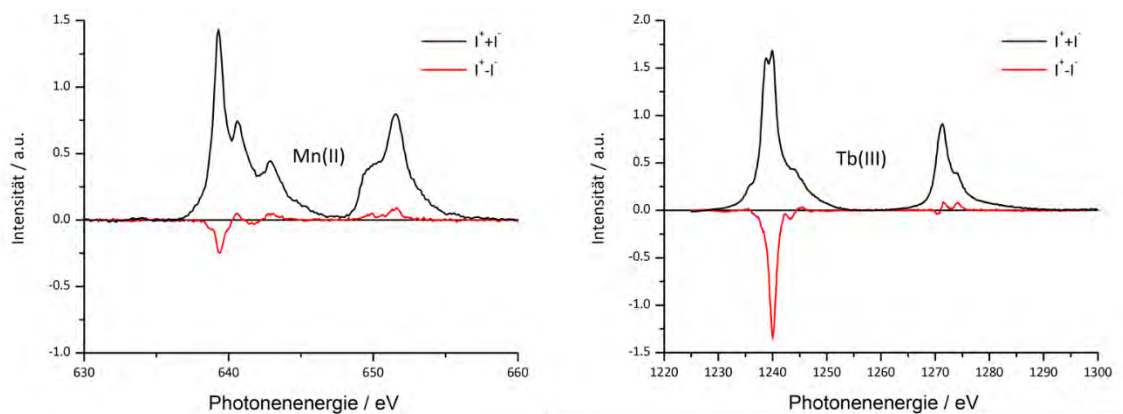


Abbildung 3.58: Röntgenfluoreszenzintensität als Funktion der Photonenergie an der L_{2,3}-Kante von Mangan (links) und der M_{4,5}-Kante von Terbium (rechts). Die Spektren wurden mit zirkularpolarisierten Röntgenstrahlen parallel und antiparallel zum Magnetfeld aufgenommen. Rot: XMCD-Signal, schwarz: XAS-Signal. Beide Spektren wurden bei einem Winkel von $\theta = 0^\circ$ aufgenommen.

Dies entspricht nicht der zu erwartenden Oxidationsstufe aus der Einkristall-Strukturanalyse und zuvor durchgeführten XMCD-Messungen an einer Pulverprobe, die mittels Drop-Casting-Verfahren aufgebracht wurde. Die Ursache ist sehr wahrscheinlich eine Reduktion der Mangan(III)-Ionen zu Mangan(II) durch die Röntgenstrahlung. Im Gegensatz zur Messung am Pulver kann bei den Messungen am Einkristall keine Neutralisation der Ladung stattfinden, da der Einkristall nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Darüber hinaus werden die

XMCD-Messungen im Hochvakuum durchgeführt wodurch die zusätzliche Ladung nicht an die Umgebung abgegeben werden kann.

Die Auswertung der Summenregeln ergibt ein magnetisches Spin-Moment von $\mu_{spin} = 1,2 \mu_B$ pro Mangan(II)-Ion mit einem vernachlässigbar kleinen Bahnmoment. Dieser Wert liegt über dem von *A. Athanopoulou* aus den SQUID-Messungen erhaltenen Wert von circa $0,25 \mu_B$ pro Mangan(II)-Ion.^[161] Grund dafür könnte eine schwächere Austauschwechselwirkung der Mangan(II)-Ionen im Vergleich zu den Mangan(III)-Ionen sein. Außerdem wäre es möglich, dass durch die starke Reduktion des Moleküls die Liganden nicht mehr vollständig an die Metallzentren koordinieren.

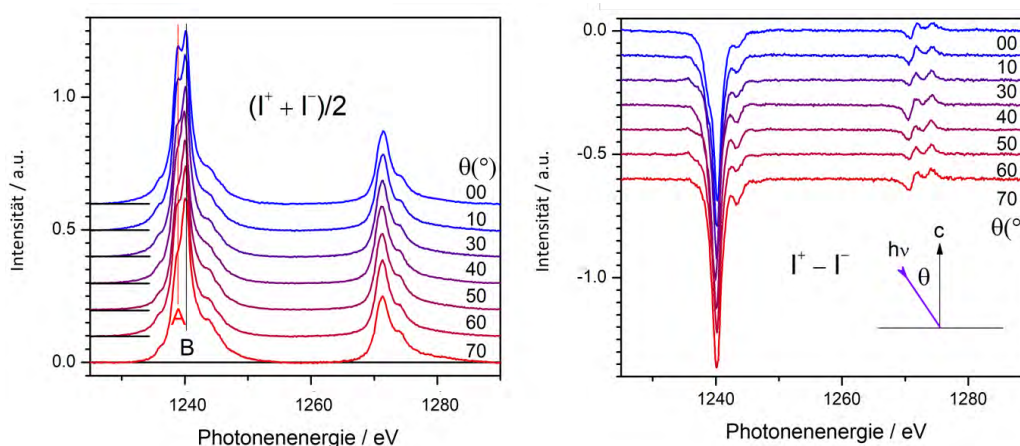


Abbildung 3.59: Röntgenabsorptionsspektren I^+I^- (links) und XMCD-Spektren I^+I^- (rechts) an der $M_{4,5}$ -Kante von Terbium(III) in **TbMn4** (I^+I^-) unter den angegebenen Einfallswinkeln θ .

Das Absorptionsspektrum von Terbium(III) zeigt ein großes Signal an der M_5 -Kante und ein viel kleineres Signal mit entgegengesetztem Vorzeichen an der M_4 -Kante. Die winkelabhängigen Messungen zeigen, dass die spektrale Form des XAS-Spektrums an der M_4 -Kante nur wenig mit dem Winkel der einfallenden Röntgenstrahlung variiert (Abbildung 3.59). Im Gegensatz dazu zeigt das XAS-Spektrum an der M_5 -Kante zwei intensive Signale A (1238,9 eV) und B (1240,1 eV) an der M_5 -Kante. Das Verhältnis der beiden Signale zeigt eine systematische Zunahme mit abnehmendem Einfallswinkel. Der 3d-4f-Übergang, der an der M_5 -Kante gemessen wird, ist stark abhängig von der chemischen Umgebung des Lanthanoid-Ions. A und B beschreiben die Anregung mit $\Delta M_J = 0$ und $\Delta M_J = 1$ und sind daher stark abhängig von der Aufspaltung der M_J -Zustände durch Spin-Bahnkopplung und das Kristallfeld. Ein Übergang mit $\Delta M_J = 0$ kann nur dann stattfinden, wenn der lineare Anteil der Röntgenstrahlung parallel zum magnetischen Moment der Probe orientiert ist. Ein Übergang mit $\Delta M_J = 1$ kann dann stattfinden, wenn der zirkuläre Anteil der

Röntgenstrahlung parallel zum magnetischen Moment der Probe ausgerichtet ist.^[164] Daher deutet eine Änderung des Verhältnisses der beiden Signale auf eine asymmetrische Besetzung der 4f-Zustände hin und gibt einen Hinweis auf eine kristallographische Orientierung der Probe. Das über den Bereich von $\theta = 0^\circ - 80^\circ$ gemessene Orbitalmoment ist unabhängig vom Einfallswinkel und liegt sehr nah an dem theoretischen Wert eines Terbium(III)-Ions von $\mu_{Bahn} = 3 \mu_B$ (Abbildung 3.60).

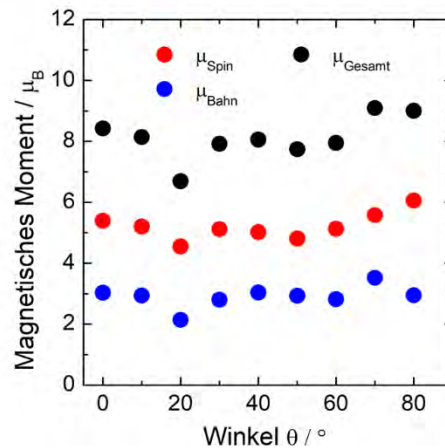


Abbildung 3.60: Magnetische Momente von Terbium(III) in Abhängigkeit von θ .

Zur Bestimmung des magnetischen Spin-Moments μ_{spin} muss der Beitrag von T_z berücksichtigt werden. Der theoretische Wert für Terbium(III) beträgt $T_z = -0,333 \mu_B$ für den Grundzustand.^[49] Daher führt T_z zu einer Reduzierung des effektiven Spinmoments um $2 \mu_B$ (siehe Formel 5.1). Durch die Korrektur des Spinmoments erhält man über den gesamten Messbereich einen Wert von $\mu_{spin} = 5-6 \mu_B$. Dies entspricht dem theoretischen Wert für ein Terbium(III)-Ion von $6 \mu_B$.

3.3.3 XMCD-Messungen an Mn₄Dy

Im Falle von **DyMn₄** zeigt das Spektrum der Mangan-Ionen eine Kombination von 90% Mangan(II) und 10% Mangan(III). Dementsprechend ist aufgrund des geringeren Beitrags der Mn(II)-Ionen das Mangan-XMCD-Signal von **DyMn₄** etwas kleiner als bei **TbMn₄**. Die Summenregeln ergeben ein magnetisches Moment von $\mu_{spin} = 1,1 \mu_B$ pro Mangan-Ion. Auch hier ist das Orbitalmoment vernachlässigbar klein.

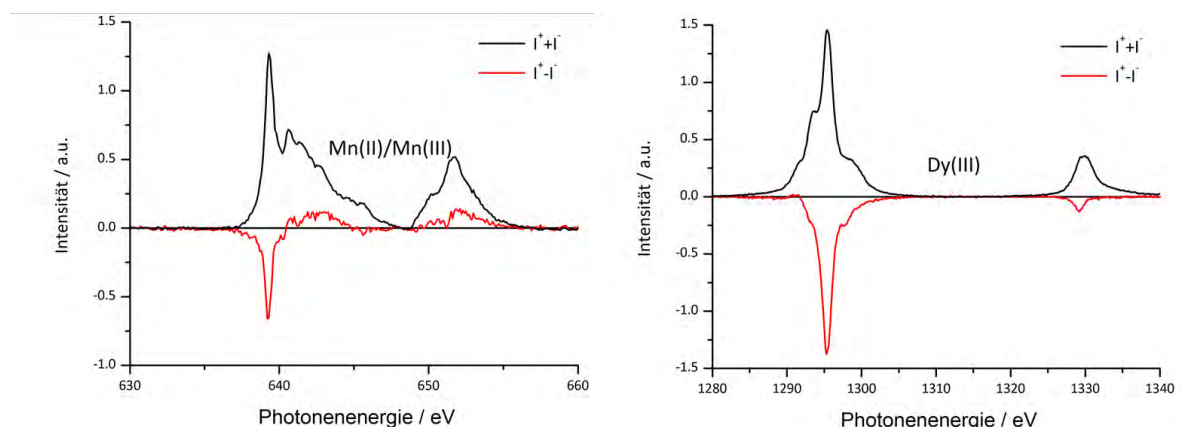


Abbildung 3.61: Röntgenfluoreszenzintensität als Funktion der Photonenergie an der L_{2,3}-Kante von Mangan (links) und der M_{4,5}-Kante von Dysprosium (rechts). Die Spektren wurden mit zirkularpolarisierten Röntgenstrahlen parallel und antiparallel zum Magnetfeld aufgenommen. Rot: XMCD-Spektrum, schwarz: XAS-Signal. Beide Spektren wurden bei einem Winkel von $\theta = 0^\circ$ aufgenommen.

Das Absorptionsspektrum von Dysprosium(III) zeigt ein ausgeprägtes negatives XMCD-Signal an der M₅-Kante und ein kleineres negatives Signal M₄-Kante. Die Summenregeln ergeben ein effektives magnetisches Spin-Moment von $\mu_{spin,eff} = 2,5 \mu_B$ und ein magnetisches Orbitalmoment von $\mu_{Bahn} = 2,9 \mu_B$. Die spektrale Form des XAS-Spektrums von Dysprosium(III) an der M₄-Kante variiert nur wenig mit dem Winkel der einfallenden Röntgenstrahlung. Wie bei Terbium(III) zeigt das Verhältnis der beiden Signale A (1293,5 eV) und B (1295,6 eV) an der M₅-Kante einen systematischen Anstieg mit abnehmendem Einfallswinkel. Die relative Zunahme von Signal A in den Absorptionsspektren spiegelt sich auch in den XMCD-Spektren wider, wo eine Schulter an der an der M₅-Vorkante bei 0° auftritt und bei 80° verschwindet. Auch hier deutet dieser Befund auf eine asymmetrische Besetzung der 4f-Zustände und eine kristallographische Orientierung der Moleküle innerhalb der Probe hin.

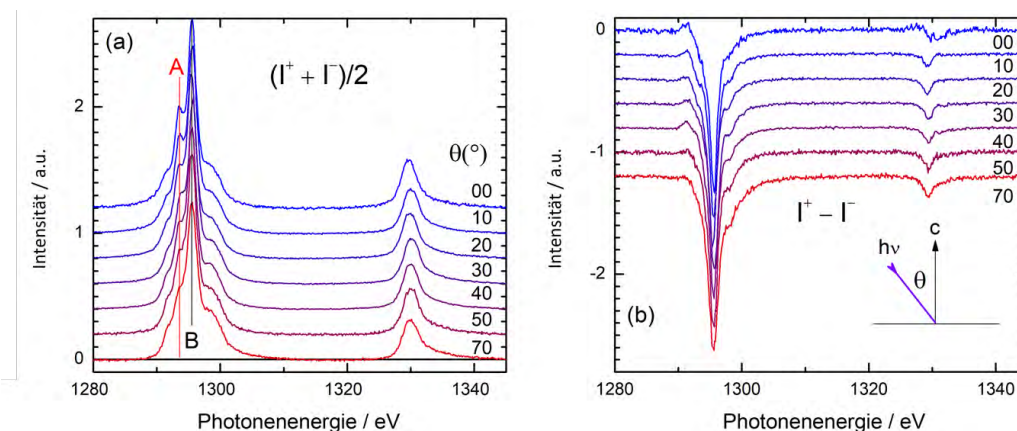


Abbildung 3.62: Röntgenabsorptionsspektren $I^+ + I^-$ (links) und XMCD-Spektren $I^+ - I^-$ (rechts) an der M_{4,5}-Kante von Dysprosium(III) in DyMn₄ ($I^+ + I^-$), gemessen unter den angegebenen Winkel $n \theta$.

Abbildung 3.63 zeigt die Winkelabhängigkeit der Spin- und Bahn-Momente, die aus den magneto-optischen Summenregeln erhalten werden. Hierbei ist ein Anstieg des Bahnmoments von $3 \mu_B$ bei 0° auf $5 \mu_B$ bei 80° zu beobachten. Das Spin-Moment ist abhängig von T_z . Der Maximalwert von T_z kann aus der Differenz zwischen dem effektiven Spinmoment bei 80° (Orientierung der leichten Achse) und dem erwarteten Spinmoment von $5 \mu_B$ erhalten werden. Aus der Differenz von $1,2 \mu_B$ lässt sich $T_z = -0,2 \mu_B$ ermitteln. Dieser Wert ist im Einklang mit dem theoretischen Wert von $-0,128 \mu_B$. Das magnetische Gesamtmoment von Dysprosium(III) steigt von 0° bis 80° an. Der aus den Summenregeln ermittelte Maximalwert bei 80° entspricht in etwa dem Erwartungswert von $9 \mu_B$ für ein Dysprosium(III)-Ion.

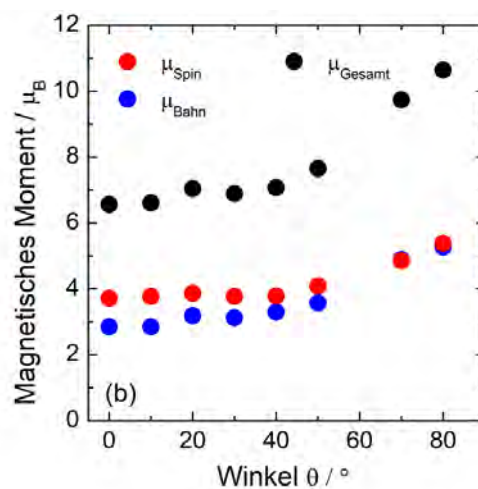


Abbildung 3.63: Magnetische Momente von Dysprosium(III) in Mn_4Dy abhängig von θ .

De Groot konnte zeigen, dass bei Röntgen-Fluoreszenzspektren die Summenregeln nicht anwendbar sind.^[162] Die erwarteten Fluoreszenzspektren können jedoch über theoretische Rechnungen simuliert werden. So konnten in diesem Fall die Daten für das Dysprosium(III) durch Rechnungen von *Hebatalla Elnaggar* aus der Arbeitsgruppe von *Frank de Groot* mit Hilfe der Software *Quanty* simuliert werden (Abbildung 3.64).

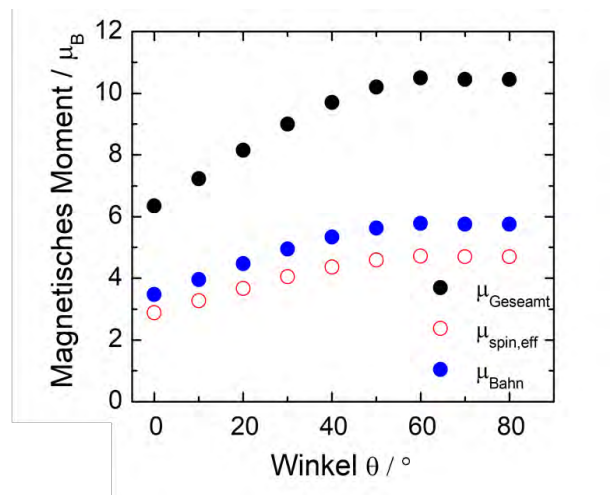


Abbildung 3.64: Simulation der magnetischen Momente von Dysprosium(III) in Mn₄Dy als Funktion von θ in einer Röntgenfluoreszenzmessung.

Diese Werte können anschließend dazu verwendet werden, die aus den Summenregeln erhaltenen magnetischen Momente zu korrigieren. Diese Korrektur berücksichtigt auch den Erwartungswert des Dipoloperators T_z . Die korrigierten experimentellen Daten sind in Abbildung 3.65 zu sehen. Auch nach der Korrektur zeigt das magnetische Moment eine signifikante Variation mit dem Winkel θ . Diese Winkelabhängigkeit kann auf die magnetische Anisotropie zurückgeführt werden, die in den simulierten Spektren nicht berücksichtigt wurde. Dabei kann ein Minimum bei $\theta = 40^\circ$ beobachtet werden, bei dem das magnetische Moment um 30 % gegenüber den Werten bei 0° und 80° reduziert ist. Das lässt auf zwei leichte Achsen bei 0° und 90° schließen.

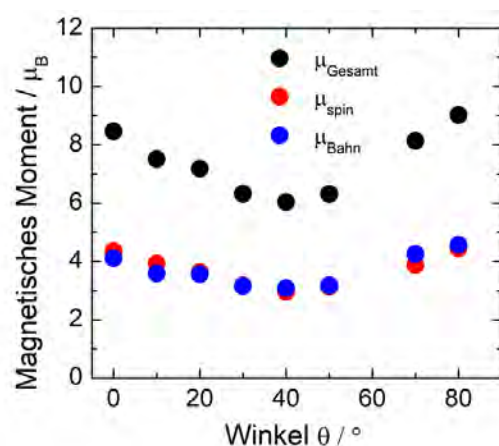


Abbildung 3.65: Korrigierte magnetische Momente von Dysprosium(III) in Mn₄Dy

Mit Hilfe der Software *Magellan* wurde die zu erwartende Anisotropieachse bestimmt (Abbildung 3.56, S98).^[165] Mit dieser Software kann, basierend auf einem rein elektrostatischen Modell, unter Berücksichtigung der Elektronendichte der f-Orbitale und des Ligandenfeldes die Orientierung des Kramers-Doublets $M_J = 15/2$ vorhergesagt werden. **Mn₄Dy** zeigt einen zenithalen Winkel $\bar{\alpha}$ von 56°, daher liegt die erwartete leichte Achse parallel zur Metallakronen-Ebene. Bei einem Winkel < 49° würde man die magnetische Achse des $M_J = 15/2$ senkrecht auf der Metallakronen-Ebene erwarten.^[14] Durch eine Extrapolation der experimentellen Daten erhält man einen Wert von 10 μ_B bei 90°. Dies entspricht dem theoretischen Wert für ein Dysprosium(III)-Ion und bestätigt damit die vorhergesagte Anisotropieachse. Die Beobachtung einer zweiten leichten Achse könnte durch die Reduktion der Mangan(III)-Ionen erklärt werden. Die leichte Achse ist stark abhängig von der Ladungsdichte der koordinierenden Liganden. Folglich würde eine Reduktion der Mangan(III)-Ionen eine Ladungsverschiebung bewirken und könnte eine leichte Achse bei 0° erklären. Es muss jedoch betont werden, dass aufgrund der Reduktion der Mangan(III)-Ionen nicht vollständig geklärt werden kann, ob die vollständige strukturelle Integrität der Verbindung bewahrt wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Verwendung der Röntgenfluoreszenz anstelle der Gesamtelektronenausbeute in der Röntgenabsorptionsspektroskopie ein wertvolles Instrument zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie von Einkristallen darstellt. Die XMCD-Spektren an der L_{2,3}-Kante zeigen sowohl für **Mn₄Tb** als auch für **Mn₄Dy** eine Reduktion der Mangan(III)-Ionen zu Mangan(II). Dies ist besonders spannend, da bisher nach meinem besten Wissen keine Metallakronen mit Mn(II) als Ringmetall-Ion synthetisiert wurden. Es könnte demnach möglich sein, die Mangan(III)-Ionen elektrochemisch zu reduzieren und so die magnetischen Eigenschaften der Moleküle zu beeinflussen. Für Terbium(III) und Dysprosium(III) wurden XMCD-Spektren an der M_{4,5}-Kante aufgenommen. Die korrigierten Daten von Dysprosium(III) zeigen eine deutliche Winkelabhängigkeit der magnetischen Momente und lassen direkt auf eine magnetische Anisotropie schließen. Da es während der Messung zu einer Reduktion der Mangan(III)-Ionen kam, sind weitere Messungen an Metallakronen notwendig, deren Ringmetall-Ionen keine leichte Reduzierbarkeit zeigen. Beispielsweise könnten die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen **TbShi** und **CuCNP** untersucht werden, da beide eine sehr ausgeprägte Anisotropie aufweisen. Dies würde das Potential dieser Methode eindeutig bestätigen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger Einzelmolekülmagnete basierend auf Metallakronen. Bei der Entwicklung solcher Verbindungen spielt die Symmetrie und die Ladungsdichte der Liganden eine entscheidende Rolle. Als Ligandensysteme wurden in dieser Arbeit Metallakronen verwendet. Das sind makrozyklische Verbindungen, die in der Lage sind, ein Gast-Ion zu koordinieren und aufgrund ihrer strukturellen Vielseitigkeit eine Vielzahl von Koordinationsgeometrien ermöglichen. Ein großes Problem bei der Entwicklung von SMMs ist, dass neben der thermischen Relaxation auch alternative Relaxations-Prozesse wie beispielsweise ein Quantentunneln der Magnetisierung stattfinden können. Zwei der wichtigsten Symmetrien der Koordinationsumgebung an den magnetischen Lanthanoidionen, die solche alternativen Relaxationsprozesse unterdrücken können, sind die D_{4d} - und die D_{5h} -Symmetrie. Im Rahmen dieser Arbeit konnten beide Symmetrien für Seltenerdmetallionen unter der Verwendung von Metallakronen als Komplexligand realisiert werden. Bei einer Sandwich-Verbindung mit D_{4d} -Symmetrie wird ein zentrales Lanthanoid(III)-Ion von jeweils vier Sauerstoff-Donoratomen einer [12-MC-4]-Metallakrone koordiniert, die sich unterhalb und oberhalb des Lanthanoid(III)-Ions befinden. Im Falle für die D_{5h} -Symmetrie koordiniert eine [15-MC-5]-Metallakrone mit fünf Sauerstoff-Donoratomen äquatorial an ein Lanthanoid(III)-Ion. Dabei wird das Lanthanoid-(III)-Ion zusätzlich axial von zwei monodentat gebundenen Liganden koordiniert.

Das erste Kapitel der vorliegenden Arbeit behandelt die Synthese neuer Sandwichmetallakronen vom Strukturtyp $Tb(III)[12-MC-4]_2$. Dabei wurde versucht, funktionalisierte Sandwich-Metallakronen zu synthetisieren und den Einfluss des Ligandenfeldes auf das SMM-Verhalten zu untersuchen. Als Liganden wurde hierfür Salicylhydroxamsäure, 4-Methyl-Salicylhydroxamsäure, 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure und 3-Hydroxy-2-Naphtylhydroxamsäure gewählt. Außer mit letzterem konnten mit allen Liganden Sandwichverbindungen isoliert und charakterisiert werden. Dabei wurden mit Terbium(III) als zentralem Lanthanoid-Ion und Nickel(II) und Kupfer(II) als ringbildenden 3d-Übergangsmetallen vier neue Sandwich-Metallakronen **TbShi**, **TbMeShi**, **Tb^tBuShi** und **TbCu^tBuShi** erhalten. Alle Verbindungen weisen große Unterschiede in der Koordinationsumgebung des Terbium(III)-Ions auf, was sich direkt in ihrem magnetischen Relaxationsverhalten widerspiegelt. Während **TbCu^tBuShi** aufgrund des großen zenithalen Winkels $\bar{\alpha}$ von $55,5^\circ$ nur eine geringe Energiebarriere von 212 cm^{-1} aufweist, zeigt **TbShi** aufgrund eines minimalen α -Winkels von nur $47,1^\circ$ eine effektive Energiebarriere von 385 cm^{-1} auf. Dies ist nach meinem besten Wissen die höchste in einer Sandwich-Metallakrone gemessene Energiebarriere. Der Einfluss der Ladungsdichte auf die Energiebarriere konnte nicht eindeutig

geklärt werden, da die Verbindungen mit elektronenschiebenden Gruppen wie Methyl oder *tert*-Butyl auf Grund der deutlich größeren $\bar{\alpha}$ -Winkel eine niedrige Energiebarriere im Vergleich zu **TbShi** zeigen. Durch die großen Symmetrieunterschiede ist ein Vergleich der Ladungsdichte nicht sinnvoll. Neben dem Einfluss auf die Energiebarriere konnte gezeigt werden, dass alternative Relaxationsprozesse nicht vernachlässigt werden dürfen. **TbMeShi** zeigt keine effektive Energiebarriere, da festgestellt werden konnte, dass in diesem Beispiel die Relaxation über einen Raman-Mechanismus dominiert. Da beim Raman-Prozess die Phononenschwingung des Kristallgitters eine wichtige Rolle spielen könnte eine Änderung des Kristallgitters, etwa durch erneute Kristallisation aus einem anderen Lösemittel, eine deutlich höhere effektive Energiebarriere bewirken.

Neben Sandwichverbindungen konnten zwei Ni₁₀-Cluster **NiShi** und **NiNaph** erhalten werden. Beide Strukturen zeigen einen sehr ähnlichen strukturellen Aufbau. Eine starke π - π -Wechselwirkung der Liganden könnte zu der Bildung der beiden homometallischen Komplexe geführt haben. Beide Verbindungen sind eine Ergänzung der wenigen literaturbekannten Beispiele Nickel-basierter [12-MC-4]-Metallakronen.

Um die in diesem Kapitel synthetisierten Verbindungen noch weiter zu optimieren, müssen Wege gefunden werden sowohl die Geometrie als auch die Ladungsdichte der Liganden weiter zu optimieren. Das kann zum einen durch eine Variation der ringbildenden Metall-Ionen und zum anderen über eine Änderung der Liganden bzw. der Verwendung von Koliganden realisiert werden. In dieser Arbeit wurden Kupfer(II)- und Nickel(II)-Ionen zur Ausbildung der [12-MC-4]-Einheit verwendet. Diese eignen sich besonders gut, da sie in den hier vorgestellten Beispielen quadratisch-planar bzw. quadratisch-pyramidal koordiniert vorliegen. Eine oktaedrische Koordinationsgeometrie der ringbildenden Metall-Ionen würde einen verbrückenden Liganden zwischen den Metallakronen-Einheiten notwendig machen. Daher könnte die Verwendung weiterer Metall-Ionen wie Cobalt(II) oder Zink(II) vielleicht zu analogen Sandwichverbindungen führen.

Eine andere Möglichkeit wäre eine weitere Funktionalisierung der Liganden. Hierbei könnte vor allem auf mehrfach funktionalisierte Liganden mit elektronenschiebenden Gruppen wie der Methoxy-Gruppe zurückgegriffen werden, um die Elektronendichte auf dem Lanthanoid-Ion und damit die Energiebarriere zu erhöhen. Außerdem könnte versucht werden, das zentrale Ligandenfeld durch zusätzliche Koliganden an den Ringmetall-Ionen zu beeinflussen. *Alexander Kredel* konnte zeigen, dass durch die zusätzliche Koordination eines negativ geladenen Koliganden die Ladung der Metallakronen-Einheit erhöht werden kann, was einen starken Einfluss auf die

Koordinationsgeometrie hat. Der Vorteil dieser Methode ist, dass zuerst die Sandwich-Metallakrone ohne Koliganden isoliert und anschließend mit dem Koliganden umgesetzt werden könnte. Hierbei sollte eine Variation der Koliganden einen großen Einfluss auf das SMM-Verhalten haben.

Das zweite Kapitel befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von neuen [15-MC-5]-Metallakronen mit Kupfer(II) als Ringmetall-Ion und Dysprosium(III) als zentralem Gast-Ion. Im Unterschied zum vorherigen Kapitel lag der Fokus jedoch nicht auf der Optimierung der Metallakronen-Einheit, sondern auf der Variation der Koliganden zur Untersuchung von deren Einfluss auf das SMM-Verhalten. Zu Beginn wurde die neunfach koordinierte Verbindung **CuDy** mittels XMCD-Spektroskopie charakterisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Verbindung aufgrund feldabhängiger Prozesse in den SQUID-Messungen eine deutlich niedrigere Energiebarriere als in den XMCD-Messungen zeigt. Anschließend wurden zwei Triflat-koordinierte Komplexe **CuDy^{df}** und **CuOTf** mit acht Koliganden am zentralen Dysprosium(III) synthetisiert, wobei **CuOTf** als Vorläuferverbindung für viele weitere in diesem Kapitel synthetisierten Komplexe diente. Beide Verbindungen zeigen trotz der höheren Symmetrie im Vergleich zu **CuDy**, die Ein-Quantentunneln reduzieren sollte, aufgrund der elektronenarmen Triflatliganden die nur ein schwach axiales Ligandenfeld ermöglichen kein SMM-Verhalten.

