

Molekularer Magnetismus Metallakronen-basierter Komplexverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften – Dr. rer. nat.“
im Promotionsfach Chemie

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

vorgelegt von

Lara Jasmin Völker

geboren am 24. Juli 1991 in Wiesbaden



Mainz, 2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2015 bis September 2018 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] angefertigt.

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

Mainz, 18. September 2018

Lara Jasmin Völker

Dekan:

Erste Berichterstatterin:

Zweite Berichterstatterin:

Prüfer:

Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 2018

Für meine Familie

Danksagung

*Alle Träume können wahr werden, wenn
wir den Mut haben, ihnen zu folgen.*

Walter Disney

(amerikanischer Filmproduzent, 1901 – 1966)

Kurzzusammenfassung

Metallakronen erweisen sich aufgrund ihrer besonders spannenden magnetischen Eigenschaften als umfassend geeignete makrozyklische Koordinationsverbindungen in der Magnetochemie. Einige Metallakronen-basierte Komplexe besitzen Eigenschaften von Einzelmolekülmagneten (engl. *single-molecule magnets*, kurz: SMMs) und zeigen eine langsame magnetische Relaxation. Anwendung finden molekulare Nanomagnete in diversen Bereichen der Physik, Chemie, den Materialwissenschaften und der Nanotechnologie. Dies könnte einen Einsatz solcher molekularen Systeme beispielsweise in der Datenspeicherung, in Quantencomputern als Qubits oder in der Molekularelektronik ermöglichen.

Während in der Literatur hauptsächlich Lanthanoid(III)-basierte Phthalocyanatkomplexe als potentielle Einzelionenmagnete (engl. *single-ion magnets*, kurz: SIMs) diskutiert werden, sollten in der vorliegenden Arbeit vorrangig Synthesen und Charakterisierungen von *3d-4f*-basierten Metallakronenkomplexen mit sandwichartiger Struktur erfolgen. Zur Erlangung unterschiedlicher elektronischer und sterischer Eigenschaften wurden vier Derivate der Salicylhydroxamsäure (**L3**) dargestellt, welche in 3-, 4- bzw. 5-Position funktionalisiert sind. Es handelt sich um die Ligandensysteme 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**), 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (**L2**), 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (**L4**) und 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (**L5**). Unter Verwendung dieser Liganden konnten insgesamt elf Komplexverbindungen mit einem Metallakronenmotiv erhalten werden. Dabei wurden drei Serien von *3d-4f*-Sandwichmetallakronenkomplexen mit den nachfolgenden Summenformeln synthetisiert: $(\text{Hpip})_5\{\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{sh})-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**LnCuL3** mit Ln = Dy, Tb, Gd), $(\text{Hmorph})_5\{\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(4\text{-OMe-sh})-4}]_2(\text{morph})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}$ (**LnNiL1** mit Ln = Tb, Dy) und $(\text{Hpip})_5\{\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(4\text{-OMe-sh})-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**LnCuL1** mit Ln = Dy, Tb, Gd). Jene *3d-4f*-Sandwichkomplexe wurden anhand von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen strukturell aufgeklärt und anschließend mittels SQUID- und XMCD-Messungen magnetisch charakterisiert. Dabei konnte für alle Dysprosium(III)- bzw. Terbium(III)-Verbindungen ein SMM-Verhalten beobachtet werden.

Diese erstmals dargestellten *3d-4f*-Sandwichmetallakronenkomplexe mit Einzelmolekülmagnetverhalten leisten damit einen wichtigen Beitrag zur Erforschung der Einzelmolekülmagnete. Mittels magnetischer Charakterisierung und entsprechenden Strukturkorrelationen können für die Zukunft weitere Informationen zur erfolgreichen Erhöhung des SMM-Verhaltens erhalten werden, wodurch der aktuelle Wissensstand in diesem Forschungsgebiet weiter vorangetrieben werden kann.

Abstract

Due to their particularly exciting magnetic properties, metallocrowns prove to be suitable macrocyclic coordination compounds in magnetochemistry. Some metallocrown-based complexes behave like single-molecule magnets (SMMs) and show slow magnetic relaxation. Molecular nanomagnets are used in various fields of physics, chemistry, materials science and nanotechnology. This enables the use of such molecular systems for example in data storage, in quantum computers as qubits or in molecular electronics.

Whereas in the literature mainly lanthanide(III)-based phthalocyanate complexes are discussed as potential single-ion magnets (SIMs), in the present work mainly synthesis and characterization of 3d-4f-based metallocrown complexes with a sandwich-like structure should take place. To obtain different electronic and steric properties, four derivatives of salicylhydroxamic acid (**L3**) are presented, which are functionalized in 3-, 4- and 5-position, respectively. These are the ligand systems 4-methoxy salicylhydroxamic acid (**L1**), 5-*tert*-butyl salicylhydroxamic acid (**L2**), 3,5-di-*tert*-butyl salicylhydroxamic acid (**L4**) and 4-chloro salicylhydroxamic acid (**L5**). A total of eleven complex compounds with a metallocrown motif could be obtained by using these ligands. Three series of 3d-4f sandwich metallocrown complexes were synthesized using the following molecular formulas: (Hpip)₅{Ln(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (**LnCuL3** with Ln = Dy, Tb, Gd), (Hmorph)₅{Ln(III)[12-MC_{Ni(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂(morph)(C₃H₆O)₃} (**LnNiL1** with Ln = Tb, Dy) and (Hpip)₅{Ln(III)[12-MC_{Cu(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (**LnCuL1** with Ln = Dy, Tb, Gd). These 3d-4f sandwich complexes were structurally elucidated by using single crystal X-ray structure analysis and subsequently magnetically characterized by using SQUID- and XMCD measurements. SMM-behaviour was observed for all dysprosium(III) and terbium(III) compounds.

For the first time, 3d-4f sandwich-type metallocrown complexes show single molecule magnet behavior. These compounds execute an important contribution to research into the field of SMMs. Further information starting from magnetic characterization and corresponding structure correlations can be obtained for the future. This could lead to a successful increase of the SMM behavior whereby, the current state of knowledge in this research area can be advanced.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Einzelmolekülmagnetismus	2
1.1.1 Doppelmuldenpotential	4
1.1.2 Relaxationsprozesse	5
1.2 Lanthanoid-Einzelmolekülmagnete	7
1.2.1 Elektronische Struktur von Lanthanoidionen	8
1.2.2 Ligandenfelddesign für optimierte SMM-Eigenschaften	10
1.3 Metallakronen	12
1.3.1 3 <i>d</i> -4 <i>f</i> -Komplexverbindungen basierend auf Metallakronen	14
1.3.2 3 <i>d</i> -4 <i>f</i> -Sandwichkomplexe mit Metallakronen	17
1.4 Physikalische Verwendungen von SMMs	19
1.4.1 Oberflächenauftragungen	20
1.4.2 Qubitsysteme spintragender Komplexe	22
2. Motivation und Zielsetzung	25
3. Ergebnisse und Diskussion	29
3.1 Präkursorsynthesen	29
3.2 Ligandensynthesen	31
3.2.1 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (L1)	31
3.2.2 5- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure (L2)	32
3.2.3 3,5-Di- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure (L4)	34
3.2.4 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (L5)	35
3.3 Synthesen der Komplexe und Kristallstrukturen	36
3.3.1 3 <i>d</i> -4 <i>f</i> -Metallakronen-Sandwichkomplexe mit L1	36
3.3.2 3 <i>d</i> -Metallakronenkomplexe mit L2	41

3.3.3 3d-4f-Metallakronen-Sandwichkomplexe mit L3	45
3.3.4 Komplex mit L4	49
3.3.4 3d-Metallakronenkomplex mit L5	51
3.4 Magnetische Messungen und Strukturkorrelationen	54
3.4.1 Statischer Magnetismus	54
3.4.1.1 Statischer Magnetismus der 3d-4f-Sandwichkomplexe.....	54
3.4.1.2 Statischer Magnetismus Übergangsmetallionen-basierter Komplexe ohne Beteiligung von Lanthanoid(III)-ionen	63
3.4.2 Dynamischer Magnetismus	67
3.4.3 XMCD-Spektroskopie.....	78
3.4.3.1 Grundlagen der XMCD-Spektroskopie	78
3.4.3.2 Magneto-optische Summenregeln.....	81
3.4.3.3 XMCD-Messungen der 3d-Metallakronenkomplexe.....	83
3.4.3.4 XMCD-Messungen der 3d-4f-Metallakronen-Sandwichverbindungen.....	86
4. Zusammenfassung	91
5. Ausblick.....	94
6. Präparativer Teil	99
6.1 Präkursor-Synthesen	99
6.1.1 Lanthanoidpivalate $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ (Ln-Piv).....	99
6.1.2 Nickelpivalat (Ni-Piv)	100
6.1.3 Kupferpivalat (Cu-Piv).....	101
6.2 Ligandensynthesen.....	103
6.2.1 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (L1)	103
6.2.2 5- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure (L2)	105
6.2.3 3,5-Di- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure (L4).....	108
6.2.4 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (L5)	111

6.3 Synthesen der Komplexe	114
6.3.1 (Hpip) ₅ {Ln(III)[12-MC _{Cu(II)N(Shi)-4}] ₂ (C ₃ H ₆ O)} (LnCuL3)	114
6.3.2 (Hmorph) ₅ {Ln(III)[12-MC _{Ni(II)N(4-OMe-Shi)-4}] ₂ (morph)(C ₃ H ₆ O) ₃ } (LnNiL1)	116
6.3.3 (Hpip) ₅ {Ln(III)[12-MC _{Cu(II)N(4-OMe-Shi)-4}] ₂ (C ₃ H ₆ O)} (LnCuL1)	118
6.3.4 (Hpip) ₄ {Cu(II)[12-MC _{Cu(II)N(4-Cl-Shi)-4}] ₂ (C ₃ H ₇ NO) ₂ } (CuL5)	120
6.3.5 Cu(II)[12-MC _{Cu(II)N(5-t-Bu-shi)-4}](Hpip) ₂ (CuL2)	121
6.3.6 (Hpip) ₄ {Ni(II)[12-MC _{Ni(II)N(5-t-Bu-shi)-4}]}(μ ² -piv)(η ¹ -piv) (NiL2)	122
6.3.7 Ni ₇ (3,5-Di-t-Bu-shi)(μ ² -3,5-Di-t-Bu-salicylat) ₆ (Hmorph) ₃ (μ ³ -O ²⁻) ₂ (μ ⁴ -O ²⁻) ₂ (NiL4)	123
7. Apparativer Teil	125
7.1 Allgemeine Arbeitstechniken	125
7.2 Infrarot-Transmissionspektroskopie	125
7.3 Kern-Resonanz-Spektroskopie	125
7.4 Röntgenstrukturanalyse	125
7.5 Elementaranalysen	125
7.6 Massenspektrometrie	125
7.7 SQUID-Messungen	126
7.8 XAS- und XMCD-Messungen	126
7.9 Visualisierungssoftware	126
8. Literaturverzeichnis	127
9. Abkürzungsverzeichnis	135
10. Abbildungsverzeichnis	140
11. Tabellenverzeichnis	154

12. Anhang.....	156
12.1 ¹ H-NMR-Spektren	156
12.2 Magnetische Messungen	160
12.2.1 Messungen bei statischem Magnetfeld	160
12.2.2 Messungen bei dynamischem Magnetfeld	172
12.3 IR-Spektren	190
12.4 Röntgenstrukturanalyse	201
12.5 XMCD-Spektren	211
12.6 Ergebnisse der Fits aus den <i>ac</i> -Messungen	216
13. Curriculum Vitae	217

1. Einleitung

Als vor nunmehr einem Vierteljahrhundert im Jahre 1993 der erste Einzelmolekülmagnet (engl. *single-molecule magnet*, kurz: SMM) von Sessoli *et al.*^[1,2] untersucht wurde, begann eine spannende neue Ära im Bereich der Koordinations- und Magnetochemie. Der Mangan-basierte Übergangsmetallcluster mit der Summenformel $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} \cdot 2 \text{ CH}_3\text{COOH}$ (kurz: $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$) zeigte eine bis dahin noch vollkommen unbekannte und nicht erforschte langsame magnetische Relaxation der Magnetisierung.^[1] Diese Relaxation war ausschließlich molekularen Ursprungs (siehe dazu Kap. 1.1).^[3]

Seit dieser einzigartigen Entdeckung ist das Interesse an molekularen Nanomagneten in den letzten 25 Jahren stetig gewachsen.^[4] Solche Verbindungen bieten viele potentielle Anwendungsmöglichkeiten in diversen Bereichen der Naturwissenschaften wie beispielsweise der Physik, Chemie oder den Materialwissenschaften.^[5] Hierbei ist vor allem die Anwendung in Quantencomputern von großer Bedeutung, sodass der Einsatz von Einzelmolekülmagneten in der *Spintronic* denkbar wäre.^[6] Mit Hilfe eines angelegten Magnetfeldes können dabei verschiedene Spinzustände (*spin-up* bzw. *spin-down*) mit geeigneter Technik manipuliert und später ausgelesen werden.^[7]

Im weiteren Verlauf der Forschung an Einzelmolekülmagneten konnte im Jahre 2003 das Gebiet der SMMs abermals revolutioniert werden: Die Gruppe um Ishikawa *et al.* beobachtete, dass der einkernige Lanthanoid(III)-ionen-basierte Komplex $[\text{TBA}][\text{TbPc}_2]$ (mit Pc = Phthalocyanin und TBA = Tributylammonium) ein deutlich stärkeres Einzelmolekülmagnetverhalten aufwies als alle bis dahin bekannten *3d*-Übergangsmetallkomplexe.^[8] Mit dieser Entdeckung richtete sich der Fokus in dem Forschungsgebiet vor allem auf die Verwendung von *4f*-Ionen in Komplexverbindungen, da diese eine starke magnetische Anisotropie aufweisen.^[9] Seit diesem Zeitpunkt werden daher Komplexe mit Übergangsmetallen, Lanthanoiden oder auch Actinoiden auf das Vorhandensein von SMM-Eigenschaften untersucht (siehe dazu Kap. 1.2).^[3]

Ein vielversprechender Ansatz für die Darstellung von Einzelmolekülmagneten stellt der Einsatz von Metallakronen (engl. *metallacrowns*, kurz: MC) als Komplexliganden dar. Dabei handelt es sich um zyklische Komplexverbindungen mit einem modularen Aufbau und sich wiederholenden $[\text{M-N-O}]$ -Einheiten.^[10] Diese Systeme besitzen eine große Flexibilität und zahlreiche Variationsmöglichkeiten bei der Synthese. Das ermöglicht den Einsatz von diversen Übergangsmetallionen, Ligandensystemen, verschiedenen Lösungsmitteln und Koliganden. Des Weiteren können freie Koordinationsstellen für das Einführen von funktionellen Gruppen als Anker genutzt werden, sodass eine Oberflächenfunktionalisierung realisierbar ist.^[11] Diese ist besonders für die Anwendung der

SMMs im Bereich der Speichermedien von großer Bedeutung, da nur so eine Möglichkeit für eine geordnete Ausrichtung der Moleküle besteht (siehe dazu Kap. 1.4).^[12]

Mit einer Vielzahl von Anwendungsgebieten und spannenden Eigenschaften der Einzelmolekülmagnete soll an dieser Stelle verdeutlicht werden, wie interessant und vielversprechend jenes Forschungsgebiet nach mittlerweile 25 Jahren immer noch ist. Des Weiteren stellt die Interdisziplinarität auf diesem Gebiet eine unglaubliche Möglichkeit zur Verknüpfung verschiedener naturwissenschaftlicher Sichtweisen dar. Dies bietet daher weiteren Spielraum für neue Ideen und deren Umsetzungen, was diesen Bereich der Koordinations- und Magnetochemie nach wie vor so attraktiv macht.^[13]

In der vorliegenden Arbeit wurde das Design neuartiger Komplexverbindungen angestrebt, um anschließend deren magnetische Eigenschaften zu studieren. Dabei sollten Moleküle dargestellt werden, die ein Einzelmolekülmagnetverhalten aufweisen, sodass diese in Zukunft für diverse Anwendungen genutzt werden könnten. Zudem kann ein besseres und detailreicheres Verständnis in der SMM-Forschung die Wissenschaft mit Hilfe der erlangten Informationen weiter voranbringen (siehe dazu Kap. 2).

1.1 Einzelmolekülmagnetismus

Bei Einzelmolekülmagneten handelt es sich um paramagnetische Metallverbindungen, welche die Ausrichtung der Spins auch nach dem Abschalten eines externen Magnetfeldes beibehalten können.^[14] Im idealen Beispiel findet die Relaxation der Magnetisierung daraufhin sehr langsam statt.^[15] Solche Moleküle werden mittlerweile als Koordinationsverbindungen aus $3d$ -, $4d$ - und $5d$ -Übergangsmetallionen, Lanthanoiden oder Actinoiden in Kombination mit organischen Liganden dargestellt.^[13] Dies bietet eine große Variation und zahlreiche Möglichkeiten zur Synthese neuartiger SMMs.^[16]

Mit der Erforschung der Einzelmolekülmagnete wurde im Jahr 1993 begonnen, nachdem Sessoli *et al.* den zwölfkernigen, heterovalenten Mangankomplex $Mn_{12}OAc$ auf dessen magnetische Eigenschaften untersuchten.^[1] Die Magnetisierung nahm bei tiefen Temperaturen nur sehr langsam ab, die Relaxationszeit lag bei einer Temperatur von 2 K sogar bei mehreren Monaten.^[13]

In Abbildung 1.1 ist schematisch ein $Mn_{12}OAc$ -Molekül dargestellt. Die Struktur besteht aus einem zentralen Kern, welcher von vier Mn(IV)-Ionen ($S = 3/2$) aufgebaut wird. Die äußeren acht Mn(III)-Ionen besitzen einen Spingrundzustand von $S = 2$ und sind mit dem Kern aus Mn(IV)-Ionen über

Oxidobrücken verbunden. Es herrscht eine antiferromagnetische Wechselwirkung der beteiligten Mangan(III/IV)-Ionen, woraus ein Spingrundzustand von insgesamt $S = 10$ resultiert.

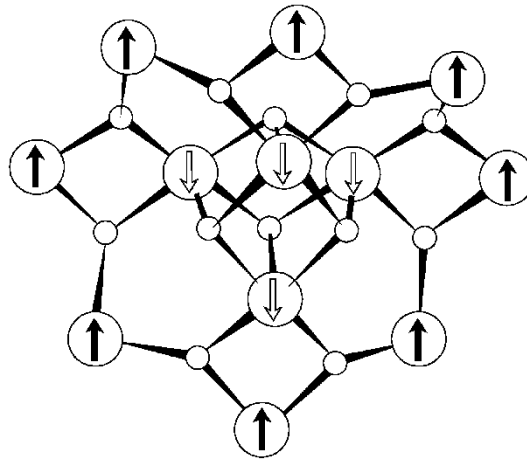


Abb. 1.1: Schematische Darstellung des Mn_{12}OAc -Moleküls. Die vier inneren *spin-down* Mangan(IV)-Ionen besitzen jeweils einen Spin von $S = 3/2$, die acht äußeren *spin-up* Mangan(III)-Ionen besitzen jeweils einen Spin von $S = 2$. Daraus resultiert für den gesamten Mangancluster ein Gesamtspin von $S = 10$. Bild aus K. Mertes *et al.*^[17] mit der Genehmigung von Elsevier (RightsLink, Lizenznummer 4374180009816).

An dem in Abbildung 1.1 gezeigten Molekül konnte erstmals beobachtet werden, dass ein einzelnes Molekül magnetische Eigenschaften aufweisen kann. Dabei sind als Ursache für dieses magnetische Phänomen jedoch nicht die kollektiven Effekte verantwortlich, wie es bei klassischen Magneten der Fall ist. In SMMs spielen die ungepaarten Spins eine große Rolle, welche durch die Struktur des Moleküls und der daraus resultierenden Nullfeldaufspaltung eine bevorzugte Ausrichtung, die sogenannte *easy axis*, besitzen.^[18]

Die Effizienz eines Einzelmolekülmagneten kann anhand von drei wichtigen Eigenschaften beschrieben werden:

1. Die magnetische *Blocking*-Temperatur T_B ,^[19] dabei handelt es sich um die höchste Temperatur, bei der ein Einzelmolekülmagnet noch eine langsame Relaxation der Magnetisierung zeigt.
2. Das angelegte Magnetfeld, welches nötig ist, um die erlangte Magnetisierung umzukehren.^[18]
3. Die effektive Energiebarriere U_{eff} , welche ein Maß für das Überwinden des Doppelmuldenpotentials ist (siehe Kap. 1.1.1). Oberhalb dieser Energiebarriere verhält sich ein Einzelmolekülmagnet wie ein Paramagnet.^[20]

In der Literatur ist die effektive Energiebarriere häufig ein Maß für die Leistungsfähigkeit der jeweiligen SMMs. Oftmals kann anhand des U_{eff} -Wertes eine Einschätzung über das Verhalten des

Einzelmolekülmagneten getroffen werden. Des Weiteren müssen die Relaxationszeiten ausreichend lange sein, um die gespeicherten Informationen auch über einen längeren Zeitraum nutzen zu können.

1.1.2 Doppelmuldenpotential

Werden Einzelmolekülmagnete in einem Magnetfeld ohne zusätzlich angelegtes magnetisches Feld ausgerichtet, so zeigen sie nach der Magnetisierung sogenannte Doppelmuldenpotential der M_S -Zustände. Dabei separiert die Energiebarriere U die negativen von den positiven M_S -Zuständen (siehe Abb. 1.2).

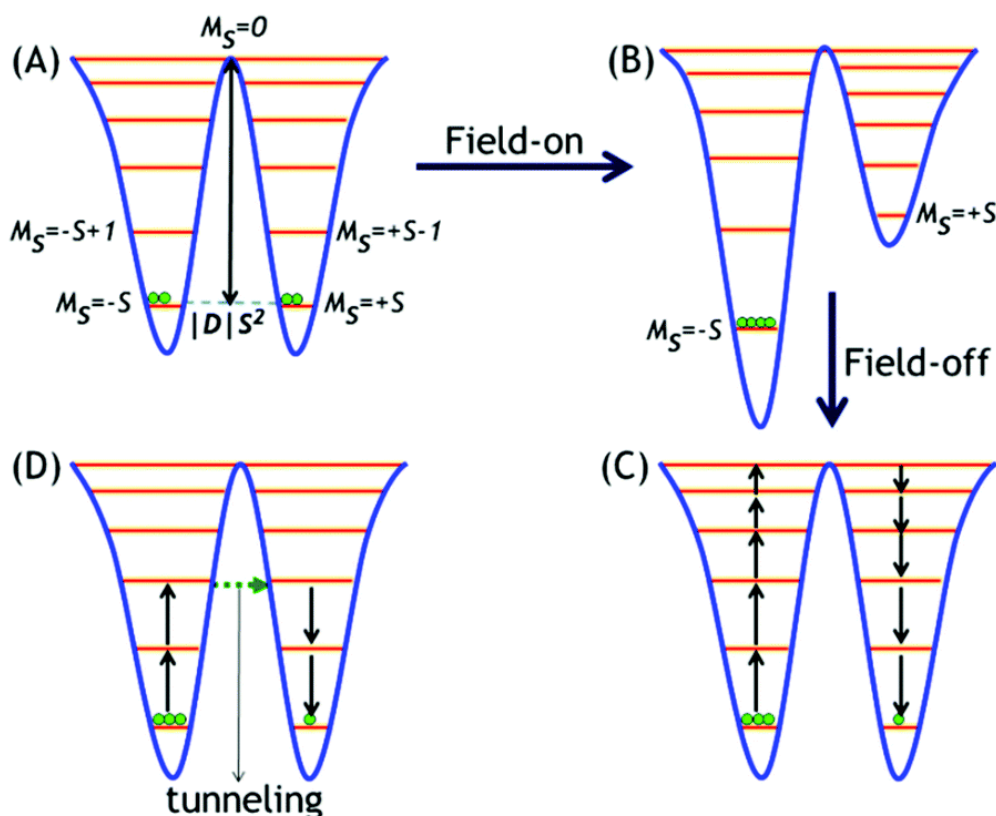


Abb. 1.2: Schematische Darstellung eines Doppelmuldenpotentials für einen Einzelmolekülmagneten. (A) Der Effekt der Nullfeldaufspaltung (ZFS) auf einen Spinzustand S , wobei beide Potentialtöpfe äquivalent besetzt sind; (B) Anschalten eines externen Magnetfeldes (Zeeman-Effekt); damit ist ausschließlich der energetisch tiefer liegende Potentialtopf (links) besetzt; (C) Repräsentation einer langsamen magnetischen Relaxation mit dem Überwinden der Anisotropiebarriere nach der Entfernung des externen Magnetfeldes; (D) Magnetische Relaxation mittels Quantentunneln zwischen thermisch angeregten Zuständen gleicher Energie.^[21] Bild aus S. Goswami *et al.*^[21] mit der Genehmigung von *Inorganic Chemistry Frontiers* (RightsLink, Lizenznummer 4374201316926).

Die Abbildung 1.2 zeigt die schematische Darstellung eines Doppelmuldenpotentials für einen SMM. Befindet sich das System im Gleichgewichtszustand, so sind bei tiefen Temperaturen ohne externes Magnetfeld nur die beiden Grundzustände $M_S = -S$ und $M_S = +S$ besetzt (siehe Abb. 1.2, (A)). Für das Auftreten eines solchen Doppelmuldenpotentials muss das Molekül zudem noch eine Vorzugsachse bzw. Vorzugsebene (*easy axis* bzw. *easy plane*, siehe Kap. 1.2.1) aufweisen. Dann sind beide Spinzustände durch die Energiebarriere U separiert, welche in der Gleichung 1.1 beschrieben wird.^[22]

$$U = |D| \cdot S^2 \quad (1.1)$$

Dabei ist der Wert der Energiebarriere U vor allem von der axialen Anisotropie D und zu einem kleinen Teil von dem Gesamtspin S des Einzelmolekülmagneten abhängig.^[13] Für das Zustandekommen eines Doppelmuldenpotentials (Abb. 1.2) und ein gutes SMM-Verhalten sollte $D < 0$ sein. Die höchste Multiplizität ist dabei wie in Abbildung 1.2 energetisch am Niedrigsten. Ist der Wert für die axiale Anisotropie $D > 0$, so befindet sich die niedrigste Multiplizität im Doppelmuldenpotential an der energetisch niedrigsten Stelle, sodass eine Umkehr der Verteilung stattfindet.^[23]

Wird nun ein externes Magnetfeld entlang der Vorzugsrichtung des Moleküls (*easy axis*) angelegt, so verschieben sich die energetischen Lagen der Potentialtöpfe (siehe Abb. 1.2, (B)). Im obigen Fall werden dadurch die negativen M_S -Zustände energetisch abgesenkt, wohingegen die positiven M_S -Zustände energetisch angehoben werden. Dies führt zu einer bevorzugten Population der Spinzustände im $M_S = -S$ -Fall. Der resultierende Gesamtspin wird dadurch ungleich Null.^[18] Nach dem Abschalten des externen Magnetfeldes (siehe Abb. 1.2, (C) und (D)) gibt es verschiedene Relaxationsprozesse, um das erneute Erreichen des magnetischen Gleichgewichtszustandes zu realisieren. In der Abbildung 1.2 sind nur zwei dieser Relaxationswege schematisch dargestellt: der Orbach-Prozess (C) und das Quantentunneln (D). Insgesamt können vier mögliche Prozesse auftreten, welche im nachfolgenden Kapitel näher erläutert werden (siehe Kap. 1.1.2).

1.1.2 Relaxationsprozesse

Eine Überwindung der oben beschriebenen Energiebarriere U kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Die Relaxation der Magnetisierung kann dabei über die nachfolgenden vier Prozesse stattfinden, welche schematisch in der Abbildung 1.3 dargestellt werden:

1. **Orbach-Prozess:** Hierbei handelt es sich um einen direkten thermischen Prozess, bei dem durch die Aufnahme von Phononen eine Anregung in den nächsthöheren Spinzustand

1. Einleitung

auftreten kann. Für diese Anregung muss die Energie der Phononen der Energiedifferenz von $M_S = S$ und $M_S = -S$ entsprechen. Damit eine Relaxation erfolgen kann, müssen alle Mikrozustände überwunden werden. Der Prozess ist stark temperaturabhängig (siehe dazu Gleichung 1.2).^[7,24,25]

2. **Quantentunneln:** Ohne das Überwinden einer Energiebarriere kann durch den quantenmechanischen Tunneleffekt eine Änderung des Spinzustandes erfolgen. Dafür müssen Ausgangs- und Endzustand jedoch die selbe Energie aufweisen. Es handelt sich hierbei um einen feldabhängigen Prozess.^[18,26] Durch die Änderung des Magnetfeldes kann Einfluss auf das Verschieben der Energieniveaus genommen werden.
3. **Raman-Prozess:** Bei diesem Zwei-Phononen-Prozess bewirkt die Aufnahme eines Phonons eine Anregung in einen virtuellen Spinzustand. Eine darauffolgende Relaxation führt daraufhin zu einem realen Spinzustand mit entgegengesetztem Spin. Dieser Prozess ist abhängig von der Temperatur (siehe dazu Gleichung 1.2).^[24]
4. **Direkter Prozess:** Dieser Prozess kann mit dem Quantentunneln verglichen werden. Durch die Aufnahme eines Phonons kann ein neuer Spinzustand erlangt werden, wobei die Energiebarriere U dabei nicht überwunden werden muss.^[27] Es liegt sowohl eine Temperatur- als auch eine Feldabhängigkeit vor, wobei die Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen nahezu vernachlässigbar ist.^[26]

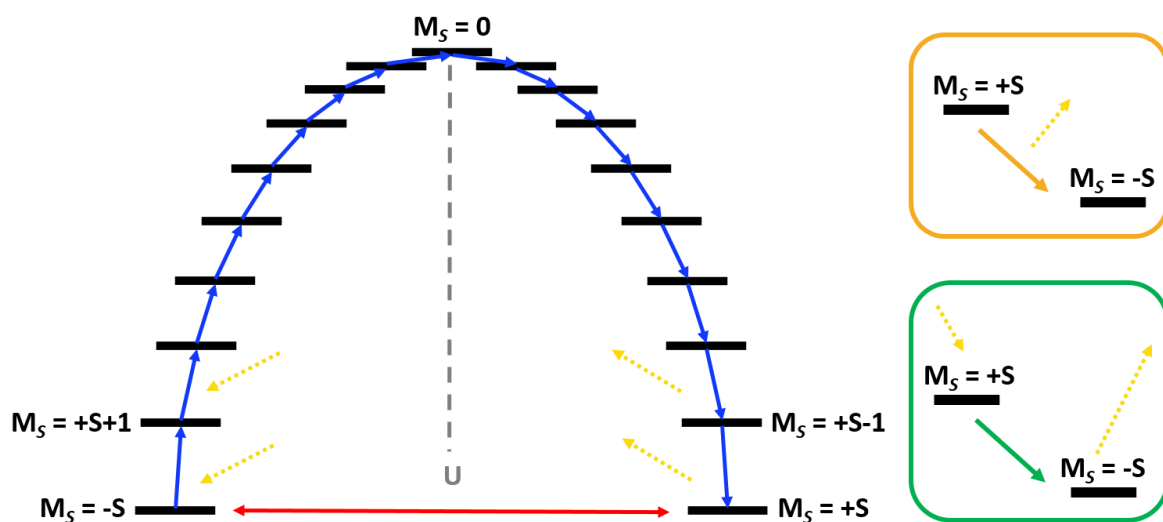


Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Energieniveaudiagramms eines Einzelmolekülmagneten mit den Spingrundzuständen $M_S = -S$ und $M_S = +S$ und den möglichen Relaxationsprozessen zum Erreichen des magnetischen Gleichgewichtszustandes. Gezeigt sind hierbei der Orbach-Prozess (blau), das Quantentunneln (rot), der Raman-Prozess (grün) und der direkte Prozess (orange). Die Energiebarriere U ist in grau dargestellt. Abbildung nach A. Rauguth^[18].

Alle vier beschriebenen Relaxationsprozesse werden durch die Relaxationsrate τ^{-1} charakterisiert. Die Gleichung 1.2 stellt dabei die jeweiligen Prozesse dar, welche in temperaturabhängige und

feldabhängige Mechanismen unterteilt werden können. Gezeigt sind hierbei der Orbach-Prozess (blau), das Quantentunneln (rot), der Raman-Prozess (grün) und der direkte Prozess (orange).

$$\tau^{-1} = A_1 \cdot H^4 \cdot T + A_2 \cdot H^2 \cdot T + \frac{B}{1+F \cdot H^2} + C \cdot T^n + \tau_0^{-1} \cdot e^{-\frac{U_{\text{eff}}}{kT}} \quad (1.2)$$

Die vorherrschenden Relaxationsprozesse und die daraus resultierenden effektiven Energiebarrieren U_{eff} können aus *ac*-Messungen (engl. *alternating current*, Wechselstrom) mittels SQUID-Magnetometrie erhalten werden (siehe dazu Kap. 3.4.2). Mit diesen Informationen können zugleich Aussagen über die SMM-Eigenschaften der untersuchten Komplexverbindungen getroffen werden.

1.2 Lanthanoid-Einzelmolekülmagnete

Die Erforschung von Lanthanoid-Einzelmolekülmagneten mit nur einem Lanthanoid(III)-ion begann im Jahre 2003 mit der Entdeckung zweier sandwichartiger Verbindungen mit der Summenformel $[\text{TBA}][\text{LnPc}_2]$ (mit $\text{Ln} = \text{Tb(III)}$ und Dy(III) ; TBA = Tetrabutylammonium).^[8] Diese zeigten eine langsame Relaxation der Magnetisierung und damit typische Einzelmolekülmagneteigenschaften. Durch jene isostrukturellen, doppeldeckerartigen Verbindungen wurde das Gebiet der SMMs revolutioniert: Bis dahin wurde an *3d*-Übergangsmetallkomplexen geforscht, um einen möglichst hohen Gesamtspin S erreichen zu können. Doch dann konnte die effektive Energiebarriere unter dem Einsatz von Lanthanoid(III)-ionen mit dem in Abbildung 1.4 gezeigten Einzelionenmagneten (engl. *single-ion magnet*, kurz: SIM) drastisch auf einen Wert von $U_{\text{eff}} = 230 \text{ cm}^{-1}$ verbessert werden.^[8] Dabei handelt es sich um einen Phthalocyanin-Sandwichkomplex mit einem zentralen Terbium(III)-ion.^[24]

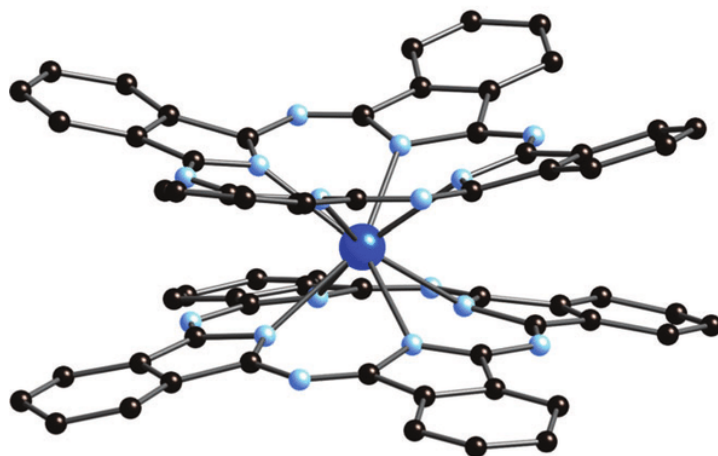


Abb. 1.4: Molekulare Struktur von $[\text{LnPc}_2]^-$. Ln(III), dunkelblau; N, hellblau; C, schwarz; Wasserstoffatome fehlen für eine bessere Übersichtlichkeit. Bild aus J. M. Clemente-Juan *et al.*^[28] mit der Genehmigung von *Chemical Society Reviews* (RightsLink, Lizenznummer 4376390182397).

Die deutliche Erhöhung der effektiven Energiebarriere kann mit Hilfe der axialen magnetischen Anisotropie D erklärt werden. Da die Energiebarriere von SMMs sowohl vom Gesamtspin S als auch von der Anisotropie abhängt (siehe Gleichung 1.1), können $4f$ -Lanthanoidionen das SMM-Verhalten verbessern. Einige Lanthanoidionen besitzen eine stark ausgeprägte magnetische Einzelionen-anisotropie, welche für das Einzelmolekülmagnetverhalten im Vergleich zu den bis dahin herkömmlichen $3d$ -SMMs entscheidend ist.^[13,29]

1.2.1 Elektronische Struktur von Lanthanoidionen

Die Lanthanoidionen weisen einige komplizierte und zugleich besondere Eigenschaften in deren elektronischer Struktur auf. Wird ein trivalentes Lanthanoid(III)-ion von einem Kristallfeld umgeben, so treten verschiedene Beiträge auf, welche in der nachfolgenden Abbildung schematisch für ein Dysprosium(III)-ion dargestellt sind.

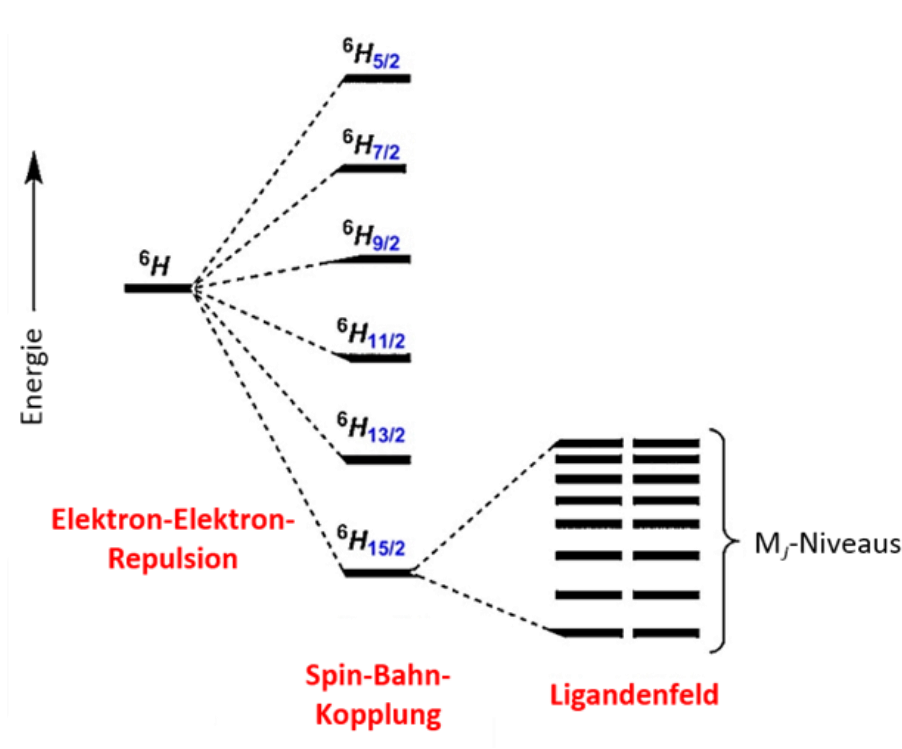


Abb. 1.5: Aufspaltung der Energieniveaus am Beispiel des Dysprosium(III)-ions; schematisch dargestellt sind die Einflüsse der $4f$ -Elektron-Elektron-Abstoßungen, der Spin-Bahn-Kopplung und des Ligandenfeldes. Das Mischen von weiteren Zuständen wurde zugunsten der Übersichtlichkeit vernachlässigt; Abbildung bearbeitet nach H. L. C. Feltham *et al.*^[22].

Die Abbildung 1.5 zeigt die möglichen Aufspaltungen der Energieniveaus. Dabei handelt es sich um $4f$ -Elektron-Elektron-Abstoßung (die sog. Zeeman-Aufspaltung), Spin-Bahn-Kopplung (engl. *spin-orbit coupling*, kurz: SOC) und Effekte durch das vorherrschende Ligandenfeld. Der Energiebeitrag

resultierend aus der Spin-Bahn-Kopplung ist dabei bedeutend größer als der des Ligandenfeldes. Dennoch ist die Aufhebung der Entartung der $(2J+1)$ -Zustände für die magnetischen Eigenschaften der Lanthanoidionen von großer Bedeutung. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit zur Optimierung der Einzelmolekülmagneteigenschaften ausgehend von der passenden Kombination aus Lanthanoidionen und geeigneter Ligandenumgebung.^[30]

Das *Kramers*-Theorem gibt eine theoretische, quantenmechanische Aussage über den Entartungsgrad der Energiezustände eines Systems mit einem halbzahligen Gesamtspin. Für solche Systeme ist jeder Energiezustand mindestens zweifach entartet, solange keine Einwirkung eines magnetischen Feldes vorliegt.^[31,32] So handelt es sich beispielsweise bei einem Dysprosium(III)-ion mit einer $4f^9$ -Elektronenkonfiguration um ein *Kramers*-Ion (mit $S = 2,5$), wohingegen das Terbium(III)-ion ein *Non-Kramers*-Ion ist ($4f^8$ mit $S = 3$).

Des Weiteren sollte der Wahl des einzusetzenden Lanthanoidions eine wichtige Rolle zugesprochen werden. Die trivalenten Lanthanoid(III)-ionen besitzen unterschiedliche Ausrichtungen der Gesamtelektronendichteverteilungen. Durch die verschiedenen $4f$ -Orbitalbesetzungen können andere Elektronendichten der jeweiligen Lanthanoid(III)-ionen beobachtet werden.^[30] Dabei wird zwischen äquatorial elongierten (engl. *oblate*, wie z. B. Terbium(III) und Dysprosium(III)), axial elongierten (engl. *prolate*, wie z.B. Samarium(III) und Erbium(III)) und isotropen (wie z. B. Gadolinium(III)) Elektronendichteverteilungen unterschieden, welche für die vollständige Lanthanoid(III)-ionenreihe in Abbildung 1.6 gezeigt sind.

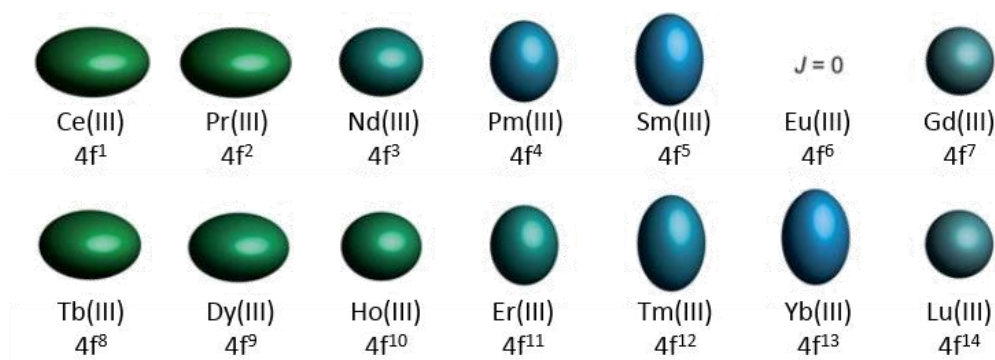


Abb. 1.6: Gesamtelektronendichteverteilung der $4f$ -Elektronen aller trivalenten Lanthanoid(III)-ionen. Die Werte sind mit Hilfe der Drehimpulsquantenzahl (J), dem Stevens-Koeffizient zweiter Ordnung (α) und dem Radius der $4f$ -Schale im Quadrat ($\langle r^2 \rangle$) kalkuliert. Europium(III) ist aufgrund eines $J = 0$ -Grundzustandes nicht dargestellt. Bild aus J. D. Rinehart *et al.*^[30] mit der Genehmigung von *Chemical Science* (RightsLink, Lizenznummer 4376450422951).

Auch die magnetische Anisotropie ist abhängig von der Gesamtelektronendichteverteilung. Dabei gibt es grundsätzlich zwei mögliche Ausrichtungen (siehe Abb. 1.7): zum einen die Ausrichtung entlang der leichten Achse (engl. *easy axis*) und zum anderen innerhalb der harten Ebene (engl. *hard plane*).

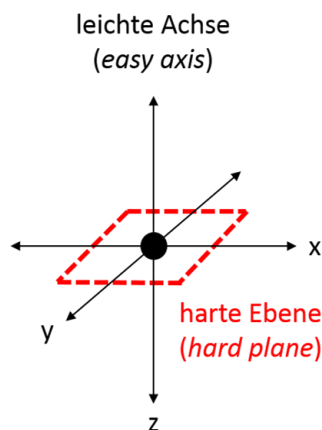


Abb. 1.7: Schematische Darstellung der leichten Achse (*easy axis*) und der harten Ebene (*hard plane*); Abbildung bearbeitet nach H. L. C. Feltham *et al.*^[22].

Magnetische Materialien, welche eine Vorzugsrichtung für die Magnetisierung aufweisen, besitzen eine leichte Achse. Handelt es sich bei der Magnetisierung hingegen um eine Vorzugsebene, so wird diese als leichte Ebene (engl. *easy plane*) bezeichnet.^[13,26] Eine solche magnetische Anisotropie entsteht vor allem aufgrund von zwei physikalischen Wechselwirkungen: die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung.^[33]

1.2.2 Ligandenfelddesign für optimierte SMM-Eigenschaften

Nachdem die ersten Einzelionenmagnete (SIMs) erfolgreich dargestellt und magnetisch charakterisiert werden konnten, wurde der Beitrag zur magnetischen Anisotropie D zunehmend von größerer Bedeutung. Es konnte festgestellt werden, dass die effektive Energiebarriere maßgeblich von beiden Faktoren, dem Gesamtspin und der Anisotropie, beeinflusst wird.^[34] Die Herangehensweise zur Verbesserung der SMM-Eigenschaften wurde daraufhin maßgeblich durch die Einflussnahme auf das Ligandenfeld verwirklicht. Dies führte zu einer Revolution in der Magnetochemie und vor allem auf dem Gebiet der Einzelmolekülmagnete.^[30,35]

Die meisten bislang erforschten $4f$ -SIMs beinhalten Dysprosium(III)-Ionen in der Kristallstruktur. Da es sich dabei um ein *Kramers*-Ion (siehe Kap. 1.2.1) mit einer ungeraden Anzahl an f -Elektronen handelt, existiert ein bistabiler Grundzustand, welcher unabhängig vom jeweiligen Ligandenfeld ist.

Damit besitzen Dysprosium(III)-basierte SMMs eine intrinsische Energiebarriere. Es ist keine Entartung zwischen dem Grundzustand $m_J = 15/2$ und dem ersten angeregten Zustand $m_J = 13/2$ vorhanden.

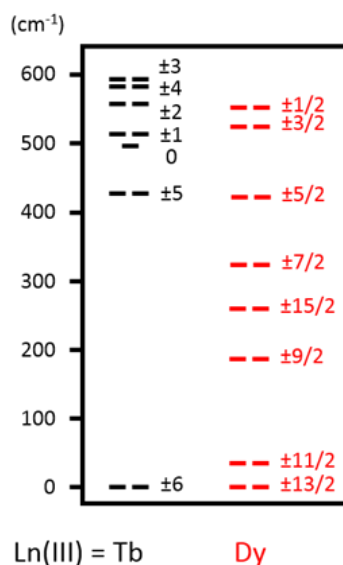


Abb. 1.8: Energiediagramm der Unterniveaus der Grundmultipletts von $[\text{LnPc}_2]^-$ ($\text{Ln(III)} = \text{Tb}$ und Dy). Der J_z -Wert jedes Unterniveaus ist rechts von dem entsprechenden Energielevel angegeben. Abbildung modifiziert nach N. Ishikawa *et al.*^[36].

Abbildung 1.8 zeigt das Energiediagramm der jeweiligen Unterniveaus des Grundmultipletts der SIM-Komplexe $[\text{LnPc}_2]^-$ (siehe dazu Abb. 1.4).^[30,36] Dabei wird deutlich, dass die Energiedifferenz des Terbium(III)-ions zwischen $J_z = \pm 6$ und $J_z = \pm 5$ mit einer Größenordnung von etwa 420 cm^{-1} sehr groß ist. Vergleicht man dazu die Energiedifferenz der beiden J_z -Werte ($\pm 13/2$ und $\pm 11/2$) des Dysprosium(III)-ions, so handelt es sich hierbei um ungefähr 40 cm^{-1} (siehe dazu Abb. 1.8). Dies verdeutlicht, dass der Einsatz von Terbium(III)-ionen für SMMs ebenfalls einen vielversprechenden Forschungsansatz darstellt. Das Terbium(III)-ion weist als *Non-Kramers*-Ion nur dann einen bistabilen Grundzustand auf, wenn es sich in einem axial symmetrischen Ligandenfeld befindet. Aus diesem Grund muss der Ligandenumgebung bei den Terbium(III)-analogen Verbindungen eine noch stärkere Beachtung zukommen. Dies führt zu einer deutlich erschwerten Darstellung solcher Terbium(III)-SMMs.^[13,20]

Ein weiterer wichtiger Faktor zur Verbesserung der Einzelmolekülmagneteigenschaften stellt das Ligandenfeld dar. Dabei ist für Lanthanoid-SMMs vor allem der Kristallfeldeffekt (engl. *crystal-field effect*) von großer Bedeutung. Dieser entsteht durch die Coulomb-Interaktionen zwischen den Elektronen des zentralen Metallions und den außenliegenden, koordinierenden Ligandensystemen.^[37] Mit Hilfe von mathematischen Berechnungen konnte von Liu *et al.* in diesem Jahr erstmals gezeigt werden, dass Komplexverbindungen in Abhängigkeit von ihrer Symmetrie in der Lage sind, das Quantentunneln erfolgreich zu unterdrücken.^[37] Anhand dieser Kalkulationen sollte

eine Unterdrückung des Quantentunnelns für die Punktgruppen C_n ($n \geq 7$), C_{5h} , D_{4d} und D_{6d} realisierbar sein.^[37] Der Einsatz von Metallakronenkomplexen als entsprechende Ligandensysteme ermöglicht die Darstellung von 3d-4f-Sandwichkomplexen mit D_{4d} - oder C_{5h} -Symmetrie, was den Einsatz dieser Koordinationsverbindungen zusätzlich verdeutlichen soll.

1.3 Metallakronen

Metallakronen (engl. *metallacrowns*, kurz: MC) bekamen ihren Namen erstmals im Jahre 1989^[38-40] und stellen seitdem eine einzigartige Klasse von Koordinationsverbindungen dar.^[41] Dabei handelt es sich um äußerst variable und flexible Systeme, die durch chemische Variationen eine Vielzahl von Modifikationsmöglichkeiten besitzen. Die Verbindungen sind aus zyklischen Wiederholungseinheiten aufgebaut, die wie folgt definiert sind: $-[M-N-O]_n$.^[10] Damit zeigen sie eindeutige Ähnlichkeiten zu den klassischen organischen Kronenethern, welche aus sich wiederholenden $-[C-C-O]_n$ -Einheiten aufgebaut sind (siehe Abb. 1.9, links). Diese Kronenether wurden erstmals 1967 von C. Pedersen charakterisiert^[42] und 20 Jahre später mit einem Chemie-Nobelpreis gewürdigt.^[43]

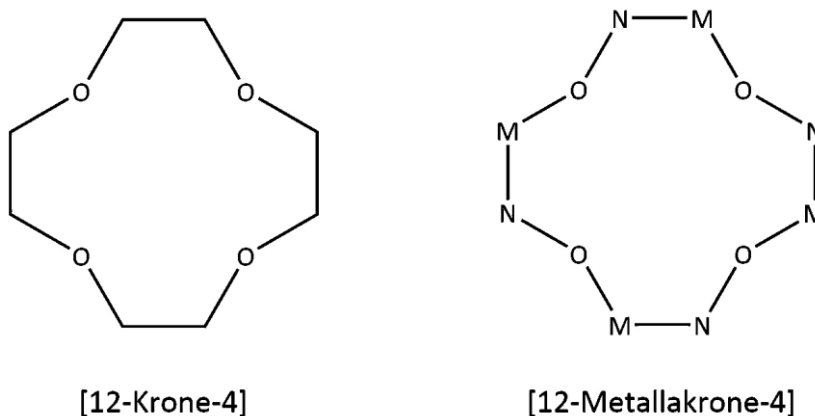


Abb. 1.9: Vergleich zwischen der Struktur eines Kronenethers ([12-Krone-4], links) und einer Metallakrone ([12-MC-4], rechts); Abbildung bearbeitet nach E. R. Trivedi *et al.*^[44].

Metallakronen sind im Vergleich zu ihren organischen Vertretern deutlich flexibler und können ebenfalls unterschiedliche Ringgrößen ausbilden. Dabei ist es vor allem von großer Bedeutung, dass sich die Anzahl der Ringmetallionen M unterscheiden können (siehe Abb. 1.9). Dadurch besteht die Möglichkeit zur Einflussnahme auf das magnetische Verhalten der resultierenden Metallakronen: Eine gerade Anzahl an Ringmetallionen kann mit einer antiferromagnetischen Kopplung innerhalb der Spinzentren zu einem diamagnetischen Grundzustand führen (z. B. [12-MC-4]). Bestehen die

Metallakronen jedoch aus einer ungeraden Anzahl an Ringmetallionen, so kann von einem magnetischen Moment ungleich Null ausgegangen werden (z. B. [15-MC-5]).^[45] Eine vollständige Kompensation der Spins ist dabei nicht möglich.

Darüber hinaus eignen sich die beschriebenen Metallakronenverbindungen ebenfalls zur Komplexierung von Lanthanoidionen in der Kavität der Krone. Dabei wird das zentrale Lanthanoid(III)-ion als Gastion bezeichnet. Als Ringmetallionen können hierbei diverse 3d-Übergangsmetallionen wie Mangan(III),^[46] Cobalt(II),^[10] Nickel(II),^[13,47] Kupfer(II)^[48] und Zink(II)^[49] fungieren. Ein weiterer wichtiger Faktor beim Aufbau von MCs sind die eingesetzten Hauptliganden. Es eignen sich vor allem Hydroxamsäuren für eine erfolgreiche Komplexierung. Eine schematische Darstellung einer [12-MC-4] ist in der untenstehenden Abbildung 1.10 gezeigt.

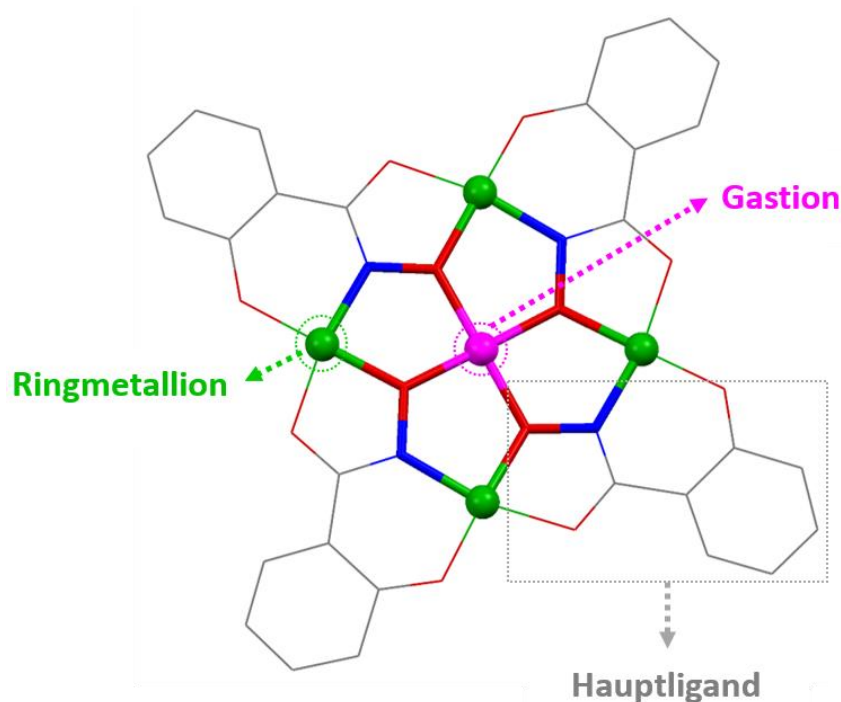


Abb. 1.10: Schematische Darstellung einer [12-MC-4] aufgebaut aus dem Hauptliganden Salicylhydroxamsäure (**L3**, grau). Farbschema: grün – Ringmetallion, magenta – Gastion, blau – N, rot – O, grau – C. Abbildung bearbeitet nach A. Kredel.^[26]

Die in Abbildung 1.10 dargestellte Metallakrone kann mittels geeigneter Syntheserouten dargestellt werden. Diese erfolgreich dargestellten Metallakronenverbindungen können als Komplexliganden fungieren und somit eine doppeldeckerartige Komplexierung eines zentralen Gastions ermöglichen. Wird nun das resultierende Ligandenfeld von Metallakronen bzw. Phthalocyanin als Liganden verglichen, so besitzen vor allem die elektronischen Eigenschaften der MCs eine wichtige Bedeutung. Die in Abbildung 1.6 dargestellten Elektronendichteverteilungen der jeweiligen Lanthanoid(III)-ionen verdeutlichen die vorherrschenden Wechselwirkungen mit der Ligandenumgebung (siehe Abb. 1.5). Für eine äquatorial elongierte Elektronendichteverteilung, wie sie bei

Dysprosium(III)- bzw. Terbium(III)-Ionen zu finden ist (siehe Abb. 1.6), kann die Überwindung der Energiebarriere mit einem sandwichartigen Kristallfeld maximiert werden. Daher eignen sich diese Lanthanoid(III)-Ionen sehr gut für die erfolgreiche Darstellung von Einzelmolekülmagneten.^[30] Neben der Elektronendichteverteilung der Lanthanoid(III)-Ionen spielt auch der Abstand der Metallakronenebenen zueinander eine wichtige Rolle: Die repulsive Wechselwirkung der positiv geladenen $3d$ -Metallionen und der Sauerstoffdonoratome nimmt mit einem sinkendem Abstand d_{pp} der Ebenen zu (siehe dazu Abb. 1.11).

Des Weiteren kann durch chemische Modifikationen eine Feintuning der MCs vorgenommen werden, wodurch das daraus resultierende Ligandenfeld eines zentralen Lanthanoid(III)-Ions zusätzlich beeinflusst werden kann. Damit besteht die Möglichkeit zur Einflussnahme auf höhere effektive Energiebarrieren und größere *Blocking*-Temperaturen.^[10] Der Einsatz von geeigneten Lanthanoid(III)-Ionen als zentrales Gastion kann zum Beispiel die magnetische Anisotropie der Verbindung maximieren. Durch die Auswahl der jeweiligen Ringmetallionen kann entweder ein Einzelionenmagnetcharakter (SIM-Eigenschaften) ausgehend vom vorhandenen Gastion in der Kombination mit diamagnetischen Metallionen ($S = 0$) oder ein Einzelmolekülmagnetverhalten (SMM-Eigenschaften) mit paramagnetischen Metallionen ($S \neq 0$) im Metallakronenring provoziert werden. Eine weitere Veränderung kann durch eine Variation des Hauptliganden stattfinden. Durch eine gezielte Funktionalisierung der Salicylhydroxamsäure (**L3**, siehe Kap. 3.2) können unterschiedliche elektronische und sterische Eigenschaften erzeugt werden (siehe dazu Kap. 3.2). Konkrete Ligandensysteme und deren Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften werden in den Ergebnissen näher erläutert.

All diese beschriebenen Variationsmöglichkeiten erlauben eine gezielte Veränderung des vorherrschenden Ligandenfeldes. Damit besteht die Möglichkeit zur Einflussnahme auf eine Erhöhung der effektiven Energiebarriere (siehe Kap. 1.1). Durch die Flexibilität und die verschiedenen Einflussgrößen kann das Einzelmolekülmagnetverhalten an vielen Stellen weiter manipuliert und gestaltet werden, was den Einsatz von Metallakronen als Komplexliganden im Bereich der SMMs in den vergangenen Jahren zu einem wichtigen Forschungsgebiet etabliert hat.

1.3.1 $3d$ - $4f$ -Komplexverbindungen basierend auf Metallakronen

Werden die Eigenschaften von $3d$ -Übergangsmetallionen in Metallakronen mit denen der $4f$ -Lanthanoidionen verknüpft, so können kombinierte $3d$ - $4f$ -Komplexverbindungen mit vielen spannenden Besonderheiten erhalten werden. Der erste $3d$ - $4f$ -Metallakronenkomplex konnte im

Jahre 1996 von Pecoraro *et al.* dargestellt werden.^[50] Diese Koordinationsverbindung besitzt die Summenformel $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})[\text{15-MC}_{\text{Cu(II)N(L-alaha)}-5]$ (mit L-alaha = L- α -Alaninhydroxamsäure). Es handelt sich um eine [15-MC-5] mit einer *in-plane* Koordination des Neodym(III)-ions.^[50] Seit dieser Entdeckung wurden eine Vielzahl weiterer analoger [15-MC-5]-Verbindungen erforscht. So zeigt die Dysprosium(III)-Verbindung aus der Komplexserie $\text{Ln(III)}[\text{15-MC}_{\text{Cu(II)N(S)-pheHA}}-5]^{3+}$ (mit S-H₂pheHA = S-Phenylalaninhydroxamsäure)^[51] eine *out-of-phase* Suszeptibilität (siehe dazu Kap. 3.4.2) und besitzt damit SMM-Eigenschaften.

Ein weiteres herausragendes Beispiel ist die von Cao *et al.* synthetisierte dimere Lanthanoid(III)-Mangan(III)-Komplexserie mit der allgemeinen Summenformel $\{[\text{Mn(III)}_8\text{Ln}_4(\text{Clshi})_8(\text{OAc})_6(\mu_3\text{-OCH}_3)_2-(\mu_3\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4 \text{CH}_3\text{OH} \cdot x \text{H}_2\text{O}\}$.^[52] Eine Besonderheit ist der eingesetzte Ligand, bei dem es sich um 5-Chlorosalicylhydroxamsäure (ClshiH₃) handelt. Dieser hat sehr große Ähnlichkeiten zu dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Liganden 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (**L5**, siehe dazu Kap. 3.2.4). Auch hierbei zeigt die Metallakronen-basierte Dysprosium(III)-analoge Verbindung eine langsame Relaxation der Magnetisierung und damit SMM-Eigenschaften.^[52]

Daraufhin folgte im Jahre 2015 erneut eine nennenswerte Entdeckung im Forschungsgebiet der 3d-4f-Metallakronenkomplexe: die erste Struktur eines Halbsandwiches mit Einzelionenmagnetverhalten.^[53] Die Molekülstruktur des $\text{Yb}[\text{12-MC}_{\text{Zn(II)}-4]$ -Kations von Li *et al.* ist in der untenstehenden Abbildung 1.11 (a) gezeigt.

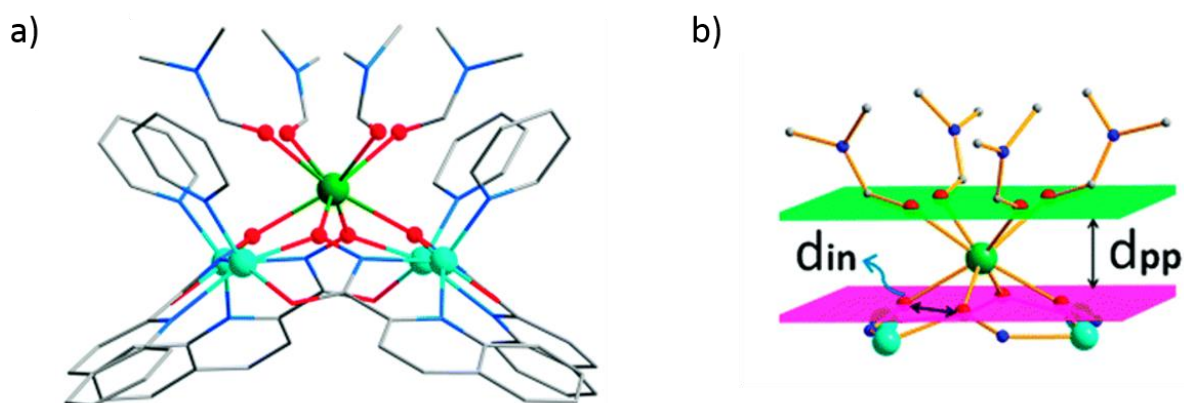


Abb. 1.11: Seitenansicht der Molekülstruktur des $\text{Yb}[\text{12-MC}_{\text{Zn(II)}-4]$ -Kations (a); Farbschema: grün – Yb(III), cyan – Zn(II), rot – O, blau – N, grau – C. Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Perspektivendarstellung von d_{in} (Abstand der Sauerstoffatome innerhalb der Ebene) und d_{pp} (Abstand der Sauerstoffatome zwischen den Ebenen) des Komplexes (b). Bild bearbeitet aus Q.-W. Li *et al.*^[53] mit der Genehmigung von *Chemical Communications* (RightsLink, Lizenznummer 4377060838839).

1. Einleitung

Dabei handelt es sich um eine halbsandwichartige Struktur (siehe Abb. 1.11 (a)), wobei die Ebenen aus je einer [12-MC_{Zn(II)}-4]-Metallakrone mit -[Zn-N-O]-Wiederholungseinheiten und vier Dimethylformamidlösungsmittelmolekülen aufgebaut sind. Daraus ergibt sich für das zentral koordinierte Ytterbium(III)-ion eine Yb(III)O₈-Koordinationsumgebung mit einer resultierenden *D*_{4d}-Symmetrie (siehe Abb. 1.11 (b)).^[53] Die Lanthanoid(III)-ionen sind demnach quadratisch-antiprismatisch (SAPR-8) von acht Sauerstoffdonoratomen umgeben, was ebenso bei den erstmals dargestellten 3d-4f-Sandwichverbindungen in der vorliegenden Arbeit beobachtet werden konnte (siehe dazu Kap. 3.3.1 und 3.3.3). Mit Hilfe des Arrhenius-Gesetzes (siehe Kap. 3.4.2, Gleichung 3.11) wurde für die effektive Energiebarriere des Komplexes ein Wert von $U_{\text{eff}} = 12,6$ K erhalten.^[53]

Nur ein weiteres Jahr später konnte die Arbeitsgruppe um Chow *et al.* heterometallische Metallakronenkomplexe mit Gallium(III)-ionen in der Metallakroneneinheit und diversen zentral koordinierten Lanthanoid(III)-ionen realisieren.^[54] Die Gallium(III)-basierte Metallakrone wird von dem unfunktionalisierten Liganden Salicylhydroxamsäure (**L3**) aufgebaut und besitzt die nachfolgende Struktureinheit: [12-MC_{Ga(III)shi}-4].^[54] Als Lanthanoid(III)-ionen konnten alle Ionen von Samarium(III) bis Ytterbium(III) inkorporiert werden. Eine Besonderheit dieser Komplexserie sind die beeindruckenden Lumineszenzeigenschaften aller Verbindungen, welche in der nachstehenden Abbildung 1.12 dargestellt sind.

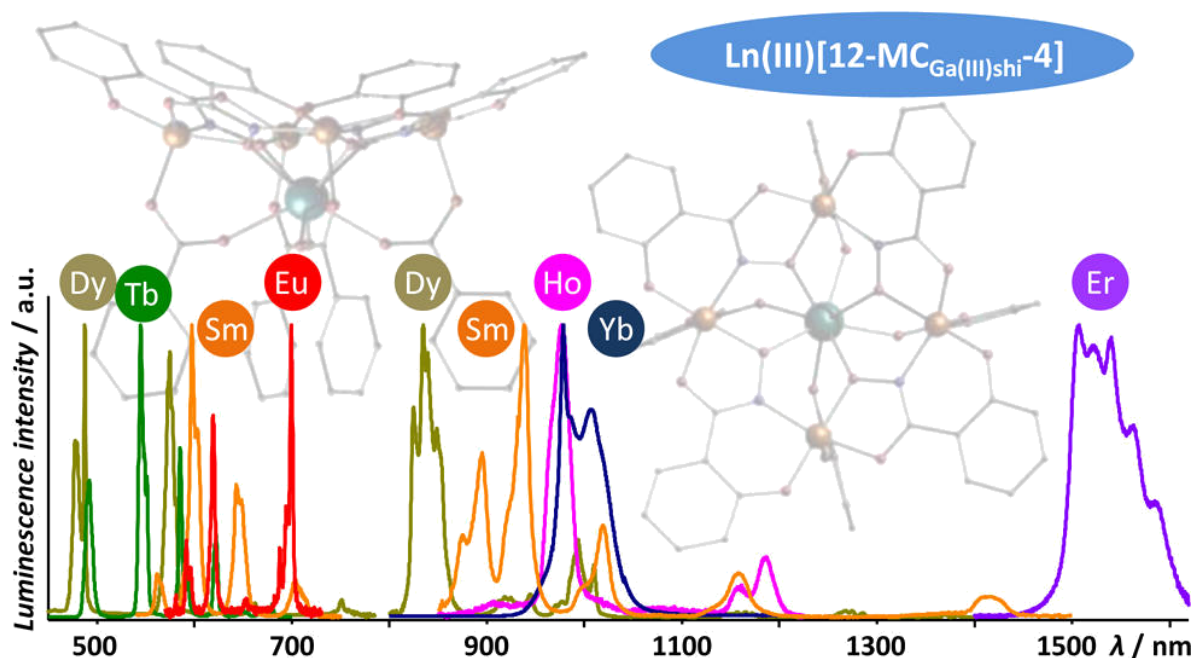


Abb. 1.12: Emissionsspektren der Komplexserie Ln(III)[12-MC_{Ga(III)shi}-4] mit Ln(III) = Sm – Yb zur Verdeutlichung der Lumineszenzeigenschaften. Gemessen wurde die Lumineszenzintensität gegen die Wellenlänge in einem Bereich von 550 bis 1600 nm.^[54] Abbildung aus C. Y. Chow *et al.*^[54] mit der Genehmigung von *Journal of the American Chemical Society* (RightsLink).

Die photophysikalischen Eigenschaften der Komplexe reichen vom sichtbaren Bereich (für Terbium(III) und Europium(III)) bis zum nahen Infrarotbereich (NIR, für Holmium(III), Erbium(III) und Ytterbium(III)). Samarium(III) und Dysprosium(III) zeigen sogar in beiden Bereichen ein deutliches Lumineszenzsignal. In der vorliegenden Arbeit wurden keine Lumineszenzeigenschaften untersucht, dennoch zeigt dieses Beispiel, dass Metallakronenkomplexe eine Vielzahl von Eigenschaften aufweisen können, die für unterschiedliche Anwendungszwecke geeignet sind.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Metallakronenkomplexe sind die bereits zahlreich beschriebenen magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse (siehe Kap. 1.1). Dies konnte im letzten Jahr erneut unter Beweis gestellt werden: Qin *et al.* stellten vier isostrukturelle *3d-4f*-[12-MC_{Mn(III)shl-4}]-Komplexe dar, welche auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht wurden.^[55] Die Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel [NH(C₂H₅)₃]{[Ln(OAc)₄][12-MC_{Mn(III)shl-4}]} · xH₂O (mit Ln = Samarium, Gadolinium, Terbium und Dysprosium) bestehen aus einer Mn₄-Ebene und einem jeweils *out-of-plane* koordinierten Lanthanoid(III)-ion.^[55] Die Mangan(III)-ionen zeigen untereinander eine antiferromagnetische Kopplung, jedoch konnte für die Terbium(III)- und Dysprosium(III)-Komplexe keine *out-of-phase* Suszeptibilität (siehe dazu Kap. 3.4.2) gemessen werden. Damit weist diese heterometallische Komplexserie kein Einzelmolekülmagnetverhalten auf. Aus diesem Grund besteht an dieser Stelle weiterhin die Aufgabe zur erfolgreichen Kombination von strukturellen und magnetischen Eigenschaften, um verbesserte SMMs erhalten zu können.

Die aktuelle Literatur auf dem Gebiet der *3d-4f*-Komplexverbindungen basierend auf Metallakronen stellt die Wichtigkeit und Brisanz des Forschungsgebietes dar. Durch die zahlreichen interessanten Eigenschaften in den Bereichen des molekularen Magnetismus und der Photolumineszenz wurde der Fokus in den letzten zwei Jahrzehnten zunehmend auf derartige Koordinationsverbindungen gerichtet. Da es immernoch neue Ideen und Konzepte gibt, ist dieses Gebiet auch heutzutage noch von großer Wichtigkeit für den Fortschritt in der SMM-Forschung.

1.3.2 *3d-4f*-Sandwichkomplexe mit Metallakronen

Weitere Ligandenfeldmodifikationen des zentralen Lanthanoid(III)-ions konnten mit der Darstellung von *3d-4f*-Sandwichkomplexen auf der Basis von Metallakroneneinheiten erhalten werden. Vor allem Jankolovits *et al.* waren auf diesem Gebiet mit der Synthese von zwei verschiedenen Komplexen (2011 und 2014) erfolgreich.^[56,57] Dabei handelt es sich um eine Koordinationsverbindung bestehend aus Terbium(III) und Zink(II) mit dem Ligandensystem Picolinhydroxamsäure

(picHA).^[56] Die Summenformel der Verbindung ist $\text{Tb(III)[12-MC}_{\text{Zn(II)(N)picHA}^{-4}}\text{]}_2\text{[24-MC}_{\text{Zn(II)(N)picHA}^{-8}}\text{]} \cdot (\text{py})_8 \cdot (\text{OTf})_3$, wobei der Komplex in Abbildung 1.13 schematisch gezeigt ist.

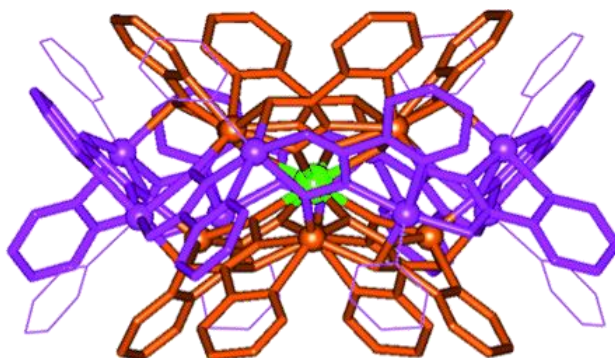


Abb. 1.13: Molekülstruktur des Komplexes $\text{Tb(III)[12-MC}_{\text{Zn(II)(N)picHA}^{-4}}\text{]}_2\text{[24-MC}_{\text{Zn(II)(N)picHA}^{-8}}\text{]}$. Die jeweiligen Metallakroneneinheiten sind farblich hervorgehoben: orange = [12-MC-4] und lila = [24-MC-8]; grün, Terbium(III)-ion; die Pyridinliganden sind als dünne lilafarbene Linien dargestellt.^[56] Abbildung aus J. Janklovits *et al.*^[56] mit der Genehmigung von WILEY-VCH (RightsLink).

Wie in Abbildung 1.13 erkennbar ist, handelt es sich bei der dargestellten Molekülstruktur um eine sandwichartige Verbindung. Im Zentrum befindet sich das Terbium(III)-ion, welches von Zink(II)-basierten Metallakroneneinheiten unterschiedlicher Ringgröße ([12-MC-4] und [24-MC-8]) umgeben ist. Das eigentliche Sandwichmotiv wird von zwei [12-MC_{Zn(II)(N)picHA}⁻⁴]-Metallakronen ausgebildet (siehe dazu Abb. 1.13, orange hervorgehobene Struktur). Dazu bildet die [24-MC-8] mit ihrer deutlich größeren Kavität (siehe Abb. 1.13, lila hervorgehobene Struktur) eine Art Wirt-Gast-Komplex (engl. *host-guest complex*) mit der Lanthanoid(III)-zentrierten Sandwichverbindung.^[56] Dieser Komplex zeigt im nahen Infrarotbereich exzellente Lumineszenzeigenschaften, wodurch die Verbindung als Chromophor eingesetzt werden könnte.^[56]

Das zweite prominente doppeldeckerartige Beispiel von Janklovits *et al.* ist der in 2014 dargestellte Komplex mit der Summenformel $\text{DyZn}_8(\text{quinHA})_8(\text{OH})_3(\text{py})_2$. Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist in der untenstehenden Abbildung 1.14 gezeigt.

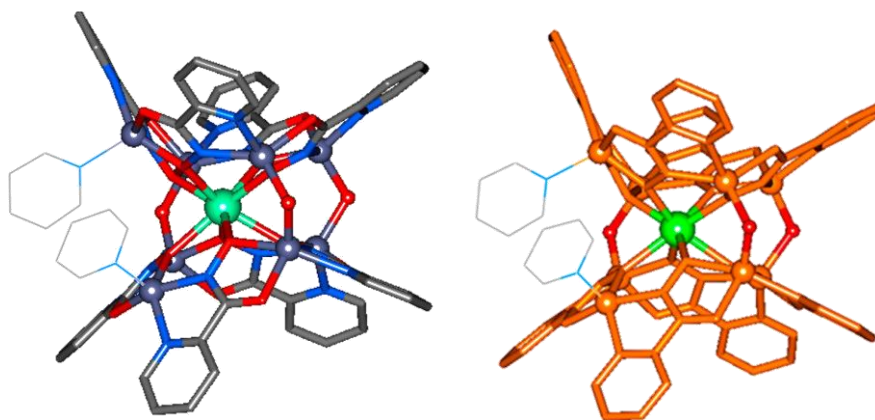


Abb. 1.14: Molekülstruktur des Komplexes $\text{DyZn}_8(\text{quinHA})_8(\text{OH})_3(\text{py})_2$. Die $[\text{12-MC}_{\text{Zn(II)picHA-4}}]$ -Einheiten sind in orange hervorgehoben; Farbschema: grau – C, rot – O, blau – N, grau-lila – Zn(II), grün – Dy(III); koordinierte Pyridinliganden sind für eine bessere Übersichtlichkeit in dünnen Linien dargestellt.^[57] Abbildung aus J. Jankolovits *et al.*^[57] mit der Genehmigung von *Inorganic Chemistry* (RightsLink).

Der Komplex besteht aus einem zentral koordinierten Dysprosium(III)-ion, welches oberhalb und unterhalb jeweils von einer $[\text{12-MC}_{\text{Zn(II)picHA-4}}]$ -Einheit umgeben ist (siehe Abb. 1.14, rechts, orange hervorgehobene Struktur). Die Koordination der Metallakronenebenen erfolgt dabei nicht planar, da zusätzlich zwei Pyridinliganden zwischen den Ebenen der MC's über deren Stickstoffatome eine koordinative Bindung ausbilden (siehe Abb. 1.14, dünne Linien). Diese Verbindung wurde jedoch nicht auf vorhandene magnetische oder photophysikalische Eigenschaften hin untersucht.

Diese beiden diskutierten Beispiele repräsentieren das Forschungsgebiet der $3d\text{-}4f$ -Sandwichkomplexe auf der Basis von Metallakronen. Eine magnetische Charakterisierung derartiger Komplexverbindungen wurde bislang aber noch nicht durchgeführt. Dennoch stellen doppel-deckerartige Komplexe mit inkorporierten Lanthanoid(III)-ionen vielversprechende Zielverbindungen für spannende magnetische Eigenschaften dar. Die Bedeutsamkeit solcher Verbindungen wird durch das am Besten charakterisierte Einzelmolekülmagnetsystem des letzten Jahrzehntes, das Ln(III)Pc_2 -System (siehe Abb. 1.4) und seine mittlerweile zahlreichen Derivate, gezeigt (siehe dazu Kap. 2).

1.4 Physikalische Verwendungen von SMMs

Die Adressierbarkeit einzelner bistabiler magnetischer Moleküle, den sogenannten Einzelmolekülmagneten, ist ein faszinierendes Ziel für diverse Anwendungen auf dem Forschungsgebiet der SMMs. Es bildet damit die Grenze zwischen den Eigenschaften des molekularen Magnetismus und der Spinelektronik.^[11] Bei den physikalischen Verwendungen von SMMs sind vor allem die

Oberflächenauftragungen (siehe dazu Kap. 1.4.1), aber auch Qubitsysteme (siehe dazu Kap. 1.4.2), von herausragender Bedeutung.^[4] Die Kombination aus den Eigenschaften von üblichen magnetischen Werkstoffen und deren molekularen Charakteristika bilden die Grundlage für eine effektive *high-density* Datenspeicherung.^[7] Damit handelt es sich bei den Einzelmolekülmagneten um potentielle Kandidaten für den Einsatz in vielerlei Bereichen der molekularen Elektronik.

1.4.1 Oberflächenauftragungen

Für die meisten physikalischen Verwendungen von Einzelmolekülmagneten müssen diese auf Oberflächen aufgetragen werden. Die gezielte Adressierung von SMMs ist für diverse Anwendungen von großer Bedeutung. Zudem liefern die jeweiligen Orientierungen der einzelnen Moleküle und deren Organisation auf der Oberfläche eine wichtige Information für Verwendungen.

Die ersten Oberflächenauftragungen von Doppeldeckerkomplexen und deren Charakterisierungen wurden zum größten Teil mit der prominenten SIM-Verbindung TbPc₂ durchgeführt (siehe dazu Kap. 1.2, Abb. 1.4). Dabei gibt es verschiedene Vorgehensweisen: Zum einen können schwache Adsorptionen beispielsweise an Graphit realisiert werden (Physisorption),^[58–60] zum anderen kann eine Entkopplung von der Oberfläche mittels langer chemischer Linker^[60–62] oder sperriger Ligandensysteme^[63,64] (Chemisorption) durchgeführt werden.

Im Jahre 2016 konnte die Arbeitsgruppe um Wäckerlin *et al.* eine ganz andere Strategie einführen. Dabei konnte eine Tunnelbarriere zwischen den SMMs auf der Oberfläche und der verwendeten Metallelektrode beobachtet werden (siehe dazu Abb. 1.15 (c)).^[65] Sie nutzten als Einzelmolekülmagneten das ausreichend gut untersuchte Modellsystem TbPc₂, eine Sandwichverbindung bestehend aus einem zentralen Terbium(III)-ion und umgeben von zwei nahezu planaren Phthalocyanin-Makrozyklen (siehe dazu Abb. 1.15 (a)). Des Weiteren wurde nichtmagnetisches, isolierendes Magnesiumoxid (MgO) genutzt, welches aus einigen anorganischen Spintronik-Anwendungen bereits bekannt ist.^[66,67] Dieses erlaubt eine Steuerung der Elektronentunnelrate um mehrere Größenordnungen.^[68] Aus diesem Grund eignet sich das verwendete MgO sehr gut zur Steigerung der Magnetisierung von TbPc₂. Auf nichtmagnetischen leitenden Substraten konnte nur eine verschwindend geringe Remanenz und sehr enge Hystereseschleifen beobachtet werden.^[68,69] Bei der Adsorption von TbPc₂ auf (anti-)ferromagnetische Materialien stellt sich eine andere Situation dar: Die SMMs weisen keine langsame Relaxation der Magnetisierung mehr auf, was durch die magnetische Austauschinteraktion mit dem Substrat erklärt werden kann.^[71,72] Das detaillierte Wissen über TbPc₂ macht diesen Komplex zu einem idealen Kandidaten, um mehr Information darüber erhalten zu können, ob eine Tunnelbarriere die magnetischen Eigenschaften von

oberflächenadsorbierten SMMs verstärken kann.^[65] Dazu wurden sowohl magnetische Messungen an oberflächenadsorbierten TbPc₂-Molekülen als auch an *bulk*-Proben dieser Verbindung durchgeführt. Die Abbildung 1.15 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.^[65]

Die Rastertunnelmikroskopiebilder (engl. *scanning tunneling microscopy*, kurz: STM) in Abbildung 1.15 (b) und (c) verdeutlichen die perfekte Selbstorganisation der TbPc₂-Moleküle, welche mittels Physisorption auf die Oberfläche aufgebracht wurden. Es können geordnete zweidimensionale Inseln auf zwei Monoschichten (engl. *monolayer*, kurz: ML) von MgO auf Ag(100) detektiert werden. Die SMMs sind planar auf der Oberfläche angeordnet und können damit eine starke Wechselwirkung mit dieser eingehen. Aufrecht adsorbierte Moleküle würden nur eine verminderte Wechselwirkung mit der Oberfläche zeigen.^[65]

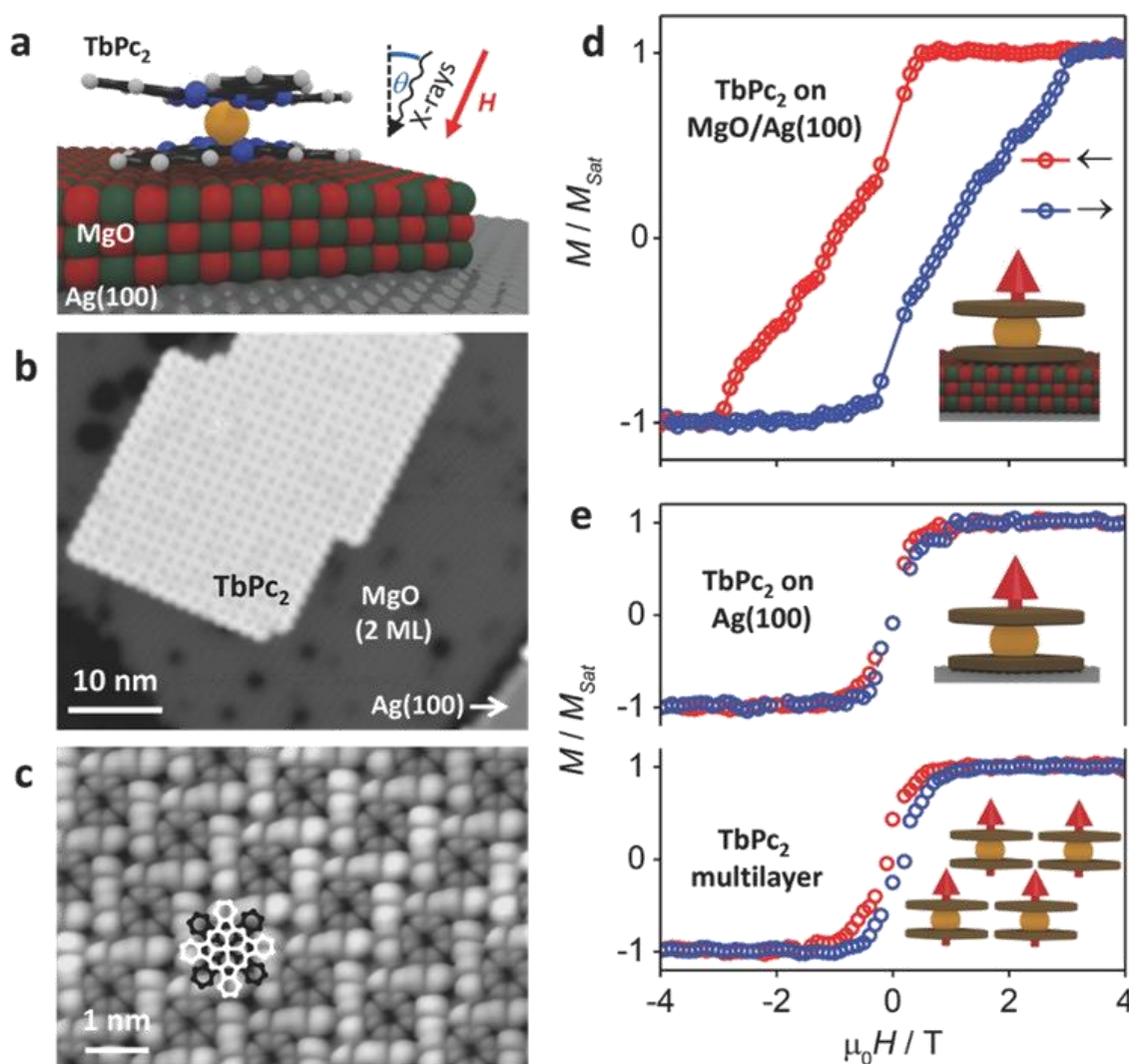


Abb. 1.15: Selbstorganisation, magnetische Remanenz und Hysterese von TbPc₂-Molekülen auf isolierenden Magnesiumoxidfilmen (MgO). a) Skizze eines TbPc₂-Moleküls auf einem ultradünnen MgO-Film auf Ag(100). b), c) Rastertunnelmikroskopbilder, welche selbstorganisierte TbPc₂-Anordnungen auf zwei Monolagen (ML) von MgO zeigen. d), e) Hystereseschleifen, welche mittels XMCD-Messungen bei 3 K erhalten wurden.^[65] Abbildung aus C. Wäckerlin *et al.*^[65] mit der Genehmigung von WILEY-VCH (RightsLink).

Das hochaufgelöste Bild in Abbildung 1.15 (c) zeigt pro TbPc_2 -Molekül acht keulenartige Strukturen. Dies liegt an der gestaffelten Konformation der beiden Phthalocyaninliganden.^[73] Die magnetischen Eigenschaften des zentralen Terbium(III)-ions werden durch XMCD-Messungen an den $M_{4,5}$ -Kanten ($3d \rightarrow 4f$) des Terbiums bestimmt (siehe dazu auch Kap. 3.4.3). Für TbPc_2 auf MgO kann eine starke Remanenz und eine Hysterese bei einer Temperatur von 3 K und einem Magnetfeld von 3 T beobachtet werden (Abb. 1.15 (d)). Diese Werte übertreffen alle bislang bekannten Messergebnisse von SMMs, welche auf Oberflächen adsorbiert sind.^[74] Die Wirkung der Tunnelbarriere wird vor allem deutlich, wenn man einen Vergleich zu den TbPc_2 -Molekülen herstellt, welche direkt auf Ag(100) aufgebracht wurden. Eine Hystereseöffnung ist kaum erkennbar, was in Abbildung 1.15 (e) gezeigt ist. In Multischichten aus TbPc_2 (Abb. 1.15 (e)) ist die Hysterese ebenfalls stark reduziert.^[65] Dies liegt vor allem an magnetischen Interaktionen zwischen den Molekülen in den Schichten. Die Verwendung von MgO als nichtleitende Oberfläche ist sehr effizient, da auf diese Weise eine Unterdrückung der Elektronenstreuung möglich ist.

Zusammenfassend konnte mit diesen Messungen gezeigt werden, dass Dünnschichten aus MgO als Oberfläche für SMMs gut geeignet sind. Eine Kombination aus einem effizienten Schutz vor Elektronenstreuung und einer schwachen Molekül-Oberflächen-Hybridisierung kann optimale Eigenschaften für Einzelmolekülmagnete auf Elektrodenoberflächen realisierbar machen.^[65] Damit eignen sich solche Oberflächenmaterialien sehr gut für weitere Untersuchungen von SMMs, welche erfolgreich auf Oberflächen aufgetragen werden können. Eine detaillierte Charakterisierung der Oberflächenauftragungen kann daraufhin mittels XMCD-Messungen erhalten werden. Dazu gibt es bereits seit einigen Jahren zahlreiche Arbeiten, welche die Eigenschaften von Metall-Phthalocyanin-komplexen^[75,76] bzw. Einzelmolekülmagneten auf Oberflächen untersuchen.^[11,71,72,77]

1.4.2 Qubitsysteme spintragender Komplexe

Aktuelle elektronische Speichermedien basieren auf magnetischen Materialien, welche auf einer Oberfläche aufgebracht sind und durch ein extern angelegtes Magnetfeld magnetisiert werden.^[78] Derzeit stellen effizientere Festplatten eine große Herausforderung in der Technik dar. Dazu müssen höhere Speicherkapazitäten entwickelt werden, um die zunehmende Anzahl an Informationen erfolgreich speichern zu können. Ein weiterer Schritt ist die avancierte Miniaturisierung elektronischer Geräte, welche eine zusätzliche Weiterentwicklung der Speichermedien bewirkt.^[78] Für die Realisierung dieser Eigenschaften existiert ein Ansatz zur verbesserten Auslesetechnik, welcher auf einer spintronischen Informationssicherung beruht. Damit könnten Quantencomputer ausgearbeitet werden, die das Auslesen einzelner spintragender Quantenteilchen (engl. *Qubits*^[79])

ermöglichen würden.^[78] Vorteilhaft bei der Verwendung von *Qubits* als magnetische und spintragende Moleküle ist die Möglichkeit, die Informationen in mehr als nur den zwei klassischen Zuständen (*spin-up* bzw. *spin-down*) speichern zu können.^[78,80] Ein einzelner magnetischer Bit kann als quantenmechanisches System Superpositionen des betrachteten Spinzustandes besitzen, wodurch mehrere Spinzustandsfunktionen erhalten werden.^[81]

Allgemein wird der Spinzustand in der Quantenmechanik über eine Bloch-Kugel beschrieben.^[82] Bei dieser Kugel handelt es sich um eine geometrische Darstellung, wobei alle zu erreichenden Zustände, welche sich auf der Kugeloberfläche befinden, erlaubt sind. Daraus resultiert eine Vielzahl von möglichen Zuständen, die das magnetische *Qubit* erreichen kann. Hiermit ergeben sich effektive Möglichkeiten zur Nutzung als Speichermedium.^[79]

Für die Eignung von magnetischen Molekülen als *Qubits* in Quantencomputern gibt es die von DiVincenzo formulierten Kriterien.^[83] Bei den im Jahre 2000 veröffentlichten DiVincenzo-Kriterien handelt es sich um die nachfolgenden fünf Kriterien, die ein fehlertoleranter Quantencomputer im Allgemeinen alle erfüllen muss.^[79,83]

1. Das System besteht aus gut charakterisierten und skalierbaren *Qubits*. Prinzipiell muss es daher auf beliebig viele *Qubits* erweiterbar sein.
2. Es muss möglich sein, die *Qubits* in einen definierten Anfangszustand zu versetzen. Zudem sollten die Anfangs- und Endzustände einheitlich charakterisiert vorliegen.
3. Ein universelles Set elementarer Quantengatter kann ausgeführt werden. Das System muss die Implementierung eines universellen Satzes von Quantengattern erlauben.
4. Einzelne *Qubits* (bzw. mindestens eines) können gezielt gemessen werden.^[84]
5. Die Kohärenzzeit des Systems ist wesentlich länger als die Operationszeit eines Gatters. Dafür sollten adsorbierte, magnetische Moleküle entkoppelt und ungestört vorliegen (keine Wechselwirkung zu den umgebenden Oberflächenatomen).^[78]

Soll eine Implementierung von *Qubits* in der Quantenkommunikation erfolgen, so müssen zwei zusätzliche Kriterien erfüllt sein, welche untenstehend aufgeführt sind:

1. Stationäre *Qubits* müssen in bewegliche *Qubits* transformierbar sein (und auch umgekehrt).
2. Der Austausch von beweglichen *Qubits* muss auch zwischen entfernten Orten möglich sein.

Heute sind bereits alle fünf obenstehenden Anforderungen erfüllt. Einige physikalische Phänomene von *Qubits* erfüllen bereits alle Kriterien gleichzeitig. Dabei handelt es sich beispielsweise um Ionen in Ionenfallen, supraleitende *Qubits* oder Elektronen in Quantendots.^[85] Bislang gibt es verschiedene Konzepte für *Qubits*: so können zum Beispiel Photonen einer Wellenlänge solche *Qubits* darstellen

1. Einleitung

und in geeigneten Quantenexperimenten ausgenutzt werden. Die Kombination aus SMMs und dem Einsatz in Quantencomputern ist bislang nur sehr wenig untersucht; dennoch konnten Pedersen *et al.* im Jahre 2016 schon die Quantenkohärenz eines 4f-SIMs mittels Elektronenspinresonanz (engl. *electron paramagnetic resonance*, kurz: ESR) an orientierten Einkristallen detektieren.^[86] Die Erforschung dieses Gebietes hat einen großen Nutzen für zukünftige Anwendungen in dem Bereich der Quantencomputer.

2. Motivation und Zielsetzung

Seit der Entdeckung des ersten doppeldeckerartigen Lanthanoid(III)-basierten Einzelionenmagneten im Jahre 2003^[8] wurde das Forschungsgebiet immer wieder mit neuen Komplexverbindungen, welche spannende magnetische Eigenschaften aufweisen, revolutioniert (siehe Kap. 1.2).

So konnte für den homoleptischen und sandwichartigen Komplex $[\text{TbPc}_2]$ erfolgreich ein ac -Signal (siehe dazu Kap. 3.4.2) gemessen werden. Die Verbindung zeigte eine effektive Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 410 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 2.1, links).^[87] Daraufhin wurden auf dem Gebiet der $4f$ -SIM's basierend auf dieser Verbindungsklasse im Laufe der Jahre weitere Verbesserungen durchgeführt: kurz darauf konnte ein Terbium(III)-Phthalocyanin-Derivat mit der Summenformel $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$ (mit $\text{Pc}(\text{OEt})_8 = 2,3,9,10,16,17,23,24$ -Octaethoxyphthalocyanin) erhalten werden.^[88] Dabei handelte es sich ebenfalls um einen homoleptischen Doppeldeckerkomplex, wobei die beiden Phthalocyanin-Liganden jeweils mit acht Ethoxygruppen funktionalisiert sind (siehe Abb. 2.1, mitte). Für diesen Komplex konnte durch die eingebrachten funktionellen Gruppen eine Erhöhung der effektiven Energiebarriere auf einen Wert von 549 cm^{-1} erreicht werden.^[88] Im Jahre 2013 gelang der Arbeitsgruppe um Ganivet *et al.* die Darstellung eines heteroleptischen Terbium(III)-Phthalocyanin-Derivats, welches ebenfalls eine weitere Steigerung der effektiven Energiebarriere zeigt. Der U_{eff} -Wert dieser Verbindung beträgt 652 cm^{-1} .^[89] Die Sandwichstruktur $[\text{Tb}(\text{Pc})(\text{Pc}(\text{OR}))]$ (mit $\text{R} = \text{O}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}p\text{-tBu}$)^[89] beinhaltet einen unfunktionalisierten Pc-Liganden und einen achtfach funktionalisierten Pc-Liganden, wodurch eine heteroleptische Struktur zustande kommt.

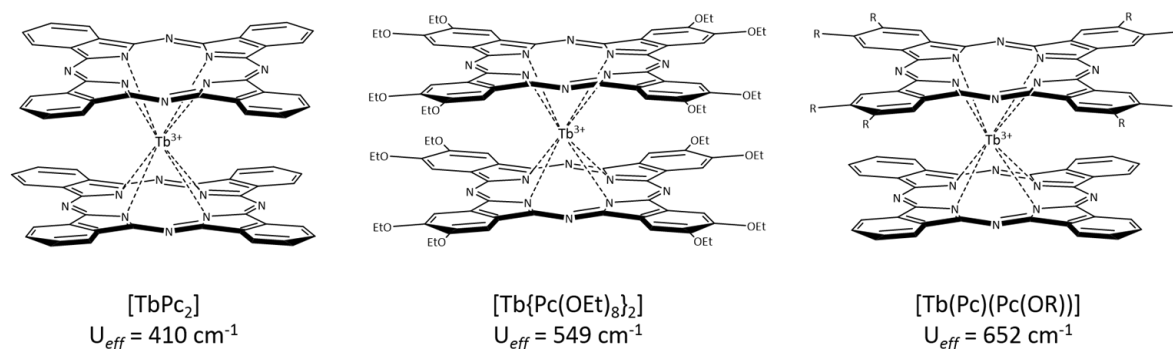


Abb. 2.1: Links – Molekülstruktur des homoleptischen Komplexes $[\text{TbPc}_2]$ mit einer effektiven Energiebarriere von 410 cm^{-1} .^[87] mitte – Molekülstruktur des funktionalisierten homoleptischen Komplexes $[\text{Tb}\{\text{Pc}(\text{OEt})_8\}_2]$ mit einem U_{eff} -Wert von 549 cm^{-1} .^[88] rechts – Molekülstruktur des heteroleptischen Komplexes $[\text{Tb}(\text{Pc})(\text{Pc}(\text{OR}))]$ mit einer effektiven Energiebarriere von 652 cm^{-1} .^[89] Abbildung nach N. Ishikawa *et al.*, S. Takamatsu *et al.* und C. R. Ganivet *et al.*^[87–89].

Diese Beispiele zeigen deutlich, dass eine Steigerung der effektiven Energiebarrieren durch Änderung von elektronischen und sterischen Effekten eine nützliche Methode zur Darstellung neuartiger Verbindungen mit faszinierenden magnetischen Eigenschaften darstellt.

2. Motivation und Zielsetzung

Mit der Ethoxy-Funktionalisierung (siehe Abb. 2.1, mitte) kann nahezu eine Verdopplung der Energiebarriere im Vergleich zum unsubstituierten Komplex (siehe Abb. 2.1, links) erreicht werden. Durch den +M-Effekt der Ethoxygruppen wird die Elektronendichte am Stickstoffdonoratom des aromatischen Systems erhöht. Es erfolgt eine Stärkung der M-N-Bindung, was eine Anhebung des ersten angeregten Zustandes bewirkt und damit die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand erhöht.^[13]

Das heteroleptische Derivat mit einem Terbium(III)-Phthalocyanin-Grundgerüst (siehe Abb. 2.1, rechts) ist der bislang einzige doppeldeckerartige Komplex mit einer derartig hohen Energiebarriere von 652 cm^{-1} .^[89] Durch die beiden unterschiedlichen Pc-Liganden ergeben sich für das zentrale Terbium(III)-ion andere Ligandenumgebungen, da die Abstände der beiden zyklischen Ligandensysteme zum komplexierten Lanthanoidion nicht identisch sind. Wie aus den diskutierten Beispielen hervorgeht, ist vor allem die Wahl des Lanthanoidions (vgl. dazu Elektronendichteverteilung, siehe Kap. 1.2.1), aber auch die Position der Ligandenelektronendichte von großer Bedeutung. Für eine Maximierung der magnetischen Anisotropiebarriere müssen dabei zahlreiche Aspekte berücksichtigt werden, um eine möglichst langsame Spinumkehr realisieren zu können (siehe Kap. 1).^[22]

Weiterführende Erfolge auf dem Gebiet der Sandwich-basierten SMM-Komplexverbindungen konnten daraufhin in unserer Arbeitsgruppe erzielt werden. Dabei wurden Metallakronen mit Nickel(II)-Ionen als nahezu planare und zyklische Ligandensysteme verwendet. Diese sind in der Lage, ein zentrales Lanthanoid(III)-ion in einem doppeldeckerartigen Aufbau zu komplexieren.^[26] Die Abbildung 2.2 zeigt einen Terbium(III)-basierten Metallakronensandwichkomplex mit spannendem SMM-Verhalten.

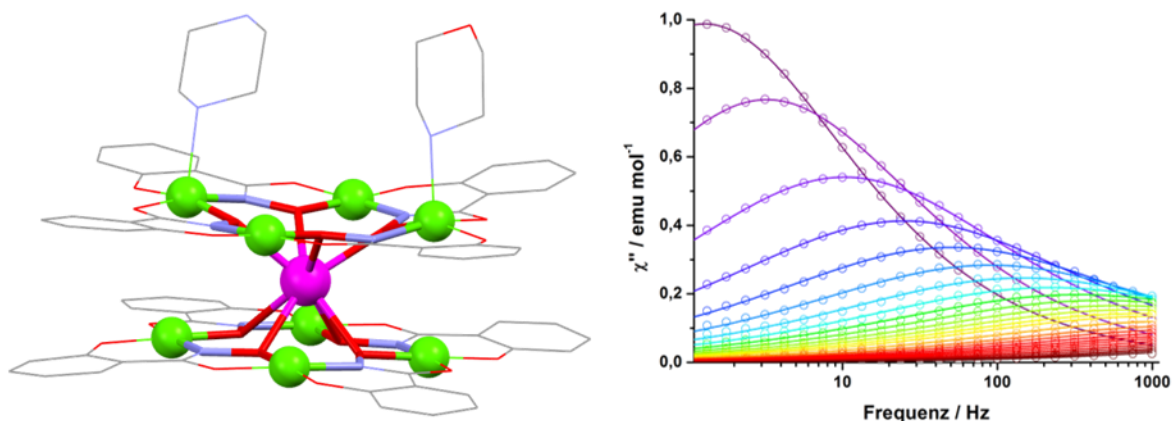


Abb. 2.2: Links: Kristallstruktur des Komplexes $[\text{Tb(III)}][12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(shi)-4}]_2 \cdot (\eta^1\text{-morph})_2(\mu^2\text{-morph})]^{5-}$; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N, grau – C; rechts – *ac*-Messung der frequenzabhängigen *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' der Tb(III)-Sandwichverbindung.^[90]

Dabei handelt es sich um einen heterometallischen Metallakronenkomplex mit sandwichartiger Struktur, der eine effektive Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 518 \text{ K}$ ($\cong 360 \text{ cm}^{-1}$) aufweist.^[90] Basierend auf

diesem Motiv konnten auch noch zahlreiche weitere Komplexverbindungen dargestellt werden, welche jedoch ein geringeres bzw. kein SMM-Verhalten besitzen.^[90]

Die Zielsetzung dieser Arbeit war die Darstellung und magnetische Charakterisierung neuartiger *3d-4f*-Sandwichmetallakronenkomplexe. Dazu sollten an verschiedenen Stellen Veränderungen zu den bereits bekannten Ergebnissen^[90] herbeigeführt werden, um deren Auswirkungen studieren zu können. Dabei handelt es sich vorrangig um eine Korrelation von strukturellen und magnetischen Eigenschaften mittels XRD-Analyse und SQUID- bzw. XMCD-Messungen (siehe dazu Kap. 3.4).

Drei Strategien wurden hierfür verfolgt: zum einen durch den Einsatz unterschiedlicher *3d*-Metallionen, wobei in der vorliegenden Arbeit als Übergangsmetallionen Nickel(II)- und Kupfer(II)-ionen genutzt wurden. Ein bedeutender Unterschied dieser beiden Ionen besteht in deren Elektronenkonfigurationen und der jeweils auftretenden Koordinationspolyeder innerhalb der Metallakrone. Bei Nickel(II)-ionen handelt es sich um Übergangsmetallionen mit einer $3d^8$ -Elektronenkonfiguration; das Koordinationspolyeder in einer Metallakrone liegt vorwiegend quadratisch-planar (SP-4) vor, wodurch sich ein diamagnetischer Spingrundzustand von $S = 0$ ergibt. Eine zusätzliche Koordination mit Koliganden führt zu einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung (SPY-5), was einen Spingrundzustand von $S \neq 0$ hervorruft (siehe dazu Kap. 3.3). Das Kupfer(II)-ion besitzt eine $3d^9$ -Elektronenkonfiguration und weist damit in beiden möglichen MC-Koordinationspolyedern (SP-4 und SPY-5) einen resultierenden Spingrundzustand von $S = \frac{1}{2}$ auf. Damit ergeben sich durch die Verwendung dieser beiden *3d*-Übergangsmetallionen deutliche Unterschiede bezüglich der Orbitalbesetzungen und daraus abgeleiteten magnetischen Eigenschaften. Darüber hinaus sollten die *4f*-Lanthanoidionen variiert werden. Um einen möglichst repräsentativen Überblick erhalten zu können, wurden zwei Lanthanoid(III)-ionen (Terbium und Dysprosium) mit einer äquatorial elongierten Elektronendichteverteilung verwendet (siehe dazu Kap. 1.2.1, Abb. 1.6). Diese beiden Lanthanoid(III)-ionen eignen sich des Weiteren aufgrund ihrer unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften (siehe dazu Kap. 1.2.2, Abb. 1.8) und den daraus resultierenden Merkmalen in Bezug auf das bereits diskutierte *Kramers*-Theorem (siehe dazu Kap. 1.2.1). Für einen magnetischen Vergleich sollte das isotrope Gadolinium(III)-ion eingesetzt werden. Von diesem Lanthanoid(III)-ion sind keine Einzelmolekülmagneteigenschaften zu erwarten, sodass es hier als Referenz genutzt werden konnte. Außerdem sollten einige Ligandenvariationen durchgeführt werden, um sowohl sterisch als auch elektronisch einen möglichen Einfluss auf die resultierenden Komplexverbindungen ausüben zu können (siehe dazu Kap. 3.2). Diese Arbeit stellt die Ergebnisse von fünf unterschiedlichen Liganden vor (**L1** bis **L5**, siehe Abb. 3.1), welche alle ein Salicylhydroxamsäuremotiv aufweisen. Basierend auf den bereits erhaltenen Ergebnissen mit dem

unfunktionalisierten Liganden Salicylhydroxamsäure (**L3**) werden vier weitere Derivate mit unterschiedlichen Substituenten in 3-, 4- bzw. 5-Position des Aromaten zur Metallakronensynthese eingesetzt. Dabei handelt es sich sowohl um sterisch anspruchsvolle Reste wie eine *tert*-Butylgruppe, aber ebenso um Chloro- oder Methoxyfunktionalitäten, welche einen elektronischen Einfluss, den sogenannten induktiven Effekt, auf das Ligandensystem und damit auf den resultierenden Metallakronenkomplex besitzen (siehe für nähere Details Kap. 3.2).

Als abschließende Zusammenfassung der Zielsetzung dieser vorliegenden Arbeit steht vor allem die Darstellung neuer Metallakronen-basierter Komplexverbindungen. Diese sollten im weiteren Verlauf magnetisch charakterisiert werden, wozu SQUID- und elementspezifische XMCD-Messungen (siehe dazu Kap. 3.4) genutzt werden konnten. Jene Komplexe sollten bestenfalls ein ausgeprägtes Einzelmolekülmagnetverhalten zeigen, um mit diesen erhaltenen Eigenschaften in der Zukunft nützliche Informationen für diverse physikalische Anwendungen zu erlangen (siehe dazu Kap. 1.4).

3. Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Derivate basierend auf der Salicylhydroxamsäure dargestellt. Dazu wurden Substitutionsreaktionen am kommerziell erhältlichen Liganden Salicylhydroxamsäure (**L3**) in 3-, 4- und 5-Position durchgeführt. Dadurch können elektronische und sterische Veränderungen am Liganden hervorgerufen und diese in resultierenden Komplexverbindungen analysiert werden. Durch gezielte Einflussnahme auf das Kristallfeld der Lanthanoid(III)-ionen sollen die magnetostrukturellen Korrelationen studiert und verglichen werden. Neben der Beeinflussung durch das gewählte Ligandensystem sollen des Weiteren die Einflüsse verschiedener para- bzw. diamagnetischer Übergangsmetall(II)-ionen (in dieser Arbeit Kupfer(II)- und Nickel(II)-ionen) diskutiert werden.

Als gewünschte Koordinationsverbindung werden hierbei hauptsächlich 3d-4f-Sandwich- bzw. Doppeldeckerkomplexe synthetisiert und auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Zur Bildung dieser Sandwichstrukturen werden [12-MC-4]-Fragmente verwendet, welche jeweils vier Liganden sowie vier 3d-Ringmetallionen in der Metallakrone enthalten.^[13] Die [12-MC-4]-Fragmente sind dann in der Lage, über die vier vorhandenen Sauerstoffatome im bestehenden Metallakronenring ein weiteres Gastion in der Mitte der Krone zu komplexieren. In diesem Fall werden 4f-Lanthanoid(III)-ionen eingesetzt, die von zwei Metallakronen beidseitig außerhalb der Ebene koordiniert werden. Damit ergibt sich für das zentrale Lanthanoid(III)-ion mit einem stark oxophilen Charakter eine vorwiegend quadratisch-antiprismatische Koordinationsumgebung in Form eines Ln(III)O₈-Polyeders mit D_{4d} -Symmetrie.^[53]

3.1 Präkursorsynthesen

Als Ausgangsmaterialien für die Synthese der dargestellten Komplexverbindungen wurden hauptsächlich die jeweiligen Lanthanoid(III)-ionen- bzw. Übergangsmetall(II)-ionenpivalate verwendet. Die Pivalate zeichnen sich durch ihre sehr gute Löslichkeit in vielen polaren und unpolaren Lösungsmitteln aus und finden daher vielseitigen Einsatz in diversen Komplexreaktionen.

Für die Synthese der in dieser Arbeit eingesetzten Lanthanoid(III)-ionenpivalate wurde nach der Vorschrift von Zoan *et al.*^[91] verfahren. Die hier verwendete Methode beruht auf der Reaktion von Lanthanoid(III)-carbonaten mit Pivalinsäure als Lösungsmittel, wobei die Reaktionsmischung auf ungefähr 160 °C erhitzt und anschließend beim Abkühlen mit *n*-Hexan versetzt wird. Durch eine

abschließende Temperaturerniedrigung der resultierenden Lösung auf 4 °C im Kühlschrank kann die Kristallisation der Lanthanoid(III)-pivalate beschleunigt werden, sodass nach ein bis zwei Tagen farblose Kristalle erhalten werden können. Dabei handelt es sich um dimere Koordinationsverbindungen mit der Strukturformel $[\text{LnPiv}_3 \cdot 3 \text{Hpiv}]_2$ ^[91] (entspricht $\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$; kurz: **Ln-Piv**), die luftstabil sind und koordinativ abgesättigte Lanthanoid(III)-ionen enthalten.

Als Präkursorkomplexe der Übergangsmetallionen wurden größtenteils Nickel(II)- und Kupfer(II)-pivalate eingesetzt. Bei der Synthese des koordinativ ungesättigten Nickel(II)-pivalates $[\text{Ni}(\text{piv})_2]_n$ wurde zunächst nach der Vorschrift von Chaboussant *et al.*^[92] verfahren. Dazu wurde basisches Nickel(II)-carbonat-Tetrahydrat in Pivalinsäure auf eine Temperatur von 160 °C erhitzt. Nach erfolgter Aufarbeitung der Reaktion wurden grüne, nadelförmige Kristalle erhalten, bei denen es sich um das Nickel(II)-dimer mit der Summenformel $\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4$ handelt. Dieses wurde daraufhin zu einer polymeren Verbindung „gebrannt“. Dazu wurde der grüne, kristalline Feststoff in einem *Büchi glas oven* unter einer Inertgasatmosphäre auf 200 °C erhitzt und dabei zum koordinativ ungesättigten und hellgrünen $[\text{Ni}(\text{piv})_2]_n$ (kurz: **Ni-Piv**) umgesetzt.

Als Ausgangsmaterial für die Reaktionen mit Kupfer(II)-ionen wurde Kupfer(II)-pivalat mit der Summenformel $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{EtOH})_2]$ (kurz: **Cu-Piv**) dargestellt und in den Komplexsynthesen eingesetzt. Bei der Synthese wurde nach der Vorschrift von Steward *et al.*^[93] verfahren und diese für das gewünschte Produkt Kupfer(II)-pivalat entsprechend variiert. Dazu wurde Kupfer(II)-perchlorat-Hexahydrat mit Kaliumpivalat in Ethanol gelöst und das entstehende Kaliumperchlorat nach kurzer Zeit mittels Filtration aus der Reaktionslösung entfernt. Nach beendeter Kristallisation bei Raumtemperatur konnten dunkelgrüne, rhombische Kristalle des $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{EtOH})_2]$ erhalten werden. In allen durchgeführten Kristallisationsansätzen wurden die jeweiligen Lanthanoid- bzw. Übergangsmetallpivalate als kristalline Feststoffe eingesetzt.

3.2 Ligandensynthesen

In der vorliegenden Arbeit wurden die in Abbildung 3.1 gezeigten Ligandensysteme **L1** bis **L5** synthetisiert und daraufhin in Kristallisationsansätzen als Metallakronenliganden eingesetzt.

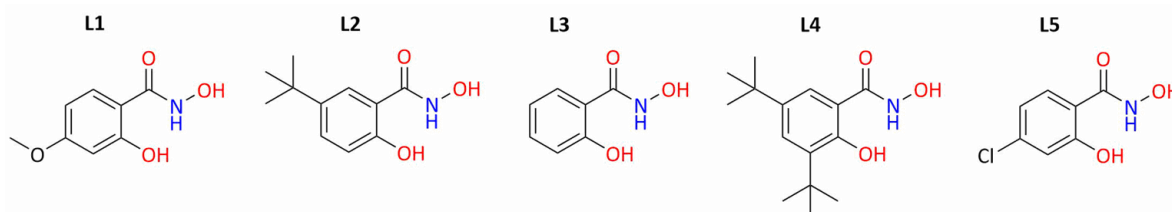


Abb. 3.1: Ligandenübersicht der in dieser Arbeit synthetisierten bzw. verwendeten Salicylhydroxamsäurederivate **L1** bis **L5**: 4-Methoxysalicylhydroxamsäure **L1**; 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure **L2**; Salicylhydroxamsäure **L3**; 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure **L4**; 4-Chlorosalicylhydroxamsäure **L5**.

Die Ligandenübersicht zeigt verschiedene Derivate der Salicylhydroxamsäure mit unterschiedlichen Substituenten am aromatischen Ringsystem. Im weiteren Verlauf wird näher auf die jeweiligen Syntheseschritte zur Darstellung der Liganden eingegangen.

3.2.1 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**)

Die 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**) konnte in einer einstufigen Synthese dargestellt und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Ausgehend von 4-Methoxysalicylsäuremethylester konnte das Produkt bei der Umsetzung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in einer Carbonylreaktion erhalten werden.^[94–96] Der gewünschte Ligand **L1** konnte mit einer sehr hohen Ausbeute von 96 % und einer guten Reinheit erhalten werden. Mechanistisch betrachtet wird das eingesetzte Reagenz für die Hydroxamsäurebildung zunächst von der verwendeten Base Natriumhydroxid deprotoniert und greift daraufhin mit der negativen Ladung am Stickstoffatom an der positiv polarisierten Carbonylgruppe des Methylsters an. Für eine erfolgreiche Umsetzung muss danach Methanolat als Abgangsgruppe fungieren, sodass im weiteren Reaktionsverlauf eine Hydroxamsäure entsteht.^[13] Die allgemeine Reaktion zur Darstellung von Hydroxamsäuren im Basischen ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Dabei benötigt diese Reaktion immer einen pH-Wert, welcher größer als 10 ist. Daher ist diese Methode nicht geeignet, sobald die Ester-Verbindung funktionelle Gruppen besitzt, welche basensensitive Eigenschaften aufweisen.^[97]

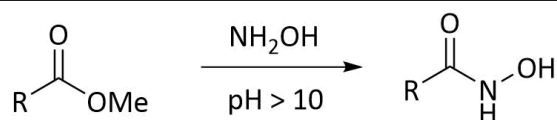


Abb. 3.2: Allgemeine Reaktion zur Darstellung von Hydroxamsäuren ausgehend von einer Methylesterverbindung und einem Hydroxylamin unter basischen Reaktionsbedingungen mit einem pH-Wert, welcher größer als 10 ist.^[97]

Die vorhandene Methoxygruppe besitzt einen -I-Effekt, sodass eine elektronenschiebende Eigenschaft des Substituenten in das konjugierte π -Elektronensystem zu erwarten ist. Aufgrund der freien Elektronenpaare am Sauerstoffatom kann zudem mit einem +M-Effekt gerechnet werden.^[98]

3.2.2 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (L2)

Ein weiteres Derivat der Salicylhydroxamsäure ist die 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (**L2**). Ausgehend von Salicylmethylester wurde der Ligand in einer zweistufigen Synthese dargestellt und anschließend mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert. Bei der Synthese wurde im ersten Schritt eine Friedel-Crafts-Alkylierung unter Verwendung von Aluminiumchlorid und *tert*-Butylchlorid durchgeführt. Der dazugehörige Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

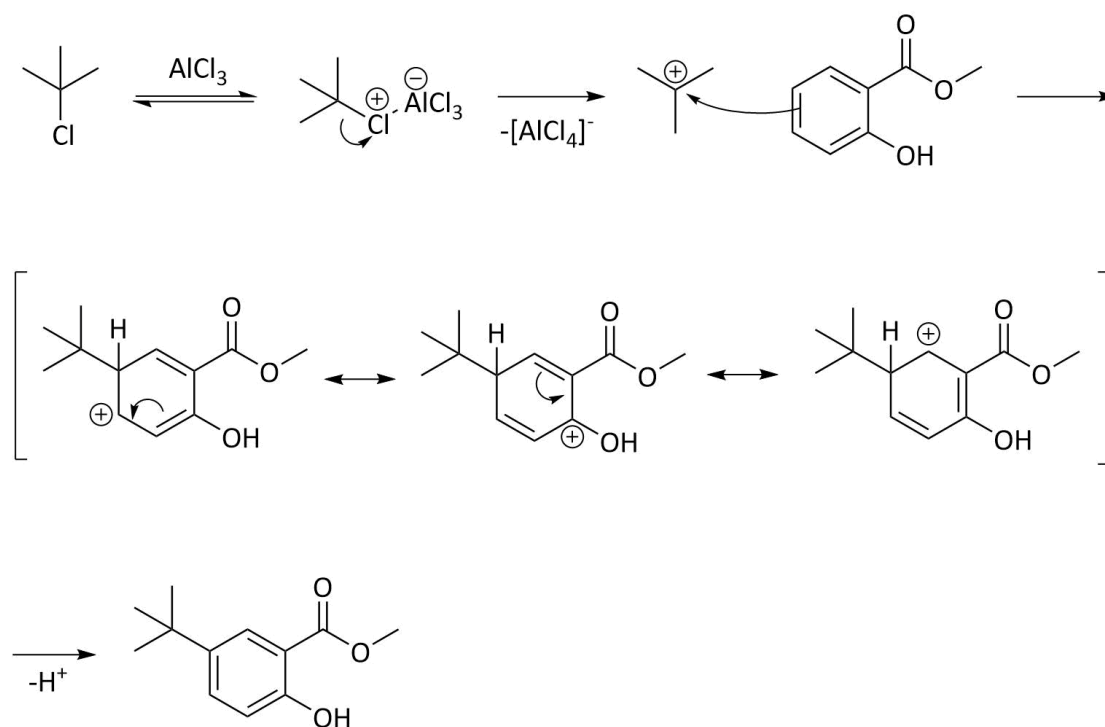


Abb. 3.3: Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Alkylierung von Salicylmethylester zur Synthese von 5-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester.^[99]

Das Aluminiumtrichlorid dient bei der obigen Reaktion als Lewisäure, sodass das Chloridion vom eingesetzten *tert*-Butylchlorid abgespalten wird. Daraufhin entsteht ein *tert*-Butylkation, welches im weiteren Reaktionsverlauf nukleophil vom Salicylmethylester angegriffen wird. Anhand der mesomeren Grenzstrukturen des Kations (siehe Abb. 3.3) und dem vorherrschenden -M-Effekt wird erkennbar, dass die Alkylierung in der meta-Position zur Estergruppe stattfindet.^[100] Die Elektronendichte in ortho- und para-Position wird demnach verringert. Zudem geht von der Hydroxidgruppe ein +M-Effekt aus, welcher zusätzlich ortho- und para-dirigierend wirkt. Im letzten Schritt der ersten Stufe wird durch Rearomatisierung der 5-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester erhalten. Die abschließende Aufreinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie unter Verwendung einer Silicasäule, womit nicht umgesetztes Edukt entfernt wurde und das reine Produkt 5-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester in einer moderaten Ausbeute von 52 % erhalten werden konnte.

Anschließend wurde der Ester in einem zweiten Reaktionsschritt mittels einer Carbonylreaktion zur 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure unter Verwendung von Kaliumhydroxid und Hydroxylamin-Hydrochlorid in Methanol umgesetzt. Ein möglicher Reaktionsmechanismus für die stattfindende Reaktion ist in Abbildung 3.4 aufgezeigt.

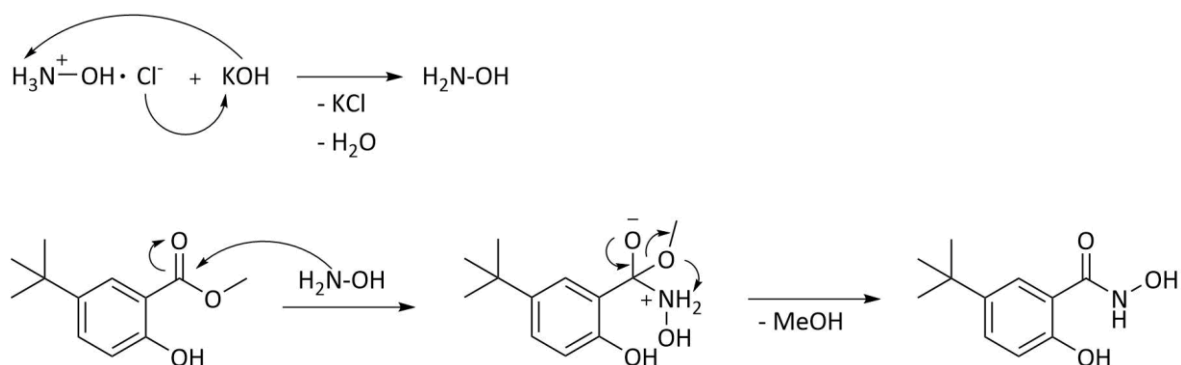


Abb. 3.4: Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des Liganden 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure L2 nach der Bachelorarbeit von Anne Lüpke.^[100]

Im ersten Schritt der Reaktion wird das reaktive nukleophile Reagenz Hydroxylamin ($\text{H}_2\text{N-OH}$) gebildet. Dazu wird Hydroxylamin-Hydrochlorid mit Hilfe der Base Kaliumhydroxid unter Wasserabspaltung und Bildung von Kaliumchlorid als weißer Feststoff deprotoniert. Das vorgebildete Reagenz greift anschließend den Carbonylsauerstoff des Esters an und bildet unter Abspaltung von Methanol im weiteren Verlauf der Reaktion das Produkt 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure. Dieses kann in einer hohen Ausbeute von 88 % als brauner Feststoff erhalten werden.

Bei der eingeführten *tert*-Butylgruppe handelt es sich um eine sterisch anspruchsvolle Gruppe, wodurch diese einen großen Einfluss auf die Sterik des Metallakronensystems besitzt. Des Weiteren

besitzt sie einen +I-Effekt, was Rückschlüsse auf eine elektronenschiebende Wirkung des Ligandensystems hat. Damit wird die Elektronendichte im aromatischen π -System durch den Substituenten erhöht.

3.2.3 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (L4)

Weitere Ligandmodifikationen wurden mit der Synthese des 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (**L4**) durchgeführt. Die Darstellung von **L4** erfolgte mittels einer zweistufigen Syntheseroute ausgehend von 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylsäure. Bei der ersten Stufe handelt es sich um eine Fischer-Veresterung^[101], welche säurekatalysiert in Methanol durchgeführt wurde. In Abbildung 3.5 wird die Gleichgewichtsreaktion im Allgemeinen beschrieben, bei der eine Carbonsäure mit einem Alkohol zu einem Ester und Wasser reagiert.

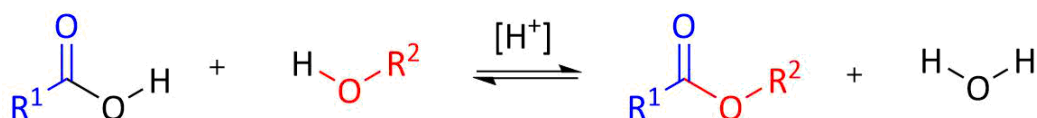


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der Kondensationsreaktion einer säurekatalysierten Fischer-Veresterung zur Synthese von 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester.

Bei der Synthese der ersten Stufe von **L4** wurde als anorganischer Katalysator Schwefelsäure verwendet.^[102,103] Die Edukte wurden unter Rühren vereinigt und bei einer Temperatur von 75 °C über einen Zeitraum von zehn Tagen unter Rückfluss erhitzt. Die Synthese konnte im Laufe der Zeit durch eine Verlängerung der Reaktionszeit optimiert werden. Dadurch war es möglich, sehr hohe Ausbeuten von 94 % zu realisieren. Eine Charakterisierung der ersten Stufe erfolgte anschließend mittels 1H -NMR-Spektroskopie.

Der damit erhaltene Ester wurde daraufhin in einem zweiten Reaktionsschritt zum Produkt 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure umgesetzt. Diese Reaktion wurde analog zur Synthese von **L2** durchgeführt, welche bereits in Abbildung 3.4 mechanistisch aufgezeigt ist. In hohen Ausbeuten von 90 % kann nach Aufreinigung der Reaktionsmischung ein beiger Feststoff erhalten werden, welcher jedoch als Nebenprodukt die Ausgangsverbindung 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylsäure enthält. Diverse Versuche zur Auftrennung beider Verbindungen wie Umkristallisation oder eine säulenchromatographische Aufreinigung waren nicht erfolgreich. Daher wurden alle Kristallisationsansätze unter Verwendung des Liganden **L4** mit dem nach der Synthese erhaltenen Produktgemisch durchgeführt.

Mit zwei vorhandenen *tert*-Butylgruppen im aromatischen Ringsystem des Liganden **L4** kann ein sehr großer sterischer Einfluss angenommen werden. Demnach ist auch hierbei, wie auch schon bei

dem Ligandensystem **L2**, ein großer Einfluss auf die Sterik des Metallakronensystems zu erwarten. Des Weiteren kann der gegenwärtige +I-Effekt von zwei *tert*-Butylgruppen eine deutliche Erhöhung der Elektronendichte im aromatischen π -System bewirken. Dies kann ebenfalls einen Einfluss auf die Übergangsmetallionen in der Metallakrone haben.

3.2.4 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (**L5**)

Der Ligand 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (**L5**) konnte in einer zweistufigen Synthese ausgehend von 4-Chlorosalicylsäure erhalten werden. Dabei wurde im ersten Syntheseschritt eine säurekatalysierte Veresterung^[101] durchgeführt (siehe Kap. 3.2.3 und Abb. 3.5). Bei der Darstellung des 4-Chlorosalicylsäuremethylesters wurde als anorganischer Katalysator konzentrierte Schwefelsäure verwendet und als Lösungsmittel und gleichzeitig weiteres Edukt der Reaktion wurde Methanol eingesetzt.^[102,103] Die Edukte wurden dabei unter Rühren vereinigt und bei einer Temperatur von 80 °C über einen Zeitraum von 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach einer Aufarbeitung mit Diethylether konnte ein farblos-trübes Öl mit einer Ausbeute von 87 % erhalten werden. Eine eindeutige Charakterisierung der ersten Stufe erfolgte anschließend mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Der mittels vorheriger Reaktion erhaltene Ester wurde daraufhin in einem zweiten Reaktionsschritt zum Produkt 4-Chlorosalicylhydroxamsäure umgesetzt. Diese Reaktion wurde ebenfalls analog zur Synthese von **L2** durchgeführt, welche bereits in Abbildung 3.4 mechanistisch aufgezeigt ist (siehe Kap. 3.2.2). In diesem zweiten Syntheseschritt konnten sehr hohe Ausbeuten von 93 % erhalten werden, wobei es sich bei dem Produkt um einen rosafarbenen Feststoff handelt, der abschließend mittels IR-Spektroskopie und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte.

Bei dem synthetisierten Liganden **L5** handelt es sich ebenfalls um ein Ligandensystem mit einem elektronenschiebenden Substituenten in Position 4 des aromatischen Ringes (vergleiche hierzu **L1**, siehe Kap. 3.2.1). Damit sind die beiden Liganden **L1** und **L5** bezüglich ihrer Substituentenposition und elektronischer Eigenschaften nahezu vergleichbar. Dennoch kann unter Umständen ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten beobachtet werden, was die Verwendung des Ligandensystems **L5** erklären soll.

3.3 Synthesen der Komplexe und Kristallstrukturen

3.3.1 3d-4f-Metallakronen-Sandwichkomplexe mit L1

Die in diesem Kapitel erhaltenen 3d-4f-Koordinationsverbindungen mit dem Ligandensystem **L1** zeigen alle einen sandwichartigen Aufbau. Als Präkursorverbindung für die Nickel(II)-basierte isostrukturelle Komplexserie mit der Summenformel $(\text{Hmorph})_5\{\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(4-OMe-Shi)}^-4}]_2(\text{morph})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}$ (**LnNiL1**, siehe Kap. 6.3.2) wurde das lineare Nickel(II)-pivalat (siehe Kap. 6.1.2) verwendet. Die **LnNiL1**-Serie beinhaltet zwei isostrukturelle Sandwichverbindungen: zum einen mit einem zentralen Terbium(III)-ion (**TbNiL1**) und zum anderen mit einem zentralen Dysprosium(III)-ion (**DyNiL1**). Eine analoge Koordinationsverbindung mit dem isotropen Gadolinium(III)-ion konnte trotz zahlreicher Syntheseversuche nicht erhalten werden.

Zur Darstellung dieser Komplexserie wurde das entsprechende **Ln-Piv** zusammen mit dem Liganden 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**) im Verhältnis 1:8 jeweils als Feststoff in Aceton gelöst, woraufhin nach etwa einer Stunde ein farbloser Niederschlag ausfiel. Zu dieser milchig-trüben Suspension wird das **Ni-Piv** in stöchiometrischen Mengen als grüner Feststoff hinzugefügt, wobei sich die resultierende Lösung hellgrün färbte und keinen Niederschlag mehr aufwies. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am darauffolgenden Tag wurden drei Äquivalente der Base Morpholin hinzugetropft. Dabei färbte sich die Reaktionslösung braun. Nach weiterem dreistündigen Rühren wurde die Lösung filtriert und in einem Schnappdeckelglas mit feinen Löchern im Deckel an der Luft bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach etwa zehn Tagen konnten die isostrukturellen 3d-4f-Koordinationsverbindungen (siehe oben: **LnNiL1**) in Form von braunen Plättchen erhalten werden, welche röntgenkristallographisch charakterisiert wurden (**TbNiL1** und **DyNiL1**).

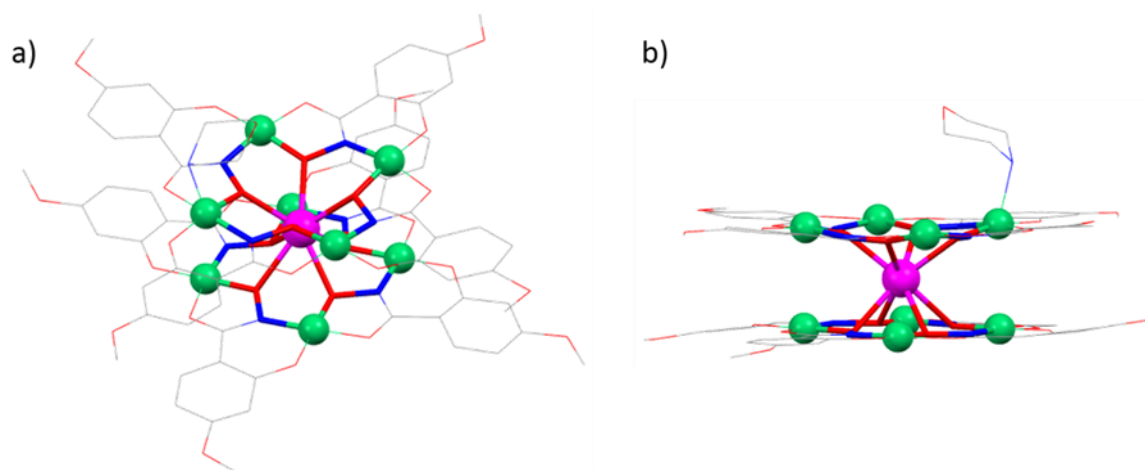


Abb. 3.6: Molekülstruktur des Komplexanions **TbNiL1** ($(\text{Hmorph})\{\text{Tb}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(4\text{-OMe-Shi})-4}]_2\}^{4-}$) in der Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv $-\text{[M-O-N]}$ - ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: magenta – Tb(III), grün – Ni(II), rot – O, blau – N, grau – C.

Die beiden Koordinationsverbindungen mit der allgemeinen Summenformel $(\text{Hmorph})_5\{\text{Ln}(\text{III})[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(4\text{-OMe-Shi})-4}]_2(\text{morph})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}$ (**LnNiL1**) mit Ln(III) = Tb(III) und Dy(III) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (siehe Tab. 12.4.4 für **TbNiL1** und Tab. 12.4.5 für **DyNiL1**).

Diese *3d-4f*-Sandwichkomplexe konnten in der Arbeitsgruppe bereits im Jahre 2014 in der Bachelorarbeit von Elvira Bergen dargestellt werden^[96] und wurden nunmehr erfolgreich reproduziert. Zudem wurden die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexserie in der vorliegenden Arbeit näher studiert (siehe Kap. 3.4.1). In Abbildung 3.6 ist die doppeldeckerartige Struktur mit dem zentral komplexierten Lanthanoid(III)-ion deutlich erkennbar. Das Terbium(III)-ion in **TbNiL1** wird quadratisch antiprismatisch über je vier Hydroxamatsauerstoffe einer $[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})-4}]$ -Einheit koordiniert.

Mit dem Programm *SHAPE* 2.1 wurde eine Quantifizierung der Abweichung der Koordinationsumgebung der jeweiligen Lanthanoid(III)-ionen vom klassischen, idealen Polyeder durchgeführt.^[26,104] Die *Shape*-Werte beschreiben die Anordnung um ein Zentralatom und deren Übereinstimmung mit einem klassischen Polyeder.^[105,106] Dabei gibt ein niedriger *Shape*-Wert die beste Übereinstimmung mit dem jeweiligen Polyeder an. Die Werte befinden sich zwischen Null und 100, wobei die Abweichung von Null die prozentuale Abweichung vom idealen Polyeder angibt. Aus den *Shape*-Berechnungen für die Komplexe **TbNiL1** und **DyNiL1** ergeben sich folgende Werte: Der *Shape*-Wert für das quadratisch-antiprismatisch koordinierte Terbium(III)-ion mit einer D_{4d} -Symmetrie im Komplex **TbNiL1** beträgt $\text{Sh}(\text{SAPR-8}) = 2,80$. Für den Komplex **DyNiL1** ergibt sich ebenfalls eine quadratisch-antiprismatische Umgebung mit D_{4d} -Symmetrie um das zentrale Dysprosium(III)-ion, wobei $\text{Sh}(\text{SAPR-8}) = 2,39$ beträgt. Im Vergleich zu **TbNiL1** ist das Dysprosium(III)-

3. Ergebnisse und Diskussion

Analogon mit einem niedrigeren *Shape*-Wert damit etwas näher an der Struktur eines idealen Polyeders.

Die Gitterparameter des Komplexes **TbNiL1** sind $a = 15,279(5) \text{ \AA}$, $b = 16,724(5) \text{ \AA}$, $c = 23,335(7) \text{ \AA}$ und $\alpha = 109,173(7)^\circ$, $\beta = 93,276(7)^\circ$, $\gamma = 101,953(8)^\circ$.

Dabei ist in der Struktur erkennbar, dass zwei Sandwichmoleküle vorhanden sind, welche einen intermolekularen Abstand von etwa $6,5 \text{ \AA}$ besitzen. Der Abstand zwischen den jeweiligen Terbium(III)-ionen untereinander beträgt hierbei $11,53 \text{ \AA}$. Innerhalb einer *3d-4f*-Sandwichmetallakroneneinheit beträgt der Abstand der einzelnen [12-MC-4]-Ebenen $3,02 \text{ \AA}$, wobei sich das Terbium(III)-ion mit einem Abstand von $1,39 \text{ \AA}$ näher an der Metallakrone mit zusätzlicher Morpholino-Koordination befindet. Die Terbium(III)-Sauerstoff-Abstände befinden sich in einem Bereich von $2,25(2) \text{ \AA}$ und $2,45(18) \text{ \AA}$, wobei der Durchschnitt bei $2,3 \text{ \AA}$ liegt. Für den isostrukturellen Komplex **DyNiL1** können nahezu identische Werte erhalten werden, weshalb diese an der Stelle nicht näher diskutiert werden (siehe Tab. 12.4.5).

Des Weiteren konnte eine Serie von Kupfer(II)-basierten *3d-4f*-Sandwichkomplexen erhalten werden. Diese neuen Koordinationsverbindungen besitzen die allgemeine Summenformel $(\text{Hpip})_5\{\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N(4-OMe-Shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**LnCuL1**) mit $\text{Ln(III)} = \text{Dy(III)}$, Tb(III) und Gd(III) und sind damit strukturell mit der analogen Nickel(II)-Serie **LnNiL1** vergleichbar.

Zur Darstellung dieser Komplexserie wurde das entsprechende **Ln-Piv** zusammen mit dem Liganden 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**) im Verhältnis 1:8 jeweils als Feststoff in Aceton gelöst, woraufhin nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag ausfiel. Zu dieser milchig-trüben Suspension wurde das **Cu-Piv** stöchiometrisch als dunkelgrüner, kristalliner Feststoff hinzugefügt, wobei sich die resultierende Lösung grün färbte und zudem einen grünen Niederschlag zeigte. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am darauffolgenden Tag wurden drei Äquivalente der Base Piperidin hinzuge tropft. Dabei färbte sich die Reaktionslösung dunkelgrün und es war deutlich mehr Niederschlag erkennbar. Nach weiterem Rühren über einen Zeitraum von drei Stunden wurden die Lösungen zentrifugiert und filtriert. Anschließend wurden die Filtrate in einem Schnappdeckelglas mit Löchern im Deckel an der Luft bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach etwa vier Tagen konnten die jeweiligen *3d-4f*-Koordinationsverbindungen (siehe oben, **LnCuL1**) als grüne Plättchen erhalten werden, wobei die Kristalle mit Dysprosium(III)-ionen röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnte (**DyCuL1**).

Die Ansätze mit Terbium(III)- und Gadolinium(III)-ionen (**TbCuL1** und **GdCuL1**) zeigen beide dieselbe Kristallmorphologie, jedoch waren diese nicht hinreichend groß für eine röntgenkristallographische

Messung. Daher wurden sie mittels IR-Spektroskopie (siehe Abb. 3.6) untersucht und anschließend magnetisch charakterisiert (siehe Kap. 3.4.1).

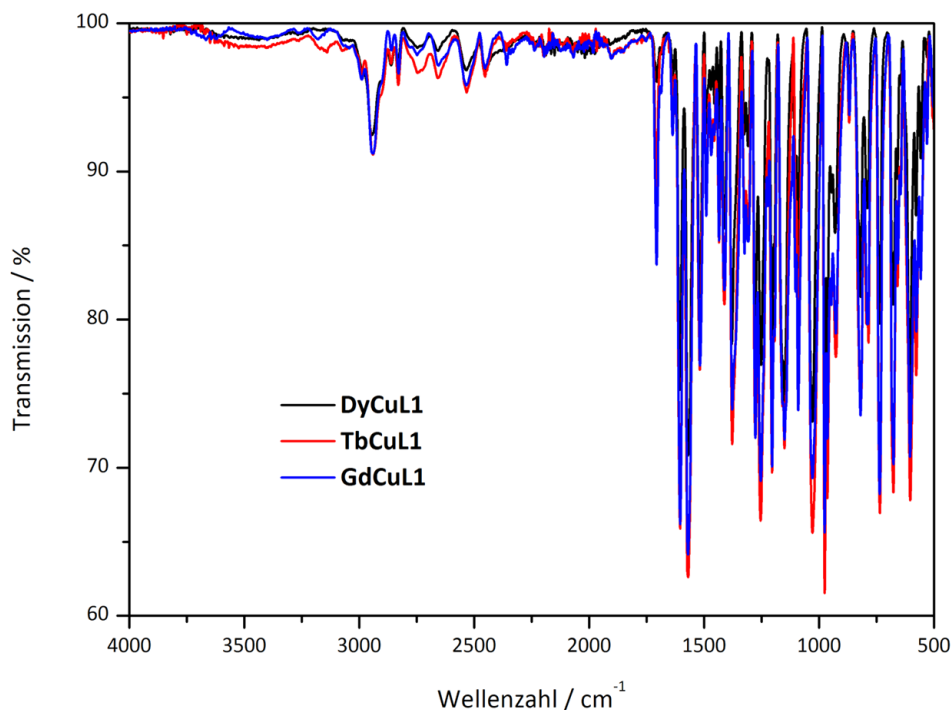


Abb. 3.7: IR-Spektren der kristallinen Verbindungen aus der Serie $(\text{Hpip})_5\{\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)}}\text{N(4-OMe-Shi)}^-4]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**LnCuL1**); dabei handelt es sich um drei isostrukturelle Verbindungen mit verschiedenen Lanthanoid(III)-ionen; schwarz: **DyCuL1**, rot: **TbCuL1**, blau: **GdCuL1**.

Die in Abbildung 3.7 gezeigten IR-Spektren der **LnCuL1**-Serie lassen vermuten, dass es sich bei den zu vergleichenden drei Koordinationsverbindungen um isostrukturelle Komplexe mit gleicher chemischer Zusammensetzung handelt. Die drei Spektren sind nahezu identisch und zeigen keine erkennbaren Verschiebungen der IR-Banden. Daher wurde nur von der Komplexverbindung **DyCuL1** eine röntgenkristallographische Charakterisierung durchgeführt.

Die Koordinationsverbindung **DyCuL1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$ und die Gitterparameter des Komplexes sind $a = 38,815(8) \text{ \AA}$, $b = 16,592(2) \text{ \AA}$, $c = 37,862(8) \text{ \AA}$ und $\beta = 119,07(1)^\circ$ (siehe Tab. 12.4.6).

In der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur befinden sich zwei identische $3d\text{-}4f$ -Sandwichkomplexe, wobei deren $[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)}}\text{-}4]$ -Ebenen einen Abstand von $3,31 \text{ \AA}$ zueinander haben. Der direkte Abstand zwischen den jeweiligen Dysprosium(III)-ionen untereinander beträgt $6,36 \text{ \AA}$. Innerhalb einer $3d\text{-}4f$ -Sandwichmetallakrone beträgt der Abstand der einzelnen $[12\text{-MC-}4]$ -Ebenen $2,94 \text{ \AA}$, wobei sich das Dysprosium(III)-ion nicht genau in der Mitte der beiden Metallakronenebenen befindet: Der Abstand des Dysprosium(III)-ions zur oberen Ebene beträgt $1,49 \text{ \AA}$, zur unteren Ebene kann ein Abstand von $1,45 \text{ \AA}$ beobachtet werden. Die Dysprosium(III)-

Sauerstoff-Abstände befinden sich in einem Bereich von 2,32(11) Å und 2,35(9) Å, wobei der Durchschnitt aller acht Tb(III)-O-Bindungen bei einem Wert von 2,3 Å liegt.

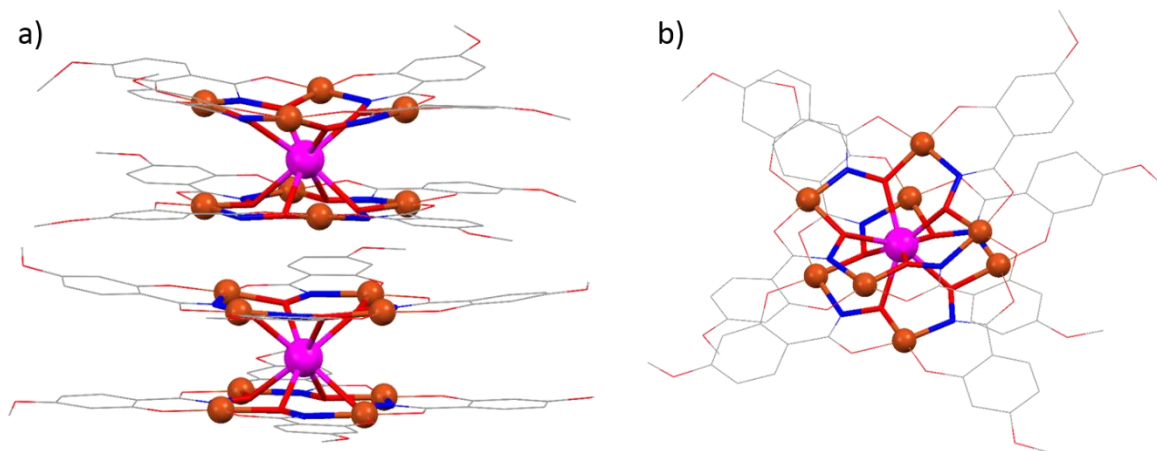


Abb. 3.8: Molekülstruktur des Komplexanions **DyCuL1** ($\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N(4-OMe-Shi)-4}]_2\}^{5-}$) in der asymmetrischen Einheit (a) und in der seitlichen Draufsicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv $-\text{[M-O-N]}-$ ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: magenta – Dy(III), braun – Cu(II), rot – O, blau – N, grau – C.

In diesem Komplex ist das zentrale Dysprosium(III)-ion ebenfalls von acht koordinierenden Sauerstoffatomen umgeben. Diese bilden eine quadratisch-antiprismatische Koordinationsumgebung mit einer D_{4d} -Symmetrie. Der berechnete *Shape*-Wert für den Komplex **DyCuL1** beträgt $\text{Sh}(\text{SAPR-8}) = 1,78$, was einem nahezu idealen Polyeder entspricht. Dies wird ebenfalls durch die relativ symmetrische Koordinationsumgebung des Dysprosium(III)-ions innerhalb der Sandwichverbindung deutlich. Beide Metallakronenebenen bilden hier einen nahezu homoleptischen Komplex.

Vergleicht man die Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-basierten $3d\text{-}4f$ -Sandwichverbindungen untereinander, welche beide das Lanthanoid(III)-ion Dysprosium enthalten (**DyNiL1** und **DyCuL1**), so kann anhand der Kristallstrukturdaten der beiden Komplexe derselbe gemittelte Abstand \bar{d} zwischen dem jeweils zentralen Dysprosium(III)-ion und den acht koordinierenden Sauerstoffatomen beobachtet werden. Dieser Abstand beträgt in beiden Komplexen 2,33 Å. Zudem handelt es sich bei beiden Verbindungen um den denselben Koordinationspolyeder, ein quadratisches Antiprisma (SAPR-8, Dy(III)O₈-Polyeder).

Tab. 3.1: Gegenüberstellender Vergleich einiger Kristallstrukturparameter und Abstände der beiden Koordinationsverbindungen **DyNiL1** und **DyCuL1** mit jeweils einem zentralen Dysprosium(III)-ion.

DyNiL1		DyCuL1	
$d_{\text{Dy(III)-obere MC}} / \text{\AA}$	1,36	$d_{\text{Dy(III)-obere MC}} / \text{\AA}$	1,49
$d_{\text{Dy(III)-untere MC}} / \text{\AA}$	1,60	$d_{\text{Dy(III)-untere MC}} / \text{\AA}$	1,45
$\bar{d}_{\text{Dy(III)-O}} / \text{\AA}$	2,33	$\bar{d}_{\text{Dy(III)-O}} / \text{\AA}$	2,33
Sh(SAPR-8)	2,39	Sh(SAPR-8)	1,78

Ein deutlicher Unterschied wird hingegen beim Abstand vom zentralen Dysprosium(III)-ion zu den jeweiligen [12-MC-4]-Ebenen oberhalb und unterhalb des Lanthanoid(III)-ions ersichtlich: Der Kupfer(II)-basierte Komplex ist nahezu symmetrisch (siehe Tab. 3.1, **DyCuL1**), wohingegen die Koordinationsverbindung mit den Nickel(II)-Ionen im Metallakronenring einen asymmetrischen Charakter besitzt und damit als heteroleptischer Komplex bezeichnet werden kann (siehe Tab. 3.1, **DyNiL1**). Eine magnetostrukturelle Korrelation der **L1**-basierten *3d-4f*-Sandwichverbindungen erfolgt im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit (siehe Kap. 3.4.1).

3.3.2 *3d*-Metallakronenkomplexe mit **L2**

In diesem Kapitel werden die synthetisierten Übergangsmetall-basierten *3d*-Metallakronenkomplexe mit dem Liganden 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (**L2**) vorgestellt. Es handelt sich dabei um einen Kupfer(II)-basierten [12-MC-4]-Komplex (**CuL2**) und eine [12-MC-4] mit koordinierten Nickel(II)-Ionen in der Metallakroneneinheit (**NiL2**). Es konnten keine sandwichartigen Koordinationsverbindungen mit dem Liganden **L2** erhalten werden. Ein ausgebildetes Metallakronenmotiv kann hingegen auch mit den beiden ausschließlich Übergangsmetall-basierten Komplexen nachgewiesen werden (siehe **CuL2** und **NiL2**).

Die Koordinationsverbindung **CuL2** mit der Summenformel $\text{Cu(II)[12-MC}_{\text{Cu(II)N(5-t-Bu-shi)-4}}\text{](Hpip)}_2$ wurde in der Arbeitsgruppe bereits im Jahre 2016 von Anne Lüpke im Rahmen ihrer Bachelorarbeit dargestellt.^[100] Der Komplex wurde unter Verwendung von **Tb-Piv** und dem Liganden 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure **L2** im Verhältnis 1:8 in Aceton synthetisiert. Zu der resultierenden milchig-trüben Lösung wurde **Cu-Piv** als dunkelgrüner, kristalliner Feststoff hinzugefügt, worauf sich die Lösung grün färbte. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am darauffolgenden Tag wurde die Base Piperidin hinzugegeben, wobei sich die Reaktionslösung dunkelgrün färbte. Nach weiterem Rühren über einen Zeitraum von drei Stunden wurde die Lösung

filtriert und anschließend in einem Schnappdeckelglas mit Löchern im Deckel zur Kristallisation aufbewahrt. Nach fünf Wochen wurden Kristalle in Form von grünen Plättchen erhalten, die röntgenkristallographisch charakterisiert wurden (**CuL2**).

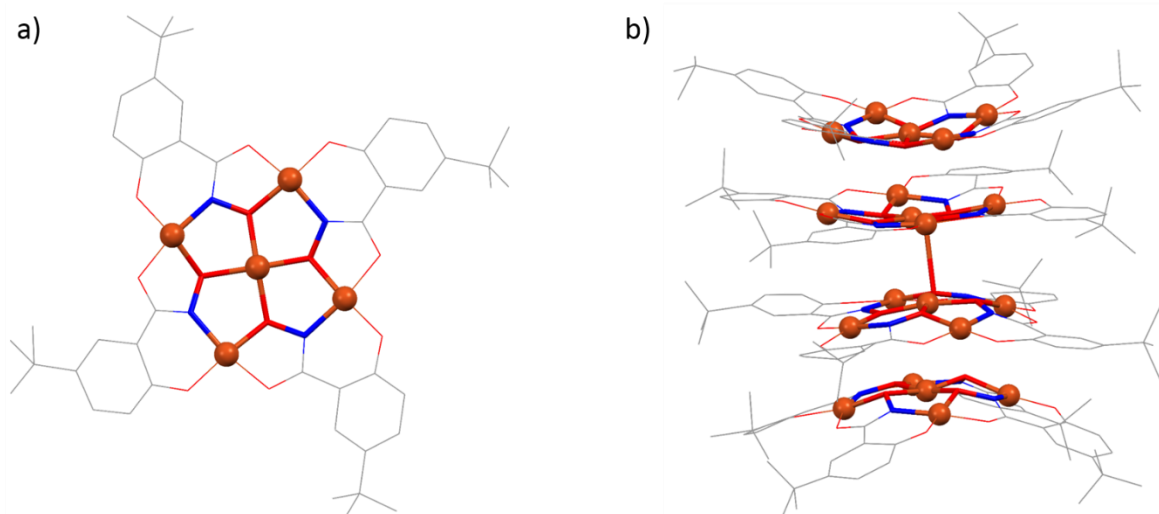


Abb. 3.9: Molekülstruktur des Komplexanions **CuL2** ($\text{Cu(II)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N(5-t-Bu-shi)-4}]^{2-}$) in der Draufsicht (a) und in der Kristallpackung (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv $-\text{[M-O-N]}-$ ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: braun – Cu(II), rot – O, blau – N, grau – C.

Die Koordinationsverbindung **CuL2** (siehe Abb. 3.9) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Gitterparameter des Komplexes sind $a = 19,151(5) \text{ \AA}$, $b = 21,135(5) \text{ \AA}$, $c = 32,910(7) \text{ \AA}$ und $\alpha = 85,057(7)^\circ$, $\beta = 82,367(7)^\circ$, $\gamma = 79,806(6)^\circ$ (siehe Tab. 12.4.8).

Die Kupfer(II)-ringmetallionen befinden sich in einer quadratisch-planaren Koordinationsumgebung. Das zentrale Gastion Kupfer(II) ist von vier Sauerstoffatomen des Hydroxamatliganden innerhalb der Ebene (engl. *in plane*) koordiniert. Die durchschnittlichen Bindungslängen zwischen den Kupfer(II)-ionen und den Sauerstoffdonoratomen betragen $1,91 \text{ \AA}$. Als durchschnittlicher Wert der Cu-O-Cu-Winkel zwischen den jeweiligen Ringmetallionen und dem zentralen Gastion können Werte von $116,3^\circ$ erhalten werden. In Abbildung 3.9 (b) ist die doppeldeckerartige Struktur von vier $\text{Cu(II)}[12\text{-MC-4}]$ innerhalb der Kristallpackung gezeigt. Dabei ist eine Cu-O-Bindung zwischen zwei Metallakronen erkennbar, die eine Bindungslänge von $2,65(3) \text{ \AA}$ besitzt. Die obere und untere Metallakroneneinheit werden mittels Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Sauerstoffatomen der Metallakrone und einem protonierten Piperidin stabilisiert. Daraus resultiert eine vierschichtige Anordnung der einzelnen $\text{Cu(II)}[12\text{-MC-4}]$ -Einheiten. Betrachtet man des Weiteren die vier Metallakronen, so ist deutlich erkennbar, dass die beiden inneren Metallakronen nahezu planar sind, wohingegen die beiden äußeren $[12\text{-MC-4}]$ -Ebenen eine halbkugelartige Form besitzen und die *tert*-Butylreste nach außen zeigen (siehe Abb. 3.9 (b)).

Bei der *tert*-Butylgruppe in dem Liganden **L2** handelt es sich um einen sterisch anspruchsvollen Rest am Aromaten. Aus diesem Grund besteht die Möglichkeit, dass eine Anordnung mehrerer planarer Metallakronen in derselben Ebene aus sterischen Aspekten nicht möglich ist. Wie in Abbildung 3.9 (b) bereits erkennbar wird, konnte eine direkt parallele Anordnung von zwei Metallakronen in der Kristallstruktur **CuL2** nicht realisiert werden; die [12-MC-4] liegen etwas versetzt zueinander vor. Dies könnte auch eine Ursache für die fehlende Lanthanoid(III)-Ionenkoordination zwischen den Kupfer(II)-Metallakronen sein. Die Synthese des Komplexes erfolgte ausgehend von dem Lanthanoid(III)-Präkursor **Tb-Piv** (siehe Kap. 6.3.5), sodass die Ausbildung einer sandwichartigen 3d-4f-Koordinationsverbindung möglich gewesen wäre.

Des Weiteren konnte eine Nickel(II)-basierte Metallakrone mit der Summenformel $(\text{Hpip})_4\{\text{Ni(II)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(5-t-Bu-shi)-4}]\}(\mu^2\text{-piv})(\eta^1\text{-piv})$ erhalten werden (**NiL2**). Dabei handelt es sich um eine bislang nicht bekannte Koordinationsverbindung mit dem Liganden 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure **L2**, welche ein Metallakronenmotiv besitzt. Jeder Ligand ist dabei dreifach deprotoniert und koordiniert über Sauerstoff- bzw. Stickstoffdonoratome. Sowohl bei den Ringmetallionen der Metallakrone als auch bei dem zentralen Gastion handelt es sich um Nickel(II)-Ionen.

Die Darstellung der Verbindung erfolgte nahezu analog zur vorher beschriebenen Synthese des Komplexes **CuL2**: zunächst wurden der Lanthanoid(III)-Präkursor **Tb-Piv** und der entsprechende Ligand **L2** im Verhältnis 1:8 in Aceton unter Rühren gelöst, woraufhin zur entstandenen milchig-trüben Lösung das **Ni-Piv** stöchiometrisch als hellgrüner Feststoff hinzugefügt wurde. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am darauffolgenden Tag wurden drei Äquivalente der Base Piperidin hinzugegeben, wobei sich die Reaktionslösung braun färbte. Nach weiterem Rühren über einen Zeitraum von drei Stunden wurde die Lösung filtriert und das Filtrat anschließend in einem Schnappdeckelglas mit Löchern im Deckel zur Kristallisation aufbewahrt. Nach drei Tagen wurden braune, parallelogrammförmige Kristalle erhalten, die röntgenkristallographisch charakterisiert werden konnten (**NiL2**).

Die Koordinationsverbindung **NiL2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Gitterparameter des Komplexes sind $a = 16,313(2) \text{ \AA}$, $b = 17,686(2) \text{ \AA}$, $c = 18,958(3) \text{ \AA}$ und $\alpha = 96,192(4)^\circ$, $\beta = 114,700(4)^\circ$, $\gamma = 110,126(4)^\circ$ (siehe Tab. 12.4.9).

Die einzelne Ni(II)[12-MC-4]-Einheit ist mit einer weiteren Metallakrone komplexiert, sodass sich für das gesamte Molekül eine Ni₁₀-Struktur ergibt (siehe Abb. 3.10).

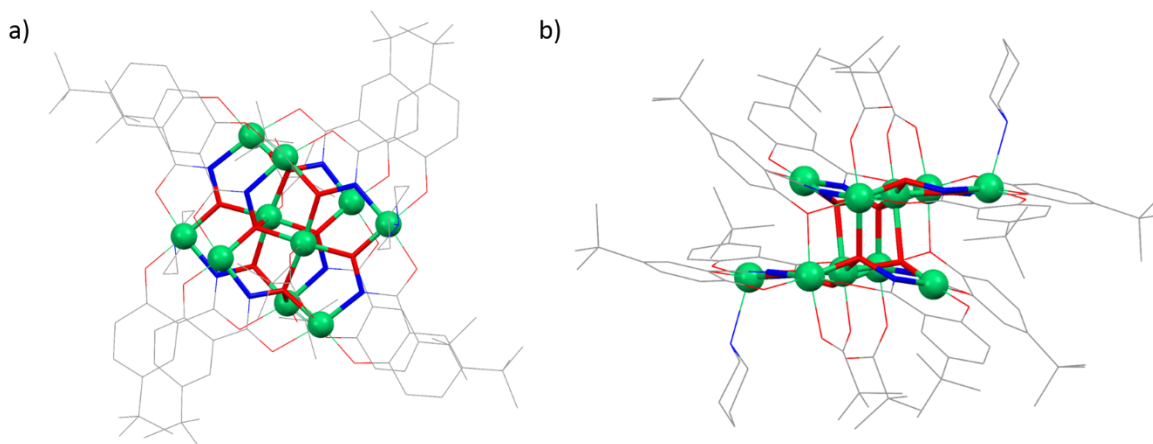


Abb. 3.10: Molekülstruktur des Komplex-Dimers von **NiL2** ($((\text{Hpip})\{\text{Ni}(\text{II})[12\text{-MC}_{\text{Ni}(\text{II})\text{N}(5\text{-}t\text{-Bu-shi)}\text{-4}]\}\{\mu^2\text{-piv}(\eta^1\text{-piv})^3\})$) in der Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv $-\text{[M-O-N]}-$ ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N, grau – C.

Aus der Abbildung 3.10 ist erkennbar, dass die Nickel(II)-ionen in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen vorliegen. Nur zwei der Nickel(II)-ionen liegen dabei quadratisch-planar mit einer Koordinationszahl von 4 vor. Weitere zwei Nickel(II)-ionen sind quadratisch-pyramidal (KZ = 5) koordiniert. Unterhalb der jeweiligen Metallakronenebene sind zudem vier Ni-O-Bindungen erkennbar (siehe Abb. 3.10 (b)), welche eine durchschnittliche Bindungslänge von 2,18 Å besitzen. Diese Nickel(II)-ionen und zwei weitere Nickel(II)-ringmetallionen weisen eine oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Im Vergleich zu den anderen bereits vorgestellten Metallakronen handelt es sich bei dem Komplex **NiL2** um eine deutlich verzerrte und nicht-planare Metallakronenverbindung. Einige der Nickel(II)-Koordinationssphären werden durch zusätzliche Koliganden abgesättigt. Dabei koordinieren Piperidin und Pivalatanionen, wobei diese in zwei unterschiedlichen Koordinationsmodi vorliegen. Zum einen im verbrückenden und damit chelatisierenden μ^2 -Modus und zum anderen im einfach koordinierenden η^1 -Modus. In der Draufsicht (siehe Abb. 3.10 (a)) wird erkennbar, dass die Metallakronenebenen nicht direkt übereinander liegen, sondern seitlich versetzt sind. Dies wird durch den Liganden **L2** mit der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe bevorzugt (siehe dazu auch **CuL2**).

Auch bei dieser Koordinationsverbindung erfolgte die Darstellung unter Verwendung des Lanthanoid(III)-präkursors **Tb-Piv**, wobei auch hierbei keine Lanthanoid(III)-ionenkoordination erhalten werden konnte. Es kann daher angenommen werden, dass eine doppeldeckerartige Struktur mit dem Liganden nicht favorisiert ist. In dieser Arbeit war es möglich, sowohl eine Kupfer(II)-basierte als auch eine Nickel(II)-basierte [12-MC-4] zu erhalten. Jedoch war eine

zusätzliche Koordination eines Lanthanoid(III)-ions nicht erfolgreich, obwohl diverse Reaktionsansätze durchgeführt wurden. Dabei wurden zahlreiche Einflussgrößen wie Lösungsmittel, Gegenionen und Koliganden variiert. Dennoch konnten keine Kristalle von Lanthanoid(III)-basierten Komplexverbindungen erhalten werden.

3.3.3 3d-4f-Metallakronen-Sandwichkomplexe mit L3

In diesem Kapitel werden die erhaltenen 3d-4f-Koordinationsverbindungen mit dem un-funktionalisierten Liganden Salicylhydroxamsäure (**L3**) vorgestellt. Dabei handelt es sich um Kupfer(II)-basierte Metallakronenkomplexe mit einer sandwichartigen Struktur. In der Arbeitsgruppe sind derartige Sandwichverbindungen bereits seit dem Jahr 2015 durch Alexander Kredel bekannt, wobei diese Komplexserie mit dem Übergangsmetallion Nickel(II) dargestellt wurde.^[26] In dieser Arbeit wurde ebenfalls mit dem Liganden **L3** gearbeitet und das 3d-Metallion variiert, sodass Kupfer(II)-Metallakronen synthetisiert werden konnten. Diese Cu(II)[12-MC-4]-Ebenen koordinieren das zentrale Lanthanoid(III)-ion jeweils nahezu planar von oben und unten. Die Koordinationsumgebung des entsprechenden Lanthanoid(III)-ions ist dabei quadratisch-antiprismatisch mit einer Ln(III)O₈-Koordination (siehe dazu *Shape*-Berechnungen).

Die drei isostrukturellen Verbindungen besitzen die allgemeine Summenformel (Hpip)₅{Ln(III)[12-MC_{Cu(II)N(Shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (**LnCuL3**, siehe Kap. 6.3.1). Innerhalb dieser Komplexserie konnten verschiedene Lanthanoid(III)-ionen in die Struktur eingebracht werden: zum einen ein Dysprosium(III)-ion (**DyCuL3**) und ein Terbium(III)-ion (**TbCuL3**) und zum anderen das isotrope Gadolinium(III)-ion (**GdCuL3**) zum Vergleich der magnetischen Eigenschaften (siehe Kap. 3.4).

Zur Darstellung dieser Komplexserie **LnCuL3** wurde das entsprechende **Ln-Piv** zusammen mit dem Liganden Salicylhydroxamsäure (**L3**) im Verhältnis 1:8 jeweils als Feststoff in Aceton gelöst, woraufhin nach einiger Zeit ein farbloser Niederschlag ausfiel. Zu dieser milchig-trüben Suspension wurde das **Cu-Piv** stöchiometrisch als dunkelgrüner, kristalliner Feststoff hinzugefügt, wobei sich die resultierende Lösung dunkelgrün färbte und einen deutlichen, dunkelgrünen Niederschlag zeigte. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am darauffolgenden Tag wurden drei Äquivalente der Base Piperidin hinzugetropft. Nach weiterem Rühren über einen Zeitraum von drei Stunden wurden die Lösungen zentrifugiert, anschließend filtriert und in einem Schnappdeckelglas mit Löchern im Deckel an der Luft bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach etwa sieben Tagen konnten zwei isostrukturelle 3d-4f-Koordinationsverbindungen erhalten werden, welche röntgenkristallographisch charakterisiert wurden (**DyCuL3** und **TbCuL3**). Es handelt sich dabei um

dunkelgrüne Parallelelogramme. Mit dieser Methode war es nicht möglich, für das Gadolinium-Analogon geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyseaufklärung zu erhalten. Daher wurde der erhaltene dunkelgrüne Feststoff aus der Acetonlösung in Dimethylformamid unter Rühren gelöst, filtriert und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach einem Zeitraum von etwa drei Wochen konnten dunkelgrüne Kristalle erhalten werden, die ebenfalls röntgenkristallographisch charakterisiert wurden (**GdCuL3**). Obwohl das Lösungsmittel Dimethylformamid nicht in der Kristallstruktur des Gadolinium(III)-komplexes **GdCuL3** vorhanden ist, konnte die Kristallisation durch die Veränderung des Lösungsmittels von Aceton zu Dimethylformamid verlangsamt werden, wodurch das Kristallwachstum durch die unterschiedlichen Siedepunkte bzw. Flüchtigkeiten ebenfalls verlangsamt wurde und so die Qualität der Kristalle positiv beeinflusst werden konnte.

Die drei isostrukturellen Koordinationsverbindungen (**LnCuL3**) mit Ln(III) = Dy(III), Tb(III) und Gd(III) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (siehe Tab. 12.4.1 für **DyCuL3**, Tab. 12.4.2 für **TbCuL3** und Tab. 12.4.3 für **GdCuL3**). Die doppeldeckerartige Struktur aus zwei Kupfer(II)-basierten [12-MC-4]-Ebenen ist in Abbildung 3.11 deutlich erkennbar. Diese zeigt exemplarisch den Dysprosium(III)-Komplex **DyCuL3**.

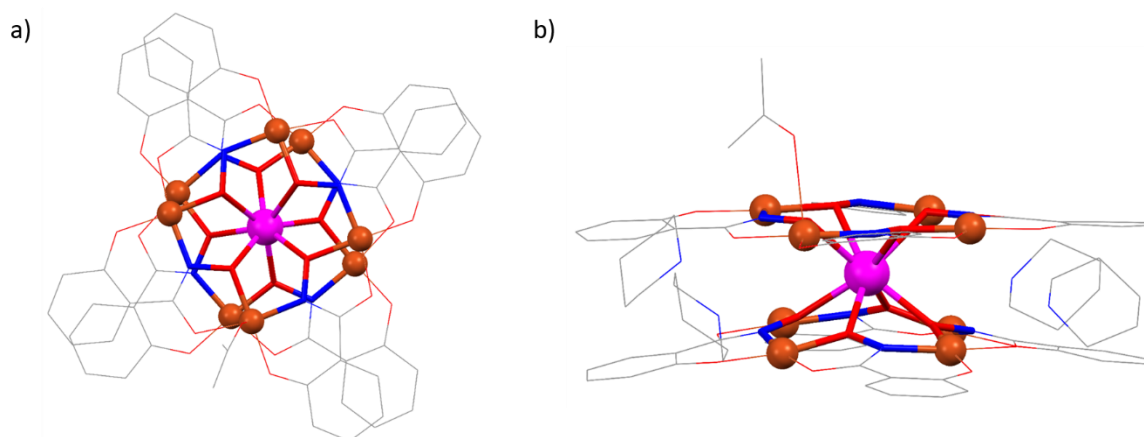


Abb. 3.11: Molekülstruktur des Komplexanions **DyCuL3** ($\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N(Shi)}-4}\}_2\}^{5-}$) in der Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv $-\text{[M-O-N]}-$ ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, nicht-kordinierende Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: magenta – Dy(III), braun – Cu(II), rot – O, blau – N, grau – C.