Daher wurde versucht, die Triflat-Liganden durch geeignetere Liganden zu substituieren. Dabei konnten unter anderem zwei Dimere **Cu₂O** und **Cu₂PicHA** erhalten werden. Bei beiden Molekülen werden zwei [15-MC-5]-Metallakronen über einen Brückenliganden verbrückt. Bei **Cu₂O** handelt es sich bei der Brücke um zwei μ_2 -oxo-Liganden und bei **Cu₂PicHA** um ein deutlich größeres Cu(PicHA)₂Pyridin-Fragment. Magnetische Suszeptibilitätsmessungen an **Cu₂PicHA** zeigen, dass die Verbrückung eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Metallzentren ermöglicht. Eine solche Kopplung erhöht den Spingrundzustand der Verbindung aus und könnte das SMM-Verhalten verbessern. Die AC-Messungen konnten zeigen, dass **Cu₂PicHA** eine effektive Energiebarriere von 14,5 cm⁻¹ aufweist. Leider war es aus zeitlichen Gründen nicht möglich **Cu₂O** magnetisch zu charakterisieren. Ein Vergleich der beiden Verbindungen hätte ermöglicht, den Einfluss des Brückenliganden genauer zu untersuchen. Neben den beiden Dimeren konnte auch ein Koordinationspolymer **Cu₂F** erhalten werden. Das Besondere an dieser Verbindung ist die kurze Fluorid-Brücke, die eine besonders gute magnetische Wechselwirkung ermöglichen sollte. Leider war auch hier aus zeitlichen Gründen keine magnetische Charakterisierung möglich. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass die Energiebarriere von **Cu₂F** noch höher ausfällt als die von **Cu₂PicHA**. Zum einen aufgrund der stärkeren Wechselwirkung zwischen den Dysprosium(III)-

Ionen und zum anderen da die Dysprosium(III)-Ionen in **Cu₂F** axial von zwei negativ geladenen Liganden koordiniert werden.

Durch einen Wechsel des Lösemittels zu DMF konnten die beiden Verbindungen **CuDMF** und **NiDMF** erhalten werden. Bei **NiDMF**, der einzigen Nickel(II)-basierten Verbindung in diesem Kapitel, handelt es sich um einen Ni₁₂Dy₄-Cluster mit kurzen Austauschpfaden zwischen den Dysprosium(III)-Ionen. Zusätzlich weisen die Dysprosium(III)-Ionen eine lokale D_{5h}-Symmetrie auf, die sich positiv auf das SMM-Verhalten auswirken sollte. Mit **CuDMF** konnte zum ersten Mal in dieser Arbeit eine [15-MC-5]-Metallakrone mit lokaler D_{5h}-Symmetrie synthetisiert werden. Hierbei koordinieren zwei DMF-Liganden axial ein zentrales Dysprosium(III)-Ion. Aufgrund der niedrigen Ladungsdichte der DMF-Liganden zeigt diese Verbindung eine für diese Symmetrie vergleichsweise niedrige Energiebarriere von 74 cm⁻¹. Diese liegt jedoch höher als bei allen zuvor in dieser Arbeit vorgestellten [15-MC-5]-Metallakronen. Am Ende des Kapitels wurde **CuCNP** vorgestellt. Anstelle der neutralen DMF-Liganden, wird das zentrale Dysprosium(III)-Ion axial von zwei 4-Cyanophenolat-Liganden koordiniert. Die stark negativen Liganden ermöglichen eine Energiebarriere von 564 cm⁻¹, die höchste in dieser Arbeit vorgestellte Energiebarriere. *Ab initio*-Berechnungen konnten die Energiebarriere bestätigen.

Entscheidend für die Verbesserung solcher Verbindungen ist eine Erhöhung der axialen Ladungsdichte und eine Erniedrigung der äquatorialen Ladungsdichte. Daher könnte eine Funktionalisierung des PicHA-Liganden mit elektronenziehenden Gruppen wie beispielsweise einer Cyano-Gruppe eine deutlich höhere Energiebarriere ermöglichen. Außerdem kann der axiale Ligand noch weiter optimiert werden. Wie man beim Vergleich von **CuDMF** und **CuCNP** feststellen kann, ermöglicht der Wechsel des axialen Liganden eine starke Erhöhung der Energiebarriere. Daher könnte die Verwendung von elektronenschiebenden Gruppen an der Phenolat-Einheit, wie beispielsweise einer Methoxy-Funktionalität die Energiebarriere noch weiter erhöhen. Die Synthese dieser Verbindungen war jedoch trotz großer Bemühungen nicht möglich.

Wichtig für die Verwendung von SMMs als Speichermaterial ist die Möglichkeit solche Verbindungen auf eine Oberfläche aufzutragen und zu untersuchen ob die magnetischen Eigenschaften bewahrt werden. Aufgrund ihrer flachen Struktur könnten sich vor allem die im ersten Kapitel vorgestellten Sandwichmetallkronen für eine Oberflächenauftragung eignen. Aber auch mit den [15-MC-5]-Metallakronen ist eine Auftragung auf eine Oberfläche denkbar. Die Funktionalisierbarkeit der axialen Liganden könnte dazu verwendet werden die Verbindungen zum Beispiel mit Click-Chemie an der Cyano-Gruppe von **CuCNP** auf eine Oberfläche zu binden. Aber auch weitere Funktionalisierungen sind denkbar. So könnte sich zum Beispiel 4-Vinylphenol

dazu eignen Metallakronen an eine Silizium-Oberfläche zu binden und anschließend zu charakterisieren.

Da eine Oberflächenauftragung von Lanthanoid-basierten Metallakronen bisher nicht möglich war, wurden winkelabhängige XMCD-Messungen unter Bestimmung der Fluoreszenzausbeute an **Mn₄Dy** und **Mn₄Tb** durchgeführt. Diese ermöglichen es, den Einfluss des Kristallfeldes auf die magnetische Anisotropie noch besser zu verstehen. Während einige Beispiele von winkelabhängigen Messungen unter Bestimmung der Elektronenausbeute bekannt sind, sind solche Messungen an Metallakronen nicht möglich. Metallakronen weisen nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit auf, weswegen zur Bestimmung der Elektronenausbeute eine Monolage notwendig wäre, die bisher nicht realisiert werden konnte. Die XMCD-Messungen zeigen, dass es bei der Messung unter Röntgenstrahlung zu einer Reduktion von Mangan(III) zu Mangan(II) kommt, weswegen die strukturelle Integrität der Verbindungen nicht gewährleistet werden konnte. Trotzdem zeigen die Messungen an der M_{4,5}-Kante von Dysprosium(III) eine starke Winkelabhängigkeit und bestätigen damit die erwartete Anisotropie der Verbindung.

Es konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Metallakronen als Komplexligand ein ideales Werkzeug für die Entwicklung neuer SMMs darstellt. Sie helfen dabei, die magnetische Relaxation besser zu verstehen und leisten dadurch einen Beitrag zu der Entwicklung neuer Speichermedien.

5. Experimentalteil

5.1 Apparativer Teil

5.1.1 Chemikalien und Lösemittel

Die verwendeten Chemikalien und Lösemittel wurden von den Firmen *Abcr*, *Acros*, *Alfa Aesar*, *Deutero*, *Fluka*, *Fischer Scientific*, *Merck*, *Roth* und *TCl* bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

5.1.2 Röntgenstrukturanalyse

Die Strukturanalysen durch Röntgenbeugung am Einkristall wurde an einem *STOE IPDS 2T* von Herrn Dr. Dieter Schollmeyer und an einem *STOE STADIVARI* von Herrn Dr. Luca Carrella am Department Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz durchgeführt. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte durch Herrn Luca Carrella mit Hilfe von *ShelXT*.^[166] Zur Verfeinerung der Daten wurde *ShelXL* verwendet.^[167] Als Oberfläche kam *OLEX2 1.3* zum Einsatz.^[168] Die genauen Messparameter für jede Messung sind ab Seite 166 beschrieben. Für die Darstellung der Kristallstrukturen wurden die Programme *Mercury 4.0*^[169] und *Diamond 3*^[170] verwendet.

5.1.3 Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden an einem *Quantum Design MPMS XL Squid Magnetometer* durchgeführt. Zur Vermeidung von Ausrichtungseffekten wurden die Proben in einer Gelatine kapsel mit Eicosan fixiert. Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 2-300 K unter einem angelegten Magnetfeld von 0,1 T. Die Messung der *in-phase*- und *out-of-phase*-Suszeptibilität erfolgte in einem oszillierenden Magnetfeld von 3 Oe in einem Frequenzbereich von 1-1399,25 Hz. Die Auswertung der temperaturabhängigen Relaxationszeiten erfolgte mit Hilfe des Programms *CC-FIT 2.6*.^[45]

5.1.4 Infrarotspektroskopie

Die Messung der Infrarotspektren wurden an einem Nicolet 5700 FT-IR Spektrometer der Firma *ThermoFisher* und an einem *Bruker* ALPHA II durchgeführt. Zur Auswertung wurde die Software OPUS verwendet.

5.1.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde von Brigitte Müller am Department Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität auf einem *Elementar* vario EL Cube durchgeführt.

5.1.6 NMR-Spektroskopie

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem *Bruker* DRX 400 bei Raumtemperatur durchgeführt. Die jeweils verwendeten Lösemittel sind bei den Versuchsvorschriften aufgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Als interner Standard wurde das Lösemittelsignal verwendet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software MestReNOVA 11.0.

5.1.7 Zirkularer magnetischer Röntgendiffraktion

Röntgenabsorptionsspektren (XAS) und zirkularer magnetischer Röntgendiffraktionsspektren wurden an der VEKMAG Beamline-Station am BESSY II-Speicherring am Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie in Berlin (HZB) aufgenommen. Die Messungen wurden gemeinsam mit Ahmed Alhassanat (JGU Mainz) und Prof. Dr. Hans Joachim Elmers (JGU Mainz) unter der Anleitung von Dr. Florin Radu (HZB) durchgeführt. Total electron yield-Messungen (TEY) wurden bei ca. 7 K und fluorescence yield-Messungen (FY) bei ca. 14K mit einem Magnetfeld von ± 7 T gemessen. Die Polarisation der Röntgenstrahlen betrug 0.77. Die Auswertung der gemessenen Spektren erfolgte durch Prof. Dr. Hans Joachim Elmers.

Kristallfeldmultiplett-berechnungen wurden von *Hebatalla Elnaggar* mit der Software *Quanty* durchgeführt.^[171] Als Hamiltonian wurde

$$H = H_{ee} + H_{SO} + B_z \quad (5.1)$$

verwendet. H_{e-e} entspricht der Coulomb-Wechselwirkung, H_{SO} der Spin-Orbit-Wechselwirkung und B_z der Zeeman-Wechselwirkung. Die radialen Integrale aus atomaren HartreeFock-Berechnungen wurden auf 80 % skaliert, um interatomare Abschirmungs- und Mischeffekte zu berücksichtigen. Zur Berücksichtigung der Spin-Orbit-Wechselwirkung wurden die Atomaren Werte verwendet.

Der Temperatureffekt wurde durch die Verwendung einer Boltzmann-gewichteten Verteilung über den Ausgangszustand berücksichtigt.

Die Selbstabsorption der Fluoreszenzintensität I_{fl} wurde durch Integration über die Eindringtiefe z von $z = 0$ bis $z = \infty$ ermittelt:

$$I_{fl} = C \frac{1}{1 + \lambda_{fl}/\lambda_x \cos\theta} \mu$$

(5.2)

C beschreibt eine Proportionalitätskonstante. λ_{fl} die Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung und $\lambda_x \cos\theta$ die winkelabhängige Durchdringungstiefe und μ beschreibt den Absorptionskoeffizienten.

5.1.8 CASSCF-Rechnungen

Ab initio Rechnungen wurden am MOGON II Rechencluster an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit Hilfe des Programmpakets OpenMolcas 20.10 durchgeführt.^[172] Als Atomkoordinaten wurden die Atompositionen aus der Kristallstruktur verwendet. Zur Aufstellung der Ein- und Zweielektronenintegrale wurde das Modul SEWARD unter der Berücksichtigung skalarer relativistischer Effekte verwendet. Als Basissatz wurde für die Lanthanoidionen ANO-RCC-VTZ, für die Atome in der ersten Koordinationssphäre ANO-RCC-VDZP und für die restlichen Atome ANO-RCC-VDZ verwendet. Der aktive Raum wurde anschließend mit dem Programm Pegamoid bestimmt. CASSCF-Berechnungen wurden anschließend mit dem Modul RASSCF durchgeführt. Die Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Spinmultiplizitäten und die Einbeziehung der Spin-Bahnkopplung erfolgte mit Hilfe des RASSI-SO Moduls. Dafür wurden 21 von 21 Sextetts, 128 von 224 Quartetts und 130 von 490 Doublets berücksichtigt. Die magnetischen Eigenschaften wurden mit dem Modul SINGLE_ANISO bestimmt.

5.2 Synthese der Metallsalze

5.2.1 $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4$



Substanz	m / g	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Nickel(II)-carbonat, basisch	4	6,8	587,59	1	
Pivalinsäure	25	240	102,13	36	
Diethylether					20
Acetonitril					50

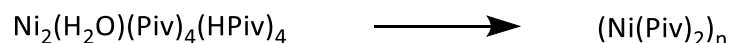
Durchführung:^[143]

4 g (6,8 mmol) basisches Nickel(II)carbonat-tetrahydrat und 25 g (240 mmol) Pivalinsäure wurden unter Rühren für 3 Stunden auf 160 °C erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch über einen ausgeheizten Büchnertrichter filtriert. Danach wurden 20 ml Diethylether zugesetzt und nach kurzem Rühren langsam 50 ml Acetonitril hinzugegeben. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Produkt in Form von grünen Nadeln. Es wurde filtriert und mit Acetonitril gewaschen. Das Filtrat wird zum Verdampfen ausgestellt und nach 1 Woche wurde eine zweite Fraktion erhalten, welche mit Acetonitril gewaschen werden.

Ausbeute: Es werden 8,98 g (9,5 mmol, 28% bezogen auf Ni(II)) in Form von grünen Kristallen erhalten.

FTIR: (ATR) = 2964 (m), 2930 (w), 2870 (w), 2581 (w), 1673 (s), 1603 (s), 1480 (s), 1459 (w), 1403 (s), 1358 (s), 1323 (s), 1207 (s), 1076 (w), 1030 (w), 937 (w), 897 (w), 875 (m), 797 (s), 771 (m), 610 (m), 601 (m), 542 (m), 419 (m), 400 (m) cm⁻¹.

5.2.2 (Ni(piv)₂)_n (NiPiv)



	m / g	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Ni ₂ (H ₂ O)(Piv) ₄ (HPiv) ₄	4	4,2	946,39	1	

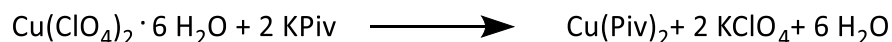
Durchführung:^[143]

4 g (4,2 mmol) Ni₂(H₂O)(Piv)₄(HPiv)₄ wurden in einem ausgeheizten Büchi Glasofen unter Stickstoffatmosphäre auf 200 °C für eine Stunde erhitzt. Der grüne Feststoff färbt sich dabei gelb. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur setzte ein Farbwechsel von Gelb nach Grün ein.

Ausbeute: Es wurden 2,2 g (4,26 mmol, 101,5% (durch unvollständige Entfernung der Pivalinsäure)) als grüner Feststoff erhalten.

FTIR: (ATR) = 2960 (m), 2930 (m), 2871 (m), 2583 (w), 2358 (w), 2163 (w), 1673 (m), 1599 (s), 1561 (s), 1481 (s), 1458 (w), 1408 (s), 1358 (s), 1320 (m), 1207 (s), 1030 (w), 936 (w), 898 (w), 875 (m), 689 (w), 681 (m), 646 (m), 611 (w), 540 (w), 500 (m), 457 (w), 409 (w) cm⁻¹.

5.9.3 Kupferpivalat (CuPiv)



	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Kupfer(II)perchlorat·6 H ₂ O	11,9	0,032	370,54	1	
Kaliumpivalat	8,97	0,0064	14,02	2	
Ethanol					200

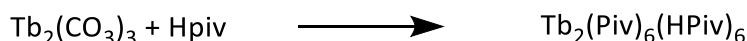
Durchführung:^[144]

11,90 g (32 mmol) Kupfer(II)perchlorat-hexahydrat und 8,97 g (64 mmol) Kaliumpivalat wurden in 200 ml Ethanol gelöst. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert und das Filtrat in einem offenen Becherglas zum Verdampfen ausgestellt. Nach ca. zwei Wochen bilden sich dunkelgrüne Kristalle, die filtriert und mit kaltem Ethanol gewaschen wurden.

Ausbeute: Es wurden 6,67 g (10,72 mmol, 67%) als dunkelgrüne Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 3425 (m), 2961 (m), 2932 (m), 2904 (m), 2868 (m), 1584 (s), 1507 (w), 1482 (s), 1458 (w), 1415 (s), 1375 (m), 1362 (m), 1222 (m), 1104 (s), 1081 (w), 895 (w), 799 (m), 790 (s), 617 (s), 499 (s), 476 (s), 441 (m), 418 (m), 402 (w) cm^{-1} .

5.9.4 Terbiumpivalat (TbPiv)



	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Tb ₂ (CO ₃) ₃ · x H ₂ O	0,980	2	490,91	1	
Pivalinsäure		89	102,13	89	20
n-Hexan					20

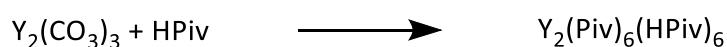
Durchführung:^[142]

980 mg (2 mol) Terbiumcarbonat wurden in 5 ml Pivalinsäure für 3 Stunden auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wurden 20 ml n-Hexan hinzugegeben. Es wird filtriert und das Reaktionsgemisch in 2 Rollrandgläsern mit 8 Löchern zur Kristallisation ausgestellt.

Ausbeute: Es werden 676 mg (440 mmol, 22%) in Form von farblosen Kristallen erhalten

FTIR: (ATR) = 2960 (m), 2929 (m), 2871 (m), 1684 (m), 1583 (m), 1526 (s), 1482 (s), 1459 (m), 1413 (s), 1377 (s), 1360 (s), 1313 (w), 1226 (s), 1203 (s), 1031 (w), 937 (w), 902 (m), 871 (w), 790 (m), 594 (m), 561 (m), 539 (m) cm^{-1} .

5.9.4 Yttriumpivalat (YPiv)



	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Y ₂ (CO ₃) ₃ · x H ₂ O	0,715	2	357,84	1	
Pivalinsäure		89	102,13	89	20
n-Hexan					20

Durchführung:^[142]

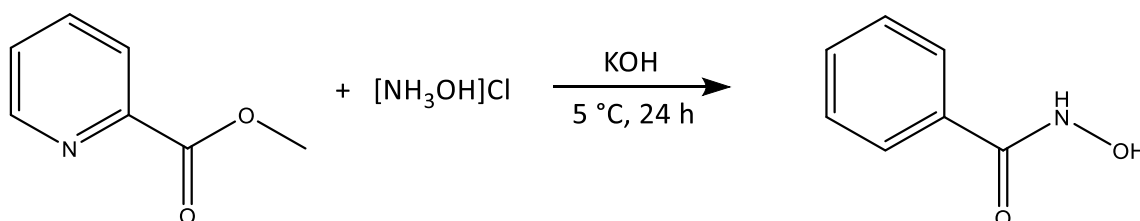
980 mg (2 mol) Yttriumcarbonat wurden in 5 ml Pivalinsäure für 3 Stunden auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 60 °C wurden 20 ml n-Hexan hinzugegeben. Es wird filtriert und das Reaktionsgemisch in 2 Rollrandgläsern mit 8 Löchern zur Kristallisation ausgestellt.

Ausbeute: Es werden 1,54 g (1,1 mol, 55%) in Form von farblosen Kristallen erhalten

FTIR: (ATR) = 2962 (m), 1530 (s), 1482 (s), 1430 (m), 1380 (s), 1231 (s), 902 (m), 790 (m), 564 (m) cm^{-1} .

5.3 Synthese der Metallsalze

5.3.1 Picolinhydroxamsäure (PicHA)



	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Kaliumhydroxid	7,4	0,132	56,11	3	
Hydroxylaminhydrochlorid	6	0,088	69,49	2	
Methylpicolinat	6,3	0,043	137,14	1	
Methanol					200
Wasser					20

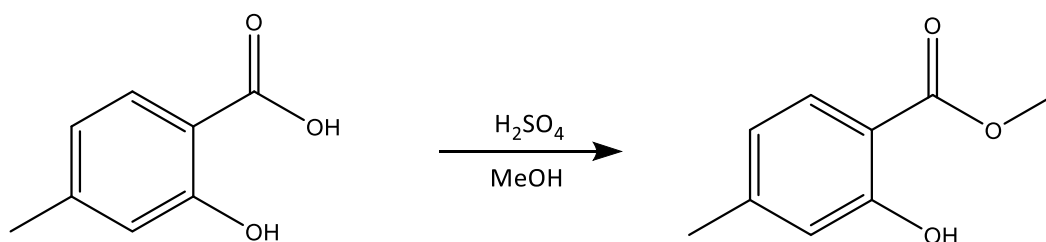
Durchführung:^[138]

7,4 g (132 mmol) Kaliumhydroxid und 6 g (88 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid wurden in 50 ml Methanol gelöst und im Eisbad auf 5°C gekühlt. Anschließend wurden tropfenweise 6,5 g (43 mmol) Methylpicolinat in 50 ml Methanol hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag filtriert. Das Filtrat wurde mit 6M Salzsäure auf einen pH-Wert von 5 eingestellt und das Methanol wurde destillativ entfernt. Der Rückstand wurde aus 20 ml H₂O kristallisiert.

Ausbeute: Es wurden 4,3 g (31 mmol, 73%) als farblose Nadeln erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆); δ (ppm): 11,43 (s, 1H, -OH), 9,10 (s, -NH-OH), 8,60 (s, 1H, Ar-H), 7,87 (s, 2H, Ar-H), 7,59 (s, 1H, Ar-H).

5.10.2 4-Methyl-Salicylsäuremethylester



	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
4-Methylsalicylsäure	5	0,033	152,15	1	
Methanol	127	3,9	32,04	120	100
H ₂ SO ₄					5

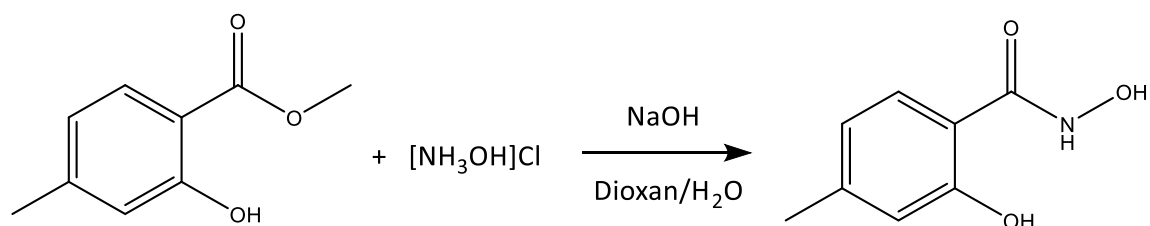
Durchführung:^[173]

5 g (33mmol) 4-Methylsalicylsäure wurden in 100 ml Methanol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise 5 ml H₂SO₄ hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL Wasser hinzugegeben und 3 mal mit 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden 3 mal mit 50 ml konz. NaHCO₃-Lösung gewaschen und das Lösemittel im Vakuum destilliert.

Ausbeute: Es werden 4,65 g (28 mmol, 85%) eines farblosen Öls erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO- d₆); δ (ppm): 10,74 (s, 1H, -OH), 7,71 (d, ³J = 7,8 Hz, 1H, Ar-H), 6,81 (s, 1H, Ar-H), 6,70 (d, ³J = 8,0 Hz, 1H, Ar-H), 3,94 (s, 3H, -CH₃).

5.3.3 4-Methylsalicylhydroxamsäure (MeShi)



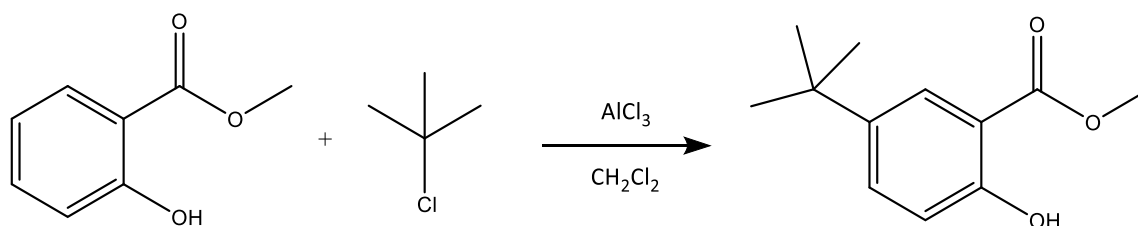
	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
4-Methylsalicylsäuremethylester	10	0,06	166,18	1	
NaOH	8,42	0,21	40	3,5	
$[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$	6,28	0,09	69,49	1,5	
Dioxan					30
H_2O					90

Durchführung:^[174]

10 g (60 mmol) 4-Methylsalicylsäuremethylester gelöst in 30 ml Dioxan wurden tropfenweise zu einer Lösung aus 8,42 g (210 mmol) NaOH und 6,28 g (90 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid in 90 ml Wasser hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde auf 0°C gekühlt und tropfenweise 5% HCl-Lösung hinzugegeben. Es bildet sich ein Feststoff, welcher filtriert wurde.

Ausbeute: Es wurden 9,31 g (56 mmol, 93%) eines hautfarbenen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆); δ (ppm): 12,29 (s, 1H, -NH-OH), 11,38 (s, -NH-OH), 9,27 (s, 1H, Ar-OH), 7,57 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, Ar-H), 6,72 (s, 1H, Ar-H), 6,68 (d, ³J = 8,1 Hz, 1H, Ar-H), 2,26 (s, 1H, Ar-CH₃).

5.3.4 5-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester

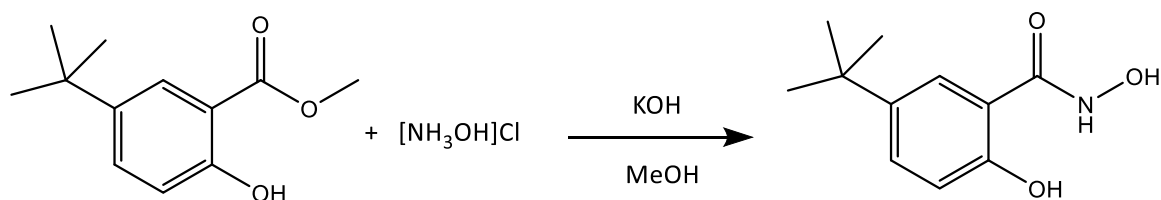
	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Salicylsäuremethylester	25	0,164	152,14	1	
<i>tert</i> -Butylchlorid	16,7	0,18	92,57	1,1	
AlCl ₃	31,4	0,235	133,34	1,4	
CH ₂ Cl ₂					150
Diethylether					150

Durchführung:^[141]

Unter Eiskühlung wurde zu einer Lösung aus 25g (164 mmol) Salicylsäuremethylester in 150 ml Dichlormethan portionsweise 31,4 g (235 mmol) Aluminiumchlorid hinzugegeben. Es kam zu einer starken Gasentwicklung. Innerhalb von 30 Minuten wurden 16,7 g (0,18 mmol) *tert*-Butylchlorid tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es wurde destilliert und der Rückstand in 150 ml Diethylether gelöst. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure kam es zu einer Separation in 2 Phasen. Die organische Phase wurde 3 mal mit 75 ml H₂O gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde destilliert. Hierbei wurde ein gelbes Öl erhalten. Durch Destillation im Vakuum wird ein farbloses Öl erhalten, welches beim Abkühlen kristallisiert.

Ausbeute: Es wurden 7,5 g (36 mmol, 22%) eines farblosen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO); δ (ppm): 10,37 (s, 1H, -OH), 7,73 (d, ⁴J = 2,6 Hz, 1H, Ar-H), 7,59 (dd, ³J = 8,7 Hz, ⁴J = 2,7 Hz, 1H, Ar-H), 6,93 (d, ³J = 8,7 Hz, 1H, Ar-H), 3,90 (s, 3H, O-CH₃), 1,25 (s, 9H, *tert*-Butyl)

5.3.5 5-*tert*-butylsalicylhydroxamsäure (^tBuShi)

	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / mL
5- <i>tert</i> -Butylsalicylsäuremethylester	5	0,024	208,26	1	
[NH ₃ OH]Cl	2,5	0,036	69,49	1,5	
KOH	4,72	0,084	56,11	3,5	
Methanol					60

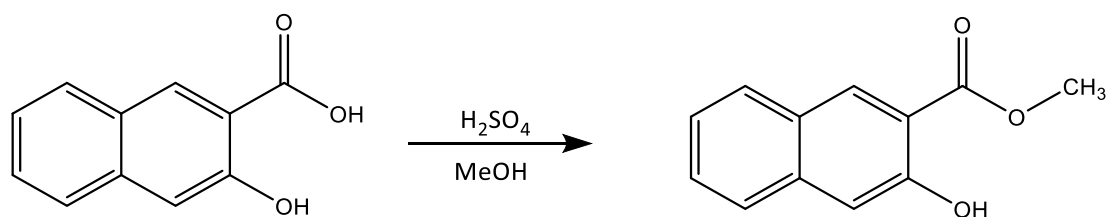
Durchführung:^[175]

Unter Kühlung wurden 2,5 g (36 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 4,72 g (84 mmol) Kaliumhydroxid in 60 mL Methanol gelöst. Anschließend wurden 5 g (24 mmol) 5-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester hinzugegeben. Es wurde über Nacht gerührt und das Lösemittel destilliert. Zum Rückstand wurden 40 ml H₂O gegeben und mit verdünnter Salzsäure wird ein pH-Wert von 6 eingestellt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und der Rückstand in Methanol gelöst. Mit verdünnter Salzsäure wurde ein pH-Wert von 5 eingestellt und die Reaktionslösung im Kühlschrank zur Kristallisation gelagert.

Ausbeute: Es wurden 2,46 g (12 mmol, 49%) eines bräunlichen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆); δ (ppm): 12,10 (s, 1H, NH-OH), 11,51 (s, 1H, -NH-OH), 9,31 (s, 1H, Ar-OH), 7,67 (d, ⁴J = 2,5 Hz, 1H, Ar-H), 7,41 (dd, ³J = 8,7 Hz, ⁴J = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 6,82 (d, ³J = 8,6 Hz, 1H, Ar-H), 1,25 (s, 9H, *tert*-Butyl).