Die Koordinationsverbindung **DyCuL3** besitzt die nachfolgenden Gitterparameter: $a = 17,808(3) \text{ \AA}$, $b = 18,024(3) \text{ \AA}$, $c = 18,913(3) \text{ \AA}$ und $\alpha = 106,099(7)^\circ$, $\beta = 96,677(7)^\circ$, $\gamma = 112,803(6)^\circ$ (siehe Tab. 12.4.1).

Aus der Abbildung 3.11 ist erkennbar, dass die Metallakronenebenen nahezu planar sind. In der Draufsicht wird deutlich, dass die Ebenen gegeneinander verschoben sind, sodass die aromatischen Ringe und die Metallionen nicht direkt übereinander stehen. Sieben Kupfer(II)-ringmetallionen sind

quadratisch-planar vom dreifach deprotonierten Hydroxamat-Liganden **L3** umgeben. Ein Kupfer(II)-ion besitzt hingegen eine zusätzliche Koordination über ein Lösungsmittelmolekül Aceton, was über das Sauerstoffdonoratom koordiniert. Damit befindet sich dieses Ringmetallion in einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung. In der Seitenansicht wird deutlich, dass vier protonierte Piperidiniumkationen die sandwichartige Struktur mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren.

Der Abstand beider [12-MC-4]-Ebenen innerhalb einer *3d-4f*-Sandwichverbindung beträgt 2,86 Å und ist damit deutlich kleiner als der Metallakronenabstand der **LnCuL1**-Serie (ungefähr 2,95 Å), welche bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben wurde. Ein Grund hierfür könnte der unsubstituierte Ligand **L3** sein, welcher im Vergleich zu dem Methoxy-funktionalisierten Liganden **L1** eine kürzere Koordinationslänge zu dem zentralen Lanthanoid(III)-ion ermöglicht. Weiter könnten auch unterschiedliche elektronische Eigenschaften der Liganden **L3** und **L1** zu einem anderen Metallakronenabstand führen. Zudem ist das Dysprosium(III)-ion in dem Komplex nicht mittig koordiniert: Zur oberen [12-MC-4]-Ebene mit zusätzlicher Lösungsmittelkoordination beträgt der Abstand 1,55 Å und zur unteren Ebene 1,31 Å. Vergleicht man diese Abstände mit denen des Komplexes **DyCuL1**, so liegt hier eine deutliche Abweichung der Koordination vor. Die Komplexierung in **DyCuL1** ist deutlich symmetrischer im Bezug auf die jeweiligen [12-MC-4]-Ebenen. Die Dysprosium(III)-Sauerstoff-Abstände befinden sich in einem Bereich zwischen 2,29(9) Å und 2,41(9) Å, wobei die gemittelten Bindungsabstände bei 2,4 Å liegen. In der Kristallpackung befinden sich zwei identische *3d-4f*-Sandwichkomplexe, welche untereinander einen intermolekularen Abstand von 7,44 Å aufweisen. Die jeweiligen Dysprosium(III)-ionenabstände betragen 9,12 Å.

Für die beschriebene **LnCuL3**-Serie wurden die *Shape*-Werte berechnet. Alle Lanthanoid(III)-ionen der Komplexe sind ausschließlich von Sauerstoffionen koordiniert. Es handelt sich dabei bei allen Verbindungen um eine quadratisch-antiprismatische Koordinationsumgebung mit einer D_{4d} -Symmetrie.

Aus den *Shape*-Berechnungen für diese Komplexe ergeben sich folgende Werte: der *Shape*-Wert für das quadratisch-antiprismatisch koordinierte Dysprosium(III)-ion im Komplex **DyCuL3** beträgt $Sh(SAPR-8) = 1,49$. Für den Komplex **TbCuL3** ergibt sich ebenfalls eine quadratisch-antiprismatische Umgebung mit D_{4d} -Symmetrie um das zentrale Terbium(III)-ion, wobei $Sh(SAPR-8) = 1,63$ beträgt. Für den Gadolinium(III)-Komplex **GdCuL3** wurde ein *Shape*-Wert von $Sh(SAPR-8) = 1,65$ berechnet. Im direkten Vergleich der drei Komplexverbindungen ist das Dysprosium(III)-Analogon **DyCuL3** mit dem kleinsten *Shape*-Wert damit dem idealen Polyeder am Nächsten.

Vergleicht man die *Shape*-Werte der Kupfer(II)-basierten Sandwichverbindungen mit denen der Nickel(II)-Doppeldeckerkomplexe (**LnNiL1**-Serie), so wird deutlich, dass sich die Werte nicht allzu

groß unterscheiden und dieselbe Größenordnung besitzen. Dies ist vermutlich mit einer ähnlichen Koordinationsumgebung der 3d-Ringmetallionen zu erklären. Des Weiteren werden alle 3d-4f-Sandwichkomplexverbindungen zwischen den beiden Metallakronenebenen von protonierten Basenmolekülen (Piperidin bzw. Morpholin) durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, wodurch eine ähnliche Polyederstruktur erhalten wird.

Tab. 3.2: Kristalldatenvergleich der Komplexserie **LnCuL3**; dabei handelt es sich bei **DyCuL3** um einen Dy(III)-Komplex, bei **TbCuL3** um einen Tb(III)-Komplex und **GdCuL3** stellt den Gd(III)-Komplex dar.

	DyCuL3	TbCuL3	GdCuL3
a / Å	17,808(3)	17,707(3)	17,767(4)
b / Å	18,024(3)	17,983(3)	18,560(4)
c / Å	18,913(3)	18,798(3)	18,686(4)
α / °	106,099(7)	106,521(4)	107,451(6)
β / °	96,677(7)	96,634(5)	94,552(5)
γ / °	112,803(6)	112,516(5)	113,318(5)

In Tabelle 3.2 sind die Kristalldaten der jeweiligen Röntgenstrukturanalysemessung gezeigt. Der Vergleich von **DyCuL3** und **TbCuL3** liefert nahezu identische Werte für die Gitterparameter der Strukturen. Die Gitterparameter des Gadolinium(III)-Komplexes **GdCuL3** weichen hingegen ein wenig von den Dysprosium(III)- und Terbium(III)-Analoge ab. Ein Grund hierfür könnte entweder die Verwendung des Lösungsmittels Dimethylformamid anstelle von Aceton sein oder auch die vorherrschende isotrope Elektronendichteverteilung des Gadolinium(III)-ions. Durch die symmetrische Verteilung ist es möglicherweise denkbar, dass daraus ebenfalls ein symmetrischer Komplex resultiert.

Tab. 3.3: Vergleich einiger Abstände zwischen den Kristallstrukturen der **LnCuL3**-Serie und berechnete *Shape*-Werte der jeweiligen Komplexverbindungen; die Werte beziehen sich dabei auf jeweils eine 3d-4f-Sandwichverbindung innerhalb der Kristallpackung.

	DyCuL3	TbCuL3	GdCuL3
$d_{\text{Ln(III)-obere MC}} / \text{Å}$	1,55	1,56	1,54
$d_{\text{Ln(III)-untere MC}} / \text{Å}$	1,31	1,32	1,36
$d_{\text{untere MC-obere MC}} / \text{Å}$	2,86	2,88	2,90
$\bar{d}_{\text{Ln(III)-O}} / \text{Å}$	2,35	2,35	2,36
Sh(SAPR-8)	1,49	1,63	1,65

In Tabelle 3.3 sind einige Abstände der jeweiligen *3d-4f*-Sandwichverbindung dargestellt. Aus den *Shape*-Werten wird deutlich, dass der Komplex **DyCuL3** mit dem niedrigsten Wert am ehesten einem idealen Polyeder entspricht. Zudem ist in diesem Komplex der Abstand zwischen unterer und oberer Metallakrone mit 2,86 Å minimal. Das Gadolinium(III)-Analogon **GdCuL3** zeigt hingegen den größten Abstand zwischen den beiden Metallakronenebenen. Alle drei Koordinationsverbindungen besitzen einen „heteroleptischen“ Charakter, was die unterschiedlichen Lanthanoid(III)-MC-Abstände beschreibt. Die Abweichung der Abstände beträgt für **DyCuL3** und **TbCuL3** etwa 18 %. Mit dem Gadolinium(III)-ion-Derivat (**GdCuL3**) kann nur eine Abweichung von ungefähr 14 % beobachtet werden, was auf die Isotropie des Lanthanoid(III)-ions zurückgeführt werden kann.

3.3.4 Komplex mit L4

In dieser Arbeit konnte ebenso eine Kristallstruktur mit dem Liganden 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure **L4** erhalten werden. Dieser Ligand besitzt zwei sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppen am aromatischen Ring, sodass es sich um einen sterisch sehr anspruchsvollen Liganden handelt. Mit diesem Liganden konnte der Komplex **NiL4** dargestellt werden, welcher die Summenformel $\text{Ni}_7(\text{3,5-Di-}t\text{-Bu-shi})(\mu^2\text{-3,5-Di-}t\text{-Bu-salicylat})_6(\text{Hmorph})_3(\mu^3\text{-O}^2)_2(\mu^4\text{-O}^2)_2$ aufweist. Es handelt sich dabei um einen heptanuklearen Nickel(II)-Komplex, wobei insgesamt sieben Liganden in der Struktur vorhanden sind. Bei einem Liganden handelt es sich um den Liganden **L4**, wohingegen die anderen sechs Liganden das Nebenprodukt aus der Ligandensynthese, die 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylsäure, sind.

Zur Darstellung dieses Komplexes wurde der Ligand **L4** als Feststoff mit Nickel(II)-perchlorat-Hexahydrat in Aceton unter Rühren gelöst. Die hellgrüne Lösung wurde über Nacht gerührt und am nächsten Tag wurde die Base Morpholin zugetropft. Dabei fand ein Farbwechsel von hellgrün nach braun statt. Die Reaktionslösung wurde für weitere drei Stunden gerührt, anschließend filtriert und das Filtrat in einem Schnappdeckelglas mit vier Löchern im Deckel bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach etwa sechs Wochen konnten braune, parallelogrammförmige Kristalle **NiL4** erhalten werden, welche röntgenkristallographisch charakterisiert wurden (siehe Tab. 12.4.10).

Die Reaktion wurde zunächst ohne Zugabe des **Ln-Piv** durchgeführt, um die generelle Ausbildung einer Metallakrone mit dem neuen Liganden **L4** überprüfen zu können. Bei dem Liganden handelt es sich um eine bislang noch nicht literaturbekannte Verbindung mit dem Salicylhydroxamsäure-Motiv. Dennoch konnte bei der Synthese des Liganden keine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie erreicht werden, da das Produkt hierfür eine zu geringe Stabilität besitzt. Bei der

3. Ergebnisse und Diskussion

Darstellung konnte aber massenspektrometrisch festgestellt werden, dass bei jeder Salicylhydroxamsäuresynthese auch die entsprechende Salicylsäure als Nebenprodukt vorliegt (siehe Kap. 3.2.3).

Dennoch konnte der Komplex **NiL4** in Form von grünen Plättchen erhalten werden, wodurch die erfolgreiche Synthese des neuen Liganden **L4** mittels einer Kristallstruktur belegt werden konnte. Die Koordinationsverbindung **NiL4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Gitterparameter des Komplexes sind $a = 14,685(2) \text{ \AA}$, $b = 15,348(2) \text{ \AA}$, $c = 36,219(5) \text{ \AA}$ und $\alpha = 87,817(4)^\circ$, $\beta = 79,774(4)^\circ$, $\gamma = 71,305(4)^\circ$ (siehe Tab. 12.4.10).

Aus der Abbildung 3.12 wird erkennbar, dass es sich um einen siebenkernigen Nickel(II)-Komplex handelt. Dabei koordiniert der Ligand **L4** dreifach über das bekannte Salicylhydroxamsäuremotiv. Das Salicylsäurederivat hingegen koordiniert verbrückend in einem μ^2 -Modus über zwei Sauerstoffatome. Zusätzlich sind noch drei einfach protonierte Morpholin-Koliganden koordiniert. Je zwei Sauerstoffdianionen koordinieren im μ^3 - bzw. μ^4 -Modus.

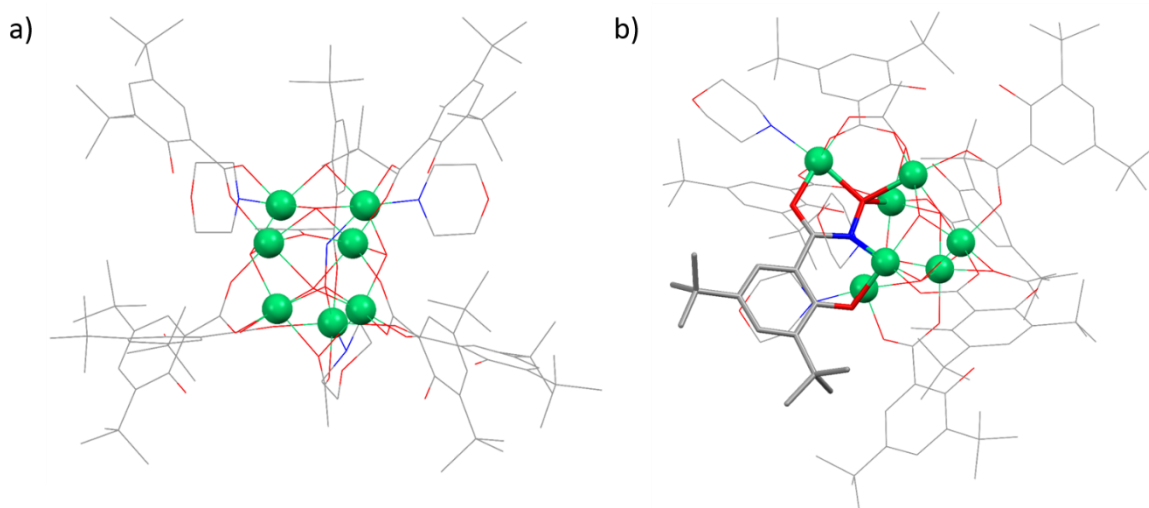


Abb. 3.12: Molekülstruktur des Komplexes **NiL4** ($\text{Ni}_7(3,5\text{-Di-}t\text{-Bu-shi})(\mu^2\text{-}3,5\text{-Di-}t\text{-Bu-salicylat})_6(\text{Hmorph})_3(\mu^3\text{-O}^2)_2(\mu^4\text{-O}^2)_2$) mit hervorgehobenen Nickel(II)-ionen (a) und mit hervorgehobenem Ligandenmotiv **L4** (b); Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N, grau – C.

Sechs Nickel(II)-ionen befinden sich in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung und ein Nickel(II)-ion ist quadratisch-pyramidal von fünf Donoratomen koordiniert. In der Kristallpackung befinden sich zwei identische Ni_7 -Komplexe, die untereinander einen Abstand von etwa 19 \AA aufweisen.

Als abschließendes Resultat zum Einsatz des Liganden 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure **L4** wird deutlich, dass die organische Synthese nicht ohne Nebenprodukte durchgeführt werden konnte.

Dabei wurden literaturbekannte Synthesewege zur Darstellung des Hydroxamsäurederivates durchgeführt,^[95,107,108] welche aber alle nicht zum gewünschten Produkt geführt haben.

Aus diesem Grund konnten die jeweiligen Kristallisationsansätze nicht mit ausreichender Ligandenreinheit angesetzt werden. Das Ligandensystem wurde aus diesem Grund nicht weiter verfolgt, da keine nebenproduktfreie Synthese möglich war. Des Weiteren könnte der Einsatz von zwei *tert*-Butylgruppen im Liganden zu einer Verschlechterung der Sandwichkomplexbildung führen, da die sterischen Ansprüche weiter erhöht werden (vergleiche dazu **L2**). Es konnte bereits mit dem Liganden **L2** keine Ausbildung von doppeldeckerartigen 3*d*-4*f*-Koordinationsverbindungen beobachtet werden. Eine zusätzliche *tert*-Butylgruppe trägt demnach nicht zu einer Verbesserung dieser Problematik bei.

3.3.4 3*d*-Metallakronenkomplex mit **L5**

In diesem Kapitel wird der Komplex **CuL5** mit dem Ligandensystem 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (**L5**) vorgestellt und diskutiert. Dabei handelt es sich um eine Übergangsmetall-basierte Metallakrone mit Kupfer(II)-Ionen als Ringmetallionen und einem Kupfer(II)-Ion als zentralem Gastion. Es handelt sich hierbei ebenfalls um eine dimere Struktur mit der Summenformel $(\text{Hpip})_4\{\text{Cu}(\text{II})[\text{12-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(4\text{-Cl-shi})-4}]\}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ (**CuL5**).

Der Komplex wurde ausgehend von **Dy-Piv** und dem Liganden 4-Chlorosalicylhydroxamsäure **L5** im Verhältnis 1:8 in Aceton synthetisiert. Zu der resultierenden farblos-trüben Lösung wurde **Cu-Piv** stöchiometrisch als dunkelgrüner, kristalliner Feststoff hinzugefügt, worauf sich die Lösung grün färbte. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am darauffolgenden Tag wurden drei Äquivalente der Base Piperidin hinzugetropft, wobei sich die Reaktionslösung dunkelgrün färbte und einen deutlichen Niederschlag zeigte. Nach weiterem Rühren über einen Zeitraum von drei Stunden wurde die Lösung zentrifugiert, filtriert und anschließend in einem Schnappdeckelglas mit Löchern im Deckel zur Kristallisation aufbewahrt. Der erhaltene grüne Niederschlag wurde in Dimethylformamid gelöst und daraufhin ebenfalls filtriert. Aus der DMF-Reaktionslösung konnten nach etwa vier Wochen grüne, parallelogrammförmige Kristalle erhalten werden, welche röntgenkristallographisch charakterisiert wurden (siehe Tab. 12.4.7).

Die erhaltene Koordinationsverbindung **CuL5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Gitterparameter des Komplexes sind $a = 8,981(6) \text{ \AA}$, $b = 16,906(2) \text{ \AA}$, $c = 18,741(3) \text{ \AA}$ und $\alpha = 114,937(5)^\circ$, $\beta = 98,666(5)^\circ$, $\gamma = 90,713(6)^\circ$ (siehe Tab. 12.4.7).

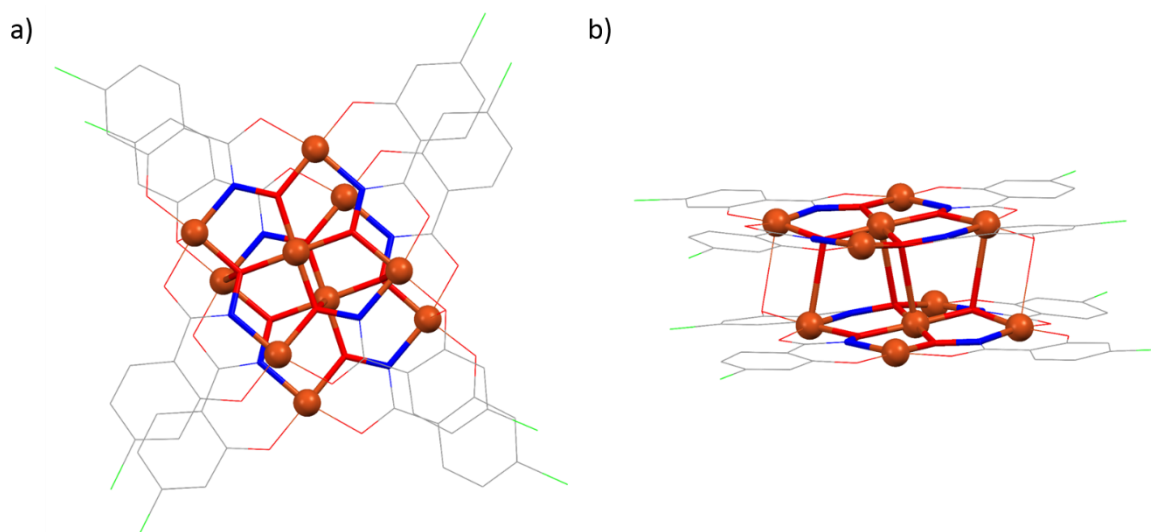


Abb. 3.13: Molekülstruktur des Komplexanions **CuL5** ($\{\text{Cu(II)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N(4-Cl-shi)}\text{-4}]\}_2^{4-}$) in der Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv $-\text{[M-O-N]}$ - ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, nicht-koordinierende Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: braun – Cu(II), rot – O, blau – N, grau – C.

Der in Abbildung 3.13 gezeigte Metallakronenkomplex **CuL5** zeigt eine doppeldeckerartige Struktur aus zwei $\text{Cu(II)}[12\text{-MC-4}]$ -Ebenen. Diese sind nahezu planar angeordnet und werden von je fünf Kupfer(II)-ionen und vier dreifach deprotonierten Ligandenmolekülen gebildet. Die Kristalle konnten durch eine Umkristallisation aus Dimethylformamid erhalten werden, sodass sich ebenfalls zwei DMF-Lösungsmittelmoleküle in der Kristallpackung befinden. Zwischen den Metallakronenebenen befinden sich sechs Kupfer(II)-Sauerstoff-Bindungen mit Bindungslängen zwischen $2,67(4) \text{ \AA}$ und $2,80(2) \text{ \AA}$. Alle Kupfer(II)-ionen, die eine Koordination zu einem Sauerstoffatom der anderen $[12\text{-MC-4}]$ -Ebene ausbilden, befinden sich in einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung. Die restlichen vier Kupfer(II)-ionen weisen eine quadratisch-planare Koordination auf.

Der eingesetzte Ligand 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (**L5**) besitzt wie der bereits zuvor beschriebene Ligand 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**, siehe dazu Kap. 3.2.1 und 3.3.1) einen elektronenschiebenden Rest in 4-Position des aromatischen Ringsystems. Damit kann im Vergleich zum unsubstituierten Liganden **L3** eine elektronenreichere Metallakrone erwartet werden, da der elektronenschiebende Effekt der Chlorogruppe eine Erhöhung der Elektronendichte im aromatischen Ring bewirken kann. Die sterischen Einflüsse der Methoxy- und Chlorosubstituenten sollten in der gleichen Größenordnung liegen, sodass es sicherlich möglich ist, mit dem Liganden **L5** diverse $3d\text{-}4f$ -Koordinationsverbindungen darstellen zu können. In der vorliegenden Arbeit wurden einige Kristallisationsansätze mit **L5** durchgeführt, wobei keine Lanthanoid(III)-ionen-basierte Komplexverbindung erhalten werden konnte. Dabei wurden einige verschiedene Lösungsmittel,

Basen, Gegenionen und Koliganden verwendet, um unterschiedliche Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten zu erreichen. Dennoch konnten aus diesen Kristallisationsansätzen keine Kristalle von 4f-basierten Komplexverbindungen erhalten werden.

Eine erfolgreiche Darstellung derartiger Verbindungen sollte aber durchaus zu erreichen sein, sofern das passende System aus Lösungsmittel, Gegenionen und einer entsprechenden Base für die Reaktion herausgefunden werden kann. Dazu könnten weitere Kristallisationsansätze durchgeführt werden, um eine systematische Variation der Parameter wie Lösungsmittel, Base, Gegenionen und Koliganden realisieren zu können.

Zusammenfassend konnten in der vorliegenden Arbeit zahlreiche isostrukturelle Komplexserien neuartiger 3d-4f-Sandwichverbindungen mit verschiedenen Lanthanoid(III)-ionen und Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-ionen als Ringmetallionen dargestellt werden. Des Weiteren konnten einige neuartige, ausschließlich Übergangsmetall-basierte Metallakronenkomplexe mit einem [12-MC-4]-Motiv und Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-ionen erhalten werden. Für die Darstellung dieser Komplexverbindungen bestehend aus einem Metallakronenmotiv wurden diverse Liganden (**L1** bis **L5**) in den Synthesen der Komplexe eingesetzt. Durch Variation von Parametern wie Lösungsmittel, Base oder den verwendeten Metallionen konnten viele unterschiedliche Metallakronen-basierte Verbindungen erhalten werden, welche im weiteren Verlauf der Arbeit auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht werden.

3.4 Magnetische Messungen und Strukturkorrelationen

In diesem Kapitel werden die gemessenen magnetischen Daten untersucht und mit der jeweiligen Kristallstruktur der Komplexe (siehe dazu Kap. 3.3) strukturell in Verbindung gesetzt. Für alle magnetisch relevanten Komplexverbindungen wurden sowohl SQUID-Messungen (*superconducting quantum interference device*) zum statischen Magnetismus (*dc*-Messungen, *direct current*, siehe Kap. 3.4.1) als auch zum dynamischen Magnetismus (*ac*-Messungen, *alternating current*, siehe Kap. 3.4.2) durchgeführt. Des Weiteren wurden von einigen ausgewählten Komplexen XMCD-Spektren (*X-ray magnetic circular dichroism*, siehe Kap. 3.4.3) aufgenommen und evaluiert (siehe dazu Kap. 3.4.3).

3.4.1 Statischer Magnetismus

3.4.1.1 Statischer Magnetismus der 3d-4f-Sandwichkomplexe

Im Allgemeinen dominiert in Lanthanoid(III)-komplexen die hohe magnetische Anisotropie D , welche durch die Besetzung der 4f-Orbitale und die vorherrschende Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen wird. Die jeweiligen elektronischen Zustände spalten zum einen durch die Coulomb-abstoßung der Valenzelektronen H_{ee} und zum anderen durch die Spin-Bahn-Kopplung H_{SO} auf. Dabei kann folgende Reihenfolge beobachtet werden: $H_{ee} > H_{SO}$.^[109] Bezieht man die Ligandenfeldaufspaltung von Lanthanoid(III)-ionen in diese Reihenfolge ein, so wird deutlich, dass diese im Vergleich zu 3d-Übergangsmetallionen deutlich geringer ist ($H_{ee} > H_{SO} \gg H_{LF}$).^[109] Die Ligandenfeldaufspaltung entsteht dabei durch die elektrostatische Abstoßung zwischen den Donoratomen des jeweiligen Liganden und den 4f-Elektronen des komplexierten Lanthanoid(III)-ions. Dieses besitzt dennoch einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur, da die f-Elektronen kernnäher sind als die s- und p-Elektronen. Dies führt zu einer schwächeren Wechselwirkung der f-Elektronen. Des Weiteren bewirkt es vor allem bei Terbium(III)-ionen in einer quadratisch-antiprismatischen Ligandenumgebung (SAPR-8) einen Grundterm mit höchstmöglichem m_J , wodurch ein hohes magnetisches Moment beobachtet werden kann (siehe dazu Abb. 1.5).^[30]

In der Tabelle 3.4 sind einige magnetisch relevante Parameter der Grundterme $^{2S+1}L_J$ für die drei verwendeten Lanthanoid(III)-ionen Gadolinium, Terbium und Dysprosium aufgeführt. Diese Werte beziehen sich auf ein sphärisches Ligandenfeld um das jeweilige Lanthanoid(III)-ion.

Tab. 3.4: Theoretische Werte magnetisch relevanter Parameter für Spin-Bahn gekoppelte Zustände der drei verwendeten Lanthanoid(III)-ionen Gd(III), Tb(III) und Dy(III).

	$^{2S+1}L_J$	S	L	J	g_J	μ_{eff} / μ_B	$\chi_{\text{M}}T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	$M / N\mu_B$
Gd(III)	$^8S_{7/2}$	7/2	0	7/2	2	7,94	7,88	7,00
Tb(III)	7F_6	3	5	6	3/2	9,72	11,82	9,00
Dy(III)	$^6H_{15/2}$	5/2	5	15/2	4/3	10,65	14,17	10,00

Nach den Hund'schen Regeln liegen jene Terme mit dem kleinsten Gesamtdrehimpuls J ($J = |L-S|$) für das freie Lanthanoid(III)-ion energetisch am Niedrigsten, solange es sich um weniger als halbgefüllte Valenzschalen handelt.^[110] Liegen dahingegen mehr als halbgefüllte Valenzschalen vor, so sind die höchsten Terme mit den höchsten J -Werten ($J = L + S$) energetisch am Niedrigsten gelegen.^[110]

Für das magnetische Moment ist zudem der sogenannte Landé-Faktor g_J relevant: Dieser Faktor setzt den Gesamtdrehimpuls J , den Spin S und den Bahndrehimpuls L in ein Verhältnis zueinander, welches in Gleichung (3.1) beschrieben wird.

Für den Landé-Faktor ergibt sich damit die Formel (3.1):

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.1)$$

Aus den durchgeführten magnetischen Messungen unter einem statischen, externen Magnetfeld sind die Werte für das effektive magnetische Moment μ_{eff} , das Produkt aus der molaren Suszeptibilität und der Temperatur $\chi_{\text{M}}T$ und die Magnetisierung M erhältlich, mit denen sich die jeweiligen Grundterme bestimmen lassen.

Das effektive magnetische Moment μ_{eff} kann durch die Gleichung (3.2) ermittelt werden:

$$\mu_{\text{eff}} = g_J + \sqrt{J(J+1)} \quad (3.2)$$

Ausgehend von dem effektiven magnetischen Moment (siehe Gleichung (3.2)) kann man das Produkt $\chi_{\text{M}}T$ mit nachfolgender Formel berechnen:

$$\chi_{\text{M}}T = \left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{\sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_B^2}}} \right)^2 = \left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{2,828} \right)^2 \quad (3.3)$$

Die in Tabelle 3.4 tabellierte Magnetisierung in $N\mu_B$ kann mit Hilfe der Formel (3.4) erhalten werden:

$$M = m_j \cdot g_J \quad (3.4)$$

Unter Verwendung der Gleichungen 3.1 bis 3.4 lassen sich die in Tabelle 3.4 gezeigten theoretischen Werte berechnen. Dennoch ist die Simulation von entsprechenden χ_{MT} -Kurven und Magnetisierungskurven (Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H) durch die vielen Parameter nicht trivial. Durch große Spin-Bahn-Kopplungen, die auch höherer Ordnung sein können, und die Symmetrie des Ligandenfeldes ist eine Verallgemeinerung nicht möglich.

Der Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ee}} + \hat{H}_{\text{SO}} + \hat{H}_{\text{LF}} \quad (3.5)$$

mit

$$\hat{H}_{\text{ee}} = \mu_{\text{B}} \sum_{i=1}^N \left(\sigma_i \cdot \hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \bar{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \bar{\mathbf{g}}_1 \right) \vec{B} \quad (3.6)$$

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \sum_{i=1}^N \lambda_i \left(\sigma_i \cdot \hat{\mathbf{L}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_1 \right) \quad (3.7)$$

$$\hat{H}_{\text{LF}} = \sum_{i=1}^N \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^k \sigma_i^k B_{k_i}^q \theta_k \hat{O}_{k_i}^q \quad (3.8)$$

setzt sich aus den Orbitalreduktionsparametern σ_i , der Identitätsmatrix $\bar{\mathbf{I}}$, den g -Tensoren $\bar{\mathbf{g}}_1$, den Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ_i , den Ligandenfeldparametern $B_{k_i}^q$, den Stevens' äquivalenten Operatoren $\hat{O}_{k_i}^q$ und deren Faktoren θ_k zusammen.^[26,111]

Durch die vielen vorhandenen Parameter kann es schnell zu einer Überparametrisierung bei der Simulation der vorhandenen Messdaten kommen. Aus diesem Grund wurden für die dc -Messungen mit Lanthanoid(III)-ionen keine Simulationen durchgeführt. Die nachfolgenden Ergebnisse werden daher rein qualitativ diskutiert und ausgewertet.

Die untenstehende Tabelle 3.5 zeigt einige Werte der statischen Messungen der erhaltenen $3d-4f$ -Sandwichverbindungen der Serien **LnCuL3**, **LnNiL1** und **LnCuL1**. Dargestellt sind dabei die Werte der gemessenen Suszeptibilität als Produkt χ_{MT} . Alle χ_{MT} -Messungen wurden bei einem Feld von 0,1 T und in einem Temperaturbereich von 300 bis 2 K durchgeführt. Die Werte für die Magnetisierung M konnten unter einem statischen externen Magnetfeld erhalten werden, wobei die Messungen bei Temperaturen von 10 bis 2 K und einem Feld zwischen 0,1 und 7 T gemessen wurden. Alle gemessenen Werte sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst und werden in dieser Tabelle mit den erwarteten Werten für die jeweilige Komplexverbindung verglichen. Dabei setzen sich die theoretischen Werte für das Produkt aus der molaren Suszeptibilität und der Temperatur aus den jeweils vorhandenen Lanthanoid(III)-ionen und $3d$ -Übergangsmetall(II)-ionen zusammen.

Tab. 3.5: Gemessene und erwartete Werte von $\chi_{\text{M}}T$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der Magnetisierung M in $\text{N}\mu_{\text{B}}$ in Bezug auf die jeweils enthaltenen Übergangsmetall- und Lanthanoid(III)-ionen aller dargestellten 3d-4f-Sandwichmetallakronenkomplexe (**LnCuL3**-, **LnNiL1**- und **LnCuL1**-Serie).

	$\chi_{\text{M}}T_{300\text{K}}(\text{erwartet})$	$\chi_{\text{M}}T_{300\text{K}}$	$\chi_{\text{M}}T_{2\text{K}}$	M_{erwartet}	$M_{\text{exp(max)}}$
DyCuL3	17,17	14,90	7,93	10,00	5,00
TbCuL3	14,82	13,24	7,74	9,00	9,92
GdCuL3	10,88	8,82	8,20	7,00	8,73
TbNiL1	15,82	14,89	8,98	9,00	5,61
DyNiL1	18,17	18,44	10,56	10,00	7,19
DyCuL1	17,17	14,30	8,92	10,00	5,36
TbCuL1	14,82	13,70	11,00	9,00	4,91
GdCuL1	10,88	8,91	7,81	7,00	6,12

Die Probenvorbereitung für die magnetischen Messungen wurde wie folgt durchgeführt: Alle kristallinen Feststoffe wurden mit Hilfe eines Mörsers zu einem homogenen Pulver verrieben und anschließend in einer Gelatine-Kapsel mit flüssigem Eicosan versetzt. Dieses verhindert nach der Aushärtung bei Raumtemperatur eine Ausrichtung der Kristallite im Magnetfeld, welche aufgrund der hohen magnetischen Anisotropie der Lanthanoid(III)-ionen auftritt. Die erhaltenen Messdaten wurden daraufhin mittels einer diamagnetischen Korrektur ausgewertet, welche sowohl die verwendete Gelatine-Kapsel als auch die Probe und das Alkan Eicosan berücksichtigt.

Aus den Messungen ist erkennbar, dass die Kupfer(II)-basierten 3d-4f-Komplexverbindungen der Serien **LnCuL3** und **LnCuL1** alle den entsprechenden Einzelionenbeitrag des jeweiligen Lanthanoid(III)-ions aufweisen. Wie bereits in den Kapiteln 3.3.1 und 3.3.3 beschrieben wurde, handelt es sich hierbei um doppeldeckerartige Komplexe mit der allgemeinen Summenformel $(\text{Hpip})_5\{\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N(L3/L1)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$. Der einzige Unterschied besteht in der Verwendung der verschiedenen Liganden Salicylhydroxamsäure (**L3**) und 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**). Alle acht Kupfer(II)-ringmetallionen sind in den Komplexen quadratisch-planar von den jeweiligen Hydroxamatliganden koordiniert (siehe Abb. 3.8 und Abb. 3.11) und besitzen eine $3d^9$ -Elektronenkonfiguration ($S = 1/2$). Eines der acht Kupfer(II)-ionen wird zusätzlich von einem Aceton-Lösungsmittelmolekül koordiniert, sodass eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung vorherrscht. Die Abbildung 3.14 zeigt die Daten der $\chi_{\text{M}}T$ -Messungen der Komplexserie **LnCuL3**.

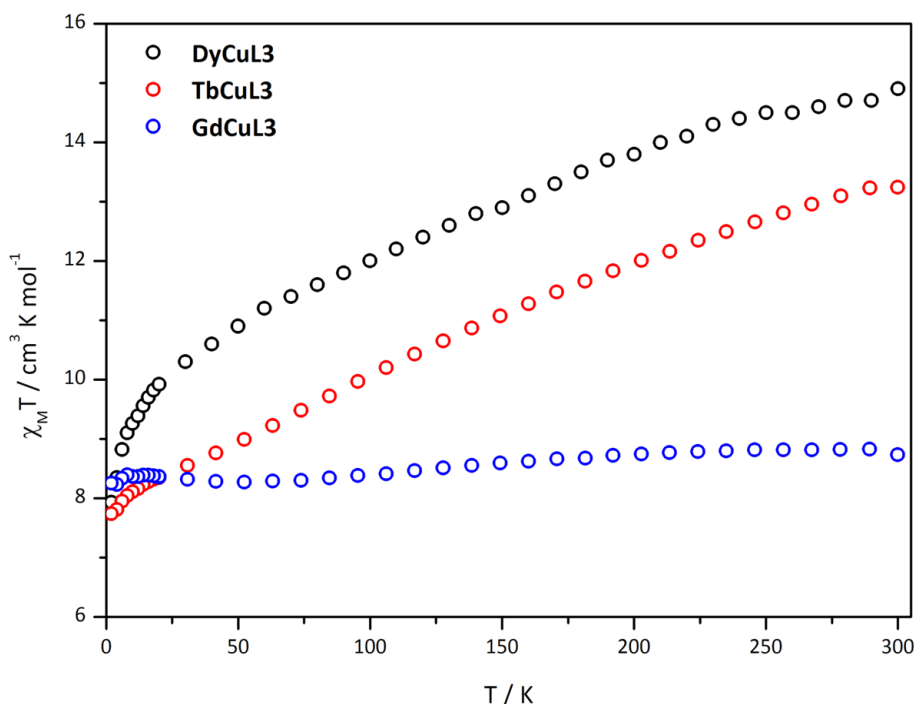


Abb. 3.14: Auftragung des Produktes $\chi_M T$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegen die Temperatur T in K von gekennzeichneten Komplexen der isostrukturellen Serie **LnCuL3**; die Messungen wurden bei einem statischen Feld von 0,1 T durchgeführt; Dy(III) - schwarze Messpunkte, Tb(III) - rote Messpunkte und Gd(III) - blaue Messpunkte.

Die gemessenen $\chi_M T$ -Werte sind bei allen drei Komplexverbindungen im Vergleich zu den theoretischen Werten etwas niedriger (siehe dazu Tab. 3.5). Die zusätzlichen Beiträge durch die acht Kupfer(II)-Ringmetallionen wurden hierbei mit einem $\chi_M T$ -Wert von insgesamt $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\chi_M T$ -Wert = $0,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pro Kupfer(II)-ion) berücksichtigt. Die Kurvenverläufe von **DyCuL3** und **TbCuL3** (siehe dazu Abb. 3.14) zeigen dabei einen deutlichen Abfall des $\chi_M T$ -Wertes von hohen zu tiefen Temperaturen, welche durch die Dysprosium(III)- bzw. Terbium(III)-ionen erklärt werden können.

Vergleicht man die erhaltenen Daten aus den magnetischen Messungen mit den bereits durchgeführten Messungen der Nickel(II)-basierten Sandwichverbindungen mit dem Liganden **L3**, welche bereits im Jahre 2015 von Alexander Kredel im Arbeitskreis untersucht wurden, so wird deutlich, dass die Nickel(II)-Sandwichkomplexe ausschließlich den Einzelionenbeitrag des in der Struktur inkorporierten Lanthanoid(III)-ions aufweisen.^[26] Damit entsprechen diese $\chi_M T$ -Kurven den zu erwartenden Werten von Dysprosium(III)-ionen mit einem $^6\text{H}_{15/2}$ -Zustand und Terbium(III)-ionen mit einem $^7\text{F}_6$ -Zustand.^[26] Für den Gadolinium(III)-Komplex **K3Gd** von Alexander Kredel konnte mit $\chi_M T = 7,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur der fast exakte *spin-only* Wert von $\chi_M T = 7,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten werden. Vergleicht man diese Werte mit dem hier erhaltenen Wert

für den Komplex **GdCuL3** (siehe Abb. 3.14, blaue Messpunkte), so wird deutlich, dass der χ_{MT} -Wert durch die Beteiligung von Kupfer(II)-ionen etwas erhöht ist (siehe dazu Tab. 3.5).

Die Magnetisierungskurven der **LnCuL3**-Serie sind im Anhang dieser Arbeit gezeigt. Die Koordinationsverbindungen **TbCuL3** und **GdCuL3** erreichen die theoretisch berechnete Sättigungsmagnetisierung für das entsprechende Lanthanoid(III)-ion und acht Kupfer(II)-ionen (siehe Tab. 3.5). Für den Terbium(III)-basierten Komplex **TbCuL3** kann der theoretische Wert für die Magnetisierung von $M = 9,00 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ bei einer Temperatur von 6 K und einem angelegten statischen Magnetfeld von 7 T erreicht werden. Der Gadolinium(III)-Komplex **GdCuL3** besitzt als theoretisch erreichbare Magnetisierung einen Wert von $M = 7,00 \text{ N}\mu_{\text{B}}$. Dieser Wert kann bereits bei einer Temperatur von 3 K und einem angelegten Magnetfeld von 7 T erreicht werden. Mit zunehmender Temperatur steigt die Sättigungsmagnetisierung auf ein Maximum von $M = 8,73 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ an. Innerhalb dieser isostrukturellen Komplexserie wird nur für den Dysprosium(III)-Komplex **DyCuL3** die entsprechende Sättigungsmagnetisierung nicht erreicht. Der theoretische Wert für die Magnetisierung von Dysprosium(III)-ionen beträgt $M = 10,00 \text{ N}\mu_{\text{B}}$. Für die Verbindung **DyCuL3** kann als Wert für die maximale Magnetisierung nur $5,00 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ erhalten werden. Dieser Sachverhalt könnte dafür sprechen, dass nicht nur der Dysprosium(III)-ionen-Grundzustand ${}^6\text{H}_{15/2}$ populiert ist, sondern ebenfalls der angeregte und nächst höhere Zustand ${}^6\text{H}_{13/2}$ zumindest teilweise populiert sein könnte (siehe Abb. 1.8).

In der Abbildung 3.15 sind die Daten der χ_{MT} -Messungen der Komplexserie **LnCuL1** dargestellt. Auch hierbei handelt es sich um eine Kupfer(II)-basierte isostrukturelle Serie mit dem funktionalisierten Liganden **L1**. Dabei sind die gemessenen χ_{MT} -Werte bei allen drei Komplexverbindungen im Vergleich zu den theoretischen Werten ebenfalls etwas erhöht, was ebenso an dem nicht berücksichtigten Beitrag der Kupfer(II)-ionen im Ring der Metallakronen liegen kann. Bei dieser Komplexserie kann in der Kristallstruktur keine zusätzliche Koligandenkoordination an den 3d-Metallionen beobachtet werden (siehe Abb. 3.8).

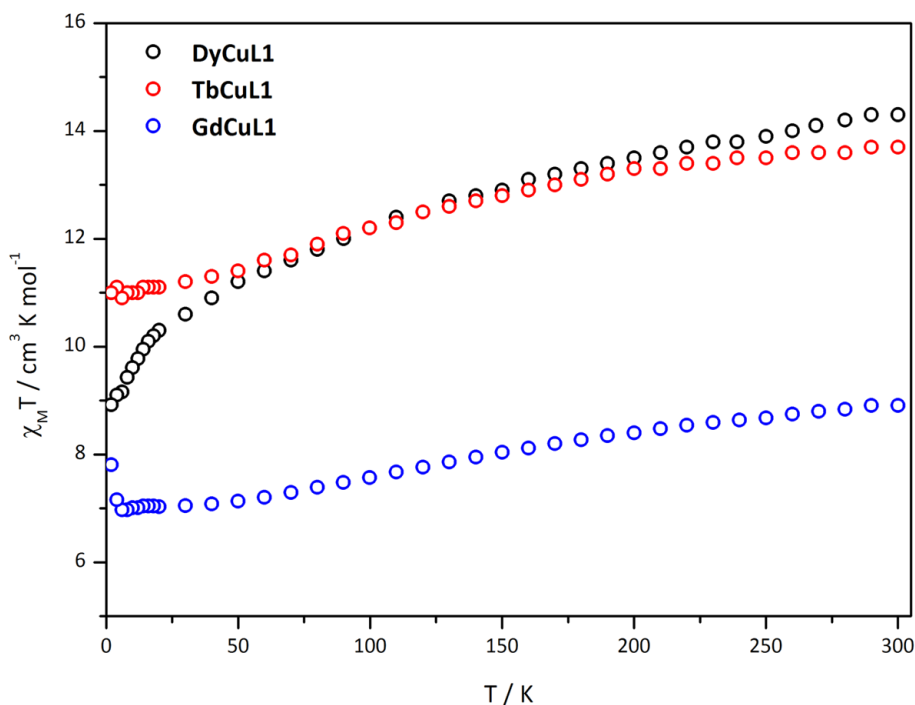


Abb. 3.15: Auftragung des Produktes $\chi_M T$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegen die Temperatur T in K von gekennzeichneten Komplexen der isostrukturellen Serie **LnCuL1**; die Messungen wurden bei einem statischen Feld von 0,1 T durchgeführt; Dy(III) - schwarze Messpunkte, Tb(III) - rote Messpunkte und Gd(III) - blaue Messpunkte.

Alle acht Kupfer(II)-ionen in den Metallakronenringen sind von jeweils vier Donoratomen der Hydroxamatliganden umgeben und dabei quadratisch-planar koordiniert. Für das Gadolinium(III)-Analogon **GdCuL1** kann bei tiefen Temperaturen von 2 K mit $\chi_M T = 7,81 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ nahezu der theoretische $\chi_M T$ -Wert des $^8S_{7/2}$ -Grundzustand für das Gadolinium(III)-ion erreicht werden (vgl. $\chi_M T_{\text{theo}} = 7,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$). Für alle drei Kurvenverläufe ist eine antiferromagnetische Kopplung zu beobachten, was für Kupfer(II)-ionen mit einem $S = 1/2$ -Spinzustand zu erwarten ist. Für die Verbindungen **TbCuL1** und **GdCuL1** ist bei tiefen Temperaturen unter 10 K ein Anstieg des $\chi_M T$ -Wertes erkennbar. Dieser kann durch eventuelle Verunreinigungen der kristallinen Probe erklärt werden.

Die zugehörigen Magnetisierungskurven dieser **LnCuL1**-Serie sind in den Abbildungen 12.2.18, 12.2.19 und 12.2.20 gezeigt. Keiner dieser drei Komplexe erreicht die theoretisch berechnete Sättigungsmagnetisierung, welche in der Tabelle 3.5 gezeigt ist. Betrachtet man an dieser Stelle ebenfalls den Gadolinium(III)-Komplex **GdCuL1** als Vergleich, so wird deutlich, dass die experimentell gemessene Magnetisierung bei einer Temperatur von 2 K und einem Magnetfeld von 7 T bei einem Wert von $6,12 \text{ N}\mu_B$ liegt, was in guter Näherung dem theoretischen Wert von $M = 7,00 \text{ N}\mu_B$ für ein Gadolinium(III)-ion entspricht. Für die isostrukturellen Komplexverbindungen des Dysprosium(III)-ions (**DyCuL1**) und Terbium(III)-ions (**TbCuL1**) können die theoretischen Werte

der jeweiligen Sättigungsmagnetisierung hingegen nicht erreicht werden. Bei den theoretischen Werten für die Magnetisierung handelt es sich um Werte von $M = 10,00 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ für Dysprosium(III) und $M = 9,00 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ für Terbium(III). Für die Verbindung **DyCuL1** kann als Wert für die maximale Magnetisierung nur $5,36 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ erhalten werden. Die Verbindung **TbCuL1** besitzt einen experimentell ermittelten Wert von $4,91 \text{ N}\mu_{\text{B}}$. Damit handelt es sich bei beiden Komplexverbindungen etwa um die Hälfte der theoretisch zu erwartenden Sättigungsmagnetisierung. Dieser Sachverhalt könnte dafür sprechen, dass nicht nur die jeweiligen Grundzustände populiert sind (siehe dazu Tab. 3.4), sondern ebenfalls die nächst höheren angeregten Zustände besetzt werden. Bei diesen angeregten Zustände handelt es sich um ${}^6\text{H}_{13/2}$ für ein Dysprosium(III)-ion und ${}^7\text{F}_5$ für ein Terbium(III)-ion.^[30]

Des Weiteren konnten zwei isostrukturelle Nickel(II)-basierte *3d-4f*-Sandwichkomplexe mit dem Liganden **L1** erhalten werden. Die Abbildung 3.16 zeigt die Daten der $\chi_{\text{M}}T$ -Messungen dieser **LnNiL1**-Serie. Man kann einen ähnlichen Kurvenverlauf der beiden isostrukturellen Komplexe erkennen (**TbNiL1** und **DyNiL1**).

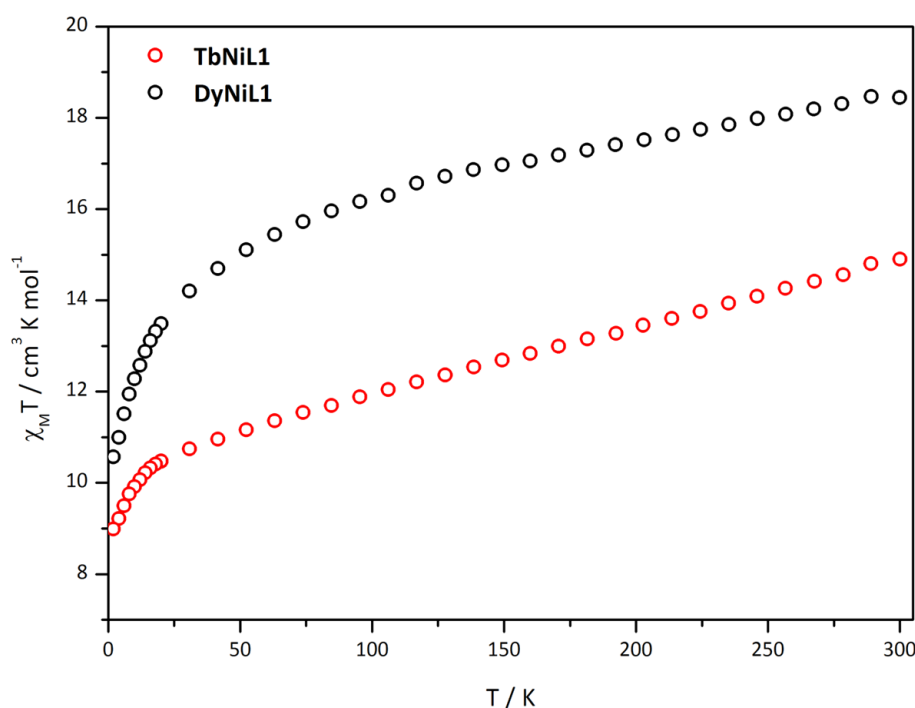


Abb. 3.16: Auftragung des Produktes $\chi_{\text{M}}T$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegen die Temperatur T in K von gekennzeichneten Komplexen der isostrukturellen Serie **LnNiL1**; die Messungen wurden bei einem statischen Feld von 0,1 T durchgeführt.

Vergleicht man die experimentellen $\chi_{\text{M}}T$ -Werte aus den Messungen mit den theoretischen Werten für die jeweils koordinierten Lanthanoid(III)-ionen Dysprosium und Terbium, so ist erkennbar, dass die experimentellen Werte gut mit den theoretischen Werten übereinstimmen (siehe dazu Tab. 3.5). Aus der röntgenkristallographischen Charakterisierung von **TbNiL1** kann eine zusätzliche

Koordination außerhalb der Ebene einer Metallakrone beobachtet werden (siehe Abb. 3.6 (b)). Der Morpholino-Koligand koordiniert über das Stickstoffdonoratom, sodass eines der acht Nickel(II)-Ionen quadratisch-pyramidal von fünf Donoratomen umgeben ist. Weitere drei Nickel(II)-Ionen besitzen zusätzliche Lösungsmittelkoordinationen, sodass diese ebenfalls fünffach koordiniert vorliegen. Damit ergibt sich für diese vier Nickel(II)-Ionen jeweils ein Spinbeitrag von $S = 1$. Die anderen vier Ringmetallionen besitzen vermutlich einen diamagnetischen Charakter mit einem Singulettgrundzustand 1A_g , da diese quadratisch-planar koordiniert sind. Zur eindeutigeren Analyse der magnetischen Daten wäre der isostrukturelle Gadolinium(III)-Komplex notwendig, welcher jedoch trotz diverser Syntheserouten nicht erhalten werden konnte. Weitere Aufschlüsse können aber über elementspezifische XMCD-Messungen erhalten werden, deren Ergebnisse in Kapitel 3.4.3 näher betrachtet werden. Beide Kurven (**TbNiL1** und **DyNiL1**) zeigen einen antiferromagnetischen Kurvenverlauf. Des Weiteren gibt es keine Hinweise auf Verunreinigungen im Tieftemperaturbereich.

Die gemessenen und ausgewerteten Magnetisierungskurven dieser **LnNiL1**-Serie sind in den Abbildungen 12.2.16 und 12.2.17 dargestellt. Beide Komplexe **TbNiL1** und **DyNiL1** erreichen die theoretische Sättigungsmagnetisierung zwischen 2 und 10 K und einem Magnetfeld bis 7 T nicht (siehe dazu Tab. 3.5). Die Kurvenverläufe beider Magnetisierungen zeigen einen stetigen Anstieg bei allen Temperaturen (2 bis 10 K für **TbNiL1** und 2 bis 8 K für **DyNiL1**). Für den Terbium(III)-Komplex **TbNiL1** wird eine maximale Magnetisierung von $M = 5,61 N\mu_B$ erhalten, wobei bis zu diesem Wert laut Kurvenverlauf noch keine Sättigung beobachtet werden kann. Der Dysprosium(III)-Komplex **DyNiL1** zeigt bei einem Feld von 7 T eine maximale Magnetisierung von $M = 7,19 N\mu_B$, wobei auch in dieser Verbindung anhand der Magnetisierungskurve (siehe Abb. 12.2.17) noch keine vollständige Sättigung beobachtet werden kann. Der Kurvenverlauf unterliegt einem stetigen Anstieg, wobei die Messpunkte der sieben gemessenen Temperaturen (2 bis 8 K in 1 K-Schritten) alle sehr nah beieinander liegen. Da in beiden Verbindungen keine vollständige Sättigung der Magnetisierung eingetreten ist, kann hierbei angenommen werden, dass ebenfalls nicht nur die jeweiligen Grundzustände der beiden Lanthanoid(III)-Ionen populiert sind (siehe dazu Tab 3.4).

Vergleicht man die magnetischen Daten aus den Messungen mit einem statisch angelegten Feld, so kann bei der Nickel(II)-basierten Komplexserie **LnNiL1** ein deutlich größerer Übergangsmetallionenbeitrag bei den $\chi_M T$ -Werten beobachtet werden. Ein magnetostruktureller Vergleich der beiden Dysprosium(III)-Ionenverbindungen **DyNiL1** und **DyCuL1** zeigt zwar einen grundsätzlich ähnlichen Aufbau der 3d-4f-Sandwichverbindung, dennoch können eindeutige Unterschiede festgestellt werden. Zum einen tritt bei **DyCuL1** keine zusätzliche Koligandenkoordination an den Kupfer(II)-ringmetallionen auf und zum anderen scheinen die Metallakronenebenen in den beiden

Komplexen deutlich unterschiedliche Abstände aufzuweisen (siehe dazu Kap. 3.3.1). Der Kupfer(II)-komplex **DyCuL1** besitzt keine zusätzlichen axialen Koliganden, sodass die obere und untere [12-MC-4]-Ebene annähernd symmetrisch vom zentralen Dysprosium(III)-ion komplexiert wird. Dies wird ebenfalls durch den relativ kleinen *Shape*-Wert von $Sh(SAPR-8) = 1,78$ bestätigt. Im Nickel(II)-komplex **DyNiL1** tritt hingegen eine Morpholin-Koordination an einem der Nickel(II)-ringmetallionen auf, wodurch der resultierende Sandwichkomplex asymmetrisch aufgebaut ist. Die Abstände der oberen bzw. unteren [12-MC-4]-Ebene zum zentral koordinierten Dysprosium(III)-ion unterscheiden sich mit 1.36 Å und 1.60 Å deutlich voneinander. Auch der *Shape*-Wert ist mit $Sh(SAPR-8) = 2,36$ größer als der des Kupfer(II)-komplexes **DyCuL1**, was die höhere Abweichung von einem idealen Koordinationspolyeder verdeutlicht (siehe Tab. 3.1).

Damit ist erkennbar, dass der Einsatz von unterschiedlichen zweiwertigen Übergangsmetallionen, wie in dieser Arbeit Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-ionen, zu verschiedenen Kristallstrukturen und daraus resultierend auch zu anderen magnetischen Eigenschaften führen kann. Die Koordinationsumgebung ausgehend vom verwendeten Liganden 4-Methoxysalicylhydroxamsäure **L1** ist an dieser Stelle dieselbe. Dennoch können die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften von Nickel(II) als d^8 -System und Kupfer(II) als d^9 -System weitere Koordinationen in axialer Position bewirken und damit einen Einfluss auf den resultierenden Gesamtspin der Verbindung haben. Des Weiteren kann eine zusätzliche Koordination von Koliganden die D_{4d} -Symmetrie ausgehend von den beiden [12-MC-4]-Ebenen verändern, was zu einer heteroleptischen Koordinationsverbindung führen könnte. Diese sollte demnach auch einen höheren *Shape*-Wert aufweisen, da die Struktur von einem idealen Koordinationspolyeder abweichen würde (siehe dazu Kap. 3.3.1).

3.4.1.2 Statischer Magnetismus Übergangsmetallionen-basierter Komplexe ohne Beteiligung von Lanthanoid(III)-ionen

In diesem Kapitel werden die magnetischen Messungen mit einem angelegten statischen Magnetfeld der erhaltenen Übergangsmetall-basierten Komplexe diskutiert. Dabei handelt es sich vorwiegend um Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-Metallakronenverbindungen mit verschiedenen Derivaten der Salicylhydroxamsäure (**L2**, **L4** und **L5**).

Für Übergangsmetall-basierte Verbindungen kann der theoretische $\chi_M T$ -Wert bei einer Temperatur von 300 K mit der untenstehenden Formel 3.9 berechnet werden.

$$\chi_M T_{\text{theo}} = \frac{n g^2 S(S+1)}{8} \quad (3.9)$$

Dabei handelt es sich bei n um die Anzahl der Metallionen, g stellt den gyromagnetischen Faktor dar und S ist der Gesamtspin des beteiligten Metallions. Dieser ist abhängig von der Oxidationsstufe des Metallions und der Ligandenumgebung bzw. dem vorhandenen Koordinationspolyeder. Für einen g -Wert von 2,00 nennt man die Formel 3.9 „*spin-only*“ Formel als Näherung für 3d-Metallionen mit A- und E-Ligandenfeldgrundtermen.^[112]

Mit dem Liganden 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure **L2** konnten zwei Metallakronenkomplexe erhalten werden, die jeweils ausschließlich Kupfer(II)- bzw. Nickel(II)-ionen (**CuL2** bzw. **NiL2**) in der Komplexstruktur enthalten.

Für die Kupfer(II)-basierte Komplexverbindung **CuL2** (siehe dazu Abb. 3.9 und Tab. 12.4.8) wird bei Raumtemperatur ein experimenteller χ_{MT} -Wert von $7,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten (siehe Abb. 12.2.10), der theoretische χ_{MT} -Wert bei 300 K für das Kupfer(II)-Metallakronentetramer beträgt $7,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Damit kann eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretisch berechneten Wert und den experimentell bestimmten Daten beobachtet werden. Der Kurvenverlauf der χ_{MT} -Messung zeigt eine antiferromagnetische Kopplung der Kupfer(II)-zentren, welche im Metallakronenmotiv zu erwarten ist.^[10,41]

Die Magnetisierungskurve von **CuL2** entspricht ebenfalls den Erwartungen (siehe Abb. 12.2.22). Zwischen 0 und 7 T ist ein stetiger Anstieg der Kurve zu beobachten. Bei einem Magnetfeld von 7 T ist noch keine vollständige Sättigung erreicht und die Messpunkte der verschiedenen Temperaturen von 2 bis 10 K sind noch deutlich separiert.

Des Weiteren konnte eine Nickel(II)-basierte Metallakronenverbindung erhalten werden (**NiL2**, siehe dazu Abb. 3.10). Dieser Komplex beinhaltet insgesamt zehn Nickel(II)-ionen, welche in diversen Koordinationsumgebungen komplexiert vorliegen (siehe dazu Abb. 3.17). Zwei Nickel(II)-ionen sind dabei quadratisch-planar (KZ = 4) koordiniert, zwei weitere Nickel(II)-ionen sind quadratisch-pyramidal (KZ = 5) und die verbleibenden sechs Nickel(II)-ionen befinden sich in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung (KZ = 6).

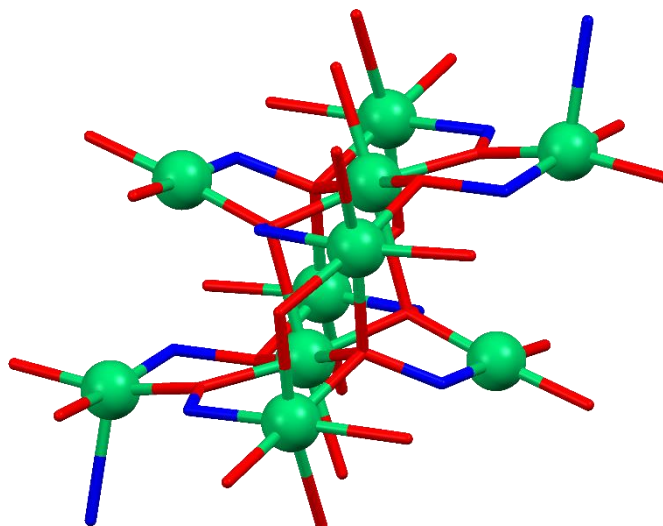


Abb. 3.17: Nickel(II)-ionen mit hervorgehobener Koordinationsumgebung für die Komplexverbindung **NiL2**; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N.

Für die Berechnung des theoretischen $\chi_{\text{M}}T$ -Wertes kann ein g-Faktor von maximal 2,2 angenommen werden, da Nickel(II)-ionen eine Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung besitzen. Damit erhält man für den Komplex **NiL2** einen $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von $12,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, welcher verglichen mit dem experimentell erhaltenen Wert bei einer Temperatur von 300 K ($\chi_{\text{M}}T = 12,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) in guter Übereinstimmung steht (siehe Abb. 12.2.11). Der Kurvenverlauf der $\chi_{\text{M}}T$ -Messung lässt eine antiferromagnetische Kopplung der Nickel(II)-zentren vermuten, was durch die Analyse der Bindungswinkel zwischen den jeweiligen Nickel(II)-ionen und deren Donoratomen erklärt werden kann. Alle Bindungswinkel des zentralen Nickel(II)-cluster sind in Abbildung 3.18 dargestellt.

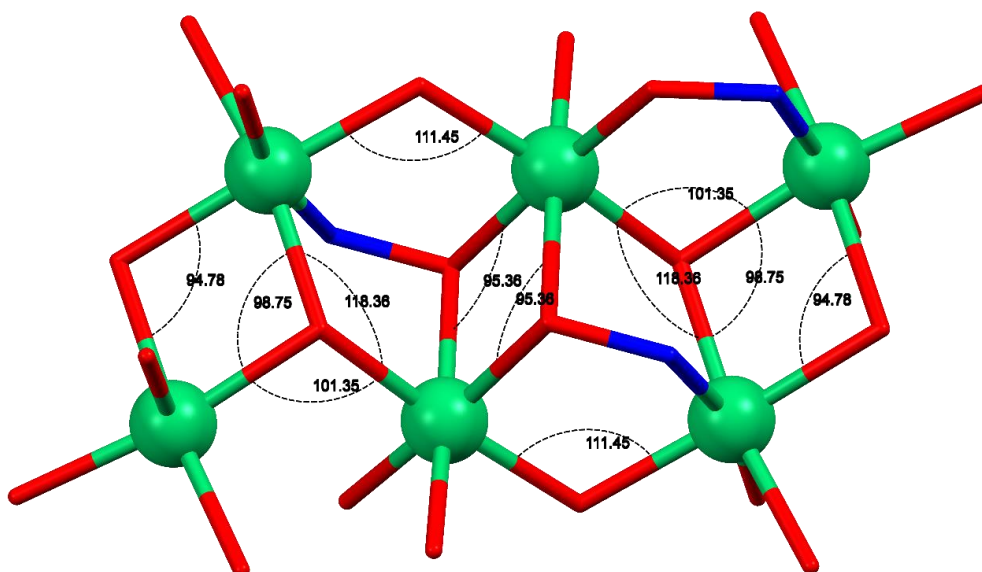


Abb. 3.18: Nickel(II)-ionencluster mit gemessenen Bindungswinkeln für die Komplexverbindung **NiL2**; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N.

Aus der Literatur ist bekannt, dass eine ferromagnetische Interaktion der Nickel(II)-Ionen auftritt, solange der Bindungswinkel kleiner als 100° ist.^[113] Dagegen kann eine antiferromagnetische Wechselwirkung beobachtet werden, sobald der Bindungswinkel größer als der beschriebene „magische Winkel“ ist.^[113,114] Die Metallakronenverbindung **NiL2** zeigt fünf Winkel, die größer als 100° sind und ebenfalls fünf Winkel, welche nur geringfügig kleiner als 100° sind (siehe Abb. 3.18). Daraus resultiert eine überwiegende antiferromagnetische Kopplung der Spinzentren.

Die Magnetisierungskurve des Komplexes **NiL2** (siehe Abb. 12.2.23) zeigt einen deutlichen Anstieg in der Magnetisierung zwischen 0,1 und 7 T für alle gemessenen Temperaturen von 2 bis 10 K. Bis zu einem Magnetfeld von 7 T kann noch keine Sättigungsmagnetisierung beobachtet werden.

Die Komplexverbindung **NiL4** stellt einen siebenkernigen Nickel(II)-Cluster dar, welcher ein Molekül des Liganden 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure **L4** enthält (siehe Abb. 3.12). Aus der Kristallstrukturanalyse ist erkennbar, dass sich sechs Nickel(II)-Ionen in einer oktaedrischen Ligandenumgebung befinden, woraus ein Gesamtspin von $S = 1$ resultiert. Daraus wird der theoretische χ_{MT} -Wert mit einem g-Faktor von 2,2 berechnet (siehe oben), sodass sich für $\chi_{\text{MT}} = 7,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt. Der experimentell erhaltene Wert für das Produkt χ_{MT} liegt mit $\chi_{\text{MT}} = 6,78 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ etwas niedriger als der theoretisch erwartete Wert bei 300 K. Dennoch handelt es sich hierbei um eine sehr gute Näherung der χ_{MT} -Daten. Anhand des Kurvenverlaufs des χ_{MT} -Produktes ist eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung zu erkennen. Bei einer Temperatur von 2 K fällt der χ_{MT} -Wert auf 1 ab (siehe Abb. 12.2.12).

Weitere magnetische Charakterisierungen wurden für den Komplex **NiL4** nicht durchgeführt, da es sich hierbei um ein nicht gewünschtes Produkt handelte. Der dargestellte Metallakronenligand komplexiert nur ein Mal in der erhaltenen Struktur, sodass der erfolgreiche Aufbau einer zyklischen Metallakroneneinheit an dieser Stelle nicht realisiert wurde (siehe dazu Kap. 3.3.4).

Ein weiterer ausschließlich Übergangsmetallionen-basierter Komplex konnte mit dem Liganden 4-Chlorosalicylhydroxamsäure **L5** erhalten werden. Der Komplex **CuL5** besitzt eine doppeldeckerartige Struktur aus zwei Cu(II)[12-MC-4] -Einheiten basierend auf Kupfer(II)-Ionen (siehe Abb. 3.13). Literaturbekannte $\text{Cu(II)[12-MC}_{\text{Cu(II)N(Ligand)}}\text{-4]}$ -Komplexe zeigen bei einer Temperatur von 300 K ein magnetisches Moment zwischen 2,44 und 2,60 μ_{B} pro Metallakroneneinheit.^[115,116] Für den hier beschriebenen Komplex **CuL5** konnte ein χ_{MT} -Wert von $5,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ gemessen werden, wobei dieser aus zwei Metallakroneneinheiten aufgebaut ist, welche über Kupfer(II)-Sauerstoff-Bindungen miteinander verknüpft sind. Der theoretisch berechnete Wert bei 300 K für zehn Kupfer(II)-Ionen mit einem g-Wert von 2,2 beträgt $\chi_{\text{MT}} = 4,54 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Kurvenverlauf der magnetischen Messung zeigt eine antiferromagnetische Wechselwirkung, die jedoch nicht allzu stark ist (siehe Abb. 12.2.9).

Die Magnetisierungskurve von **CuL5** zeigt einen stetigen Anstieg bis zu einem Magnetfeld von 7 T, wobei auch bei diesem Wert noch keine Sättigung erreicht wird (siehe Abb. 12.2.21).

Vergleicht man die drei erhaltenen Übergangsmetallionen-basierten Metallakronenkomplexe, so wird deutlich, dass alle ÜM(II)[12-MC-4]-Einheiten nicht einzeln und damit separiert voneinander vorliegen: entweder es bilden sich dimere Strukturen aus (**NiL2** und **CuL5**) oder es handelt sich um Strukturen mit mehreren Metallakronenebenen wie in dem Komplex **CuL2** um ein Tetramer. Dieses Auftreten scheint unabhängig vom verwendeten Liganden zu sein, da es mit zwei verschiedenen Liganden beobachtet werden konnte (**L2** und **L5**). Diese beiden Liganden besitzen zum einen an zwei unterschiedlichen Stellen des aromatischen Ringes ihre Substituenten und weisen zum anderen auch in elektronischen und sterischen Einflüssen deutliche Unterschiede auf.

3.4.2 Dynamischer Magnetismus

Ein Einzelmolekülmagnet zeigt, wie bereits in Kapitel 1.1.2 beschrieben, verschiedene vorherrschende Relaxationsprozesse. Durch das Anlegen eines geringen oszillierenden Magnetfeldes können diese Prozesse beobachtet werden.^[90] Handelt es sich um eine vergleichsweise langsame Relaxation, so kann die Magnetisierung der Probe der Wechselfeldfrequenz nicht mehr folgen, sodass eine sogenannte *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gemessen werden kann. Diese steht nicht mehr in Resonanz mit dem oszillierenden Magnetfeld. Beschleunigt wird die Relaxation in vielen Beispielen durch einen auftretenden Quantentunnelprozess.^[117] Legt man ein zusätzliches statisches Magnetfeld an, so kann dieser Quantentunnelprozess zum Teil unterdrückt werden, da sich die Energien der Potentialkurven verschieben und dann nicht mehr energetisch entartet sind. Damit läuft die Relaxation langsamer ab und es kann eine *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gemessen werden.

Bei allen *ac*-Messungen in dieser Arbeit wurde für die Magnetfeldstärke des oszillierenden Magnetfeldes ein Wert von 3 Oe genutzt. Die Magnetfeldstärke des statischen Magnetfeldes H_{dc} wurde anhand der höchsten Relaxationszeit τ jeweils aus der feldabhängigen *ac*-Messung (zwischen 0 und 3000 Oe) gewählt und beläuft sich in dieser Arbeit auf Werte zwischen 1000 und 1800 Oe. In der vorliegenden Arbeit wurden sechs *3d-4f*-Sandwichverbindungen auf deren Eigenschaften in Bezug auf den dynamischen Magnetismus und damit auf das resultierende SMM-Verhalten untersucht. Dabei konnte bei vier dieser Verbindungen ein *ac*-Signal ohne ein zusätzliches

Magnetfeld beobachtet werden ($H_{dc} = 0$ Oe), wohingegen die anderen beiden Komplexverbindungen (**TbCuL1** und **DyCuL3**) ein messbares ac -Signal nur unter Verwendung eines zusätzlichen statischen Magnetfeldes zeigten (siehe dazu Tab. 3.6).

Die Relaxationszeit τ wurde durch ein gleichzeitiges Fitten der beiden Kurven aus den Auftragungen der *in-phase* Suszeptibilität χ' und der *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes ν erhalten.^[90] Dazu wurde die an das Cole-Cole-Gesetz^[118] angelehnte Formel 3.10 aus dem allgemeinen Debye-Modell verwendet.^[119]

$$\chi' - i\chi'' = \sum_k (\chi_{S(k)} + \left(\frac{\chi_{0(k)} - \chi_{S(k)}}{(1 + i \cdot (2\pi\nu) \cdot \tau_k)^{(1-\alpha_k)}} \right)) \quad (3.10)$$

Diese komplexe Gleichung beinhaltet als reellen Teil die *in-phase* Suszeptibilität χ' und als Imaginärteil die *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' . Definiert sind diese durch die isothermale Suszeptibilität χ_0 , die adiabatische Suszeptibilität χ_S und den Parameter α . Der Wert dieses Parameters liegt zwischen null und eins und stellt ein Maß für die Dispersivität der Relaxationszeiten dar.^[90]

Zur Berechnung der effektiven Energiebarriere U_{eff} wird aus den erhaltenen Relaxationszeiten die Auswertung über eine lineare Regression durchgeführt. Dazu wird die Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit $\ln(\tau^{-1})$ gegen die reziproke Temperatur $\frac{1}{T}$ mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung 3.11 genutzt.

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot e^{\frac{U_{eff}}{kT}} \quad (3.11)$$

Durch die Steigung der Geraden erhält man die negative effektive Energiebarriere in Kelvin. Begrenzt wird das Modell, sobald andere Relaxationsprozesse als der thermisch aktivierte Orbachprozess stattfinden. Müssen weitere Prozesse für die vorherrschenden Relaxationen berücksichtigt werden, so muss die Gleichung 3.12 für die Berechnungen herangezogen werden. Diese beschreibt alle vier möglichen Relaxationsprozesse (siehe dazu Kap. 1.1.2).

$$\tau^{-1} = A_1 \cdot H^4 \cdot T + A_2 \cdot H^2 \cdot T + \frac{B}{1 + F \cdot H^2} + C \cdot T^n + \tau_0^{-1} \cdot e^{\frac{U_{eff}}{kT}} \quad (3.12)$$

Die obenstehende Gleichung beschreibt den Raman-, Orbach-, direkten und den Quantentunnelprozess (siehe dazu auch Abb. 1.3). Dabei wird deutlich, dass diese Prozesse Feld- bzw. Temperaturabhängigkeiten zeigen. Daher können sowohl feldabhängige als auch temperaturabhängige ac -Messungen mit dieser Formel gefittet werden. Werden alle vier Prozesse berücksichtigt, so handelt es sich um einen sogenannten RODQ-Fit.^[90] Des Weiteren können auch

nur einzelne Prozesse in den Auswertungsprozess mit einbezogen werden, was in der Tabelle 3.6 in der rechten Spalte dargestellt ist.

Zur Überprüfung und Bestätigung von vorhandenen Einzelmolekülmagneteigenschaften wurden alle *3d-4f*-Sandwichverbindungen auf deren magnetische Eigenschaften hin überprüft. Dazu wurden von allen Komplexen mit Dysprosium(III)- bzw. Terbium(III)-ionen *ac*-Messungen durchgeführt (siehe Tab. 3.6). Die isostrukturellen Gadolinium(III)-Verbindungen wurden nicht mittels einer *ac*-Messung untersucht, da es sich bei diesem um ein Lanthanoid(III)-ion mit isotroper Elektronendichteverteilung handelt und dadurch kein SMM-Verhalten zu erwarten ist. Die betreffenden Proben wurden mit Eicosan in einem frequenzabhängig oszillierenden Magnetwechselfeld magnetisiert. Dabei wurde wie auch schon bei den oben beschriebenen *dc*-Messungen Eicosan verwendet, um eine Ausrichtung der Kristallite im angelegten Magnetfeld zu verhindern.

In der Tabelle 3.6 sind alle berechneten effektiven Energiebarrieren U_{eff} der erhaltenen *3d-4f*-Sandwichverbindungen mit Dysprosium(III)- bzw. Terbium(III)-ionen in Kelvin gezeigt (mit und ohne zusätzlichem statischen Feld). Dabei konnte bei den meisten Komplexen anhand eines vorhandenen *out-of-phase* Signals sogar ein SMM-Verhalten ohne ein zusätzlich angelegtes statisches Feld beobachtet werden (**TbCuL3**, **TbNiL1**, **DyNiL1** und **DyCuL1**). Diese vier Komplexe können daher als SMMs im eigentlichen Sinne bezeichnet werden, da sie für ein *ac*-Signal kein zusätzliches externes Feld benötigen. Für die Komplexe **DyCuL3** und **TbCuL1** konnte jedoch ohne das Anlegen eines statischen Magnetfeldes keine *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gemessen werden. Dies könnte auf die zu starke Verzerrung des quadratisch-antiprismatischen Ligandenfeldes zurückzuführen sein. Durch das Anlegen eines kleinen statischen Magnetfeldes können vorhandene Quantentunnelprozesse unterdrückt werden, da sich die M_S -Zustände des Doppelmuldenpotentials verschieben (siehe dazu Abb. 1.2). Das angelegte statische Feld hebt somit die energetische Entartung der M_S -Zustände auf. Dabei verhindert das Quantentunneln eine langsame Relaxation.^[78]

Tab. 3.6: Übersicht der Ergebnisse für die effektiven Energiebarrieren U_{eff} in Kelvin für die Dysprosium(III)- und Terbium(III)-Sandwichkomplexe der Serien **LnCuL3**, **LnNiL1** und **LnCuL1**; es werden jeweils die Ergebnisse für einen Fit durch die Arrheniusgleichung (A), durch ein Modell, welches den Raman- (R), den Orbach- (O), den direkten (D) und den Quantentunnelprozess (Q) berücksichtigt (RODQ) und durch mögliche andere Modelle angegeben.

	$U_{\text{eff}} / \text{K}$ (ohne statisches Feld)			$U_{\text{eff}} / \text{K}$ (mit statischem Feld)			
	A	RODQ	andere	H_{dc} / Oe	A	RODQ	andere
DyCuL3	-	-	-	1000	41,2	81,2	70,4 (RO)
TbCuL3	2,9	2,8	70,3 (ROQ)	-	-	-	-
TbNiL1	2,3	63,9	74,6 (RO)	1000	18,8	17,1	77,8 (RO)
DyNiL1	12,3	7,8	20,0 (OQ)	-	-	-	-
DyCuL1	23,8	58,2	61,2 (RO)	1800	30,5	50,4	35,4 (ROQ)
TbCuL1	-	-	-	1400	11,6	44,1	100 (RO)

Die Auswertung der *ac*-Daten wurde unter Berücksichtigung aller vier möglichen Relaxationsprozesse (siehe dazu Gleichung 3.12) durchgeführt (RODQ-Fit). Für den temperaturabhängigen Raman-Prozess kann ein Raman-Koeffizient C ermittelt werden. Bei der Einheit des Koeffizienten handelt es sich um $\text{s}^{-1} \cdot \text{K}^n$, wobei $2 \leq n \leq 9$.^[27] Aus diesem literaturbekannten Wertebereich für n kann eine Aussage über die Anwesenheit des Raman-Prozesses und die Richtigkeit der ausgewerteten Messdaten getroffen werden (siehe dazu Anhang, Tab. 12.6.1). Für die in dieser Arbeit durchgeführten *ac*-Messungen können für alle nahezu Komplexverbindungen realistische Werte für n erhalten werden. Ausschließlich der Komplex **DyNiL1** zeigt niedrigere Werte für eine ROQ- bzw. RO-Auswertung. Dennoch können in der Tabelle 3.6 deutliche Diskrepanzen zwischen den tabellierten U_{eff} -Werten beobachtet werden. Dies liegt an den unterschiedlichen Relaxationsprozessen, welche in der Auswertung inkludiert wurden. Nachdem zunächst alle vier möglichen Prozesse berücksichtigt wurden (RODQ), konnte anschließend anhand der erhaltenen Parameter eine nähere Aussage über die möglicherweise auftretenden Relaxationsprozesse getroffen werden. Die Tabelle 12.6.1 im Anhang zeigt alle durchgeführten Fits, wobei in der Tabelle 3.6 ausschließlich die besten Fits tabelliert sind. Die Diskrepanz der jeweiligen effektiven Energiebarrieren kann daher mit einer erfolgten Überparametrisierung erklärt werden.

Unter den effektiven Energiebarrieren, welche durch die Arrhenius-Gleichung 3.11 aus den *ac*-Messungen ohne ein angelegtes statisches Magnetfeld H_{dc} erhalten wurden, besitzen die beiden Dysprosium(III)-komplexe (**DyNiL1** und **DyCuL1**) die höchsten U_{eff} -Werte (12,3 K und 23,8 K). Diese sind zudem deutlich höher als die Werte der Terbium(III)-analogen Verbindungen (**TbCuL3** und **TbNiL1**). Eine Erklärung der unterschiedlichen effektiven Energiebarrieren aufgrund von Liganden-

bzw. Übergangsmetallionenunterschieden sind hierbei nicht eindeutig zu treffen.

Werden daraufhin alle erhaltenen Daten aus den jeweiligen ac -Messungen unter Berücksichtigung aller vier möglicherweise auftretenden Relaxationsprozesse (RODQ) gefittet, so erhält man für die zwei Komplexverbindungen **TbNiL1** und **DyCuL1** die höchsten U_{eff} -Werte mit 64 und 58 K. Für den Dysprosium(III)-komplex **DyCuL1** kann auch hier im Vergleich mit dem bereits diskutierten Arrhenius-Fit die höchste effektive Energiebarriere erhalten werden. Für die Verbindungen **TbCuL3** und **DyNiL1** werden niedrigere U_{eff} -Werte berechnet, was an einer Überparametrisierung der Daten liegen kann. Durch das Einbeziehen aller vier Relaxationsprozesse kann es daher zu physikalisch unsinnigen Werten kommen, da zu viele Parameter in den Fitting-Prozess einbezogen werden (siehe dazu Gleichung 3.12).

Aus diesem Grund wurden in der weiteren Auswertung jeweils nur einzelne vorhandene Prozesse berücksichtigt (siehe dazu im Anhang Tab. 12.6.1), die aber nicht alle vier Relaxationsprozesse berücksichtigen, um eine Überparametrisierung weitestgehend zu vermeiden. Hierbei wurden die erhaltenen Werte aus den jeweiligen Fits mit der Literatur verglichen und vor allem die Anwesenheit des Raman-Prozesses anhand des Raman-Koeffizienten C evaluiert (siehe oben).^[27] Dabei erhält man für alle vier Komplexe eine deutliche Erhöhung der effektiven Energiebarrieren, wobei eindeutig erkennbar ist, dass der Komplex **DyNiL1** nach wie vor einen sehr geringen U_{eff} -Wert von 20 K besitzt. Die Arrhenius-Auftragung dieser Verbindung (siehe dazu Anhang, Abb. 12.2.46) zeigt eine große Streuung der Werte, sodass davon ausgegangen werden muss, dass es sich hierbei um eine Verunreinigung der Probe handeln könnte.

Alle anderen drei Komplexe befinden sich in einem Bereich von 60 bis 75 K, wobei in all diesen Komplexen die Relaxationen mittels Orbach- und Ramanprozess berücksichtigt werden (R-O). Bei **TbCuL3** ist zusätzlich ein Quantentunnelprozess zu beobachten (QT), was auch aus dem *out-of-phase* Signal in Abbildung 12.2.31 deutlich wird. Die höchste effektive Energiebarriere ohne zusätzlich angelegtes statisches Feld mit $U_{\text{eff}} = 75$ K weist die Terbium(III)-verbindung **TbNiL1** mit Nickel(II)-ringmetallionen auf. Ohne das Anlegen eines statischen Feldes kann der meist vorherrschende Quantentunnelprozess nicht ausreichend unterdrückt werden, sodass man für gewöhnlich im Vergleich zu einem zusätzlich angelegtem statischen Feld H_{dc} sehr niedrige U_{eff} -Werte beobachtet. Dennoch kann für das *Non-Kramers*-Ion Terbium(III) in den Komplexen **TbCuL3** und **TbNiL1** eine langsame magnetische Relaxation beobachtet werden: Dies wird durch die D_{4d} -Symmetrie des Ligandenfeldes hervorgerufen, welches für einen zweifach entarteten Grundzustand des 7F_6 -Terms sorgt.^[30]

Betrachtet man die Ergebnisse der effektiven Energiebarrieren mit einem zusätzlich angelegtem statischen Magnetfeld H_{dc} , so zeigen alle $3d-4f$ -Sandwichverbindungen ein SMM-Verhalten (siehe

dazu Tab. 3.6, rechts). Ein statisch angelegtes Magnetfeld führt dazu, dass die energetische Entartung der jeweiligen Spinzustände aufgehoben wird. Dadurch können die Quantentunnelprozesse (QT) reduziert werden, da diese nur zwischen Zuständen mit gleicher Energie stattfinden.^[18] Die jeweils benötigten statischen Magnetfelder H_{dc} wurden für jeden Komplex durch eine *field-scan* Messung von 0 bis 3000 Oe bei einer Temperatur von 2 K ermittelt. Dabei zeigen die Komplexe **DyCuL3** und **TbCuL1** eine *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' , welche ohne statisches Magnetfeld ($H_{dc} = 0$ Oe) nicht beobachtet werden konnte. Bei den Verbindungen **TbCuL3** und **DyNiL1** wurden keine zusätzlichen Messungen mit einem statischen Magnetfeld durchgeführt, da das größte Signal bereits bei einem Magnetfeld von $H_{dc} = 0$ Oe gemessen werden konnte. Dann wurde auf weitere Messungen bei anderen Magnetfeldern verzichtet.

Unter den effektiven Energiebarrieren, welche durch die Arrhenius-Gleichung 3.11 aus den *ac*-Messungen mit einem angelegten statischen Magnetfeld H_{dc} erhalten wurden, besitzt der Dysprosium(III)-komplex **DyCuL3** den höchsten U_{eff} -Wert. Diese effektive Energiebarriere kann durch einen RODQ-Fit auf einen Wert von $U_{\text{eff}} = 81$ K annähernd verdoppelt werden. Für den Raman-Prozess können damit Werte von $C = 0,046$ und $n = 7,1$ erhalten werden, wobei die Relaxationszeit τ_0 einen Wert von $1,7 \cdot 10^{-8}$ s annimmt (siehe dazu Tab. 12.6.1). Diese Größenordnung der Parameter sind ebenfalls aus der Literatur bekannt.^[120] Die Arbeitsgruppe um Zhou *et al.* konnte im Jahre 2017 eine Serie von Komplexen mit SMM-Eigenschaften magnetisch charakterisieren.^[120] Es handelt sich hierbei um Koordinationsverbindungen mit einem LnCu_8 -Motiv in einer quadratisch-antiprismatischen Geometrie (D_{4d} -Symmetrie).^[120] Die effektive Energiebarriere der Dysprosium(III)-verbindung mit der Summenformel $[\text{DyCu}_8(\text{OH})_8(2\text{-Methylalanin})_8(\text{Cl})_2][\text{ClO}_4] \cdot 21 \text{ H}_2\text{O}$ beträgt $U_{\text{eff}} = 27$ K, für den entsprechenden Terbium(III)-komplex konnte jedoch kein SMM-Verhalten gezeigt werden.^[120] Alle in dieser vorliegenden Arbeit dargestellten Komplexverbindungen mit einer LnCu_8 -Koordinationsumgebung zeigen höhere effektive Energiebarrieren (siehe dazu Tab. 3.6). Es konnte weiterhin für die Terbium(III)-komplexe (**TbCuL3** und **TbCuL1**) ein SMM-Verhalten beobachtet werden.

Insgesamt wird deutlich, dass alle berechneten U_{eff} -Werte aus den Arrhenius-Fits im Vergleich zu den errechneten Werten ohne zusätzlich angelegtes Magnetfeld erhöht sind.

Alle vier Komplexe wurden mit dem Modell der vier möglicherweise auftretenden Relaxationsprozesse gefittet (RODQ-Fit), wobei in fast allen Komplexen eine Erhöhung der effektiven Energiebarriere erhalten werden konnte. Ausschließlich die Verbindung **TbNiL1** erfährt mit dem RODQ-Modell eine Erniedrigung des resultierenden U_{eff} -Wertes. Die Größenordnungen der U_{eff} -Werte befinden sich in einem Bereich zwischen 17 K für **TbNiL1** und 81 K für **DyCuL3**.

Des Weiteren wurden die Energiebarrieren unter Berücksichtigung einzelner Relaxationsprozesse ausgewertet. Dazu wurde ebenfalls die Gleichung 3.12 verwendet, welche alle vier Prozesse

beinhaltet und das Fitten der magnetischen Daten mit den jeweils auftretenden Prozessen durchgeführt. Dabei wurde bei allen vier Komplexen sowohl der Raman- als auch der Orbachprozess berücksichtigt. Unter Verwendung dieser beiden Prozesse kann für den Komplex **TbCuL1** die höchste effektive Energiebarriere mit einem Wert von $U_{\text{eff}} = 100$ K erhalten werden. Bei dieser Terbium(III)-Kupfer(II)-basierten Verbindung handelt es sich auch um die insgesamt höchste erhaltene effektive Energiebarriere aller in dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten *3d-4f*-Sandwichverbindungen.

Das Cole-Cole-Diagramm des Komplexes **TbCuL1** mit der höchsten in dieser Arbeit erreichten Energiebarriere ist in der untenstehenden Abbildung 3.19 gezeigt. Dabei ist in einem solchen Cole-Cole-Diagramm die *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gegen die *in-phase* Suszeptibilität χ' aufgetragen. Mit Hilfe dieser Darstellung können die magnetischen Relaxationsprozesse bzw. Relaxationsdynamiken besser untersucht werden.^[24]

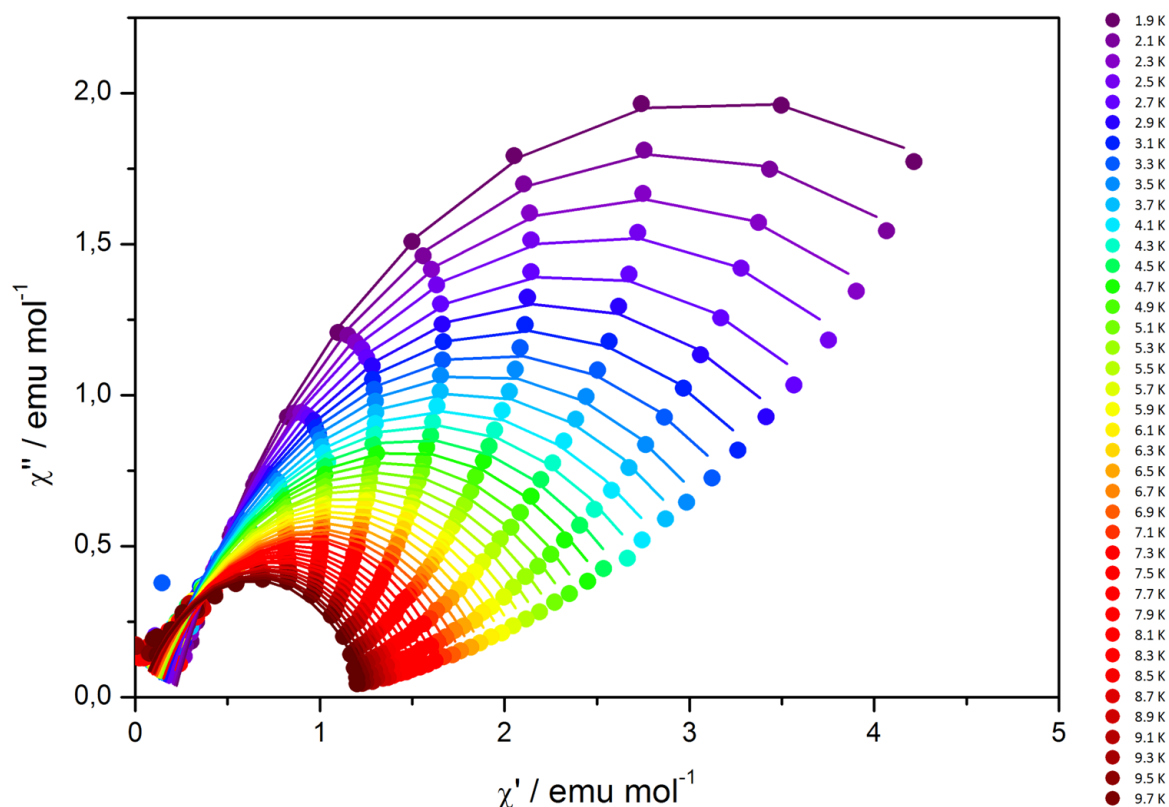


Abb. 3.19: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gegen die *in-phase* Suszeptibilität χ' einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 9,7 K) mit einem statischen Magnetfeld von $H_{\text{dc}} = 1400$ Oe des Komplexes **TbCuL1**; die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

Bei einem solchen Cole-Cole-Diagramm handelt es sich, wie auch bei dem sogenannten Argand-Diagramm, um Auftragnungen verschiedener Frequenzen.^[24,121] Daraus können Informationen über die Anzahl der stattfindenden Relaxationsprozesse erhalten werden (siehe dazu Gleichung 3.10).

Handelt es sich um zwei Relaxationsprozesse, so kann diese Information aus der Auftragung des Cole-Cole-Diagramms erhalten werden.^[122]

Das in Abbildung 3.19 gezeigte Cole-Cole-Diagramm wurde mit einem zusätzlichen statischen Magnetfeld von 1400 Oe erhalten und konnte in einem Temperaturbereich von 1,9 bis 9,7 K erfolgreich mit der verallgemeinerten Debye-Formel gefittet werden. Dazu wurden zwei vorherrschende Prozesse angenommen: zum einen der Orbach-Prozess und zum anderen der Raman-Prozess (R-O). Bei tiefen Temperaturen handelt es sich lediglich um einen halben Halbkreis zwischen 0 und $3\chi'$, wohingegen bei höheren Temperaturen von mehr als 9 K ein vollständiger Halbkreis zwischen 0 und $1,2\chi'$ erkennbar ist. Dabei wird deutlich, dass die Verteilung der Relaxationszeiten temperaturabhängig ist. Die Abbildung 3.19 ist dennoch charakteristisch für nur ein dominierenden Relaxationsprozess.^[122]

Ein weiterer Komplex mit einer relativ hohen effektiven Energiebarriere von 80 K ist die Koordinationsverbindung **DyCuL3**. Dabei handelt es sich um einen Dysprosium(III)-Kupfer(II)-Sandwichkomplex DyCu₈ mit dem unfunktionalisierten Liganden Salicylhydroxamsäure (**L3**).

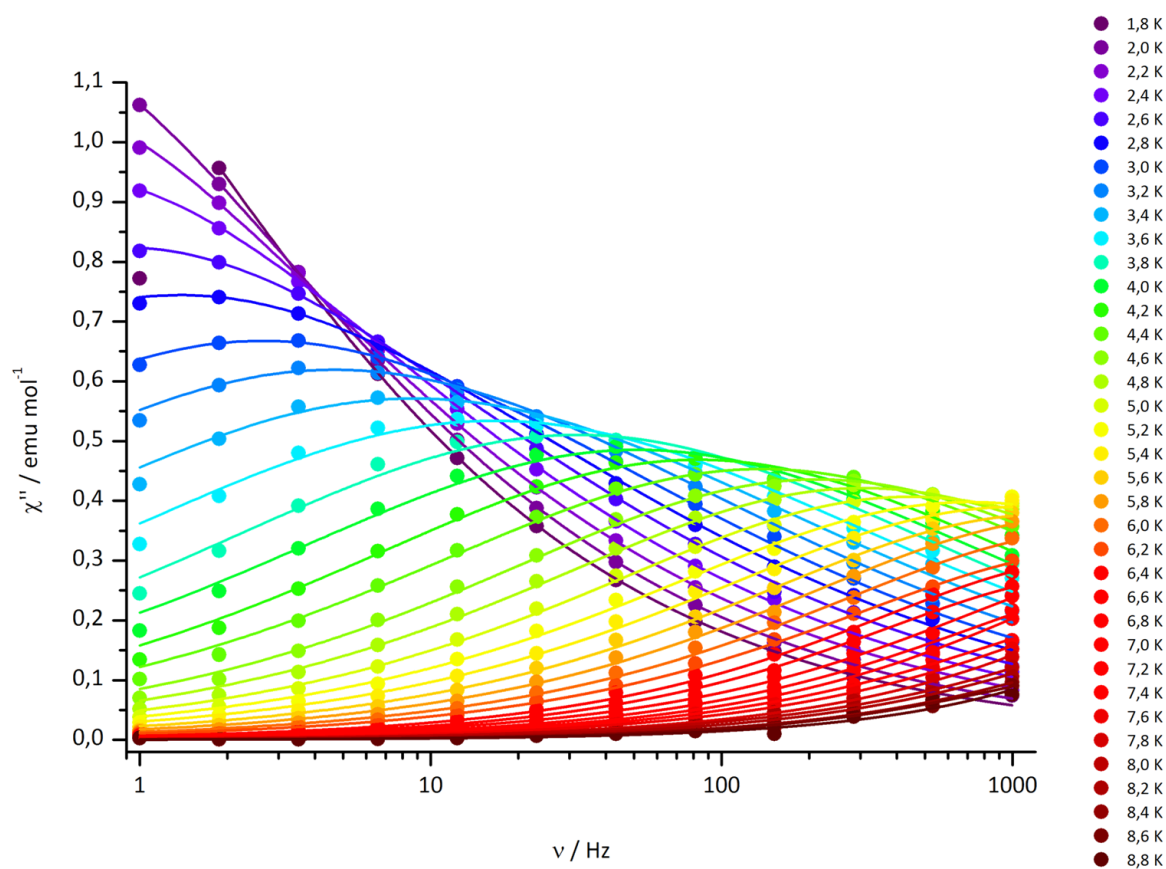


Abb. 3.20: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 1000 Oe (1,8 bis 8,8 K) des Komplexes **DyCuL3**; die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

Dieser Komplex zeigt, wie auch schon der Komplex **TbCuL1**, nur mit einem zusätzlich angelegten statischen Magnetfeld ($H_{dc} = 1000$ Oe) ein ac -Signal. Dabei erhält man mittels einem RODQ-Fit eine effektive Energiebarriere von 81.2 K. In der obenstehenden Abbildung 3.20 ist die *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes aufgetragen. Dabei handelt es sich um eine temperaturabhängige ac -Messung bei einem zusätzlichen statischen Feld von $H_{dc} = 1000$ Oe. Über einen Temperaturbereich von 1,8 bis 8,8 K ist bei diesem Komplex ein deutliches *out-of-phase* Signal messbar. Die zugehörige feldabhängige ac -Messung von **DyCuL3** bei einer Temperatur von 2 K ist im Anhang in Abbildung 12.2.25 gezeigt. Dabei ist ein äußerst komplexes Relaxationsverhalten erkennbar: Ohne angelegtes statisches Magnetfeld (0 Oe) ist ein Quantentunnelprozess erkennbar, der sein Maximum bei einer Frequenz von etwa 1000 Hz erreicht. Durch das Anlegen eines Magnetfeldes mit einer sehr geringen Stärke von 200 Oe eröffnet sich nochmals ein Quantentunnelprozess, welcher aber langsamer ist. Das Relaxationsverhalten zwischen 600 und 2000 Oe ist daraufhin nahezu identisch, was aus dem Kurvenverlauf deutlich wird. Ein solches Auftreten von mehreren Relaxationsprozesse ist bei Lanthanoid-SMMs bereits an einigen Beispielen aus der Literatur bekannt.^[24,119]

Die in dieser Arbeit erhaltenen $3d$ - $4f$ -Sandwichverbindungen und deren beobachtetes SMM-Verhalten können mit strukturell ähnlichen Sandwichverbindungen aus vorherigen Arbeiten der Arbeitsgruppe verglichen werden.^[90] Ohne ein statisches Feld konnte Alexander Kredel für seine Terbium(III)-basierten Verbindungen maximale effektive Energiebarrieren von $U_{eff} = 16$ K (K2Tb) und $U_{eff} = 37$ K (K3Tb) erhalten.^[90] In dieser Arbeit hingegen konnten für die dargestellten Terbium(III)-Komplexe deutlich höhere Werte von $U_{eff} = 70$ K (**TbCuL3**) und $U_{eff} = 75$ K (**TbNiL1**) erhalten werden.

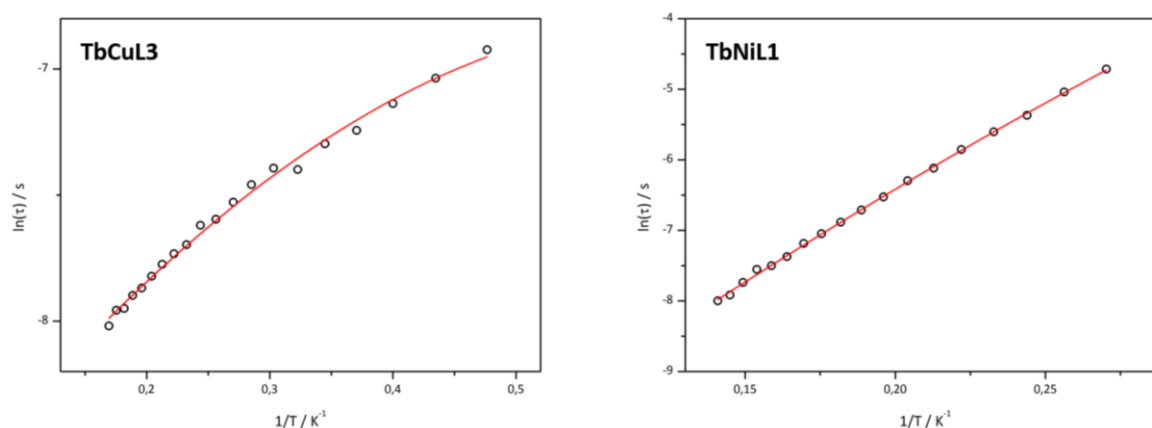


Abb. 3.21: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur von zwei temperaturabhängigen ac -Messungen; links: **TbCuL3** bei einem H_{dc} -Feld von 0 Oe; rechts: **TbNiL1** bei einem H_{dc} -Feld von 1000 Oe. Die schwarzen Kreise zeigen die erhaltenen Messpunkte und die rote Linie repräsentiert den Fit über die Arrhenius-Formel (siehe dazu Gleichung 3.11).

Es zeigt sich hierbei, dass das SMM-Verhalten durch den Einsatz von Kupfer(II)-Ionen als Ringmetallionen (siehe dazu **TbCuL3**) bzw. die Verwendung des Methoxy-funktionalisierten Liganden **L1 (TbNiL1)** eine Erhöhung der effektiven Energiebarriere ohne zusätzlich angelegtes statisches Magnetfeld hervorrufen kann. Dabei sind vor allem die Komplexverbindungen mit einem zentralen Terbium(III)-Ion von großem Interesse für die Darstellung neuer SMMs mit hohen effektiven Energiebarrieren. Dies liegt darin begründet, dass das *Non-Kramers*-Ion Terbium(III) eine große Separation vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand besitzt, was erstmals in den bekannten $[\text{LnPc}_2]^-$ -Doppeldeckerkomplexen beobachtet werden konnte.^[30,123] Aus diesem Grund kann erwartet werden, dass die Terbium(III)-Analoge innerhalb einer Lanthanoid(III)-Ionenserie mit dem hier verwendeten Ligandenfeld die höchsten effektiven Energiebarrieren aufweisen. Die Ergebnisse aus den *ac*-Messungen mit einem statischen Feld von Alexander Kredel zeigen genau diesen Trend: Für die beiden Komplexverbindungen K2Tb und K3Tb können sehr hohe effektive Energiebarrieren von 238 K und 518 K ermittelt werden (RODQ-Fit).^[90] Die isostrukturellen Dysprosium(III)-Komplexe K2Dy und K3Dy zeigen dahingegen deutlich niedrigere U_{eff} -Werte von etwa 36 bis 100 K.^[90] Die in dieser Arbeit erstmals dargestellten und magnetisch charakterisierten Sandwichkomplexe zeigen mit einem statisch angelegten Magnetfeld ebenfalls höhere Werte für die effektiven Energiebarrieren, allerdings können nur deutlich geringere Werte erhalten werden. Der hier diskutierte Komplex **TbCuL1** besitzt eine effektive Energiebarriere von 100 K (siehe Tab. 3.6). Da aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle keine röntgenkristallographische Charakterisierung der Verbindung **TbCuL1** möglich war, können für den magnetostrukturellen Vergleich nur die erhaltenen Röntgenstrukturdaten von **DyCuL1** in die Auswertung einbezogen werden. Dabei wird aber deutlich, dass es sich um einen sehr symmetrischen Sandwichkomplex handelt (siehe Tab. 3.1). Der *Shape*-Wert ($\text{Sh}(\text{SAPR-8}) = 1,781$) zeigt eine nahezu ideale quadratisch-antiprismatische Koordinationsumgebung. Die von Alexander Kredel erhaltenen Terbium(III)-Sandwichkomplexe mit dem Liganden **L3** zeigen im Vergleich dazu deutlich höhere *Shape*-Werte; für K2Tb einen Wert von $\text{Sh}(\text{SAPR-8}) = 2,622$ und für K3Tb einen Wert von $\text{Sh}(\text{SAPR-8}) = 3,041$.^[90] Der rekordhaltende Sandwichkomplex K2Tb, der bereits im Jahre 2015 von Alexander Kredel in der Arbeitsgruppe dargestellt werden konnte, profitiert hierbei von einem unsymmetrisch gestreckten Koordinationspolyeder. Dieser wird von einer unsymmetrischen Verteilung der assoziierten Gegenionen um den Komplex hervorgerufen.^[90] Zudem konnte in seiner Arbeit eine starke Abhängigkeit von der Feldstärke des zusätzlich angelegten Magnetfeldes gezeigt werden. Dadurch konnte das effektive Quenchen des Quantentunnelprozesses bewirkt werden.^[90] Diese Beobachtung wurde in der vorliegenden Arbeit nicht gezeigt: es kann zwar ein SMM-Verhalten durch ein statisches Magnetfeld hervorgerufen werden, obwohl ohne Feld kein SMM-Charakter zu erhalten war, jedoch kann keine deutliche Erhöhung der jeweils durch Fits ermittelten effektiven

Energiebarrieren erkannt werden (siehe dazu Tab. 3.6). Es ist daher möglich, dass die jeweils auftretenden Quantentunnelprozesse in den Sandwichkomplexen mit Kupfer(II)-ringmetallionen bzw. dem Salicylhydroxamsäurederivat **L1** nicht in einem ausreichenden Maße unterdrückt werden können. Des Weiteren ist es möglich, dass die anderen Relaxationsprozesse wie der Raman- oder Orbachprozess überwiegen, welche durch ein zusätzlich angelegtes statisches Magnetfeld in ihrem Auftreten nicht vermindert werden.

Zusammenfassend lässt sich anhand der erhaltenen magnetischen Daten zeigen, dass es sich bei allen sechs in dieser Arbeit dargestellten Dysprosium(III)- bzw. Terbium(III)-basierten *3d-4f*-Sandwichkomplexen um Einzelmolekülmagnete handelt. Die Komplexverbindungen **TbCuL3**, **TbNiL1**, **DyNiL1** und **DyCuL1** zeigen zudem schon ohne statisches Magnetfeld ein eindeutiges *ac*-Signal und auch die anderen beiden Komplexe **DyCuL3** und **TbCuL1** weisen mit einem statisch angelegten Feld ein SMM-Verhalten auf. Dabei können in dem vergleichsweise neuen Gebiet der Lanthanoid(III)-ionen-basierten Metallakronensandwichkomplexe zwar keine neuen Rekorde für die effektiven Energiebarrieren erzielt werden, dennoch ist es ein nennenswerter Erfolg, dass alle neu synthetisierten Metallakronensandwichkomplexe als Einzelmolekülmagnete Verwendung finden könnten.

Weiterhin kann basierend auf diesen erhaltenen Messdaten diskutiert werden, wie eine Korrelation zwischen den Komplexstrukturdaten und resultierenden *ac*-Daten beurteilt werden könnte. Zum einen soll eine nahezu ideale quadratisch-antiprismatische Polyedergeometrie (D_{4d} -Symmetrie) zur Unterdrückung des Quantentunnelns befähigt sein^[37], was zu einer erhöhten effektiven Energiebarriere führen kann. Dazu sind bislang schon Komplexverbindungen bekannt, welche im obigen Abschnitt bereits diskutiert wurden. Diese Komplexe mit einem LnCu_8 -Motiv zeigen mit einem vergleichsweise niedrigen *Shape*-Wert zwischen $\text{Sh}(\text{SAPR}) = 0,60$ und $0,76$ und damit einer nahezu perfekten D_{4d} -Symmetrie ein geringes SMM-Verhalten mit U_{eff} -Werten um 30 K.^[120] Zum anderen konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass für Koordinationsverbindungen mit einem höheren *Shape*-Wert (hier: $\text{Sh}(\text{SAPR})$ zwischen $1,49$ und $2,39$) eine größere effektive Energiebarriere erreicht werden konnte (U_{eff} -Werte zwischen 40 K und 100 K). Die höhere Abweichung von einem idealen Polyeder führt damit zu einer Verzerrung. Diese bewirkt in den resultierenden *3d-4f*-Sandwichverbindungen einen heteroleptischen Charakter, der bereits in der Literatur bei einigen $[\text{TbPc}_2]$ -Derivaten zur Steigerung des SMM-Verhaltens diskutiert wurde (siehe dazu Abb. 2.1).^[89] Eine Erhöhung der effektiven Energiebarrieren durch einen heteroleptischen Charakter konnte auch in der Arbeitsgruppe schon in vorhergehenden Arbeiten an Lanthanoid(III)-basierten Sandwichmetallakronenkomplexen gezeigt werden.^[90] Des Weiteren geben die *Shape*-Werte eine Einschätzung über die Verdrehung der Metallakronenebenen zueinander an. Diese scheint für eine

Erhöhung der effektiven Energiebarriere ebenfalls eine nennenswerte Bedeutung zu besitzen. Damit belegen die Ergebnisse aus dieser Arbeit, dass dem Einfluss von heteroleptischen Komplexen bzw. der jeweiligen Stellung der Metallkronenebenen zueinander auch in der Zukunft noch ein bedeutendes Augenmerk entgegengebracht werden sollte.

3.4.3 XMCD-Spektroskopie

Bei der XMCD-Spektroskopie (engl. *X-ray Magnetic Circular Dichroism*, dt. magnetischer Röntgenzirkulardichroismus) handelt es sich um eine Methode mit der elementspezifische Informationen zum Spin- und Bahnmoment eines Valenzbandes erhalten werden können. Typischerweise werden XMCD-Studien an magnetischen Übergangsmetallen oder auch Metallkomplexen durchgeführt.^[124] Im Vergleich zu den zuvor erläuterten SQUID-Messungen (siehe dazu Kap. 3.4.1 und 3.4.2) können hierbei genauere Einblicke in die magnetischen Eigenschaften der einzelnen magnetisch relevanten Übergangsmetallionen bzw. Lanthanoidionen erlangt werden.

3.4.3.1 Grundlagen der XMCD-Spektroskopie

Der magnetische Röntgenzirkulardichroismus besitzt eine Abhängigkeit einerseits von der Helizität des einfallenden Röntgenphotons (links- oder rechtszirkular polarisiert) und andererseits von der Magnetisierung der Probe. Relevant ist dabei das Differenzspektrum zwischen den Röntgenabsorptionsspektren der jeweils links- bzw. rechtszirkular polarisierten Strahlung (siehe Abb. 3.22).^[125]

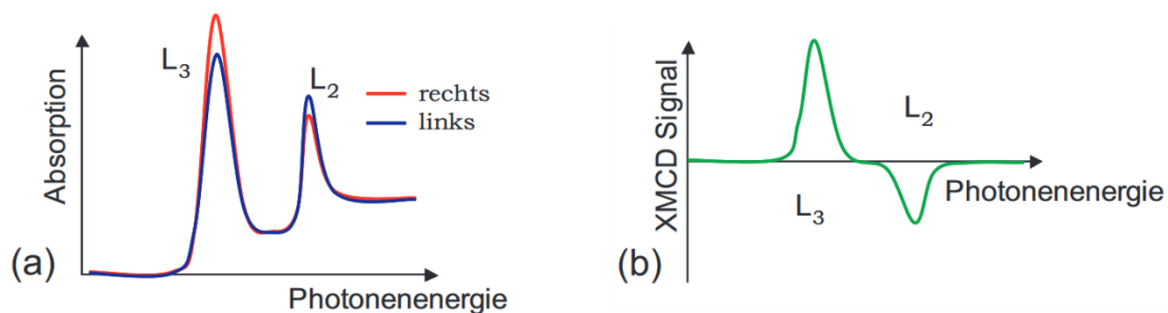


Abb. 3.22: Schematische Darstellung zweier Absorptionsspektren (a), welche mit rechts- (rote Linie) und linkszirkular (blaue Linien) polarisierter Röntgenstrahlung aufgenommen wurden. Das XMCD-Spektrum (b) ergibt sich dabei aus der Differenz der beiden Spektren, welche in (a) gezeigt sind. Dargestellt sind die L_2 - und die L_3 -Kante.^[125]

Zwei Einflüsse spielen bei den XMCD-Messungen eine wichtige Rolle: zum einen das Bahnmoment und zum anderen das Spinnmoment. Durch die einfallende, zirkular polarisierte Röntgenstrahlung wird ein Photoelektron von einem Rumpfniveau auf ein Valenzniveau angeregt. Hierbei überträgt das Röntgenphoton wegen seiner vorhandenen Helizität $h = \pm 1$ das Bahnmoment an das Atom. Die bevorzugte Geometrie der Magnetisierungsausrichtung ist daher eine parallele bzw. antiparallele Anordnung zum einfallenden Röntgenstrahl. Dabei hat die Invertierung der Probenmagnetisierung von paralleler zu antiparalleler Konfiguration den gleichen Effekt wie die der Helizität der einfallenden Röntgenstrahlung. Der vorherrschende Photoeffekt zeigt keine explizite Abhängigkeit vom Spin, weshalb der Spin des angeregten Elektrons während des Prozesses erhalten bleibt.

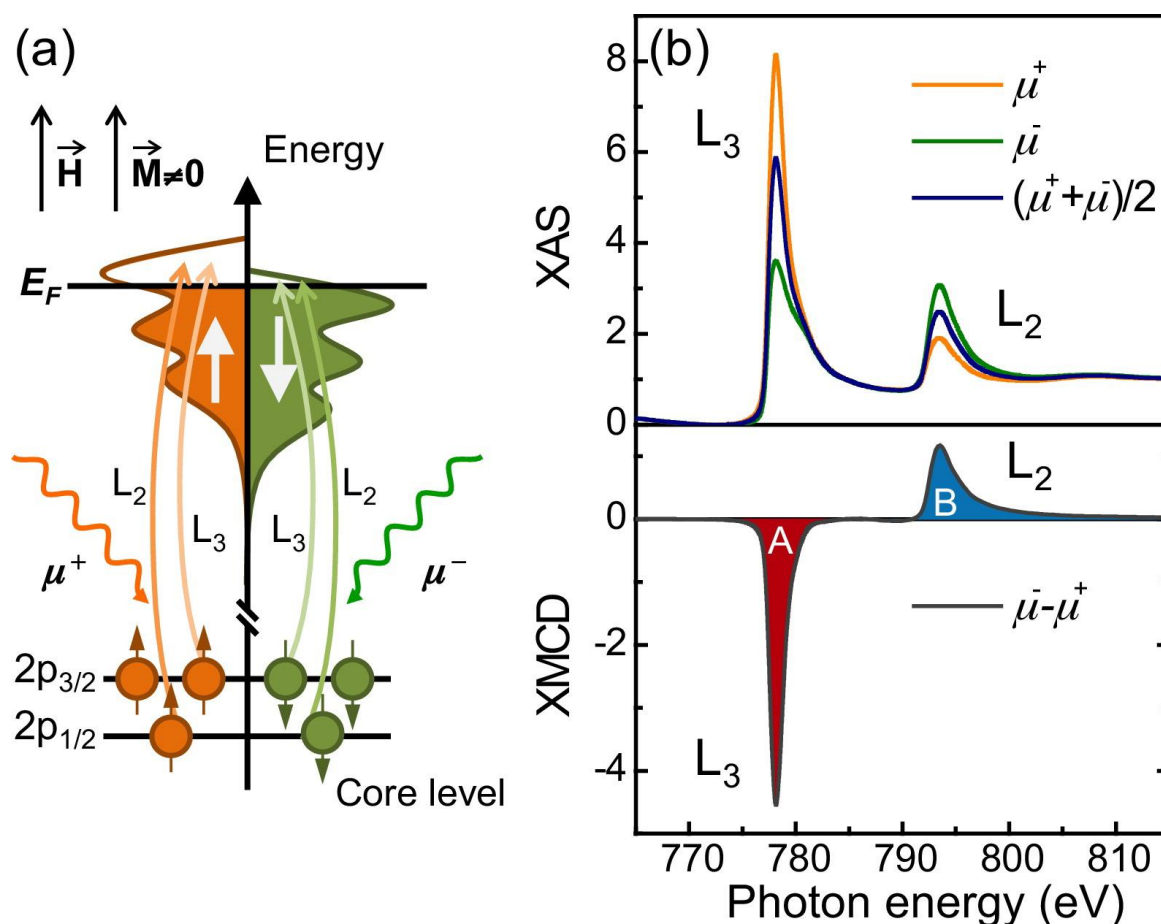


Abb. 3.23: Schema für ein Einelektronen-Resonanz-Anregungsprozess (a). Im ersten Schritt regt ein zirkularpolarisiertes Photon ein spinpolarisiertes Elektron aus dem $2p$ -Niveau an. Im zweiten Schritt besetzen die spinpolarisierten Elektronen ein unbesetztes $3d$ -Band. Auf der rechten Seite der Abbildung (b) sind die rechte (+) und linke (-) Zirkularpolarisation gezeigt; das Differenzspektrum stellt das XMCD-Spektrum dar.^[124] Bild aus G. van der Laan *et al.*^[124] mit der Genehmigung von *Coordination Chemistry Reviews* (RightsLink, Lizenznummer 4425940451634).

Wie in Abbildung 3.23 (a) schematisch dargestellt wird, kann das XMCD als zweistufiger Prozess beschrieben werden. Der $2p$ -Kernzustand eines $3d$ -Metalls ist in zwei Level aufgeteilt: die L_3 - und die L_2 -Kante, wobei Spin- und Bahnmoment parallel und antiparallel gekoppelt sind. Im ersten

Schritt führt die Anregung von Elektronen zu einer bevorzugten *spin-up*-Richtung. Im darauffolgenden zweiten Schritt muss das angeregte Elektron einen Platz im unbesetzten 3d-Valenzband finden.^[124] Ausgehend vom $2p_{3/2}$ -Level (L_3 -Kante) werden 62,5 % *spin-up*-Elektronen angeregt (Röntgenstrahlung mit positiver Helizität), wohingegen die Röntgenstrahlung mit negativer Helizität 37,5 % *spin-up*-Elektronen anregt. Für die L_2 -Kante ($2p_{1/2}$ -Level) handelt es sich um ein Anregungsverhältnis von 1:3 (25 % bzw. 75 %) *spin-up*-Elektronen.^[124] Die Abbildung 3.23 (b) stellt das XMCD-Spektrum dar, wobei es sich bei μ^+ um rechtszirkular polarisierte Strahlung handelt und bei μ^- um linkszirkular polarisierte Strahlung. Das Differenzspektrum ergibt das XMCD-Spektrum, welches im unteren Teil der Abbildung 3.23 (b) dargestellt wird.^[124]

Obwohl der Photoeffekt nicht direkt vom Spin abhängt, hat dieser aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung dennoch einen starken Einfluss auf das Absorptionsverhalten. Ausgehend von der Spin-Bahn-Aufspaltung kann man den magnetischen Röntgenzirkulardichroismus als Zwei-Stufen-Prozess ansehen:

1. Zunächst regt das einfallende zirkular polarisierte Photon ein Rumpfelektron an. Dieses Elektron besitzt nun durch die Spin-Bahn-Kopplung, also der parallelen oder antiparallelen Ausrichtung des Spinmoments in Bezug auf das Bahnmoment, eine bevorzugte Spinrichtung. Je nach Art der zirkular polarisierten Röntgenstrahlen (rechts- bzw. linkszirkular) finden dabei unterschiedliche mögliche Übergänge statt, welche sich zudem in den Übergangswahrscheinlichkeiten unterscheiden.
2. Für eine Anregung gilt $\Delta m_s = 0$, sodass die Übergangswahrscheinlichkeit von der Anzahl der verfügbaren – also unbesetzten – Endzustände abhängt, wobei deren Spin parallel zu dem des Photoelektrons orientiert ist. Besitzt ein teilweise besetztes Endniveau Unterschiede in den Zustandsdichten für die unbesetzten *spin-up*- und *spin-down*-Zustände, so ist aufgrund dieses Ungleichgewichts an unbesetzten Zuständen ein unterschiedliches Absorptionsverhalten für rechts- und linkszirkular polarisierte Röntgenstrahlung zu erwarten. Damit ist der magnetische Röntgenzirkulardichroismus ebenfalls ein Maß für das Spinmoment.

Des Weiteren wird in der XMCD-Spektroskopie die sogenannte Barkla-Notation verwendet. In dieser Notation sind die Namen der Kanten den jeweiligen Orbitalen zugeordnet. Dabei handelt es sich um Elektronenenergien, wobei eine Übersicht der Barkla-Notation in der untenstehenden Tabelle 3.7 gezeigt ist.^[75,126]

Tab. 3.7: Barkla-Notation für *Core Level* Spektren. Ganz links handelt es sich um die Orbital-Notation, woraus sich in der Barkla-Notation die spektroskopischen Namen ergeben. Zudem sind die Bindungsenergie von Nickel (Ni) und Sauerstoff (O) angegeben, wobei es sich bei der Valenz um Bindungsenergien in einem Energiebereich von einigen eV handelt.^[126]

Orbital	Label	Bindungsenergie Ni / eV	Bindungsenergie O / eV
1s	K	8333	543
2s	L ₁	1008	42
2p _{1/2}	L ₂	870	Valenz
2p _{3/2}	L ₃	853	Valenz
3s	M ₁	111	
3p _{1/2}	M ₂	68	
3p _{3/2}	M ₃	66	
3d _{3/2}	M ₄	Valenz	
3d _{5/2}	M ₅	Valenz	

Die Elektronen sind hierbei nach steigender Energie benannt. Dabei entspricht die K-Kante beispielsweise den 1s-Elektronen, L₁ den 2s-Elektronen, sowie L₂ und L₃ den 2p-Elektronen.

3.4.3.2 Magneto-optische Summenregeln

Mit der XMCD-Spektroskopie sind nicht nur qualitative Aussagen über das Vorhandensein eines magnetischen Momentes für ein bestimmtes Element möglich, sondern auch eine quantitative Analyse der Spin- und Bahnmomente mittels der sogenannten magneto-optischen Summenregeln. Im Jahre 1992 konnte bereits von Thole *et al.*^[127] gezeigt werden, dass sich aus der Analyse der Absorptions- und XMCD-Spektren der mittlere Erwartungswert des Bahndrehimpulsoperators $\langle L_z \rangle$ extrahieren lässt. Ein Jahr später veröffentlichten Carra *et al.*^[128] eine nahezu analoge Formel zur Berechnung des mittleren Erwartungswertes des Spinoperators $\langle S_z \rangle$. Diese beiden Formeln (Gleichung 3.13 und 3.14) werden seitdem als magneto-optische Summenregeln bezeichnet:

$$A\langle L_z \rangle = \frac{\int_{j_+ + j_-} d\omega(\mu^+ - \mu^-)}{\int_{j_+ + j_-} d\omega(\mu^+ - \mu^- + \mu^0)} \quad (3.13)$$

$$B\langle S_z \rangle + C\langle T_z \rangle = \frac{\int_{j_+} d\omega(\mu^+ - \mu^-) - \left[\frac{(c+1)}{c} \right] \int_{j_-} d\omega(\mu^+ - \mu^-)}{\int_{j_+ + j_-} d\omega(\mu^+ - \mu^- + \mu^0)} \quad (3.14)$$

mit

$$A = \frac{1}{2} \cdot \frac{l(l+1) + 2 - c(c+1)}{l(l+1)n_h} \quad (3.15)$$

$$B = \frac{l(l+1) - 2 - c(c+1)}{3cn_h} \quad (3.16)$$

$$C = \frac{l(l+1)[l(l+1) + 2c(c+1) + 4] - 3(c-1)^2(c+2)^2}{6lc(l+1)n_h} \quad (3.17)$$

Dabei handelt es sich bei c um das Rumpfniveau, l stellt das Valenzniveau dar, n_h ist die Anzahl der unbesetzten Zustände im Valenzband, $j_{\pm} = c \pm \frac{1}{2}$ und μ^+ , μ^- , μ^0 sind die Absorptionskoeffizienten für rechtszirkular (+), linkszirkular (-) und linear (0) polarisierte Photonen.^[127,128]

In der zweiten Summenregel (siehe Gleichung 3.14) ist außer $\langle S_z \rangle$ auch der Term $\langle T_z \rangle$ enthalten. Dabei handelt es sich um den mittleren Erwartungswert des Operators des magnetischen Dipolmoments. Die Gleichung 3.14 erlaubt demnach die Bestimmung des effektiven Spinmoments m_s^{eff} , welches aus dem Spinmoment m_s und dem Dipolmoment m_T zusammengesetzt ist. $\langle T_z \rangle$ ist hierbei ein Maß für die Anisotropie verursacht durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung und durch Kristallfeldeffekte. Bei $3d$ -Übergangsmetallen in kubischer Symmetrie kann der $\langle T_z \rangle$ -Term vernachlässigt werden.^[129] Befinden sich die $3d$ -Übergangsmetallionen in einer anderen als der kubischen Symmetrie oder sind Lanthanoid(III)-ionen in den Komplexverbindungen enthalten, so muss der $\langle T_z \rangle$ -Term bei der Auswertung berücksichtigt werden. Für die Lanthanoid(III)-ionen Terbium und Dysprosium handelt es sich hierbei um einen großen Beitrag, wohingegen der Term für Gadolinium(III)-ionen nahezu vernachlässigt werden kann.^[127,128]

Die Auswahlregeln des Dipolüberganges erlauben Übergänge aus dem Rumpfniveau c in zwei Valenzniveaus: $l = c \pm 1$. Aus diesem Grund können in den gemessenen Absorptionsspektren der $L_{2,3}$ -Kanten Anteile von $p \rightarrow d$ und auch $p \rightarrow s$ enthalten sein.

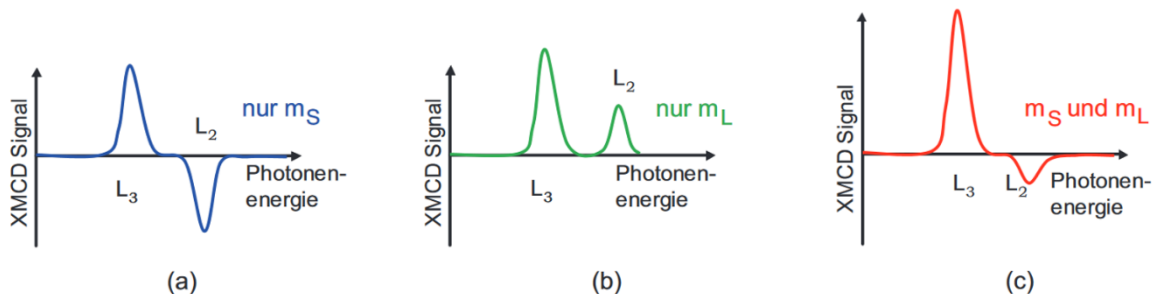


Abb. 3.24: Graphische Darstellung der magneto-optischen Summenregeln (mit $m_T = 0$). (a) XMCD-Signal in dem Fall, dass nur ein Spinmoment m_s vorliegt und $m_L = 0$. (b) XMCD-Signal für den Fall, dass nur ein Bahnmoment m_L vorhanden ist und $m_s = 0$. (c) XMCD-Signal einer realen Probe, die sowohl ein Spin- als auch ein Bahnmoment besitzt. Das XMCD-Spektrum ist dabei eine Linearkombination aus (a) und (b).^[125,130]

Die Aussagen der magneto-optischen Summenregeln sind in der Abbildung 3.24 graphisch dargestellt. Dazu ist das Beispiel der $L_{2,3}$ -Kanten gezeigt, wobei das XMCD-Spektrum dieser Probe sowohl ein endliches Spin- als auch Bahnmoment besitzt (siehe Abb. 3.24 (c)). Dabei ist das XMCD-Spektrum eine Linearkombination aus einem nur vom Spinmoment (siehe Abb. 3.24 (a); $m_L = 0$) und einem nur vom Bahnmoment (siehe Abb. 3.24 (b); $m_S = 0$) der Probe abhängigen Anteil darstellbar. Mit Hilfe der magneto-optischen Summenregeln kann daraufhin aus dem gemessenen XMCD-Spektrum das Spin- und Bahnmoment extrahiert werden. Bei einer solchen Auswertung der experimentellen Daten handelt es sich jedoch um eine Näherung, da die oben beschriebenen magneto-optischen Summenregeln einen vereinfachten Charakter aufweisen. Trotz einiger vereinfachter Annahmen, auf denen die Summenregeln basieren, liefern die XMCD-Daten wichtige Informationen und Erkenntnisse über den Magnetismus der zu untersuchenden Proben. Vor allem die Elementselektivität des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus ist entscheidend für die Untersuchung von diversen Komplexverbindungen, wie auch den in dieser Arbeit untersuchten Metallakronenkomplexe. Diese Ergebnisse werden in den beiden nachfolgenden Kapiteln 3.4.3.3 und 3.4.3.4 ausführlich diskutiert.

3.4.3.3 XMCD-Messungen der 3d-Metallakronenkomplexe

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den XAS- und XMCD-Messungen zweier 3d-Metallakronenkomplexe diskutiert. Dabei handelt es sich um die zwei [12-MC-4]-Komplexe **CuL2** und **NiL2** mit dem sterisch anspruchsvollen Liganden 5-*tert*-Butylsalicylsäure **L2** (siehe Abb. 3.9 und 3.10). Deren strukturelle Eigenschaften wurden bereits im Kapitel 3.3.2 erläutert und die magnetischen Daten ohne statisches Magnetfeld im Kapitel 3.4.1.1 ausgewertet. Die erhaltenen XMCD-Daten der Kupfer(II)-basierten Verbindung **CuL2** sind in der untenstehenden Abbildung 3.25 dargestellt.

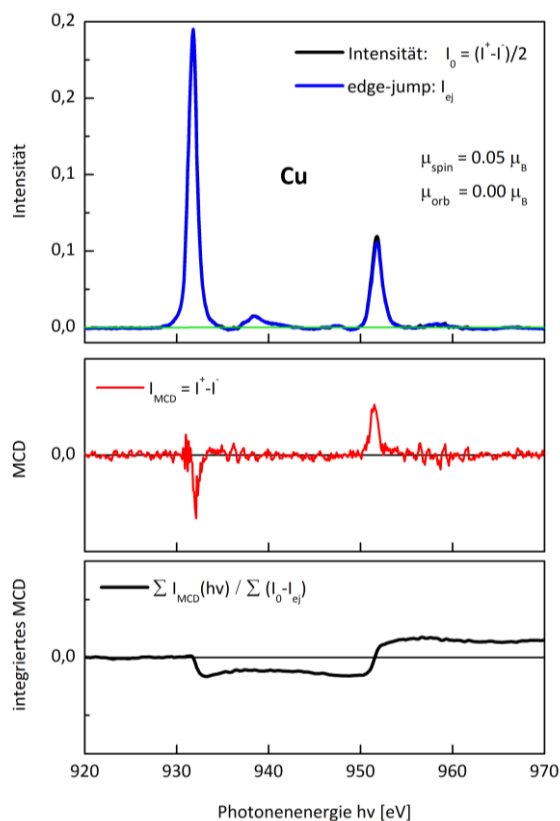


Abb. 3.25: Röntgenabsorptionsspektrum (oben, blau) und XMCD-Spektrum (mitte, rot) der Komplexverbindung **CuL2**; zusätzlich ist das integrierte MCD gezeigt (unten, schwarz). Die Messung wurde bei einem externen Magnetfeld von $H = \pm 7$ T und einer Temperatur von $T = 7$ K durchgeführt.

Dabei ist in der Abbildung 3.25 oben das Röntgenabsorptionsspektrum (XAS-Spektrum, blau) des Komplexes gezeigt. In der Mitte der Abbildung befindet sich das XMCD-Spektrum (rot) und im unteren Teil ist das integrierte XMCD-Spektrum (schwarz) dargestellt. Die Messung wurde bei einer Temperatur von 7 K und einem externen Magnetfeld von $H = \pm 7$ T durchgeführt (siehe Kap. 7.8). Dazu wurden die kristallinen Proben in Methanol gelöst und mittels einer *drop cast* Methode auf Siliciumoberflächenträger aufgebracht. Das XAS-Spektrum des **CuL2**-Komplexes wurde in dem für Kupfer(II)-ionen spezifischen Bereich von 920 bis 970 eV aufgenommen.

Dabei sind in der Abbildung 3.25 die typischen Kupfer(II)-Absorptionskanten bei 931 eV für die L_3 -Kante (Übergang von $2p_{3/2}$ in den 3d-Zustand) und bei 951 eV für die L_2 -Kante (Übergang von $2p_{1/2}$ in den 3d-Zustand) zu beobachten.^[75] Damit zeigen die XAS- und XMCD-Spektren jeweils ein einzelnes Signal für die beiden L-Kanten ($L_{3,2}$ -Kanten) des Kupfer(II)-ions. Dies ist typisch für ein Kupfer(II)-ion mit einer $3d^9$ -Elektronenkonfiguration und damit einem einfach unbesetzten d -Orbital.^[41] Unter Verwendung der magneto-optischen Summenregeln (siehe dazu Kap. 3.4.3.2) können Werte für die elementspezifischen Spin- und Bahnmomente erhalten werden. Die Werte für

beide untersuchten Übergangsmetall-basierten Metallakronenkomplexe **CuL2** und **NiL2** sind in der untenstehenden Tabelle 3.8 aufgeführt.

Tab. 3.8: Magnetische Momente aus den elementspezifischen XMCD-Messungen für das Spinmoment (μ_{spin}) und das Bahnmoment (μ_{orb}) der Komplexe **CuL2** und **NiL2** gemessen bei einem externen Magnetfeld von 7 T und einer Temperatur von 7 K. μ_{total} gibt die magnetischen Momente für ein einzelnes 3d-Übergangsmetall(II)-ion (3d-ÜM) an.

Komplex	3d-ÜM	$\mu_{\text{spin}} / \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{orb}} / \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{total}} \text{ (pro Ion)} / \mu_{\text{B}}$
CuL2	Cu(II)	0,05	0,00	0,05
NiL2	Ni(II)	0,67	0,13	0,80

Dabei ist deutlich erkennbar, dass die Kupfer(II)-ionen im Metallakronenkomplex **CuL2** nahezu keinen Beitrag zum Spin- bzw. Bahnmoment besitzen. In der Arbeitsgruppe konnte bereits im Jahre 2013 von Julia Klanke an Cu₄Dinit-Verbindungen ein XMCD-Signal nachgewiesen werden.^[75] Des Weiteren wurden in der Vergangenheit sowohl homo- als auch heterometallische Metallakronenkomplexe (CuCu₄- und CuFe₄-[12-MC-4]) mit dem Liganden Salicylhydroxamsäure von Peter Happ *et al.* mittels elementspezifischer XMCD-Spektroskopie charakterisiert.^[41]

Betrachtet man dahingegen die XMCD-Ergebnisse des Nickel(II)-basierte Komplexes **NiL2**, so ist deutlich erkennbar, dass sowohl die magnetischen Momente des Spin- als auch des Bahnmomentes einen höheren Wert aufweisen (siehe dazu auch Abb. 12.5.9). Das XAS-Spektrum des Komplexes wurde in dem für Nickel(II)-ionen spezifischen Bereich von 840 bis 890 eV aufgenommen. Dabei sind für die L-Kanten zwei Signale bei etwa 853 (L₃-Kante; 2p_{3/2} → 3d-Übergang) und 871 eV (L₂-Kante; 2p_{1/2} → 3d-Übergang) zu beobachten.^[131] Die Summe μ_{total} aus beiden Momenten (μ_{spin} und μ_{orb}) ergibt für ein einzelnes Nickel(II)-ion einen Wert von 0,80 μ_{B} . Da sich in der Kristallstruktur (siehe Abb. 3.10) insgesamt zehn Nickel(II)-ionen befinden, kann als gesamtes magnetisches Moment der Verbindung **NiL2** ein Wert von 8 μ_{B} angenommen werden. Betrachtet man den Magnetisierungswert M_{exp} aus der SQUID-Messung (M vs. H), so kann bei denselben Bedingungen (7 T und 7 K) ein vergleichbarer Wert von $M_{\text{exp}} = 6,4 \mu_{\text{B}}$ beobachtet werden (siehe Abb. 12.2.23). Damit stehen die erhaltenen magnetischen Daten aus den XMCD- und SQUID-Messungen für den Komplex **NiL2** in einem guten Einklang zueinander.

3.4.3.4 XMCD-Messungen der 3d-4f-Metallakronen-Sandwichverbindungen

Dieses Kapitel beinhaltet die Ergebnisse aus den XAS- und XMCD-Messungen der in dieser Arbeit dargestellten 3d-4f-Metallakronensandwichverbindungen. Dabei wurden alle drei Komplexe der **LnCuL3**-Serie und beide Verbindungen der **LnNiL1**-Serie mittels XMCD-Spektroskopie charakterisiert. Aus der **LnCuL1**-Serie wurden lediglich die Dysprosium(III)- und Terbium(III)-Sandwichkomplexe, nicht jedoch die analoge Gadolinium(III)-Verbindung, untersucht. Dieser Gadolinium(III)-Komplex (**GdCuL1**) weist kein einzelmolekülmagnetisches Verhalten auf und war aus diesem Grund für die XMCD-Messungen nicht von großem Interesse.

Ein exemplarisches Beispiel einer solchen XMCD-Messung an 3d-4f-Sandwichverbindungen ist in der Abbildung 3.26 gezeigt. Dort sind die Daten des Dy(III)-Cu(II)-Komplexes **DyCuL3** veranschaulicht.

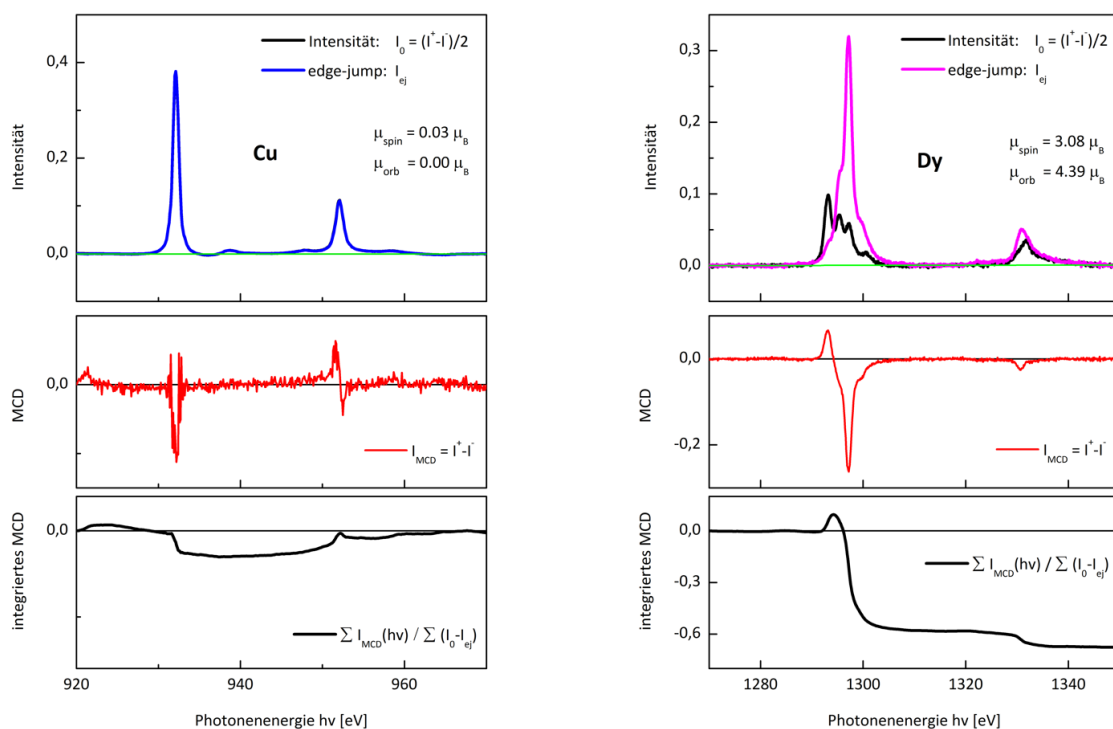


Abb. 3.26: Röntgenabsorptionsspektren (oben) und XMCD-Spektren (mitte) des Kupfer(II)-ions (links, blau) und Dysprosium(III)-ions (rechts, magenta) der Komplexverbindung **DyCuL3**; zusätzlich ist von beiden Ionen Kupfer(II) und Dysprosium(III) das integrierte MCD gezeigt (unten links und rechts, schwarz). Die Messungen wurden bei einem externen Magnetfeld von $H = \pm 7$ T und einer Temperatur von $T = 7$ K durchgeführt.

Für die 3d-4f-Sandwichverbindungen wurden die Messungen mit einem identischen Vorgehen durchgeführt wie es bereits im vorherigen Kapitel erläutert wurde. Das externe Magnetfeld war ebenfalls $H = \pm 7$ T und die Temperatur während der Messung betrug $T = 7$ K.

Das XAS-Spektrum der Kupfer(II)-Ionen in der Abbildung 3.26 zeigt zwei charakteristische Signale bei Photonenenergien von 931 und 951 eV (blaue Linie). Dabei handelt es sich um die beiden signifikanten L_3 - ($2p_{3/2} \rightarrow 3d$ -Übergang) und L_2 -Kanten ($2p_{1/2} \rightarrow 3d$ -Übergang) (siehe dazu Kap. 3.4.3.3). Aus der XMCD-Messung können sowohl für das Spin- als auch für das Bahnmoment Werte von ungefähr Null erhalten werden, was wiederum verdeutlicht, dass die Kupfer(II)-Ionen in der Sandwichstruktur kein Spin- und Bahnmoment aufweisen ($\mu_{\text{spin}} = 0,03 \mu_B$ und $\mu_{\text{orb}} = 0,00 \mu_B$).

Das Dysprosium(III)-Signal der XAS-Messung auf der rechten Seite der Abbildung 3.26 (magenta) zeigt ebenfalls zwei Signale. Die Messung an den Dysprosium $M_{4,5}$ -Kanten wurde bei einer Photonenenergie von 1270 bis 1350 eV durchgeführt. Der Kurvenverlauf der XAS-Messung ist charakteristisch für ein Dysprosium(III)-Ion mit einer $4f^9$ -Elektronenkonfiguration (${}^6H_{15/2}$).^[132] Aus dem entsprechenden XMCD-Spektrum können die nachfolgenden Werte für das Spin- und Bahnmoment des zentralen $4f$ -Ions erhalten werden: $\mu_{\text{spin}} = 3,08 \mu_B$ und $\mu_{\text{orb}} = 4,39 \mu_B$. Damit ergibt sich als gesamtes magnetisches Moment für Dysprosium(III) $\mu_{\text{total}} = 7,47 \mu_B$, was in guter Übereinstimmung zu den Magnetisierungsmessungen (M vs. H) mittels der SQUID-Magnetometrie steht ($M = 5,00 N\mu_B$). Der theoretische Wert der Magnetisierung M für ein Dysprosium(III)-Ion liegt bei $10,00 N\mu_B$ (siehe dazu Tab. 3.5), sodass die durchgeführte XMCD-Messung das hohe Potential dieser elementspezifischen Spektroskopiemethode verdeutlicht. Des Weiteren ist aus der Messung erkennbar, dass die Lanthanoidionen ein sehr hohes Bahnmoment besitzen. Dies liegt an einer sehr hohen Spin-Bahn-Kopplung bei den Seltenen Erden, welche deutlich stärker ist als die der $3d$ -Übergangsmetallionen. Der Grund hierfür ist vor allem die größere Kernladungszahl von Lanthanoidionen.^[133] Zudem ist der Einfluss des Ligandenfeldes niedriger, da die $4f$ -Orbitale geschrumpft sind und die $4f$ -Elektronen durch die äußeren $5s$ - und $5p$ -Schalen abgeschirmt werden.^[116,133]

Die anderen $3d$ - $4f$ -Sandwichverbindungen aus der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls mittels XAS- und XMCD-Spektroskopie untersucht. Damit sollten genauere Einblicke in die Doppeldeckerkomplexe erhalten werden und diese mit den Magnetisierungsdaten aus den durchgeführten SQUID-Messungen verglichen werden.^[71] Alle zugehörigen XMCD-Spektren (siehe Kap. 12.5) und SQUID-Auftragungen (siehe Kap. 12.2) befinden sich im Anhang.

In der untenstehenden Tabelle 3.9 sind die Spin- und Bahnmomente für alle Komplexverbindungen der Serien **LnCuL3**, **LnNiL1** und **LnCuL1** gezeigt. Diese sind getrennt für das Lanthanoid(III)-Ion ($4f$ -Ln) und das Übergangsmetallion ($3d$ -ÜM) tabelliert. Die Summe aus den einzelnen Momenten ist im Gesamtmoment μ_{total} zusammengefasst.

Tab. 3.9: Magnetische Momente aus den elementspezifischen XMCD-Messungen für das Spinnmoment (μ_{spin}) und das Bahnmoment (μ_{orb}) der $3d$ - $4f$ -Komplexserien **LnCuL3**, **LnNiL1** und **LnCuL1** gemessen bei einem externen Magnetfeld von 7 T und einer Temperatur von 7 K. μ_{total} gibt die magnetischen Momente für ein einzelnes $3d$ -Übergangsmetall(II)-ion ($3d$ -ÜM) bzw. $4f$ -Lanthanoid(III)-ion ($4f$ -Ln) an.

Komplex	4f-Ln	$\mu_{\text{spin}} / \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{orb}} / \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{tot}} / \mu_{\text{B}}$	3d-ÜM	$\mu_{\text{spin}} / \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{orb}} / \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{tot}} / \mu_{\text{B}}$
DyCuL3	Dy(III)	3,08	4,39	7,47	Cu(II)	0,03	0,00	0,03
TbCuL3	Tb(III)	2,29	1,74	4,03	Cu(II)	0,12	0,02	0,14
GdCuL3	Gd(III)	6,09	0,42	6,51	Cu(II)	0,01	0,01	0,02
TbNiL1	Tb(III)	1,94	1,93	3,87	Ni(II)	0,30	0,07	0,37
DyNiL1	Dy(III)	1,61	3,11	4,72	Ni(II)	0,04	0,02	0,06
DyCuL1	Dy(III)	2,42	2,70	5,12	Cu(II)	0,03	0,00	0,03
TbCuL1	Tb(III)	1,97	1,83	3,80	Cu(II)	0,04	0,02	0,06

Die Daten der XMCD-Messung von **DyCuL3** (siehe Tab. 3.9, oben) wurden bereits im obigen Abschnitt diskutiert (siehe Abb. 3.26).

Innerhalb dieser **LnCuL3**-Serie wurde exemplarisch das Gadolinium(III)-Analogon gemessen (**GdCuL3**). Dabei wird deutlich, dass das Bahnmoment mit $\mu_{\text{orb}} = 0,42 \mu_{\text{B}}$ sehr gering ist. Dies liegt in der isotropen Elektronendichteverteilung des Gadolinium(III)-ions begründet. Das Spinnmoment μ_{spin} weist einen Wert von $6,09 \mu_{\text{B}}$ auf, was in einer guten Korrelation zur $4f^7$ -Elektronenkonfiguration mit sieben ungepaarten Elektronen steht (siehe Abb. 12.5.3). Aus der SQUID-Magnetisierungsmessung (M vs. H, siehe Abb. 12.2.15) konnte für $M = 7,90 \text{ N}\mu_{\text{B}}$ erhalten werden. Dieser Wert steht in einer guten Übereinstimmung mit den XMCD-Daten. Ein Spin- bzw. Bahnbeitrag der acht Kupfer(II)-ionen ist nicht vorhanden, was mit Hilfe der XMCD-Messung an **GdCuL3** belegt werden kann.

Für die isostrukturelle Terbium(III)-Verbindung **TbCuL3** wurden im Vergleich zum Dysprosium(III)-ion sowohl für das Spin- als auch für das Bahnmoment kleinere Werte gemessen (siehe Tab. 3.9). Im Vergleich zu den anderen beiden Komplexen **DyCuL3** und **GdCuL3** zeigen auch die elementspezifischen Ergebnisse für das komplexierte Kupfer(II)-ionen geringe Abweichungen. Dies kann mit möglicherweise während der Messung aufgetretenen Fehlern erklärt werden, da die Daten aus den SQUID-Messungen an derselben kristallinen Probe andere Werte zeigen, die wiederum mit den theoretisch berechneten Werten in sehr guter Übereinstimmung stehen (siehe dazu Tab 3.4). Der theoretische Wert für die Magnetisierung eines Terbium(III)-ions liegt bei $M = 9,00 \text{ N}\mu_{\text{B}}$, was ebenfalls in den durchgeführten SQUID-Messungen beobachtet werden kann (M vs. H, siehe dazu Abb. 12.2.14).

Bei den weiteren Kupfer(II)-Sandwichmetallakronen mit dem methoxyfunktionalisierten Liganden 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**) aus der **LnCuL1**-Serie tragen die Kupfer(II)-ringmetallionen ebenfalls nicht zum Spin- bzw. Bahnmoment bei. Das Gesamtmoment ist mit $\mu_{\text{total}} = 0,03 \mu_{\text{B}}$ und $0,06 \mu_{\text{B}}$ wie zu erwarten sehr gering. Zudem ist der Kurvenverlauf der XAS-Spektren typisch für Kupfer(II)-ionen, was bereits im Kapitel 3.4.3.3 beschrieben wurde (XMCD-Daten für **DyCuL1** siehe Abb. 12.5.6; **TbCuL1** siehe Abb. 12.5.7). Vergleicht man die Daten aus den XMCD- und den SQUID-Messungen, so kann für beide Verbindungen eine gute Übereinstimmung untereinander festgestellt werden. Der Dysprosium(III)-Sandwichkomplex weist sowohl beim Spin- als auch beim Bahnmoment im Vergleich zur isostrukturellen Terbium(III)-Verbindung jeweils einen höheren Wert auf (siehe dazu Tab. 3.9). Für das magnetische Gesamtmoment von **DyCuL1** kann mittels XMCD-Messungen ein μ_{total} -Wert von $5,12 \mu_{\text{B}}$ ermittelt werden. Die SQUID-Messungen dieses Komplexes ergeben für dieselben Messbedingungen einen Wert von $M = 5,03 \mu_{\text{B}}$ (M vs. H , siehe Abb. 12.2.18). Damit korrelieren die Ergebnisse aus den XMCD- und SQUID-Messungen sehr gut miteinander.

Der isostrukturelle Komplex **TbCuL1** zeigt in den XMCD-Messungen ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{total}} = 3,80 \mu_{\text{B}}$. Aus den Magnetisierungsmessungen mittels SQUID-Magnetometrie kann eine Magnetisierung von $4,45 \mu_{\text{B}}$ erhalten werden (M vs. H , siehe Abb. 12.2.19). Diese liegt etwas über dem Wert aus den XMCD-Messungen, was jedoch die Ursache hat, dass der zwar sehr geringe, aber dennoch vorhandene Beitrag der acht Kupfer(II)-ringmetallionen nicht berücksichtigt ist. Unter Berücksichtigung des totalen Gesamtmoments von $0,06 \mu_{\text{B}}$ pro Kupfer(II)-ion ergibt sich damit in Summe für den gesamten Komplex eine Magnetisierung von $4,28 \mu_{\text{B}}$. Mit diesem Wert kann auch hier eine sehr gute Übereinstimmung der XMCD- und SQUID-Daten beobachtet werden.

Des Weiteren wurden zwei Nickel(II)-basierte Sandwichmetallakronenkomplexe der **LnNiL1**-Serie mittels der XMCD-Spektroskopie charakterisiert. Die Molekülstruktur dieser Serie ist in Abbildung 3.6 dargestellt und zeigt einen Sandwichkomplex mit sieben quadratisch-planar koordinierten Nickel(II)-ionen und einem Nickel(II)-ringmetallion in einer quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung (**TbNiL1** und **DyNiL1**). Vergleicht man die XMCD-Daten der beiden Komplexverbindungen, so ist ein deutlicher Unterschied erkennbar: Für das Nickel(II)-ion in **TbNiL1** wird ein Spinmoment von $0,30 \mu_{\text{B}}$ gemessen (siehe Abb. 12.5.4), wohingegen dieses in **DyNiL1** ein nahezu vernachlässigbares Signal zeigt (siehe Abb. 12.5.5). Dieser Unterschied kann mittels der erhaltenen Röntgenstrukturdaten nicht erklärt werden, da es sich um isostrukturelle Komplexe handelt (siehe Tab. 12.4.4 und Tab. 12.4.5). Ein Vergleich der XMCD- und SQUID-Daten liefert ebenfalls keine sehr gute Übereinstimmung der Daten: Für **TbNiL1** kann ein summiertes magnetisches Moment von $6,83 \mu_{\text{B}}$ berechnet werden, wobei die Magnetisierungsmessung mittels SQUID-Magnetometrie einen Wert von $M = 5,51 \mu_{\text{B}}$ zeigt (siehe Abb. 12.2.16). Der Komplex **DyNiL1** weist in den XMCD-Messungen ein μ_{total} von $5,20 \mu_{\text{B}}$ auf, wohingegen die Berechnungen aus den

SQUID-Messungen eine Magnetisierung von $6,81 \mu_B$ ergeben (siehe Abb. 12.2.17). Damit besitzen beide Verbindungen eine deutliche Abweichung innerhalb der beiden verwendeten Messmethoden. Dies kann an Fehlern der XMCD-Messung liegen. Möglicherweise war die Probe nicht ausreichend auf dem Probenhalter fixiert oder die eingestellte Temperatur konnte nicht hinreichend stabilisiert werden. Dennoch gibt es eine grundsätzliche Übereinstimmung der Magnetisierungswerte, auch wenn diese nicht identisch sind (wie bei den zuvor beschriebenen Komplexen der **LnCuL1**-Serie). Zudem kann auch das Nickel(II)-ion als Ringmetallion innerhalb der [12-MC-4]-Metallakroneneinheiten einen Einfluss auf die Messergebnisse besitzen. Bei allen anderen untersuchten Verbindungen handelte es sich um Kupfer(II)-basierte Sandwichkomplexe, wobei das Kupfer(II)-ion keinen Beitrag zum Spin- bzw. Bahnmoment gezeigt hat.

Des Weiteren zeigen alle drei Dysprosium(III)-komplexe (**DyCuL3**, **DyNiL1** und **DyCuL1**) im Vergleich zu den isostrukturellen Terbium(III)-Verbindungen (**TbCuL3**, **TbNiL1** und **TbCuL1**) ein höheres magnetisches Gesamtmoment μ_{total} . Dies beruht zum einen auf dem Fakt, dass beide Lanthanoid(III)-ionen eine unterschiedliche Elektronendichteverteilung der 4f-Schale besitzen.^[30] Zudem handelt es sich bei Dysprosium(III) um ein *Kramers*-Ion, sodass ein zweifach entarteter m_J -Grundzustand gewährleistet ist.^[30] Dabei besitzt es eine signifikante Anisotropie und einen ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustand mit einem großen Moment. Im Vergleich dazu besitzt das *Non-Kramers*-Ion Terbium(III) zwar ähnliche Eigenschaften, die elektronische Anisotropie ist dabei aber größer (siehe dazu Kap. 1.2.1).^[30]

Zusammenfassend lässt sich mit den in dieser Arbeit durchgeführten XMCD-Messungen beurteilen, dass es sich hierbei um eine geeignete Methode zur elementspezifischen Charakterisierung von diversen Komplexverbindungen handelt.^[124] Vor allem für die heterometallischen 3d-4f-Sandwichverbindungen können zahlreiche Informationen über die magnetischen Eigenschaften der Komplexe erhalten werden. Zum einen sind Größenordnungen für die Spin- und Bahnmomente der jeweils koordinierten Ionen messbar und zum anderen kann auch die Richtung der beiden Momente zueinander evaluiert werden. Des Weiteren kann die magnetische Charakterisierung mit den erhaltenen SQUID-Daten in Verbindung gebracht werden, was wiederum eine gute Möglichkeit für einen Vergleich der beiden magnetischen Messmethoden darstellt. Für die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Metallakronen-basierten 3d-4f-Sandwichverbindungen kann anhand der durchgeführten SQUID- und XMCD-Messungen veranschaulicht werden, dass der Einsatz von Kupfer(II)-ionen als Ringmetallionen eine geeignete Methode zur Erlangung eines SMM-Verhaltens in den resultierenden Komplexen darstellt. Ein Trend für eine Verbesserung des Einzelmolekülmagnetverhaltens kann für die beiden Liganden **L1** mit 4-Methoxy-Funktionalisierung und **L3** ohne Funktionalisierung jedoch nicht eindeutig aus den erhaltenen Messdaten beobachtet werden.

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Metallakronen als Komplexliganden für Lanthanoid(III)-ionen-basierte Komplexverbindungen genutzt. Metallakronen besitzen zahlreiche Variationsmöglichkeiten und zeichnen sich durch ihren flexiblen und modularen Aufbau aus (siehe dazu Kap. 1.3). Damit kann Einfluss auf das Kristallfeld der im Zentrum befindlichen 4f-Ionen genommen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Synthese von Metallakronenkomplexen diverse Derivate der Salicylhydroxamsäure als Liganden (**L1** bis **L5**, siehe Abb. 3.1) verwendet. Des Weiteren wurden Nickel(II)- bzw. Kupfer(II)-Ionen als Ringmetallionen gewählt, welche unterschiedliche magnetische Eigenschaften aufweisen.^[134] Durch den Einsatz von drei verschiedenen Lanthanoid(III)-Ionen konnte eine zusätzliche Modifikation der erhaltenen Komplexe erreicht werden. In dieser Arbeit wurden Terbium(III)-, Dysprosium(III)- und Gadolinium(III)-Präkursoren verwendet (siehe dazu Kap. 3.1).

Die Syntheserouten von den bereits literaturbekannten Liganden 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**)^[135] und 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (**L2**)^[136] konnten optimiert werden (siehe dazu Kap. 3.2.1 bzw. 3.2.2). Des Weiteren konnten zwei neue, noch nicht literaturbekannte, Liganden erfolgreich dargestellt und charakterisiert werden. Dabei handelt es sich zum einen um den Liganden 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (**L4**, siehe dazu Kap. 3.2.3). Zu diesem Liganden wurden bereits Vorarbeiten veröffentlicht.^[102,103] Es konnten bislang aber noch keine Kristallstrukturen mit jenem Liganden erhalten werden. Die Kristallstrukturanalyse der Komplexverbindung **NiL4** (siehe dazu Kap. 3.3.4, Abb. 3.12) stellt damit den ersten röntgenkristallographischen Nachweis des Liganden **L4** dar. Zum anderen wurde der Ligand 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (**L5**, siehe dazu Kap. 3.2.4) synthetisiert. Aus der Literatur zu Metallakronenkomplexen ist bereits die Verbindung 5-Chlorosalicylhydroxamsäure bekannt,^[52] welche zur Darstellung einer Serie aus heterometallischen Lanthanoid(III)-Mangan(III)-Komplexen eingesetzt wurde (siehe dazu Kap. 1.3.1). In dieser Arbeit konnte mit dem Liganden **L5** eine Kupfer(II)-basierte [12-MC-4]-Verbindung hergestellt werden (**CuL5**, siehe dazu Kap. 3.3.4). Diese erstmalig erhaltene Komplexverbindung zeigt die Eignung des Liganden für die Darstellung von Metallakronenkomplexen. Eine vielversprechende Fähigkeit zur Ausbildung von Metallakronen mit **L5** konnte auf diese Weise belegt werden.

Überdies konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit zahlreiche bislang unbekannte Metallakronen-basierte Komplexverbindungen erhalten werden. Mit dem Liganden **L2** wurden zwei 3d-[12-MC-4]-Verbindungen erhalten (**CuL2** und **NiL2**, siehe dazu Kap. 3.3.2). Dabei handelt es sich in beiden Fällen um ein [12-MC-4]-Metallakronenmotiv mit jeweils einem zusätzlich koordinierten

3d-Übergangsmetallion in der Mitte der Metallakronenebene. Der Komplex **CuL2** beinhaltet Kupfer(II)-Ionen, wohingegen **NiL2** einen Nickel(II)-Ionen-basierten Komplex darstellt. Beide Verbindungen wurden mittels *dc*-Messungen am SQUID-Magnetometer und XMCD-Messungen magnetisch charakterisiert (siehe dazu Kap. 3.4.1.2 und Kap. 3.4.3.3).

Darüber hinaus war es möglich, drei isostrukturelle Komplexserien von 3d-4f-Sandwichverbindungen mit einem Metallakronenmotiv zu erhalten: zum einen die **LnCuL3**-Serie (siehe dazu Kap. 3.3.3), welche mit dem unfunktionalisierten Liganden Salicylhydroxamsäure (**L3**) und Kupfer(II)-Ionen als Ringmetallion erhalten werden konnte. Ähnliche Sandwichverbindungen sind bereits aus vorangegangenen Arbeiten in der Arbeitsgruppe bekannt.^[90] Dabei handelte es sich bei den Ringmetallionen der Metallakronen jedoch um Nickel(II)-basierte Komponenten. Die in dieser Arbeit synthetisierte **LnCuL3**-Serie besteht aus drei isostrukturellen Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel $(\text{Hpip})_5\{\text{Ln(III)}[12\text{-MCu(II)N(Shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (mit Ln(III) = Dy, Tb und Gd). Dabei zeigt sowohl der Dysprosium(III)- als auch der Terbium(III)-Komplex SMM-Eigenschaften (**DyCuL3** und **TbCuL3**, siehe dazu Kap. 3.4.2). Die Terbium(III)-analoge Verbindung besitzt selbst ohne zusätzlich angelegtes statisches Feld ($H_{dc} = 0$ Oe) ein messbares Einzelmolekülmagnetverhalten (siehe Tab. 3.6). Für den Komplex **DyCuL3** wird ein statisches Feld von 1000 Oe benötigt, um ein SMM-Verhalten detektieren zu können. Zum anderen konnten mit dem Liganden **L1** (siehe oben) einige 3d-4f-Metallakronensandwichkomplexe dargestellt werden (siehe dazu Kap. 3.3.1). Dabei handelt es sich um die Nickel(II)-basierte Serie **LnNiL1** und die Serie **LnCuL1**, welche als Ringmetallionen in der Metallakrone Kupfer(II)-Ionen enthält. Die SQUID-Messungen an **TbNiL1** und **DyNiL1** zeigen für beide Verbindungen ein vorhandenes SMM-Verhalten ohne zusätzlich angelegtes statisches Feld. Unter Verwendung der XMCD-Spektroskopie kann ein deutlicher Unterschied bei den Nickel(II)-Beiträgen der beiden Komplexe beobachtet werden: Während der Beitrag für das Nickel(II)-ion in **DyNiL1** annähernd Null ist, kann für **TbNiL1** ein magnetisches Moment von $0.37 \mu_B$ gemessen werden (siehe dazu Kap. 3.4.3.4, Tab. 3.9). Dies belegt vor allem die Wichtigkeit dieser Messmethode und stellt deren Möglichkeit, einen elementspezifischen Einblick in die Spinbeiträge erhalten zu können, dar. Die **LnCuL1**-Serie wurde ebenfalls mittels SQUID-Magnetometrie und XMCD-Messungen magnetisch charakterisiert. Dabei kann beobachtet werden, dass auch hier sowohl das Terbium (**TbCuL1**)- als auch das Dysprosiumderivat (**DyCuL1**) ein Einzelmolekülmagnetverhalten aufweisen. Die Dysprosiumverbindung **DyCuL1** zeigt sowohl ohne statisches Feld ($H_{dc} = 0$ Oe) als auch mit einem statischen Feld von 1800 Oe ein *ac*-Signal und besitzt damit einen ausgeprägten SMM-Charakter. Bei dem Komplex **TbCuL1** handelt es sich unter den in dieser Arbeit dargestellten 3d-4f-Sandwichmetallakronenkomplexen um die Koordinationsverbindung mit dem größten SMM-Verhalten; **TbCuL1** weist unter einem statischen Feld in Höhe von 1400 Oe eine effektive Energiebarriere von 100 K auf (siehe Tab. 3.6). Die XMCD-Messergebnisse (siehe Tab. 3.9)

zeigen für alle Kupfer(II)-ionen innerhalb der Metallakronen erwartungsgemäß nahezu keine Spinbeiträge.

In der vorliegenden Arbeit war es möglich, eine Vielzahl von neuartigen Metallakronen-basierten *3d-4f*-Sandwichkomplexen darzustellen und bei allen sechs Terbium(III)- bzw. Dysprosium(III)-analogen Verbindungen ein Einzelmolekülmagnetverhalten nachzuweisen (**DyCuL3**, **TbCuL3**, **TbNiL1**, **DyNiL1**, **DyCuL1** und **TbCuL1**). Es konnten nicht für alle verwendeten Ligandensysteme doppeldeckerartige Komplexe mit Lanthanoid(III)-ionen erhalten werden. Dennoch sind die erfolgreich synthetisierten *3d-4f*-Sandwichkomplexe mit einem Metallakronenmotiv schon wegen ihrer SMM-Eigenschaften ein großer Fortschritt in der Erforschung des molekularen Magnetismus. Mit weiteren Informationen über SMMs sind in der Zukunft diverse physikalische Anwendungen denkbar (siehe dazu Kap. 1.4).

5. Ausblick

Im Hinblick auf zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten von Einzelmolekülmagneten liegt der Fokus dieses vielversprechenden Forschungsgebietes in der Optimierung der magnetischen Eigenschaften und damit hauptsächlich einer Erhöhung der effektiven Energiebarriere. Des Weiteren muss an einer Möglichkeit zur Oberflächenfunktionalisierung von Metallakronen als SMMs gearbeitet werden, um eine erfolgreiche Nutzbarkeit in physikalischen Prozessen gewährleisten zu können.

Eine Erhöhung der effektiven Energiebarriere von neuartigen Einzelmolekülmagneten könnte mit weiteren Ligandenfunktionalisierungen erreicht werden. So könnte die Salicylhydroxamsäure beispielsweise mit Catecholgruppen funktionalisiert werden. Diese besitzen die Fähigkeit zur Ausbildung von Chelatkomplexen und könnten damit die Stabilität der entstehenden Metallakronen erhöhen. Diese funktionellen Gruppen werden bislang meist bei der Funktionalisierung von Nanopartikeln eingesetzt.^[137] Aus diesem Grund wäre auch eine Kombination aus Metallakronenkomplexen und deren Einsatz in der Nanochemie ein denkbarer Ansatz für nützliche Zukunftsanwendungen.

Ein weiterer Ansatz zur Verbesserung des Einzelmolekülmagnetverhaltens könnte eine erfolgreiche Synthese von Tripledeckerkomplexen mit Metallakronen als Komplexligand sein.^[138] Nennenswerte Vorteile der Tripledeckerverbindungen sind hierbei zwei mögliche Lanthanoid(III)-Ionen, welche in einem Komplex vorhanden sind. Des Weiteren könnten heteroleptische Koordinationsverbindungen realisierbar sein, da die Tripledeckersynthese einen modularen Aufbau der Strukturen besitzt (siehe dazu Abb. 5.1). In der Literatur sind bereits Tripledecker mit einer sandwichartigen Struktur bekannt, wobei wie bereits erwähnt zwei unterschiedliche Lanthanoid(III)-Ionen in der Komplexverbindung koordiniert sind.^[139–141] Diese tripledeckerartigen Komplexe basieren auf dem Ligandensystem Phthalocyanin bzw. Derivaten dieser Pc-Liganden. Ishikawa *et al.* konnten bereits im Jahre 2005 Tripledeckerkomplexe mit einer Kombination aus Liganden erhalten. Dazu wurden unfunktionalisierte Pc-Liganden und symmetrisch funktionalisierte $\text{Pc}(\text{OR})_8$ -Liganden ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$) mit langen Alkylketten verwendet.^[139] Dabei war es zudem möglich einen SMM-Charakter der Tripledeckerkomplexe zu beobachten.^[139] In den nächsten Jahren folgten zwei weitere Beispiele auf dem Gebiet der Lanthanoid(III)-Ionen-basierten Tripledeckerverbindungen: zum einen ein Terbium(III)-Phthalocyaninato-Tripeldeckerkomplex von Katoh *et al.*, welcher ebenfalls SIM-Eigenschaften besitzt^[140] und zum anderen eine Tripledeckerserie mit einem heteronuklearen (Phthalocyaninato)bis(kronenetherphthalocyaninato)lanthanoid(III)komplex.^[141] Diese Komplexe mit der Summenformel $[(15\text{-Krone-5})_4\text{Pc}]\text{-M}^*[(15\text{-Krone-5})_4\text{Pc}]\text{M}(\text{Pc})$ ^[141] bestehen aus zwei Lanthanoid(III)-Ionen M und M*. Des Weiteren koordinieren sowohl unfunktionalisierte Pc-

Liganden als auch 15-Krone-5-Derivate des Phthalocyanins. Der Syntheseweg und das Reaktionsprodukt dieser Komplexserie ist in der untenstehenden Abbildung 5.1 schematisch gezeigt.