5.3.6 3-Hydroxynaphtoe-2-säuremethylester



	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / mL
3-Hydroxy-2-Naphtoesäure	18	0,096	188,18	1	
Methanol	188,5	3,7	32,04	38,5	150
H ₂ SO ₄					10

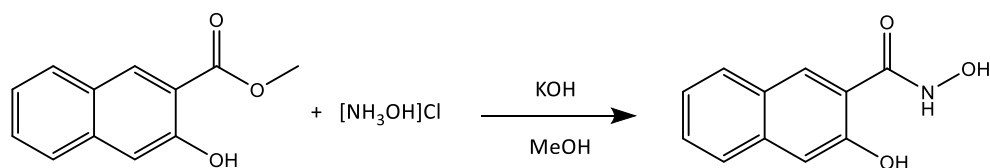
Durchführung:^[140]

18g (96 mmol) 3-Hydroxy-2-Naphtoesäure wurden in 150 ml Methanol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise 10 ml Schwefelsäure hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Am nächsten Tag wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Das kristallisierte Produkt wurde filtriert und mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: Es wurden 17,9 g (8,8 mmol, 92%) farbloser Kristalle erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d); δ (ppm): 10,46 (s, 1H, Ar-OH), 8,52 (s, 1H, Ar-H), 7,83 (d, ³J = 8,3 Hz, 1H, Ar-H), 7,71 (s, ³J = 8,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,53 (ddd, ³J = 8,2 Hz, 6,7 Hz, ⁴J = 1,3 Hz, 1H, Ar-H), 7,38-7,31 (m, 2H, Ar-H), 4,06 (s, 3H, -CH₃).

5.3.7 3-Hydroxynaphtoe-2-hydroxamsäure (NaphShi)



	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
3-Hydroxy-2-Naphtoesäuremethylester	1	0,0049	202,21	1	
$[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$	0,65	0,0093	69,49	1,9	
KOH	0,784	0,014	56,11	2,8	
MeOH					23

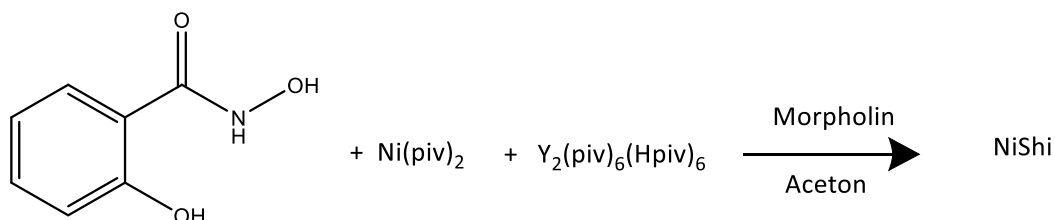
Durchführung:^[176]

650 mg (9,3 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid und 784 mg (14 mmol) KOH wurden in je 5 ml Methanol gelöst und unter Kühlung vereint. 2-Hydroxymethylnaphtoat wurde in 13 mL Methanol gelöst. Die 2 Lösungen wurden zusammengegeben und für 5 h gerührt. Im Kühlschrank kristallisierte über Nacht Das Kalium-3-Hydroxy-2-Napthoat. Es wurde filtriert und der so erhaltene Feststoff aus einem 1,25 M Essigsäure/Methanol-Gemisch kristallisiert.

Ausbeute: Es werden 328 mg (1,6 mmol, 33%) gelblichen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, d₆-DMSO); δ (ppm): 11,57 (s, 1H, -NH-OH), 11,46 (s, 1H, Ar-OH), 9,42 (s, 1H, -NH-OH), 9,3 (s, 1H, Ar-H), 7,84 (d, ³J = 8,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,73 (d, ³J = 8,2 Hz, 1H, Ar-H), 7,49 (t, ³J = 7,6 Hz, 1H, Ar-H), 7,34 (t, ³J = 7,5 Hz, 1H, Ar-H), 7,27 (s, 1H, Ar-H).

5.4 Synthese der Komplexverbindungen

5.4.8 (Hpip)₅{Ni(II)[12-MC_{Ni(II)N(shi)-4}]}(μ₂-Piv)₂(η¹-Piv)(HPip) (NiShi)

	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Y(III) ₂ (Piv) ₆ (HPiv) ₆	29	0,021	1396,58	1	
Ni(Piv) ₂	87	0,33	260,06	16	
Salicylhydroxamsäure	51	0,33	153,14	16	
Piperidin	85	1	85,15	48	
Aceton					10

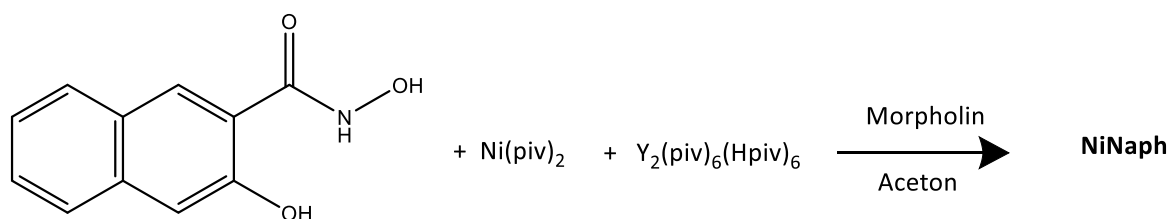
Durchführung:

Salicylhydroxamsäure (51mg, 333 mmol) wurde in 10 ml Aceton gelöst und Y(III)₂(Piv)₆(HPiv)₆ (29 mg, 21 mmol) hinzugegeben. Nach 1 Stunde wurde Ni(Piv)₂ (87 mg, 333 mmol) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und am nächsten Tag Piperidin (85 mg, 1 mol) tropfenweise hinzugegeben. Es wurde für eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert. Nach 1 Woche wurde das Produkt in Form von braunen Kristallen erhalten.

Ausbeute: Es werden 24 mg (16 mmol, 24%) von braunen Kristallen erhalten.

FTIR: (ATR) = 2943 (m), 1599 (m), 1572 (s), 1519 (m), 1469 (s), 1455 (m), 1436 (s), 1403 (m), 1360 (s), 1323 (s), 1299 (m), 1249 (s), 1169 (s), 1149 (m), 1087 (m), 1037 (m), 967 (m), 926 (s), 868 (m), 847 (m), 747 (s), 685 (s), 676 (s), 660 (m), 617 (m), 592 (m), 578 (m), 552 (m), 529 (m), 494 (w), 468 (m), 441 (s), 423 (m), 405 (s) cm⁻¹.

5.4.9 (Hpip)₄{Ni(II)[12-MC_{Ni(II)N(Naph)-4}]}(μ₂-Piv)₂(HPip)₂ (NiNaph)



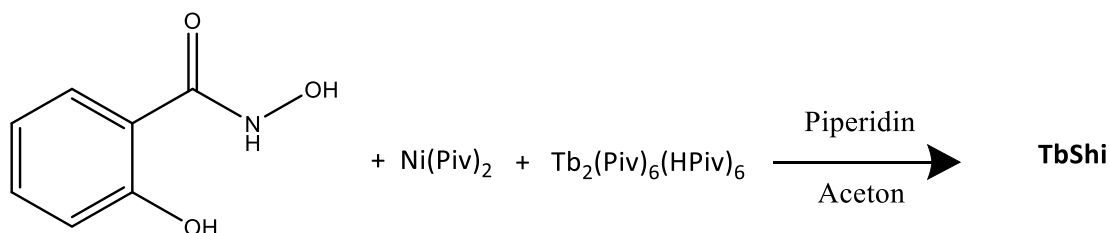
	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Tb(III) ₂ (Piv) ₆ (HpPv) ₆	32	0,021	1536,62	1	
Ni(Piv) ₂	87	0,33	260,06	16	
Salicylhydroxamsäure	69	0,33	153,14	16	
Morpholin	86	1	87,12	48	
Aceton					10

Durchführung:

3-Hydroxynaphtoe-2-Hydroxamsäure (69mg, 333 μmol) wurde in 10 ml Aceton gelöst und Tb(III)₂(Piv)₆(HPiv)₆ (29 mg, 21 μmol) hinzugegeben. Nach 1 Stunde wurde Ni(piv)₂ (87 mg, 333 μmol) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und am nächsten Tag Morpholin (86 mg, 1 mol) tropfenweise hinzugegeben. Es wurde für eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert. Nach 1 Woche wurde das Produkt in Form von braunen Kristallen erhalten.

Ausbeute: Es werden 38 g (20 mmol, 31%) von braunen Kristallen Feststoffes erhalten.

FTIR: (ATR) = 3046 (m), 2955 (m), 2859 (s), 1624 (m), 1589 (s), 1567 (m), 1530 (s), 1481 (m), 1436 (s), 1392 (s), 1358 (m), 1323 (s), 1269 (s), 1252 (m), 1212 (m), 1173 (m), 1145 (m), 1103 (s), 1081 (m), 1016 (m), 935 (s), 877 (s), 857 (s), 827 (m), 801 (m), 733 (m), 664 (m), 663 (m), 617 (m), 590 (w), 556 (m), 469 (s), 448 (m), 432 (s) cm⁻¹.

5.4.10 (Hpip)₅[Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(Shi)-4}]₂(Pip)₂](Pip)_{4.5}·6.5 Aceton (TbShi)

	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Tb(III) ₂ (Piv) ₆ (HPiv) ₆	32	0,021	1536,62	1	
Ni(piv) ₂	87	0,33	260,06	16	
Salicylhydroxamsäure	69	0,33	153,14	16	
Piperidin	85	1	85,15	48	
Aceton					10

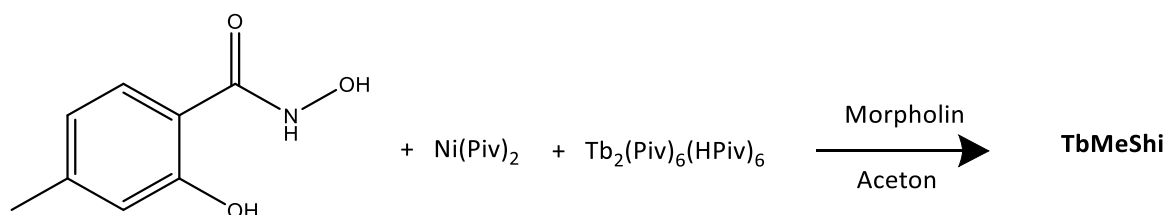
Durchführung:

Salicylhydroxamsäure (51mg, 333 mmol) wurde in 10 ml Aceton gelöst und Tb(III)₂(piv)₆(Hpiv)₆ (29 mg, 21 mmol) hinzugegeben. Nach 1 Stunde wurde Ni(piv)₂ (87 mg, 333 mmol) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und am nächsten Tag Piperidin (85 mg, 1 mol) tropfenweise hinzugegeben. Es wurde für eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert. Nach 1 Woche wurde das Produkt in Form von rotbraunbraunen Kristallen erhalten.

Ausbeute: Es werden 17 mg (6,8 mmol, 16,5 %) rotbraune Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 2938 (m), 2859 (w), 2531 (w), 2445 (w), 2348 (w), 1707 (s), 1629 (s), 1598 (m), 1576 (s), 1537 (m), 1517 (m), 1470 (m), 1436 (s), 1386 (s), 1359 (m), 1315 (s), 1254 (s), 1219 (s), 1165 (w), 1151 (m), 1093 (m), 1033 (s), 1002 (w), 946 (s), 872 (w), 859 (s), 849 (w), 810 (w), 741 (s), 694 (m), 681 (w), 669 (s), 641 (m), 597 (m), 556 (w), 542 (w), 528 (m), 496 (m), 478 (w), 439 (m) cm⁻¹.

5.4.11 (Hmorph)₅[Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(MeShi)-4}]₂(morph)₂]-3 Aceton (TbMeShi)



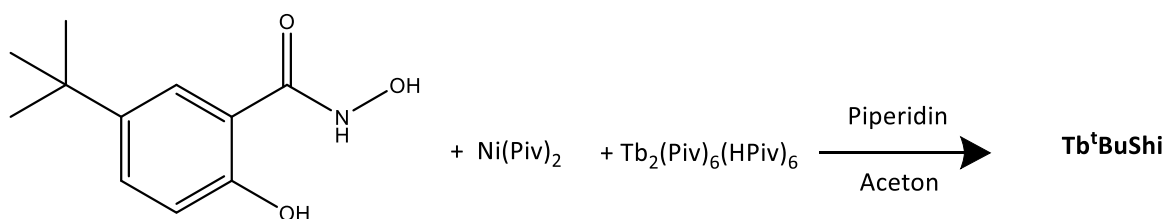
	m / g	n / mol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Tb(III) ₂ (Piv) ₆ (HPiv) ₆	32	0,021	1536,62	1	
Ni(Piv) ₂	87	0,33	260,06	16	
4-Methylsalicylhydroxamsäure	55	0,33	167,16	16	
Morpholin	87	1	87,12	48	
Aceton					10

Durchführung:

4-Methylsalicylhydroxamsäure (51mg, 0,333 mmol) wurde in 10 ml Aceton gelöst und Tb(III)₂(Piv)₆(HPiv)₆ (29 mg, 0,021 mmol) hinzugegeben. Nach 1 Stunde wurde Ni(Piv)₂ (87 mg, 0,333 mmol) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt und am nächsten Tag Morpholin (87 mg, 1 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Es wurde für eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert. Nach 1 Woche wurde das Produkt in Form von rotbraunbraunen Kristallen erhalten.

Ausbeute: Es werden 29,89 mg (11,7 mmol, 28%) rotbraune Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 2955 (w), 2914 (w), 2859 (w), 2720 (w), 2462 (w), 1610 (m), 1576 (s), 1527 (w), 1490 (w), 1446 (w), 1408 (s), 1383 (s), 1315 (s), 1258 (s), 1191 (m), 1160 (s), 1102 (s), 1034 (s), 1012 (m), 959 (s), 939 (m), 875 (s), 845 (w), 825 (w), 795 (m), 745 (s), 693 (w), 673 (w), 659 (m), 626 (m), 599 (m), 569 (w), 481 (m), 446 (s), 416 (w), 404 (m) cm⁻¹.

5.4.12 (Hpip)₅Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(tBuShi)-4}]₂ (Tb^tBuShi)

	m / g	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Tb(III) ₂ (Piv) ₆ (HPiv) ₆	32	0,021	1536,62	1	
Ni(Piv) ₂	87	0,33	260,06	16	
5- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure	69	0,33	209,25	16	
Piperidin	85	1	85,15	48	
Aceton					10

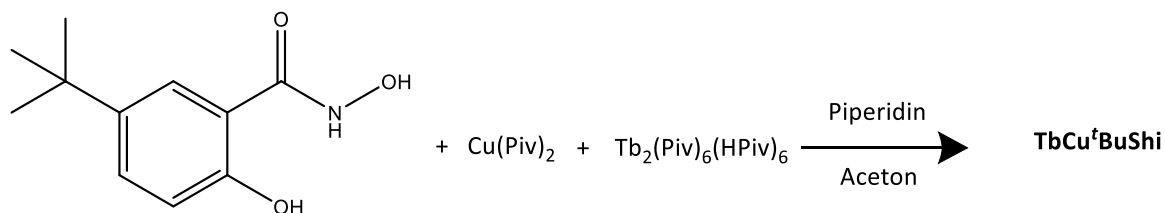
Durchführung:

5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (69 mg, 0,333 mmol) wurde in 10 ml Aceton gelöst und Tb(III)₂(Piv)₆(HPiv)₆ (29 mg, 21 mmol) hinzugegeben. Nach 1 Stunde wurde Ni(Piv)₂ (87 mg, 0,333 mmol) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und am nächsten Tag Piperidin (85 mg, 1 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Es wurde für eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert. Nach ca. 1 Woche wurde das Produkt in Form von rotbraunbraunen Kristallen erhalten.

Ausbeute: Es werden 19,41 mg (7,2 mmol, 17%) rotbraune Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 2949 (m), 2863 (w), 2728 (w), 2529 (w), 2423 (w), 1705 (m), 1607 (m), 1569 (s), 1518 (w), 1471 (s), 1456 (s), 1414 (s), 1359 (s), 1297 (s), 1253 (s), 1218 (s), 1201 (s), 1160 (m), 1121 (w), 1090 (s), 1033 (s), 979 (s), 949 (m), 870 (m), 835 (w), 815 (s), 732 (s), 703 (s), 693 (w), 667 (w), 651 (w), 627 (m), 589 (w), 558 (m), 545 (w), 530 (m), 496 (w), 473 (w), 441 (m), 423 (w) cm⁻¹.

5.4.13 (Hpip)₅Tb(III)[12-MC_{Cu(II)}N(tBuShi)-4]₂ (TbCu^tBuShi)



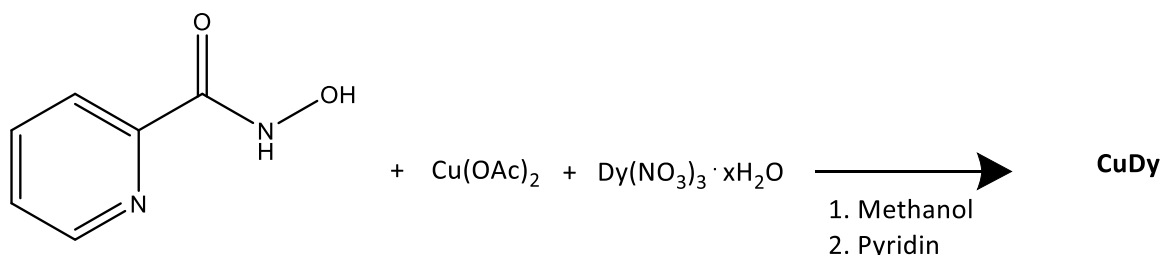
	m / g	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Tb(III) ₂ (Piv) ₆ (HPiv) ₆	32	0,021	1536,62	1	
Cu ₂ (Piv) ₄ (EtOH) ₂	103	0,165	622,18	16	
5- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure	69	0,33	209,25	16	
Morpholin	85	1	85,15	48	
Aceton					10

Durchführung:

5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (69 mg, 0,333 mmol) wurde in 10 ml Aceton gelöst und Tb(III)₂(Piv)₆(HPiv)₆ (29 mg, 21 mmol) hinzugegeben. Nach 1 Stunde wurde Cu₂(Piv)₄(EtOH)₂ (103 mg, 0,165 mmol) zum Reaktionsgemisch hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt und am nächsten Tag Piperidin (85 mg, 1 mmol) tropfenweise hinzugegeben. Es wurde für eine weitere Stunde gerührt und anschließend filtriert. Nach ca. 1 Woche wurde das Produkt in Form von rotbraunbraunen Kristallen erhalten.

Ausbeute: Es werden 30,14 mg (11 mmol, 26%) rotbraune Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 2951 (s), 2862 (w), 2737 (w), 2651 (w), 2535 (w), 2443 (w), 1707 (s), 1607 (s), 1560 (s), 1546 (s), 1534 (s), 1522 (s), 1467 (s), 1407 (s), 1370 (s), 1358 (s), 1294 (m), 1271 (s), 1248 (m), 1201 (m), 1178 (m), 1155 (w), 1121 (w), 1090 (s), 1031 (s), 972 (s), 947 (s), 896 (m), 869 (m), 834 (s), 816 (s), 758 (m), 728 (w), 708 (s), 637 (w), 617 (w), 593 (m), 561 (m), 529 (s), 505 (w), 472 (s), 440 (s) cm⁻¹.

5.4.14 Dy(NO₃)₂[15-MC_{Cu(II)}N(picHa)-5]NO₃ · 9 Pyridin · H₂O (CuDy)

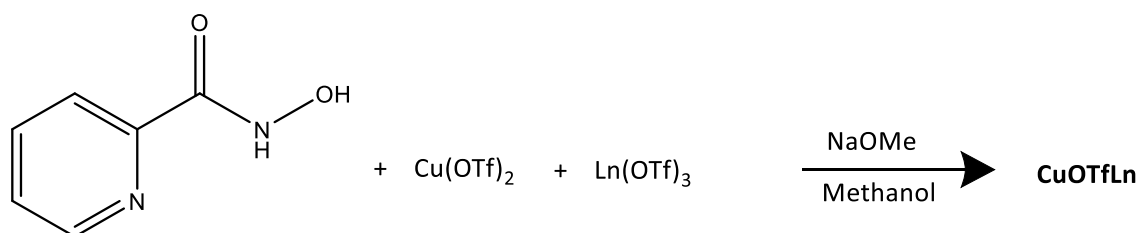
	m / g	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	0,952	0,48	199,64	5	
Dy(NO ₃) ₃ · xH ₂ O	0,332	0,095	366,53	1	
PicHA	0,66	0,48	136,36	5	
Methanol					20
Pyridin					7

Durchführung:

952 mg Cu(OAc)₂·H₂O (0,48 mmol) und 660 mg Picolinhydroxamsäure (0,48 mmol) wurden in 12 mL Methanol gelöst. Nach 15 Minuten wurden 332 mg Dy(NO₃)₃ · xH₂O (0,095 mmol) hinzugegeben. Am nächsten Tag wurde filtriert und der Feststoff mit 2 mL kalten Methanol gewaschen. Der Feststoff wurde in 7 mL Pyridin gelöst. Durch Etherdiffusion wurden konzentrierte grüne Nadeln erhalten werden

Ausbeute: Es werden 212 mg (0,01 mmol, 11%) grüne Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 3420 (m), 1608 (m), 1587 (s), 1556 (s), 1472 (w), 1441 (w), 1382 (s), 1287 (m), 1214 (m), 1177 (m), 1149 (m), 1067 (w), 1032 (m), 1002 (m), 951 (s), 829 (w), 792 (s), 750 (m), 718 (s), 669 (s), 649 (m), 617 (m), 559 (w), 460 (s) cm⁻¹.

5.4.15 [Dy(H₂O)[15-MC_{Cu(II)}N(picHA)-5](OTf)₂]OTf·(MeOH)₃ CuOTfLn

	m / mg	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Cu(TfOH) ₂	361,67	1	361,67	5	
Dy(TfOH) ₃	122	0,2	609,71	1	
Er(TfOH) ₃	123	0,2	614,45	1	
Y(TfOH) ₃	107	0,2	536,10	1	
Yb(TfOH) ₃	124	0,2	620,24	1	
PicHA	136	1	136,36	5	
Methanol					20
NaOMe	108	2	54,03	2	

Durchführung:

362 mg Kupfertriflat (1 mmol) und 136 mg Picolinhydroxamsäure (1 mmol) wurden in Methanol gelöst und für 15 Minuten gerührt. Danach wurde 0,2 mmol des entsprechenden Lanthanoid-Pivalats hinzugegeben und für weitere 60 Minuten gerührt. Anschließend wurde portionsweise 108 mg Natriummethanolat (2 mmol) zur Reaktionslösung hinzugegeben. Am nächsten Tag wurde filtriert die Reaktionslösung zur Kristallisation ausgestellt.

Ausbeute: CuOTfDy: Es werden 139 mg (0,082 mmol, 41%) blaue Kristalle erhalten.

CuOTfEr: Es werden 125 mg (0,074 mmol, 37%) blaue Kristalle erhalten.

CuOTfY: Es werden 91 mg (0,056 mmol, 28%) blaue Kristalle erhalten.

CuOTfYb: Es werden 113 mg (0,066 mmol, 33%) blaue Kristalle erhalten.

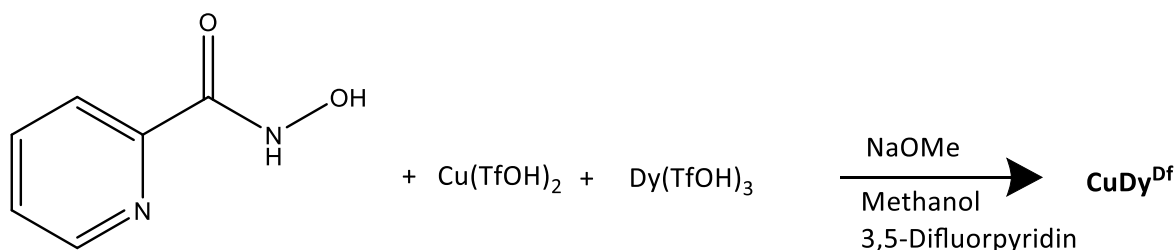
FTIR: (ATR) CuOTfDy = 1610 (m), 1591 (s), 1560 (s), 1475 (m), 1390 (s), 1297 (m), 1283 (m), 1247 (s), 1221 (s), 1193 (s), 1180 (s), 1163 (s), 1099 (w), 1080 (s), 1025 (s), 1002 (s), 957 (s), 906 (s), 793 (s), 754 (m), 720 (s), 669 (s), 652 (m), 630 (m), 569 (w), 538 (w), 512 (w), 471 (s), 452 (s), 442 (w), 418 (w), 409 (s) cm⁻¹.

FTIR: (ATR) CuOTfEr = 3429 (w), 1611 (m), 1590 (s), 1560 (s), 1391 (s), 1221 (s), 1165 (s), 1081 (s), 1024 (s), 956 (s), 793 (s), 753 (m), 720 (s), 670 (s), 632 (m), 571 (w), 513 (w), 472 (s), 415 (w), cm⁻¹

FTIR: (ATR) CuOTfY = 1612 (m), 1590 (s), 1560 (s), 1393 (s), 1283 (m), 1217 (s), 1162 (s), 1081 (s), 1026 (s), 956 (s), 793 (s), 754 (m), 720 (s), 670 (s), 632 (m), 574 (w), 514 (w), 473 (s), 417 (w) cm⁻¹

FTIR: (ATR) CuOTfYb = 1612 (m), 1591 (s), 1561 (s), 1393 (s), 1312 (m), 1283 (m), 1235 (m), 1219 (s), 1162 (s), 1080 (s), 1027 (s), 957 (s), 720 (s), 670 (s), 633 (m), 574 (w), 514 (w), 485 (m), 421 (w). cm^{-1}

5.4.16 [Dy(3,5-dfPy)[15-MC_{Cu(II)N(PicHA)-5](MeOH)_{0,69}(H₂O)_{0,31}(OTf)₂]OTf (CuDy^{df})}



	m / mg	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
CuOTfDy	50	0,03	1690,07	1	
Methanol					2
3,5-Difluorpyridin					1

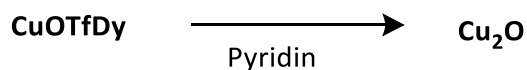
Durchführung:

50 mg (0,03 mmol) **CuOTfDy** wurden in 2 mL Methanol gelöst und für 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde 1 mL 3,5-Difluorpyridin hinzugegeben und die Reaktionslösung für weitere 15 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde für 4h offen stehen gelassen und danach Ether in das Reaktionsgemisch eindiffundieren lassen.

Ausbeute: Es werden 20,81 mg (0,012 mmol, 40%) blaue Kristalle erhalten

FTIR: (ATR) = 1659 (w), 1611 (m), 1588 (s), 1558 (s), 1512 (w), 1476 (w), 1450 (w), 1438 (s), 1388 (s), 1284 (s), 1241 (s), 1216 (s), 1168 (s), 1142 (s), 1100 (w), 1079 (s), 1027 (s), 1011 (m), 981 (w), 954 (s), 883 (w), 797 (s), 757 (m), 719 (s), 689 (s), 672 (w), 654 (s), 633 (w), 571 (s), 534 (w), 515 (m) 487 (m), 467 (l), 415 (s) cm^{-1}

5.4.17 $(\text{Dy}(\text{Py})_5([\text{15-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{picHA})-5}\text{]Py}_5))_2(\mu_2\text{-O})_2(\text{OTf})_2 (\text{Cu}_2\text{O})$



	m / mg	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
CuOTfDy	50	0,03	1690,07	1	
2- <i>tert</i> -Butylphenol	50	0,33	124,14	10	
Methanol	2				
Pyridin	1				

Durchführung:

50 mg **CuOTfDy** wurden in 2 mL Methanol gelöst und 50 mg (0,33 mmol) 2-*tert*-Butylphenol hinzugegeben. Nach 15 Minuten wurde 1 ml Pyridin hinzugegeben. Es wurde filtriert und Diethylether in das Reaktionsgemisch eindiffundiert. Nach 7 Tagen wurden grüne Kristalle erhalten.

Ausbeute: Es werden 18,6 mg (0,005 mmol, 18 %) grüne Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 1608 (m) ,1588 (s), 1557 (s), 1474 (m), 1441 (s), 1384 (s) , 1260 (s), 1222 (m), 1147 (s), 1071 (s), 1028 (m), 952 (s), 793 (s), 751 (s), 699 (m) , 669 (s), 635 (s), 558 (m), 516 (s), 462 (s), 400(s) cm⁻¹.

5.4.18 [(Dy[15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5](4-Picolin)₃F(Isonicotinat)]_n(OTf) (Cu₂F)}

	CuOTfDy	$\xrightarrow{\text{Pyridin}}$		Cu ₂ F	
	m / mg	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
CuOTfDy	60	0,036	1690,07	1	
Triphenylsilanol	100	0,36	276,41	10	
BARF	100	1,1	886,2		
4-Picolin	2				
Methanol	2				

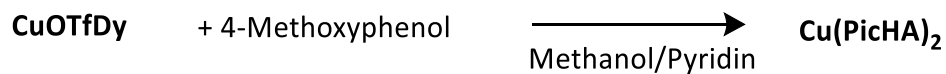
Durchführung:

50 mg **CuOTfDy** wurden in 2 mL Methanol gelöst und 100 mg (0,36 mmol) Triphenylsilanol und 100 mg BARF hinzugegeben. Nach 15 Minuten wurde 2 ml 4-Picolin hinzugegeben. Es wurde filtriert und Diethylether in das Reaktionsgemisch eindiffundiert. Nach 4 Tagen wurden grüne Kristalle erhalten.

Ausbeute: Es werden 28 mg (0,014 mmol, 39%) grüne Kristalle erhalten

FTIR: (ATR) = 1608 (m), 1589 (s), 1557 (s), 1473(w), 1415 (w), 1383 (m), 1260 (s), 1222 (m), 1144(m) 1081 (s), 1030 (s), 954 (s), 801 (m), 750 (m), 719 (s), 666 (m), 634 (s), 562 (s), 515 (w), 464 (s), 404 (s) cm⁻¹.