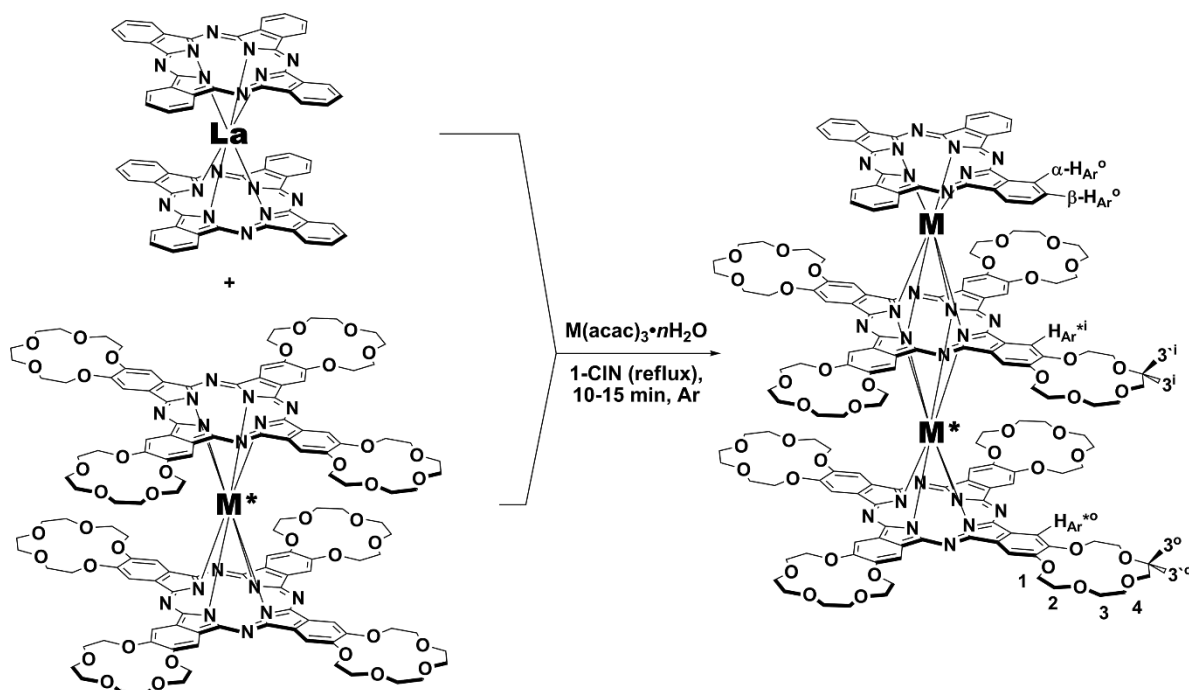


Abb. 5.1: Syntheseweg zur Darstellung von heteronuklearen Trisphthalocyanatkomplexen $[Ln^*, Y]$ und $[Y^*, Ln]$ mit $Ln = Nd, Eu, Dy, Ho, Er$ und Tm .^[141] Bild aus M. A. Polovkova *et al.*^[141] mit der Genehmigung von *Inorganic Chemistry* (RightsLink).

Basierend auf diesen bereits literaturbekannten Ergebnissen könnten *3d-4f*-Sandwichmetallakronen ebenfalls potentielle Kandidaten zur Ausbildung derartiger Tripledeckerkomplexe sein. Einen weiteren Vorteil stellen zahlreiche mögliche Derivatisierungen der Metallakronenliganden dar, womit der daraus folgende Einfluss auf das magnetische Verhalten der Übergangsmetall- bzw. Lanthanoidionen studiert werden kann.

Darüber hinaus wären Verlinkungen einzelner Metallakronenkomplexen von großer Bedeutung. Bislang sind einige wenige Beispiele von Verknüpfungen in der Literatur bekannt.^[142–144] Dabei können vor allem Ligandensysteme mit zwei funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Dicarboxylate, als verbrückende Linker genutzt werden.^[145,146] Je nach Länge der Dicarbonsäuren können verschiedene Abstände von etwa 3,9 Å (z. B. Fumarat) bis 8,0 Å (z. B. 2,6-Naphthalendicarboxylat, kurz: naphDC) zwischen den jeweiligen Metallakronen generiert werden.^[13,145]

Ein weiterer Ansatz zur Metallakronenverknüpfung ist die Bildung von zweidimensionalen Netzwerken. Solche 2D-Netzwerke könnten geeignete Kandidaten für die Verwendung von *Qubits* in Quantencomputern sein (siehe dazu Kap. 1.4.1). Dazu ist eine magnetische Kommunikation

zwischen den Metallakronenverbindungen notwendig. Diese Idee der Verknüpfung wurde bereits im Jahre 2001 von Pecoraro *et al.* diskutiert, ist aber bislang rein hypothetisch.^[147] Denkbar wären jedoch verschiedene Vernetzungsvarianten für die Metallakronenkomplexe: zum einen eine lineare Metallkoordination und zum anderen eine quadratisch-planare Koordination von Metallionen.^[13,147,148]

Eine weitere Möglichkeit zur Verknüpfung stellt der Einsatz der Click-Chemie dar. Dazu konnten in der Arbeitsgruppe bereits im Jahre 2015 einige Ergebnisse erhalten werden.^[149] Dabei wurde das Prinzip einer Kupfer(I)-katalysierten Cycloaddition zwischen Aziden und Alkinen (engl. *copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition*; kurz: CuAAC) genutzt.^[150,151] In der untenstehenden Abbildung 5.2 sind schematisch zwei Salicylhydroxamsäurederivate gezeigt, die für eine Metallakronenbasierte Click-Chemie geeignet sein könnten.

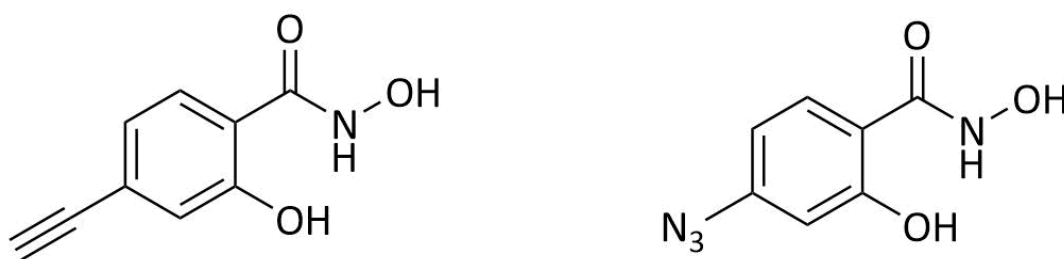


Abb. 5.2: Ligandenvorschläge für die Verknüpfung von Metallakronenkomplexen mittels Click-Chemie zur Bildung von zwei bzw. dreidimensionalen Netzwerkstrukturen; links: Literaturbekannter Metallakronenligand 4-Ethynylsalicylhydroxamsäure (H₃eshi)^[149]; rechts: Molekülstruktur von 4-Azidosalicylhydroxamsäure als Vorschlag für einen geeigneten Metallakronenliganden zur Ausbildung von 2D-Netzwerken.

Mit dem Liganden 4-Ethynylsalicylhydroxamsäure (siehe Abb. 5.2, links) konnte von Plenk *et al.* bereits eine Kristallstruktur mit einem vorhandenen Metallakronenmotiv erhalten werden.^[149] Diese dargestellte [12-MC_{Cu(II)}-4]-Verbindung wurde daraufhin mit anderen Komplexen verknüpft, wobei es sich hierbei nicht um Metallakronenkomplexe handelte.^[149] Eine Synthese des bislang noch nicht literaturbekannten Liganden 4-Azidosalicylhydroxamsäure (siehe Abb. 5.2, rechts) wäre für den Einsatz in der Click-Chemie ebenfalls von großer Bedeutung. Der erste Syntheseschritt ausgehend von 4-Aminosalicylsäuremethylester zum 4-Azidosalicylsäuremethylester ist bereits von Yoon *et al.* mit großen Ausbeuten aus der Literatur bekannt.^[152] Die Umsetzung zum gewünschten Produkt sollte mit den literaturbekannten, etablierten Syntheserouten zur Darstellung von diversen Salicylhydroxamsäurederivaten möglich sein.^[107,108] Daher könnte der Einsatz dieses Ligandensystems in der Metallakronendarstellung die Fähigkeit zur Verlinkung einzelner Komplexe besitzen, wodurch eine Zugänglichkeit zu zweidimensionalen Metallakroneneinheiten realisierbar sein könnte.

Zusätzlich zu einer erfolgreichen Verlinkung von Metallakroneneinheiten sollte in der Zukunft ein weiterer Fokus auf die Oberflächenanwendungen von SMMs gelegt werden. Wie bereits in der Einleitung beschrieben wurde (siehe dazu Kap. 1.4.2), kann eine gezielte Adressierbarkeit von Einzelmolekülmagneten ausschließlich durch eine möglichst geordnete Orientierung und Organisation auf Oberflächen verwirklicht werden. In der untenstehenden Abbildung 5.3 ist eine illustrative Darstellung von $[\text{TbPc}_2]$ -Sandwichmolekülen auf einer HOPG-Oberfläche gezeigt.^[58]

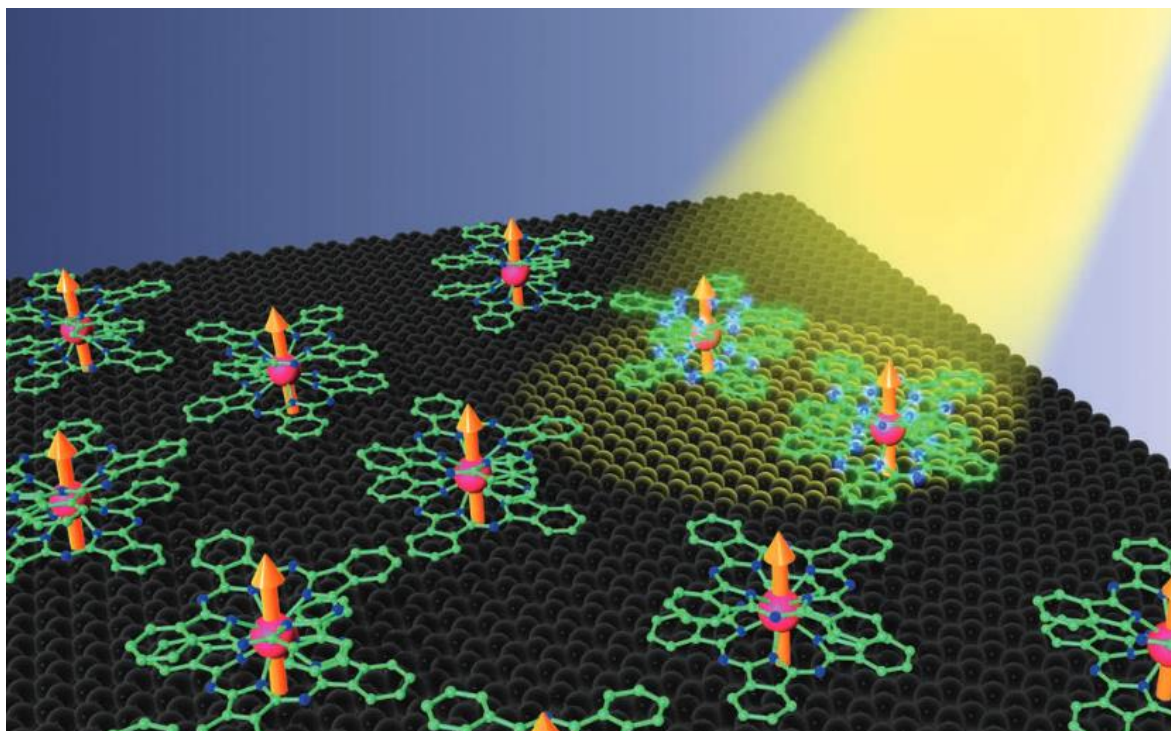


Abb. 5.3: Illustrative Darstellung von $[\text{TbPc}_2]$ -Sandwichmolekülen auf einer HOPG-Oberfläche. Farbschema: magenta – Tb(III), blau – N, grün – C, schwarz – HOPG; orangefarbener Pfeil – Spinmoment mit räumlicher Ausrichtung. Bild aus D. Klar *et al.*^[58] mit der Genehmigung von *Dalton Transactions* (RightsLink).

Dabei besteht zum einen die Möglichkeit zur Oberflächenanbringung von unfunktionalisierten Komplexverbindungen^[11] wie es in der Abbildung 5.3 erreicht wurde (siehe dazu Kap. 1.4.2, Abb. 1.15). Zum anderen könnten chemische Adsorptionen (kurz: Chemisorption) über verschiedene Linkersysteme für eine erfolgreiche Anbringung eingesetzt werden.^[11,78] Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen den zahlreichen prominenten Terbium(III)-Phthalocyanin-Komplexen und den in dieser Arbeit dargestellten Metallakronen-basierten $3d-4f$ -Sandwichkomplexen könnten die bereits erfolgreich umgesetzten Methoden zur Oberflächenanbringung ebenfalls für diese neuartigen Verbindungen herangezogen werden.

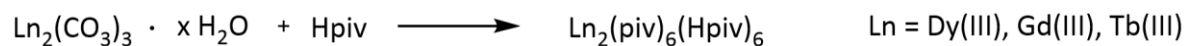
5. Ausblick

Diese interessante Vielzahl an Einflussmöglichkeiten und zukunftssträchtigen Anwendungen gestalten das Gebiet der 3d-4f-basierten Metallakronenkomplexe zu einem sehr faszinierenden Teilbereich der Koordinations- und Magnetochemie. Die fortwährende Erforschung von Hintergründen und ein zunehmend besseres Verständnis des Einzelmolekülmagnetismus werden sicherlich auch in der Zukunft zahlreiche neue Möglichkeiten hervorbringen.

6. Präparativer Teil

6.1 Präkursor-Synthesen

6.1.1 Lanthanoidpivalate $[\text{Ln}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6]$ (Ln-Piv)



Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mmol]	m in [mg]	V in [mL]	eq
$\text{Dy}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	505,30	0,50	253	-	1
$\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	514,54	0,50	257	-	1
$\text{Tb}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	490,91	0,50	245	-	1
Pivalinsäure	102,13	44,5	-	5,0	100
<i>n</i> -Hexan	86,18	-	-	5,0	-

Durchführung^[91,153] und Beobachtung:

0,5 mmol des jeweiligen Lanthanoid(III)-carbonats werden unter Rühren für einen Zeitraum von ein bis zwei Stunden mit jeweils 5 mL Pivalinsäure auf 150 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung trübt sich dabei ein. Bei Dy(III) bildet sich ein farbloser Niederschlag, wohingegen bei Gd(III) und Tb(III) eine leicht gelblich gefärbte Lösung entsteht. Danach wird die Reaktionsmischung auf 60 °C abgekühlt und es werden langsam 5 mL *n*-Hexan hinzugegeben. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die resultierende Lösung filtriert und das gelbliche Filtrat zur Kristallisation in einem Erlenmeyerkolben im Kühlschrank bei einer Temperatur von 4 °C aufbewahrt. Nach etwa zwei Tagen können farblose, hexagonale Kristalle isoliert werden. Diese werden mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet.

Analytik:

$\text{Dy}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$:

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 2962 m v (-CH₃), 2930 w v (-CH₃), 2872 w v (-CH₃), 1683 s, 1595 s, 1573 s, 1556 s, 1483 s, 1458 w, 1375 m, 1358 s, 1314 m, 1225 s, 1031 w, 902 w, 872 w, 787 w, 562 m, 535 m. (s. Abb. 12.3.1)

$\text{Gd}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$:

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 2963 m v (-CH₃), 2930 w v (-CH₃), 2872 w v (-CH₃), 1682 s, 1596 s, 1557 m, 1482 s,

1459 w, 1411 s, 1375 m, 1359 s, 1312 m, 1226 s, 1029 w, 902 w, 871 w, 788 w, 562 m, 535 m. (s. Abb. 12.3.2)

Tb₂(piv)₆(Hpiv)₆:

IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2962 m v (-CH₃), 2930 w v (-CH₃), 2872 w v (-CH₃), 1683 s, 1595 s, 1573 m, 1553 m, 1483 s, 1458 w, 1411 s, 1375 m, 1359 s, 1312 m, 1226 s, 1031 w, 902 w, 872 w, 787 w, 562 m, 535 m. (s. Abb. 12.3.3)

6.1.2 Nickelpivalat (Ni-Piv)



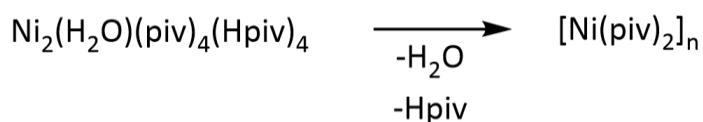
Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mol]	m in [g]	V in [mL]	eq
basisches Nickelcarbonat	587,59	0,0068	4,00	-	1
Hpiv	102,13	0,24	25	-	36
MeCN	41,05	0,95	-	50	140
Et ₂ O	74,12	0,19	-	20	28

Durchführung^[92] und Beobachtung:

4,00 g (6,8 mmol, 1 eq.) basisches Nickel(II)carbonat-Tetrahydrat wird unter Rühren in 25 g Pivalinsäure für einen Zeitraum von drei Stunden auf eine Temperatur von 160 °C erhitzt. Die resultierende hellgrüne Lösung wird daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 20 mL Diethylether versetzt. Nach kurzem Rühren der Lösung werden langsam 50 mL Acetonitril hinzugegeben, wobei ein feinkristalliner, grüner Niederschlag entsteht. Dieser wird über einen Büchnertrichter filtriert, daraufhin mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Das grüne Filtrat kann für einen Zeitraum von etwa 12 Stunden an der Luft stehengelassen werden, sodass daraus weiterer Feststoff erhalten werden kann.

Man erhält grünes Ni₂(H₂O)(piv)₄(Hpiv)₄.



Ansatz:

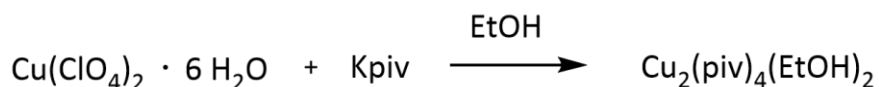
Substanz	M in [g/mol]	n in [mmol]	m in [g]	V in [mL]	eq
Ni ₂ (H ₂ O)(piv) ₄ (Hpiv) ₄	946,39	10,6	10	-	-

Durchführung und Beobachtung:

10 g (10,6 mmol) ungemörsertes Ni₂(H₂O)(piv)₄(Hpiv)₄ wird in einem dreifach sekurierten *Büchi glas oven* unter Stickstoffatmosphäre auf eine Temperatur von 200 °C erhitzt. Während des Erhitzens wechselt die Farbe des Feststoffes von dunkelgrün nach hellgrün. Nach etwa einer Stunde tritt der vollständige Farbwechsel ein. Anschließend wird der Feststoff auf Raumtemperatur abgekühlt und gemörsert, um ein feines Pulver als Produkt zu erhalten.

Analytik:

IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2962 m v (-CH₃), 2905 w v (-CH₃), 2871 w v (-CH₃), 1671 m, 1602 s, 1563 s, 1481 s, 1406 s δ (-OH), 1358 s δ (-CH₃), 1321 m, 1221 s δ (-CH₃), 1031 m, 898 w, 874 m, 785 m, 613 m, 541 m, 419 w. (s. Abb. 12.3.4)

6.1.3 Kupferpivalat (Cu-Piv)Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mol]	m in [g]	V in [mL]	eq
Cu(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	370,54	0,32	11,86	-	1
Kpiv	140,22	0,64	8,97	-	2
EtOH	46,07	-	-	200	-

Durchführung^[93] und Beobachtung:

11,86 g (0,32 mol, 1 eq.) Kupfer(II)-perchlorat-Hexahydrat und 8,97 g (0,64 mol, 2 eq.) Kaliumpivalat werden in 200 mL Ethanol unter Rühren gelöst. Nach 15 Minuten wird das entstandene Kaliumperchlorat mittels Filtration entfernt und das blaugrüne Filtrat an der Luft bei

6. Präparativer Teil

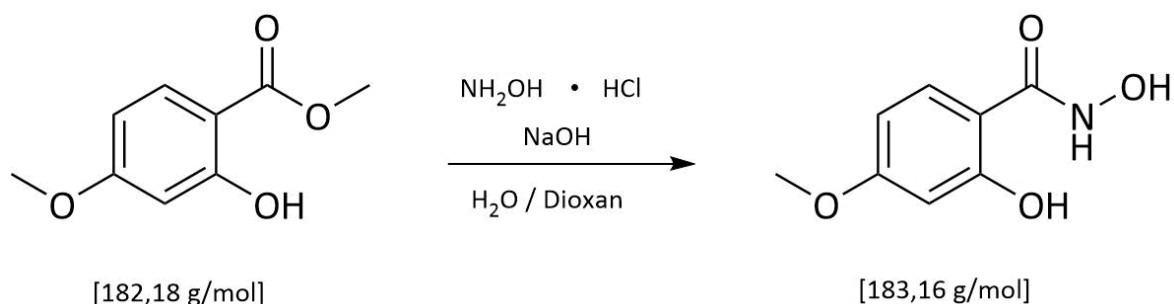
Raumtemperatur in einem Erlenmeyerkolben aufbewahrt. Nach etwa drei Wochen können dunkelgrüne rhombische Kristalle isoliert werden.

Analytik:

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 2959 m v (-CH₃), 2905 w v (-CH₃), 2928 w v (-CH₃), 2871 w v (-CH₃), 1580 s, 1529 m, 1483 m, 1410 s δ (-OH), 1352 s δ (-CH₃), 1221 s δ (-CH₃), 891 w, 794 m, 634 s, 451 s. (s. Abb. 12.3.5)

6.2 Ligandensynthesen

6.2.1 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (L1)



Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mol]	m in [g]	V in [mL]	eq
4-Methoxysalicylsäure-methylester	182,18	0,028	5,14	-	1,0
NaOH	39,99	0,099	3,97	-	3,5
$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	69,49	0,043	3,00	-	1,5
H_2O	18,01	-	-	51	-
1,4-Dioxan	88,11	-	-	15	-

Durchführung^[94,95] und Beobachtung:

3,97 g (0,099 mol, 3,5 eq.) Natriumhydroxid und 3,00 g (0,043 mol, 1,5 eq.) Hydroxylamin-Hydrochlorid werden separat in 51 mL Wasser gelöst. Nach dem vollständigen Lösungsvorgang werden die beiden farblosen Lösungen unter einer Stickstoffatmosphäre vereinigt. 5,14 g (0,028 mol, 1 eq.) 4-Methoxysalicylsäuremethylester wird in 15 mL 1,4-Dioxan unter Rühren gelöst und zur Reaktionsmischung aus NaOH und $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ getropft. Die resultierende Lösung wird drei Tage mit einem Septum verschlossen und unter einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Volumen auf die Hälfte verringert und es wird mit verdünnter Salzsäure auf einen pH-Wert von etwa 5 angesäuert. Dabei wird die hellbraune Lösung etwa 30 Minuten gerührt und mit Eis gekühlt. Nach beendeter Reaktion kann ein beiger Feststoff erhalten werden, der filtriert und an der Luft getrocknet wird.

Ausbeute:

m = 4,9 g (26,75 mmol, 96 % d. Th.); beiger Feststoff

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ / ppm): 12.74 (s, 1H, H-3), 11.33 (s, 1H, H-1), 9.24 (s, 1H, H-2), 7.61 (d, 1H, H-4, $J_{\text{H4-H6}} = 8.0$ Hz), 6.44 (dd, 1H, H-6, $J_{\text{H6-H4}} = 3.9$ Hz, $J_{\text{H6-H7}} = 2.4$ Hz), 6.45 (d, 1H, H-7, $J_{\text{H7-H6}} = 2.6$ Hz), 3.76 (s, 3H, H-5). (s. Abb. 12.1.1)

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 3274 m v (OH), 1641 s v (C=O), 1601 s, 1536 m v (C=C), 1496 m δ (C-H), 1465 m δ (C-H), 1439 m δ (C-H), 1358 s δ (OH), 1341 m, 1262 s, 1238 m, 1201 s, 1160 m, 1151 m, 1108 s, 1011 w, 959 s, 886 s δ (C-H), 835 s δ (C-H), 807 s δ (C-H), 756 w δ (C-H), 624 s, 596 m, 571 s, 518 m, 503 m, 467 m, 447 w. (s. Abb. 12.3.6)

6. Präparativer Teil

Es werden 34,27 g Rohprodukt erhalten, welches säulenchromatographisch aufgereinigt wird (SiO₂, Cyclohexan, R_f = 0,07). Dabei kann ein gelbes Öl isoliert werden.

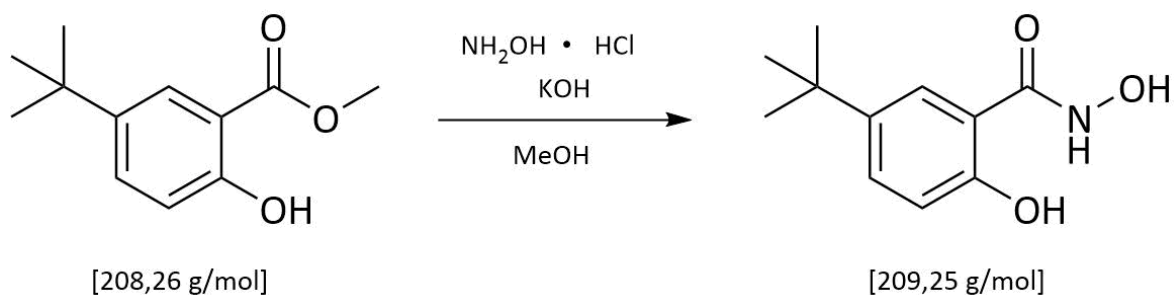
Ausbeute:

m = 16,92 g (0,081 mol, 52 % d. Th.); gelbes Öl

Analytik:

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ / ppm): 10.36 (s, 1H, H-2), 7.72 (d, 1H, H-5, J_{H5-H4} = 2.6 Hz), 7.59 (dd, 1H, H-4, J_{H4-H3} = 8.7 Hz, J_{H4-H5} = 2.6 Hz), 6.93 (d, 1H, H-3, J_{H3-H4} = 8.7 Hz), 3.89 (s, 3H, H-1), 1.25 (s, 9H, H-6, H-7, H-8). (s. Abb. 12.1.2)

6.2.2.2 Zweite Stufe: 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure



Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mol]	m in [g]	V in [mL]	eq
5- <i>tert</i> -Butylsalicylsäure-methylester	208,26	0,024	5,00	-	1,0
NH ₂ OH · HCl	69,49	0,036	2,50	-	1,5
KOH	56,11	0,084	4,72	-	3,5
MeOH	32,04	-	-	60	-

Durchführung^[26,96,100,107,136] und Beobachtung:

4,72 g (0,084 mol, 3,5 eq.) Kaliumhydroxid werden in 30 mL Methanol unter Rühren gelöst und zu einer Lösung aus 2,50 g (0,036 mol, 1,5 eq.) Hydroxylamin-Hydrochlorid in 30 mL Methanol getropft. Nach 30 Minuten wird das entstandene Kaliumchlorid filtriert und zur resultierenden farblosen Lösung werden 5,00 g (0,024 mol, 1,0 eq.) 5-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester getropft. Die Reaktionslösung färbt sich daraufhin gelblich und wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Am

nächsten Tag wird das Lösungsmittel Methanol unter vermindertem Druck destillativ entfernt; dabei bleibt ein gelbes, viskoses Öl zurück. Das Öl wird in sehr wenig Wasser emulgiert und mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 5-6 angesäuert. Die trübe wässrige Phase wird abgetrennt und ebenfalls dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten Ethylacetatphasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel aller erhaltenen Phasen wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der organische Rückstand wird in Methanol aufgenommen und auf einen pH-Wert von 4-5 angesäuert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck destillativ auf ein Fünftel des Volumens reduziert. In der eingeeengten methanolischen Phase fällt durch Kühlung auf eine Temperatur von -25 °C nach etwa einer Woche ein brauner Feststoff aus.

Ausbeute:

m = 4,49 g (0,021 mol, 88 % d. Th.) aus methanolischer Phase; brauner Feststoff

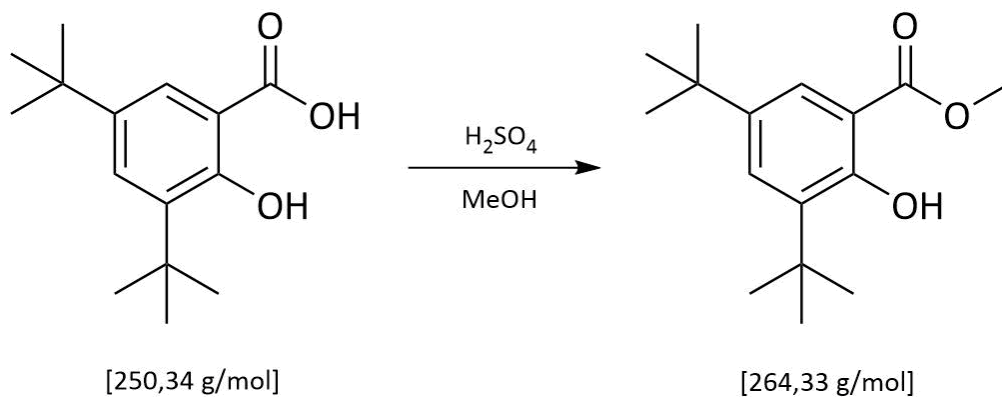
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , δ / ppm): 12.09 (s, 1H, H-1), 11.50 (s, 1H, H-2), 9.30 (s, 1H, H-3), 7.66 (d, 1H, H-4, $J_{\text{H4-H5}} = 2.6$ Hz), 7.39 (dd, 1H, H-5, $J_{\text{H5-H4}} = 8.7$ Hz, $J_{\text{H5-H6}} = 2.6$ Hz), 6.82 (d, 1H, H-6, $J_{\text{H6-H5}} = 2.6$ Hz), 1.24 (s, 9H, H-7, H-8, H-9). (s. Abb. 12.1.3)

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 3300 w v (N-H), 3101 m v (OH), 2956 s v (C-H), 2868 m v (C-H), 1609 m, 1582 m v (C=C), 1566 m, 1525 s δ (N-H), 1498 s, 1463 m δ (C-H), 1414 s δ (C-H), 1377 m δ (C-H), 1360 s δ (C-H), 1298 m, 1265 s, 1240 s, 1201 w, 1168 m, 1124 s, 1101 s, 1048 s, 1022 w, 937 w, 908 w, 845 m δ (C-H), 820 s δ (C-H), 782 m δ (C-H), 708 w δ (C-H), 659 m, 583 m, 544 s, 510 m, 419 m. (s. Abb. 12.3.7)

6.2.3 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (L4)

6.2.3.1 Erste Stufe: 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester



Ansatz:

Substanz	<i>M</i> in [g/mol]	<i>n</i> in [mol]	<i>m</i> in [g]	<i>V</i> in [mL]	eq
3,5-Di- <i>tert</i> -Butylsalicylsäure	250,34	0,02	5,0	-	-
MeOH	32,04	-	-	70	-
konz. H ₂ SO ₄	98,08	-	-	8,0	-
DCM	84,93	-	-	150	-

Durchführung^[102,103] und Beobachtung:

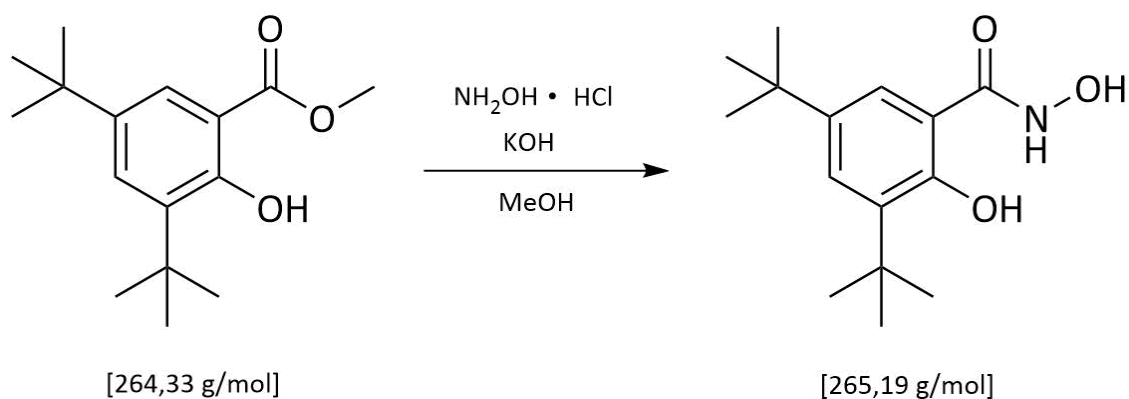
5,0 g (0,02 mol) 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylsäure werden in 70 mL Methanol unter Rühren gelöst. Daraufhin werden 8 mL konzentrierte Schwefelsäure langsam hinzugegeben, wobei sich die Reaktionslösung erwärmt. Anschließend wird die klare Lösung über einen Zeitraum von zehn Tagen bei einer Temperatur von 75 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erhitzen wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Es bleibt ein farbloser, feinkristalliner Feststoff zurück.

Ausbeute:

m = 4,97 g (0,019 mol, 94 % d. Th.); farbloser Feststoff

Analytik:

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ / ppm): 11.41 (s, 1H, H-2), 7.66 (s, 1H, H-10), 7.51 (s, 1H, H-6), 3.92 (s, 3H, H-1), 1.38 (s, 9H, H-3, H-4, H-5), 1.26 (s, 9H, H-7, H-8, H-9). (s. Abb. 12.1.4)

6.2.3.2 Zweite Stufe: 3,5-Di-*tert*-ButylsalicylhydroxamsäureAnsatz:

Substanz	<i>M</i> in [g/mol]	<i>n</i> in [mmol]	<i>m</i> in [g]	<i>V</i> in [mL]	eq
3,5-Di- <i>tert</i> -Butylsalicylsäuremethylester	264,33	3,8	1,00	-	1,0
NH ₂ OH · HCl	69,49	5,7	0,40	-	1,5
KOH	56,11	13,3	0,75	-	3,5
MeOH	32,04	-	-	15	-
H ₂ O	18,01	-	-	3,0	-
HCl	36,46	-	-	4,0	-

Durchführung und Beobachtung:

0,40 g (5,7 mmol, 1,5 eq.) Hydroxylamin-Hydrochlorid und 0,75 g (13,3 mmol, 3,5 eq.) Kaliumhydroxid werden getrennt in je 6 mL Methanol unter Rühren gelöst. Beide klaren Lösungen werden unter einer Stickstoffatmosphäre vereinigt und nach 15 Minuten wird das entstandene Kaliumchlorid aus der Reaktionsmischung mittels Filtration entfernt. 1,00 g (3,8 mmol, 1 eq.) 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester wird in 3 mL Methanol gelöst und zur Reaktionslösung aus KOH und NH₂OH · HCl hinzugegeben. Die resultierende Reaktionslösung wird zur Verbesserung der Löslichkeit auf etwa 50 °C erwärmt und anschließend über einen Zeitraum von 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der farblose Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Die wässrige Lösung wird mit 1M Salzsäure auf einen pH-Wert von 4 bis 5 angesäuert, wobei ein beiger Feststoff ausfällt. Dieser wird über eine Fritte mit der Pore 4 filtriert, mit Wasser gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet.

Ausbeute:

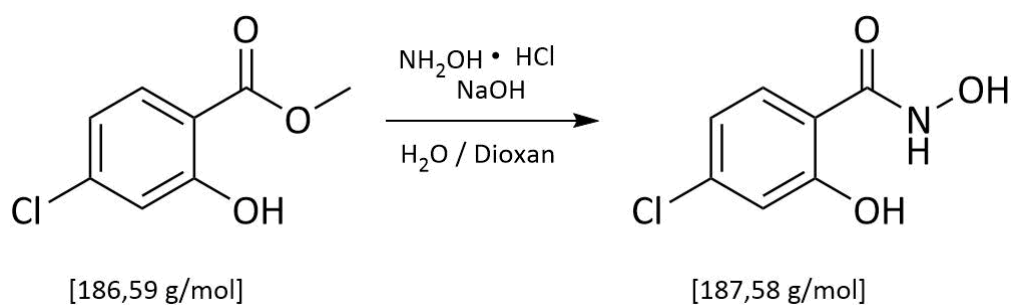
m = 0,9 g (3,4 mmol, 90 % d. Th.); beiger Feststoff

Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d^6 , δ / ppm): 13.24 (s, 0.5H, H-1), 11.73 (s, 0.5H, H-3), 9.37 (s, 0.5H, H-2), 7.59 (d, 1H, H-11, $J_{\text{H11-H7}} = 12.1$ Hz), 7.40 (d, 1H, H-7, $J_{\text{H7-H11}} = 12.1$ Hz), 1.37 (s, 9H, H-4, H-5, H-6), 1.26 (s, 9H, H-8, H-9, H-10). (s. Abb. 12.1.5)

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 2955 m v (C-H), 2908 m v (C-H), 2869 m v (C-H), 1651 s v (C=O), 1592 s δ (N-H), 1432 s δ (C-H), 1390 m, 1361 s δ (OH), 1276 m, 1237 s, 1217 m, 1198 s, 1151 m, 1038 m, 891 w δ (C-H), 818 m δ (C-H), 790 m δ (C-H), 749 w δ (C-H), 713 m, 698 w, 638 m, 512 w, 500 w, 490 w, 457 w. (s. Abb. 12.3.8)

6.2.4.2 Zweite Stufe: 4-Chlorosalicylhydroxamsäure

Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mol]	m in [g]	V in [mL]	eq
4-Chlorosalicylsäure-methylester	186,59	0,014	2,6	-	1,0
NaOH	39,99	0,049	2,0	-	3,5
NH ₂ OH · HCl	69,49	0,021	1,5	-	1,5
H ₂ O	18,01	-	-	26	-
1,4-Dioxan	88,11	-	-	8,0	-

Durchführung^[94,95] und Beobachtung:

2,0 g (0,049 mol, 3,5 eq.) Natriumhydroxid und 1,5 g (0,021 mol, 1,5 eq.) Hydroxylamin-Hydrochlorid werden separat in 26 mL Wasser gelöst. Nach dem vollständigen Lösungsvorgang werden die beiden farblosen Lösungen unter einer Stickstoffatmosphäre vereinigt. 2,6 g (0,014 mol, 1 eq.) 4-Chlorosalicylsäuremethylester wird in 8 mL 1,4-Dioxan unter Rühren gelöst und zur Reaktionsmischung aus NaOH und NH₂OH · HCl getropft. Die resultierende Lösung wird 44 Stunden mit Septum unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Volumen auf die Hälfte verringert und es wird mit 10%iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 5 angesäuert. Dabei wird die hellbraune Lösung gerührt und mit Eis gekühlt. Nach beendeter Reaktion kann ein rosafarbener Feststoff erhalten werden, der über eine Fritte Pore 4 filtriert wird und anschließend sechs Stunden im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute:

m = 2,44 g (0,013 mol, 93 % d. Th.); rosafarbener Feststoff

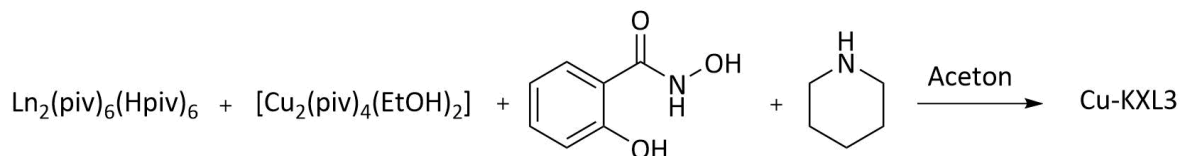
Analytik:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6 , δ / ppm): 12.50 (s, 1H, H-1), 11.43 (s, 1H, H-3), 9.40 (s, 1H, H-2), 7.68 (d, 1H, H-4, $J_{\text{H4-H5}} = 8.6$ Hz), 6.95 (dd, 2H, H-5, H-6, $J_{\text{H5-H6}} = 8.7$ Hz, $J_{\text{H5-H4}} = 2.6$ Hz). (s. Abb. 12.1.7)

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 3286 w v (NH), 3100 w v (OH), 2871 w v (C-H), 1599 s δ (NH), 1518 m v (C=C), 1486 s δ (OH), 1417 m, 1359 m, 1300 w, 1289 w, 1241 s, 1156 m, 1120 w, 1086 s, 1039 s, 920 s δ (C-H), 835 m δ (C-H), 817 m δ (C-H), 755 w δ (C-H), 618 w, 561 w, 430 w. (s. Abb. 12.3.9)

6.3 Synthesen der Komplexe

6.3.1 (Hpip)₅{Ln(III)[12-MC_{Cu(II)N(Shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (LnCuL3)



Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mmol]	m in [mg]	V in [mL]	eq
Dy ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1546,63	0,0625	97	-	1,0
Tb ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1536,62	0,0625	98	-	1,0
Gd ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1534,62	0,0625	98	-	1,0
[Cu ₂ (piv) ₄ (EtOH) ₂]	622,18	0,5	311	-	8,0
Salicylhydroxamsäure (L3)	153,14	1,0	153	-	16
Piperidin	85,15	3,0	255	-	48
Aceton	58,08	-	-	15	-
DMF	73,10	-	-	10	-

Durchführung^[26] und Beobachtung:

0,0625 mmol (1 eq.) des jeweiligen kristallinen Lanthanoid(III)-pivalates werden mit 153 mg (1 mmol, 16 eq.) Salicylhydroxamsäure unter Rühren in 15 mL Aceton suspendiert. Nach etwa einer Stunde bildete sich eine milchig-trübe Lösung mit einem farblosen Niederschlag, der jedoch nicht filtriert wurde. Daraufhin wurden 311 mg (0,5 mmol, 8 eq.) Kupfer(II)-pivalat als dunkelgrüner kristalliner Feststoff zur Reaktionsmischung gegeben und die resultierende Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurden 255 mg (3 mmol, 48 eq.) Piperidin zutropft, wobei mehr Niederschlag in der dunkelgrünen Lösung beobachtet werden konnte. Es wurde für weitere drei Stunden gerührt, anschließend zehn Minuten zentrifugiert und daraufhin filtriert. Das tiefgrüne Filtrat wurde zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem Schnappdeckelglas mit vier Löchern im Deckel an der Luft bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Nach täglichem Filtrieren der Reaktionslösung konnten nach etwa sieben Tagen dunkelgrüne, parallelogrammförmige Kristalle für die Dysprosium(III)- und Terbium(III)-ansätze erhalten werden, welche röntgenkristallographisch charakterisiert wurden. Die verbleibenden Kristalle wurden filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Für den entsprechenden Gadolinium(III)-ansatz wurde der erhaltene dunkelgrüne Feststoff in 10 mL Dimethylformamid unter Rühren gelöst, daraufhin filtriert, sodass nach etwa drei Wochen ebenfalls dunkelgrüne, parallelogrammförmige Kristalle erhalten werden konnten. Diese wurden daraufhin ebenso röntgenkristallographisch charakterisiert.

Ausbeute:

m (**DyCuL3**) = 46 mg (0,011 mmol, 19 % d. Th.); dunkelgrüne, parallelogrammförmige Plättchen

m (**TbCuL3**) = 58 mg (0,017 mmol, 23 % d. Th.); dunkelgrüne, parallelogrammförmige Plättchen

m (**GdCuL3**) = 32 mg (0,006 mmol, 11 % d. Th.); dunkelgrüne, parallelogrammförmige Plättchen

Analytik:

(Hpip)₅{Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)}-4]₂(C₃H₆O)} (**DyCuL3**):

IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2942 w v (C-H), 1598 m, 1568 s v (C=O), 1523 s v (C=C), 1467 m, 1455 w, 1431 m δ (C-H), 1383 m δ (OH), 1316 m, 1300 m, 1249 m, 1150 w, 1140 w, 1093 m, 1027 s, 924 s δ (C-H), 854 m δ (C-H), 740 s δ (C-H), 683 m, 670 s, 640 w, 615 w, 578 m, 464 m, 439 w, 424 m. (s. Abb. 12.3.10)

Elementaranalyse:	Exp.:	C: 42.36 %	H: 4.18 %	N: 7.32 %
	Theo.:	C: 42.44 %	H: 4.22 %	N: 7.33 %

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.1)

XMCD-Messung (s. Abb. 12.5.1)

(Hpip)₅{Tb(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)}-4]₂(C₃H₆O)} (**TbCuL3**):

IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2941 w v (C-H), 2358 w, 1598 m, 1568 s v (C=O), 1524 s v (C=C), 1467 m, 1455 w, 1432 m δ (C-H), 1383 m δ (OH), 1316 m, 1250 s, 1150 w, 1093 m, 1027 m, 942 s δ (C-H), 854 m δ (C-H), 742 s δ (C-H), 683 m, 671 m, 658 m, 641 m, 617 w, 579 m, 557 w, 542 w, 479 m, 466 m, 439 w, 424 w. (s. Abb. 12.3.11)

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.2)

XMCD-Messung (s. Abb. 12.5.2)

(Hpip)₅{Gd(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)}-4]₂(C₃H₆O)} (**GdCuL3**):

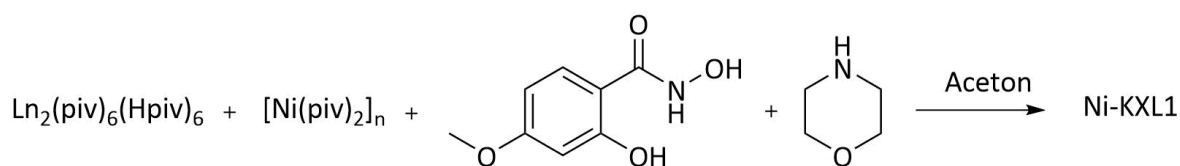
IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2941 w v (C-H), 2383 w, 2348 w, 1598 m, 1568 s v (C=O), 1522 s v (C=C), 1467 m, 1455 w, 1431 m δ (C-H), 1383 m δ (OH), 1316 m, 1300 m, 1250 m, 1150 w, 1093 m, 1026 m, 942 s δ (C-

H), 854 m δ (C-H), 740 s δ (C-H), 684 m, 671 s, 639 m, 615 w, 578 m, 557 w, 542 w, 503 w, 463 m, 440 m, 424 m. (s. Abb. 12.3.12)

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.3)

XMCD-Messung (s. Abb. 12.5.3)

6.3.2 (Hmorph)₅{Ln(III)[12-MC_{Ni(II)N(4-OMe-Shi)-4}]₂(morph)(C₃H₆O)₃} (LnNiL1)



Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mmol]	m in [mg]	V in [mL]	eq
Tb ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1536,62	0,0625	97	-	1,0
Dy ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1546,63	0,0625	98	-	1,0
[Ni(piv) ₂] _n	260,06	1,0	261	-	16
4-Methoxysalicylhydroxamsäure (L1)	183,16	1,0	183	-	16
Morpholin	87,12	3,0	261	-	48
Aceton	58,08	-	-	15	-

Durchführung^[96] und Beobachtung:

0,0625 mmol (1 eq.) des jeweiligen kristallinen Lanthanoid(III)-pivalates werden mit 183 mg (1 mmol, 16 eq.) 4-Methoxysalicylhydroxamsäure unter Rühren in 15 mL Aceton suspendiert. Nach etwa einer Stunde bildete sich eine milchig-trübe Lösung mit einem farblosen Niederschlag, der jedoch nicht filtriert wurde. Daraufhin wurden 261 mg (1 mmol, 16 eq.) Nickel(II)-pivalat als grüner Feststoff zur Reaktionsmischung gegeben und die resultierende Lösung wurde über einen Zeitraum von 13 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurden 261 mg (3 mmol, 48 eq.) Morpholin zugetropft, wobei sich die klare Lösung braun färbte. Es wurde für weitere drei Stunden gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem Schnappdeckelglas mit drei Löchern im Deckel an der Luft bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Nach täglichem Filtrieren der Reaktionslösung konnten nach etwa zehn Tagen braune, parallelogrammförmige Kristalle erhalten werden, welche röntgenkristallographisch charakterisiert

wurden. Die verbleibenden Kristalle wurden filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute:

m (**TbNiL1**) = 39 mg (0,008 mmol, 13 % d. Th.); braune, parallelogrammförmige Plättchen

m (**DyNiL1**) = 65 mg (0,014 mmol, 22 % d. Th.); braune, parallelogrammförmige Plättchen

Analytik:

(Hmorph)₅{Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂(morph)(C₃H₆O)₃} (**TbNiL1**):

IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2871 w v (C-H), 1605 m v (C=O), 1589 s, 1533 m v (C=C), 1513 w, 1492 w, 1437 w, 1417 w, 1383 m, 1360 w, 1316 w, 1280 m, 1252 m, 1203 m, 1162 s, 1152 s, 1103 s, 1093 s, 1036 s, 964 s, 937 m δ (C-H), 872 s δ (C-H), 820 m δ (C-H), 784 w δ (C-H), 734 m, 694 w, 682 w, 662 m, 645 m, 619 m, 592 w, 447 s. (s. Abb. 12.3.13)

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.4)

XMCD-Messung (s. Abb. 12.5.4)

(Hmorph)₅{Dy(III)[12-MC_{Ni(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂(morph)(C₃H₆O)₃} (**DyNiL1**):

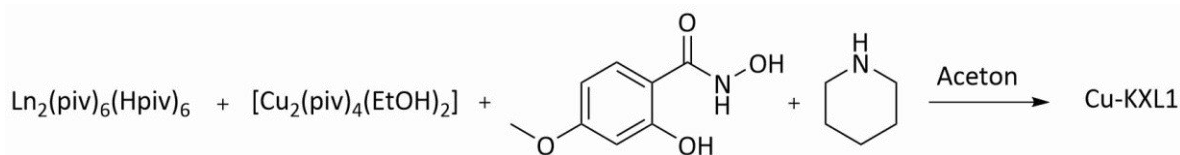
IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2874 w v (C-H), 1606 s v (C=O), 1576 s, 1533 m v (C=C), 1416 w, 1383 m, 1360 w, 1316 w, 1280 m, 1257 m, 1194 m, 1162 s, 1152 s, 1103 s, 1035 s, 964 s, 937 m δ (C-H), 872 s δ (C-H), 819 m δ (C-H), 784 w δ (C-H), 733 m, 695 w, 682 w, 668 m, 619 m, 591 w, 464 m, 447 s, 428 s. (s. Abb. 12.3.14)

Elementaranalyse:	Exp.:	C: 41.36 %	H: 4.43 %	N: 7.28 %
	Theo.:	C: 41.52 %	H: 4.49 %	N: 7.21 %

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.5)

XMCD-Messung (s. Abb. 12.5.5)

6.3.3 (Hpip)₅{Ln(III)[12-MC_{Cu(II)}N(4-OMe-Shi)-4]₂(C₃H₆O)} (LnCuL1)



Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mmol]	m in [mg]	V in [mL]	eq
Dy ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1546,63	0,0625	97	-	1,0
Tb ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1536,62	0,0625	98	-	1,0
Gd ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1534,62	0,0625	98	-	1,0
[Cu ₂ (piv) ₄ (EtOH) ₂]	622,18	0,5	311	-	8,0
4-Methoxysalicylhydroxamsäure (L1)	183,16	1,0	183	-	16
Piperidin	85,15	3,0	255	-	48
Aceton	58,08	-	-	15	-

Durchführung und Beobachtung:

0,0625 mmol (1 eq.) des jeweiligen kristallinen Lanthanoid(III)-pivalates werden mit 183 mg (1 mmol, 16 eq.) 4-Methoxysalicylhydroxamsäure unter Rühren in 15 mL Aceton suspendiert. Nach etwa einer Stunde bildete sich eine milchig-trübe Lösung mit einem farblosen Niederschlag, der jedoch nicht filtriert wurde. Daraufhin wurden 311 mg (0,5 mmol, 8 eq.) Kupfer(II)-pivalat als dunkelgrüner, kristalliner Feststoff zur Reaktionsmischung gegeben und die resultierende Lösung wurde über einen Zeitraum von 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wurden 255 mg (3 mmol, 48 eq.) Piperidin zugetropft, wobei sich die grüne Lösung dunkelgrün färbte. Es wurde für weitere drei Stunden gerührt, daraufhin für zehn Minuten zentrifugiert und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem Schnappdeckelglas mit vier Löchern im Deckel an der Luft bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Nach täglichem Filtrieren der Reaktionslösung konnten nach etwa vier Tagen dunkelgrüne, parallelogrammförmige Kristalle erhalten werden. Diese Kristalle wurden filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet.

Die Kristalle **DyCuL1** wurden röntgenkristallographisch charakterisiert. Für die Kristalle **TbCuL1** und **GdCuL1** wurden jeweils IR-Spektren aufgenommen und die magnetischen Daten zur Charakterisierung herangezogen.

Ausbeute:

m (**DyCuL1**) = 71 mg (0,016 mmol, 26 % d. Th.); dunkelgrüne, parallelogrammförmige Plättchen

m (**TbCuL1**) = 68 mg (0,015 mmol, 25 % d. Th.); dunkelgrüne, parallelogrammförmige Plättchen

m (**GdCuL1**) = 76 mg (0,017 mmol, 28 % d. Th.); dunkelgrüne, parallelogrammförmige Plättchen

Analytik:

(Hpip)₅{Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (**DyCuL1**):

IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2942 w v (C-H), 1606 s v (C=O), 1570 s, 1519 m v (C=C), 1491 w, 1455 w, 1436 w, 1413 m, 1379 s, 1325 w, 1309 w, 1278 s, 1252 s, 1205 s, 1151 s, 1104 w, 1092 m, 1041 s, 976 s, 964 m δ (C-H), 946 w δ (C-H), 930 w δ (C-H), 819 m δ (C-H), 790 w δ (C-H), 736 m, 677 m, 660 w, 606 s, 578 w, 558 w, 488 w, 459 w, 438 s. (s. Abb. 12.3.15)

Elementaranalyse:	Exp.:	C: 41.76 %	H: 4.25 %	N: 6.90 %
	Theo.:	C: 42.03 %	H: 4.26 %	N: 7.00 %

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.6)

XMCD-Messung (s. Abb. 12.5.6)

(Hpip)₅{Tb(III)[12-MC_{Cu(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (**TbCuL1**):

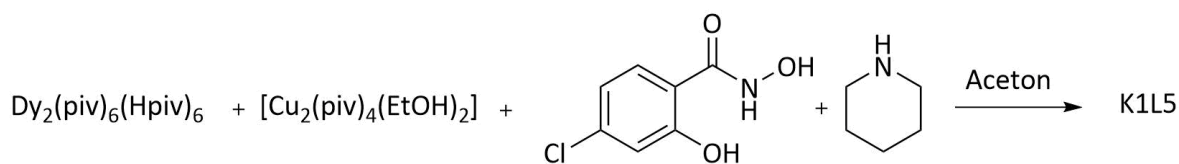
IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2940 w v (C-H), 1708 w, 1604 s v (C=O), 1570 s, 1519 m v (C=C), 1490 w, 1470 w, 1456 w, 1435 w, 1412 m, 1378 s, 1325 w, 1307 w, 1278 s, 1254 s, 1205 s, 1150 s, 1102 w, 1091 m, 1028 s, 976 s, 964 s δ (C-H), 927 m δ (C-H), 817 m δ (C-H), 785 m δ (C-H), 735 s, 677 s, 659 m, 603 s, 577 m, 559 w, 485 w, 463 w, 438 s. (s. Abb. 12.3.16)

XMCD-Messung (s. Abb. 12.5.7)

(Hpip)₅{Gd(III)[12-MC_{Cu(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (**GdCuL1**):

IR ($\tilde{\nu}$ / cm⁻¹): 2938 w v (C-H), 1707 m, 1604 s v (C=O), 1570 s, 1518 m v (C=C), 1490 w, 1469 w, 1435 w, 1412 m, 1378 s, 1325 w, 1308 w, 1277 s, 1254 s, 1204 s, 1150 s, 1102 m, 1091 m, 1029 s, 976 s, 964 s δ (C-H), 947 m δ (C-H), 927 m δ (C-H), 820 δ (C-H)s, 791 m δ (C-H), 736 s, 676 s, 657 m, 645 m, 604 s, 577 m, 558 w, 530 w, 483 w, 462 w, 437 s. (s. Abb. 12.3.17)

6.3.4 (Hpip)₄{Cu(II)[12-MC_{Cu(II)}N(4-cl-shi)-4]}₂(C₃H₇NO)₂ (CuL5)



Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mmol]	m in [mg]	V in [mL]	eq
Dy ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1546,63	0,0625	97	-	1,0
[Cu ₂ (piv) ₄ (EtOH) ₂]	622,18	0,5	311	-	8,0
4-Chlorosalicylhydroxamsäure (L5)	187,58	1,0	187	-	16
Piperidin	85,15	3,0	256	-	48
Aceton	58,08	-	-	15	-
DMF	73,10	-	-	6	-

Durchführung und Beobachtung:

97 mg (0,0625 mmol, 1 eq.) Dysprosium(III)-pivalat und 187 mg (1 mmol, 16 eq.) 4-Chlorosalicylhydroxamsäure werden unter Rühren in 15 mL Aceton gelöst, wobei sich die Lösung trübte. Nach einer Stunde wurden 311 mg (1 mmol, 16 eq.) Kupfer(II)-pivalat als kristalliner Feststoff zur Reaktionslösung gegeben und die resultierende grüne Lösung wurde über einen Zeitraum von 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am darauffolgenden Tag wurden 256 mg (3 mmol, 48 eq.) Piperidin hinzugegeben und die dunkelgrüne Lösung mit grünem Niederschlag für weitere drei Stunden gerührt. Daraufhin wurde zentrifugiert und filtriert. Das Filtrat wurde zum Eindampfen des Lösungsmittels in einem Schnappdeckelglas mit vier Löchern im Deckel bei Raumtemperatur aufbewahrt. Der erhaltene grüne Niederschlag wurde in 6 mL Dimethylformamid gelöst und ebenfalls filtriert. Nach wöchentlichem Filtrieren der Dimethylformamid-Reaktionslösung konnten nach etwa vier Wochen grüne, parallelogrammförmige Kristalle erhalten werden, welche daraufhin röntgen-kristallographisch charakterisiert wurden.

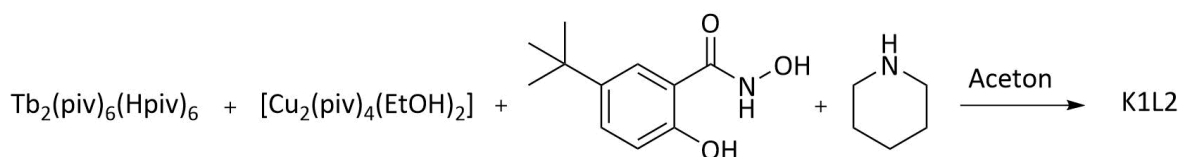
Ausbeute:

m (CuL5) = 4 mg (2,9 · 10⁻³ mmol); grüne, parallelogrammförmige Kristalle

Analytik:

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 3480 w v (N-H), 2929 w v (C-H), 1604 s, 1589 w v (C=C), 1562 w v (C=C), 1497 w, 1385 s δ (C-H), 1299 w, 1252 m, 1092 s, 1062 m, 946 w, 864 w δ (C-H), 794 w δ (C-H), 658 s, 597 m, 537 m, 506 m, 430m. (s. Abb. 12.3.18)

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.7)

6.3.5 Cu(II)[12-MC_{Cu(II)}N(5-*t*-Bu-shi)-4](Hpip)₂ (CuL2)Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mmol]	m in [mg]	V in [mL]	eq
Tb ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1536,62	0,0625	97	-	1,0
[Cu ₂ (piv) ₄ (EtOH) ₂]	622,18	0,5	311	-	8,0
5-tert-Butylsalicylhydroxamsäure (L2)	209,24	1,0	209	-	16
Piperidin	85,15	3,0	256	-	48
Aceton	58,08	-	-	15	-

Durchführung^[100] und Beobachtung:

96 mg (0,0625 mmol, 1 eq.) Terbium(III)-pivalat und 209 mg (1 mmol, 16 eq.) 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure werden in 15 mL Aceton unter Rühren gelöst. Die resultierende milchig-trübe Lösung wird für eineinhalb Stunden gerührt und anschließend werden 311 mg (0,5 mmol, 8 eq.) Kupfer(II)-pivalat als grüner Feststoff hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 14 Stunden gerührt, sodass am nächsten Tag 256 mg (3 mmol, 48 eq.) Piperidin zugetropft werden. Nach weiteren drei Stunden rühren bei Raumtemperatur wird die dunkelgrüne Lösung filtriert und das Filtrat in einem Schnappdeckelglas mit vier Löchern im Deckel zur Kristallisation aufbewahrt.

Die grüne Reaktionslösung wird bei einem erkennbaren Niederschlag am Glasrand filtriert. Nach fünf Wochen werden grüne Kristalle erhalten, die röntgenkristallographisch charakterisiert wurden.

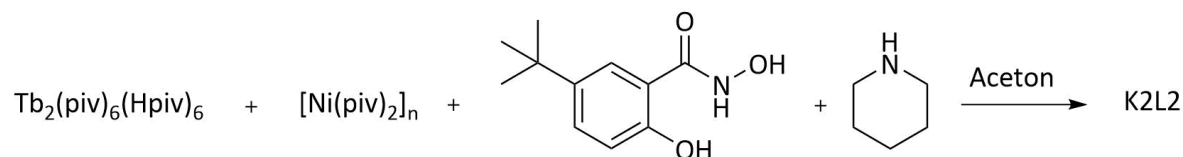
Analytik:

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 3429 w, 2951 m v (C-H), 2864 m v (C-H), 1711 m, 1606 m, 1560 s v (C=C), 1525 s, 1480 m, 1456 m, 1407 s, 1358 s δ (C-H), 1296 s, 1251 s, 1224 m, 1196 m, 1121 m, 1091 m, 1026 m, 948 w, 834 m δ (C-H), 815 m δ (C-H), 733 m δ (C-H), 690 w, 637 m, 592 s, 560 m, 531 m, 480 m, 440 w. (s. Abb. 12.3.19)

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.8)

XMCD-Messung (s. Abb. 12.5.8)

6.3.6 (Hpiv)₄{Ni(II)[12-MC_{Ni(II)N(5-*t*-Bu-shi)-4}]}(μ^2 -piv)(η^1 -piv) (NiL2)

Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mmol]	m in [mg]	V in [mL]	eq
Tb ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆	1536,62	0,03125	49	-	1,0
[Ni(piv) ₂] _n	260,06	0,5	130	-	16
5-tert-Butylsalicylhydroxamsäure (L2)	209,24	0,5	104	-	16
Piperidin	85,15	1,5	127	-	48
Aceton	58,08	-	-	15	-

Durchführung und Beobachtung:

49 mg (0,03125 mmol, 1 eq.) Terbium(III)-pivalat und 104 mg (0,5 mmol, 16 eq.) 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure werden in 15 mL Aceton unter Rühren gelöst. Die resultierende milchig-trübe Lösung wird für eineinhalb Stunden gerührt und anschließend werden 130 mg (0,5 mmol, 16 eq.) Nickel(II)-pivalat als hellgrüner Feststoff hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 14 Stunden gerührt, sodass am nächsten Tag 127 mg (1,5 mmol, 48 eq.) Piperidin zugetropft werden. Nach weiteren drei Stunden rühren bei Raumtemperatur wird die braune Lösung filtriert und das Filtrat in einem Schnappdeckelglas mit vier Löchern im Deckel zur Kristallisation aufbewahrt. Nach zweimaligem Filtrieren der braunen Lösung können nach drei Tagen

braune, parallelogramm-förmige Kristalle erhalten werden, welche röntgenkristallographisch untersucht wurden.

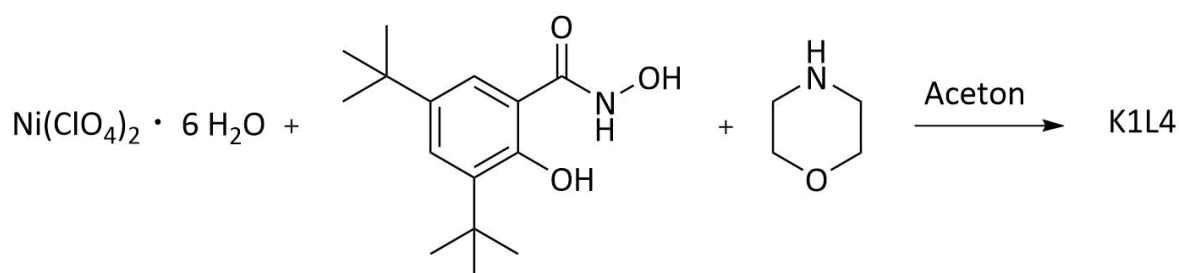
Analytik:

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 2940 s v (C-H), 2863 m v (C-H), 1709 m, 1606 s, 1557 s v (C=C), 1519 m v (C=C), 1477 s, 1455 m, 1406 m, 1389 s δ (C-H), 1304 m, 1245 s, 1218 s, 1121 m, 1102 w, 1088 m, 1034 w, 943 w, 868 w δ (C-H), 816 s δ (C-H), 729 s δ (C-H), 706 m δ (C-H), 651 w, 596 m, 514 m, 441 w. (s. Abb. 12.3.20)

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.9)

XMCD-Messung (s. Abb. 12.5.9)

6.3.7 $\text{Ni}_7(\text{3,5-Di-}t\text{-Bu-shi})(\mu^2\text{-3,5-Di-}t\text{-Bu-salicylat})_6(\text{Hmorph})_3(\mu^3\text{-O}^{2-})_2(\mu^4\text{-O}^{2-})_2$ (NiL4)



Ansatz:

Substanz	M in [g/mol]	n in [mmol]	m in [mg]	V in [mL]	eq
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	365,69	0,625	228	-	1,25
3,5-Di- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure (L4)	265,19	0,5	133	-	1,0
Morpholin	87,10	1,5	131	-	3,0
Aceton	58,08	-	-	15	-

Durchführung und Beobachtung:

228 mg (0,625 mmol, 1,25 eq.) Nickel(II)-perchlorat-Hexahydrat und 133 mg (0,5 mmol, 1 eq.) 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure werden in 15 mL Aceton unter Rühren vereinigt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag werden 131 mg (1,5 mmol, 3 eq.) Morpholin zugetropft und die resultierende Lösung für eine weitere Stunde gerührt. Dabei färbt sich die Lösung

6. Präparativer Teil

von grün nach dunkelbraun. Anschließend wird filtriert und das Filtrat in einem Schnapdeckelglas mit vier Löchern im Deckel bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Alle zwei Tage wird die Reaktionsmischung filtriert, sodass nach etwa sechs Wochen braune, parallelogrammförmige Kristalle erhalten werden können. Diese werden daraufhin röntgenkristallographisch charakterisiert.

Analytik:

IR ($\tilde{\nu}$ / cm^{-1}): 2956 w v (C-H), 1572 m, 1556 m v (C=C), 1445 m, 1391 m, 1359 m δ (C-H), 1104 m, 1017 m, 880 m δ (C-H), 812 m δ (C-H), 724 m δ (C-H), 618 m, 508 s, 493 m, 488 m, 457 w, 428 m.
(s. Abb. 12.3.21)

Röntgenstrukturanalyse (s. Tab. 12.4.10)

7. Apparativer Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen Acros, Sigma Aldrich, Deutero, Alfa Aesar, Fluka, Fischer Scientific, Merck und Roth bezogen und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

7.2 Infrarot-Transmissionsspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Ostim FTIR ATR Nicolet 5700 in einem Wellenzahlenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben wurden zuvor getrocknet und als Feststoffe bzw. Kristalle verarbeitet. Die Auswertung erfolgte mit der Software JASCO Spectra Manager und die Auftragung der IR-Spektren erfolgte mittels des Programmes OriginPro 8G.

7.3 Kern-Resonanz-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem Bruker DRX 400 bei Raumtemperatur und 400 MHz beziehungsweise 100 MHz gemessen. Zur Darstellung und Auswertung der Spektren wurde das Programm MestReNova 6.0.4-5850 verwendet.

7.4 Röntgenstrukturanalyse

Zur Vermessung geeigneter Kristalle wurden von Frau Regine Jung-Pothmann und Herr Dr. Dieter Schollmeyer an einem Bruker SMART Dreikreisdiffraktometer mit APEX II Detektor mit Mo K- α -Strahlung vermessen. Die Kristallstrukturen wurden mit den Programmen SIR-97 und OLEX2 gelöst und die Parameter mit dem Programm SHELXL-92 verfeinert.

7.5 Elementaranalysen

Der C/H/N-Massengehalt wurde im mikroanalytischen Labor der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit einem Elementa Vario EL beziehungsweise Elementa Vario EL 2 bestimmt.

7.6 Massenspektrometrie

Die FD-Massenspektren wurden von Frau Petra Kabaz mit einem Finnigan MAT95 Massenspektrometer an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz aufgenommen.

7.7 SQUID-Messungen

Die magnetischen Daten der dc- und ac-Messungen wurden mittels polykristalliner Proben, welche in Eicosan eingebettet waren, an einem Quantum Design MPMS XL SQUID Magnetometer gemessen. Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen wurden in einem Bereich von 2 K bis 300 K mit einem angelegten statischen Feld von 0,1 T durchgeführt. Die Magnetisierungskurven wurden zwischen 2 K und 10 K mit einem dc-Magnetfeld zwischen 0,1 T und 7 T aufgenommen. Die erhaltenen Messdaten wurden mit einer diamagnetischen Korrektur der verwendeten Gelatine-Kapsel, der Probe und des Eicosanes angepasst.

In-phase und *out-of-phase* Suszeptibilitätsdaten wurden unter Verwendung eines oszillierenden Magnetfeldes mit $H_{ac} = 3$ Oe und mit bzw. ohne einem statischen Magnetfeld von $H_{dc} = 0 - 3000$ Oe für Frequenzen zwischen $\nu = 1 - 1400$ Hz gemessen. Die Auswertung und das Fitten der erhaltenen Daten wurde mit den Programmen OriginPro 8G und Matlab 2016v durchgeführt.

7.8 XAS- und XMCD-Messungen

Die XAS- und XMCD-Messungen wurden am BESSY II-Speicherring am Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie in Berlin aufgenommen. Als Beamline-Station wurde das VEK MAG mit horizontaler und zirkularer Polarisation verwendet. Die Messungen wurden unter der Anleitung von Dr. Florin Radu (HZB) und Prof. Dr. Hans-Joachim Elmers (Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Physik) durchgeführt. Alle Proben wurden bei einem Magnetfeld von ± 7 T bzw. 8 T und einer Temperatur von 7 K gemessen. Die erhaltenen Spektren wurden mit OriginPro 8G ausgewertet.

7.9 Visualisierungssoftware

Die Kristallstrukturdarstellungen und *Shape*-Berechnungen wurden mit den Programmen Mercury 2.3 und Diamond V3.2d angefertigt. Die IR-Auftragungen wurden mit OriginPro 8G angefertigt und bearbeitet. Für die NMR-Spektren wurde das Programm MestReNova 6.0.4-5850 verwendet. Die Arbeit wurde mit dem Programm Word 2013 von Microsoft Office verfasst.

8. Literaturverzeichnis

- [1] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [2] 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.
- [3] R. Winpenny, G. Aromí, *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*, Springer, Berlin; New York, **2006**.
- [4] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2010**, *1*, 109–128.
- [5] K. S. Pedersen, J. Bendix, R. Clérac, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4396–4415.
- [6] W. Wernsdorfer, *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1086–1109.
- [7] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186.
- [8] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- [9] R. A. Layfield, *Organometallics* **2014**, *33*, 1084–1099.
- [10] P. Happ, C. Plenck, E. Rentschler, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 238–260.
- [11] A. Cornia, M. Mannini, P. Sainctavit, R. Sessoli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3076.
- [12] P. W. Atkins, J. De Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**.
- [13] L. Völker, *Zur Vernetzung von Metallakronen geeignete Derivate der Salicylhydroxamsäure*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2015**.
- [14] K. S. Pedersen, J. Dreiser, H. Weihe, R. Sibille, H. V. Johannesen, M. A. Sørensen, B. E. Nielsen, M. Sigrist, H. Mutka, S. Rols, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7600–7606.
- [15] J. Curély, B. Barbara, in *Single-Mol. Magn. Relat. Phenom.* (Ed.: R. Winpenny), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **2006**, 207–250.
- [16] N. Domracheva, M. Caporali, E. Rentschler, *Novel Magnetic Nanostructures: Unique Properties and Applications*, **2018**.
- [17] K. Mertes, Y. Suzuki, M. Sarachik, Y. Myasoedov, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. Rumberger, D. Hendrickson, G. Christou, *Solid State Commun.* **2003**, *127*, 131–139.
- [18] A. Rauguth, *Synthese und Charakterisierung Pyridin-koordinierter [15-MC_{Cu(II)N(PicHA)}-5]-Metallakronen*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2017**.
- [19] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66–71.
- [20] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148.
- [21] S. Goswami, A. K. Mondal, S. Konar, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 687–712.
- [22] H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1–33.
- [23] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2011**.

- [24] J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer, Heidelberg, **2015**.
- [25] Spektrum Akademischer Verlag, *Lexikon der Physik*, Heidelberg, **1998**.
- [26] A. Kredel, *Auf Metallakronen basierende 3d-4f Sandwichkomplexe*, Promotion, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2015**.
- [27] K. N. Shrivastava, *Phys. Status Solidi B* **1983**, *117*, 437–458.
- [28] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7464.
- [29] J. Luzon, R. Sessoli, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13556.
- [30] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078.
- [31] A. Messiah, *Quantenmechanik Band 2*, De Gruyter Verlag, Berlin, **1985**.
- [32] F. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene (QM II): mit 4 Tabellen und 104 Aufgaben*, Springer-Verlag, Berlin, **2008**.
- [33] X. Fu, G. Cao, Y. Gao, Z. Wu, J. Zhang, *J. Mod. Phys.* **2011**, *02*, 1187–1192.
- [34] F. Neese, D. A. Pantazis, *Faraday Discuss.* **2010**, *148*, 229–238.
- [35] S. Gomez-Coca, E. Cremades, N. Aliaga-Alcalde, E. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010–7018.
- [36] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11265–11271.
- [37] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2431–2453.
- [38] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7258–7259.
- [39] V. L. Pecoraro, *Inorganica Chim. Acta* **1989**, *155*, 171–173.
- [40] M. S. Lah, M. L. Kirk, W. Hatfield, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1606–1608.
- [41] P. Happ, A. Sapozhnik, J. Klanke, P. Czaja, A. Chernenkaya, K. Medjanik, S. Schuppler, P. Nagel, M. Merz, E. Rentschler, *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, DOI 10.1103/PhysRevB.93.174404.
- [42] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [43] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter-Verlag, Berlin, **2012**.
- [44] E. R. Trivedi, S. V. Eliseeva, J. Jankolovits, M. M. Olmstead, S. Petoud, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1526–1534.
- [45] G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4933–5003.
- [46] C. M. Zaleski, J. C. Lutter, M. Zeller, *J. Chem. Crystallogr.* **2015**, *45*, 142–150.
- [47] G. Psomas, C. Dendrinou-Samara, M. Alexiou, A. Tsohos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6556–6557.
- [48] P. Happ, E. Rentschler, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15308–15312.

-
- [49] M. Alexiou, C. Dendrinou-Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4732–4738.
- [50] A. J. Stemmler, A. Barwinski, M. J. Baldwin, V. Young, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11962–11963.
- [51] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10022–10024.
- [52] F. Cao, S. Wang, D. Li, S. Zeng, M. Niu, Y. Song, J. Dou, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10747–10755.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] Y. Qin, Q. Gao, Y. Chen, W. Liu, F. Lin, X. Zhang, Y. Dong, Y. Li, *J. Clust. Sci.* **2017**, *28*, 891–903.
- [56] J. Jankolovits, C. M. Andolina, J. W. Kampf, K. N. Raymond, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9660–9664.
- [57] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7534–7546.
- [58] D. Klar, A. Candini, L. Joly, S. Klyatskaya, B. Krumme, P. Ohresser, J.-P. Kappler, M. Ruben, H. Wende, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10686–10689.
- [59] M. Gonidec, R. Biagi, V. Corradini, F. Moro, V. De Renzi, U. del Pennino, D. Summa, L. Muccioli, C. Zannoni, D. B. Amabilino, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6603–6612.
- [60] M. Mannini, F. Bertani, C. Tudisco, L. Malavolti, L. Poggini, K. Misztal, D. Menozzi, A. Motta, E. Otero, P. Ohresser, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, DOI 10.1038/ncomms5582.
- [61] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 194–197.
- [62] M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, et al., *Nature* **2010**, *468*, 417–421.
- [63] L. Malavolti, V. Lanzilotto, S. Ninova, L. Poggini, I. Cimatti, B. Cortigiani, L. Margheriti, D. Chiappe, E. Otero, P. Sainctavit, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 535–541.
- [64] R. Westerström, A.-C. Uldry, R. Stania, J. Dreiser, C. Piamonteze, M. Muntwiler, F. Matsui, S. Rusponi, H. Brune, S. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114*, DOI 10.1103/PhysRevLett.114.087201.
- [65] C. Wäckerlin, F. Donati, A. Singha, R. Baltic, S. Rusponi, K. Diller, F. Patthey, M. Pivetta, Y. Lan, S. Klyatskaya, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5195–5199.
- [66] S.-D. Jiang, D. Maganas, N. Levesanos, E. Ferentinos, S. Haas, K. Thirunavukkuarasu, J. Krzystek, M. Dressel, L. Bogani, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12923–12928.
- [67] S. Baumann, I. G. Rau, S. Loth, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1739–1744.
-

- [68] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De Vita, W. D. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, DOI 10.1103/PhysRevLett.87.276801.
- [69] S. Stepanow, J. Honolka, P. Gambardella, L. Vitali, N. Abdurakhmanova, T.-C. Tseng, S. Rauschenbach, S. L. Tait, V. Sessi, S. Klyatskaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11900–11901.
- [70] M. Gonidec, E. S. Davies, J. McMaster, D. B. Amabilino, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1756–1757.
- [71] A. Lodi Rizzini, C. Krull, T. Balashov, J. J. Kavich, A. Mugarza, P. S. Miedema, P. K. Thakur, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 177205.
- [72] A. Lodi Rizzini, C. Krull, T. Balashov, A. Mugarza, C. Nistor, F. Yakhou, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, S. Stepanow, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5703–5707.
- [73] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y.-F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, DOI 10.1038/ncomms1210.
- [74] J. Dreiser, C. Wäckerlin, M. E. Ali, C. Piamonteze, F. Donati, A. Singha, K. S. Pedersen, S. Rusponi, J. Bendix, P. M. Oppeneer, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4662–4671.
- [75] J. Klanke, *Oberflächenuntersuchungen von Metalla-Tetraazaporphyrinen*, Promotion, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2013**.
- [76] A. Lodi Rizzini, C. Krull, A. Mugarza, T. Balashov, C. Nistor, R. Piquerel, S. Klyatskaya, M. Ruben, P. M. Sheverdyaeva, P. Moras, *Surf. Sci.* **2014**, *630*, 361–374.
- [77] C. Nistor, C. Krull, A. Mugarza, S. Stepanow, C. Stamm, M. Soares, S. Klyatskaya, M. Ruben, P. Gambardella, *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 184402.
- [78] P. Czaja, *Oberflächenuntersuchungen von adsorbierten und funktionalisierten, mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen*, Promotion, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2016**.
- [79] J. Audretsch, *Verschränkte Systeme: die Quantenphysik auf neuen Wegen*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [80] L. Escalera-Moreno, J. J. Baldoví, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3265–3275.
- [81] A. K. Pati, *Phys. Rev. A* **2000**, *63*, DOI 10.1103/PhysRevA.63.014302.
- [82] F. Bloch, *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 460–474.
- [83] D. P. DiVincenzo, *Fortschritte Phys.* **2000**, *48*.
- [84] W. K. Wootters, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2245–2248.
- [85] M. Bayer, *Quantentechnologie- Grundlagen und Anwendungen*, Nationale Initiative QUTEGA, **2017**, http://www.qutega.de/fileadmin/qutega/Qutega_Grundlagenpapier.pdf (besucht am 09.07.2018)

-
- [86] K. S. Pedersen, A.-M. Ariciu, S. McAdams, H. Weihe, J. Bendix, F. Tuna, S. Piligkos, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5801–5804.
- [87] N. Ishikawa, M. Sugita, N. Tanaka, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5498–5500.
- [88] S. Takamatsu, T. Ishikawa, S. Koshihara, N. Ishikawa, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7250–7252.
- [89] C. R. Ganivet, B. Ballesteros, G. de la Torre, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1457–1465.
- [90] A. Kredel, *Auf Metallakronen Basierende 3d-4f Sandwichkomplexe*, Promotion, Johannes-Gutenberg Universität, **2015**.
- [91] 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, *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 396–399.
- [92] G. Chaboussant, R. Basler, H.-U. Güdel, S. Ochsenbein, A. Parkin, S. Parsons, G. Rajaraman, A. Sieber, A. A. Smith, G. A. Timco, *Dalton Trans* **2004**, 2758–2766.
- [93] 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.
- [94] S. C. Feil, S. Hamilton, G. Y. Krippner, B. Lin, A. Luttick, D. B. McConnell, R. Nearn, M. W. Parker, J. Ryan, P. C. Stanislawski, *ACS Med. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 303–307.
- [95] L. Bauer, O. Exner, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 419–428.
- [96] E. Bergen, *Lanthanoid-Sandwich-Komplexe basierend auf Metallakronen*, Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2014**.
- [97] J. F. Liebman, Z. Rappoport, *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, Wiley, **2009**.
- [98] R. Stroh, G. Apel, J. Houben, E. Müller, T. Weyl, H. Kropf, K. H. Büchel, O. Bayer, *Methoden der organischen Chemie, Band 10, Teil 1: Stickstoffverbindungen*, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1971**.
- [99] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford; New York, **2012**.
- [100] A. Lüpke, *Derivate der Salicylhydroxamsäure zur Ausbildung von Metallakronen*, Bachelorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2016**.
- [101] E. Fischer, A. Speier, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 3252–3258.
- [102] J. Z. Sexton, J. E. Brenman, *Compounds Useful for the Treatment of Metabolic Disorders and Synthesis of the Same*, **2014**, WO2014165816 (A1).
- [103] A. Scheurer, P. Mosset, W. Bauer, R. W. Saalfrank, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 3067–3074.
- [104] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575–5582.
- [105] J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3162–3167.
-

- [106] D. Casanova, J. Cirera, M. Llundell, P. Alemany, D. Avnir, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755–1763.
- [107] G. Zvilichovsky, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 486–489.
- [108] O. Kreye, S. Wald, M. A. R. Meier, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 81–86.
- [109] *A Theoretical Approach to Inorganic Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1979**.
- [110] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, **1965**.
- [111] I. D. Ryabov, *Appl. Magn. Reson.* **2009**, *35*, 481–494.
- [112] A. F. Orchard, *Magnetochemistry*, Oxford University Press, Oxford; New York, **2003**.
- [113] A. J. Edwards, B. F. Hoskins, E. H. Kachab, A. Markiewicz, K. S. Murray, R. Robson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3585–3591.
- [114] T. Kajiwara, T. Kobashi, R. Shinagawa, T. Ito, S. Takaishi, M. Yamashita, N. Iki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1765–1770.
- [115] B. R. Gibney, D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4840–4849.
- [116] H. Lueken, *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*, Vieweg und Teubner Verlag, Wiesbaden, **1999**.
- [117] R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru, R. E. P. Winpenny, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 673–678.
- [118] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5794–5797.
- [119] Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 9953.
- [120] G.-J. Zhou, T. Han, Y.-S. Ding, N. F. Chilton, Y.-Z. Zheng, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 15617–15622.
- [121] W. Haase, *Relaxation Phenomena Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High-Tc Superconductors, Metallic Glasses*, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, **2003**.
- [122] J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer-Verlag, **2015**.
- [123] S. Thiele, *Read-out and Coherent Manipulation of an Isolated Nuclear Spin: Using a Single-Molecule Magnet Spin-Transistor*, Springer-Verlag, Heidelberg; New York, **2016**.
- [124] G. van der Laan, A. I. Figueroa, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *277–278*, 95–129.
- [125] P. Majewski, *Magnetischer Austauschmechanismus und Magnetotransport in ferromagnetischen Doppelperowskiten*, Technische Universität München, **2006**.
- [126] F. de Groot, A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press, Boca Raton, **2008**.
- [127] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1943–1946.
- [128] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 694–697.
- [129] J. Stöhr, H. König, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 3748–3751.

-
- [130] W. Kuch, *Abbildende Magnetische Mikrospektroskopie*, Promotion, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2002**.
- [131] T. Funk, P. Kennepohl, A. J. Di Bilio, W. A. Wehbi, A. T. Young, S. Friedrich, E. Arenholz, H. B. Gray, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5859–5866.
- [132] S. E. Harrison, L. J. Collins-McIntyre, S.-L. Zhang, A. A. Baker, A. I. Figueroa, A. J. Kellock, A. Pushp, S. S. P. Parkin, J. S. Harris, G. van der Laan, *J. Phys. Condens. Matter* **2015**, *27*, 245602.
- [133] H. Kurzen, L. Bovigny, C. Bulloni, C. Daul, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *574*, 129–132.
- [134] C. Y. Chow, E. R. Trivedi, V. Pecoraro, C. M. Zaleski, *Comments Inorg. Chem.* **2015**, *35*, 214–253.
- [135] S. C. Feil, S. Hamilton, G. Y. Krippner, B. Lin, A. Luttick, D. B. McConnell, R. Nearn, M. W. Parker, J. Ryan, P. C. Stanislawski, *ACS Med. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 303–307.
- [136] H. Böshagen, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 954–960.
- [137] H. Gebru, S. Cui, Z. Li, X. Wang, X. Pan, J. Liu, K. Guo, *Catal. Lett.* **2017**, *147*, 2134–2143.
- [138] A. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, M. Zeller, L. K. Thompson, I. O. Fritsky, A. W. Addison, A. D. Hunter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4851–4858.
- [139] N. Ishikawa, S. Otsuka, Y. Kaizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 731–733.
- [140] K. Katoh, T. Kajiwara, M. Nakano, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, N. Ishikawa, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 117–122.
- [141] M. A. Polovkova, A. G. Martynov, K. P. Birin, S. E. Nefedov, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsvadze, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 9258–9269.
- [142] C.-S. Lim, J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 46–49.
- [143] E. Gumienna-Kontecka, I. A. Golenya, N. M. Dudarenko, A. Dobosz, M. Haukka, I. O. Fritsky, J. Swiatek-Kozłowska, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 1798–1805.
- [144] A. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, M. Zeller, L. K. Thompson, A. W. Addison, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1320–1330.
- [145] C.-S. Lim, Van Noord, Annabel Cutland, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1347–1350.
- [146] G. Mezei, J. W. Kampf, S. Pan, K. R. Poeppelmeier, B. Watkins, V. L. Pecoraro, *Chem. Commun.* **2007**, 1148.
- [147] J. J. Bodwin, A. D. Cutland, R. G. Malkani, V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216–217*, 489–512.
- [148] C. Atzeri, L. Marchiò, C. Y. Chow, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, M. Tegoni, *Chem. – Eur. J.* **2016**, *22*, 6482–6486.
- [149] C. Plenk, J. Krause, M. Beck, E. Rentschler, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6524–6527.
-

-
- [150] L. Zhu, C. J. Brassard, X. Zhang, P. M. Guha, R. J. Clark, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 1501–1517.
- [151] J.-A. Shin, S.-J. Oh, H.-Y. Lee, Y.-G. Lim, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 2450–2456.
- [152] J. Yoon, L. Cho, S. K. Lee, J.-S. Ryu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 1953–1957.
- [153] Y.-Z. Zheng, M. Evangelisti, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **2011**, *50*, 3692–3695.
- [154] M. E. Zwaagstra, H. Timmerman, M. Tamura, T. Tohma, Y. Wada, K. Onogi, M.-Q. Zhang, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 1075–1089.
- [155] R. Nolla-Saltiel, E. Robles-Marín, S. Porcel, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 4484–4488.

9. Abkürzungsverzeichnis

Chemikalien

$\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{EtOH})_2$ (Cu-Piv)	Kupfer(II)-pivalat
CHCl_3	Chloroform
CDCl_3	deuteriertes Chloroform
DCM / CH_2Cl_2	Dichlormethan
DMF	<i>N,N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d^6	deuteriertes Dimethylsulfoxid
$\text{Dy}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ (Dy-Piv)	Dysprosium(III)-pivalat
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
Et_2O	Diethylether
$\text{Gd}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ (Gd-Piv)	Gadolinium(III)-pivalat
HCl	Salzsäure
HCOOH	Ameisensäure
HOPG	<i>highly oriented pyrolytic graphite</i> (reine Form von Graphit)
Hpiv	Pivalinsäure
H_3Shi	Salicylhydroxamsäure
H_2O	Wasser
H_2SO_4	Schwefelsäure
KCN	Kaliumcyanid
Kpiv	Kaliumpivalat
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Kaliumperoxodisulfat
Ln	Lanthanoid(III)-ion
KOH	Kaliumhydroxid
Me	Methylgruppe
MeCN / CH_3CN	Acetonitril
MeOH / CH_3OH	Methanol
MgSO_4	Magnesiumsulfat
Mn_{12}OAc	Mangan-12-Acetat
morph	Morpholin
NaOH	Natriumhydroxid

NaOMe	Natriummethanolat
naphDC	2,6-Naphthalendicarboxylat
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfit
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
NEt ₃	Triethylamin
(NH ₂ OH) ₂ · H ₂ SO ₄	Hydroxylamin-Dihydrogensulfat
NH ₂ OH · HCl	Hydroxylamin-Hydrochlorid
[Ni(piv) ₂] _n	Nickel(II)-pivalat
OMe	Methoxygruppe
OTf	Trifluormethansulfonsäure (Triflat)
Pc	Phthalocyanin
picHA	Picolinsäure
pip	Piperidin
piv	Pivalat
py	Pyridin
PKO / HPko	Di-(2-pyridyl)ketonoxim
TBA ⁺	Tetrabutylammoniumion
tBu	<i>tert</i> -Butylgruppe
TbPc ₂	Terbiumphthalocyanin
Tb ₂ (piv) ₆ (Hpiv) ₆ (Tb-Piv)	Terbium(III)-pivalat
THF	Tetrahydrofuran
[Zn(piv) ₂] _n	Zink(II)-pivalat

Sonstige Abkürzungen

Abb.	Abbildung
<i>ac</i>	<i>alternating current</i> (Wechselstrom)
B	effektive Magnetfeldstärke
bzw.	beziehungsweise
cm	Zentimeter
d	<i>days</i> (Tage); Dublett (NMR)
δ	chem. Verschiebung (NMR), Deformationsschwingung (IR)
D	axialer Nullfeldaufspaltungsparameter
<i>dc</i>	<i>direct current</i> (Gleichstrom)
dd	Dublett von Dublett (NMR)

d.h.	das heißt
E	rhombscher Nullfeldaufspaltungsparameter
ee	<i>electron-electron</i> (Elektron-Elektron)
engl.	englisch
eq.	Äquivalente
ESR	Elektronenspinresonanz
Δ_o	Oktaederfeldaufspaltung
g	gerade; Gramm; g-Faktor
GKA	Goodenough-Kanamori-Anderson
H	Magnetfeldstärke
H_{dc}	Feldstärke des statischen Magnetfeldes
H_{ac}	Feldstärke des oszillierenden Magnetfeldes
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (höchstes besetztes Molekülorbital)
+/-I-Effekt	positiver/negativer induktiver Effekt
l	Nebenquantenzahl, Drehimpulsquantenzahl
IR	infraroter Bereich des Spektrums
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
K	Kelvin, Kraftkonstante
k_B	Boltzmann-Konstante
Kap.	Kapitel
KZ	Koordinationszahl
L	Liter; Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl
LF	Ligandenfeld
LM	Lösungsmittel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
+/-M-Effekt	positiver/negativer mesomerer Effekt
M	Magnetisierung; Molekulargewicht
m	Masse; Multiplett (NMR); medium (IR)
MC	<i>metallacrown</i> (Metallakrone)
mg	Milligramm
ml	Milliliter
MO	Molekülorbital
mol	Mol

mmol	Millimol
n	Stoffmenge; Anzahl ungepaarter Elektronen
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz (Kernspinresonanz)
NIR	<i>near-infrared</i> (naher Infrarotbereich)
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
S	Spinmultiplizität; Spinquantenzahl des Elektrons
s	Singulett (NMR), strong (stark, IR)
SAP	<i>square antiprismatic</i> (quadratisch-antiprismatisch)
SIM	<i>single ion magnet</i> (Einzelionenmagnet)
SMM	<i>single molecule magnet</i> (Einzelmolekülmagnet)
SO	<i>spin-orbit</i> (Spin-Bahn)
s. o.	siehe oben
SOC	<i>spin-orbit coupling</i> (Spinbahnkopplung)
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i> (supraleitende Quanteninterferenzeinheit)
τ	Relaxationszeit
t	Triplet (NMR)
T	Temperatur; Tesla
T_B	Blocking-Temperatur
Tab.	Tabelle
u	ungerade
U	Energiebarriere
U_{eff}	effektive Energiebarriere
ÜM	Übergangsmetall
V	Volumen
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
vgl.	vergleiche
vs.	<i>versus</i> (gegen)
w	<i>weak</i> (schwach, IR)
wiss.	wissenschaftlich
χ	Volumenssuszeptibilität
χ'	<i>in-phase</i> Suszeptibilität
χ''	<i>out-of-phase</i> Suszeptibilität
χ_{mol}	Molsuszeptibilität

XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> (Röntgenabsorptions- spektroskopie)
XMCD	<i>X-ray magnetic circular dichroism</i> (zirkularer magnetischer Röntgendichroismus)
ZFS	<i>zero field splitting</i> (Nullfeldaufspaltung)

10. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1.1:** Schematische Darstellung des Mn₁₂OAc-Moleküls. Die vier inneren *spin-down* Mangan(IV)-Ionen besitzen jeweils einen Spin von $S = 3/2$, die acht äußeren *spin-up* Mangan(III)-Ionen besitzen jeweils einen Spin von $S = 2$. Daraus resultiert für den gesamten Mangancluster ein Gesamtspin von $S = 10$. Bild aus K. Mertes *et al.*^[17] mit der Genehmigung von Elsevier (RightsLink, Lizenznummer 4374180009816). 3
- Abb. 1.2:** Schematische Darstellung eines Doppelmuldenpotentials für einen Einzelmolekülmagneten. (A) Der Effekt der Nullfeldaufspaltung (ZFS) auf einen Spinzustand S , wobei beide Potentialtöpfe äquivalent populiert sind; (B) Anschalten eines externen Magnetfeldes (Zeeman-Effekt); damit ist ausschließlich der energetisch tieferliegende Potentialtopf (links) populiert; (C) Repräsentation einer langsamen magnetischen Relaxation mit dem Überwinden der Anisotropiebarriere nach der Entfernung des externen Magnetfeldes; (D) Magnetische Relaxation mittels Quantentunneln zwischen thermisch angeregten Zuständen gleicher Energie.^[21] Bild aus S. Goswami *et al.*^[21] mit der Genehmigung von *Inorganic Chemistry Frontiers* (RightsLink, Lizenznummer 4374201316926). 4
- Abb. 1.3:** Schematische Darstellung des Energieniveaudiagramms eines Einzelmolekülmagneten mit den Spingrundzuständen $M_S = -S$ und $M_S = +S$ und den möglichen Relaxationsprozessen zum Erreichen des magnetischen Gleichgewichtszustandes. Gezeigt sind hierbei der Orbach-Prozess (blau), das Quantentunneln (rot), der Raman-Prozess (grün) und der direkte Prozess (orange). Die Energiebarriere U ist in grau dargestellt. Abbildung nach A. Rauguth^[18]. 6
- Abb. 1.4:** Molekulare Struktur von $[\text{LnPc}_2]^-$. Ln(III), dunkelblau; N, hellblau; C, schwarz; Wasserstoffatome fehlen für eine bessere Übersichtlichkeit. Bild aus J. M. Clemente-Juan *et al.*^[27] mit der Genehmigung von *Chemical Society Reviews* (RightsLink, Lizenznummer 4376390182397). 7
- Abb. 1.5:** Aufspaltung der Energieniveaus am Beispiel des Dysprosium(III)-ions; schematisch dargestellt sind die Einflüsse der 4f-Elektron-Elektron-Abstoßungen, der Spin-Bahn-Kopplung und des Ligandenfeldes. Das Mischen von weiteren Zuständen wurde zugunsten der Übersichtlichkeit vernachlässigt; Abbildung bearbeitet nach H. L. C. Feltham *et al.*^[22]. 8
- Abb. 1.6:** Gesamtelektronendichteverteilung der 4f-Elektronen aller trivalenten Lanthanoid(III)-ionen. Die Werte sind mit Hilfe der Drehimpulsquantenzahl (J), dem Stevens-Koeffizient zweiter Ordnung (α) und dem Radius der 4f-Schale im Quadrat $\langle r^2 \rangle$ kalkuliert.

- Europium(III) ist aufgrund eines $J = 0$ -Grundzustandes nicht dargestellt. Bild aus J. D. Rinehart *et al.*^[29] mit der Genehmigung von *Chemical Science* (RightsLink, Lizenznummer 4376450422951)..... 9
- Abb. 1.7:** Schematische Darstellung der leichten Achse (*easy axis*) und der harten Ebene (*hard plane*); Abbildung bearbeitet nach H. L. C. Feltham *et al.*^[22]. 10
- Abb. 1.8:** Energiediagramm der Unterniveaus der Grundmultipletts von $[\text{LnPc}_2]^-$ (Ln(III) = Tb und Dy). Der J_z -Wert jedes Unterniveaus ist rechts von dem entsprechenden Energielevel angegeben. Abbildung modifiziert nach N. Ishikawa *et al.*^[35]. 11
- Abb. 1.9:** Vergleich zwischen der Struktur eines Kronenethers ([12-Krone-4], links) und einer Metallakrone ([12-MC-4], rechts); Abbildung bearbeitet nach E. R. Trivedi *et al.*^[43]. 12
- Abb. 1.10:** Schematische Darstellung einer [12-MC-4] aufgebaut aus dem Hauptliganden Salicylhydroxamsäure (L3, grau). Farbschema: grün – Ringmetallion, magenta – Gastion, blau – N, rot – O, grau – C. Abbildung bearbeitet nach A. Kredel.^[25] 13
- Abb. 1.11:** Seitenansicht der Molekülstruktur des $\text{Yb}[12\text{-MC}_{\text{Zn(II)}}\text{-4}]$ -Kations (a); Farbschema: grün – Yb(III), cyan – Zn(II), rot – O, blau – N, grau – C. Wasserstoffatome werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Perspektivendarstellung von d_{in} (Abstand der Sauerstoffatome innerhalb der Ebene) und d_{pp} (Abstand der Sauerstoffatome zwischen den Ebenen) des Komplexes (b). Bild bearbeitet aus Q.-W. Li *et al.*^[52] mit der Genehmigung von *Chemical Communications* (RightsLink, Lizenznummer 4377060838839)..... 15
- Abb. 1.12:** Emissionsspektren der Komplexserie $\text{Ln(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ga(III)shi}}\text{-4}]$ mit Ln(III) = Sm – Yb zur Verdeutlichung der Lumineszenzeigenschaften. Gemessen wurde die Lumineszenzintensität gegen die Wellenlänge in einem Bereich von 550 bis 1600 nm.^[53] Abbildung aus C. Y. Chow *et al.*^[53] mit der Genehmigung von *Journal of the American Chemical Society* (RightsLink). 16
- Abb. 1.13:** Molekülstruktur des Komplexes $\text{Tb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Zn(II)(N)picHA}}\text{-4}]_2[24\text{-MC}_{\text{Zn(II)(N)picHA}}\text{-8}]$. Die jeweiligen Metallakroneneinheiten sind farblich hervorgehoben: orange = [12-MC-4] und lila = [24-MC-8]; grün, Terbium(III)-ion; die Pyridinliganden sind als dünne lilafarbene Linien dargestellt.^[55] Abbildung aus J. Jankolovits *et al.*^[55] mit der Genehmigung von WILEY-VCH (RightsLink). 18
- Abb. 1.14:** Molekülstruktur des Komplexes $\text{DyZn}_8(\text{quinHA})_8(\text{OH})_3(\text{py})_2$. Die [12-MC_{Zn(II)picHA}-4]-Einheiten sind in orange hervorgehoben; Farbschema: grau – C, rot – O, blau – N, grau-lila – Zn(II), grün – Dy(III); koordinierte Pyridinliganden sind für eine bessere Übersichtlichkeit in dünnen Linien dargestellt.^[56] Abbildung aus J. Jankolovits *et al.*^[56] mit der Genehmigung von *Inorganic Chemistry* (RightsLink). 19

- Abb. 1.15:** Selbstorganisation, magnetische Remanenz und Hysterese von TbPc₂-Molekülen auf isolierenden Magnesiumoxidfilmen (MgO). a) Skizze eines TbPc₂-Moleküls auf einem ultradünnen MgO-Film auf Ag(100). b), c) Rastertunnelmikroskopbilder, welche selbstorganisierte TbPc₂-Anordnungen auf zwei Monolagen (ML) von MgO zeigen. d), e) Hystereseschleifen, welche mittels XMCD-Messungen bei 3 K erhalten wurden.^[64] Abbildung aus C. Wäckerlin *et al.*^[64] mit der Genehmigung von WILEY-VCH (RightsLink).
..... 21
- Abb. 2.1:** Links – Molekülstruktur des homoleptischen Komplexes [TbPc₂] mit einer effektiven Energiebarriere von 410 cm⁻¹;^[86] mitte – Molekülstruktur des funktionalisierten homoleptischen Komplexes [Tb{Pc(OEt)₈}₂] mit einem U_{eff} -Wert von 549 cm⁻¹;^[87] rechts – Molekülstruktur des heteroleptischen Komplexes [Tb(Pc)(Pc(OR))] mit einer effektiven Energiebarriere von 652 cm⁻¹.^[88] Abbildung nach N. Ishikawa *et al.*, S. Takamatsu *et al.* und C. R. Ganivet *et al.*^[86–88].
..... 25
- Abb. 2.2:** Links: Kristallstruktur des Komplexes [Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(shi)-4}]₂ · (η¹-morph)₂(μ²-morph)]⁵⁻; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N, grau – C; rechts – *ac*-Messung der frequenzabhängigen *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' der Tb(III)-Sandwichverbindung.^[89] 26
- Abb. 3.1:** Ligandenübersicht der in dieser Arbeit synthetisierten bzw. verwendeten Salicylhydroxamsäurederivate L1 bis L5: 4-Methoxysalicylhydroxamsäure L1; 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure L2; Salicylhydroxamsäure L3; 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure L4; 4-Chloro-salicylhydroxamsäure L5. 31
- Abb. 3.2:** Allgemeine Reaktion zur Darstellung von Hydroxamsäuren ausgehend von einer Methylesterverbindung und einem Hydroxylamin unter basischen Reaktionsbedingungen mit einem pH-Wert, welcher größer als 10 ist.^[96] 32
- Abb. 3.3:** Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Alkylierung von Salicylmethylester zur Synthese von 5-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester.^[98] 32
- Abb. 3.4:** Vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung des Liganden 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure L2 nach der Bachelorarbeit von Anne Lüpke.^[99] 33
- Abb. 3.5:** Schematische Darstellung der Kondensationsreaktion einer säurekatalysierten Fischer-Veresterung zur Synthese von 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester. 34
- Abb. 3.6:** Molekülstruktur des Komplexanions TbNiL1 ((Hmorph){Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(4-OMe-Shi)-4}]₂}⁴⁻) in der Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv - [M-O-N]- ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen

- werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: magenta – Tb(III), grün – Ni(II), rot – O, blau – N, grau – C..... 37
- Abb. 3.7:** IR-Spektren der kristallinen Verbindungen aus der Serie (Hpip)₅{Ln(III)[12-MC_{Cu(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (LnCuL1); dabei handelt es sich um drei isostrukturelle Verbindungen mit verschiedenen Lanthanoid(III)-ionen; schwarz: DyCuL1, rot: TbCuL1, blau: GdCuL1. 39
- Abb. 3.8:** Molekülstruktur des Komplexanions DyCuL1 ({Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂)⁵⁻) in der asymmetrischen Einheit (a) und in der seitlichen Draufsicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv -[M-O-N]- ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: magenta – Dy(III), braun – Cu(II), rot – O, blau – N, grau – C..... 40
- Abb. 3.9:** Molekülstruktur des Komplexanions CuL2 (Cu(II)[12-MC_{Cu(II)N(5-t-Bu-shi)-4}]₂)²⁻) in der Draufsicht (a) und in der Kristallpackung (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv -[M-O-N]- ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: braun – Cu(II), rot – O, blau – N, grau – C..... 42
- Abb. 3.10:** Molekülstruktur des Komplex-Dimers von NiL2 ((Hpip){Ni(II)[12-MC_{Ni(II)N(5-t-Bu-shi)-4}]}(μ²-piv)(η¹-piv)³⁻) in der Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv -[M-O-N]- ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N, grau – C..... 44
- Abb. 3.11:** Molekülstruktur des Komplexanions DyCuL3 ({Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]₂)⁵⁻) in der Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv -[M-O-N]- ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, nicht-koordinierende Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: magenta – Dy(III), braun – Cu(II), rot – O, blau – N, grau – C. 46
- Abb. 3.12:** Molekülstruktur des Komplexes NiL4 (Ni₇(3,5-Di-t-Bu-shi)(μ²-3,5-Di-t-Bu-salicylat)₆(Hmorph)₃(μ³-O²⁻)₂(μ⁴-O²⁻)₂) mit hervorgehobenen Nickel(II)-ionen (a) und mit hervorgehobenem Ligandenmotiv L4 (b); Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N, grau – C..... 50
- Abb. 3.13:** Molekülstruktur des Komplexanions CuL5 ({Cu(II)[12-MC_{Cu(II)N(4-Cl-shi)-4}]₂)⁴⁻) in der Draufsicht (a) und in der Seitenansicht (b); das zentrale Metallakronenstrukturmotiv -[M-O-N]- ist hervorgehoben; Wasserstoffatome, nicht-koordinierende Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen werden zur besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt; Farbschema: braun – Cu(II), rot – O, blau – N, grau – C..... 52

- Abb. 3.14:** Auftragung des Produktes $\chi_M T$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegen die Temperatur T in K von gekennzeichneten Komplexen der isostrukturellen Serie LnCuL_3 ; die Messungen wurden bei einem statischen Feld von 0,1 T durchgeführt; Dy(III) - schwarze Messpunkte, Tb(III) - rote Messpunkte und Gd(III) - blaue Messpunkte..... 58
- Abb. 3.15:** Auftragung des Produktes $\chi_M T$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegen die Temperatur T in K von gekennzeichneten Komplexen der isostrukturellen Serie LnCuL_1 ; die Messungen wurden bei einem statischen Feld von 0,1 T durchgeführt; Dy(III) - schwarze Messpunkte, Tb(III) - rote Messpunkte und Gd(III) - blaue Messpunkte..... 60
- Abb. 3.16:** Auftragung des Produktes $\chi_M T$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ gegen die Temperatur T in K von gekennzeichneten Komplexen der isostrukturellen Serie LnNiL_1 ; die Messungen wurden bei einem statischen Feld von 0,1 T durchgeführt. 61
- Abb. 3.17:** Nickel(II)-ionen mit hervorgehobener Koordinationsumgebung für die Komplexverbindung NiL_2 ; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N. 65
- Abb. 3.18:** Nickel(II)-ionencluster mit gemessenen Bindungswinkeln für die Komplexverbindung NiL_2 ; Farbschema: grün – Ni(II), rot – O, blau – N..... 65
- Abb. 3.19:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gegen die *in-phase* Suszeptibilität χ' einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 9,7 K) mit einem statischen Magnetfeld von $H_{dc} = 1400$ Oe des Komplexes TbCuL_1 ; die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel..... 73
- Abb. 3.20:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 1000 Oe (1,8 bis 8,8 K) des Komplexes DyCuL_3 ; die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 74
- Abb. 3.21:** Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur von zwei temperaturabhängigen *ac*-Messungen; links: TbCuL_3 bei einem H_{dc} -Feld von 0 Oe; rechts: TbNiL_1 bei einem H_{dc} -Feld von 1000 Oe. Die schwarzen Kreise zeigen die erhaltenen Messpunkte und die rote Linie repräsentiert den Fit über die Arrhenius-Formel (siehe dazu Gleichung 3.11). 75
- Abb. 3.22:** Schematische Darstellung zweier Absorptionsspektren (a), welche mit rechts- (rote Linie) und linkszirkular (blaue Linien) polarisierter Röntgenstrahlung aufgenommen wurden. Das XMCD-Spektrum (b) ergibt sich dabei aus der Differenz der beiden Spektren, welche in (a) gezeigt sind. Dargestellt sind die L_2 - und die L_3 -Kante.^[124] 78
- Abb. 3.23:** Schema für ein Einelektronen-Resonanz-Anregungsprozess (a). Im ersten Schritt regt ein zirkularpolarisiertes Photon ein spinpolarisiertes Elektron aus dem $2p$ -Niveau an. Im zweiten Schritt besetzen die spinpolarisierten Elektronen ein unbesetztes $3d$ -Band. Auf

- der rechten Seite der Abbildung (b) sind die rechte (+) und linke (-) Zirkularpolarisation gezeigt; das Differenzspektrum stellt das XMCD-Spektrum dar.^[123] Bild aus G. van der Laan *et al.*^[123] mit der Genehmigung von *Coordination Chemistry Reviews* (RightsLink, Lizenznummer 4425940451634). 79
- Abb. 3.24:** Graphische Darstellung der magneto-optischen Summenregeln (mit $m_T = 0$). (a) XMCD-Signal in dem Fall, dass nur ein Spinmoment m_S vorliegt und $m_L = 0$. (b) XMCD-Signal für den Fall, dass nur ein Bahnmoment m_L vorhanden ist und $m_S = 0$. (c) XMCD-Signal einer realen Probe, die sowohl ein Spin- als auch ein Bahnmoment besitzt. Das XMCD-Spektrum ist dabei eine Linearkombination aus (a) und (b).^[124,129] 82
- Abb. 3.25:** Röntgenabsorptionsspektrum (oben, blau) und XMCD-Spektrum (mitte, rot) der Komplexverbindung CuL₂; zusätzlich ist das integrierte MCD gezeigt (unten, schwarz). Die Messung wurde bei einem externen Magnetfeld von $H = \pm 7$ T und einer Temperatur von $T = 7$ K durchgeführt. 84
- Abb. 3.26:** Röntgenabsorptionsspektren (oben) und XMCD-Spektren (mitte) des Kupfer(II)-ions (links, blau) und Dysprosium(III)-ions (rechts, magenta) der Komplexverbindung DyCuL₃; zusätzlich ist von beiden Ionen Kupfer(II) und Dysprosium(III) das integrierte MCD gezeigt (unten links und rechts, schwarz). Die Messungen wurden bei einem externen Magnetfeld von $H = \pm 7$ T und einer Temperatur von $T = 7$ K durchgeführt. 86
- Abb. 5.1:** Syntheseweg zur Darstellung von heteronuklearen Trisphthalocyanatkomplexen $[Ln^*, Y]$ und $[Y^*, Ln]$ mit $Ln = Nd, Eu, Dy, Ho, Er$ und Tm .^[140] Bild aus M. A. Polovkova *et al.*^[140] mit der Genehmigung von *Inorganic Chemistry* (RightsLink). 95
- Abb. 5.2:** Ligandenvorschläge für die Verknüpfung von Metallakronenkomplexen mittels Click-Chemie zur Bildung von zwei bzw. dreidimensionalen Netzwerkstrukturen; links: Literaturbekannter Metallakronenligand 4-Ethynylsalicylhydroxamsäure (H_3eshi)^[148]; rechts: Molekülstruktur von 4-Azidosalicylhydroxamsäure als Vorschlag für einen geeigneten Metallakronenliganden zur Ausbildung von 2D-Netzwerken. 96
- Abb. 5.3:** Illustrative Darstellung von $[TbPc_2]$ -Sandwichmolekülen auf einer HOPG-Oberfläche. Farbschema: magenta – Tb(III), blau – N, grün – C, schwarz – HOPG; orangefarbener Pfeil – Spinmoment mit räumlicher Ausrichtung. Bild aus D. Klar *et al.*^[57] mit der Genehmigung von *Dalton Transactions* (RightsLink). 97
- Abb. 12.1.1:** ¹H-NMR-Spektrum von 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (L1) in DMSO-d⁶ 156
- Abb. 12.1.2:** ¹H-NMR-Spektrum von 5-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester in DMSO-d⁶. 156

Abb. 12.1.3: ^1H -NMR-Spektrum von 5- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure (L2) in DMSO-d^6	157
Abb. 12.1.4: ^1H -NMR-Spektrum von 3,5-Di- <i>tert</i> -Butylsalicylsäuremethylester in DMSO-d^6	1576
Abb. 12.1.5: ^1H -NMR-Spektrum von 3,5-Di- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure (L4) in DMSO-d^6	1587
Abb. 12.1.6: ^1H -NMR-Spektrum von 4-Chlorosalicylsäuremethylester in CDCl_3	1587
Abb. 12.1.7: ^1H -NMR-Spektrum von 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (L5) in DMSO-d^6	1598
Abb. 12.2.1: Graphische Auftragung des Produktes χ_{MT} gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex DyCuL_3 ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	160
Abb. 12.2.2: Graphische Auftragung des Produktes χ_{MT} gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex TbCuL_3 ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	160
Abb. 12.2.3: Graphische Auftragung des Produktes χ_{MT} gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex GdCuL_3 ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	161
Abb. 12.2.4: Graphische Auftragung des Produktes χ_{MT} gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex TbNiL_1 ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	161
Abb. 12.2.5: Graphische Auftragung des Produktes χ_{MT} gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex DyNiL_1 ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	162
Abb. 12.2.6: Graphische Auftragung des Produktes χ_{MT} gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex DyCuL_1 ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	162
Abb. 12.2.7: Graphische Auftragung des Produktes χ_{MT} gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex TbCuL_1 ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	16361
Abb. 12.2.8: Graphische Auftragung des Produktes χ_{MT} gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex GdCuL_1 ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	163
Abb. 12.2.9: Graphische Auftragung des Produktes χ_{MT} gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex CuL_5 ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	164

Abb. 12.2.10: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_M T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex CuL ₂ ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	164
Abb. 12.2.11: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_M T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex NiL ₂ ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	165
Abb. 12.2.12: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_M T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex NiL ₄ ; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.....	165
Abb. 12.2.13: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von DyCuL ₃ ; die Linien dienen der optischen Führung.....	166
Abb. 12.2.14: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von TbCuL ₃ ; die Linien dienen der optischen Führung.....	166
Abb. 12.2.15: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von GdCuL ₃ ; die Linien dienen der optischen Führung.	167
Abb. 12.2.16: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von TbNiL ₁ ; die Linien dienen der optischen Führung.	167
Abb. 12.2.17: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 8 K von DyNiL ₁ ; die Linien dienen der optischen Führung.	168
Abb. 12.2.18: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von DyCuL ₁ ; die Linien dienen der optischen Führung.....	168
Abb. 12.2.19: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von TbCuL ₁ ; die Linien dienen der optischen Führung.....	169
Abb. 12.2.20: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von GdCuL ₁ ; die Linien dienen der optischen Führung.	169
Abb. 12.2.21: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 4 bis 10 K von CuL ₅ ; die Linien dienen der optischen Führung.....	170
Abb. 12.2.22: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von CuL ₂ ; die Linien dienen der optischen Führung.....	170
Abb. 12.2.23: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von NiL ₂ ; die Linien dienen der optischen Führung.....	171
Abb. 12.2.24: Auftragung der <i>in-phase</i> Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen <i>ac</i> -Messung bei 2 K von DyCuL ₃ ; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.	172

- Abb. 12.2.25:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von DyCuL3; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 172
- Abb. 12.2.26:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von DyCuL3; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 173
- Abb. 12.2.27:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 1000 Oe von DyCuL3 (1,8 bis 8,8 K); die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 173
- Abb. 12.2.28:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung von DyCuL3; die Linien dienen der optischen Führung. 174
- Abb. 12.2.29:** Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem statischen Magnetfeld von 1000 Oe von DyCuL3; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt. 174
- Abb. 12.2.30:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,9 K) bei 0 Oe von TbCuL3; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 175
- Abb. 12.2.31:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,9 K) bei 0 Oe von TbCuL3; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 175
- Abb. 12.2.32:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung von TbCuL3; die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 176
- Abb. 12.2.33:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 0 Oe von TbCuL3. 176
- Abb. 12.2.34:** Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung von TbCuL3; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Orbachprozess berücksichtigt. 177

-
- Abb. 12.2.35:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von TbNiL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 177
- Abb. 12.2.36:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von TbNiL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 178
- Abb. 12.2.37:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von TbNiL1. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel..... 178
- Abb. 12.2.38:** Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 0 Oe von TbNiL1; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman- und Orbachprozess berücksichtigt. 179
- Abb. 12.2.39:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 7,1 K) bei 1000 Oe von TbNiL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel..... 179
- Abb. 12.2.40:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 7,1 K) bei 1000 Oe von TbNiL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel..... 180
- Abb. 12.2.41:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 7,1 K) bei 1000 Oe von TbNiL1. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 180
- Abb. 12.2.42:** Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 1000 Oe von TbNiL1; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt. 181
- Abb. 12.2.43:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung (200 bis 1600 Oe) bei 2 K von DyNiL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel..... 181
-

- Abb. 12.2.44:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung (200 bis 1600 Oe) bei 2 K von DyNiL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel..... 182
- Abb. 12.2.45:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,8 bis 6,0 K) bei 0 Oe von DyNiL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 182
- Abb. 12.2.46:** Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 0 Oe von DyNiL1; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt. 183
- Abb. 12.2.47:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von DyCuL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 183
- Abb. 12.2.48:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von DyCuL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel. 184
- Abb. 12.2.49:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von DyCuL1. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel..... 184
- Abb. 12.2.50:** Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 0 Oe von DyCuL1; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt..... 185
- Abb. 12.2.51:** Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 6,3 K) bei 1800 Oe von DyCuL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel..... 185
- Abb. 12.2.52:** Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 6,3 K) bei 1800 Oe

von DyCuL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.....	186
Abb. 12.2.53: Auftragung der <i>out-of-phase</i> Suszeptibilität gegen die <i>in-phase</i> Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen <i>ac</i> -Messung (1,9 bis 6,3 K) bei 1800 Oe von DyCuL1. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.....	186
Abb. 12.2.54: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen <i>ac</i> -Messung bei 1800 Oe von DyCuL1; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.	187
Abb. 12.2.55: Auftragung der <i>in-phase</i> Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen <i>ac</i> -Messung (1,9 bis 9,9 K) bei 1400 Oe von TbCuL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.....	187
Abb. 12.2.56: Auftragung der <i>out-of-phase</i> Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen <i>ac</i> -Messung (1,9 bis 9,9 K) bei 1400 Oe von TbCuL1; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.....	188
Abb. 12.2.57: Auftragung der <i>out-of-phase</i> Suszeptibilität gegen die <i>in-phase</i> Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen <i>ac</i> -Messung (1,9 bis 9,9 K) bei 1400 Oe von TbCuL1. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.....	188
Abb. 12.2.58: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen <i>ac</i> -Messung bei 1400 Oe von TbCuL1; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.	189
Abb. 12.3.1: IR-Spektrum von Dysprosium(III)-pivalat $Dy_2(piv)_6(Hpiv)_6$ (Dy-Piv).....	190
Abb. 12.3.2: IR-Spektrum von Gadolinium(III)-pivalat $Gd_2(piv)_6(Hpiv)_6$ (Gd-Piv).	190
Abb. 12.3.3: IR-Spektrum von Terbium(III)-pivalat $Tb_2(piv)_6(Hpiv)_6$ (Tb-Piv).....	191
Abb. 12.3.4: IR-Spektrum von gebranntem Nickel(II)-pivalat $[Ni(piv)_2]_n$ (Ni-Piv).	191
Abb. 12.3.5: IR-Spektrum von Kupfer(II)-pivalat $[Cu_2(piv)_4(EtOH)_2]$ (Cu-Piv).....	192
Abb. 12.3.6: IR-Spektrum von 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (L1).	192
Abb. 12.3.7: IR-Spektrum von 5- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure (L2).	193
Abb. 12.3.8: IR-Spektrum von 3,5-Di- <i>tert</i> -Butylsalicylhydroxamsäure (L4).....	193

Abb. 12.3.9: IR-Spektrum von 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (L5).	194
Abb. 12.3.10: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (DyCuL3).	194
Abb. 12.3.11: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Tb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (TbCuL3).	195
Abb. 12.3.12: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Gd(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (GdCuL3).	195
Abb. 12.3.13: IR-Spektrum von $(\text{Hmorph})_5\{\text{Tb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{4-OMe-shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}$ (TbNiL1).	196
Abb. 12.3.14: IR-Spektrum von $(\text{Hmorph})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{4-OMe-shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}$ (DyNiL1).	196
Abb. 12.3.15: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{4-OMe-shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (DyCuL1).	197
Abb. 12.3.16: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Tb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{4-OMe-shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (TbCuL1).	197
Abb. 12.3.17: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Gd(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{4-OMe-shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (GdCuL1).	198
Abb. 12.3.18: IR-Spektrum von $(\text{Hmorph})_4\{\text{Cu(II)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{4-Cl-shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2\}$ (CuL5).	198
Abb. 12.3.19: IR-Spektrum von $\text{Cu(II)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{5-t-Bu-shi})\text{-4}}](\text{Hpip})_2$ (CuL2).	199
Abb. 12.3.20: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_4\{\text{Ni(II)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(\text{5-t-Bu-shi})\text{-4}}]\}(\mu^2\text{-piv})(\eta^1\text{-piv})$ (NiL2).	199
Abb. 12.3.21: IR-Spektrum von $\text{Ni}_7(3,5\text{-Di-t-Bu-shi})(\mu^2\text{-3,5-Di-t-Bu-salicylat})_6(\text{Hmorph})_3(\mu^3\text{-O}^2)_2(\mu^4\text{-O}^2)_2$ (NiL4).	200
Abb. 12.5.1: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes DyCuL3. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blau Linie) und den Dysprosium $M_{5,4}$ - Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.	211
Abb. 12.5.2: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes TbCuL3. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blaue Linie) und den Terbium $M_{5,4}$ - Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.	211
Abb. 12.5.3: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes GdCuL3. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blaue Linie) und den Gadolinium $M_{5,4}$ - Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.	212
Abb. 12.5.4: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes TbNiL1. Die Messung wurde an den Nickel $L_{3,2}$ -Kanten (links, grüne Linie) und den Terbium $M_{5,4}$ - Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das	

externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.	212
Abb. 12.5.5: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes DyNiL1. Die Messung wurde an den Nickel $L_{3,2}$ -Kanten (links, grüne Linie) und den Dysprosium $M_{5,4}$ - Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.	213
Abb. 12.5.6: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes DyCuL1. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blaue Linie) und den Dysprosium $M_{5,4}$ - Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.	213
Abb. 12.5.7: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (unten) des Komplexes TbCuL1. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blaue Linie) und den Terbium $M_{5,4}$ - Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.	214
Abb. 12.5.8: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes CuL2. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (blaue Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.....	214
Abb. 12.5.9: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes NiL2. Die Messung wurde an den Nickel $L_{3,2}$ -Kanten (grüne Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.....	215

11. Tabellenverzeichnis

- Tab. 3.1:** Gegenüberstellender Vergleich einiger Kristallstrukturparameter und Abstände der beiden Koordinationsverbindungen DyNiL1 und DyCuL1 mit jeweils einem zentralen Dysprosium(III)-ion..... 41
- Tab. 3.2:** Kristalldatenvergleich der Komplexserie LnCuL3; dabei handelt es sich bei DyCuL3 um einen Dy(III)-Komplex, bei TbCuL3 um einen Tb(III)-Komplex und GdCuL3 stellt den Gd(III)-Komplex dar. 48
- Tab. 3.3:** Vergleich einiger Abstände zwischen den Kristallstrukturen der LnCuL3-Serie und berechnete *Shape*-Werte der jeweiligen Komplexverbindungen; die Werte beziehen sich dabei auf jeweils eine *3d-4f*-Sandwichverbindung innerhalb der Kristallpackung..... 48
- Tab. 3.4:** Theoretische Werte magnetisch relevanter Parameter für Spin-Bahn gekoppelte Zustände der drei verwendeten Lanthanoid(III)-ionen Gd(III), Tb(III) und Dy(III). 55
- Tab. 3.5:** Gemessene und erwartete Werte von $\chi_M T$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der Magnetisierung M in $N\mu_B$ in Bezug auf die jeweils enthaltenen Übergangsmetall- und Lanthanoid(III)-ionen aller dargestellten *3d-4f*-Sandwichmetallakronenkomplexe (LnCuL3-, LnNiL1- und LnCuL1-Serie). 57
- Tab. 3.6:** Übersicht der Ergebnisse für die effektiven Energiebarrieren U_{eff} in Kelvin für die Dysprosium(III)- und Terbium(III)-Sandwichkomplexe der Serien LnCuL3, LnNiL1 und LnCuL1; es werden jeweils die Ergebnisse für einen Fit durch die Arrheniusgleichung (A), durch ein Modell, welches den Raman- (R), den Orbach- (O), den direkten (D) und den Quantentunnelprozess (Q) berücksichtigt (RODQ) und durch mögliche andere Modelle angegeben..... 70
- Tab. 3.7:** Barkla-Notation für *Core Level* Spektren. Ganz links handelt es sich um die Orbital-Notation, woraus sich in der Barkla-Notation die spektroskopischen Namen ergeben. Zudem sind die Bindungsenergie von Nickel (Ni) und Sauerstoff (O) angegeben, wobei es sich bei der Valenz um Bindungsenergien in einem Energiebereich von einigen eV handelt.^[125] 81
- Tab. 3.8:** Magnetische Momente aus den elementspezifischen XMCD-Messungen für das Spinmoment (μ_{spin}) und das Bahnmoment (μ_{orb}) der Komplexe CuL2 und NiL2 gemessen bei einem externen Magnetfeld von 7 T und einer Temperatur von 7 K. μ_{total} gibt die magnetischen Momente für ein einzelnes *3d*-Übergangsmetall(II)-ion (*3d*-ÜM) an. 85
- Tab. 3.9:** Magnetische Momente aus den elementspezifischen XMCD-Messungen für das Spinmoment (μ_{spin}) und das Bahnmoment (μ_{orb}) der *3d-4f*-Komplexserien LnCuL3, LnNiL1

und LnCuL1 gemessen bei einem externen Magnetfeld von 7 T und einer Temperatur von 7 K. μ_{total} gibt die magnetischen Momente für ein einzelnes 3d-Übergangsmetall(II)-ion (3d-ÜM) bzw. 4f-Lanthanoid(III)-ion (4f-Ln) an.	88
Tab. 12.4.1: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hpip})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (DyCuL3).	201
Tab. 12.4.2: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hpip})_5\{\text{Tb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (TbCuL3).	202
Tab. 12.4.3: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hpip})_5\{\text{Gd(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(\text{shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (GdCuL3).	203
Tab. 12.4.4: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hmorph})_5\{\text{Tb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(4\text{-OMe-shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}$ (TbNiL1).	204
Tab. 12.4.5: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hmorph})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(4\text{-OMe-shi})\text{-4}}]_2(\text{morph})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}$ (DyNiL1).	205
Tab. 12.4.6: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hpip})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(4\text{-OMe-shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (DyCuL1).	206
Tab. 12.4.7: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hmorph})_4\{\text{Cu(II)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(4\text{-Cl-shi})\text{-4}}]_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2(\text{CuL5})\}$	207
Tab. 12.4.8: Kristalldaten und Messparameter von $\text{Cu(II)}[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N}(5\text{-t-Bu-shi})\text{-4}}](\text{Hpip})_2$ (CuL2). ...	208
Tab. 12.4.9: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hpip})_4\{\text{Ni(II)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N}(5\text{-t-Bu-shi})\text{-4}}]\}(\mu^2\text{-piv})(\eta^1\text{-piv})$ (NiL2).	209
Tab. 12.4.10: Kristalldaten und Messparameter von $\text{Ni}_7(3,5\text{-Di-t-Bu-shi})(\mu^2\text{-3,5-Di-t-Bu-salicylat})_6(\text{Hmorph})_3(\mu^3\text{-O}^2)_2(\mu^4\text{-O}^2)_2$ (NiL4).	210
Tab. 12.6.1: Ergebnisse der Fits der $\ln(\tau^{-1})$ gegen die T^{-1} -Kurven aller Komplexverbindungen von denen αc -Messungen durchgeführt wurden. A_1 und A_2 nehmen bei den Messungen ohne zusätzlich angelegtes statisches Magnetfeld einen Wert von Null an (Feldabhängigkeit). Die Gleichung 3.12 berücksichtigt dabei alle möglichen Relaxationsprozesse (R: Raman-, O: Orbach-, D: direkter und Q: Quantentunnelprozess).	216

12. Anhang

12.1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

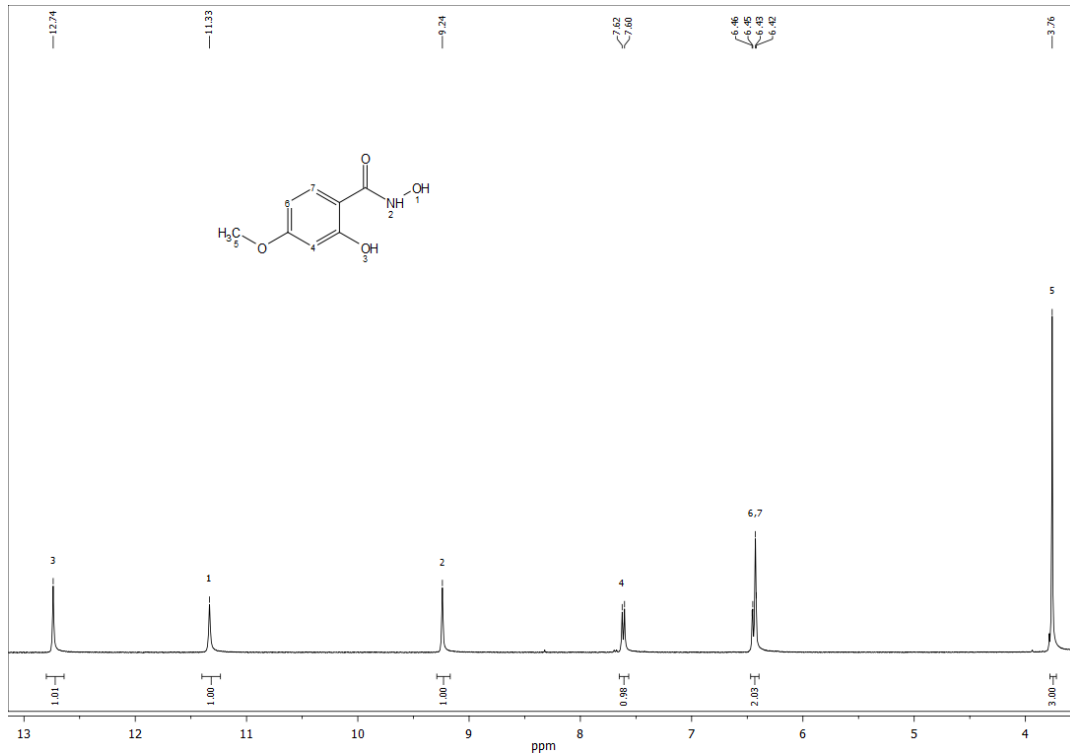


Abb. 12.1.1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (L1) in DMSO-d_6 .

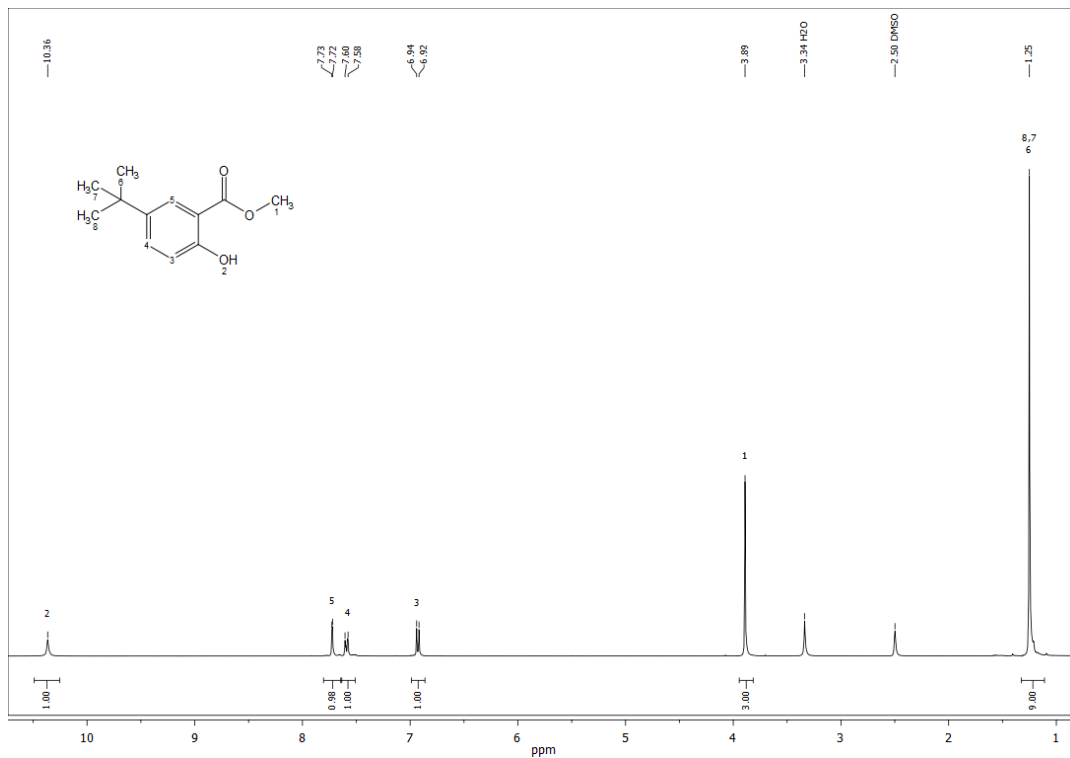


Abb. 12.1.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester in DMSO-d_6 .

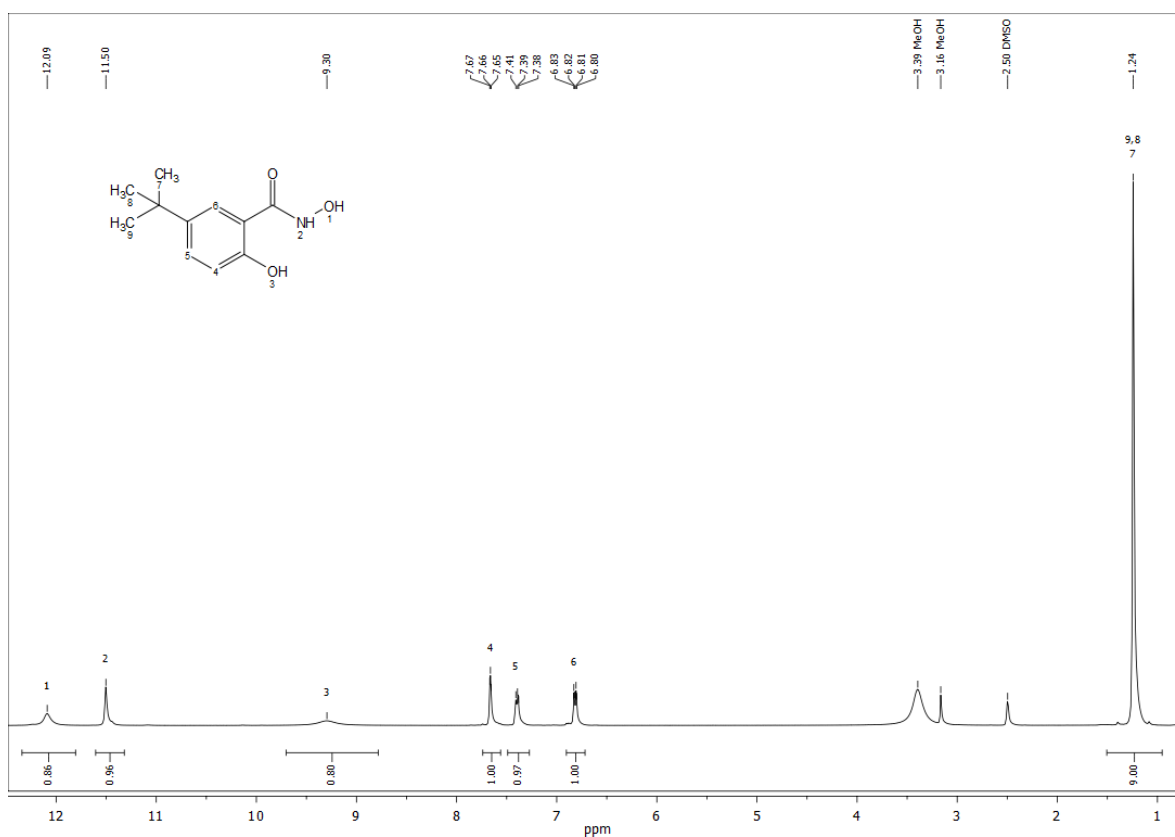


Abb. 12.1.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (L2) in DMSO-d_6 .

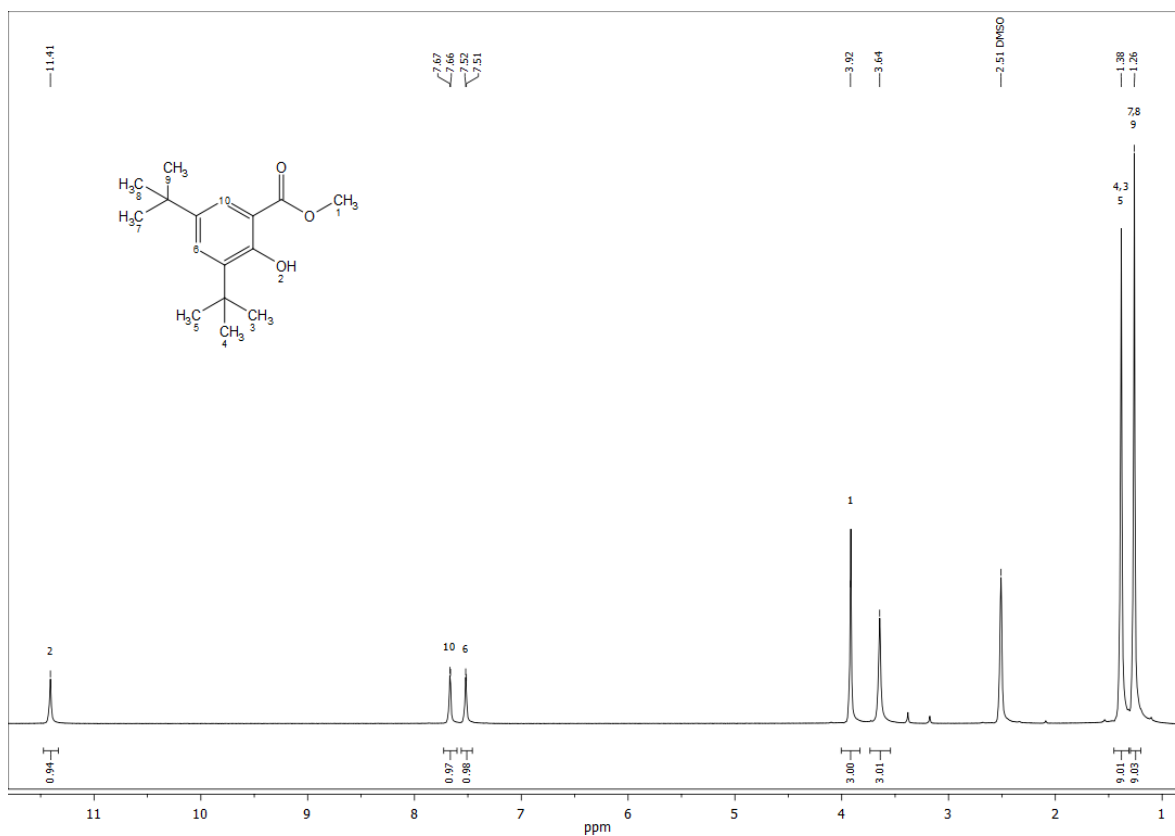


Abb. 12.1.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylsäuremethylester in DMSO-d_6 .

12. Anhang

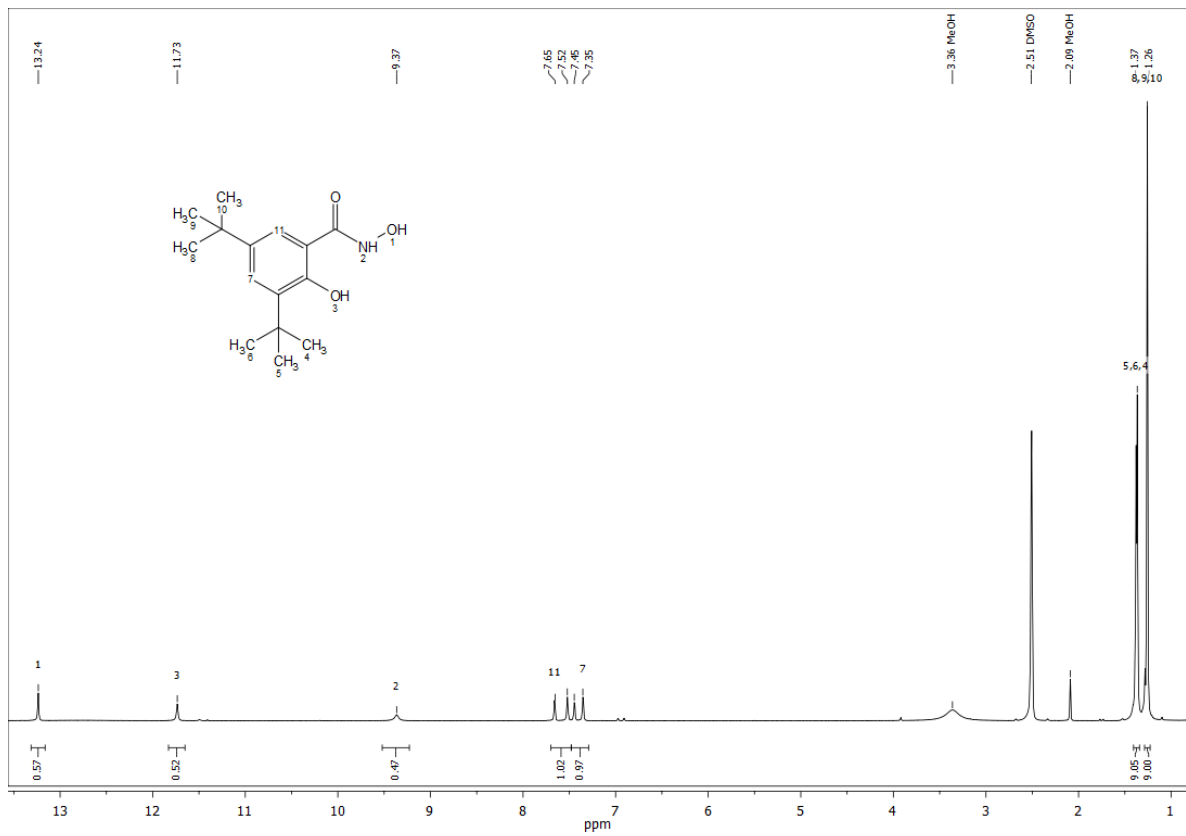


Abb. 12.1.5: ¹H-NMR-Spektrum von 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (L4) in DMSO-d⁶.

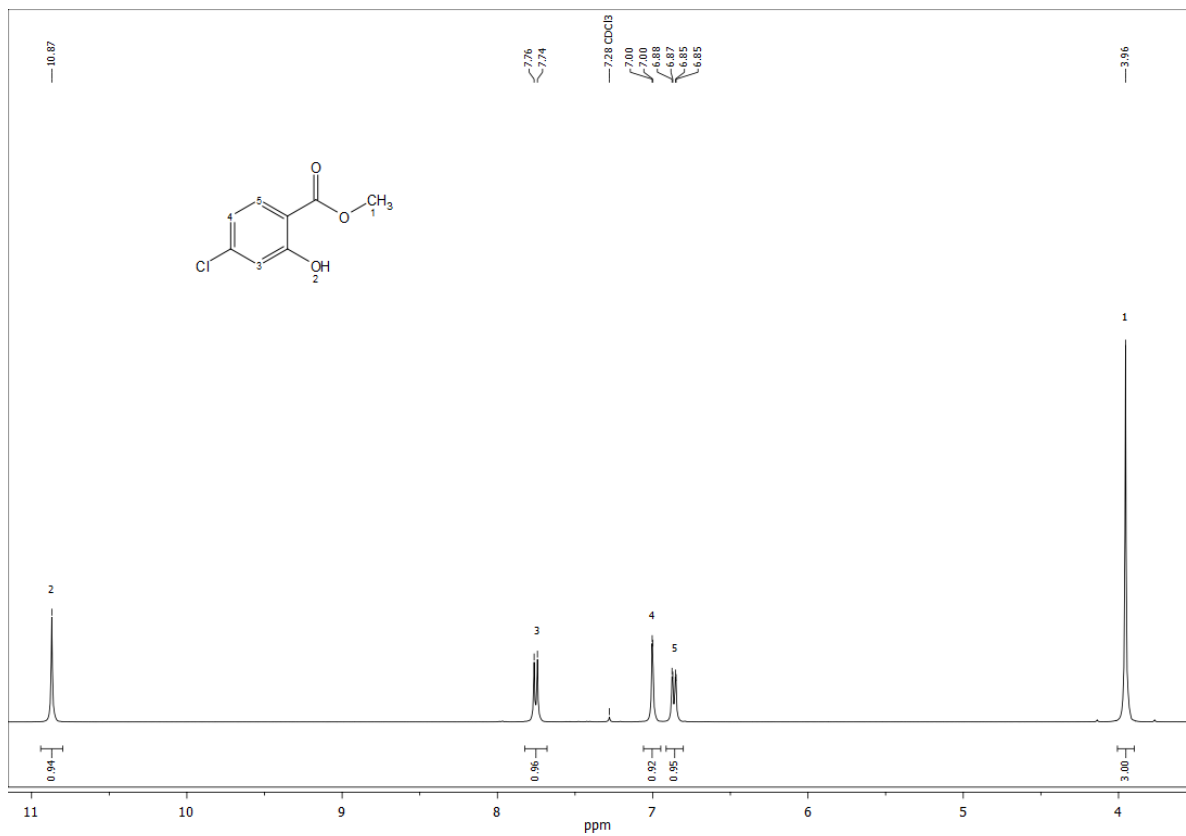


Abb. 12.1.6: ¹H-NMR-Spektrum von 4-Chlorosalicylsäuremethylester in CDCl₃.

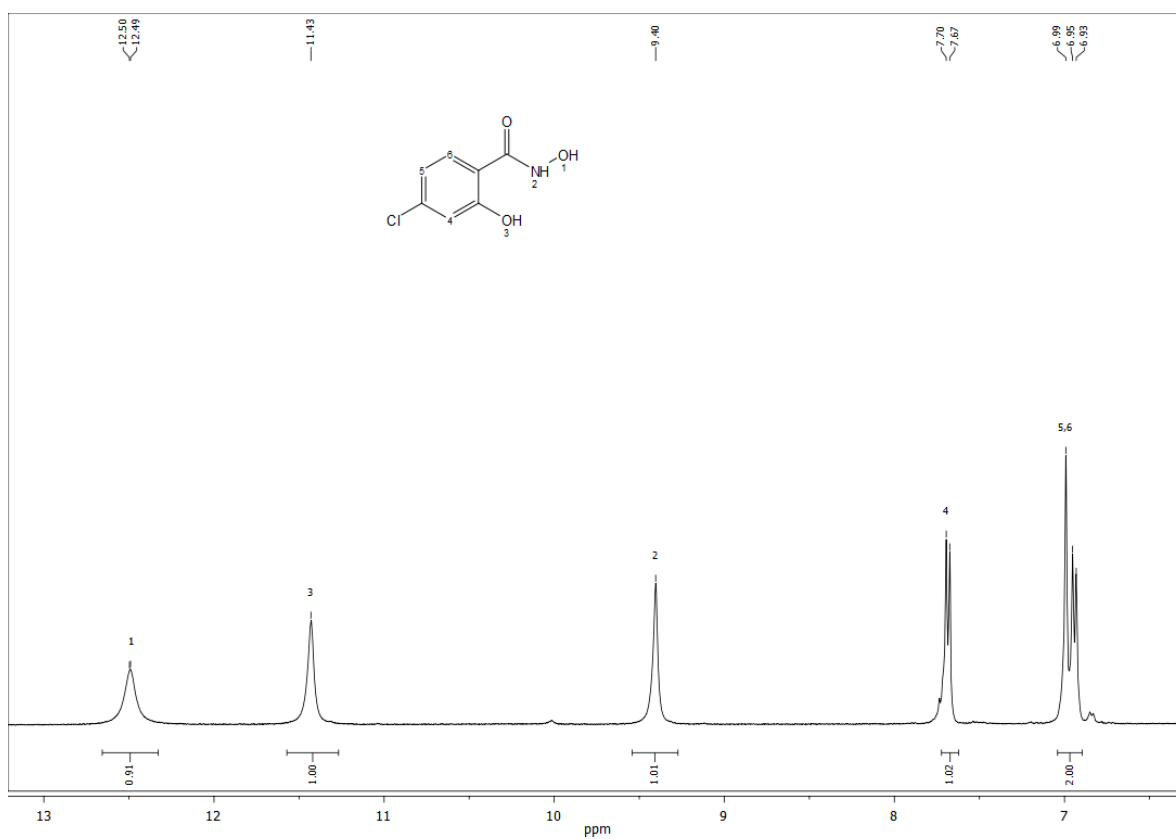


Abb. 12.1.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (L5) in DMSO-d_6 .

12.2 Magnetische Messungen

12.2.1 Messungen bei statischem Magnetfeld

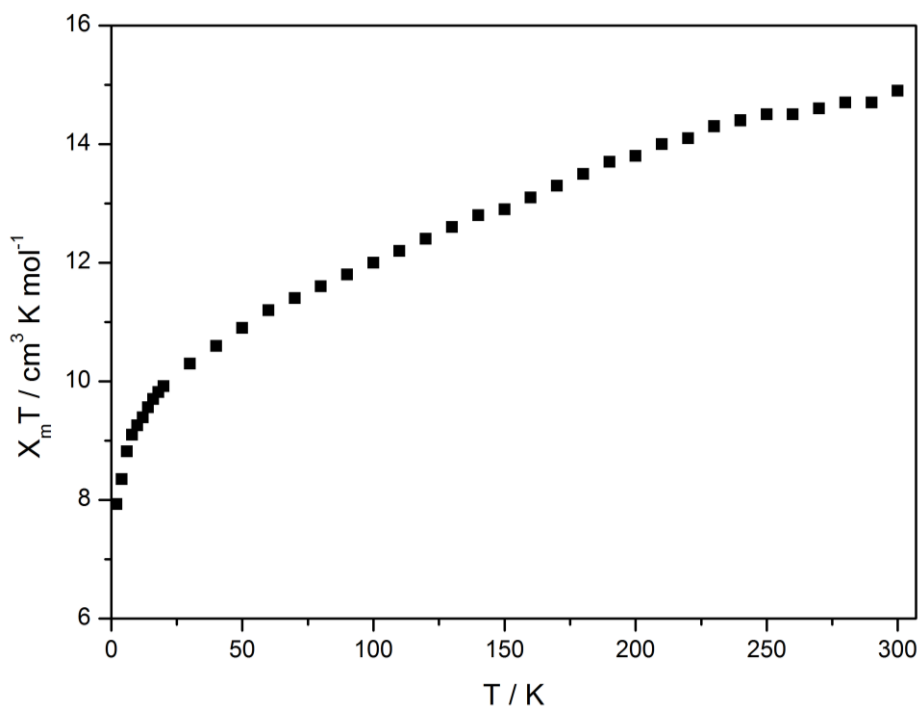


Abb. 12.2.1: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_m T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **DyCuL3**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

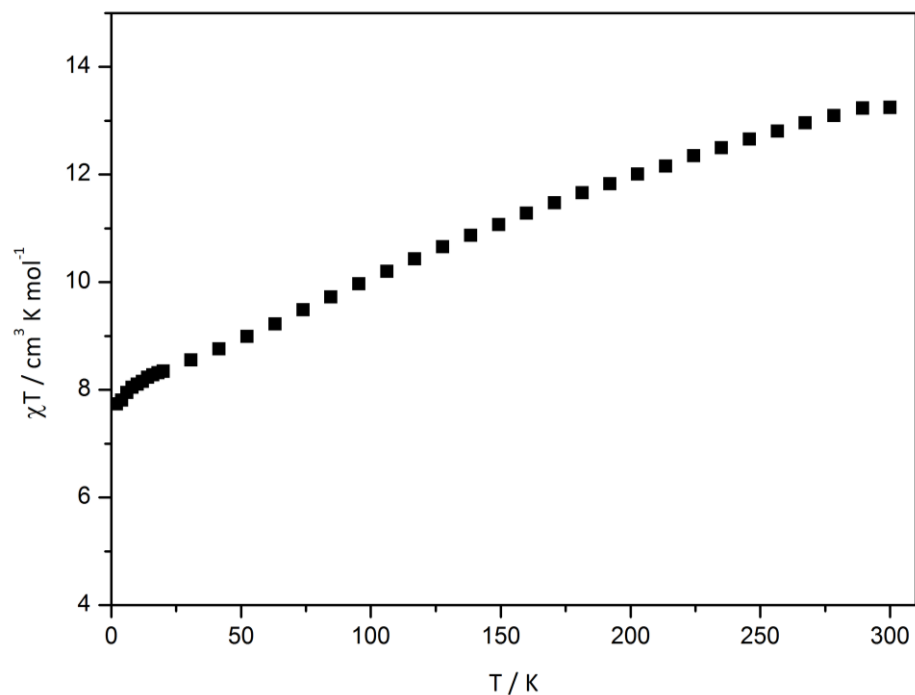


Abb. 12.2.2: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_m T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **TbCuL3**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

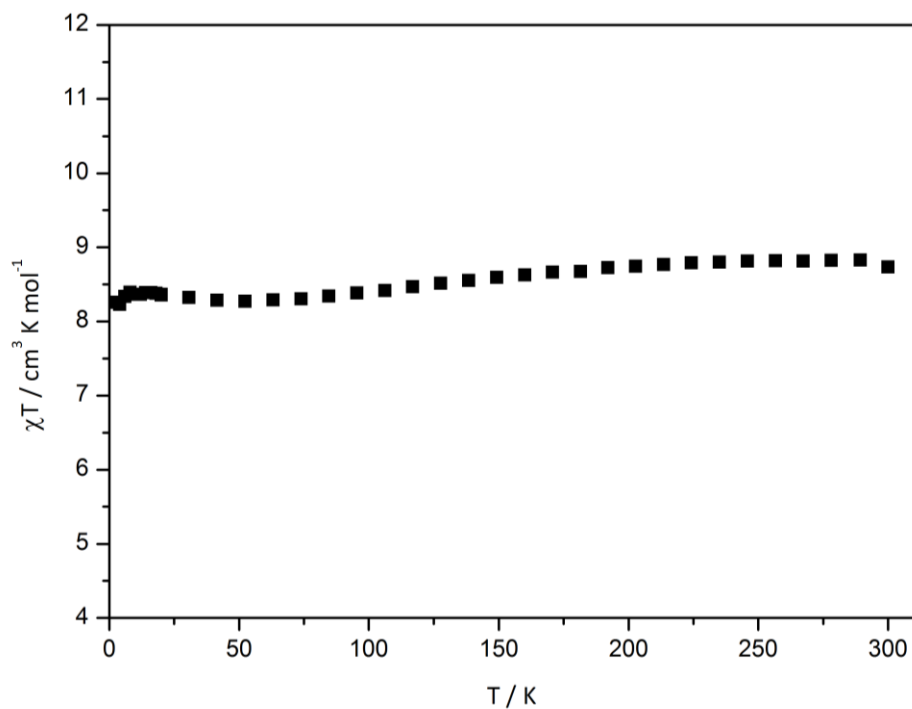


Abb. 12.2.3: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_M T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **GdCuL3**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

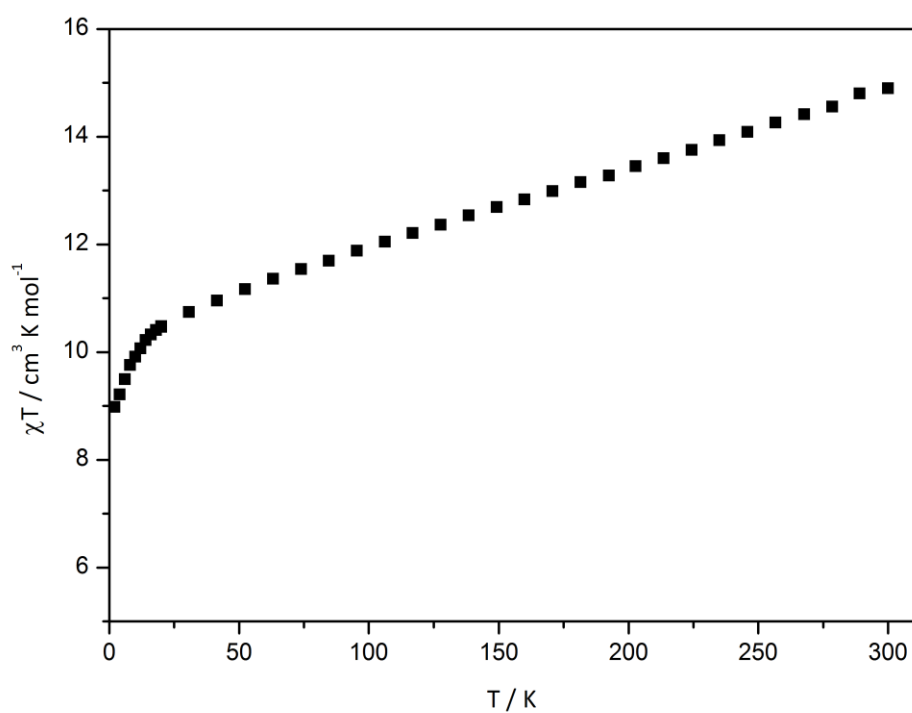


Abb. 12.2.4: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_M T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **TbNiL1**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

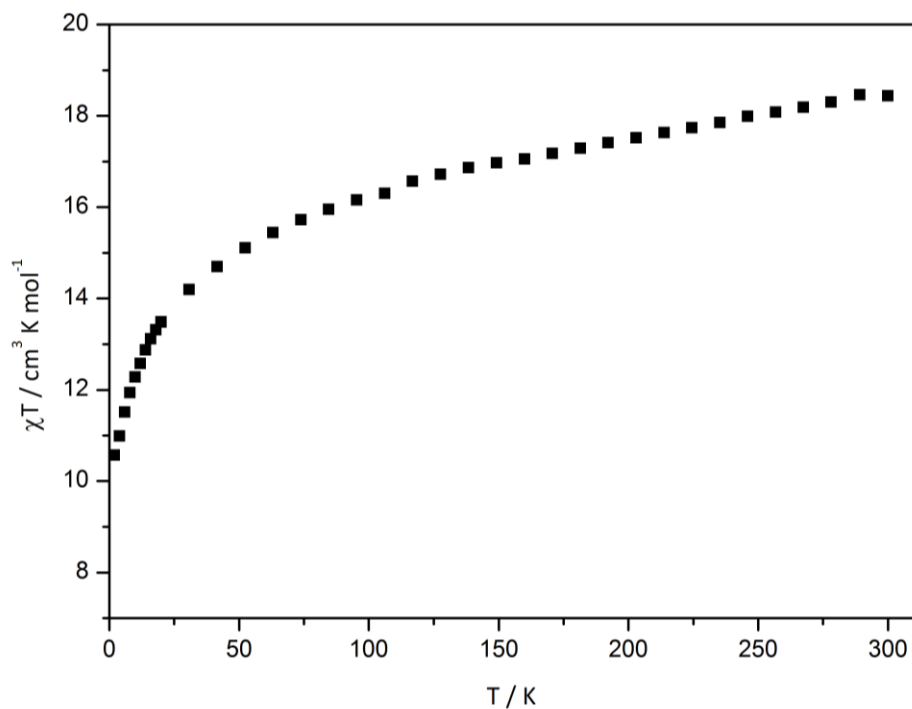


Abb. 12.2.5: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_M T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **DyNiL1**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

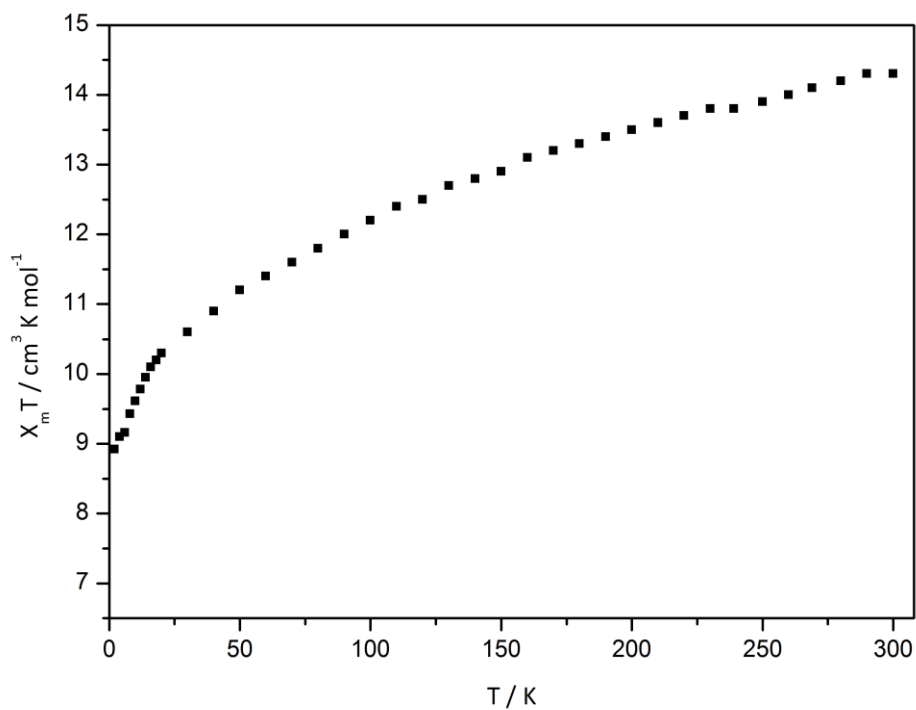


Abb. 12.2.6: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_M T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **DyCuL1**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

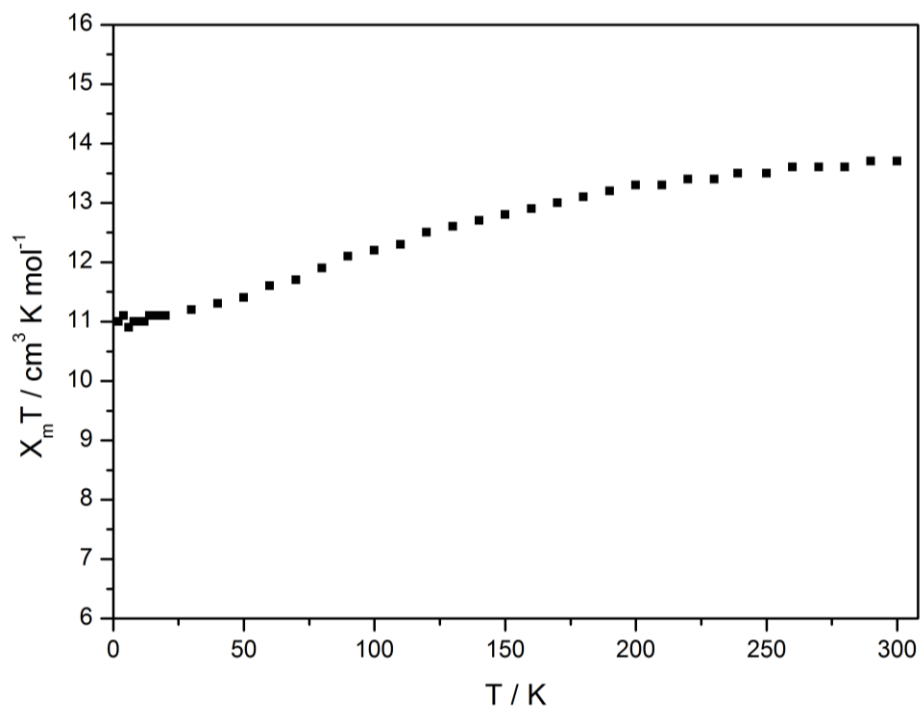


Abb. 12.2.7: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_m T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **TbCuL1**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

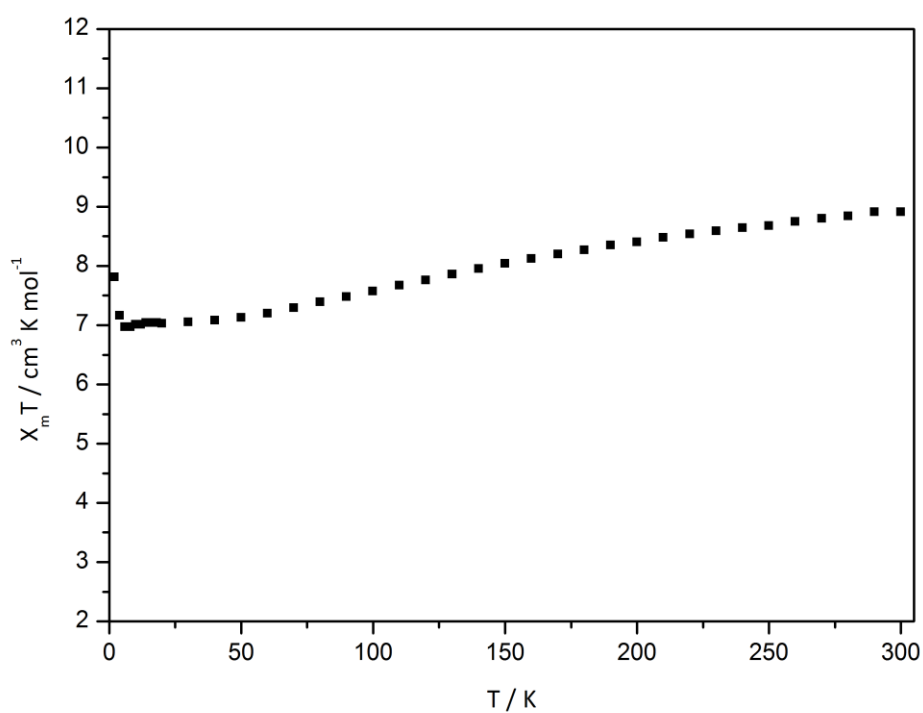


Abb. 12.2.8: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_m T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **GdCuL1**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

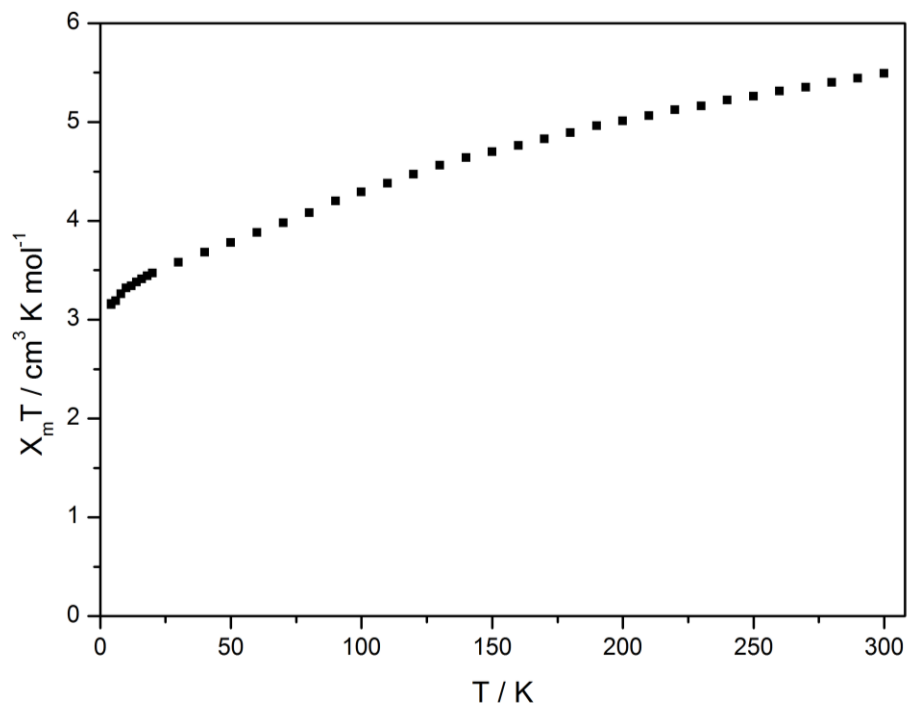


Abb. 12.2.9: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_m T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **CuL5**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

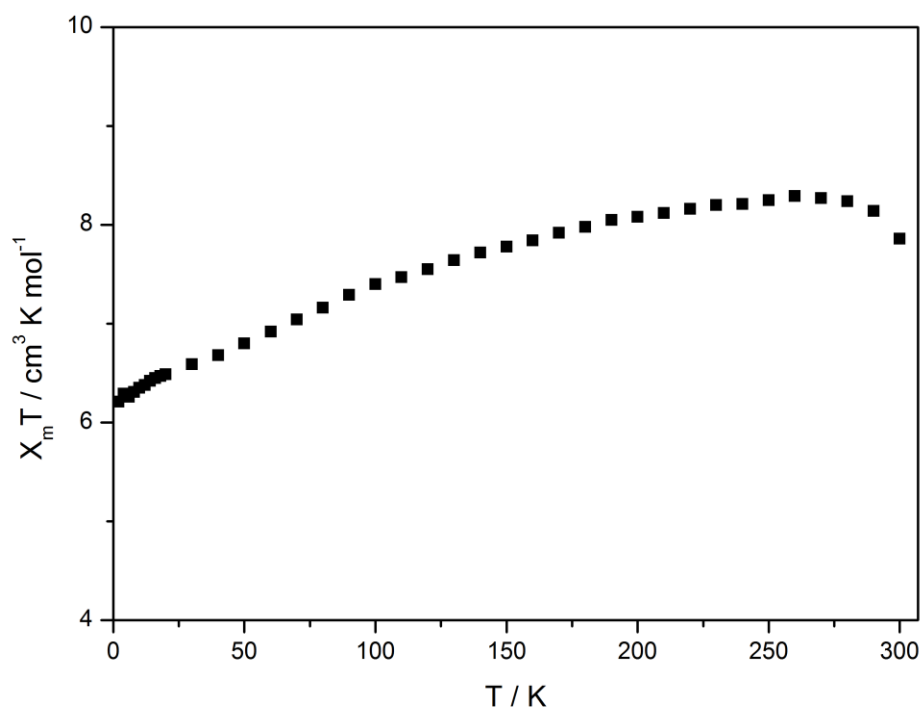


Abb. 12.2.10: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_m T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **CuL2**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

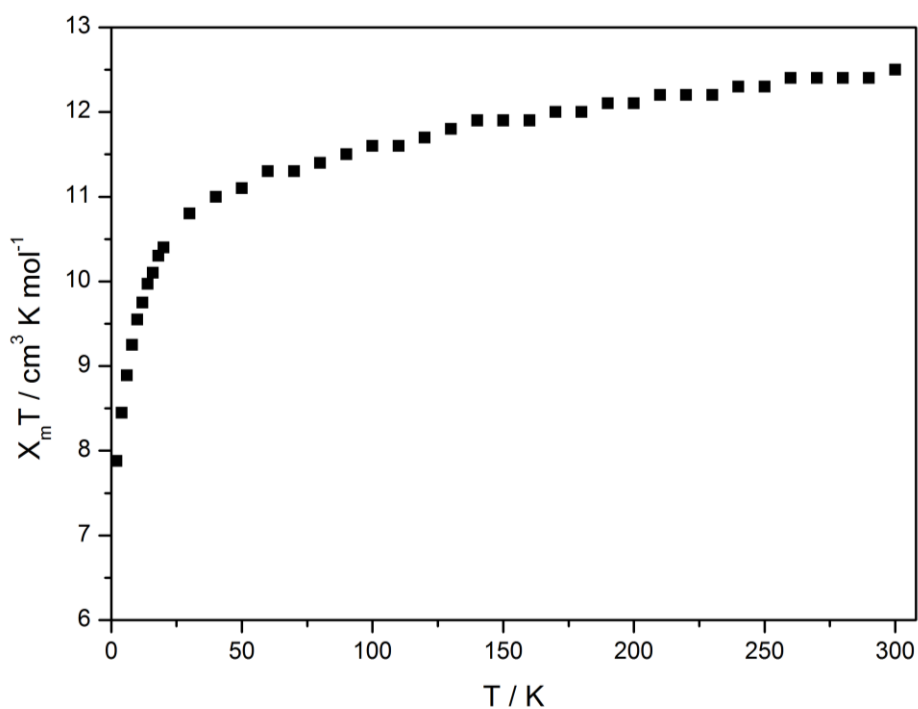


Abb. 12.2.11: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_m T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **NiL2**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

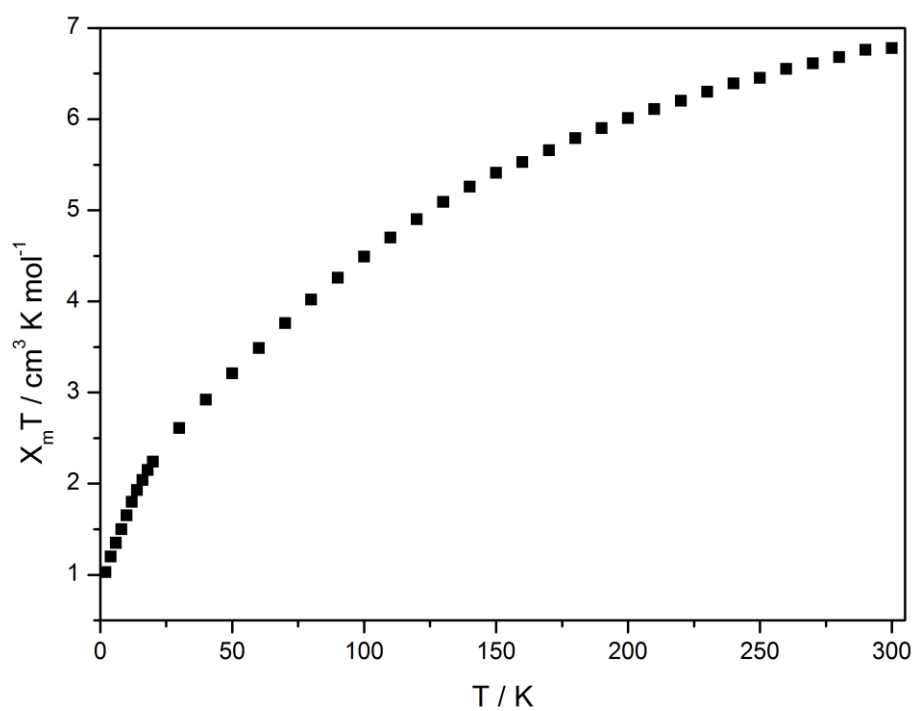


Abb. 12.2.12: Graphische Auftragung des Produktes $\chi_m T$ gegen die Temperatur T in Kelvin von Komplex **NiL4**; die Messung wurde bei einem Magnetfeld von 0,1 T von 2 bis 300 K durchgeführt.