5.4.19 [(Dy(Py)[15-MC_{Cu(II)N(picHA)-5](Py)₅]₂(Cu(PicHA)₂)] (Cu₂PicHA)}



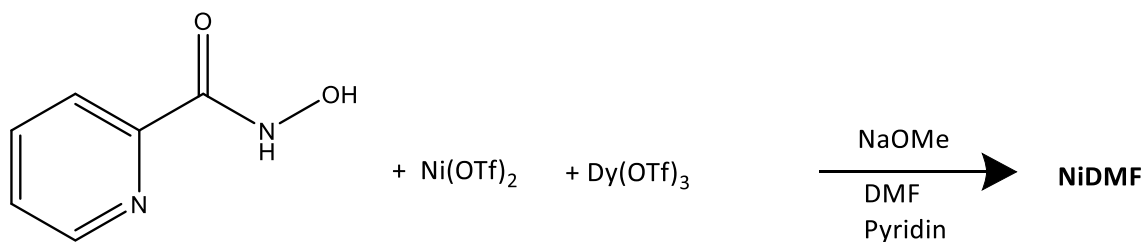
	m / mg	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
CuOTfDy	50	0,03	1690,07	1	
4-Methoxyphenol	100	0,8	124,14	27	
Methanol	2				
Pyridin	1				

Durchführung:

50 mg **CuOTfDy** wurden in 2 mL Methanol gelöst und 100 mg 4-Methoxyphenol hinzugegeben. Nach 15 Minuten wurde 1 ml Pyridin hinzugegeben. Es wurde filtriert und Diethylether in das Reaktionsgemisch eindiffundiert. Nach 3 Tagen wurden grüne Kristalle erhalten.

Ausbeute: Es werden 17,2 mg (0,004 mmol, 13%) grüne Kristalle erhalten

FTIR: (ATR) = 1590 (s), 1557 (s), 1474 (m), 1440 (m), 1385 (m), 1261 (s), 1222 (m), 1178 (m), 1068 (s), 1029 (s), 1003 (m), 952 (s), 793 (s), 752 (s), 708 (s), 700 (s), 669 (s), 635 (s), 619 (m), 562 (m), 517 (m), 481 (m), 461 (s), 436 (m), 405 (s) cm⁻¹.

5.4.20 $[(\text{Dy}_4\text{Ni}_{12}(\text{PicHA})_{16}(\text{Pyridin})_{24}(\text{HCO}_2)_4)\text{OTf}_2]^{2+}$ (NiDMF)

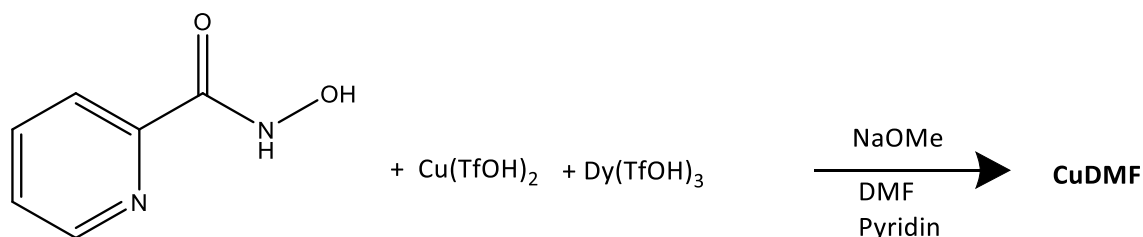
	m / mg	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Ni(OTf) ₂	89	0,25	356,83	5	
Dy(OTf) ₃	30	0,05	609,71	1	
PicHA	34	0,25	136,36	5	
DMF					3
Phenol	30	0,32	94,11	6	
Natriummethanolat	108	0,5	54,03	2	
Pyridin					1

Durchführung:

89 mg Nickeltriflat (0,25 mmol) und 34 mg Picolinhydroxamsäure (0,25 mmol) wurden in 3 DMF gelöst und für 15 Minuten gerührt. Danach wurden 30 mg Dysprosiumtriflat (0,05 mmol) hinzugegeben und für weitere 60 Minuten gerührt. Anschließend wurde portionsweise 108 mg Natriummethanolat (0,5 mmol) zur Reaktionslösung hinzugegeben. Am nächsten Tag wurde filtriert und 1ml Pyridin hinzugegeben. Die Reaktionslösung zur Etherdiffusion ausgestellt.

Ausbeute: Es werden 28,95 mg (0,007 mmol, 55%) grüne Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 3071 (w), 2931 (w), 1661 (s), 1593 (s), 1556 (s), 1488 (w), 1473 (w), 1444 (m), 1409 (w), 1384 (m), 1259 (s), 1222 (m), 1148 (s), 1092 (s), 1068 (m), 1030 (s), 1011 (m), 973 (m), 943 (m), 933 (m), 865 (w), 799 (m), 756 (s), 700 (s), 681 (s), 660 (s), 636 (s), 572 (w), 548 (w), 517 (m), 450 (w), 431 (m), 413 (m) cm⁻¹.

5.4.21 [Dy(DMF)₂[15-MC_{Cu(II)}N(picHa)-5]] (CuDMF)

	m / mg	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
Cu(TfOH) ₂	90	0,25	361,67	5	
Dy(TfOH) ₃	30	0,05	609,71	1	
PicHA	34	0,25	136,36	5	
DMF					3
Phenol	30	0,32	94,11	6	
Natriummethanolat	108	0,5	54,03	2	
Pyridin					1

Durchführung:

90 mg Kupfertriflat (0,25 mmol) und 34 mg Picolinhydroxamsäure (0,25 mmol) wurden in 3 DMF gelöst und für 15 Minuten gerührt. Danach wurden 30 mg Dysprosiumtriflat (0,05 mmol) hinzugegeben und für weitere 60 Minuten gerührt. Anschließend wurde portionsweise 108 mg Natriummethanolat (0,5 mmol) zur Reaktionslösung hinzugegeben. Am nächsten Tag wurden 30 mg (0,32 mmol) Phenol und 1 mL Pyridin hinzugegeben und filtriert. Die Reaktionslösung zur Etherdiffusion ausgestellt.

Ausbeute: Es werden 19,99 mg (0,009 mmol, 17%) grüne Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 1647 (s), 1610 (m), 1590 (s), 1560 (s), 1442 (m), 1386 (s), 1262 (s), 1247 (s), 1222 (s), 1146 (s), 1070 (s), 1027 (s), 1003 (m), 952 (s), 753 (s), 719 (s), 705 (s), 673 (s), 634 (s), 563 (s), 530 (s), 516 (s), 464 (s), 406 (s) cm⁻¹.

5.4.22 [Dy[15-MC_{Cu(II)N(PicHA)-5}](4-Picolin)₅(4-Cyanophenol)₂]OTf (CuCNP)

CuOTfDy	+ 4-Cyanophenol	$\xrightarrow{\text{Methanol/Pyridin}}$	CuCNP		
	m / mg	n / mmol	M / g·mol ⁻¹	Äq	V / ml
CuOTfDy	50	0,03	1690,07	1	
4-Cyanophenol	100	0,83	199,12	28	
Methanol	2				2
4-Picolin	1				1

Durchführung:

CuOTfDy wurde in 2 mL Methanol gelöst und 100 mg 4-Cyanophenol hinzugegeben. Nach 15 Minuten wurde 1 ml 4-Picolin hinzugegeben. Es wurde filtriert und das Reaktionsgemisch zur Kristallisation ausgestellt. Nach 1 Tag können Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: Es werden 14,49 mg (0,006 mmol, 20%) blaue Kristalle erhalten.

FTIR: (ATR) = 2209 (m), 1610 (m), 1587 (s), 1557 (s), 1501 (m), 1475 (w), 1420 (m), 1385 (s), 1329 (s), 1264 (s), 1224 (m), 1178 (m), 1159 (s), 1146 (s), 1097 (s), 1073 (s), 1047 (w), 1031 (s), 1010 (s), 953 (s), 847 (s), 794 (s), 753 (s), 718 (s), 670 (s), 649 (m), 636 (s), 561 (s), 527 (m), 517 (s), 486 (s), 460 (s), 400 (s) cm⁻¹.

5.5 Magnetische Messungen

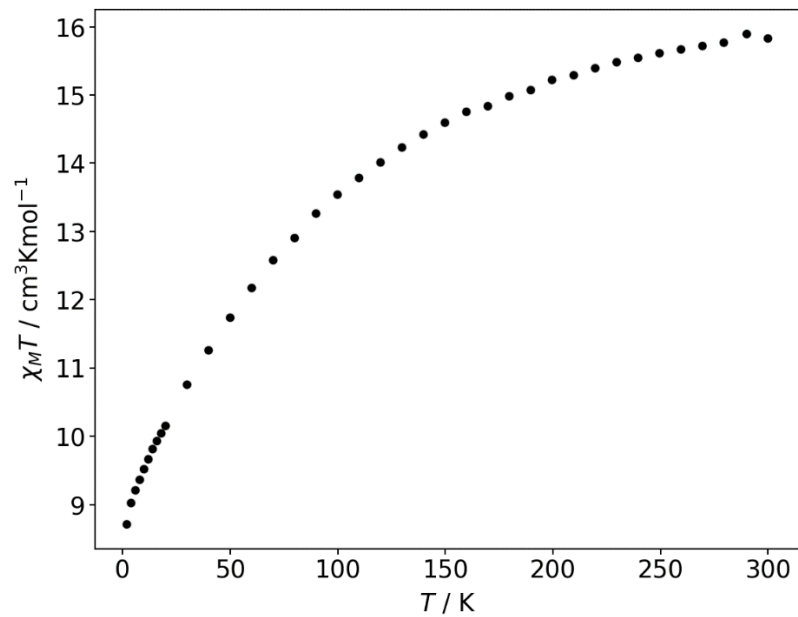


Abbildung 5.5.1: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von 2-300 K mit einem angelegten magnetischen Feld von 1000 Oe von CuDy^{df} .

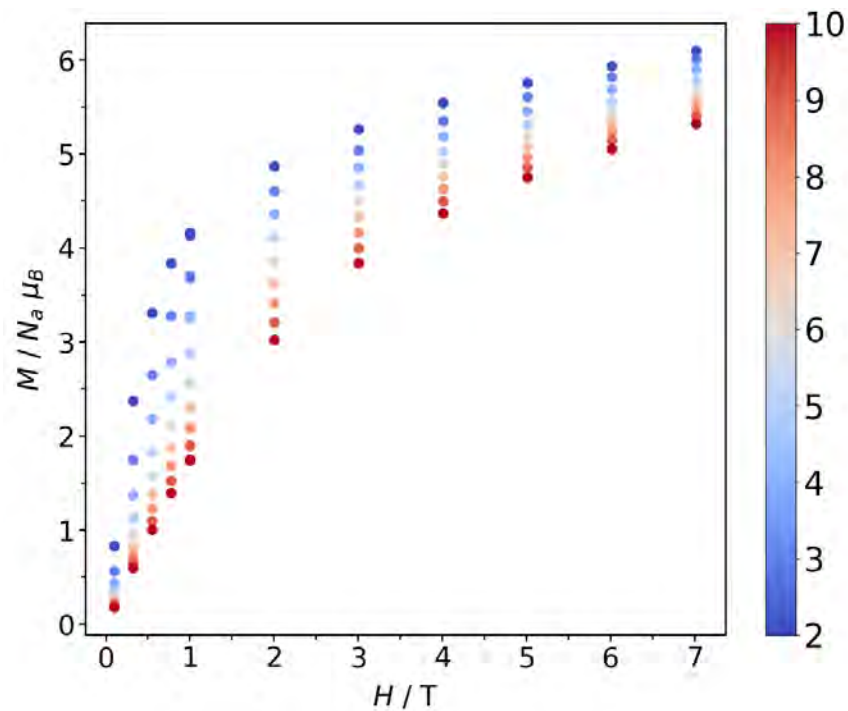


Abbildung 5.5.2: Magnetisierung M aufgetragen gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2-10 K von $\text{TbCu}^{\text{f}}\text{BuShi}$.

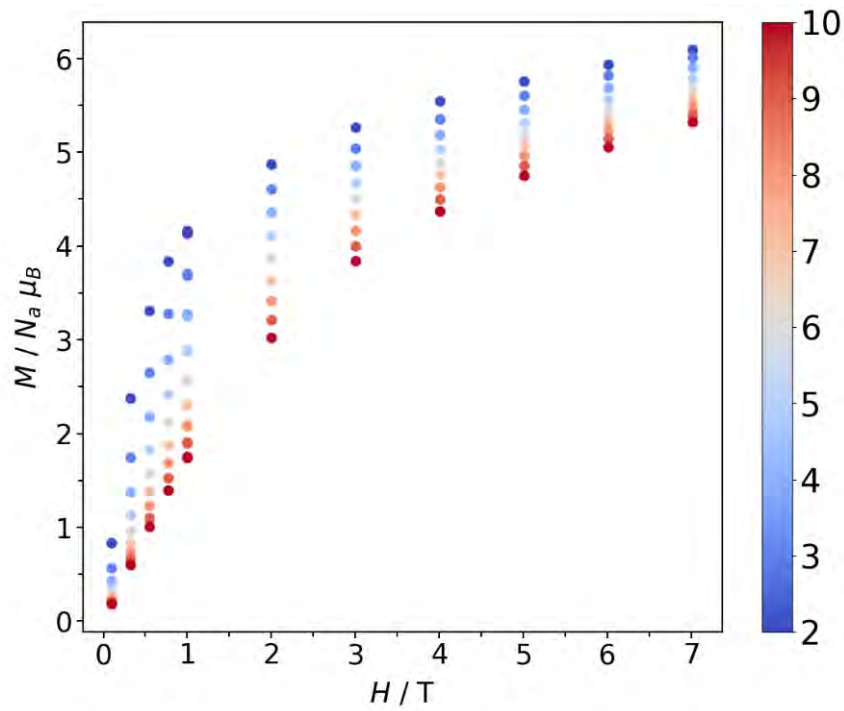


Abbildung 5.5.3: Magnetisierung M aufgetragen gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2-10 K von CuDy^{df} .

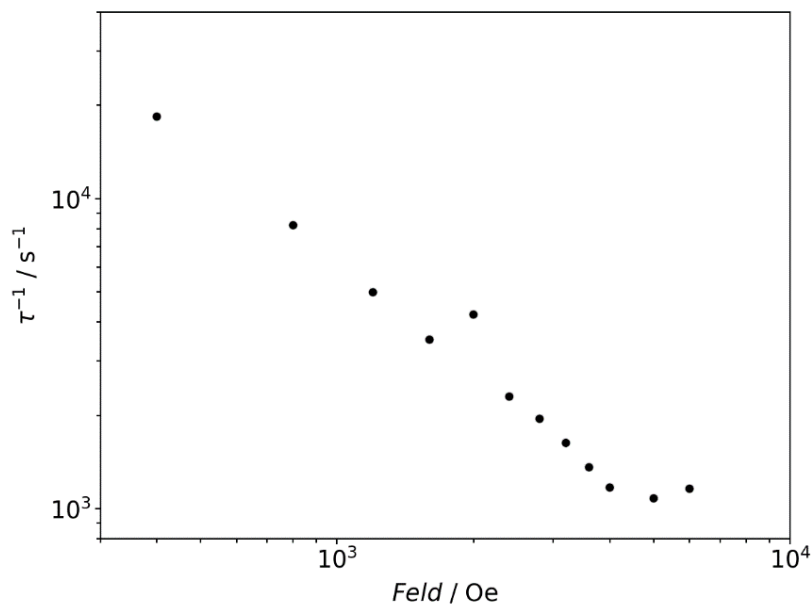


Abbildung 5.5.4 Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen das angelegte Magnetfeld einer Feldabhängigen ac-Messung bei 13 K von TbMeShi

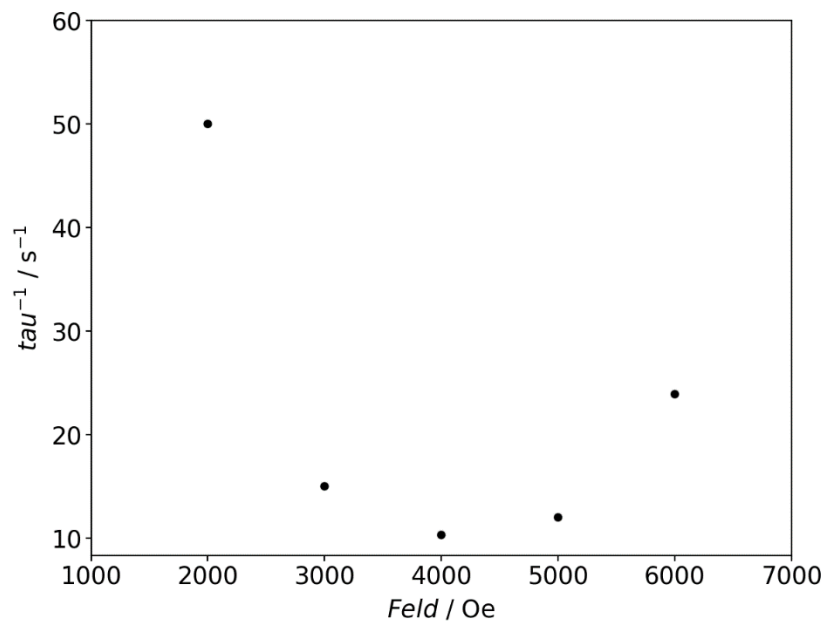


Abbildung 5.5.5 Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen das angelegte Magnetfeld einer Feldabhängigen ac-Messung bei 13 K von **Tb³BuShi**

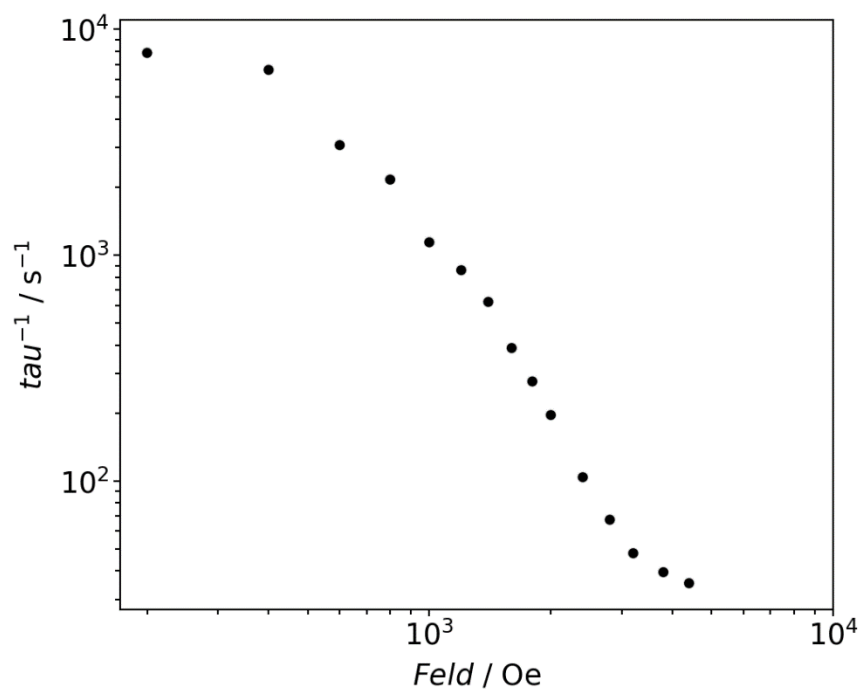


Abbildung 5.5.6 Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen das angelegte Magnetfeld einer Feldabhängigen ac-Messung bei 13 K von **TbCu³BuShi**

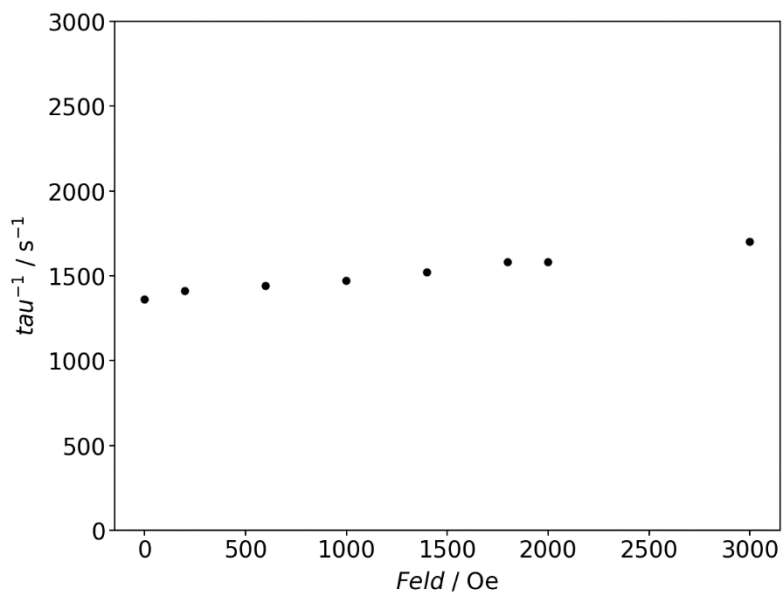


Abbildung 5.5.7 Auftragung der reziproken Relaxationszeit τ^{-1} gegen das angelegte Magnetfeld einer Feldabhängigen ac-Messung bei 13 K von **Cu₂PicHA**

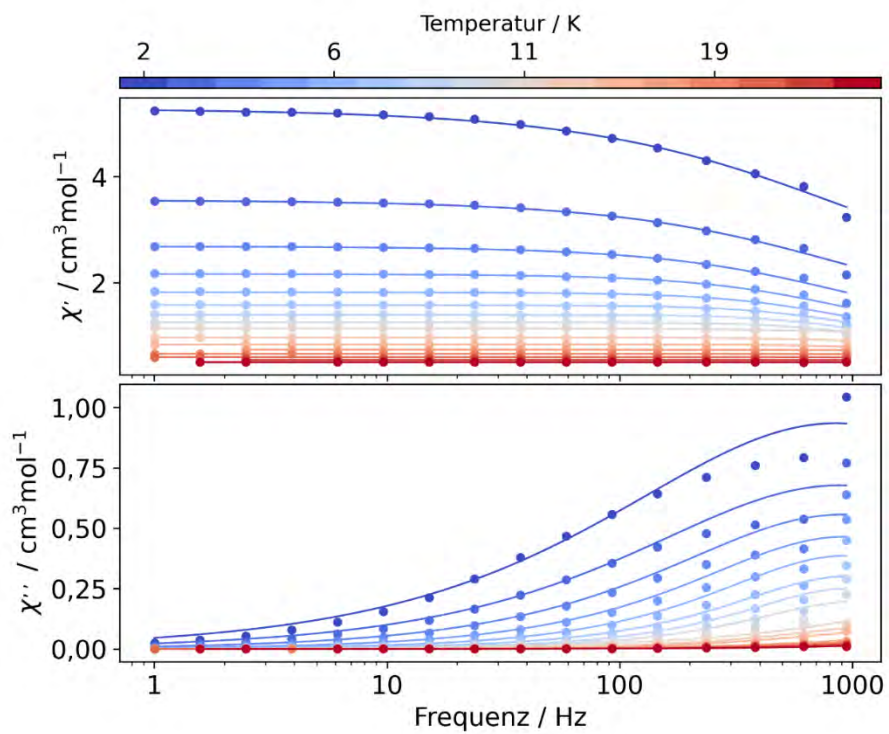


Abbildung 5.5.10 Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität von **TbMeShi** zwischen 2-40 K ohne ein zusätzlich angelegtes Magnetfeld.

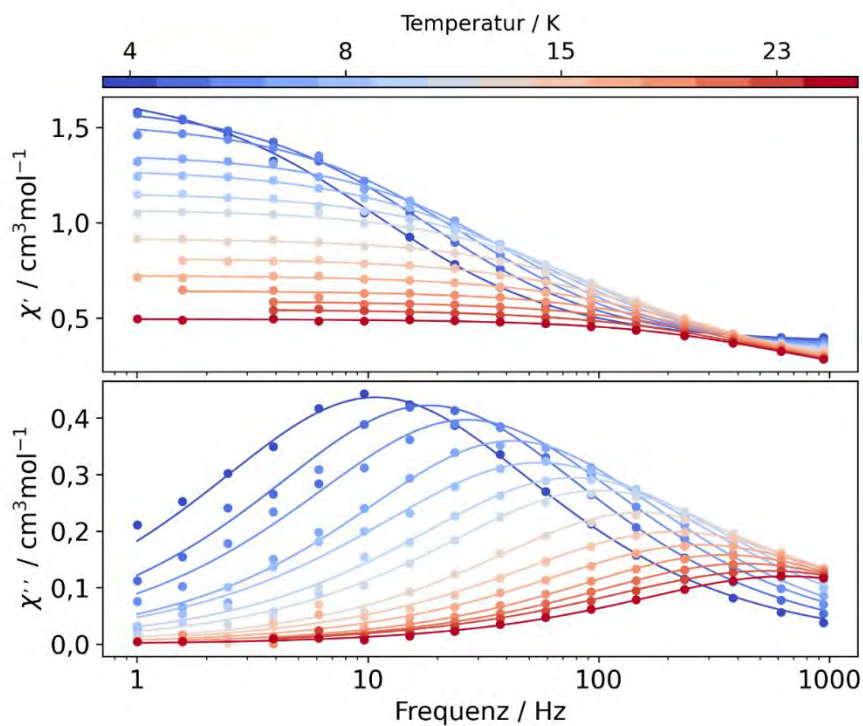


Abbildung 5.5.11 Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität von **TbMeShi** zwischen 2-40 K mit einem Magnetfeld von 6000 Oe.

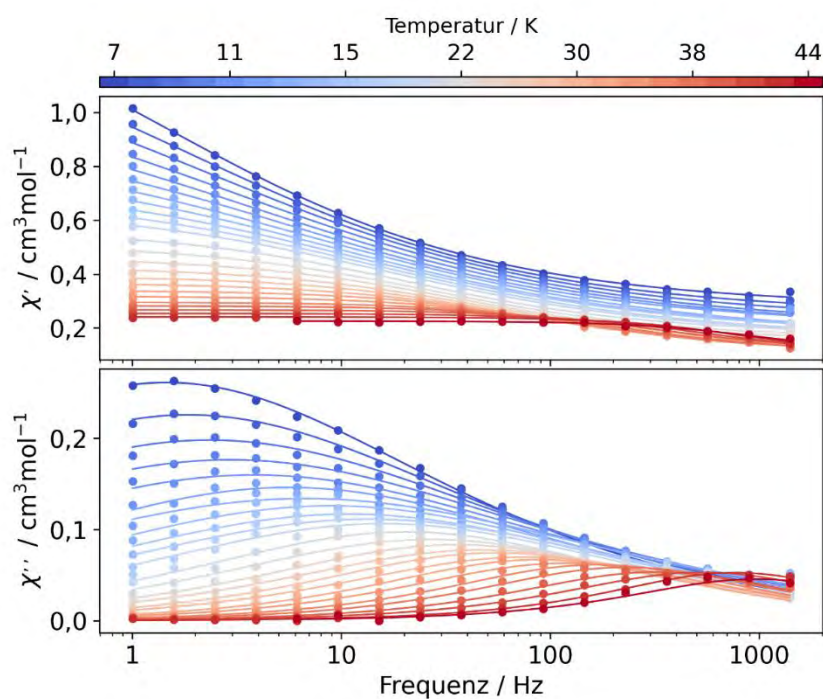


Abbildung 5.5.12 Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität von **Tb'BuShi** zwischen 2-40 K mit einem Magnetfeld von 4400 Oe.

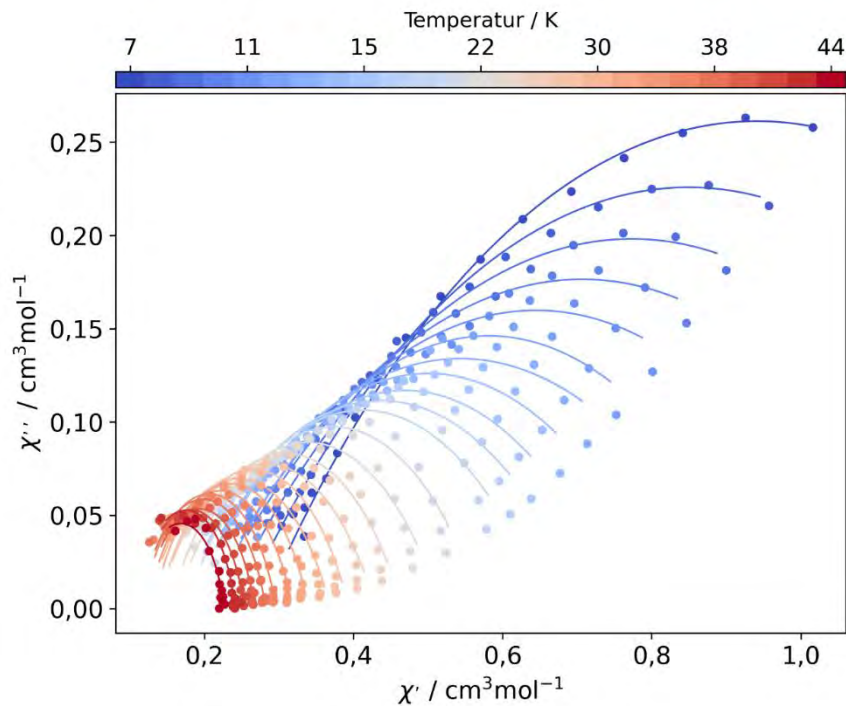


Abbildung 5.5.13 Frequenzabhängigkeit der in-phase (χ') und out-of-phase (χ'') Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) von **Tb³BuShi** zwischen 2-40 K ohne ein zusätzlich angelegtes Magnetfeld.

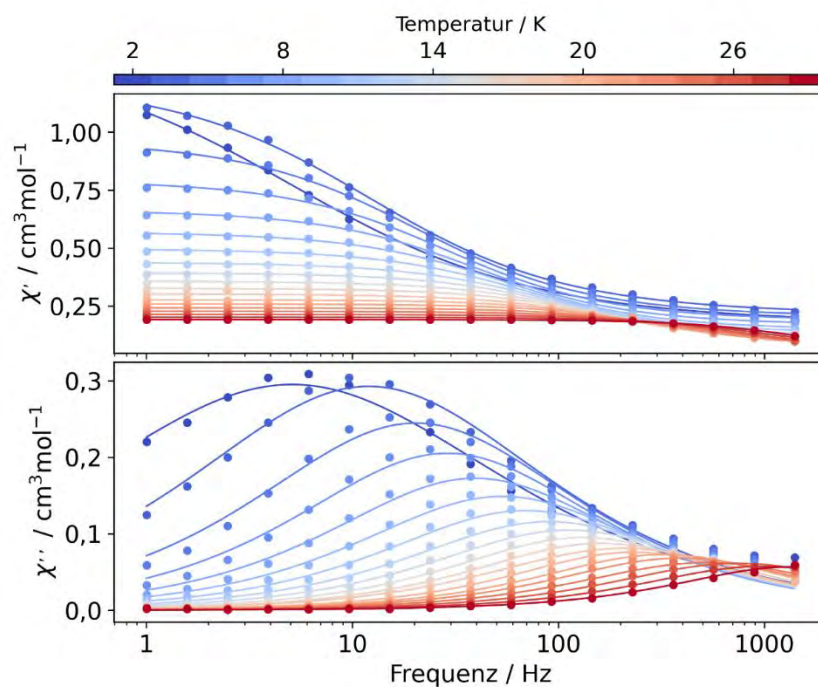


Abbildung 5.5.14 Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität von **TbCu³BuShi** zwischen 2-40 K mit einem Magnetfeld von 4400 Oe.