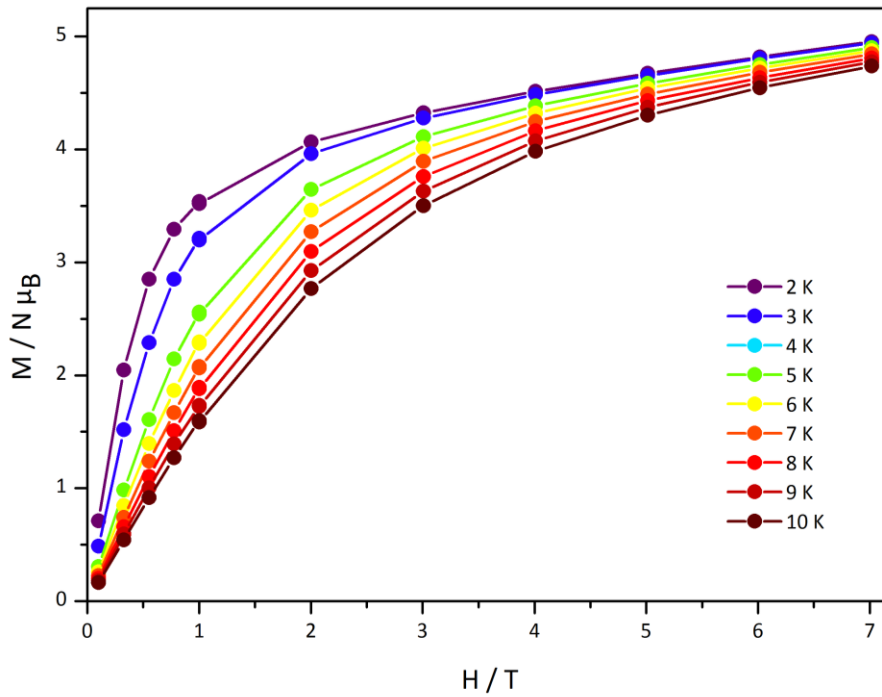


Abb. 12.2.13: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von **DyCuL3**; die Linien dienen der optischen Führung.

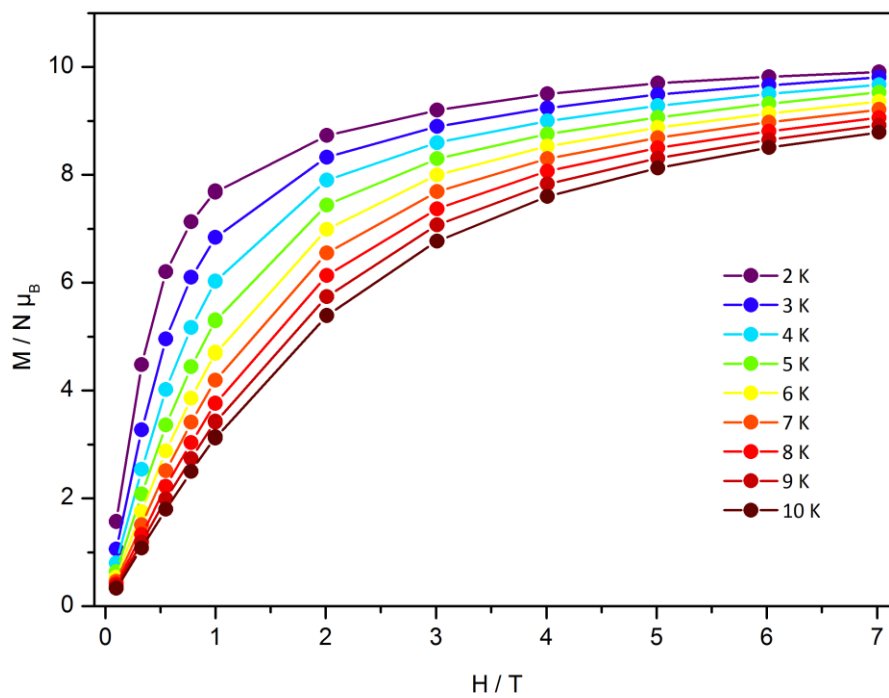


Abb. 12.2.14: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von **TbCuL3**; die Linien dienen der optischen Führung.

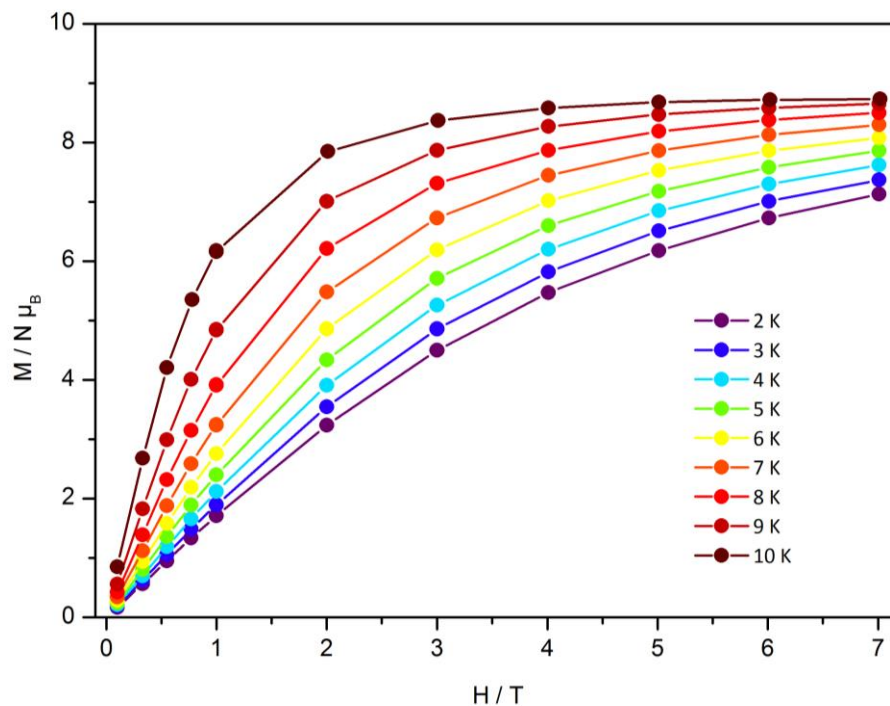


Abb. 12.2.15: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von GdCuL_3 ; die Linien dienen der optischen Führung.

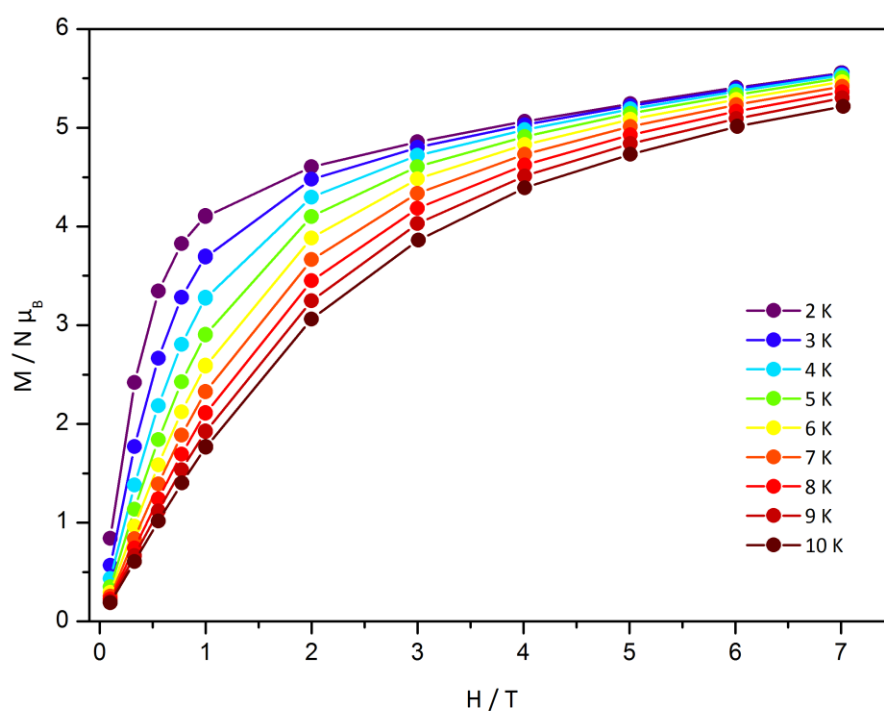


Abb. 12.2.16: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von TbNiL_1 ; die Linien dienen der optischen Führung.

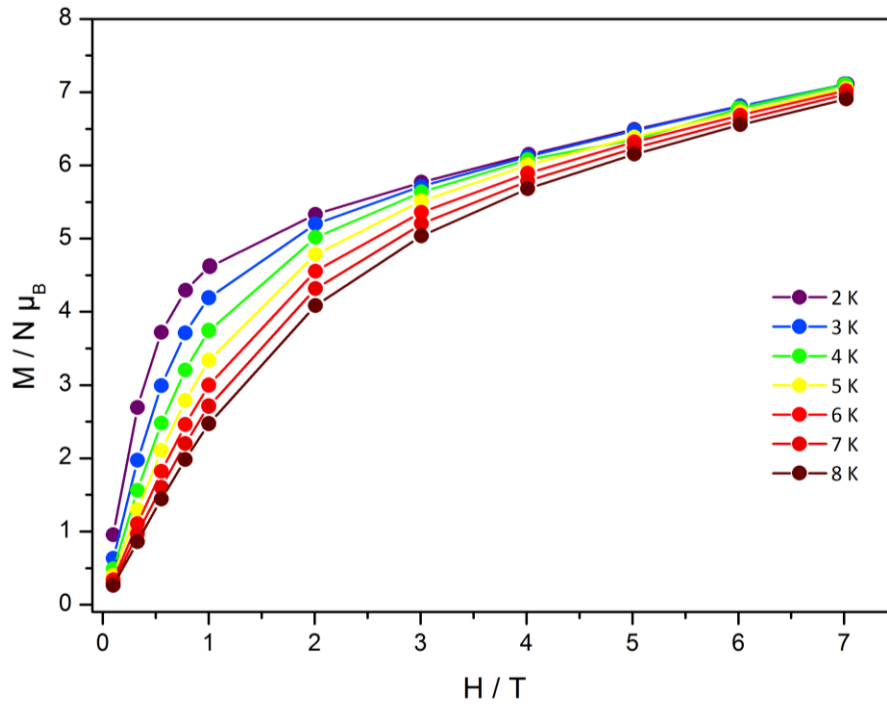


Abb. 12.2.17: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 8 K von **DyNiL1**; die Linien dienen der optischen Führung.

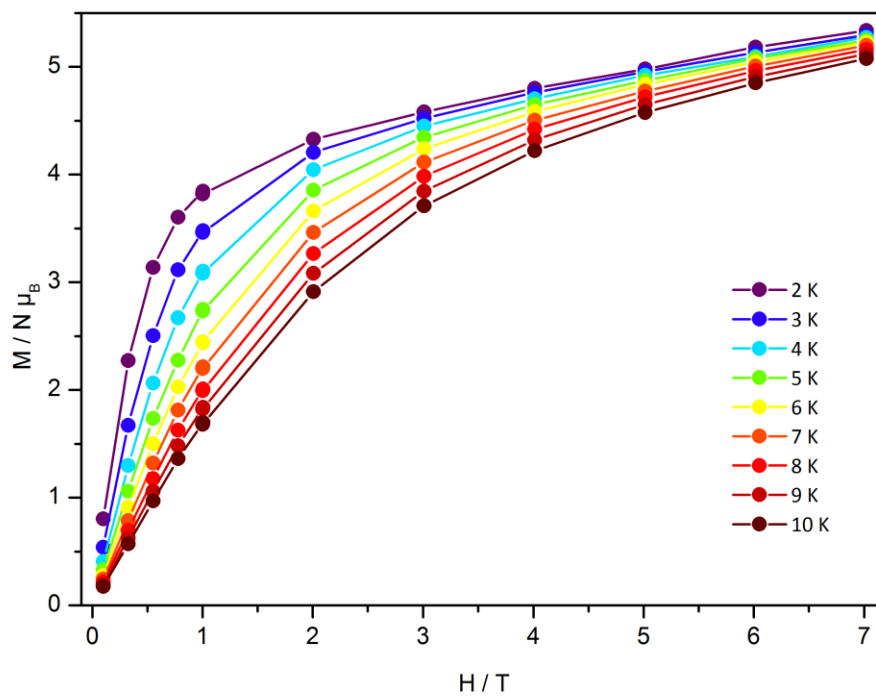


Abb. 12.2.18: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von **DyCuL1**; die Linien dienen der optischen Führung.

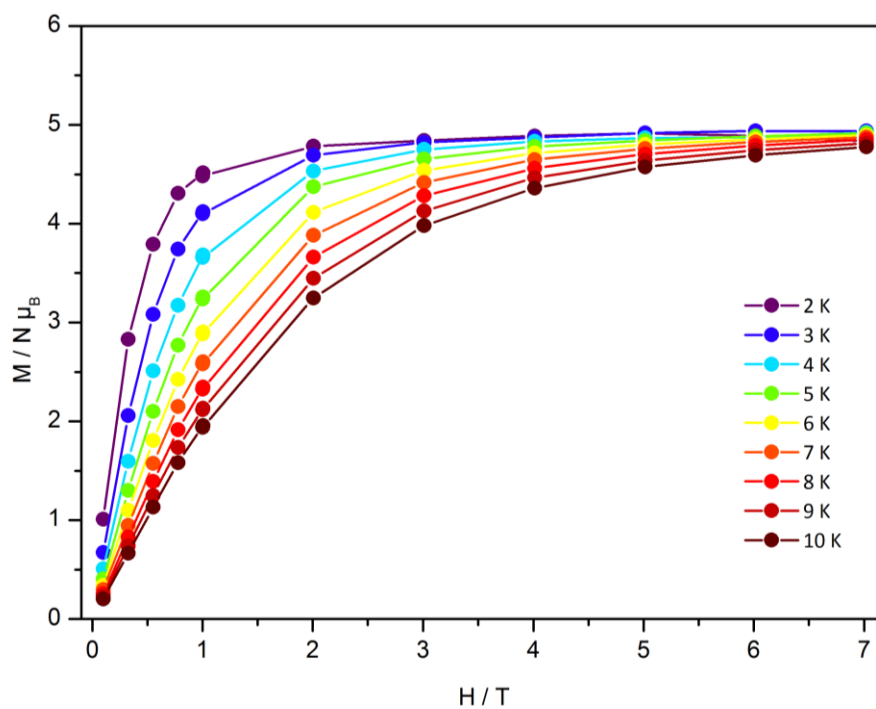


Abb. 12.2.19: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von **TbCuL1**; die Linien dienen der optischen Führung.

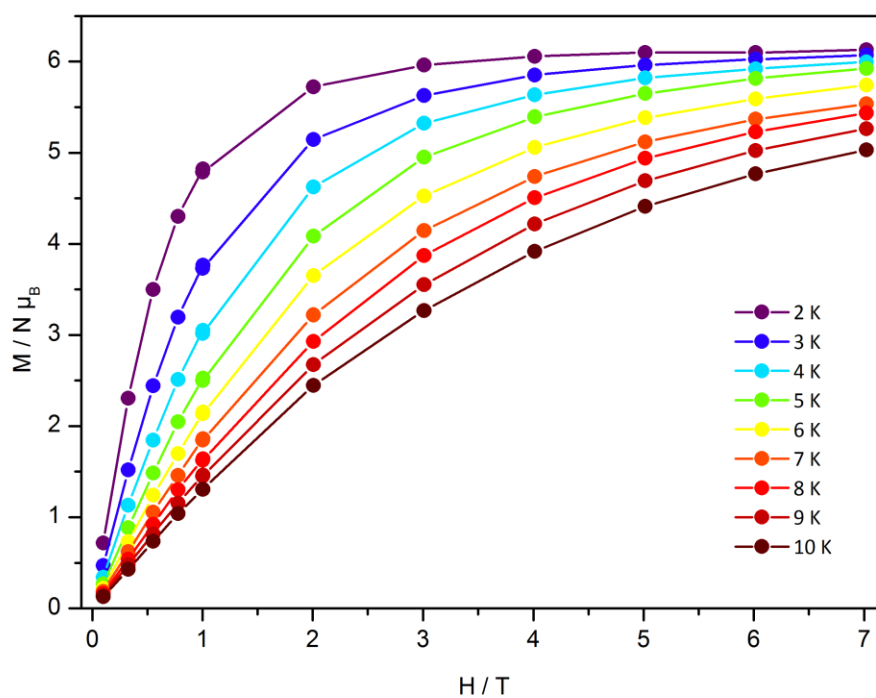


Abb. 12.2.20: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von **GdCuL1**; die Linien dienen der optischen Führung.

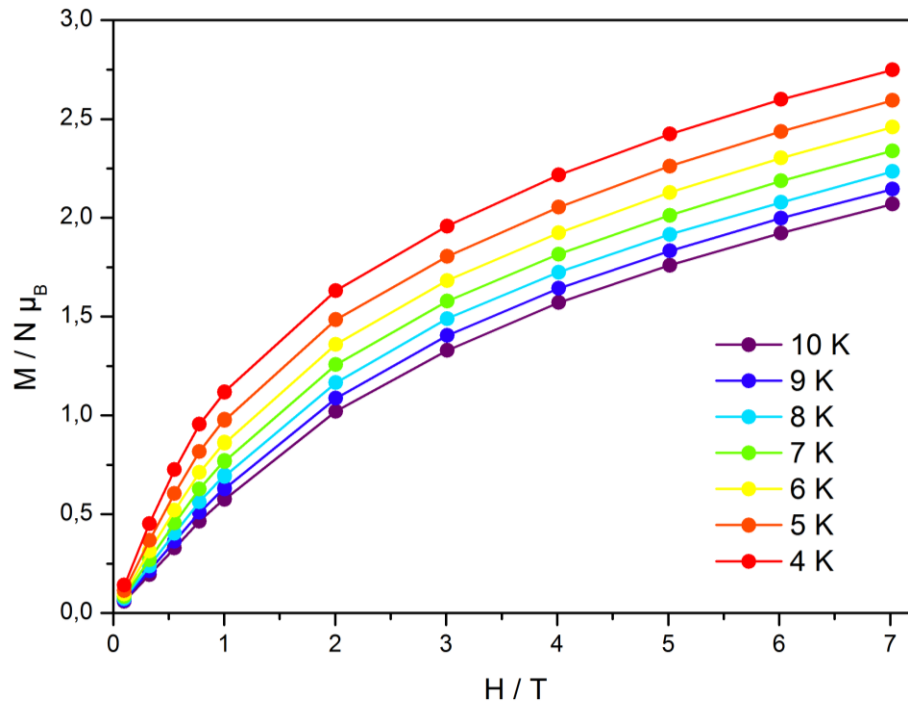


Abb. 12.2.21: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 4 bis 10 K von **CuL5**; die Linien dienen der optischen Führung.

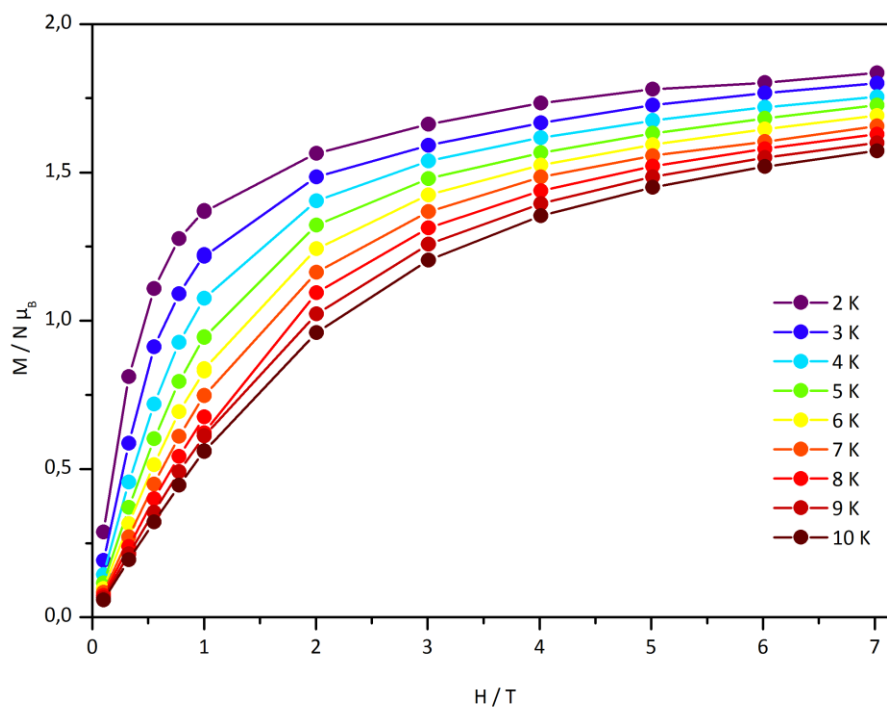


Abb. 12.2.22: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von **CuL2**; die Linien dienen der optischen Führung.

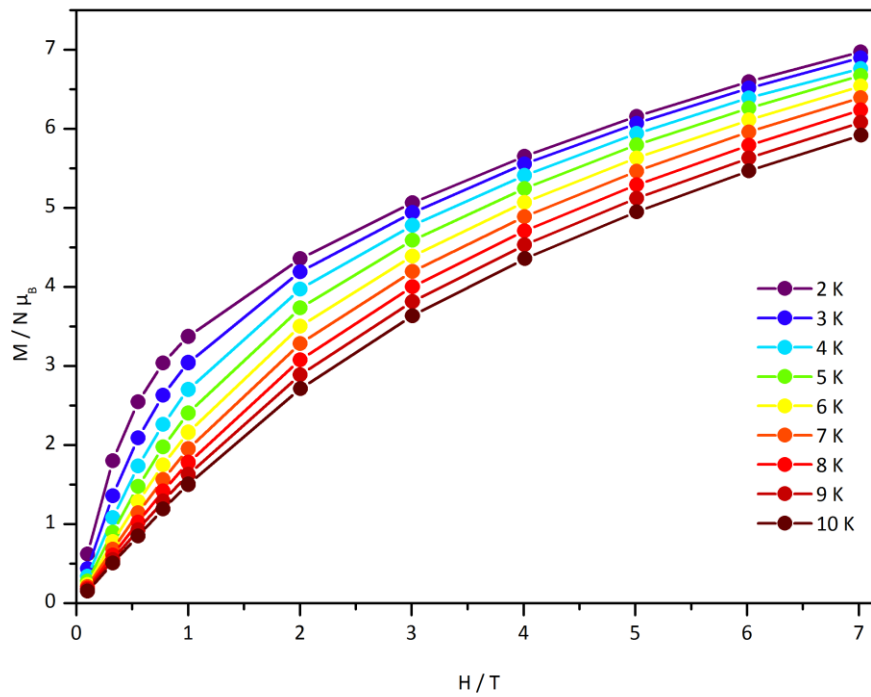


Abb. 12.2.23: Auftragung der Magnetisierung M gegen die Feldstärke H in einem Temperaturbereich von 2 bis 10 K von **NiL2**; die Linien dienen der optischen Führung.

12.2.2 Messungen bei dynamischem Magnetfeld

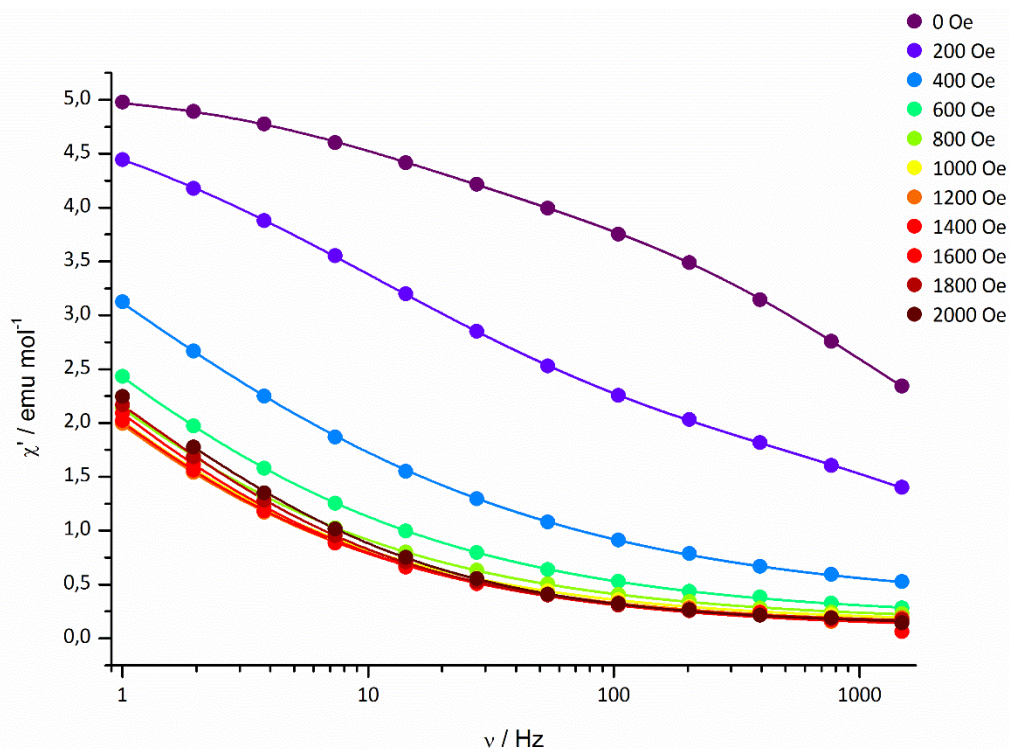


Abb. 12.2.24: Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **DyCuL3**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

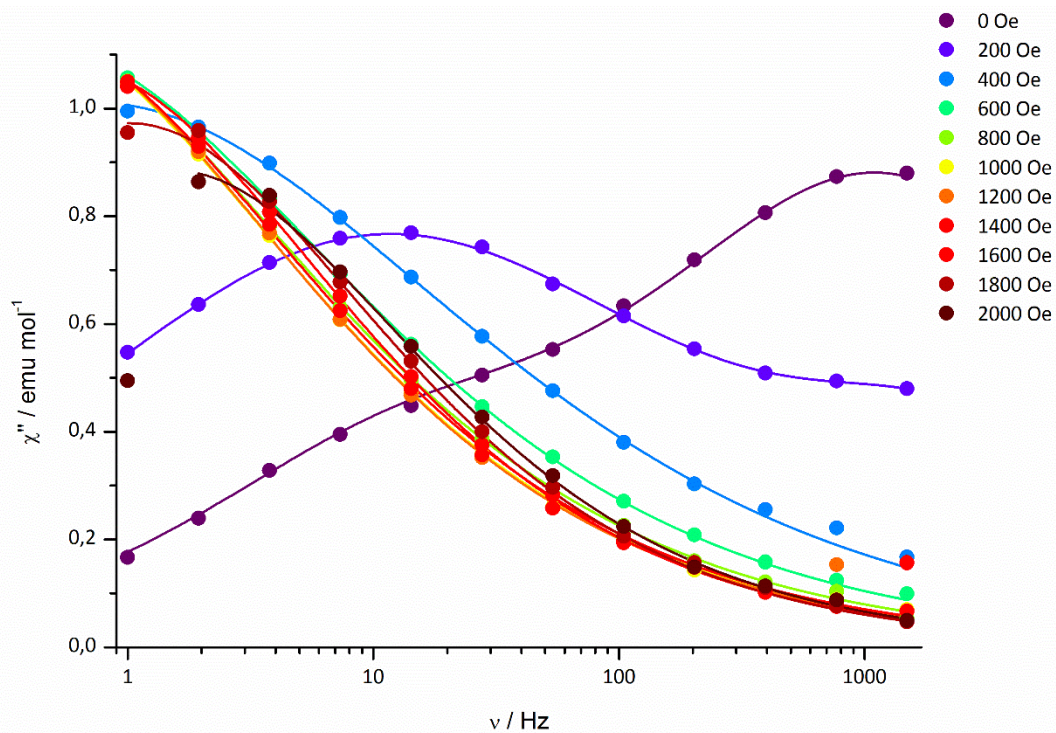


Abb. 12.2.25: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **DyCuL3**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

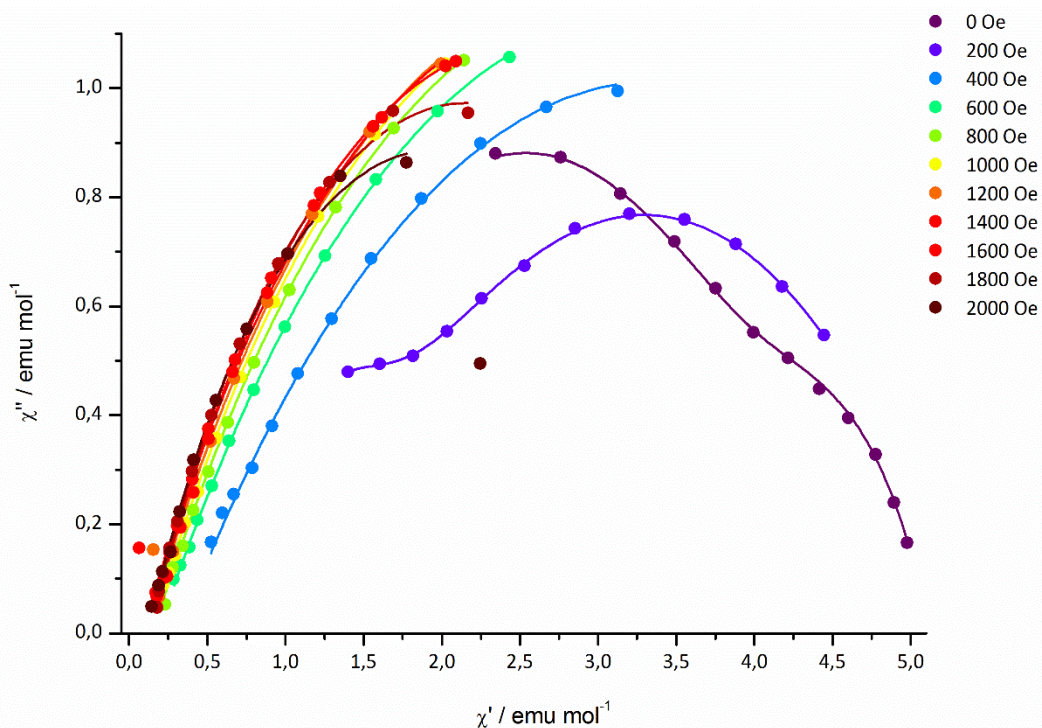


Abb. 12.2.26: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer feldabhängigen *ac*-Messung bei 2 K von **DyCuL3**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

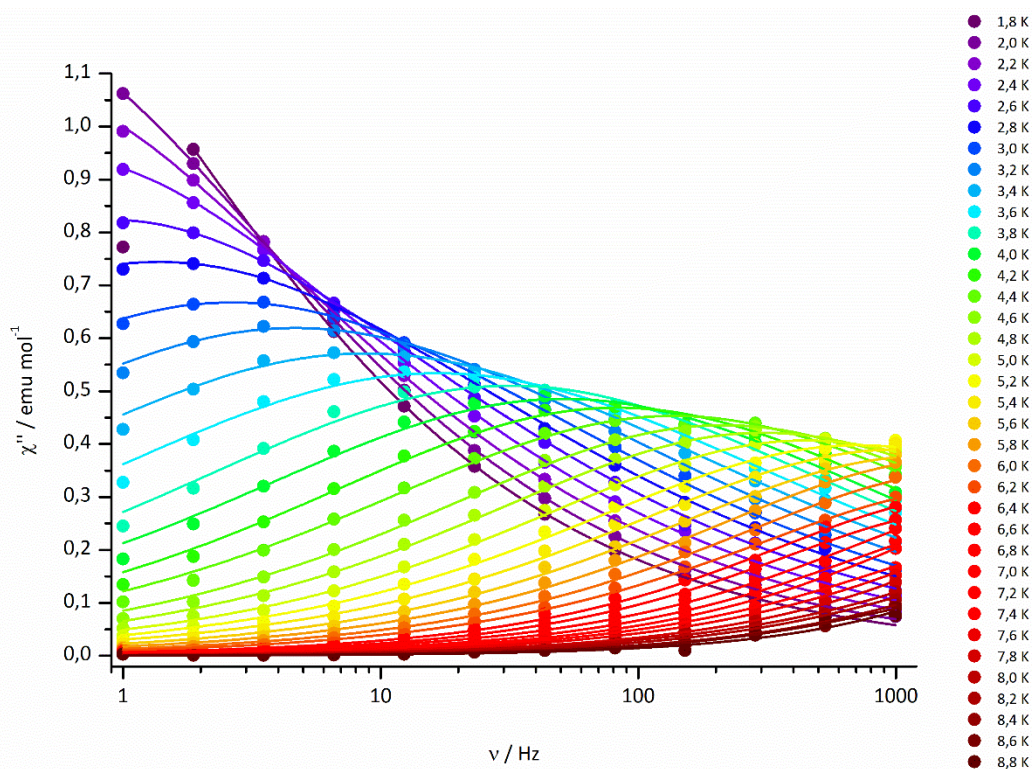


Abb. 12.2.27: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 1000 Oe von **DyCuL3** (1,8 bis 8,8 K); die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

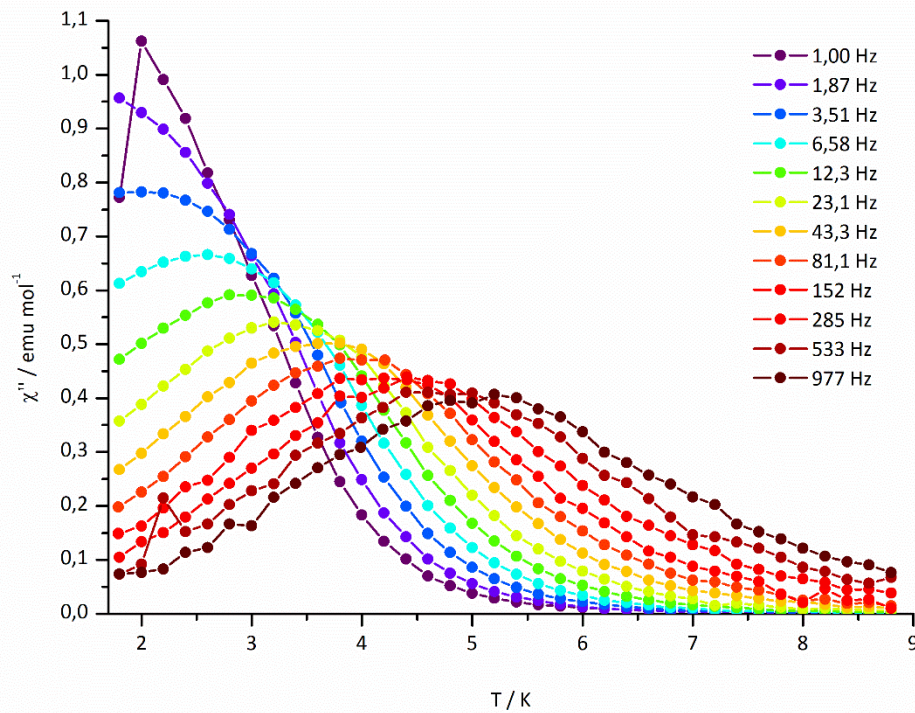


Abb. 12.2.28: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung von **DyCuL3**; die Linien dienen der optischen Führung.

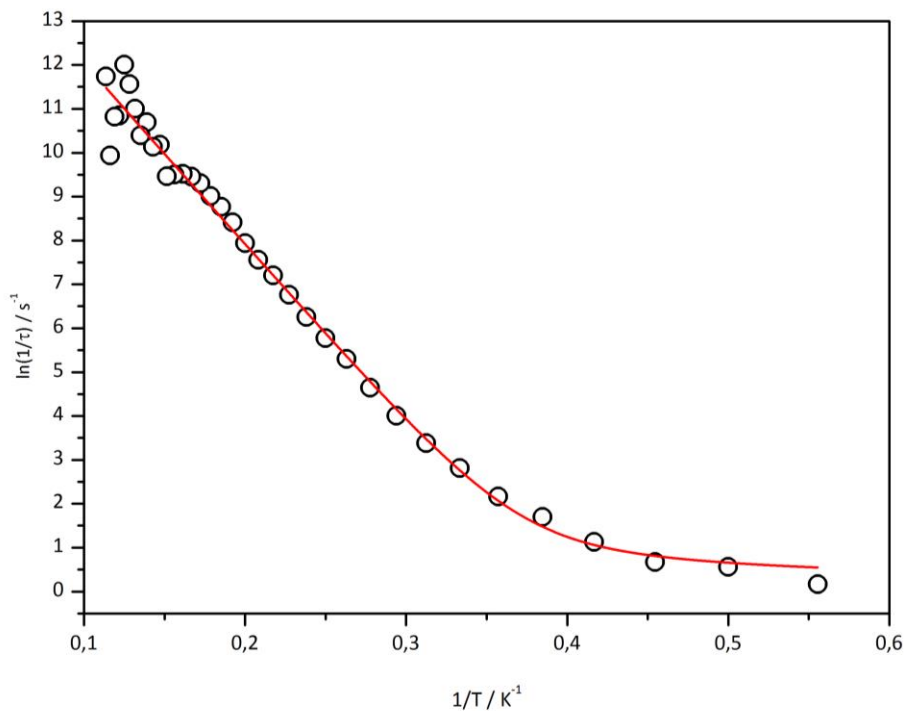


Abb. 12.2.29: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung mit einem statischen Magnetfeld von 1000 Oe von **DyCuL3**; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

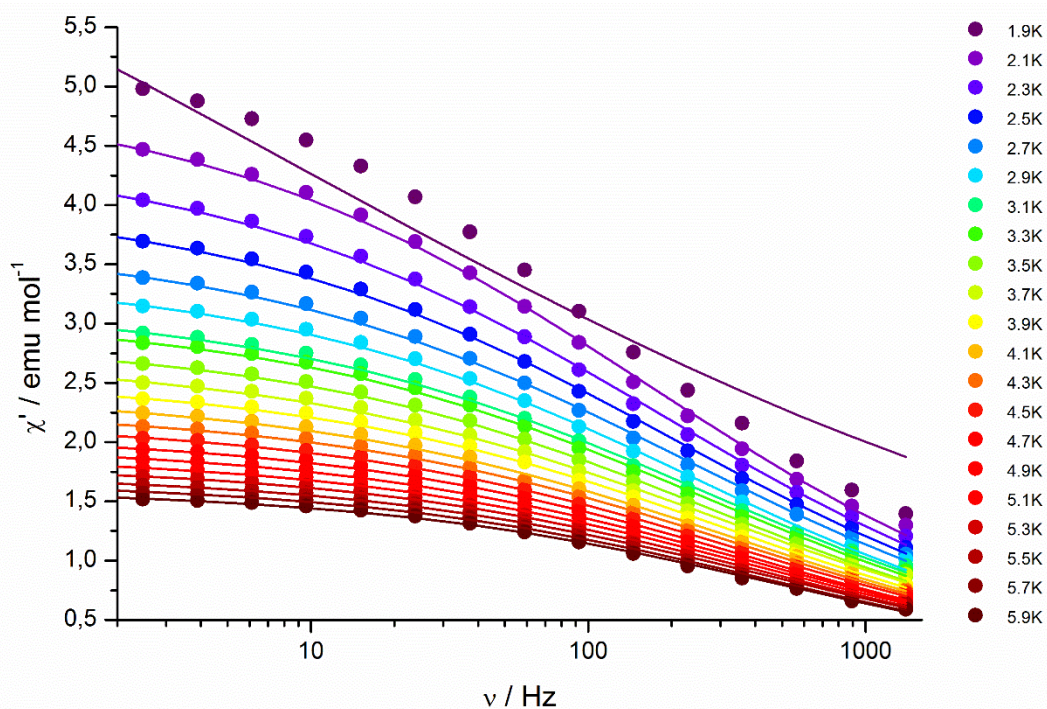


Abb. 12.2.30: Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,9 K) bei 0 Oe von **TbCuL3**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

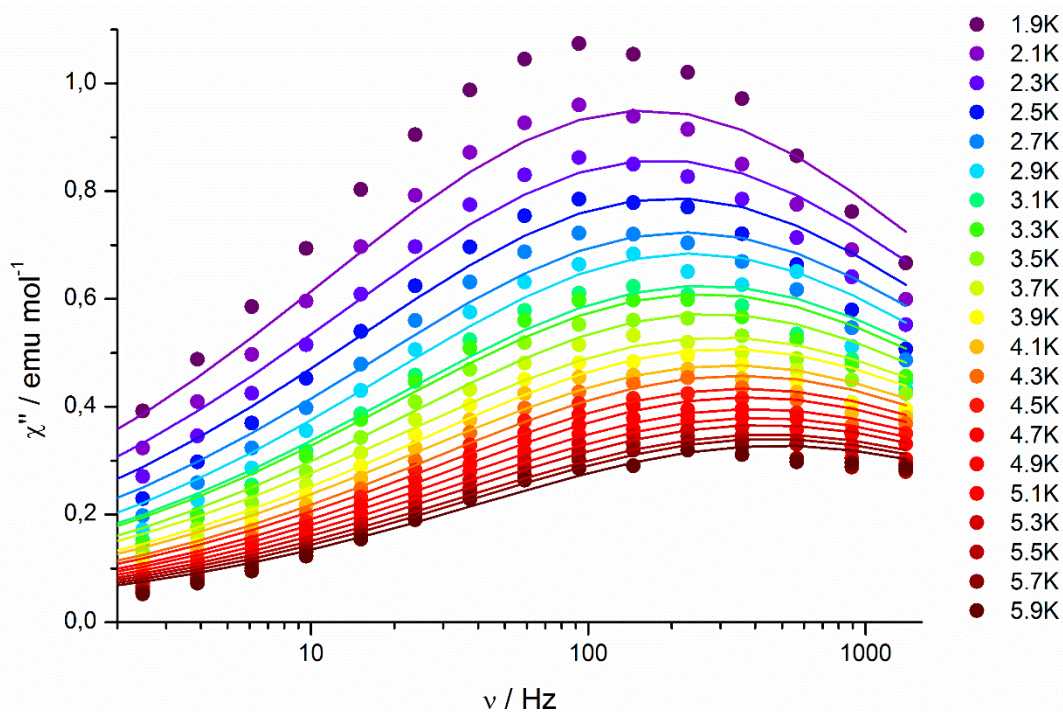


Abb. 12.2.31: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,9 K) bei 0 Oe von **TbCuL3**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

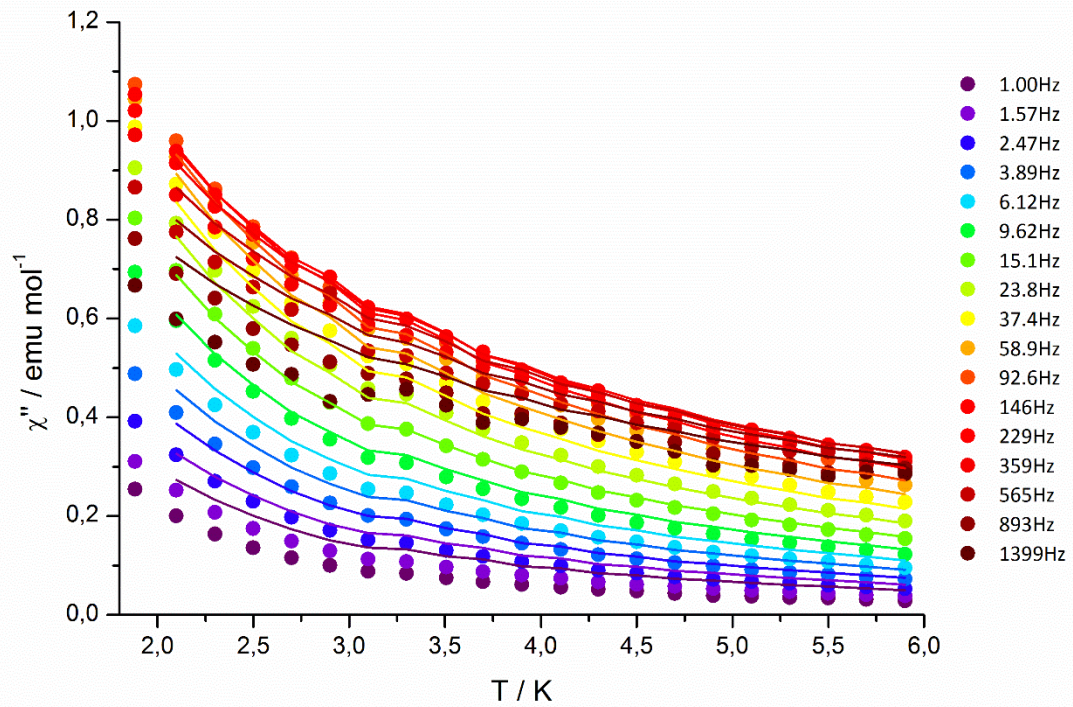


Abb. 12.2.32: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung von **TbCuL3**; die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

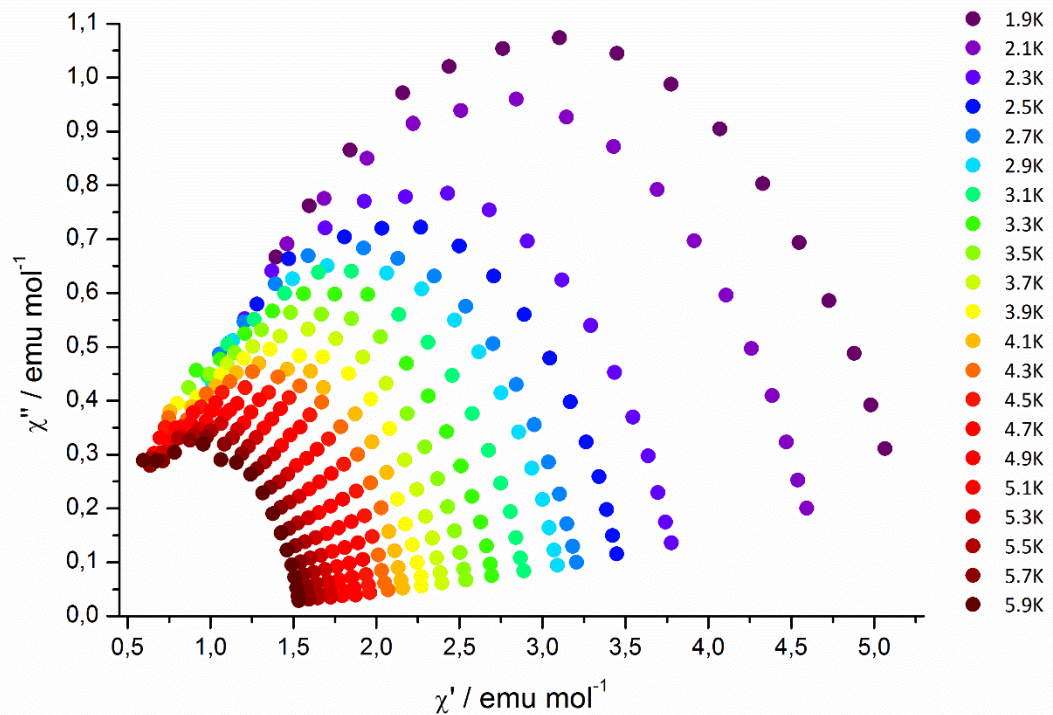


Abb. 12.2.33: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 0 Oe von **TbCuL3**.

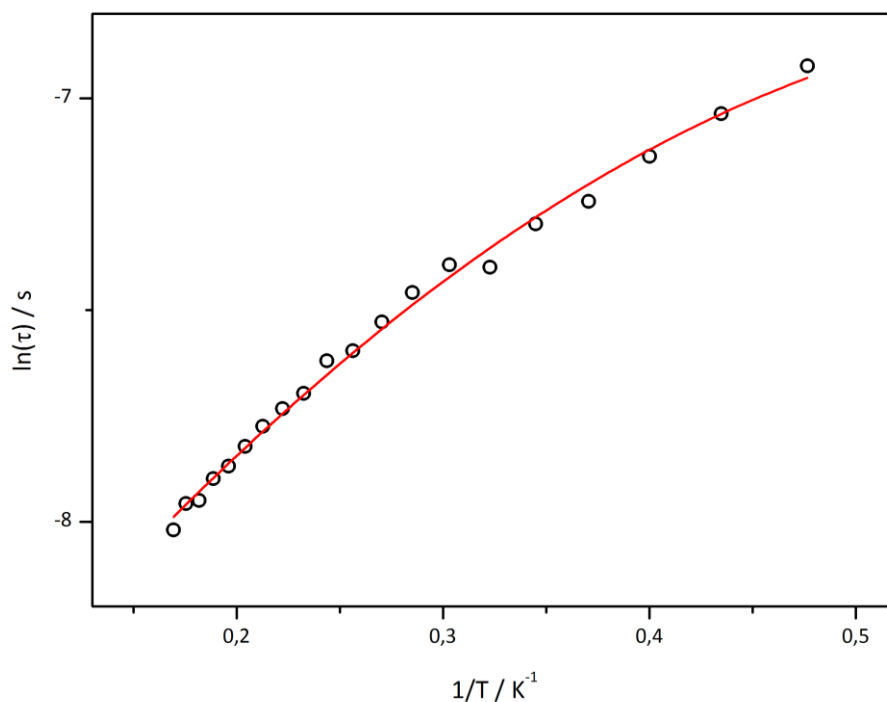


Abb. 12.2.34: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung von **TbCu3**; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Orbachprozess berücksichtigt.

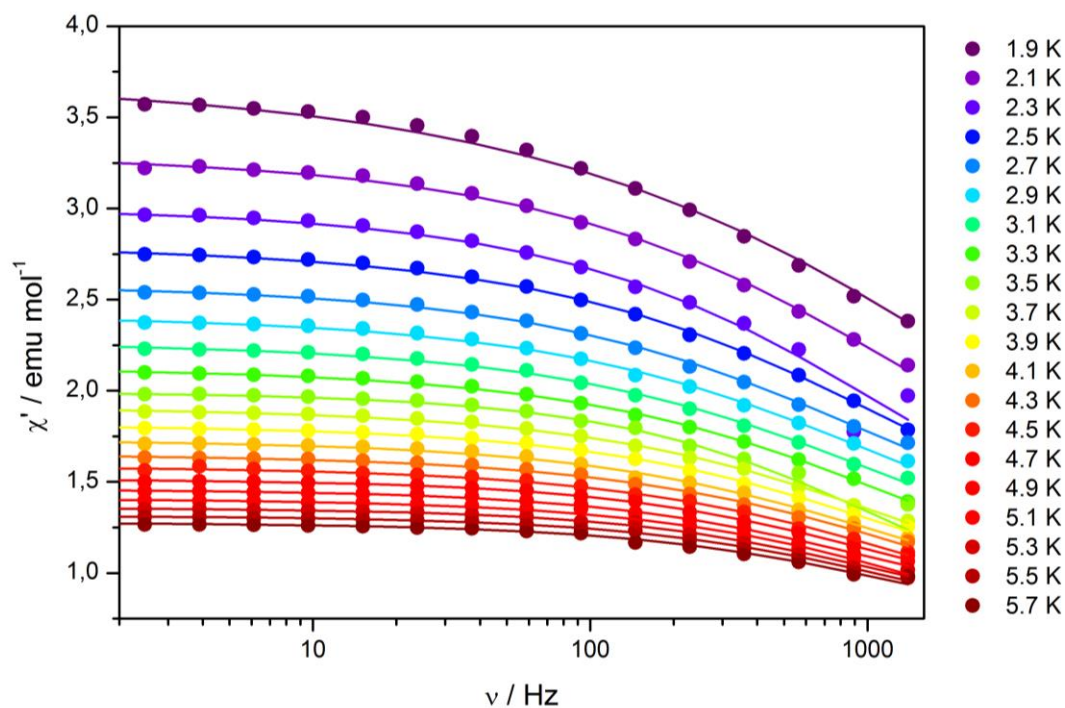


Abb. 12.2.35: Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von **TbNi11**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

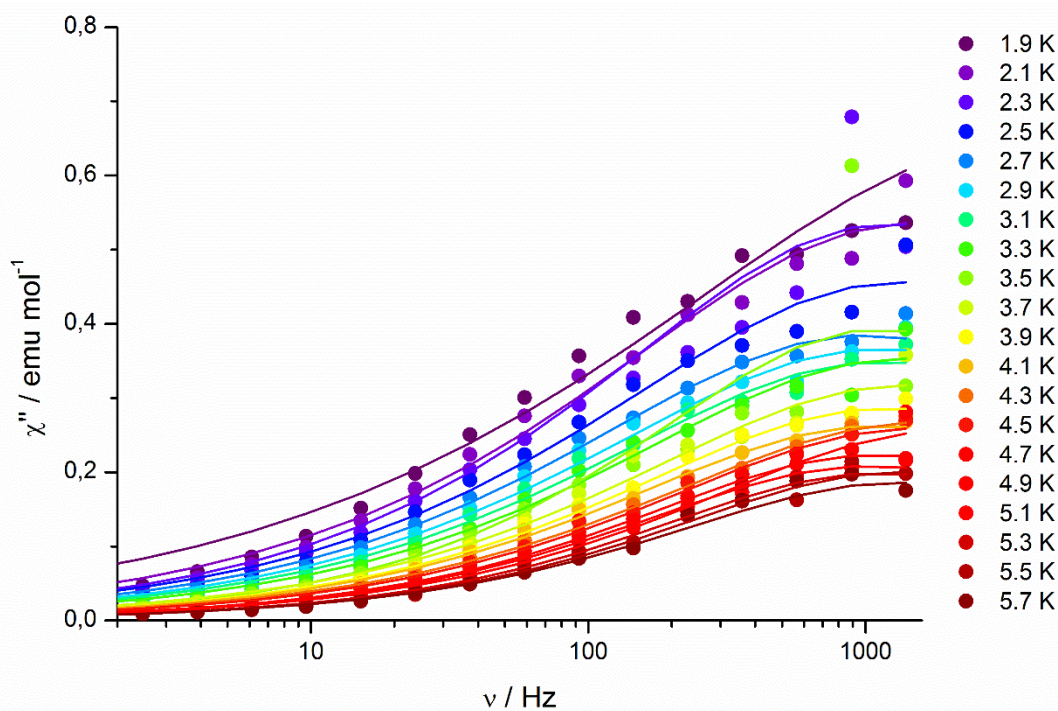


Abb. 12.2.36: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von **TbNiL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

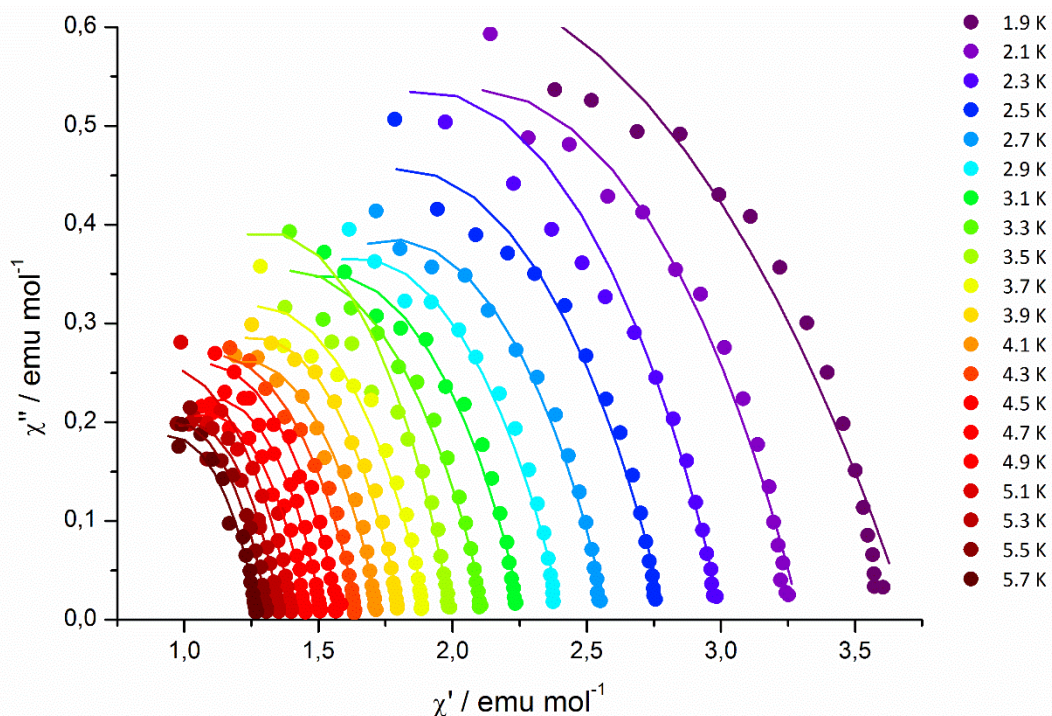


Abb. 12.2.37: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von **TbNiL1**. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

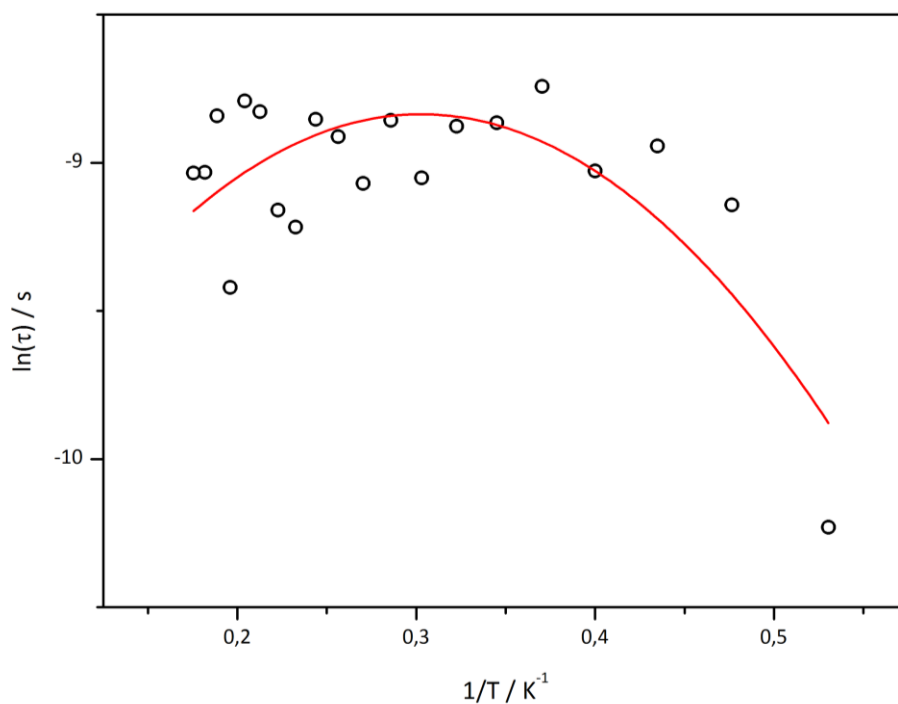


Abb. 12.2.38: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 0 Oe von **TbNiL1**; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman- und Orbachprozess berücksichtigt.

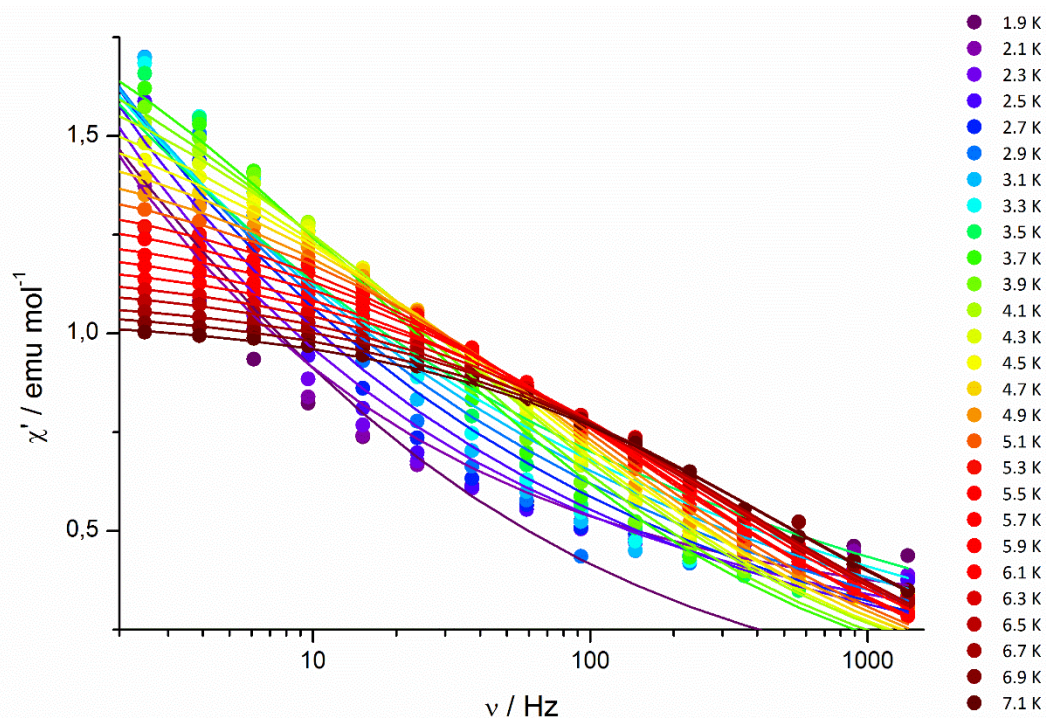


Abb. 12.2.39: Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 7,1 K) bei 1000 Oe von **TbNiL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

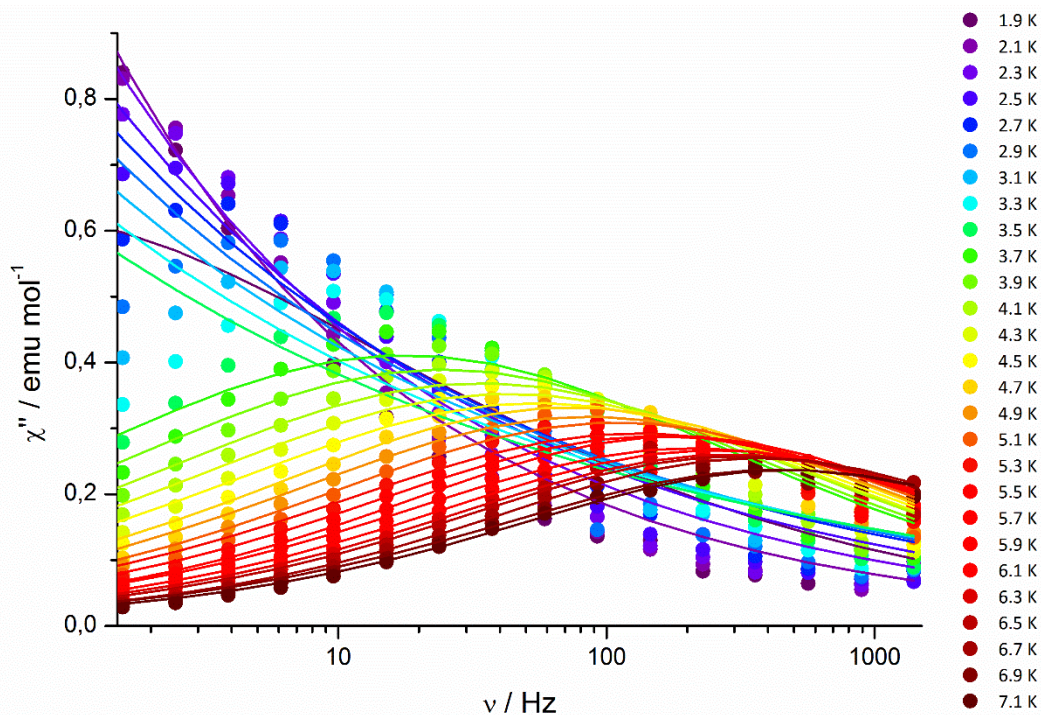


Abb. 12.2.40: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 7,1 K) bei 1000 Oe von **TbNiL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

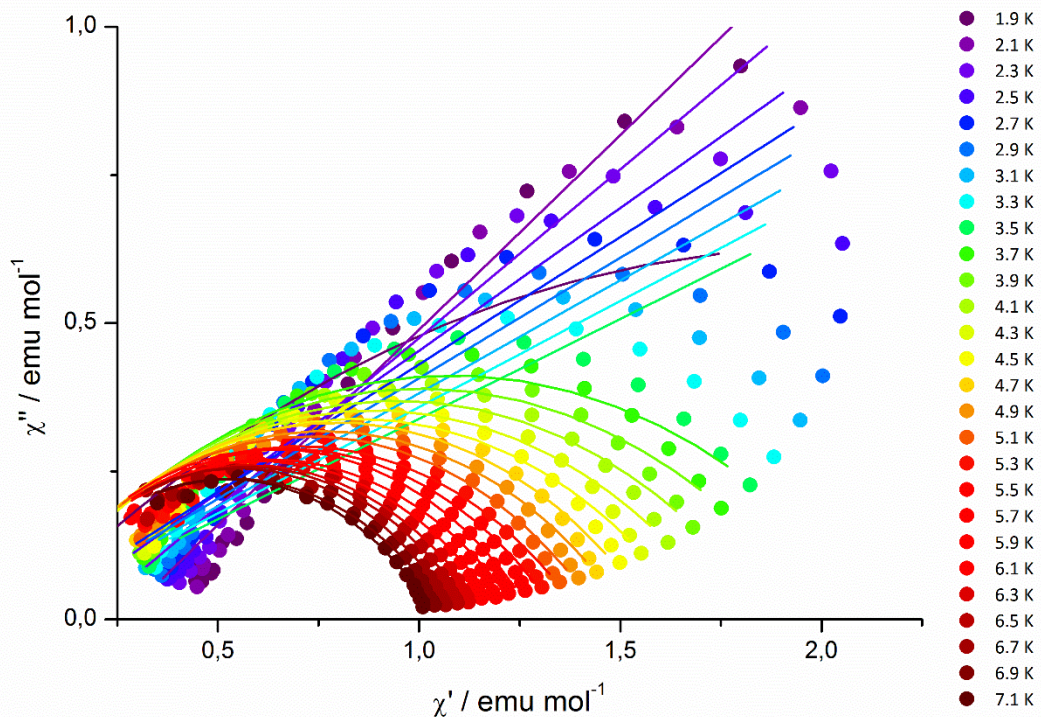


Abb. 12.2.41: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 7,1 K) bei 1000 Oe von **TbNiL1**. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

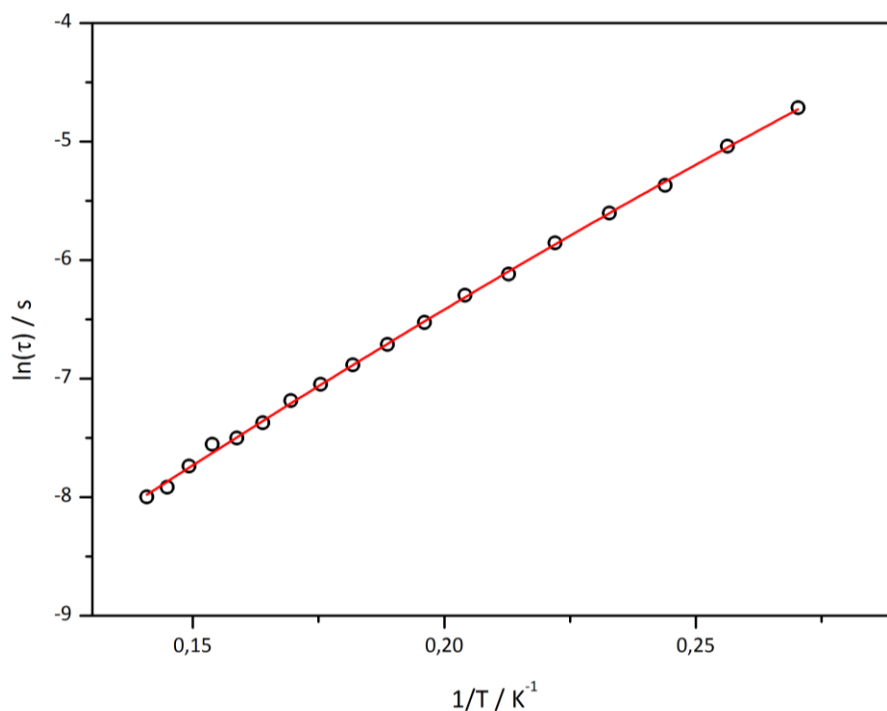


Abb. 12.2.42: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen ac -Messung bei 1000 Oe von **TbNiL1**; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

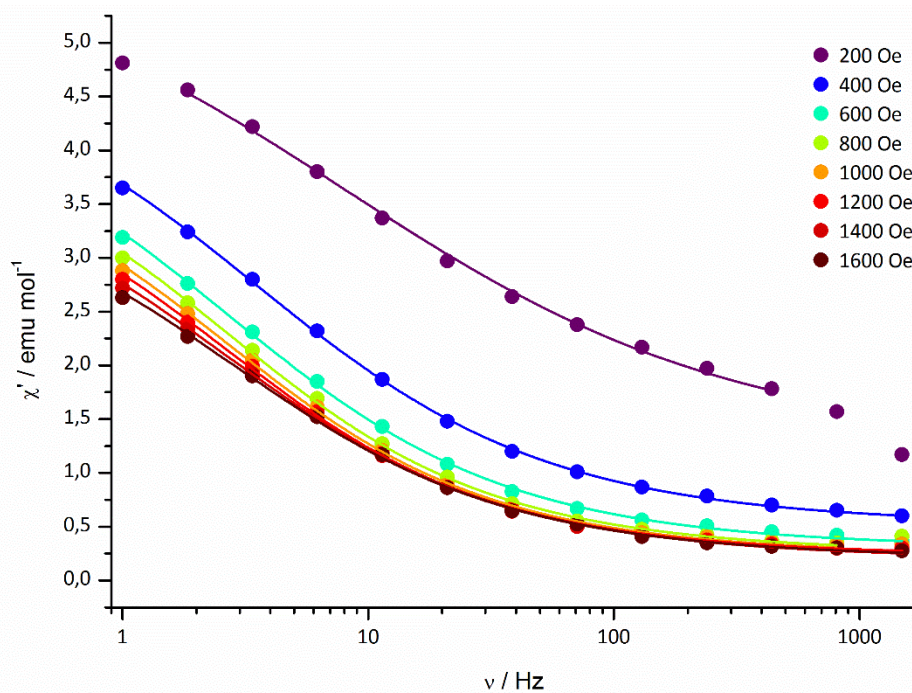


Abb. 12.2.43: Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen ac -Messung (200 bis 1600 Oe) bei 2 K von **DyNiL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

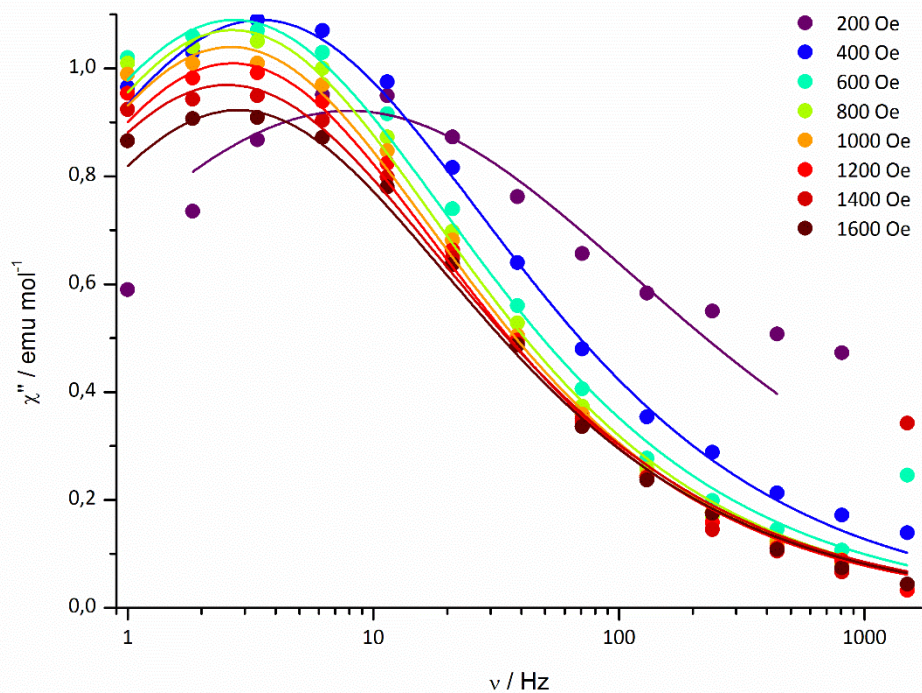


Abb. 12.2.44: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer feldabhängigen *ac*-Messung (200 bis 1600 Oe) bei 2 K von **DyNiL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

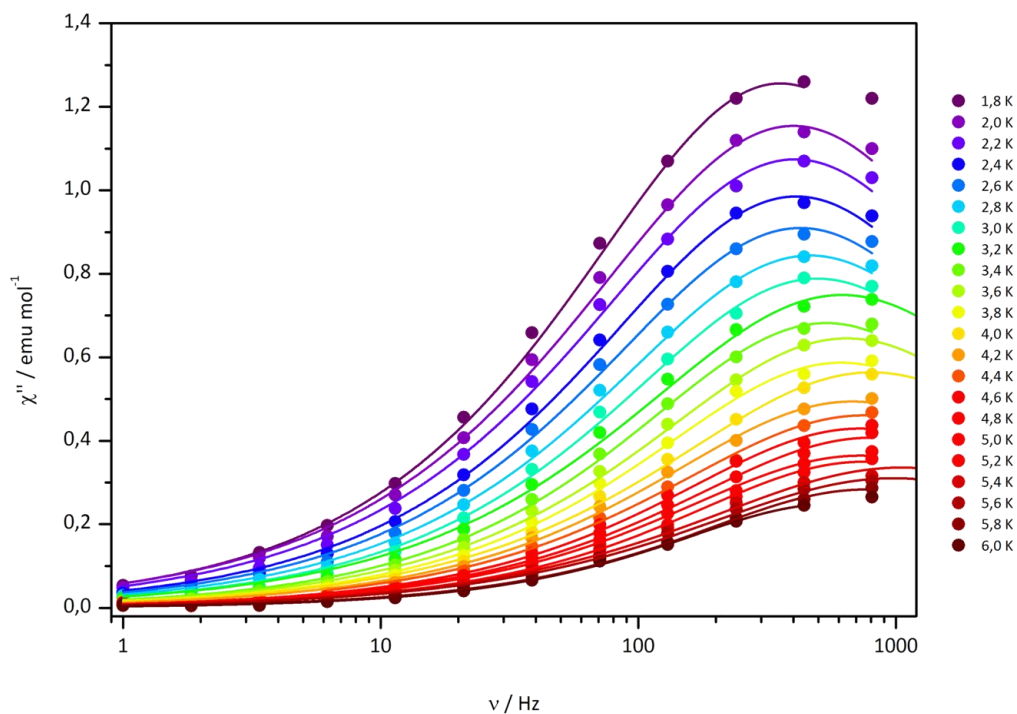


Abb. 12.2.45: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,8 bis 6,0 K) bei 0 Oe von **DyNiL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

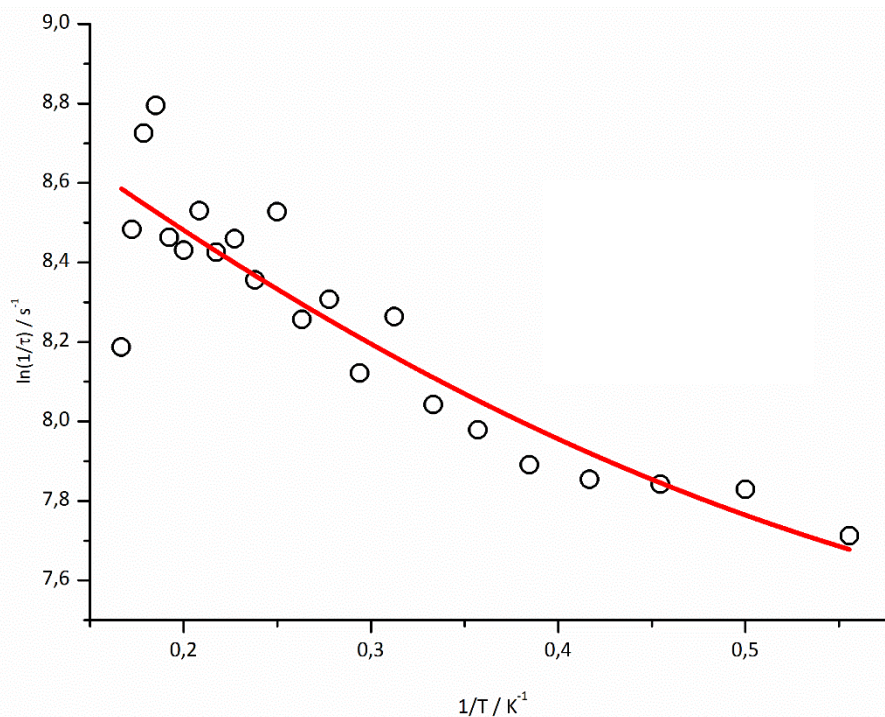


Abb. 12.2.46: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der reziproken Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 0 Oe von **DyNiL1**; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

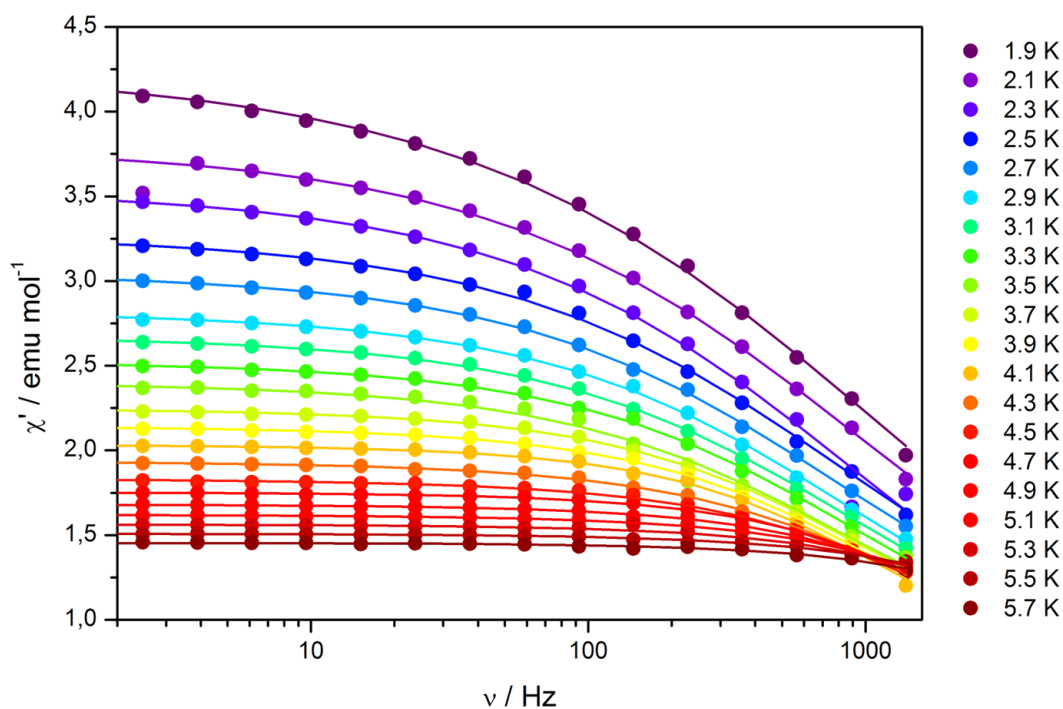


Abb. 12.2.47: Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von **DyCuL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

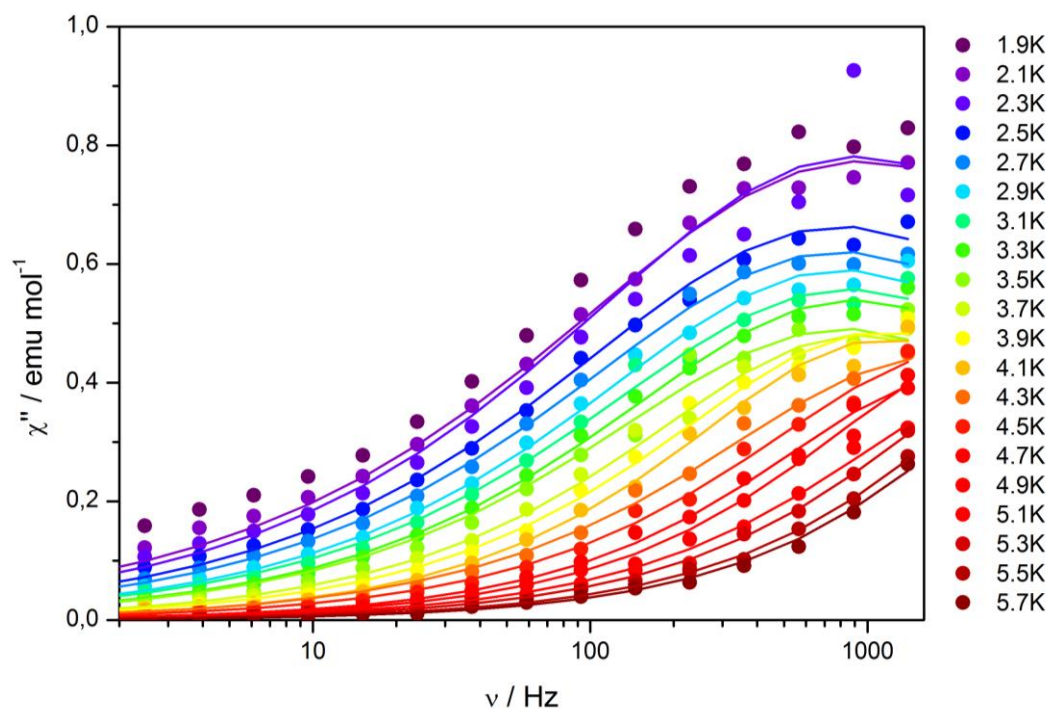


Abb. 12.2.48: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von **DyCuL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