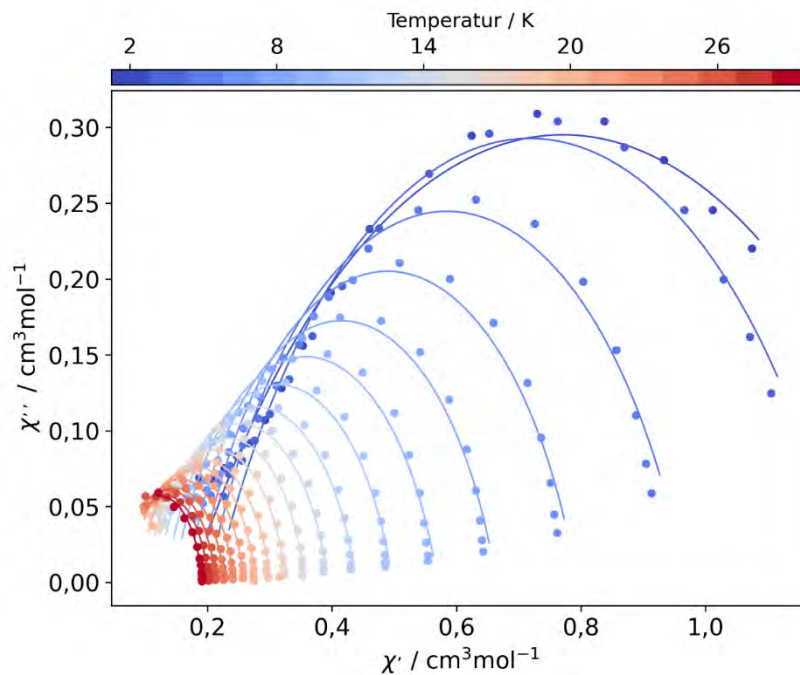


Abbildung 5.5.15 Frequenzabhängigkeit der in-phase (χ') und out-of-phase (χ'') Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) von **TbCu³BuShi** zwischen 2-40 K ohne ein zusätzlich angelegtes Magnetfeld.

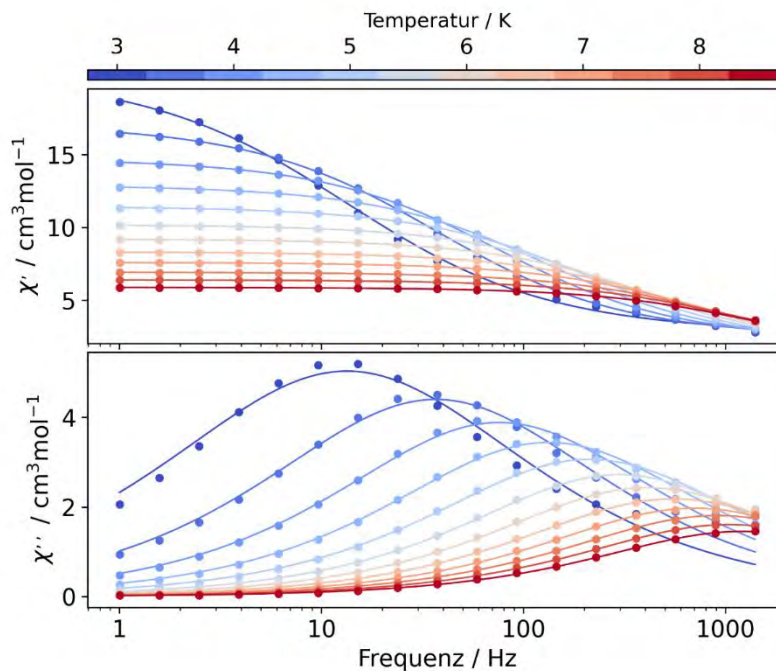


Abbildung 5.5.16 Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität von **Cu₂PicHA** zwischen 2-40 K mit einem Magnetfeld von 4400 Oe.

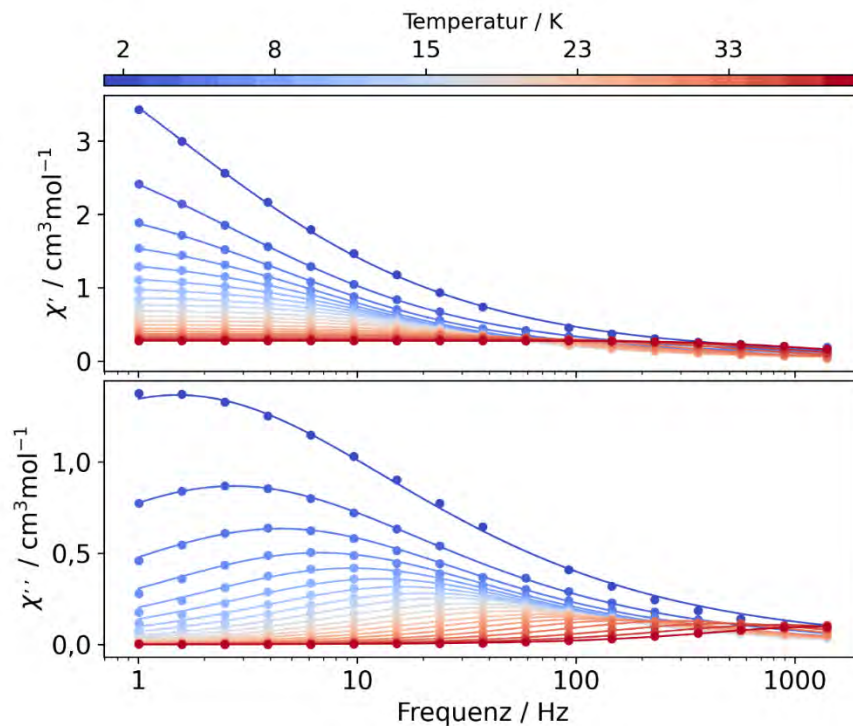


Abbildung 5.5.17 Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität von CuCNP zwischen 2-40 K mit einem Magnetfeld von 4400 Oe.

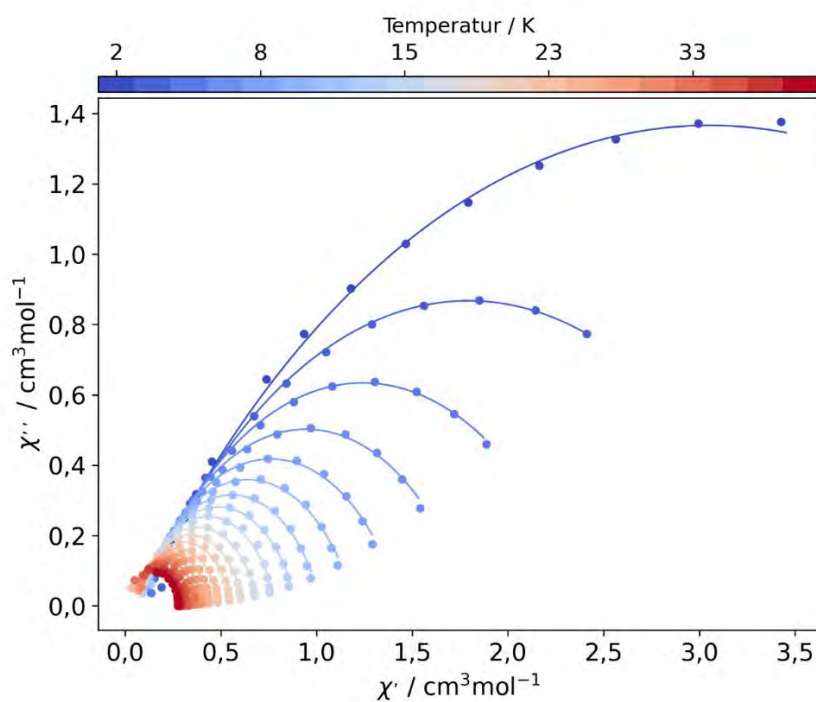


Abbildung 5.5.18 Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) von CuCNP zwischen 2-40 K ohne ein zusätzlich angelegtes Magnetfeld.

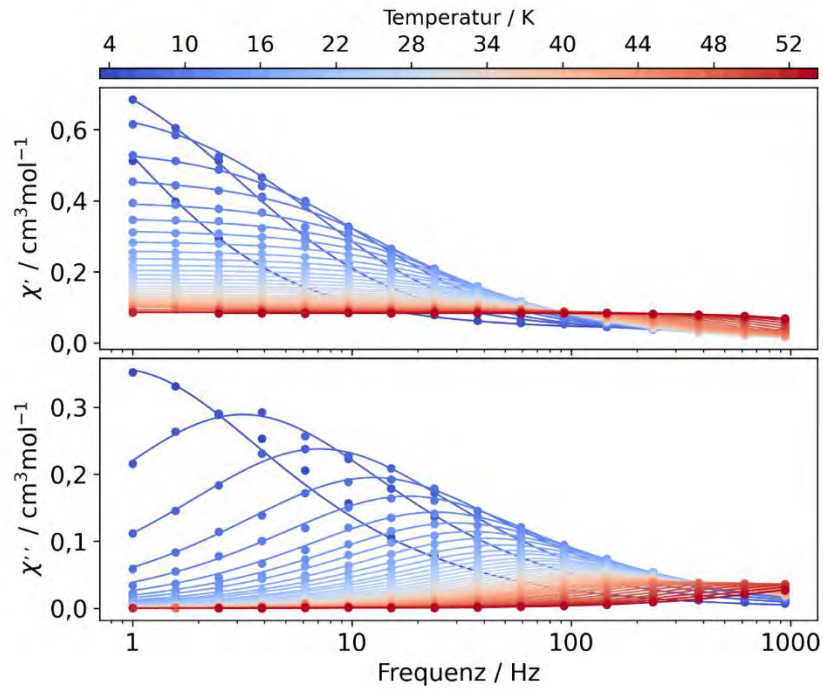


Abbildung 5.5.19 Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität von CuCNP zwischen 2-40 K mit einem Magnetfeld von 4400 Oe.

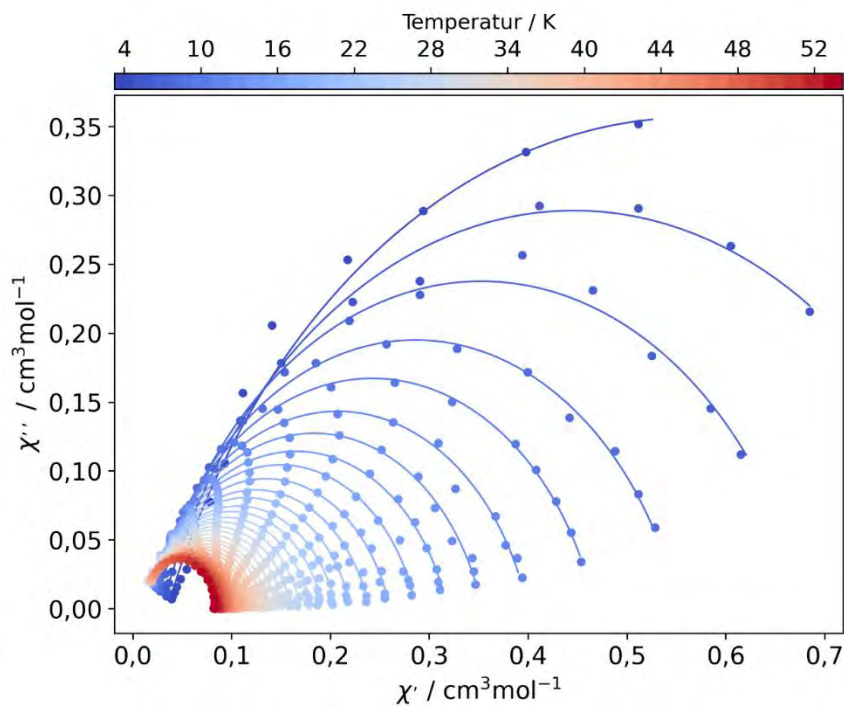


Abbildung 5.5.20 Frequenzabhängigkeit der *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) von CuCNP zwischen 2-40 K ohne ein zusätzlich angelegtes Magnetfeld.

5.6 Infrarot-Spektren

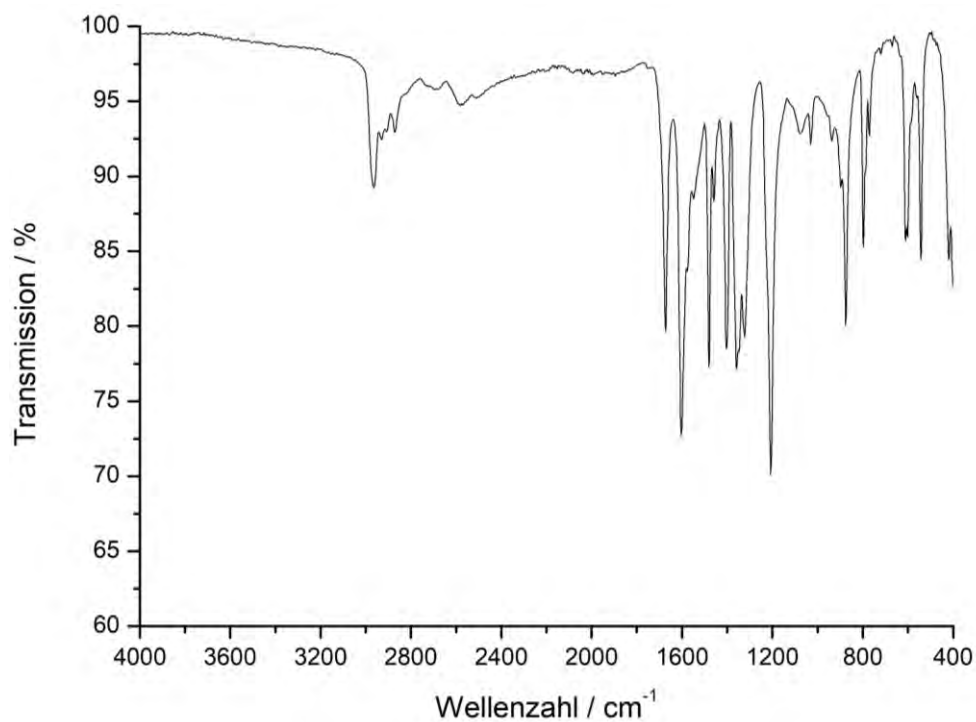


Abbildung 5.6.1: IR-Transmissionsspektrum von $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4$.

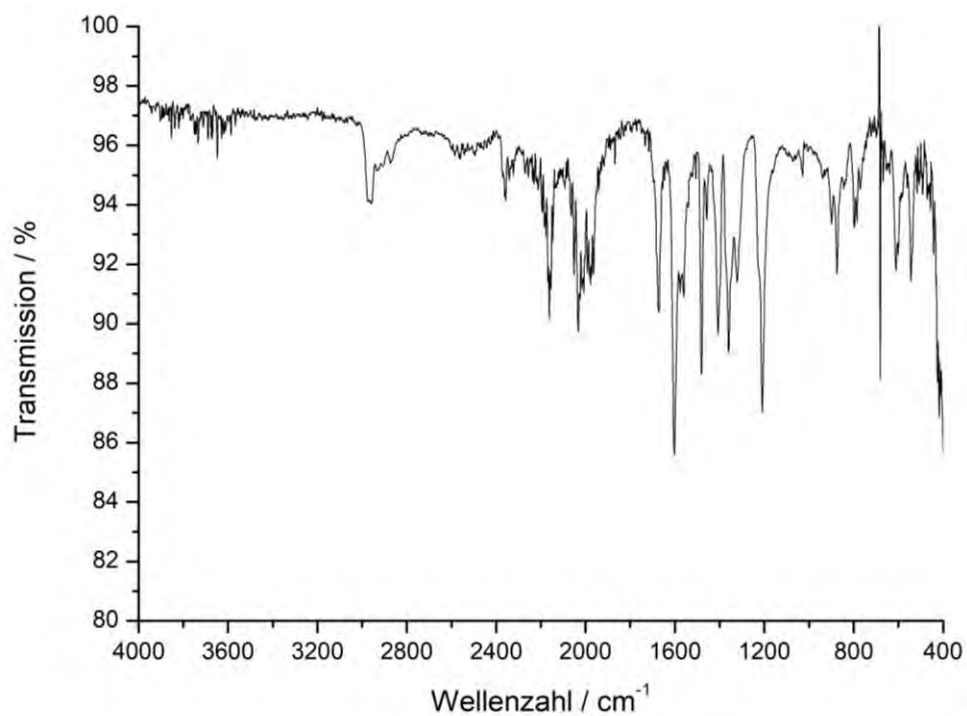


Abbildung 5.6.2: IR-Transmissionsspektrum von NiPiv .

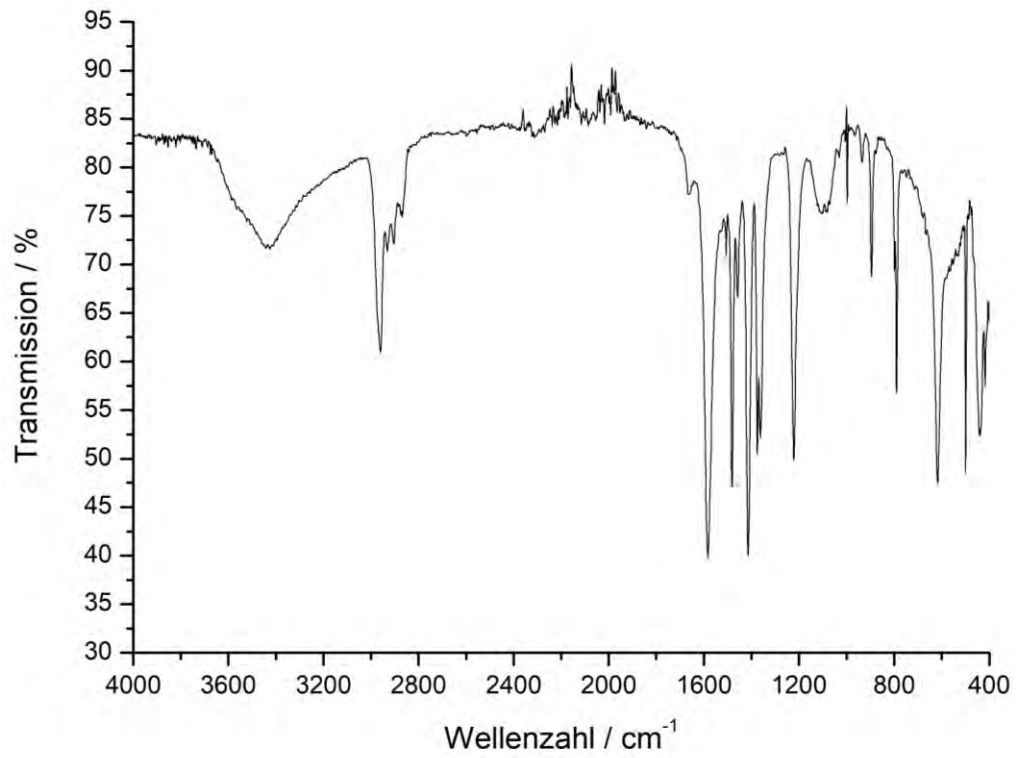


Abbildung 5.6.3: IR-Transmissionsspektrum von CuPiv.

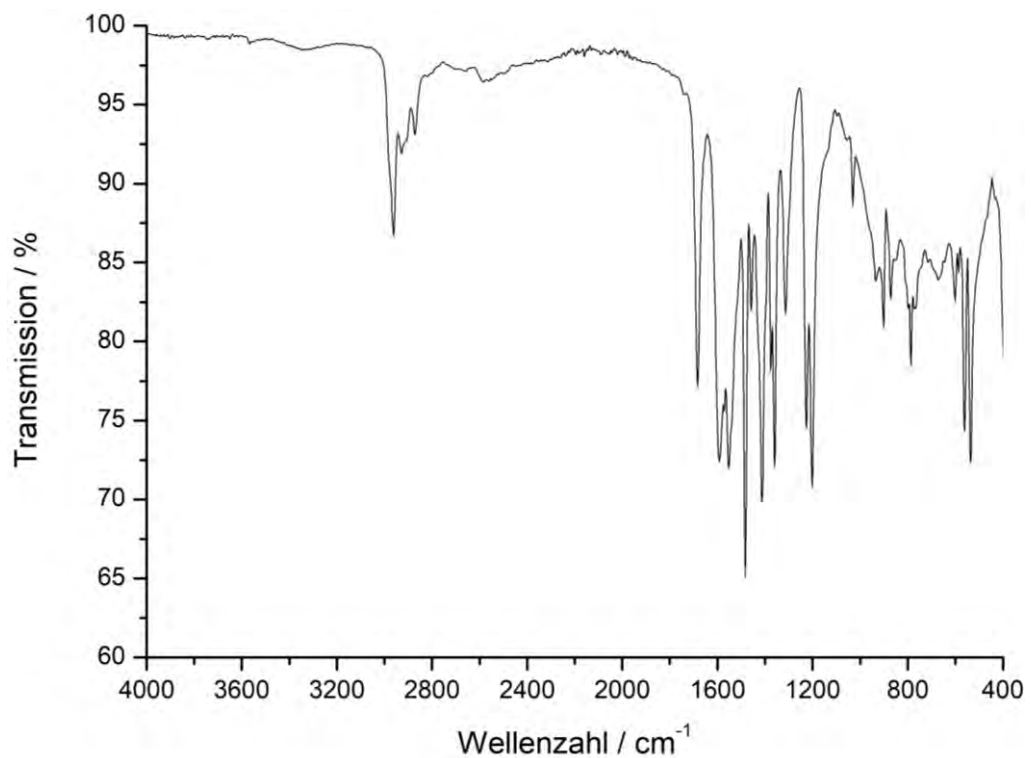


Abbildung 5.6.4: IR-Transmissionsspektrum von TbPiv.

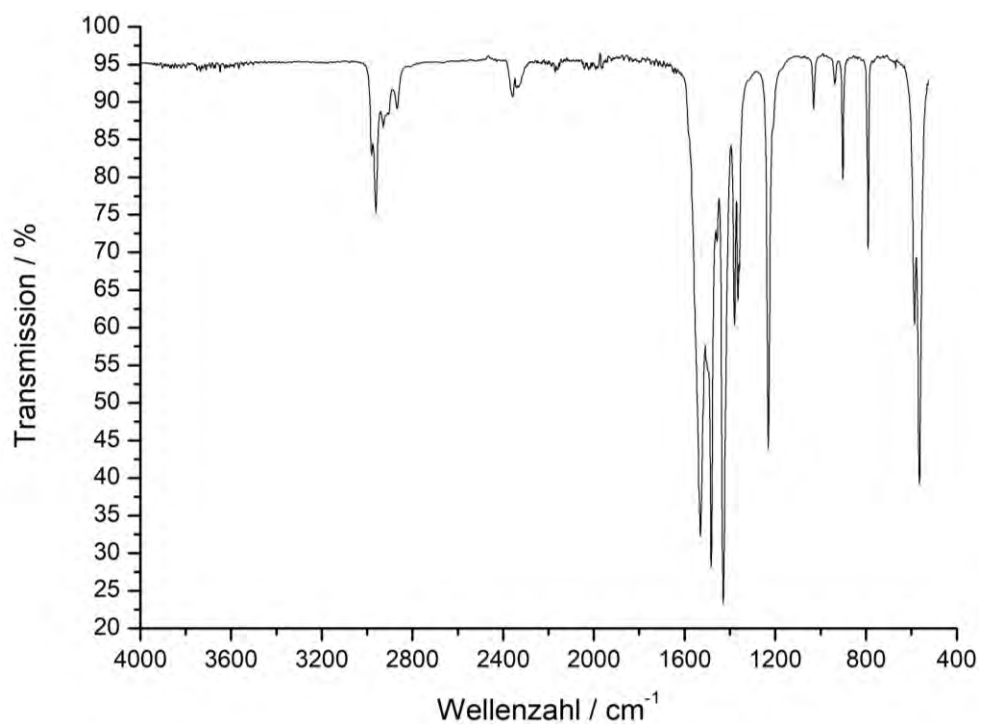


Abbildung 5.6.5: IR-Transmissionsspektrum von YPiv.

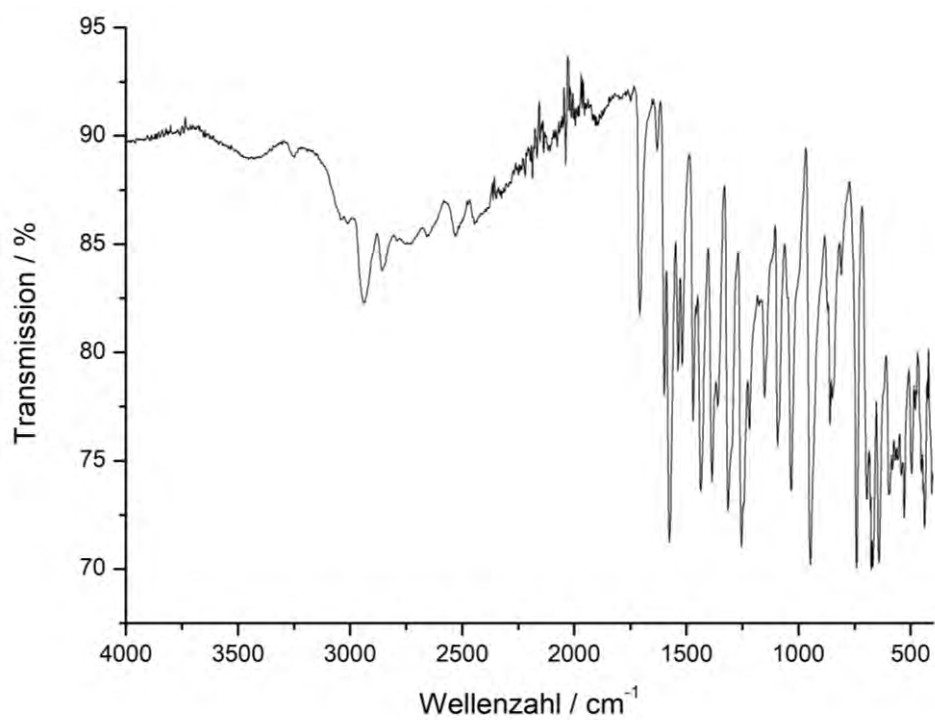


Abbildung 5.6.6: IR-Transmissionsspektrum von NiShi.

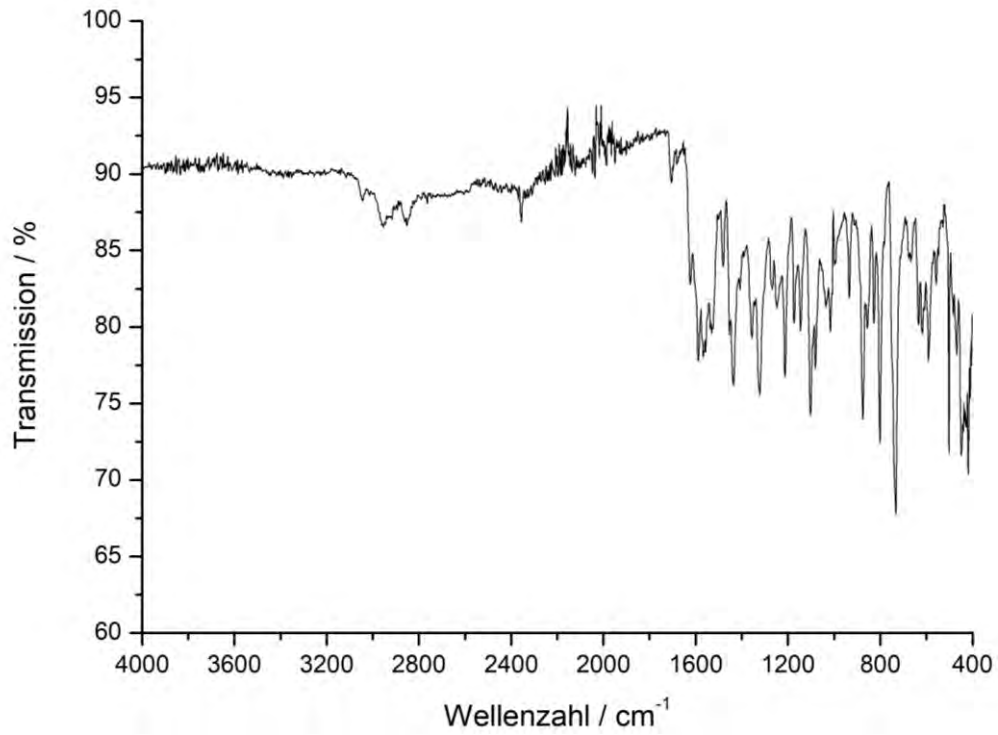


Abbildung 5.6.7: IR-Transmissionsspektrum von NiNaph.

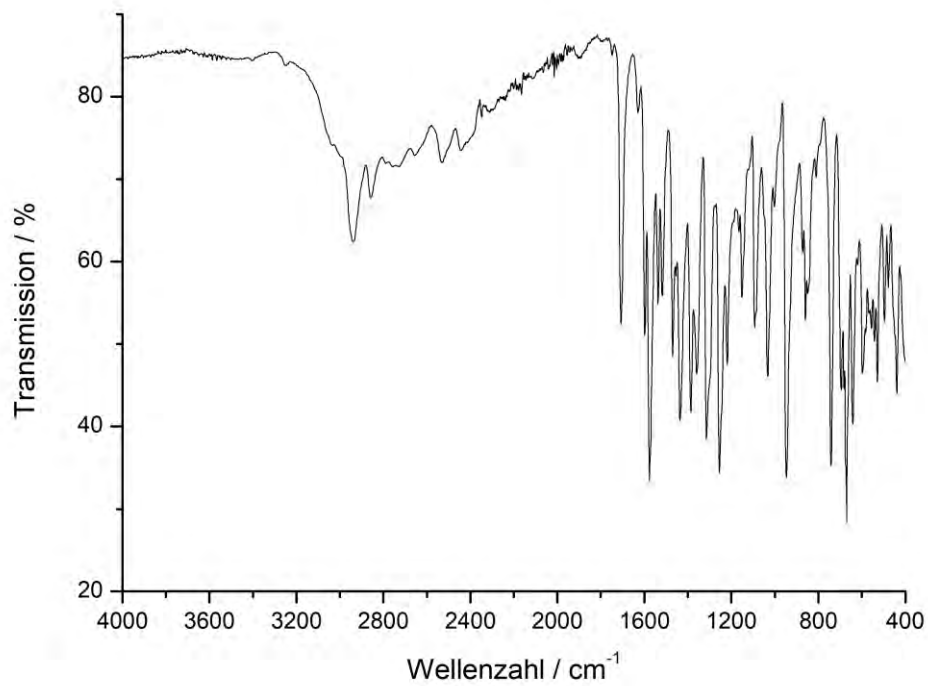


Abbildung 5.6.8: IR-Transmissionsspektrum von TbShi.

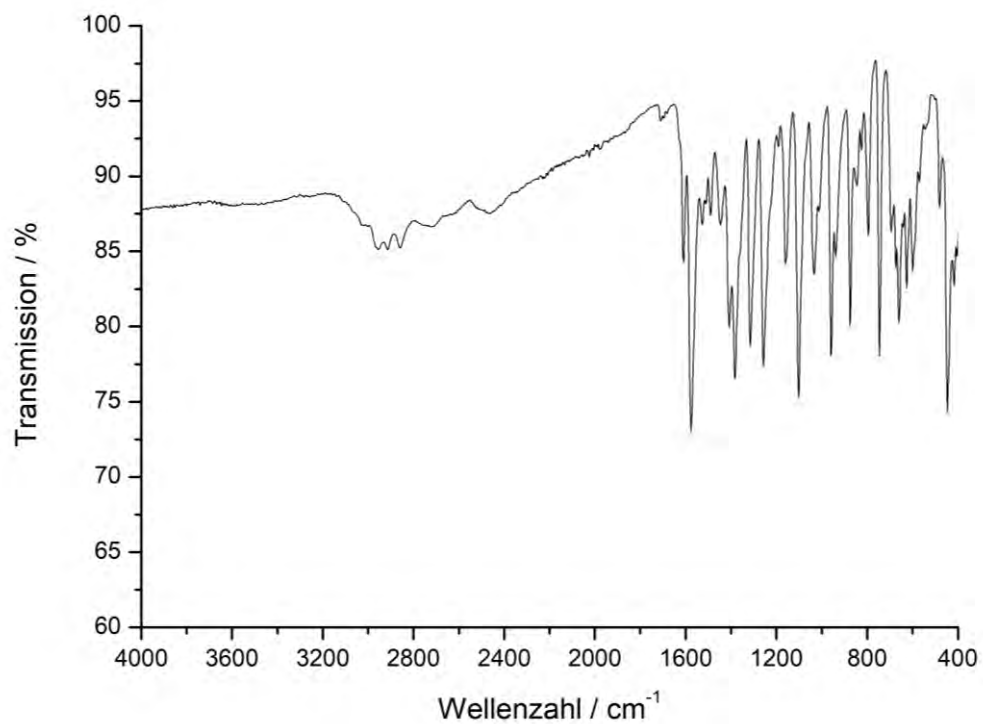


Abbildung 5.6.9: IR-Transmissionsspektrum von **TbMeShi**.

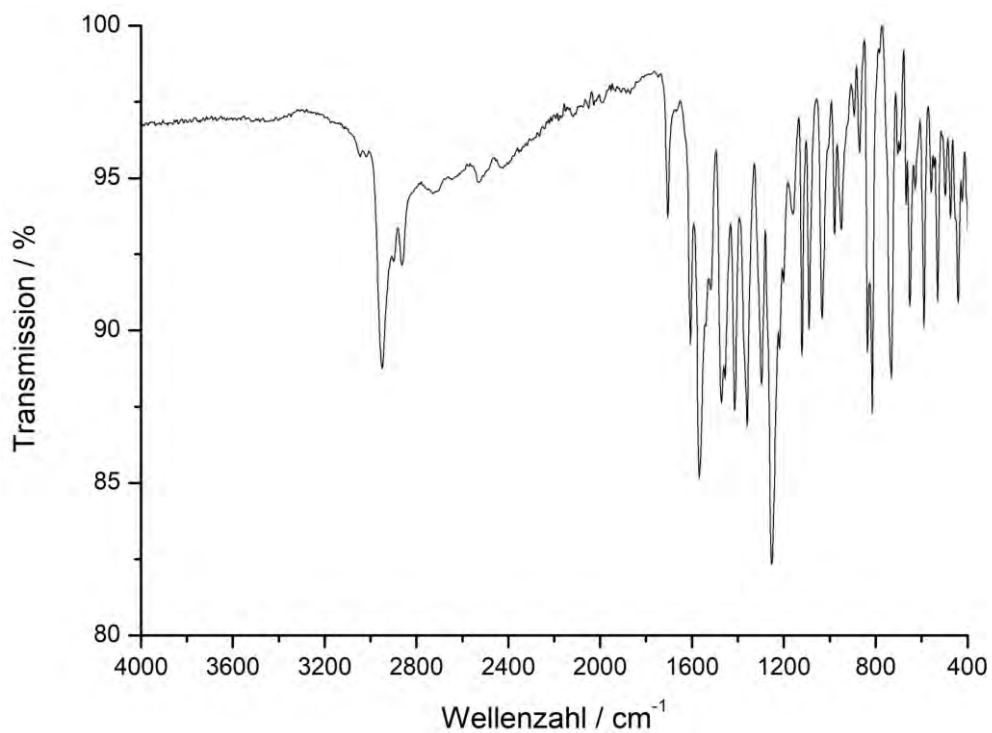


Abbildung 5.6.10: IR-Transmissionsspektrum von **Tb'buShi**.

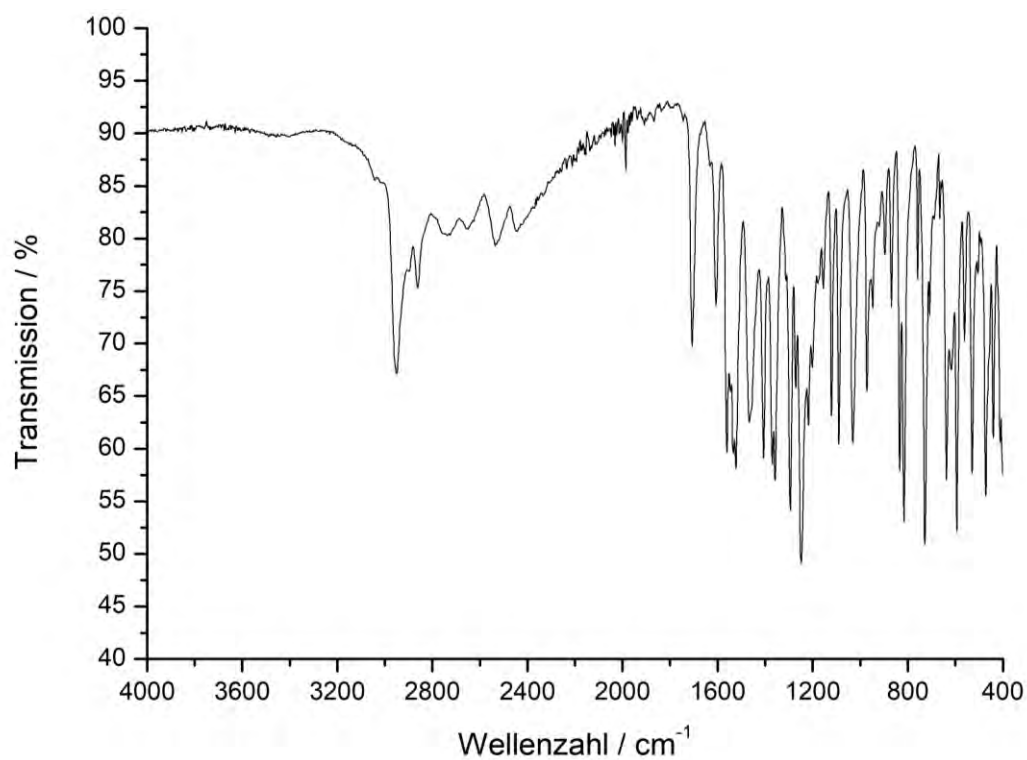


Abbildung 5.6.11: IR-Transmissionsspektrum von TbCu⁴buShi.

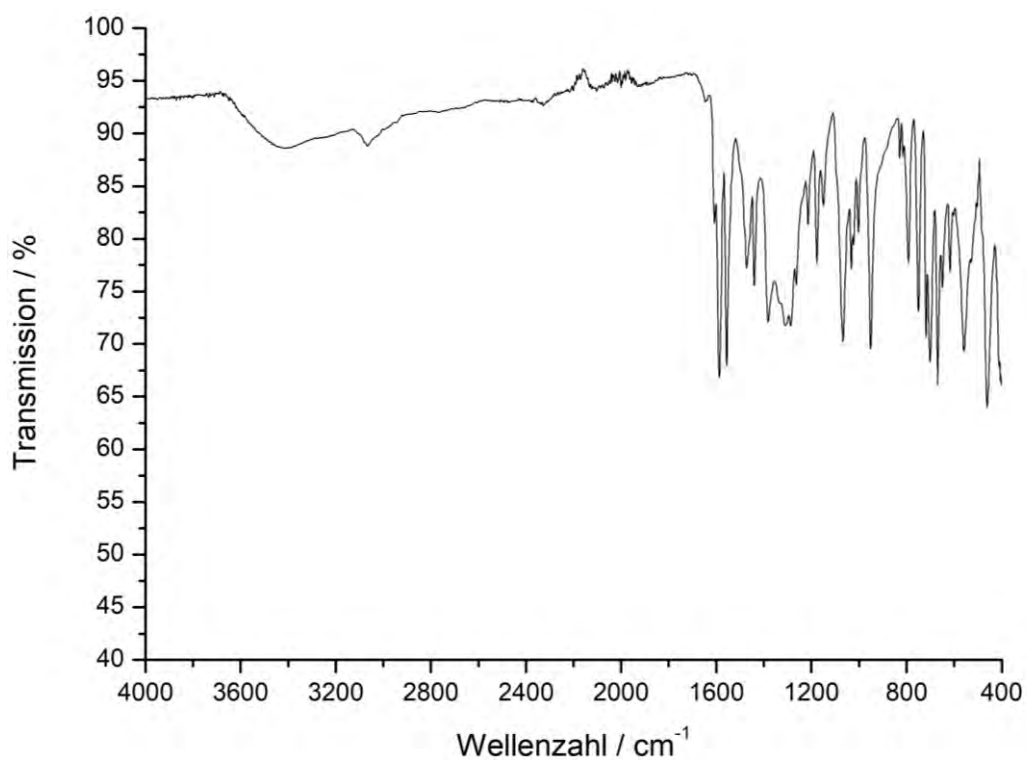


Abbildung 5.6.12: IR-Transmissionsspektrum von CuDy.

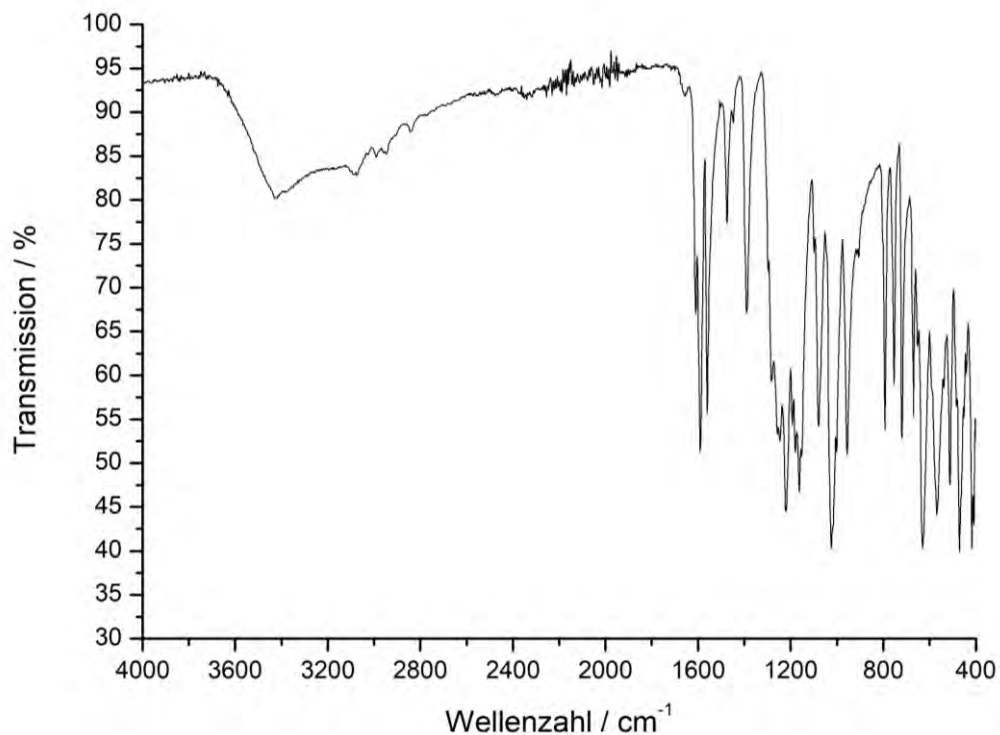


Abbildung 5.6.13: IR-Transmissionsspektrum von CuOTfDy.

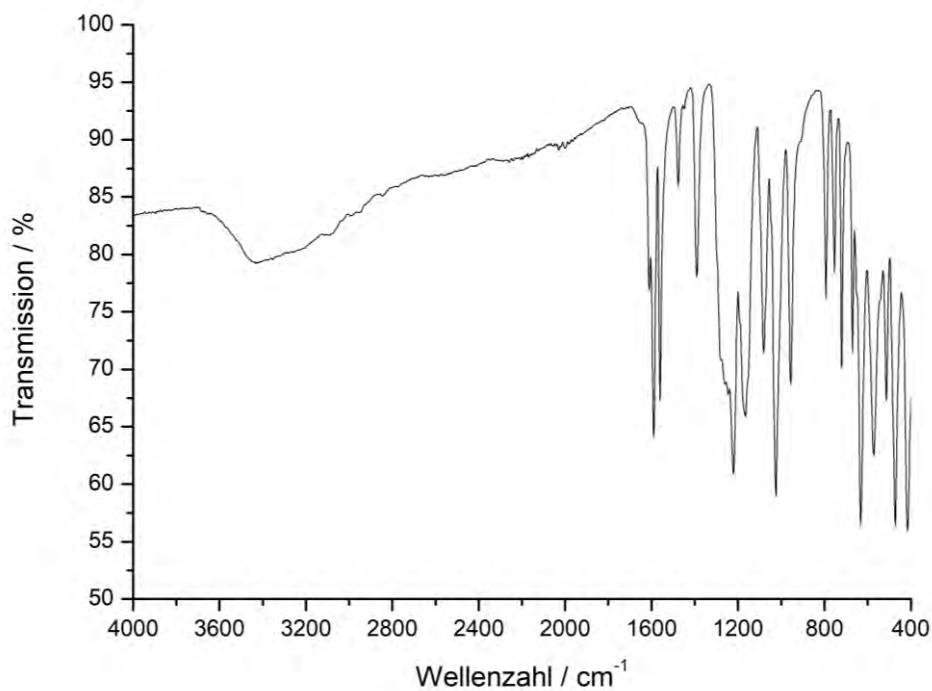
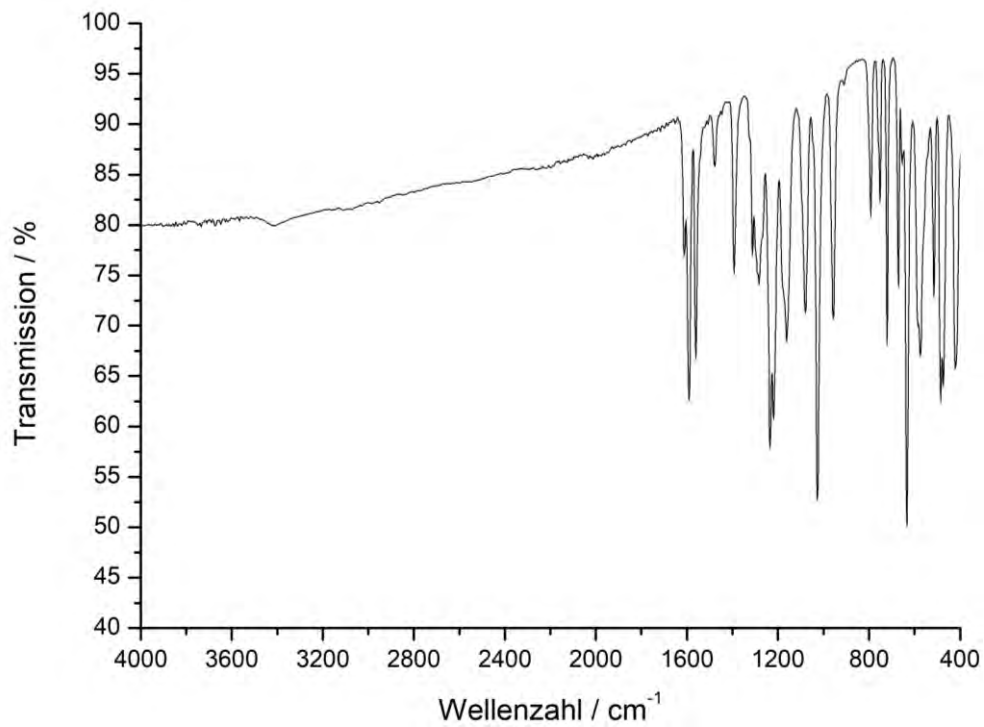
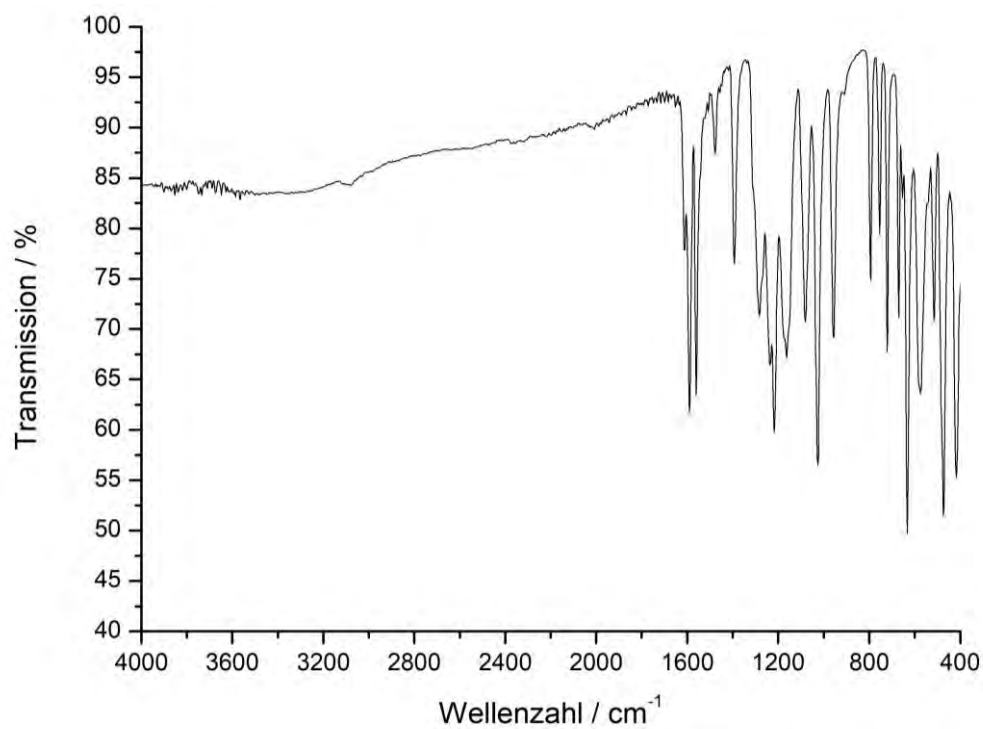


Abbildung 5.6.14: IR-Transmissionsspektrum von CuOTfEr.



Abbildung

5.6.15: IR-Transmissionsspektrum von **CuOTfYb**.Abbildung 5.6.16: IR-Transmissionsspektrum von **CuOTfY**.

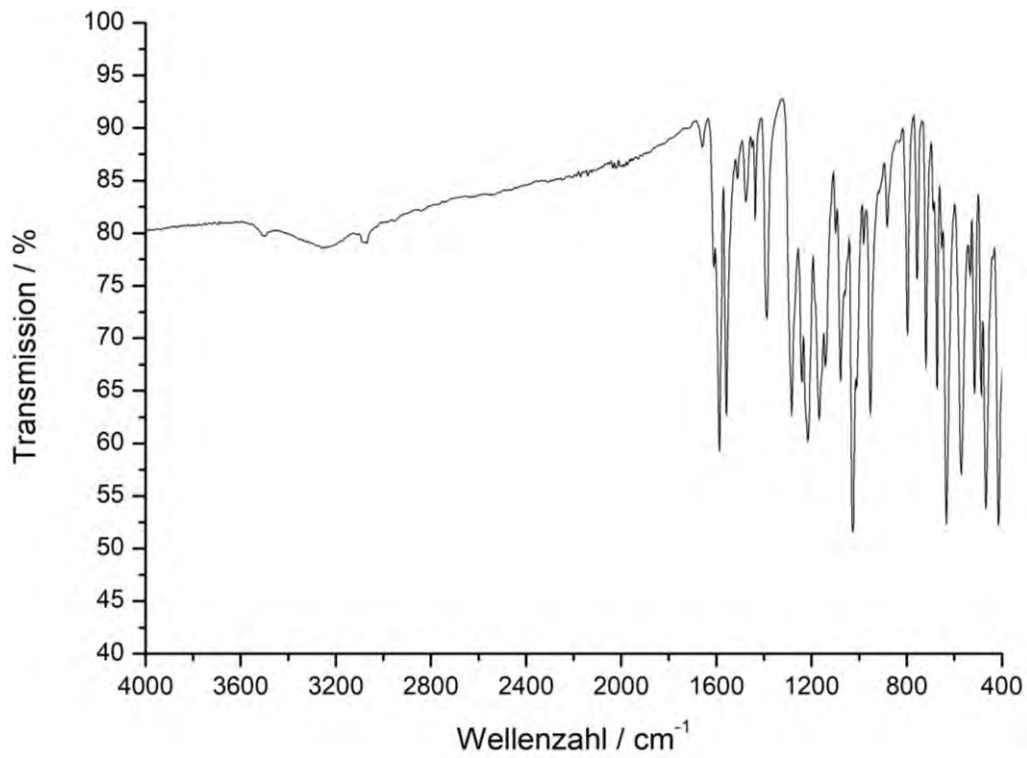


Abbildung 5.6.17: IR-Transmissionsspektrum von CuDy^{df} .

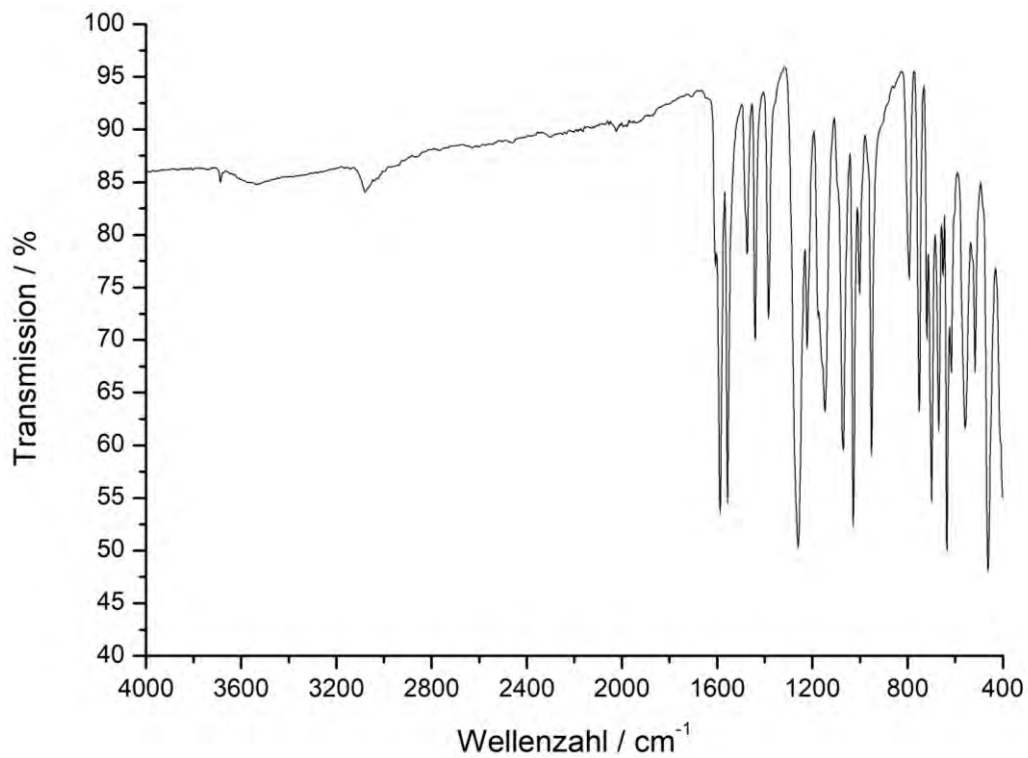


Abbildung 5.6.18: IR-Transmissionsspektrum von Cu_2O .

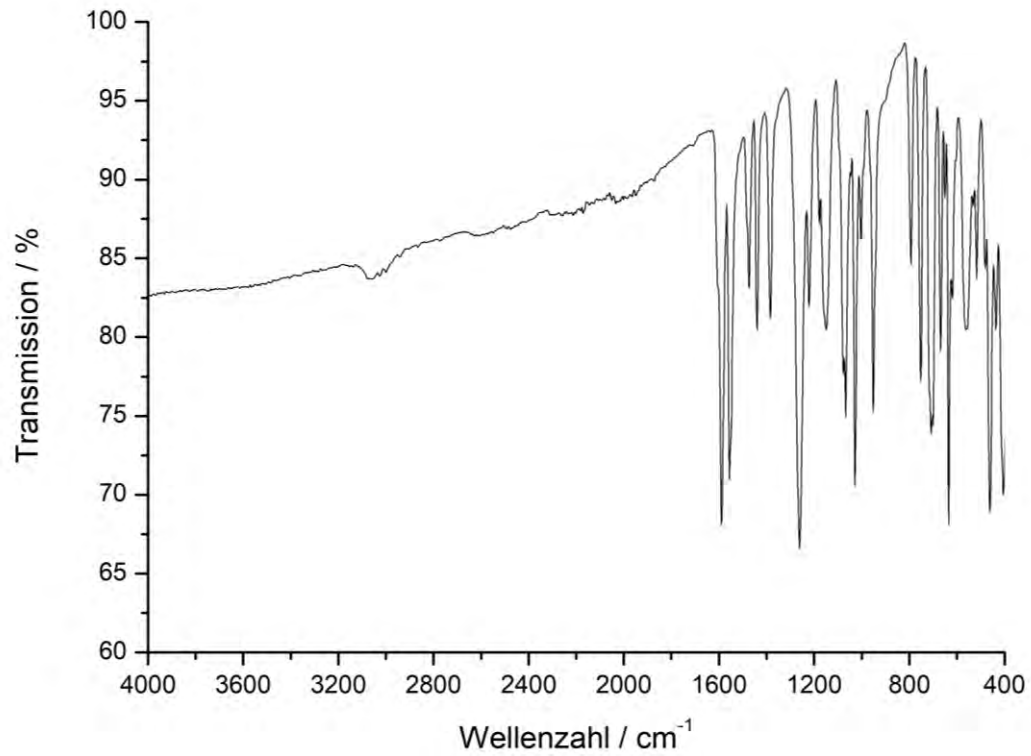


Abbildung 5.6.19: IR-Transmissionsspektrum von Cu₂PicHA.

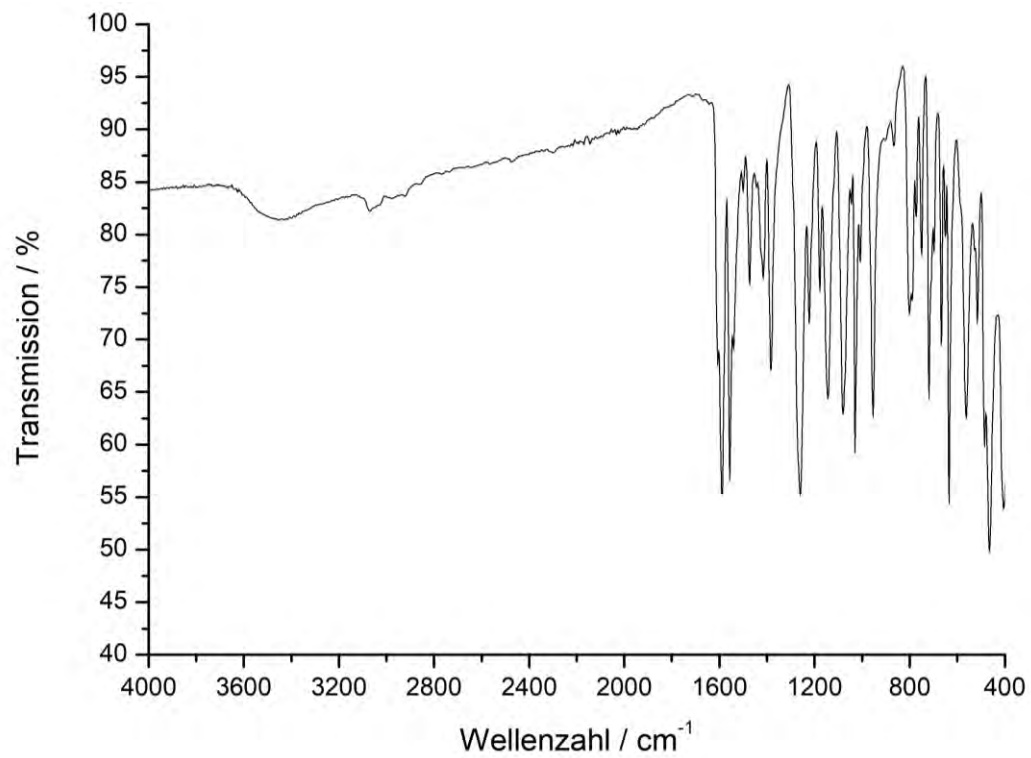


Abbildung 5.6.20: IR-Transmissionsspektrum von Cu₂F.

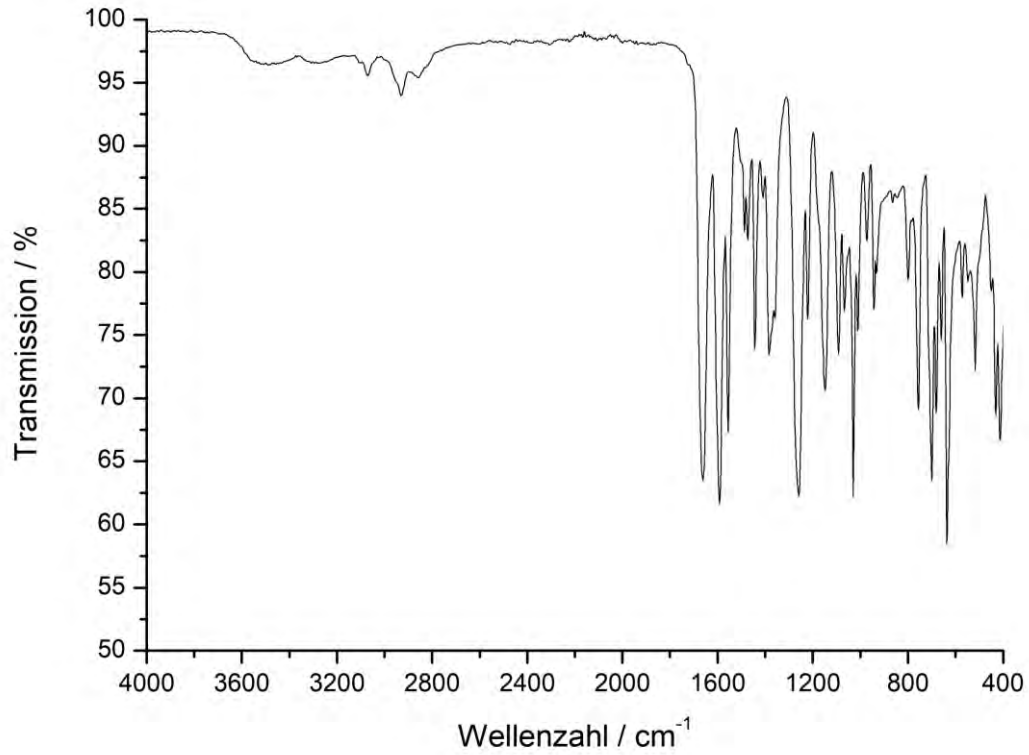


Abbildung 5.6.21: IR-Transmissionsspektrum von NiDMF.

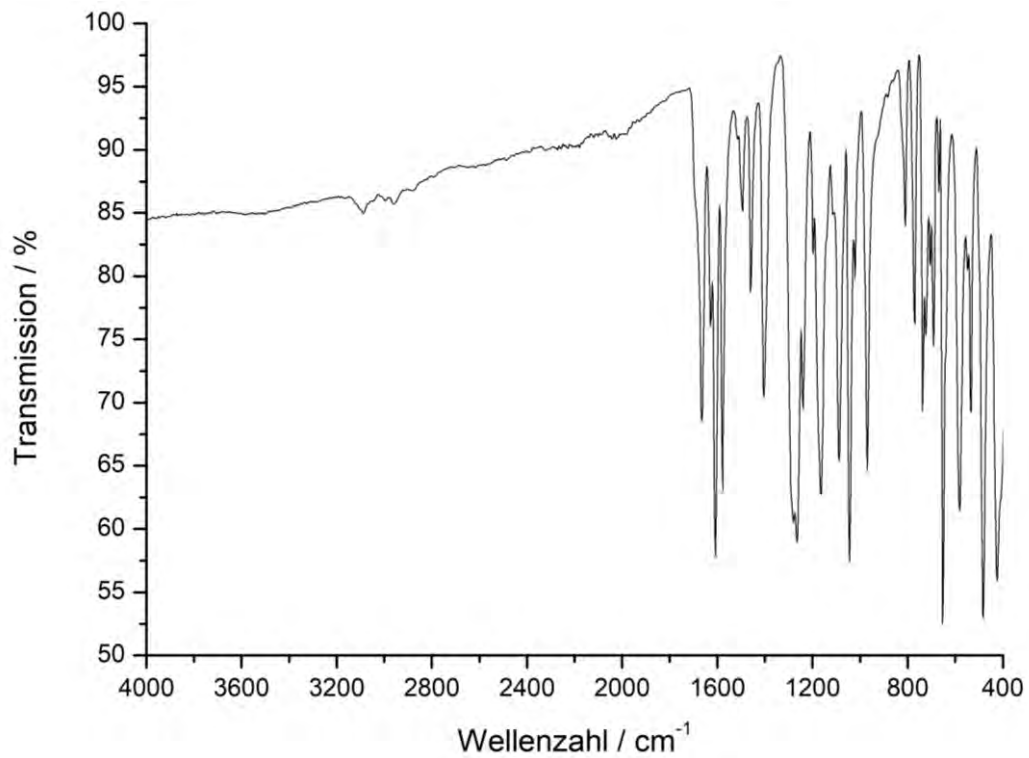


Abbildung 5.6.22: IR-Transmissionsspektrum von CuDMF.

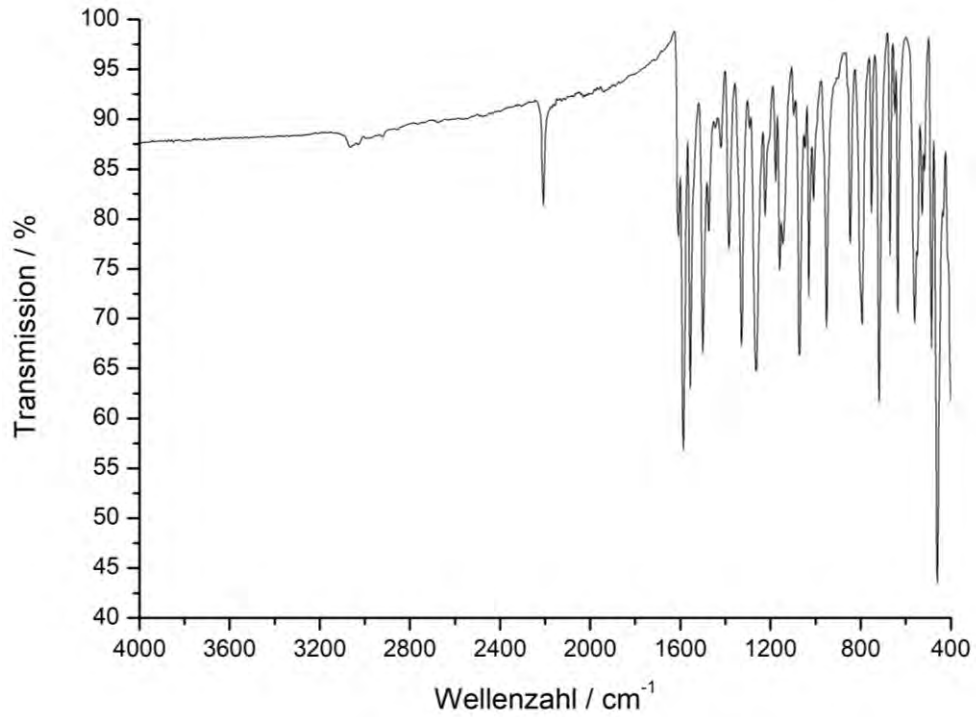
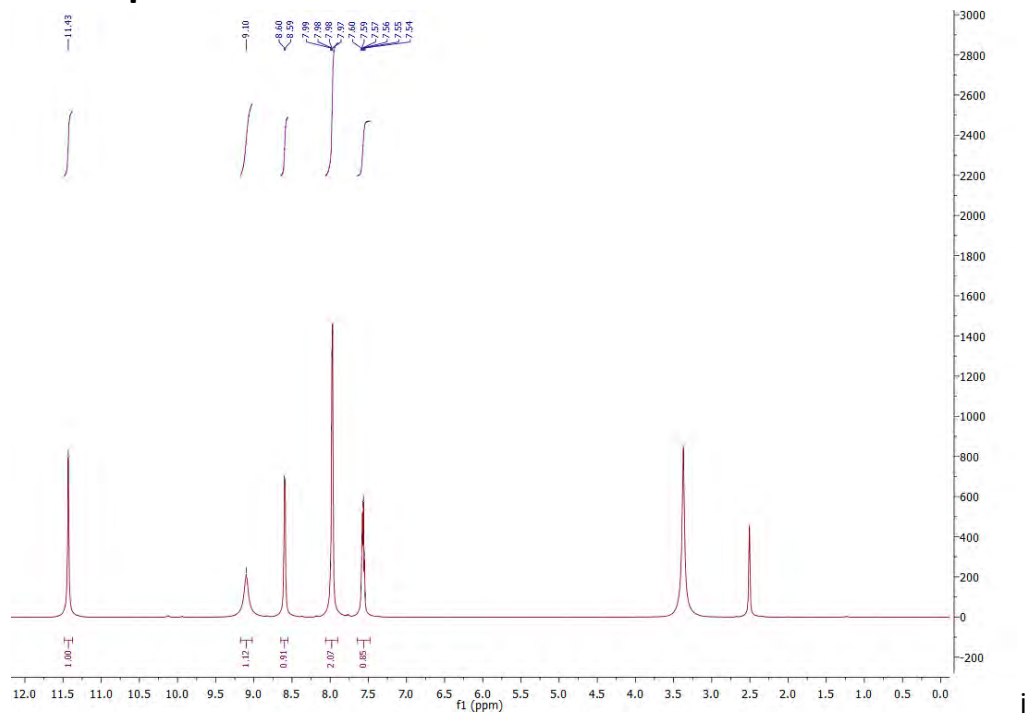


Abbildung 5.6.23: IR-Transmissionsspektrum von CuCNP.

5.7 NMR-Spektren

Abbildung 5.7.1: ^1H -NMR-Spektrum von Picolinhydroxamsäure (PicHA).

5. Experimentaltteil

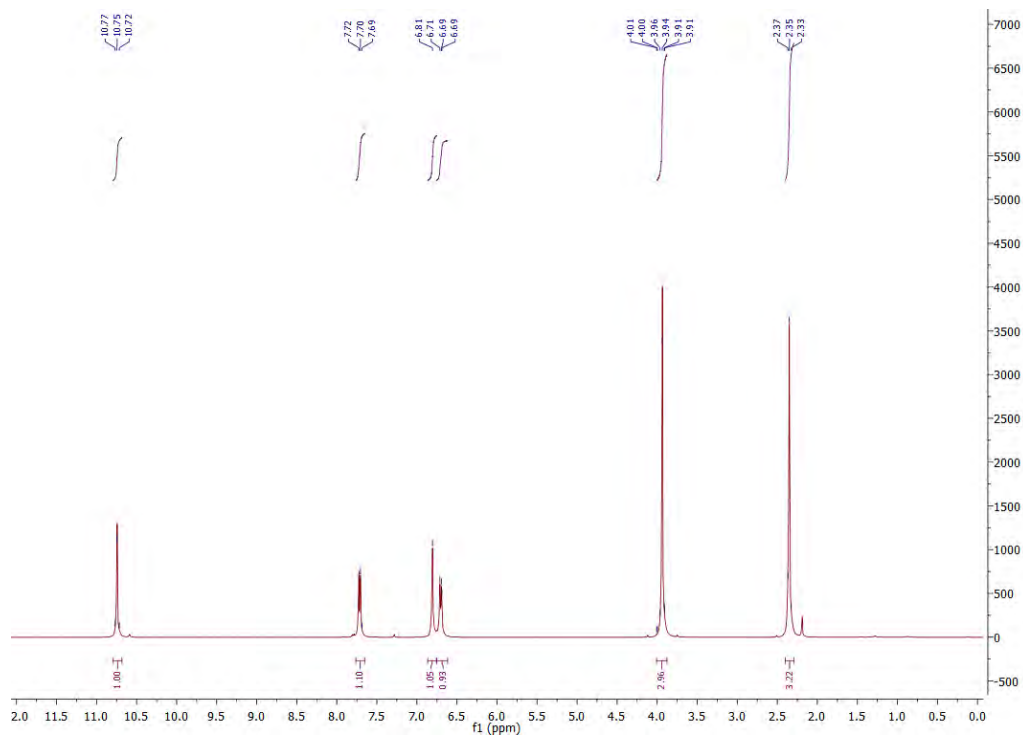


Abbildung 5.7.2: ^1H -NMR-Spektrum von 4-Methyl-Salicylsäuremethylester.

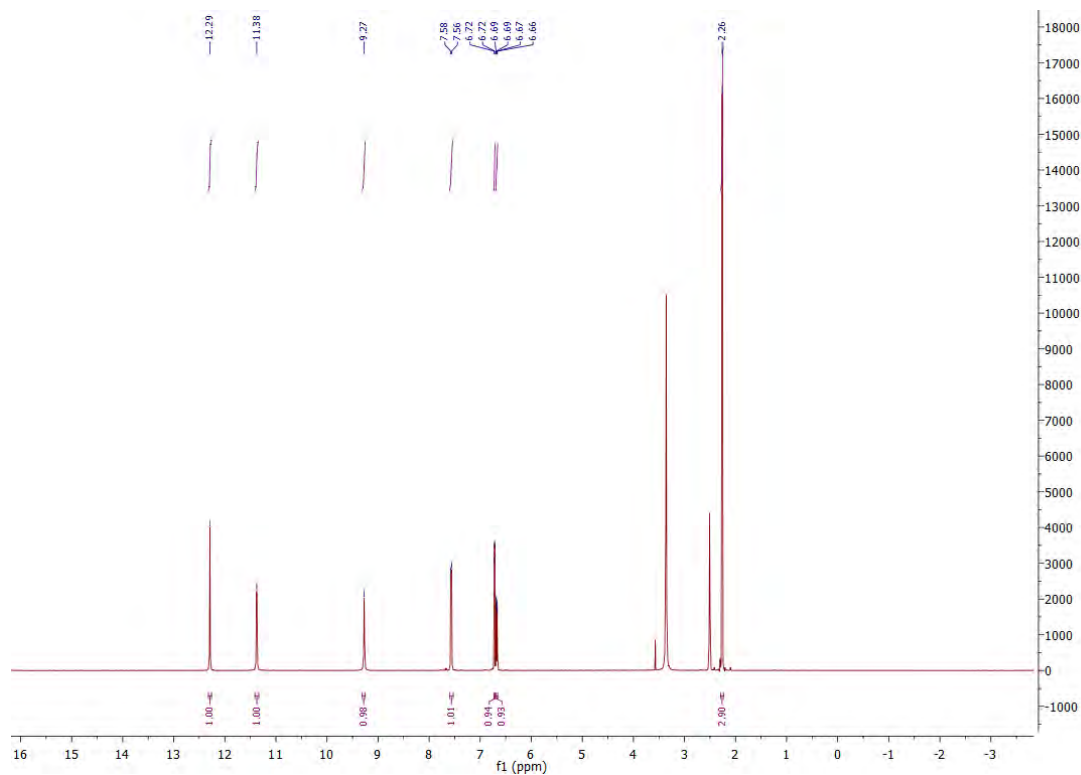


Abbildung 5.7.3: ^1H -NMR-Spektrum von 4-Methyl-Salicylhydroxamsäure (MeShi).

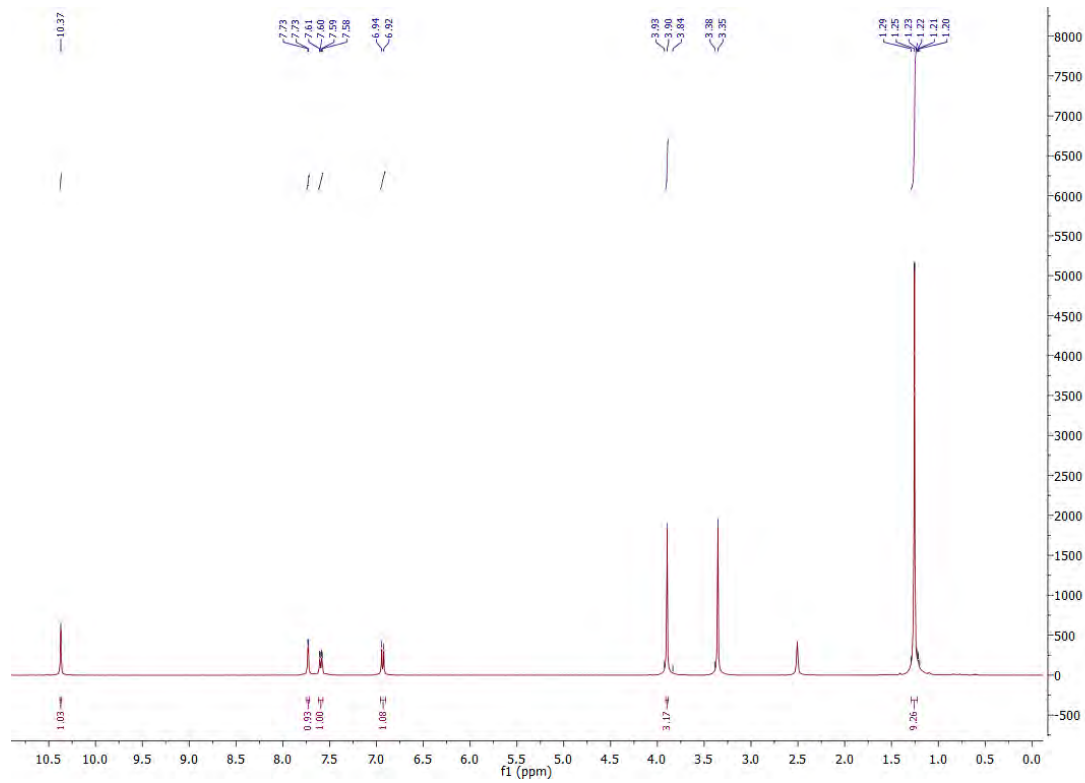


Abbildung 5.7.4: ^1H -NMR-Spektrum von 5-tert-Butylsalicylsäuremethylester.

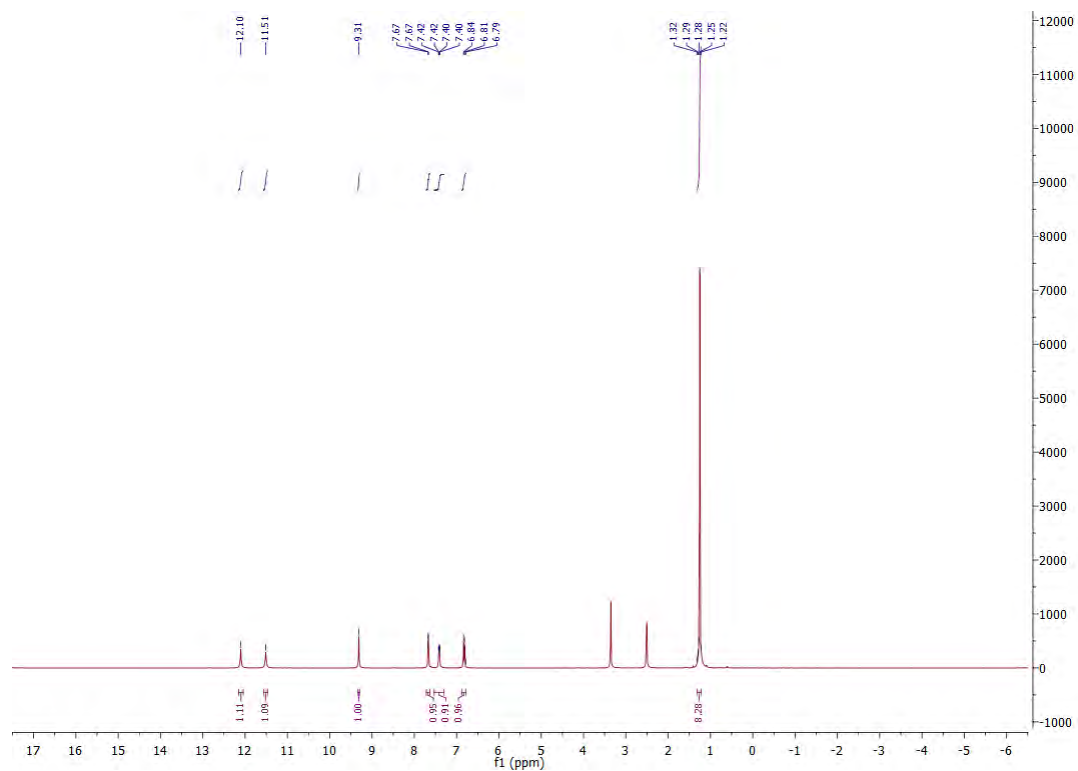


Abbildung 5.7.5: ^1H -NMR-Spektrum von 5-tert-Butylsalicylhydroxamsäure.

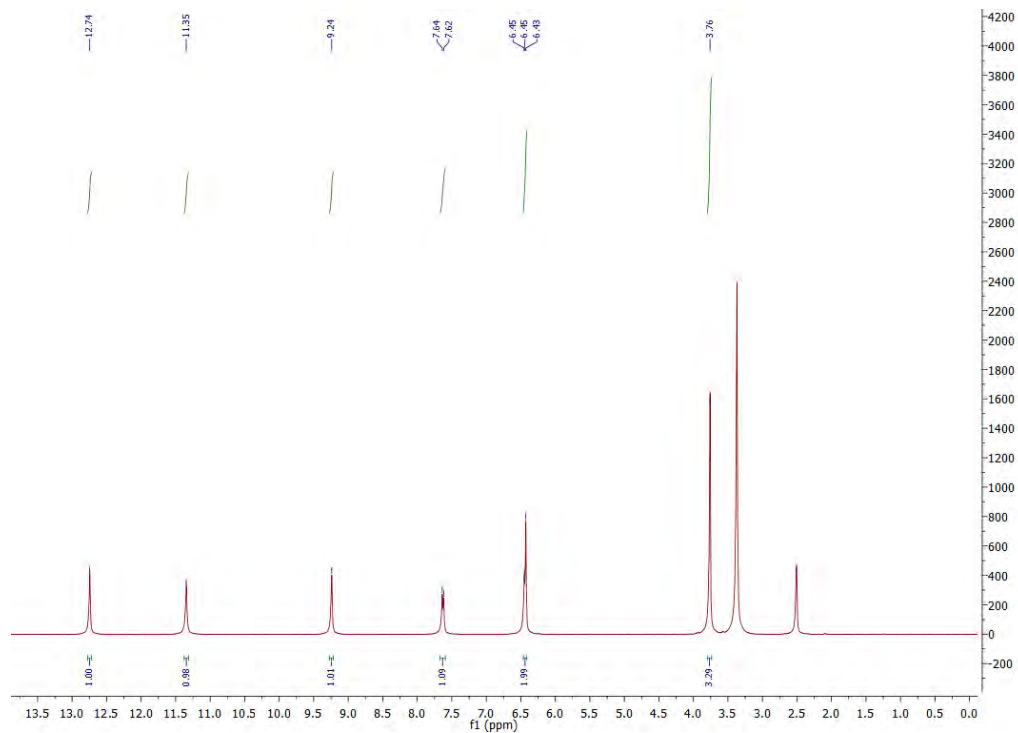


Abbildung 5.7.5: ^1H -NMR-Spektrum von 3-Hydroxynaphtoe-2-Säuremethylester.

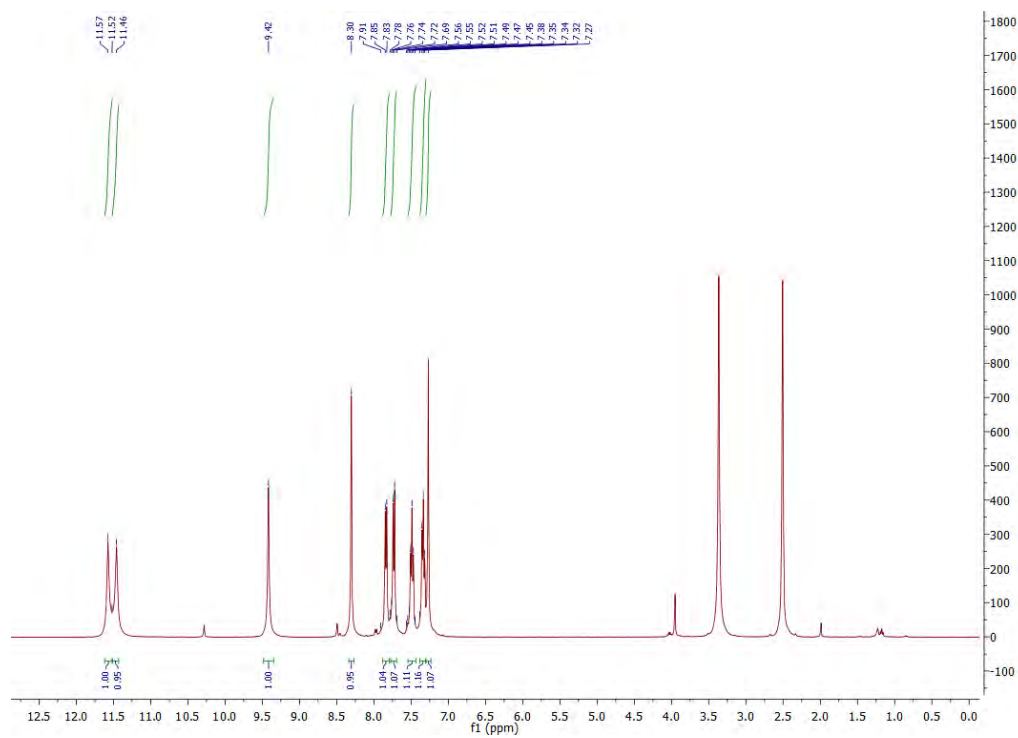


Abbildung 5.7.5: ^1H -NMR-Spektrum von 3-Hydroxynaphtoe-2-Hydroxamsäure.

5.8 Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 5.8.1: Röntgenstrukturdaten von **NiShi(a)** und **NiShi(b)**.

Bezeichnung	NiShi(a)	NiShi(b)
Summenformel	$C_{124}H_{186}N_{15}Ni_{10}O_{40}$	$C_{112}H_{159}N_{15}Ni_{10}O_{34}$
Molekulargewicht / $g \cdot mol^{-1}$	3113.97	2846.63
Kristallgröße / mm	0.12 x 0.096 x 0.079	0.12 x 0.068 x 0.033
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P121/c1	P-1
a / Å	14.0854(2)	14.2983(7)
b / Å	18.2417(3)	15.4839(7)
c / Å	28.8949(5)	16.4584(8)
$\alpha / ^\circ$	90	72.391(4)
$\beta / ^\circ$	99.4360(10)	75.374(4)
$\gamma / ^\circ$	90	86.597(4)
Zellvolumen	7323.8(2)	3359.9(3)
Formaleinheiten pro Einheitszelle	2	1
Dichte	1.412	1.407
Absorptionskoeffizient μ	1.334	1.443
Strukturfaktor für F(000)	327	1488
Temperatur	293(2)	173
Diffraktometer	STOE STADIVARI	STOE STADIVARI
Strahlungsquelle	Mo-K α	Mo-K α
Messbereich / θ	$1.872 < \theta < 29.908$	$1.729 < \theta < 30.866$
Index Bereiche	-19 < h < 19 -25 < k < 25 -40 < l < 36	-20 < h < 19 -22 < k < 18 -23 < l < 22
Gemessene Reflexe	135799	46218
Unabhängige Reflexe	19791	46218
R1	0.0352	0.0768
wR2	0.0878	0.2649
Goof	0.856	1.038
Rint	0.054	0.1507
Bemerkung		

Tabelle 5.8.2: Röntgenstrukturdaten von **NiNaph** und **TbShi**.

Bezeichnung	NiNaph	TbShi
Summenformel	$C_{158}H_{201}N_{17}Ni_{10}O_{45}$	$C_{221}H_{306}N_{30}Ni_{16}O_{61}Tb_2$
Molekulargewicht / $g \cdot mol^{-1}$	3645.45	5616.14
Kristallgröße / mm	0.06 x 0.05 x 0.04	0.330 x 0.263 x 0.220
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a / Å	15.3937(18)	18.7267(2)
b / Å	16.1519(14)	21.6080(2)
c / Å	17.687(2)	30.7921(3)
$\alpha / ^\circ$	78.198(8)	78.5150(10)
$\beta / ^\circ$	87.191(9)	89.9080(10)
$\gamma / ^\circ$	70.866(8)	78.0880(10)
Zellvolumen	4066.1(8)	11937.4(2)
Formaleinheiten pro Einheitszelle	1	2
Dichte	1.489	1.562
Absorptionskoeffizient μ	1.216	1.9
Strukturfaktor für F(000)	1908	5816
Temperatur	293(2)	120(2)
Diffraktometer	STOE STADIVARI	STOE STADIVARI
Strahlungsquelle	Mo-K α	Mo-K α
Messbereich / θ	$1.811 < \theta < 21.417$	$1.632 < \theta < 28.796$
Index Bereiche	$-9 < h < 14$ $-15 < k < 14$ $-17 < l < 17$	$-25 < h < 25$ $-28 < k < 28$ $-40 < l < 41$
Gemessene Reflexe	9032	181611
Unabhängige Reflexe	5622	55758
R1	0.1117	0.0877
wR2	0	0.2407
Goof	1.256	1.028
Rint	0.0666	0.0394
Bemerkung		

Tabelle 5.8.3: Röntgenstrukturdaten von **TbMeShi** und **Tb⁺BuShi**.

Bezeichnung	TbMeShi	Tb⁺BuShi
Summenformel	C ₁₉₅ H ₂₅₃ Tb ₂ N ₂₉ Ni ₁₆ O ₆₆	C ₁₀₈ H ₁₄₄ N ₁₂ Ni ₈ O ₂₄ Tb
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	5323.61	2622.94
Kristallgröße / mm	0.125 x 0.074 x 0.030	0.140 x 0.070 x 0.025
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	P2/n
a / Å	16.2453(6)	10.1383(3)
b / Å	17.9387(7)	27.7387(8)
c / Å	19.4508(7)	23.4304(7)
α / °	77.688(3)	90
β / °	88.808(3)	92.710(2)
γ / °	73.882(3)	90
Zellvolumen	5315.8(4)	6581.8(3)
Formaleinheiten pro Einheitszelle	1	2
Dichte	1.663	1.323
Absorptionskoeffizient μ	2.164	1.711
Strukturfaktor für F(000)	2734	2714
Temperatur	293(2)	293(2)
Diffraktometer	STOE STADIVARI	STOE STADIVARI
Strahlungsquelle	Mo-Kα	Mo-Kα
Messbereich / θ	2.014 < θ < 31.025	1.707 < θ < 31.106
Index Bereiche	-22 < h < 21 -25 < k < 22 -27 < l < 27	-12 < h < 14 -37 < k < 36 -30 < l < 32
Gemessene Reflexe	65771	77491
Unabhängige Reflexe	29170	18829
R1	0.0537	0.1788
wR2	0.1527	0.5282
Goof	0.916	0.956
Rint	0.0654	0.0933
Bemerkung		

Tabelle 5.8.4: Röntgenstrukturdaten von **TbCu⁴BuShi** und **CuOTfDy**.

Bezeichnung	TbCu⁴BuShi	CuOTfDy
Summenformel	C ₁₀₈ H ₁₄₄ N ₁₂ Ni ₈ O ₂₄ Tb	C ₁₀₈ H ₁₄₄ N ₁₂ Ni ₈ O ₂₄ Tb
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2661.58	1722.11
Kristallgröße / mm	0.1 x 0.063 x 0.03	0.89 x 0.453 x 0.09
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin
Raumgruppe	Pnnn	P-1
a / Å	10.4932(6)	11.8310(4)
b / Å	23.3987(11)	14.6323(5)
c / Å	27.7125(15)	16.0355(5)
α / °	90	90.970(3)
β / °	90	90.413(3)
γ / °	90	106.619(2)
Zellvolumen	6804.2(6)	2659.43(15)
Formaleinheiten pro Einheitszelle	2	2
Dichte	1.299	2.151
Absorptionskoeffizient μ	1.799	3.59
Strukturfaktor für F(000)	273	1688
Temperatur	293(2)	120
Diffraktometer	STOE STADIVARI	STOE STADIVARI
Strahlungsquelle	Mo-Kα	Mo-Kα
Messbereich / θ	1.741 < θ < 25.999	1.911 < θ < 30.641
Index Bereiche	-12 < h < 12 -28 < k < 28 -34 < l < 34	-16 < h < 16 -20 < k < 20 -21 < l < 22
Gemessene Reflexe	73928	42657
Unabhängige Reflexe	6707	42657
R1	0.1132	0.0454
wR2	0.324	0.1274
Goof	0.846	1.04
Rint	0.224	0.0398
Bemerkung	Aufgrund starker Fehlordnung wurden die Atompositionen gemittelt	

Tabelle 5.8.5: Röntgenstrukturdaten von **CuDy^{df}** und **Cu₂O**.

Bezeichnung	CuDy^{df}	Cu₂O
Summenformel	C ₄₂ H ₃₁ Cu ₅ DyF ₁₁ N ₁₁ O ₂₀ S ₃	C ₁₂₃ H ₁₀₀ Cu ₁₀ Dy ₂ F ₉ N ₃₂ O ₃₄ S ₃
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	1795.16	3797.92
Kristallgröße / mm	0.22 x 0.137 x 0.05	0.095 x 0.077 x 0.065
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P1	P-1
a / Å	10.454	16.3982(7)
b / Å	14.907	16.5607(8)
c / Å	18.163	16.9043(9)
α / °	88.06	89.476(4)
β / °	85.9	71.386(4)
γ / °	75.34	66.994(3)
Zellvolumen	2731.1	3969.2(4)
Formaleinheiten pro Einheitszelle	2	1
Dichte	2.183	1.589
Absorptionskoeffizient μ	3.503	2.365
Strukturfaktor für F(000)	1756	1885
Temperatur	120.15	120
Diffraktometer	STOE STADIVARI	STOE STADIVARI
Strahlungsquelle	Mo-Kα	Mo-Kα
Messbereich / θ	2.373 < θ < 27.962	1.733 < θ < 26.499
Index Bereiche	-13 < h < 13 -19 < k < 19 -23 < l < 23	-20 < h < 20 -20 < k < 20 -20 < l < 21
Gemessene Reflexe	57362	42442
Unabhängige Reflexe	24717	53126
R1	0.0344	0.1647
wR2	0.0875	0.4254
Goof	1.216	1.181
Rint	0.0228	0.2358
Bemerkung		

Tabelle 5.8.6: Röntgenstrukturdaten von **Cu₂PicHA** und **Cu₂F**.

Bezeichnung	Cu₂PicHA	Cu₂F
Summenformel	C ₅₃ H ₅₇ Cu ₅ DyFN ₁₇ O ₁₂ S	C ₅₄ H ₂₀ Cu ₅ DyN ₁₄ O _{14.5} Si _{0.5}
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	1655.41	1640.6
Kristallgröße / mm	0.225 x 0.148 x 0.08	0.38 x 0.247 x 0.085
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	I12/m1
a / Å	18.5010(4)	16.2953(4)
b / Å	19.6791(4)	36.4059(8)
c / Å	27.9342(6)	14.0585(4)
α / °	71.442(2)	90
β / °	82.540(2)	94.519(2)
γ / °	79.336(2)	90
Zellvolumen	9447.5(4)	8314.2(4)
Formaleinheiten pro Einheitszelle	1	4
Dichte	0.291	1.311
Absorptionskoeffizient μ	0.49	2.218
Strukturfaktor für F(000)	826	32
Temperatur	293(2)	120
Diffraktometer	STOE STADIVARI	STOE STADIVARI
Strahlungsquelle	Mo-Kα	Mo-Kα
Messbereich / θ	1.603 < θ < 29.907	1.993 < θ < 29.532
Index Bereiche	-24 < h < 24 -26 < k < 27 -38 < l < 30	-20 < h < 21 -49 < k < 47 -17 < l < 19
Gemessene Reflexe	111199	28470
Unabhängige Reflexe	43409	28470
R1	0.1447	0.0752
wR2	0.4316	0.2701
Goof	1.216	1.045
Rint	0.0601	0.035
Bemerkung		

Tabelle 5.8.7: Röntgenstrukturdaten von **NiDMF** und **CuDMF**.

Bezeichnung	NiDMF	CuDMF
Summenformel	C ₇₅ H ₆₇ DyFN ₂₂ Ni ₅ O ₂₀ S	C ₁₂₃ H ₁₂₇ Cu ₁₀ Dy ₂ F ₁₈ N ₃₃ O ₄₅ S ₆
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2103.61	4282.33
Kristallgröße / mm	0.148 x 0.092 x 0.032	0.54 x 0.417 x 0.25
Kristallsystem	Monoclin	Triklin
Raumgruppe	P121/n1	P-1
a / Å	43.0301(5)	17.1971(2)
b / Å	18.79110(10)	22.4971(3)
c / Å	48.8760(5)	22.7250(3)
α / °	90	71.8860(10)
β / °	114.9120(10)	72.3210(10)
γ / °	90	77.6690(10)
Zellvolumen	35843.1(6)	7892.38(19)
Formaleinheiten pro Einheitszelle	1	2
Dichte	0.097	1.802
Absorptionskoeffizient μ	0.122	2.441
Strukturfaktor für F(000)	1062	4272
Temperatur	120	120
Diffraktometer	STOE STADIVARI	STOE STADIVARI
Strahlungsquelle	Mo-Kα	Mo-Kα
Messbereich / θ	1.925 < θ < 17.499	1.906 < θ < 29.887
Index Bereiche	-36 < h < 35 -15 < k < 15 -41 < l < 41	-23 < h < 23 -31 < k < 31 -30 < l < 31
Gemessene Reflexe	81126	136083
Unabhängige Reflexe	122461	136085
R1	0.1266	0.0344
wR2	0.423	0.1012
Goof	1.857	1.081
Rint	0.0458	0.0235
Bemerkung		

Tabelle 5.8.8: Röntgenstrukturdaten von **CuCNP**

Bezeichnung	CuCNP
Summenformel	$C_{80}H_{70}Cu_5N_{18}O_{12}Dy$
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	7553.16
Kristallgröße / mm	0.07 x 0.05 x 0.02
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P121/n1
a / Å	15.6237(5)
b / Å	19.1278(4)
c / Å	28.7784(8)
α / °	90
β / °	93.777(2)
γ / °	90
Zellvolumen	8581.7(4)
Formaleinheiten pro Einheitszelle	1
Dichte	1.462
Absorptionskoeffizient μ	5.853
Strukturfaktor für F(000)	3795
Temperatur	120
Diffraktometer	STOE STADIVARI
Strahlungsquelle	CuK α
Messbereich / θ	$2.776 < \theta < 68.243$
Index Bereiche	$-18 < h < 18$ $-22 < k < 23$ $-33 < l < 34$
Gemessene Reflexe	49209
Unabhängige Reflexe	15363
R1	0.2266
wR2	0.5734
Goof	2.496
Rint	0.0323
Bemerkung	

Literaturverzeichnis

- [1] G. Scheunert, O. Heinonen, R. Hardeman, A. Lapicki, M. Gubbins, R. M. Bowman, *Appl. Phys. Rev.* **2016**, *3*, 011301.
- [2] "Webshop Western-Digital
"https://Shop.Westerndigital.Com/Tools/DocumentRequestHandler?DocPath=/Content/Dam/Doc-Library/En_us/Assets/Public/Western-Digital/Product/Data-Center-Drives/Ultrastar-Dc-Hc500-Series/Data-Sheet-Ultrastar-Dc-Hc550.Pdf Abgerufen am 16.08.2021,
- [3] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford ; New York, **2006**.
- [4] A. Sukhov, L. Chotorlishvili, P. P. Horley, C.-L. Jia, S. K. Mishra, J. Berakdar, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, *47*, 155302.
- [5] A. Zabala-Lekuona, J. M. Seco, E. Colacio, *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *441*, 213984.
- [6] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [7] T. Glaser, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 116–130.
- [8] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, NY, **1993**.
- [9] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1816.
- [10] M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas, F. Neese, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *289–290*, 177–214.
- [11] K. M. Mertes, Y. Suzuki, M. P. Sarachik, Y. Myasoedov, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Solid State Communications* **2003**, *127*, 131–139.
- [12] C. E. Jackson, I. P. Moseley, R. Martinez, S. Sung, J. M. Zadrozny, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 6684–6699.
- [13] M. J. Giansiracusa, A. K. Kostopoulos, D. Collison, R. E. P. Winpenny, N. F. Chilton, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 7025–7028.
- [14] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2431–2453.
- [15] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1835–1840.
- [16] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926–4929.
- [17] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766–4767.
- [18] W.-P. Chen, J. Singleton, L. Qin, A. Camón, L. Engelhardt, F. Luis, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, *Nat Commun* **2018**, *9*, 2107.
- [19] R. A. Scott, Ed. , *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, **2011**.
- [20] F. Neese, D. A. Pantazis, *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229–238.
- [21] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- [22] J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [23] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- [24] J. Sievers, *Zeitschrift fuer Physik B, Condensed Matter and Quanta* **1982**, *45*, 289–296.
- [25] V. S. Parmar, D. P. Mills, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 7625–7645.
- [26] J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen, M.-L. Tong, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5441–5450.
- [27] Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y.-Z. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16071–16074.

- [28] Y. Ding, T. Han, Y. Zhai, D. Reta, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, Y. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 5893–5902.
- [29] M. Li, H. Wu, Q. Yang, H. Ke, B. Yin, Q. Shi, W. Wang, Q. Wei, G. Xie, S. Chen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17775–17787.
- [30] Z. Jiang, L. Sun, Q. Yang, B. Yin, H. Ke, J. Han, Q. Wei, G. Xie, S. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 4273–4280.
- [31] L. Zhu, B. Yin, P. Ma, D. Li, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16117–16121.
- [32] Z.-F. Yang, Y.-M. Tian, W.-Y. Zhang, P. Chen, H.-F. Li, Y.-Q. Zhang, W.-B. Sun, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4931–4940.
- [33] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, Y.-Z. Zheng, W.-Q. Lin, L. Ungur, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, M.-L. Tong, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3310.
- [34] X.-L. Ding, Q.-C. Luo, Y.-Q. Zhai, Q. Zhang, L. Tian, X. Zhang, C. Ke, X.-F. Zhang, Y. Lv, Y.-Z. Zheng, *Inorganics* **2021**, *9*, 64.
- [35] A. Castro-Alvarez, Y. Gil, L. Llanos, D. Aravena, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2478–2486.
- [36] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Science* **2018**, *362*, 1400–1403.
- [37] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [38] J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, *Acta Cryst* **1956**, *9*, 373–375.
- [39] B. M. Day, F.-S. Guo, R. A. Layfield, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1880–1889.
- [40] C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, D. P. Mills, *Nature* **2017**, *548*, 439–442.
- [41] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11445–11449.
- [42] D. Reta, J. G. C. Kragoskow, N. F. Chilton, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5943–5950.
- [43] C. V. Topping, S. J. Blundell, *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 013001.
- [44] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9953.
- [45] D. Reta, N. F. Chilton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 23567–23575.
- [46] J. L. Erskine, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 5016–5024.
- [47] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, J. B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J.-M. Esteve, R. Karnatak, J. P. Remeika, H. A. Dabkowska, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 6529–6531.
- [48] B. T. Thole, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2499–2502.
- [49] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 694–697.
- [50] G. van der Laan, A. I. Figueroa, *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *277–278*, 95–129.
- [51] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, G. Materlik, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 737–740.
- [52] J. Stöhr, H. König, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3748–3751.
- [53] W. Kuch, Abbildende magnetische Mikrospektroskopie, MLU Halle Wittenberg **2002**..
- [54] P. Majewski, Magnetischer Austauschmechanismus und Magnetotransport in ferromagnetischen Doppelperowskiten A₂BB'O₆, *Technische Universität München*, **2006**.
- [55] M. Münzenberg, F. Leuenberger, W. Felsch, G. Krill, T. Neisius, S. Pascarelli, S. Pizzini, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 224431.
- [56] C. Piamonteze, P. Miedema, F. M. F. de Groot, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 184410.
- [57] XMCD investigation at M_{4,5} edges of the, Tripathi, Sapana, *XMCD Investigation at M_{4,5} Edges of the Rare Earth Elements in High-Performance Permanent Magnet*, Universität Stuttgart, **2018**.
- [58] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7258–7259.
- [59] C. Dendrinou-Samara, L. Alevizopoulou, L. Iordanidis, E. Samaras, D. P. Kessissoglou, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2002**, *89*, 89–96.
- [60] K. Du, S.-X. Liu, B. Lin, *Inorganic Chemistry Communications* **2020**, *111*, 107606.
- [61] D. P. Kessissoglou, J. J. Bodwin, J. Kampf, C. Dendrinou-Samara, V. L. Pecoraro, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, *331*, 73–80.

- [62] A. Tarushi, G. D. Geromichalos, K. Lafazanis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, N. Lalioti, A. A. Pantazaki, D. P. Kessissoglou, V. Tangoulis, G. Psomas, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 6955–6967.
- [63] A. Athanasopoulou, L. Carrella, E. Rentschler, *Inorganics* **2018**, *6*, 66.
- [64] C. M. Foley, M. A. Armanious, A. M. Smihosky, M. Zeller, C. M. Zaleski, *J Chem Crystallogr* **2020**, DOI 10.1007/s10870-020-00870-1.
- [65] L. Jin, F. Xiao, G. Cheng, Z. Ji, *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, *9*, 758–760.
- [66] A. Tarushi, M. Zampakou, S. Perontsis, K. Lafazanis, A. A. Pantazaki, A. G. Hatzidimitriou, G. D. Geromichalos, G. Psomas, *Inorganica Chimica Acta* **2018**, *483*, 579–592.
- [67] C. Dendrinou-Samara, A. N. Papadopoulos, D. A. Malamataris, A. Tarushi, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Samaras, D. P. Kessissoglou, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2005**, *99*, 864–875.
- [68] C. Y. Chow, R. Guillot, E. Rivière, J. W. Kampf, T. Mallah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10238–10247.
- [69] W. Luo, X. Sun, K. Hu, Z. Ji, G. Cheng, X. Meng, *Transition Met Chem* **2008**, *33*, 295–299.
- [70] C. Jin, H. Yu, L. Jin, L. Wu, Z. Zhou, *Journal of Coordination Chemistry* **2010**, *63*, 3772–3782.
- [71] F.-P. Xiao, L.-F. Jin, G.-Z. Cheng, Z.-P. Ji, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2695–2702.
- [72] J. Pan, Q. Guo, B. Yang, Y. Li, J. Cao, X. Meng, F. Xiao, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 6143–6148.
- [73] T.-Y. Jiang, H.-J. Zhong, T. Xiang, L.-F. Jin, H. Yu, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, *362*, 4729–4733.
- [74] P. Happ, E. Rentschler, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15308–15312.
- [75] T.-P. Shu, J.-L. Wen, H.-M. Feng, K.-W. Lei, H.-Z. Liang, *Solid State Sciences* **2009**, *11*, 2180–2183.
- [76] L. Jin, H. Yu, S. Wu, F. Xiao, *Dalton Trans.* **2009**, 197–201.
- [77] E. V. Salerno, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, T. Mallah, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2611–2623.
- [78] M. Sutradhar, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *30*, 42–45.
- [79] E. S. Biros, C. L. Ward, M. J. Allen, J. C. Lutter, *J Chem Crystallogr* **2021**, DOI 10.1007/s10870-021-00900-6.
- [80] L. F. Jones, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4667–4675.
- [81] G. Vlahopoulou, A. Escuer, M. Font-Bardia, T. Calvet, *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *16*, 78–80.
- [82] T. C. Stamatatos, S. Dionyssopoulou, G. Efthymiou, P. Kyritsis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Vicente, A. Escuer, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3374–3376.
- [83] P. Happ, C. Plenck, E. Rentschler, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *289–290*, 238–260.
- [84] D. Wu, D. Guo, Y. Song, W. Huang, C. Duan, Q. Meng, O. Sato, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 854–860.
- [85] G. Psomas, C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, A. Tsohos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6556–6557.
- [86] Y. Bai, D. Dang, C. Duan, Y. Song, Q. Meng, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5972–5974.
- [87] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Polyhedron* **2013**, *52*, 491–499.
- [88] L. Marchiò, N. Marchetti, C. Atzeri, V. Borghesani, M. Remelli, M. Tegoni, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3237–3250.
- [89] S. H. Seda, J. Janczak, J. Lisowski, *Inorganic Chemistry Communications* **2006**, *9*, 792–796.
- [90] C. Chen, H. Qiu, W. Chen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8671–8678.
- [91] A. J. Stemmler, J. W. Kampf, M. L. Kirk, B. H. Atasi, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2807–2817.
- [92] C. McDonald, T. Whyte, S. M. Taylor, S. Sanz, E. K. Brechin, D. Gaynor, L. F. Jones, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6672.

- [93] A. D. Cutland, J. A. Halfen, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6211–6212.
- [94] T. Afrati, A. A. Pantazaki, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 765–775.
- [95] I. A. Golenya, E. Gumienna-Kontecka, A. N. Boyko, M. Haukka, I. O. Fritsky, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6221–6227.
- [96] Y. Song, J.-C. Liu, Y.-J. Liu, D.-R. Zhu, J.-Z. Zhuang*, X.-Z. You*, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *305*, 135–142.
- [97] M. Careri, F. Dallavalle, M. Tegoni, I. Zagnoni, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2003**, *93*, 174–180.
- [98] E. R. Trivedi, S. V. Eliseeva, J. Jankolovits, M. M. Olmstead, S. Petoud, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1526–1534.
- [99] 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.
- [100] C. Papatrifiantafyllopoulou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Manessi-Zoupa, S. P. Perlepes, *Zeitschrift für Naturforschung B* **2006**, *61*, 37–46.
- [101] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5063–5076.
- [102] M. Alexiou, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4732–4738.
- [103] J. R. Travis, A. M. Smihosky, A. C. Kauffman, S. E. Ramstrom, A. J. Lewis, S. G. Nagy, R. E. Rheam, M. Zeller, C. M. Zaleski, *J Chem Crystallogr* **2021**, *51*, 372–393.
- [104] A. A. Athanasopoulou, J. J. Baldoví, L. M. Carrella, E. Rentschler, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15381–15385.
- [105] A. Lüpke, L. M. Carrella, E. Rentschler, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4283–4286.
- [106] B. R. Gibney, A. J. Stemmler, S. Pilotek, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6008–6015.
- [107] M. Dou, H. Yang, X. Zhao, Z. Zhang, D. Li, J. Dou, *Inorganic Chemistry Communications* **2020**, *119*, 108127.
- [108] G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4933–5003.
- [109] V. L. Pecoraro, *Inorganica Chimica Acta* **1989**, *155*, 171–173.
- [110] A. J. Hall, M. Zeller, C. M. Zaleski, *Acta Crystallogr E Cryst Commun* **2020**, *76*, 1720–1724.
- [111] W.-W. Chang, H. Yang, H.-Q. Tian, D.-C. Li, J.-M. Dou, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 14145–14150.
- [112] M. Ostrowska, I. O. Fritsky, E. Gumienna-Kontecka, A. V. Pavlishchuk, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *327–328*, 304–332.
- [113] M. Casarin, C. Corvaja, C. di Nicola, D. Falcomer, L. Franco, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, F. Piccinelli, P. Tagliatesta, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5865–5876.
- [114] L. H. Gade, J. Lewis, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [115] L. Li, S. Shen, R. Lin, Y. Bai, H. Liu, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9986–9989.
- [116] C. Y. Chow, S. V. Eliseeva, E. R. Trivedi, T. N. Nguyen, J. W. Kampf, S. Petoud, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5100–5109.
- [117] C. M. Zaleski, S. Tricard, E. C. Depperman, W. Wernsdorfer, T. Mallah, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11348–11352.
- [118] C. J. Milios, R. Inglis, A. Vinslava, R. Bagai, W. Wernsdorfer, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12505–12511.
- [119] M.-L. Tong, J. Wang, Q.-W. Li, S.-G. Wu, Y.-C. Chen, R.-C. Wan, G.-Z. Huang, Y. Liu, J.-L. Liu, D. Reta, M. J. Giansiracusa, Z.-X. Wang, N. F. Chilton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, anie.202014993.
- [120] Q.-W. Li, R.-C. Wan, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, L.-F. Wang, J.-H. Jia, N. F. Chilton, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13365–13368.

- [121] A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11962–11963.
- [122] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10022–10024.
- [123] T. T. Boron, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9104–9106.
- [124] A. Rauguth, A. Kredel, L. M. Carrella, E. Rentschler, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14031–14037.
- [125] 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, C. M. Zaleski, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1729–1742.
- [126] T. T. Boron, J. C. Lutter, C. I. Daly, C. Y. Chow, A. H. Davis, A. Nimthong-Roldán, M. Zeller, J. W. Kampf, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10597–10607.
- [127] Q.-W. Li, J.-L. Liu, J.-H. Jia, Y.-C. Chen, J. Liu, L.-F. Wang, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10291–10294.
- [128] X.-N. Yao, J.-Z. Du, Y.-Q. Zhang, X.-B. Leng, M.-W. Yang, S.-D. Jiang, Z.-X. Wang, Z.-W. Ouyang, L. Deng, B.-W. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 373–380.
- [129] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Science* **2018**, *362*, 1400–1403.
- [130] Bergen, Elvira, Lanthanoid-Sandwich-Komplexe Basierend Auf Metallakronen, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2014**.
- [131] A. Kredel, Auf Metallakronen basierende 3d-4f Sandwichkomplexe, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2015**.
- [132] N. Koike, H. Uekusa, Y. Ohashi, C. Harnood, F. Kitamura, T. Ohsaka, K. Tokuda, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5798–5804.
- [133] S. Takamatsu, T. Ishikawa, S. Koshihara, N. Ishikawa, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7250–7252.
- [134] C. R. Ganivet, B. Ballesteros, G. de la Torre, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1457–1465.
- [135] A. B. Canaj, S. Dey, C. Wilson, O. Céspedes, G. Rajaraman, M. Murrie, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12037–12040.
- [136] A. Rauguth, Synthese und Charakterisierung Pyridin-koordinierter [15-MCCu(II)N(picHA)-5]-Metallakronen, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2017**.
- [137] P. Czaja, Oberflächenuntersuchungen von adsorbierten und funktionalisierten, mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2019**.
- [138] N. Otto, T. Opatz, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1105–1111.
- [139] E. E. Weinert, R. Dondi, S. Colloredo-Melz, K. N. Frankenfield, C. H. Mitchell, M. Freccero, S. E. Rokita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11940–11947.
- [140] T. A. AlHujran, L. N. Dawe, J. Collins, P. E. Georghiou, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 971–973.
- [141] M. E. Zwaagstra, H. Timmerman, M. Tamura, T. Tohma, Y. Wada, K. Onogi, M.-Q. Zhang, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 1075–1089.
- [142] 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.
- [143] G. Chaboussant, R. Basler, H.-U. Güdel, S. Ochsenein, A. Parkin, S. Parsons, G. Rajaraman, A. Sieber, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2004**, 2758–2766.
- [144] 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.
- [145] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell, D. Avnir, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1693–1708.
- [146] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092.
- [147] A. Chiesa, F. Cugini, R. Hussain, E. Macaluso, G. Allodi, E. Garlatti, M. Giansiracusa, C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, J. M. Skelton, T. Guidi, P. Santini, M. Solzi, R. De Renzi, D. P. Mills, N. F. Chilton, S. Carretta, *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 174402.

- [148] E. Garlatti, A. Chiesa, P. Bonfà, E. Macaluso, I. J. Onuorah, V. S. Parmar, Y.-S. Ding, Y.-Z. Zheng, M. J. Giansiracusa, D. Reta, E. Pavarini, T. Guidi, D. P. Mills, N. F. Chilton, R. E. P. Winpenny, P. Santini, S. Carretta, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, 8826–8832.
- [149] S. Li, X.-X. An, J.-F. Wang, L. Wang, L.-G. Xue, *J Struct Chem* **2020**, *61*, 1993–2006.
- [150] G. Liu, J. Zhao, S. Liang, Y. Li, Z. Chang, X. Wang, B. Chen, *CrystEngComm* **2021**, *23*, 1263–1271.
- [151] J. Suebphanpho, S. Wannapaiboon, S. Youngme, J. Boonmak, *Crystal Growth & Design* **2020**, *20*, 7439–7449.
- [152] M. Sutradhar, T. Roy Barman, A. J. L. Pombeiro, L. M. D. R. S. Martins, *Catalysts* **2019**, *9*, 1053.
- [153] A. Alhassanat, C. Gamer, A. Rauguth, A. A. Athanasopoulou, J. Sutter, C. Luo, H. Ryll, F. Radu, A. A. Sapozhnik, T. Mashoff, E. Rentschler, H. J. Elmers, *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 064428.
- [154] J. B. Goedkoop, B. T. Thole, G. van der Laan, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 2086–2093.
- [155] P. Alemany, D. Casanova, S. Alvarez, C. Dryzun, D. Avnir, in *Reviews in Computational Chemistry* (Eds.: A.L. Parrill, K.B. Lipkowitz), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2017**, pp. 289–352.
- [156] G. Brunet, F. Habib, I. Korobkov, M. Murugesu, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6195–6202.
- [157] Z. Li, Y. Zhai, W. Chen, Y. Ding, Y. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 16219–16224.
- [158] L.-W. Cheng, C.-L. Zhang, J.-Y. Wei, P.-H. Lin, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 17331–17339.
- [159] M. Perfetti, J. Rinck, G. Cucinotta, C. E. Anson, X. Gong, L. Ungur, L. Chibotaru, M.-E. Boulon, A. K. Powell, R. Sessoli, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 6.
- [160] S. Stepanow, J. Honolka, P. Gambardella, L. Vitali, N. Abdurakhmanova, T.-C. Tseng, S. Rauschenbach, S. L. Tait, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11900–11901.
- [161] A. Athanasopoulou, Ln(III) Metallocrown Complexes: Novel Systems and Single-Molecule Magnet (SMM) Properties, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2019**.
- [162] F. M. F. de Groot, M. A. Arrio, Ph. Saintavit, Ch. Cartier, C. T. Chen, *Solid State Communications* **1994**, *92*, 991–995.
- [163] D. Nolle, *Kombinierte oberflächen- und volumensensitive spektro-mikroskopische XMCD-Untersuchungen nanopartikulärer Hybridsysteme*, Cuvillier, Göttingen, **2012**.
- [164] J. Díaz, C. Blanco-Roldán, *Phys. Rev. B* **2021**, *104*, 054439.
- [165] N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, A. Soncini, *Nat Commun* **2013**, *4*, 2551.
- [166] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A Found Adv* **2015**, *71*, 3–8.
- [167] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr C Struct Chem* **2015**, *71*, 3–8.
- [168] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J Appl Crystallogr* **2009**, *42*, 339–341.
- [169] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler, P. A. Wood, *J Appl Crystallogr* **2020**, *53*, 226–235.
- [170] Brandenburg, Klaus. *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*. Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany Crystal Impact GbR, Boon, Germany 2020
Brandenburg, Klaus, **2020**.
- [171] M. W. Haverkort, M. Zwierzycki, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 165113.
- [172] I. Fdez. Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, J. Creutzberg, N. Dattani, M. G. Delcey, S. S. Dong, A. Dreuw, L. Freitag, L. M. Frutos, L. Gagliardi, F. Gendron, A. Giussani, L. González, G. Grell, M. Guo, C. E. Hoyer, M. Johansson, S. Keller, S. Knecht, G. Kovačević, E. Källman, G. Li Manni, M. Lundberg, Y. Ma, S. Mai, J. P. Malhado, P. Å. Malmqvist, P. Marquetand, S. A. Mewes, J. Norell, M. Olivucci, M. Oppel, Q. M. Phung, K. Pierloot, F.

- Plasser, M. Reiher, A. M. Sand, I. Schapiro, P. Sharma, C. J. Stein, L. K. Sørensen, D. G. Truhlar, M. Ugandi, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, O. Weser, T. A. Wesofowski, P.-O. Widmark, S. Wouters, A. Zech, J. P. Zobel, R. Lindh, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 5925–5964.
- [173] G. B. Jones, C. J. Moody, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 186.
- [174] W. Liu, F. Lau, K. Liu, H. B. Wood, G. Zhou, Y. Chen, Y. Li, T. E. Akiyama, G. Castriota, M. Einstein, C. Wang, M. E. McCann, T. W. Doebber, M. Wu, C. H. Chang, L. McNamara, B. McKeever, R. T. Mosley, J. P. Berger, P. T. Meinke, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 8541–8554.
- [175] G. Zvilichovsky, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 486–489.
- [176] D. Coucouvanis, *Inorganic Syntheses: Volume 33*, Wiley, New York Chichester, **2002**.