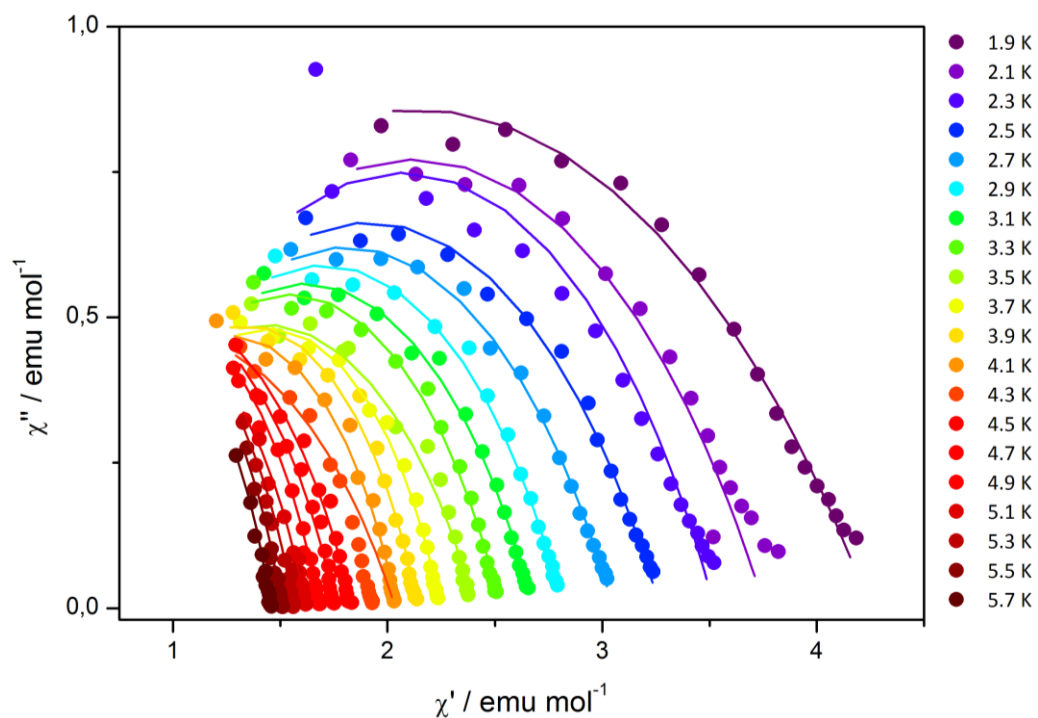


Abb. 12.2.49: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 5,7 K) bei 0 Oe von **DyCuL1**. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

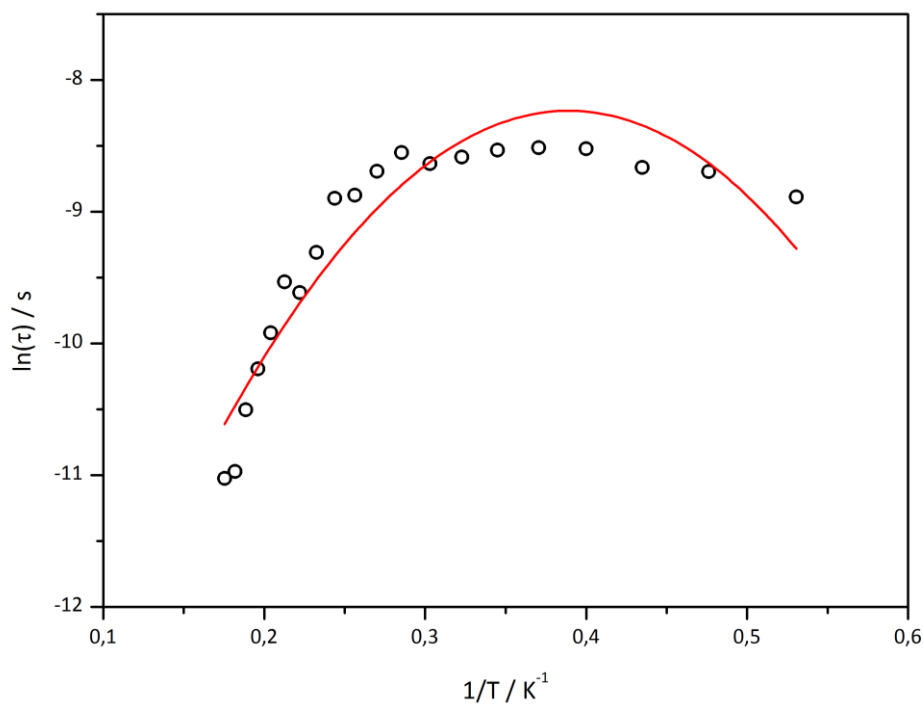


Abb. 12.2.50: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen *ac*-Messung bei 0 Oe von **DyCuL1**; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

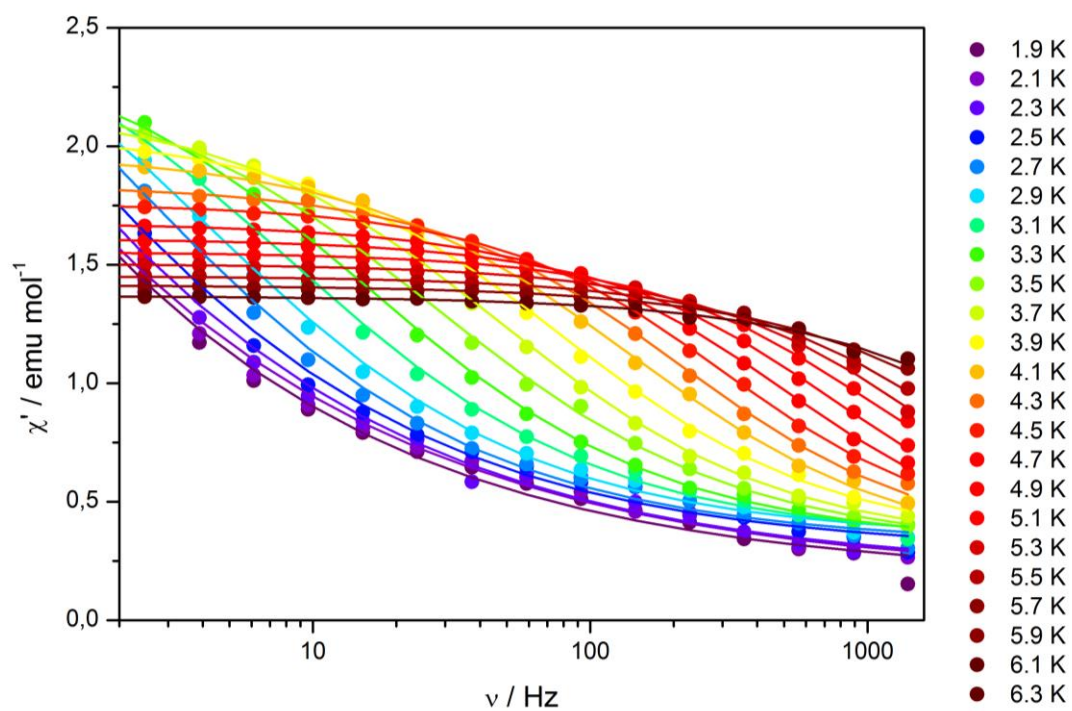


Abb. 12.2.51: Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 6,3 K) bei 1800 Oe von **DyCuL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

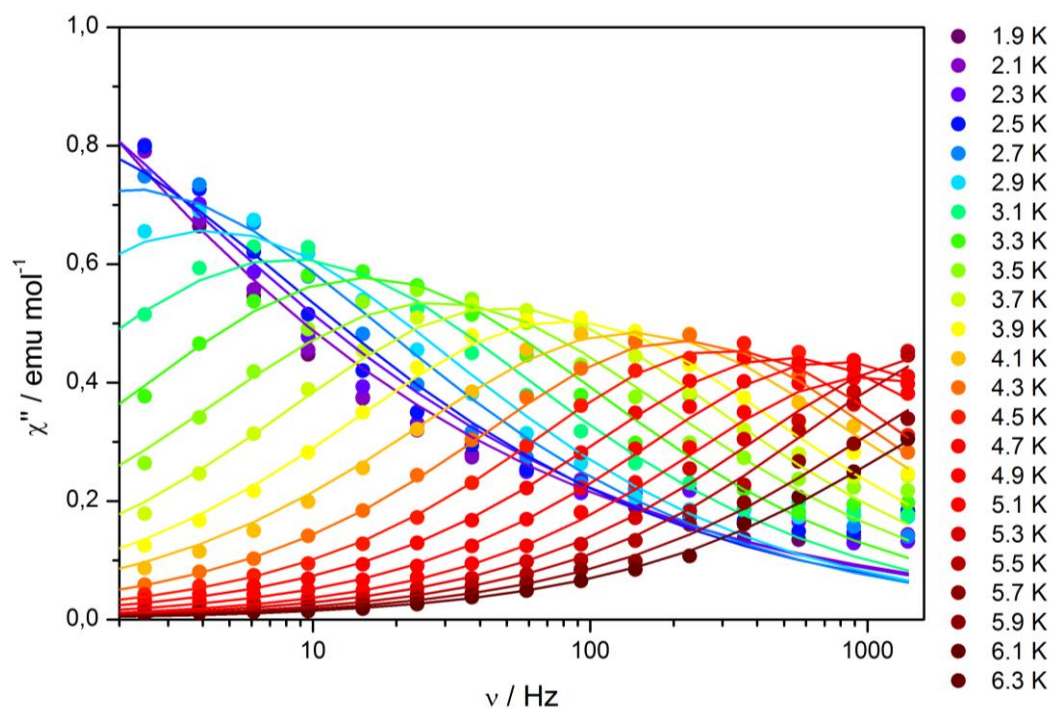


Abb. 12.2.52: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 6,3 K) bei 1800 Oe von **DyCuL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

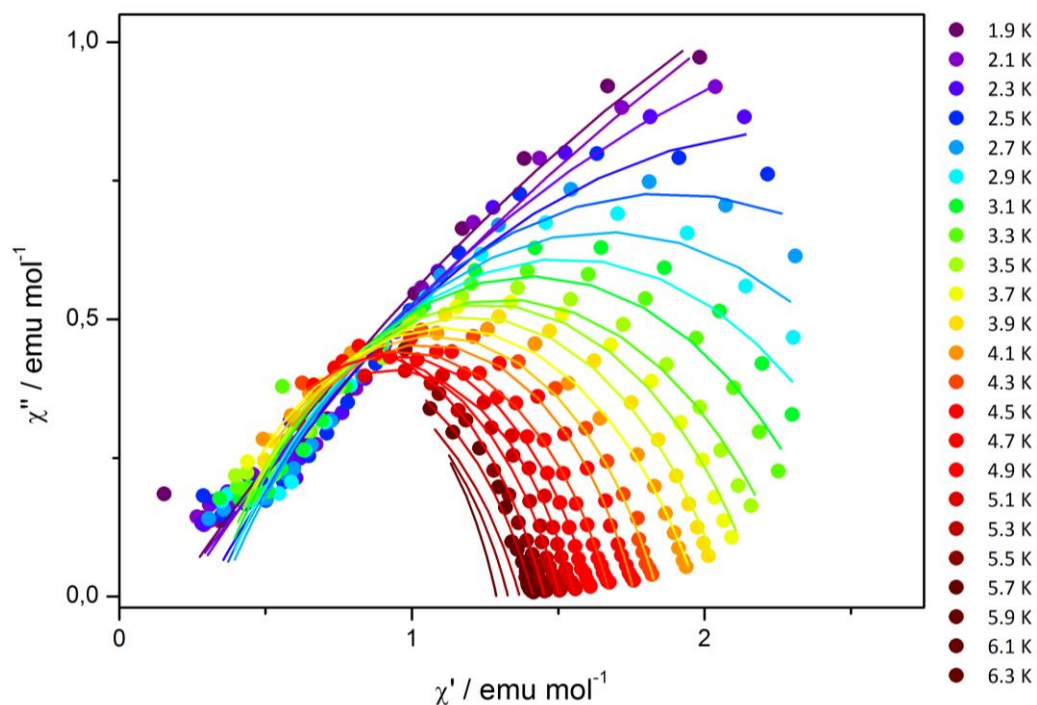


Abb. 12.2.53: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 6,3 K) bei 1800 Oe von **DyCuL1**. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

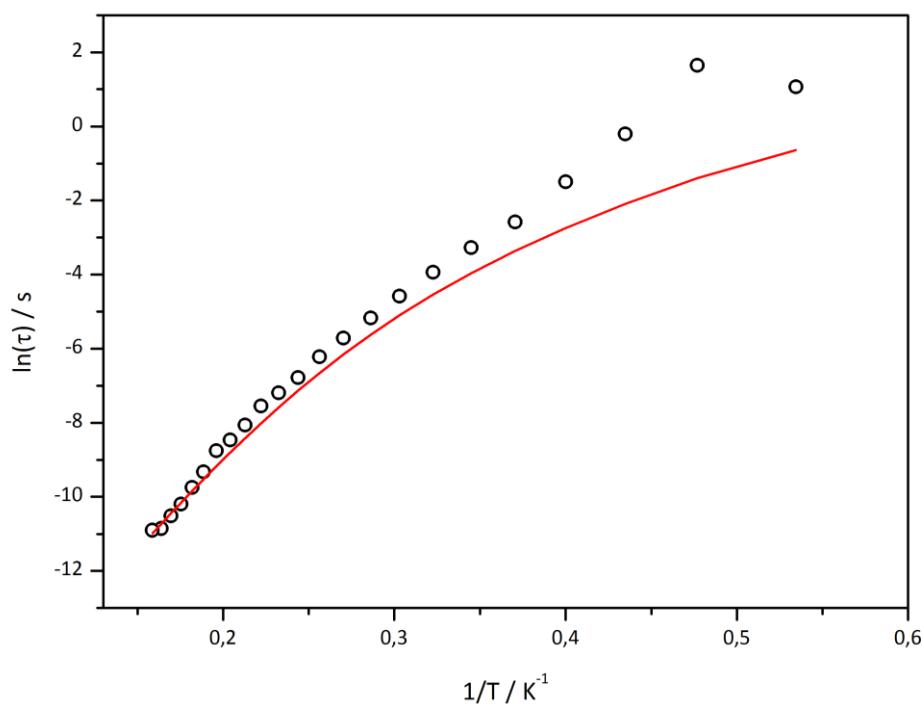


Abb. 12.2.54: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen ac -Messung bei 1800 Oe von **DyCuL1**; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

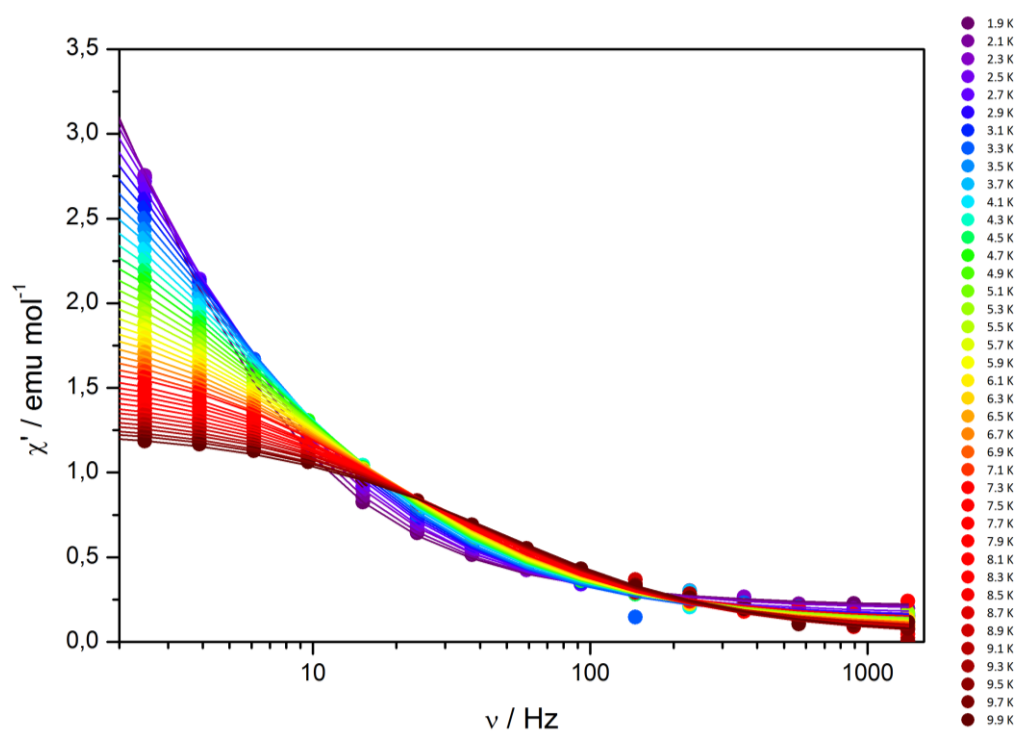


Abb. 12.2.55: Auftragung der *in-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen ac -Messung (1,9 bis 9,9 K) bei 1400 Oe von **TbCuL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

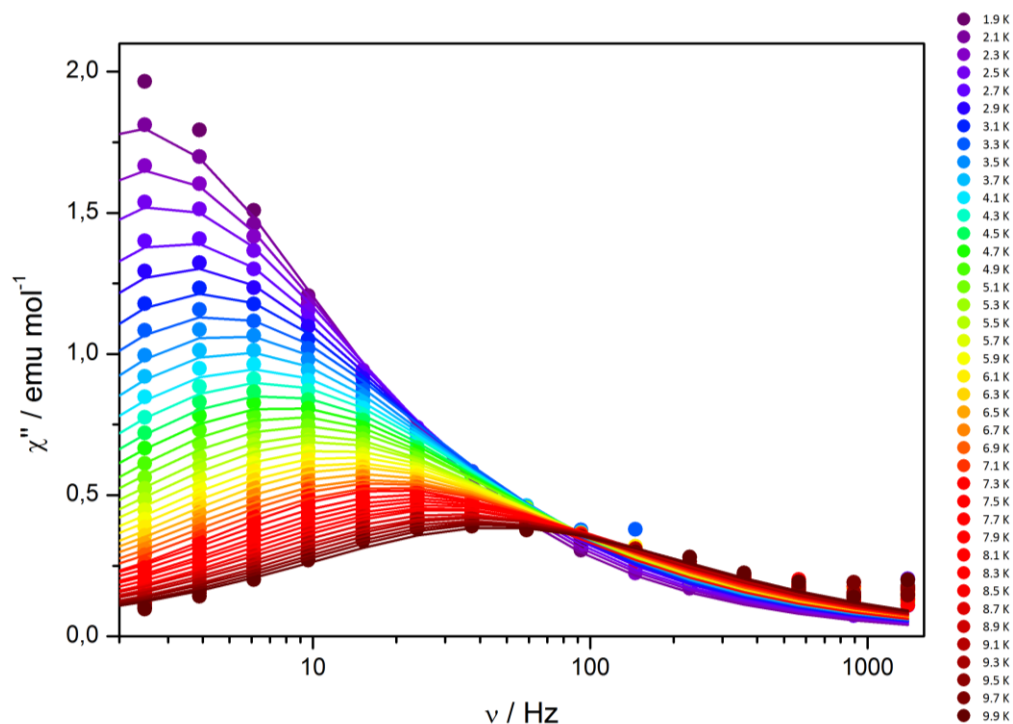


Abb. 12.2.56: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Frequenz des oszillierenden Magnetfeldes einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 9,9 K) bei 1400 Oe von **TbCuL1**; die Linien zeigen den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

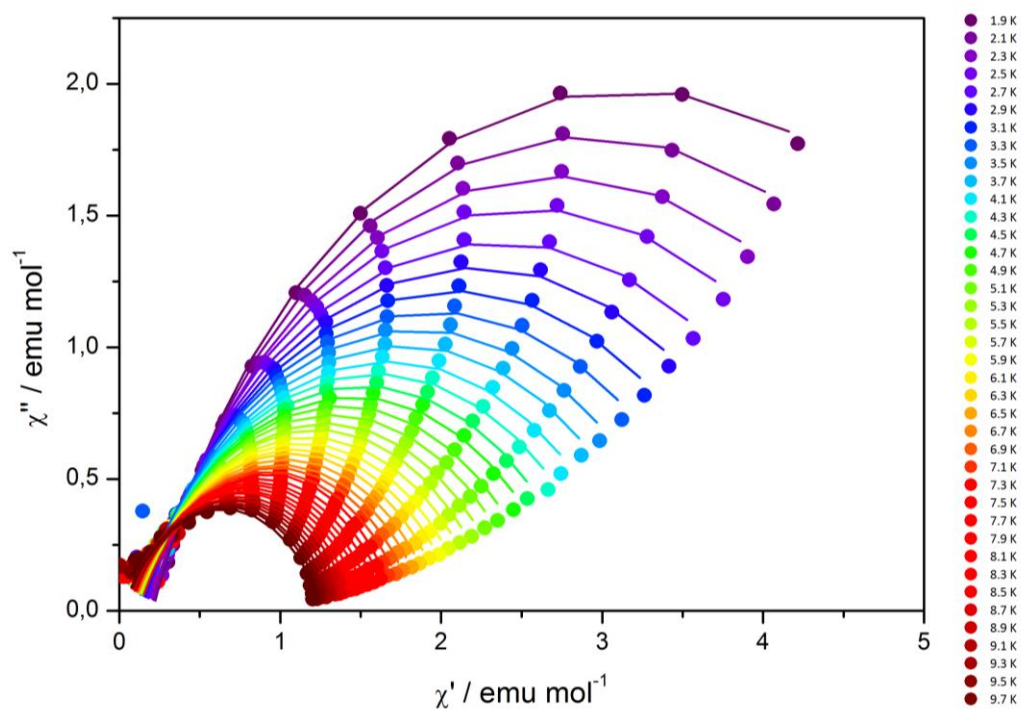


Abb. 12.2.57: Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die *in-phase* Suszeptibilität (Cole-Cole-Diagramm) einer temperaturabhängigen *ac*-Messung (1,9 bis 9,9 K) bei 1400 Oe von **TbCuL1**. Die Linien repräsentieren den besten Fit durch eine verallgemeinerte Debye-Formel.

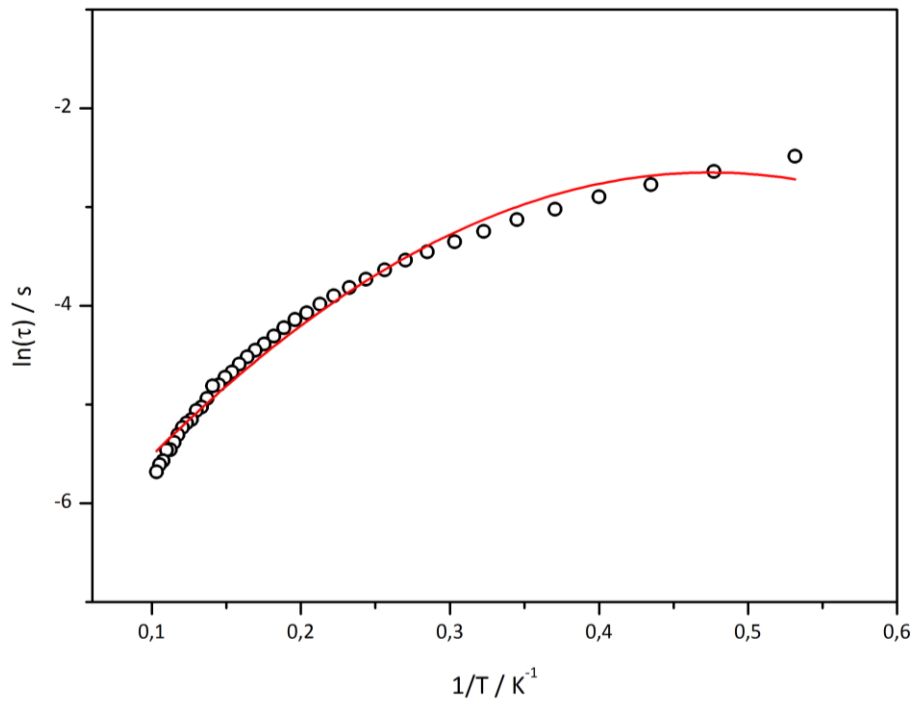


Abb. 12.2.58: Arrhenius-Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit gegen die reziproke Temperatur einer temperaturabhängigen α c-Messung bei 1400 Oe von **TbCuL1**; die rote Linie repräsentiert einen Fit durch ein Modell, welches den Raman-, den Orbach-, den direkten und den Quantentunnelprozess berücksichtigt.

12.3 IR-Spektren

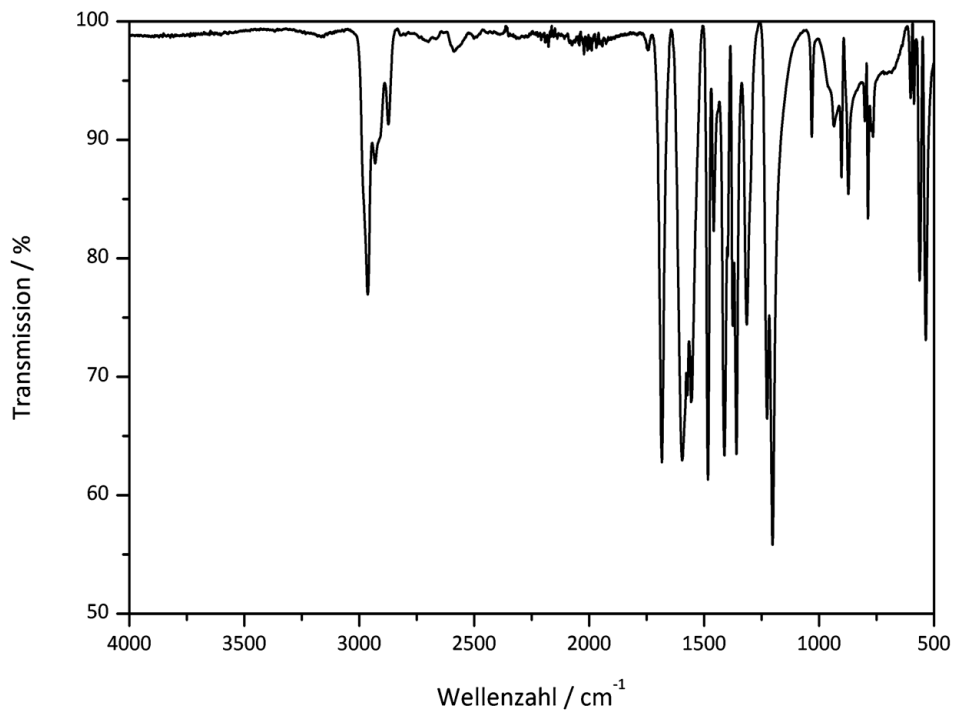


Abb. 12.3.1: IR-Spektrum von Dysprosium(III)-pivalat $\text{Dy}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ (Dy-Piv).

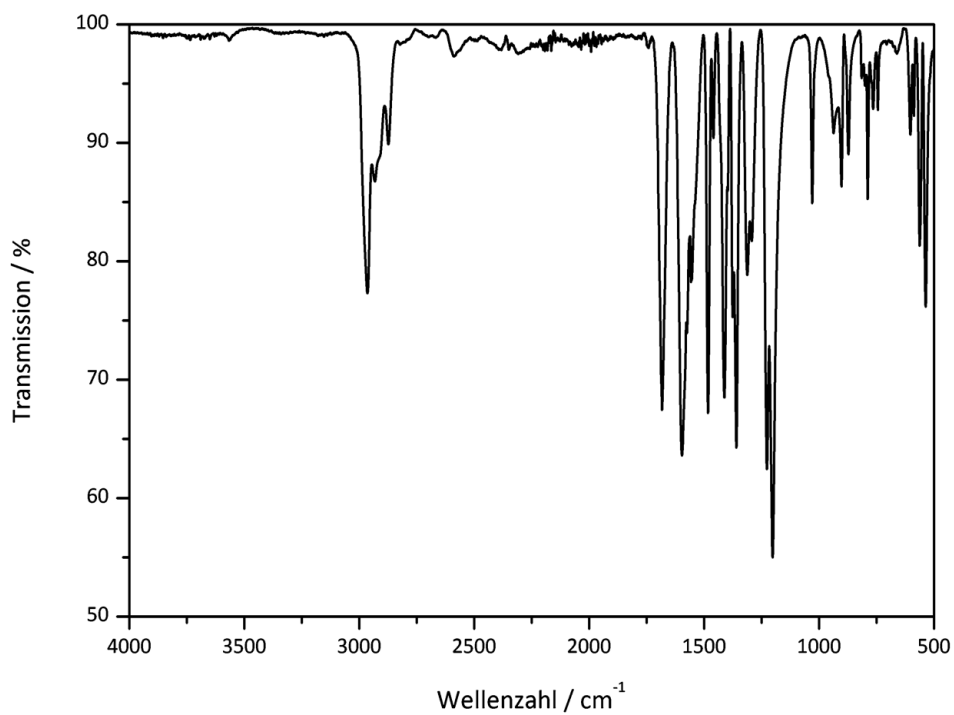


Abb. 12.3.2: IR-Spektrum von Gadolinium(III)-pivalat $\text{Gd}_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_6$ (Gd-Piv).

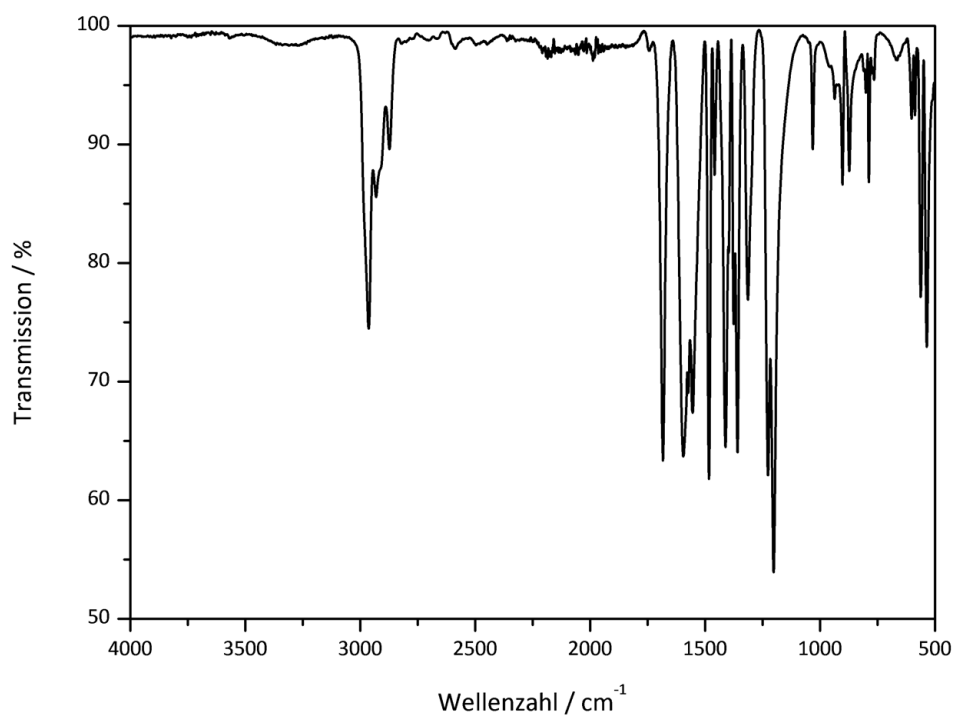


Abb. 12.3.3: IR-Spektrum von Terbium(III)-pivalat $Tb_2(piv)_6(Hpiv)_6$ (Tb-Piv).

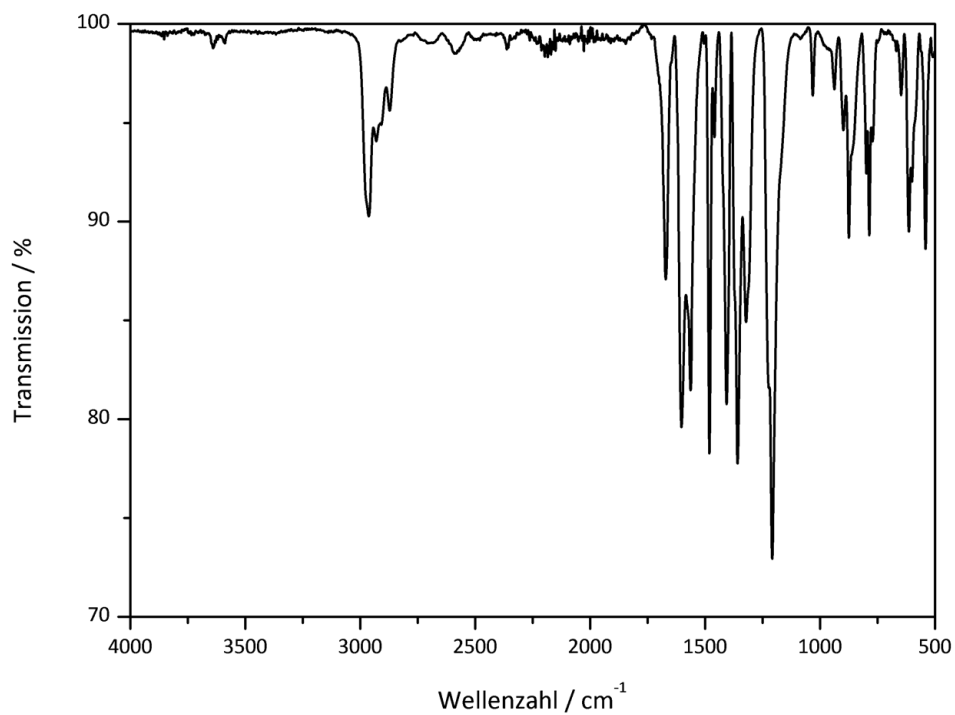


Abb. 12.3.4: IR-Spektrum von gebranntem Nickel(II)-pivalat $[Ni(piv)_2]_n$ (Ni-Piv).

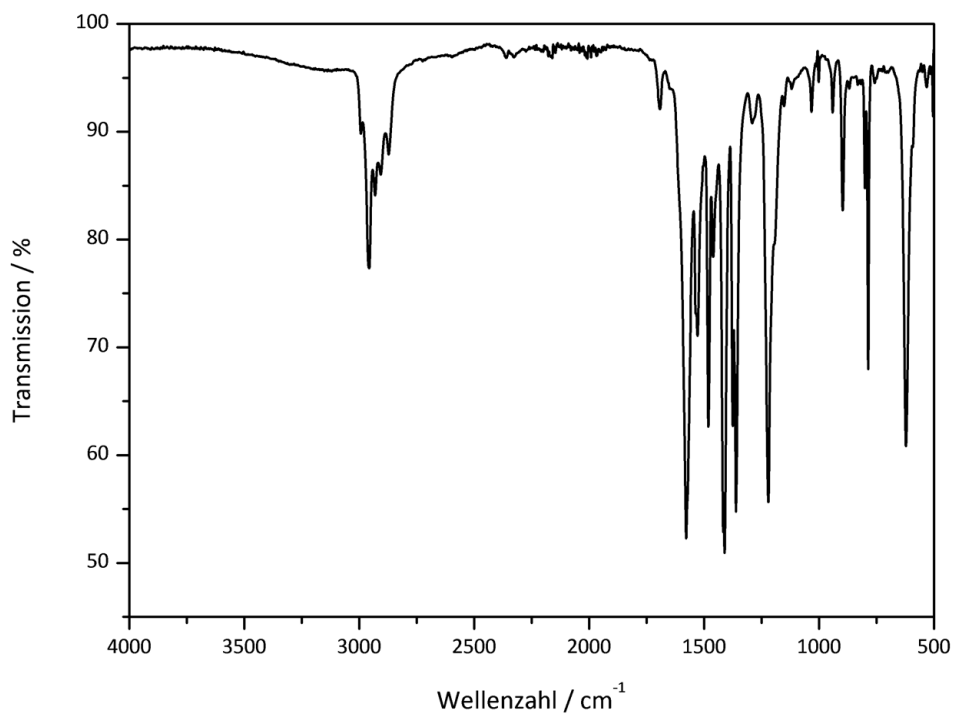


Abb. 12.3.5: IR-Spektrum von Kupfer(II)-pivalat $[\text{Cu}_2(\text{piv})_4(\text{EtOH})_2]$ (Cu-Piv).

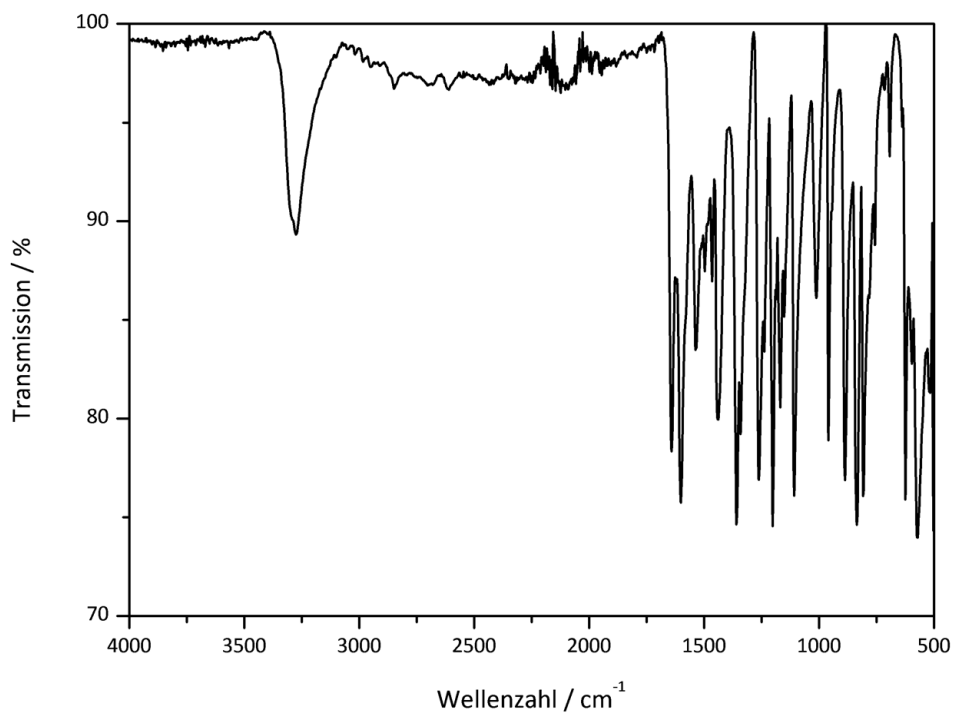


Abb. 12.3.6: IR-Spektrum von 4-Methoxysalicylhydroxamsäure (**L1**).

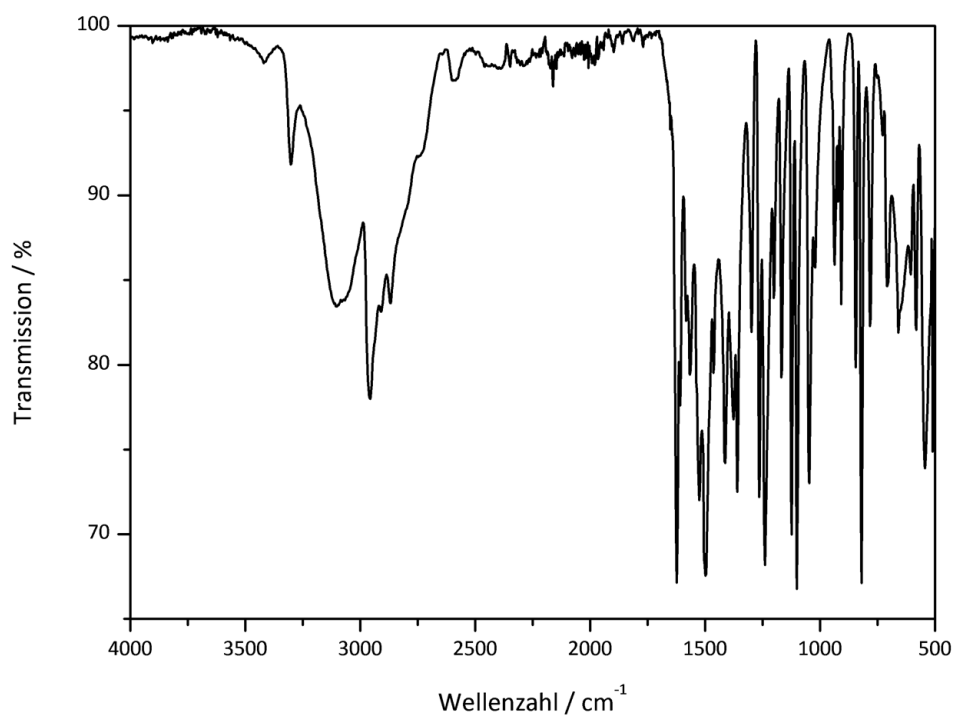


Abb. 12.3.7: IR-Spektrum von 5-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (L2).

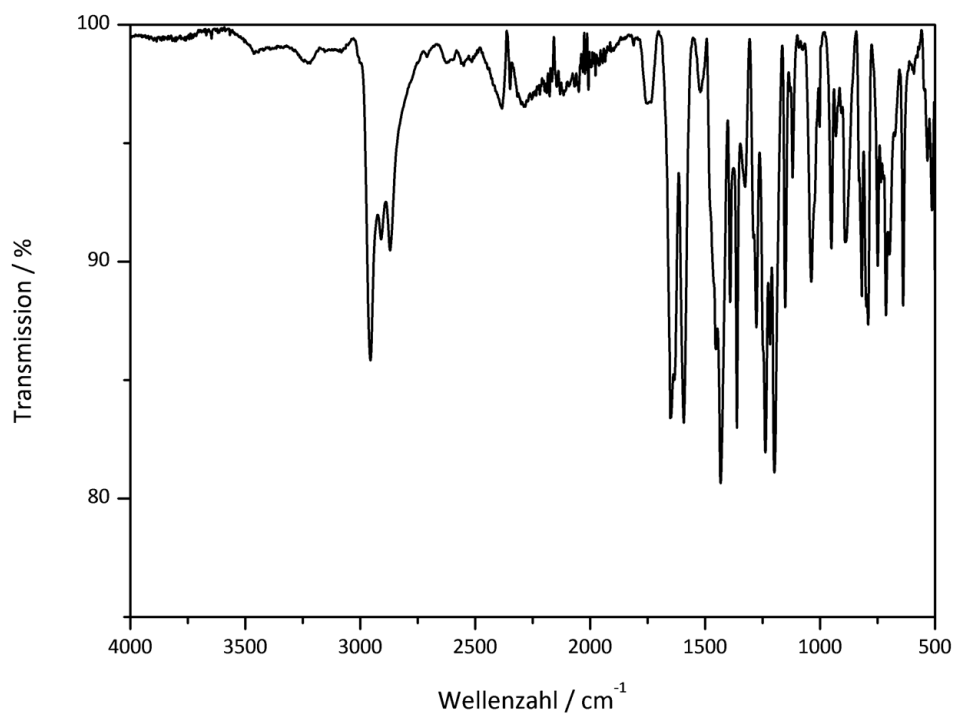


Abb. 12.3.8: IR-Spektrum von 3,5-Di-*tert*-Butylsalicylhydroxamsäure (L4).

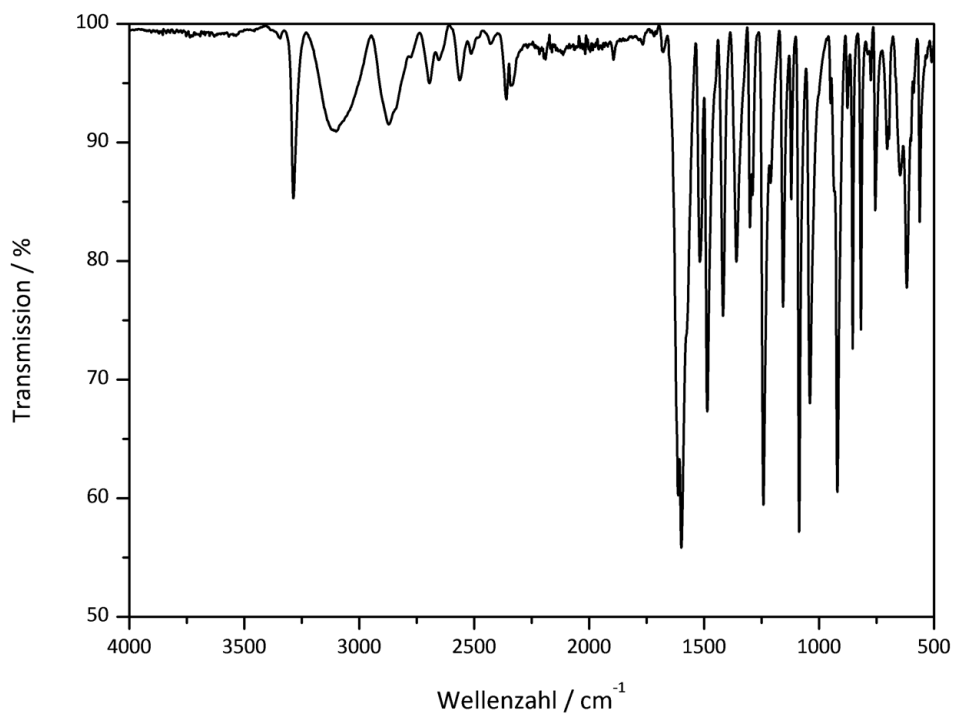


Abb. 12.3.9: IR-Spektrum von 4-Chlorosalicylhydroxamsäure (L5).

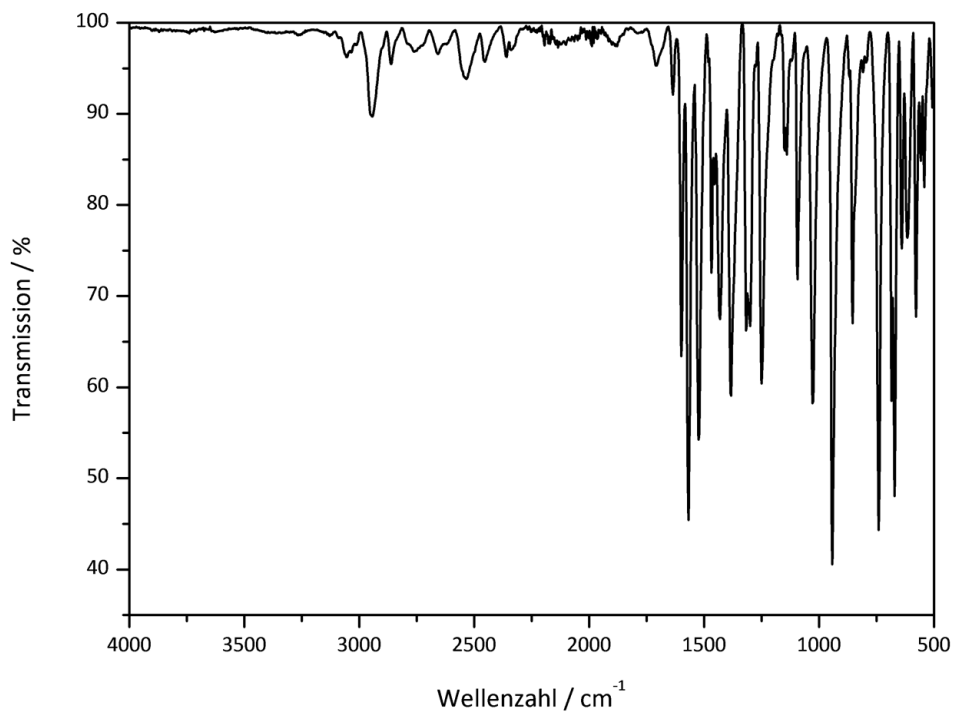


Abb. 12.3.10: IR-Spektrum von (Hpip)₅{Dy(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (DyCuL3).

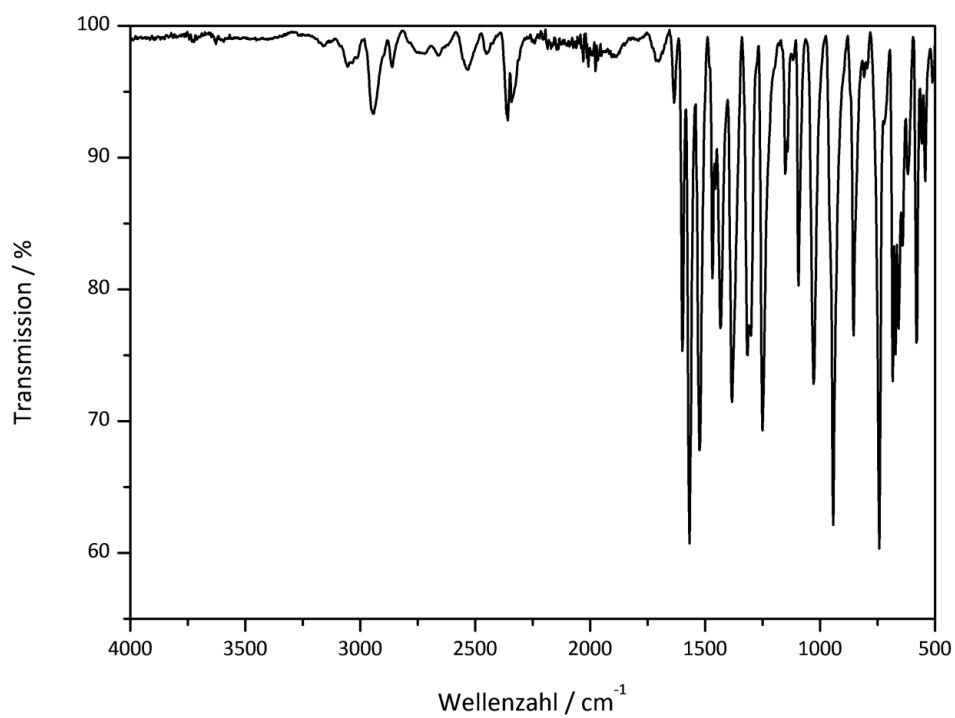


Abb. 12.3.11: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Tb(III)}[12\text{-MCu(II)N(shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**TbCuL3**).

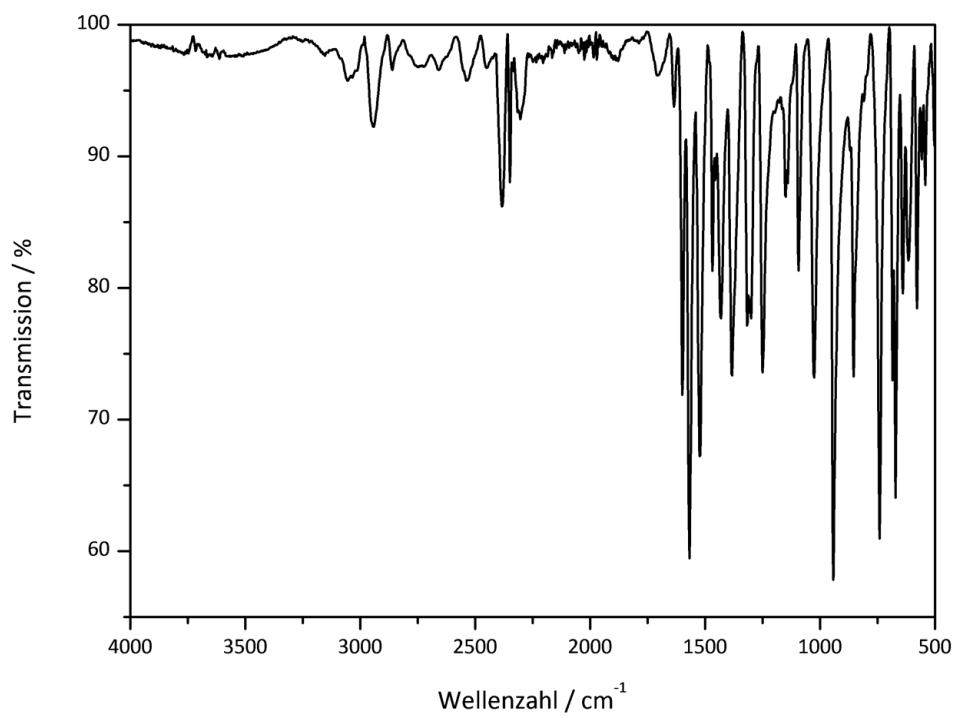


Abb. 12.3.12: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Gd(III)}[12\text{-MCu(II)N(shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**GdCuL3**).

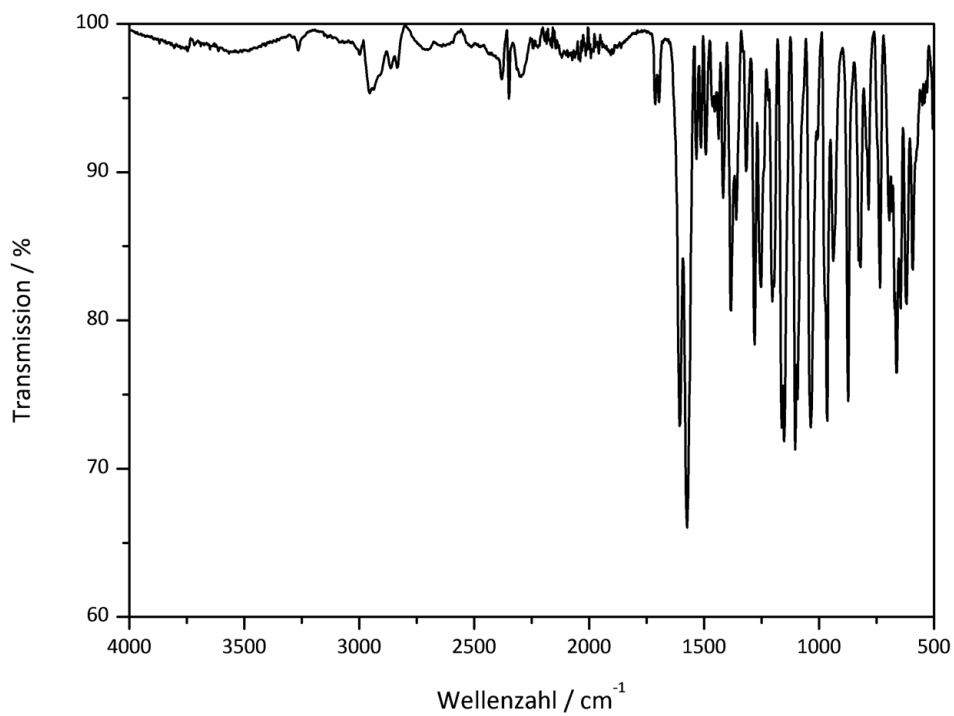


Abb. 12.3.13: IR-Spektrum von $(\text{Hmorph})_5\{\text{Tb(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(4-OMe-shi)-4}}]_2(\text{morph})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}$ (**TbNiL1**).

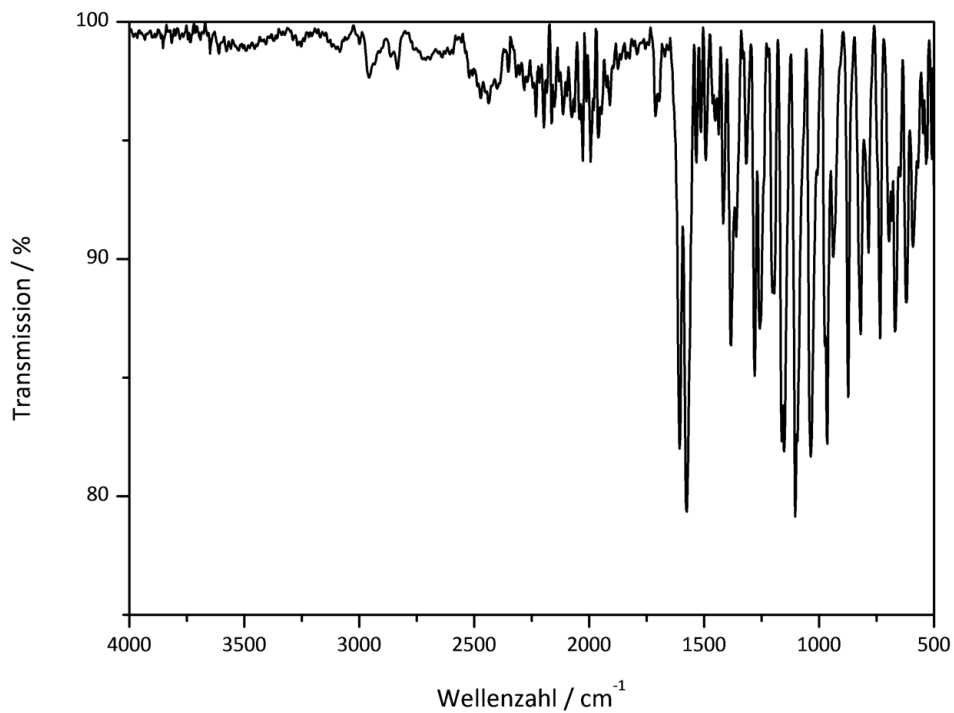


Abb. 12.3.14: IR-Spektrum von $(\text{Hmorph})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(4-OMe-shi)-4}}]_2(\text{morph})(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\}$ (**DyNiL1**).

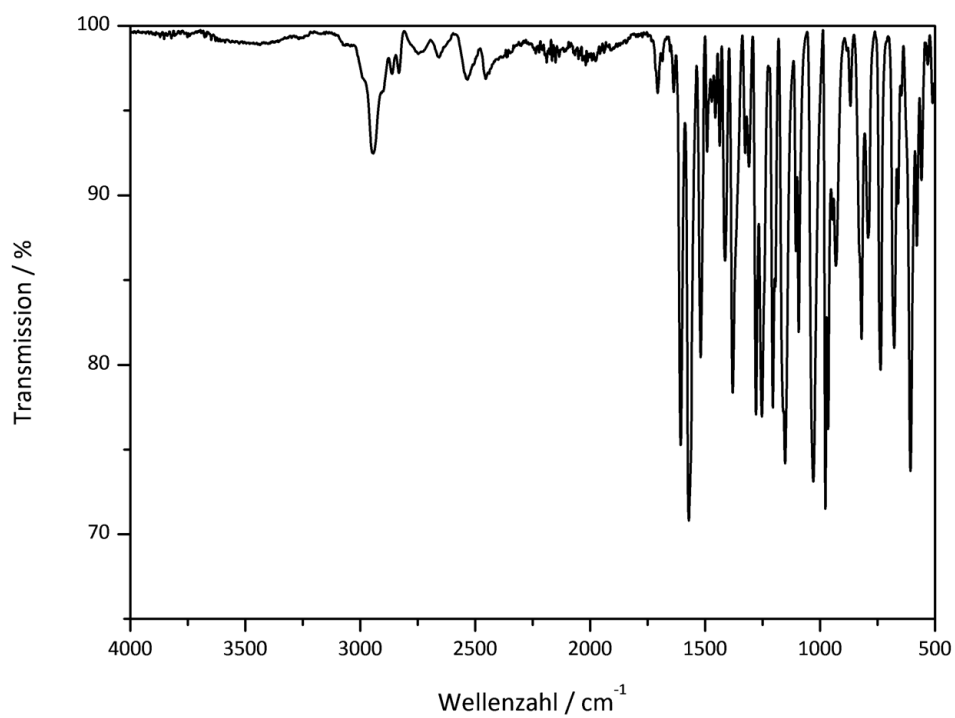


Abb. 12.3.15: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MCu(II)N(4-OMe-shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**DyCuL1**).

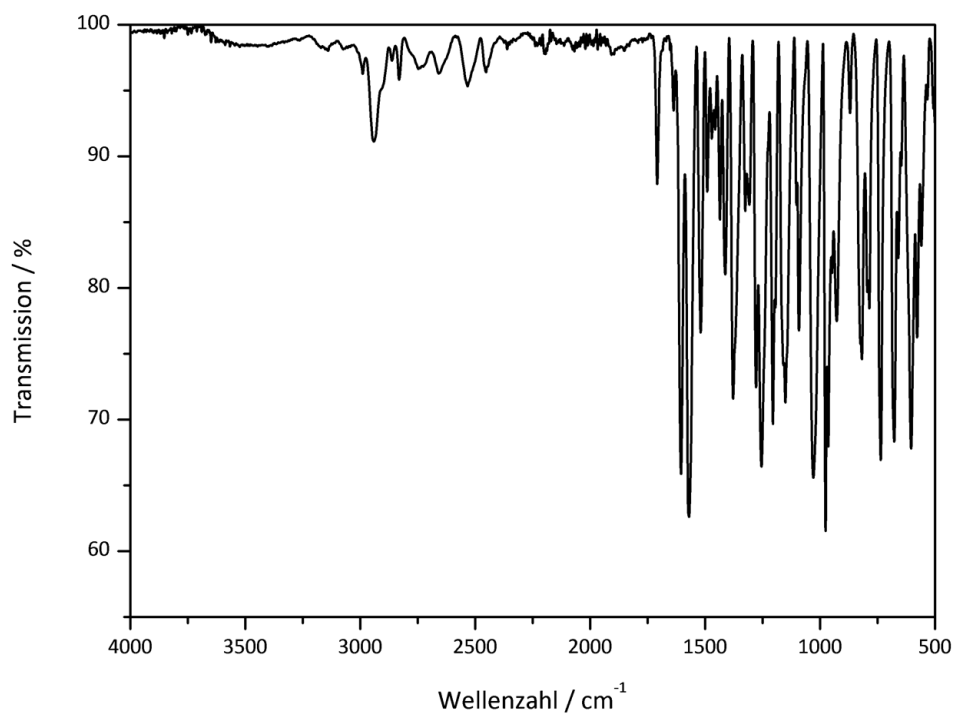


Abb. 12.3.16: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Tb(III)}[12\text{-MCu(II)N(4-OMe-shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**TbCuL1**).

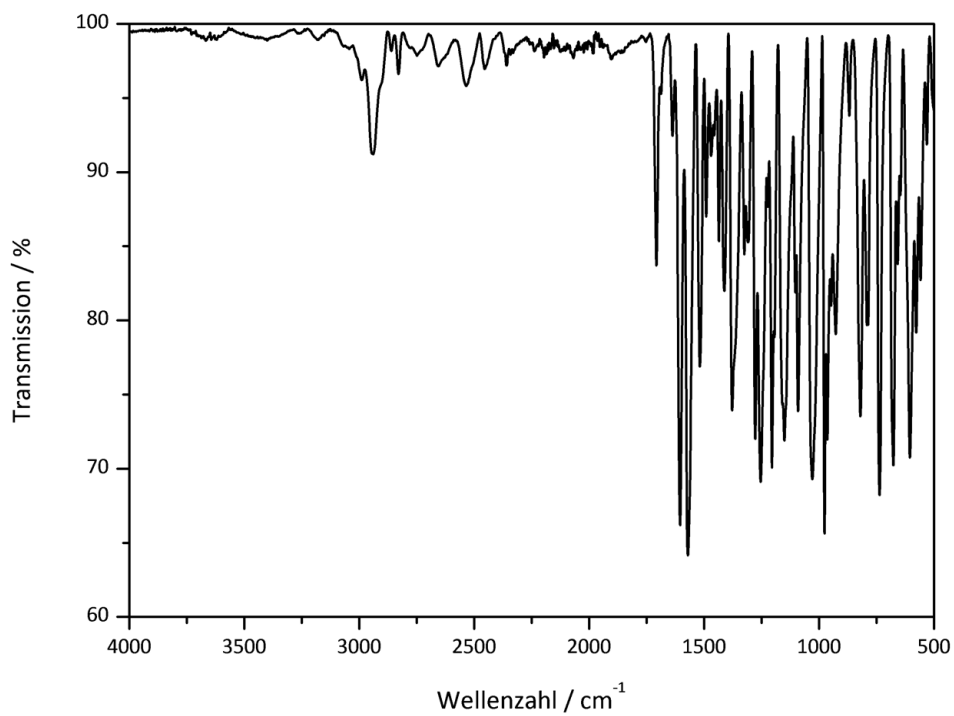


Abb. 12.3.17: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_5\{\text{Gd(III)}[12\text{-MCu(II)N(4-OMe-shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**GdCuL1**).

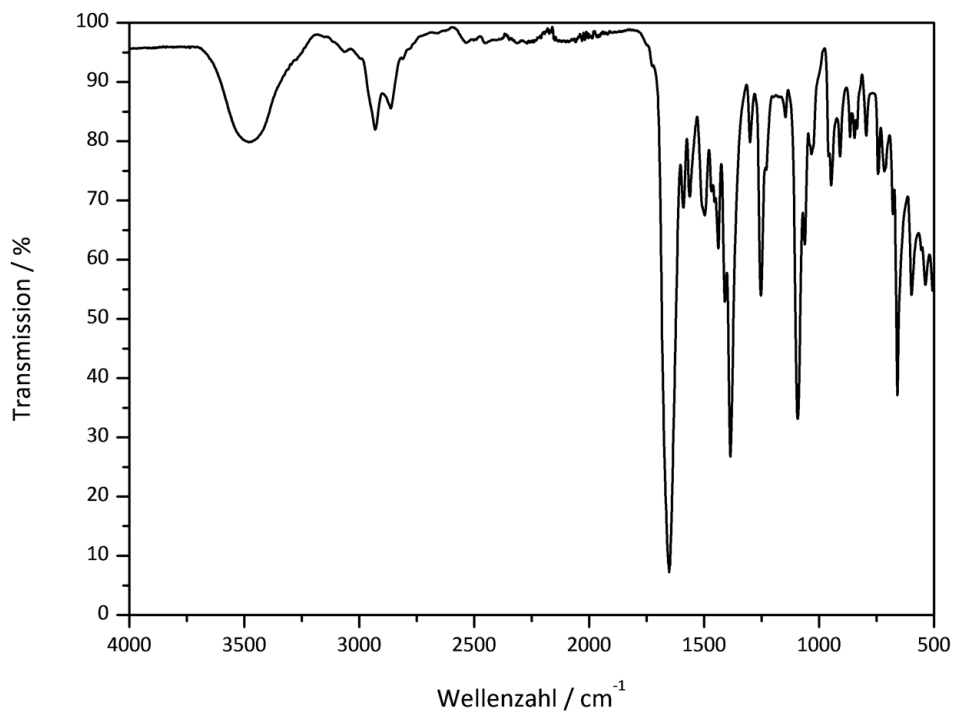


Abb. 12.3.18: IR-Spektrum von $(\text{Hmorph})_4\{\text{Cu(II)}[12\text{-MCu(II)N(4-Cl-shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2\}$ (**CuL5**).

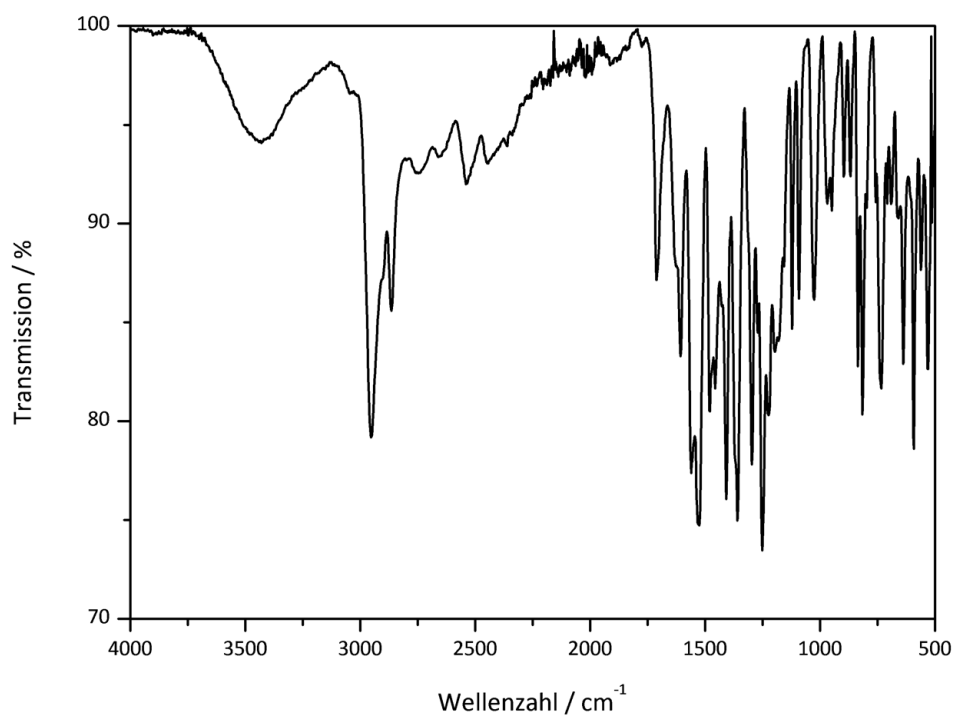


Abb. 12.3.19: IR-Spektrum von $\text{Cu(II)[12-MC}_{\text{Cu(II)N(5-t-Bu-shi)-4}}\text{](Hpip)}_2$ (**CuL2**).

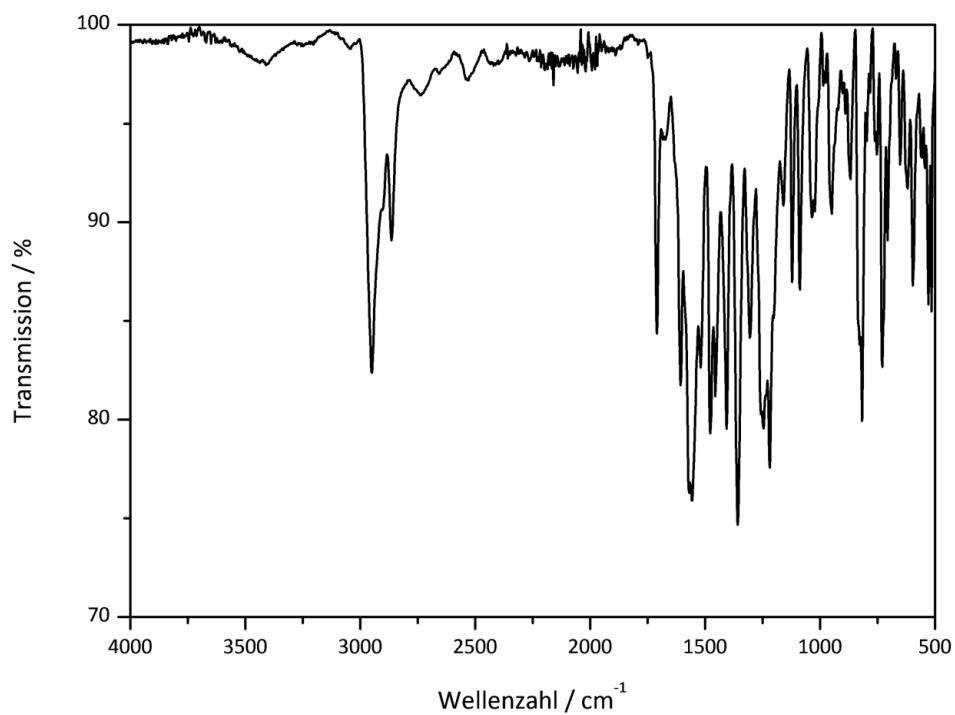


Abb. 12.3.20: IR-Spektrum von $(\text{Hpip})_4\{\text{Ni(II)[12-MC}_{\text{Ni(II)N(5-t-Bu-shi)-4}}\}\}(\mu^2\text{-piv})(\eta^1\text{-piv})$ (**NiL2**).

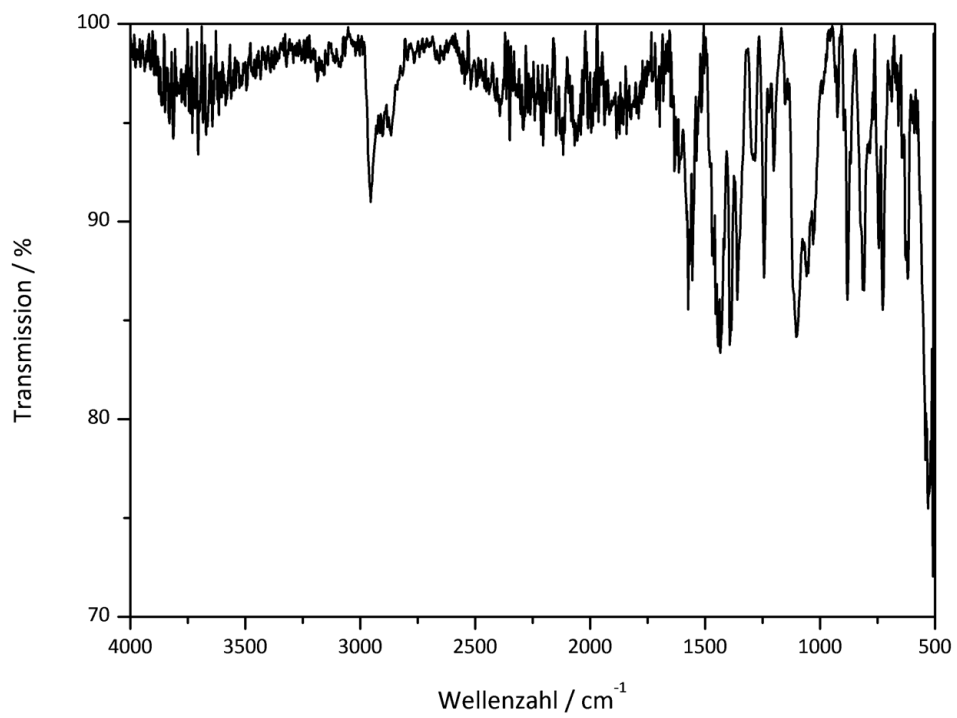


Abb. 12.3.21: IR-Spektrum von $\text{Ni}_7(3,5\text{-Di-}t\text{-Bu-shi})(\mu^2\text{-}3,5\text{-Di-}t\text{-Bu-salicylat})_6(\text{Hmorph})_3(\mu^3\text{-O}^{2-})_2(\mu^4\text{-O}^{2-})_2$ (**NiL4**).

12.4 Röntgenstrukturanalyse

Tab. 12.4.1: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hpip})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MCu(II)N}(\text{shi})\text{-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**DyCuL3**).

Summenformel	$\text{C}_{88}\text{H}_{104}\text{Cu}_8\text{DyN}_{13}\text{O}_{26.5}$
Molekulargewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2438.66
Farbe und Morphologie	dunkelgrüne Parallelegramme
Kristallgröße / mm	0.13 x 0.21 x 0.50
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a / Å	17.808(3)
b / Å	18.024(3)
c / Å	18.913(3)
$\alpha / ^\circ$	106.099(7)
$\beta / ^\circ$	96.677(7)
$\gamma / ^\circ$	112.803(6)
Z	2
Temperatur / K	173(2)
Volumen / Å ³	5202.4(15)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	118212
unabhängige Reflexe	24850
beobachtete Reflexe	10222
Strukturlösung	SIR 97
Strukturverfeinerung	SHELXL-2014
Diskrepanzfaktoren	R1 = 0.1018; wR2 = 0.2261
GOOF (S)	1.013
R _{int}	0.2463
Bemerkungen	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Fehlordnung eines Piperidinium-Kations

Tab. 12.4.2: Kristalldaten und Messparameter von (Hpip)₅{Tb(III)[12-MC_{Cu(II)N(shi)-4}]₂(C₃H₆O)} (TbCuL3).

Summenformel	C ₈₄ H ₉₉ Cu ₈ N ₁₃ O ₂₇ Tb
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2390.08
Farbe und Morphologie	dunkelgrüne Plättchen
Kristallgröße / mm	0.05 x 0.17 x 0.19
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a / Å	17.703(3)
b / Å	17.983(3)
c / Å	18.798(3)
α / °	106.521(4)
β / °	96.634(5)
γ / °	112.516(5)
Z	8
Temperatur / K	173.15
Volumen / Å ³	5127.1(13)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	39421
unabhängige Reflexe	24055
beobachtete Reflexe	15092
Strukturlösung	Olex2-1.2
Strukturverfeinerung	Olex2
Diskrepanzfaktoren	R1 = 0.1201; wR2 = 0.2060
GOOF (S)	1.065
R _{int}	0.0517
Bemerkungen	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle; Sandwich-Metallakrone anisotrop verfeinert

Tab. 12.4.3: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hpip})_5\{\text{Gd(III)}[12\text{-MCu(II)N(shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**GdCuL3**).

Summenformel	$\text{C}_{86}\text{H}_{102}\text{Cu}_8\text{GdN}_{15}\text{O}_{24}$
Molekulargewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2395.48
Farbe und Morphologie	grünes Plättchen
Kristallgröße / mm	0.01 x 0.01 x 0.15
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a / Å	17.767(4)
b / Å	18.560(4)
c / Å	18.686(4)
$\alpha / ^\circ$	107.451(6)
$\beta / ^\circ$	94.552(5)
$\gamma / ^\circ$	113.318(5)
Z	4
Temperatur / K	296.15
Volumen / Å ³	5258.4(19)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	61566
unabhängige Reflexe	25434
beobachtete Reflexe	8873
Strukturlösung	Olex2-1.2
Strukturverfeinerung	Olex2
Diskrepanzfaktoren	R1 = 0.1764; wR2 = 0.4059
GOOF (S)	1.195
R _{int}	0.2075
Bemerkung	Messung wurde ungekühlt durchgeführt, daher konnte nur ein unvollständiger und schlechter Datensatz erhalten werden

Tab. 12.4.4: Kristalldaten und Messparameter von (Hmorph)₅{Tb(III)[12-MC_{Ni(II)N(4-OMe-shi)⁻4}]₂(morph)(C₃H₆O)₃} (**TbNiL1**).

Summenformel	C ₉₅ H ₁₂₀ N ₁₄ Ni ₈ O ₄₀ Tb
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2727.32
Farbe und Morphologie	braune Platte
Kristallgröße / mm	0.22 x 0.22 x 0.03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a / Å	15.279(5)
b / Å	16.724(5)
c / Å	23.335(7)
α / °	109.173(7)
β / °	93.276(8)
γ / °	101.953(8)
Z	2
Temperatur / K	173(2)
Volumen / Å ³	5459(3)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	56049
unabhängige Reflexe	26246
beobachtete Reflexe	6303
Strukturlösung	SIR 97
Strukturverfeinerung	SHELXL-2012
Diskrepanzfaktoren	R1 = 0.1380; wR2 = 0.3119
GOOF (S)	0.970
R _{int}	0.2645
Bemerkung	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle

Tab. 12.4.5: Kristalldaten und Messparameter von (Hmorph)₅{Dy(III)[12-MC_{Ni(II)N(4-OMe-shi)-4}]₂(morph)(C₃H₆O)₃} (**DyNiL1**).

Summenformel	C ₉₆ H ₁₂₂ DyNi ₈ N ₁₄ O ₄₀
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2750.92
Farbe und Morphologie	braune Platte
Kristallgröße / mm	0.10 x 0.08 x 0.01
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a / Å	15.481(2)
b / Å	16.916(2)
c / Å	23.353(3)
α / °	109.447(3)
β / °	93.087(4)
γ / °	102.966(4)
Z	2
Temperatur / K	173(2)
Volumen / Å ³	5564.1(14)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	42882
unabhängige Reflexe	26323
beobachtete Reflexe	4680
Strukturlösung	SIR 97
Strukturverfeinerung	SHELXL-2014
Diskrepanzfaktoren	R1 = 0.1558; wR2 = 0.2669
GOOF (S)	0.924
R _{int}	0.4387
Bemerkung	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle

Tab. 12.4.6: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hpip})_5\{\text{Dy(III)}[12\text{-MCu(II)N(4-OMe-shi)-4}]_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})\}$ (**DyCuL1**).

Summenformel	$\text{C}_{90}\text{H}_{111}\text{Cu}_8\text{DyN}_{14}\text{O}_{34}$
Molekulargewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2595.31
Farbe und Morphologie	braun-grüner Block
Kristallgröße / mm	0.18 x 0.10 x 0.06
Kristallsystem	P21/c
Raumgruppe	monoklin
a / Å	38.815(8)
b / Å	16.592(2)
c / Å	37.862(8)
$\alpha / ^\circ$	90.00
$\beta / ^\circ$	119.07(1)
$\gamma / ^\circ$	90.00
Z	4
Temperatur / K	193.15
Volumen / Å ³	21310.9(7)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	105303
unabhängige Reflexe	52721
beobachtete Reflexe	24495
Strukturlösung	Olex2-1.2
Strukturverfeinerung	SHELXL-2015
Diskrepanzfaktoren	R1 = 0.1176; wR2 = 0.2723
GOOF (S)	1.185
R _{int}	0.1263
Bemerkung	-

Tab. 12.4.7: Kristalldaten und Messparameter von (Hmorph)₄{Cu(II)[12-MC_{Cu(II)N(4-Cl-shi)-4}]}₂(C₃H₇NO)₂ (CuL5).

Summenformel	C ₁₁₆ H ₉₆ Cu ₁₀ N ₈ O ₁₄
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2744.80
Farbe und Morphologie	grünes, nadelförmiges Plättchen
Kristallgröße / mm	0.28 x 0.11 x 0.02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a / Å	9.981(6)
b / Å	16.906(2)
c / Å	18.741(3)
α / °	114.937(5)
β / °	98.666(5)
γ / °	90.713(6)
Z	2
Temperatur / K	193(2)
Volumen / Å ³	2541.5(3)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	24057
unabhängige Reflexe	12565
beobachtete Reflexe	4833
Strukturlösung	Olex2-1.2
Strukturverfeinerung	SHELXL-2015
Diskrepanzfaktoren	R1 = 0.1118; wR2 = 0.1984
GOOF (S)	1.025
R _{int}	0.1540
Bemerkung	-

Tab. 12.4.8: Kristalldaten und Messparameter von $\text{Cu(II)[12-MC}_{\text{Cu(II)N(5-t-Bu-shi)-4}]}(\text{Hpip})_2$ (**CuL2**).

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{Cu}_5\text{N}_6\text{O}_{12}$
Molekulargewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1314.93
Farbe und Morphologie	grüne Plättchen
Kristallgröße / mm	0.10 x 0.12 x 0.02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a / Å	19.151(5)
b / Å	21.135(5)
c / Å	32.910(7)
$\alpha / ^\circ$	85.057(7)
$\beta / ^\circ$	82.367(7)
$\gamma / ^\circ$	79.806(6)
Z	2
Temperatur / K	296.15
Volumen / Å ³	12967(5)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	44885
unabhängige Reflexe	44403
beobachtete Reflexe	3990
Strukturlösung	SHELXT
Strukturverfeinerung	Olex2
Diskrepanzfaktoren	$R_1 = 0.1064$; $wR_2 = 0.2477$
GOOF (S)	0.6801
R_{int}	0.2232
Bemerkung	Schlechter Datensatz, keine ausreichende Streuung der Kristalle

Tab. 12.4.9: Kristalldaten und Messparameter von $(\text{Hpip})_4\{\text{Ni(II)}[12\text{-MC}_{\text{Ni(II)N(5-t-Bu-shi)}-4}]\}(\mu^2\text{-piv})(\eta^1\text{-piv})$ (**NiL2**).

Summenformel	$\text{C}_{80}\text{H}_{123}\text{N}_8\text{Ni}_5\text{O}_{18}$
Molekulargewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1778.57
Farbe und Morphologie	braune Plättchen
Kristallgröße / mm	0.03 x 0.08 x 0.10
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a / Å	16.313(2)
b / Å	17.686(2)
c / Å	18.958(3)
$\alpha / ^\circ$	96.192(4)
$\beta / ^\circ$	114.700(4)
$\gamma / ^\circ$	110.126(4)
Z	1
Temperatur / K	173.15
Volumen / Å ³	4458.1(11)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	38717
unabhängige Reflexe	21395
beobachtete Reflexe	4704
Strukturlösung	SHELXT
Strukturverfeinerung	Olex2
Diskrepanzfaktoren	R1 = 0.0874; wR2 = 0.2370
GOOF (S)	0.761
R _{int}	0.2186
Bemerkung	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle

Tab. 12.4.10: Kristalldaten und Messparameter von $\text{Ni}_7(3,5\text{-Di-}t\text{-Bu-shi})(\mu^2\text{-}3,5\text{-Di-}t\text{-Bu-salicylat})_6(\text{Hmorph})_3(\mu^3\text{-O}^2)_2(\mu^4\text{-O}^2)_2$ (**NiL4**).

Summenformel	$\text{C}_{128}\text{H}_{189}\text{N}_4\text{Ni}_7\text{O}_{33}$
Molekulargewicht / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2722.79
Farbe und Morphologie	grüne Plättchen
Kristallgröße / mm	0.15 x 0.12 x 0.03
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$
a / Å	14.685(2)
b / Å	15.348(2)
c / Å	36.219(5)
$\alpha / ^\circ$	87.817(4)
$\beta / ^\circ$	79.774(4)
$\gamma / ^\circ$	71.305(4)
Z	1
Temperatur / K	173.15
Volumen / Å ³	7608.5(19)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Messbereich	CCD Scan
gemessene Reflexe	84827
unabhängige Reflexe	36279
beobachtete Reflexe	8209
Strukturlösung	SHELXT
Strukturverfeinerung	Olex2
Diskrepanzfaktoren	R1 = 0.0941; wR2 = 0.2427
GOOF (S)	0.859
R _{int}	0.2671
Bemerkung	Fehlordnung einiger Lösungsmittelmoleküle

12.5 XMCD-Spektren

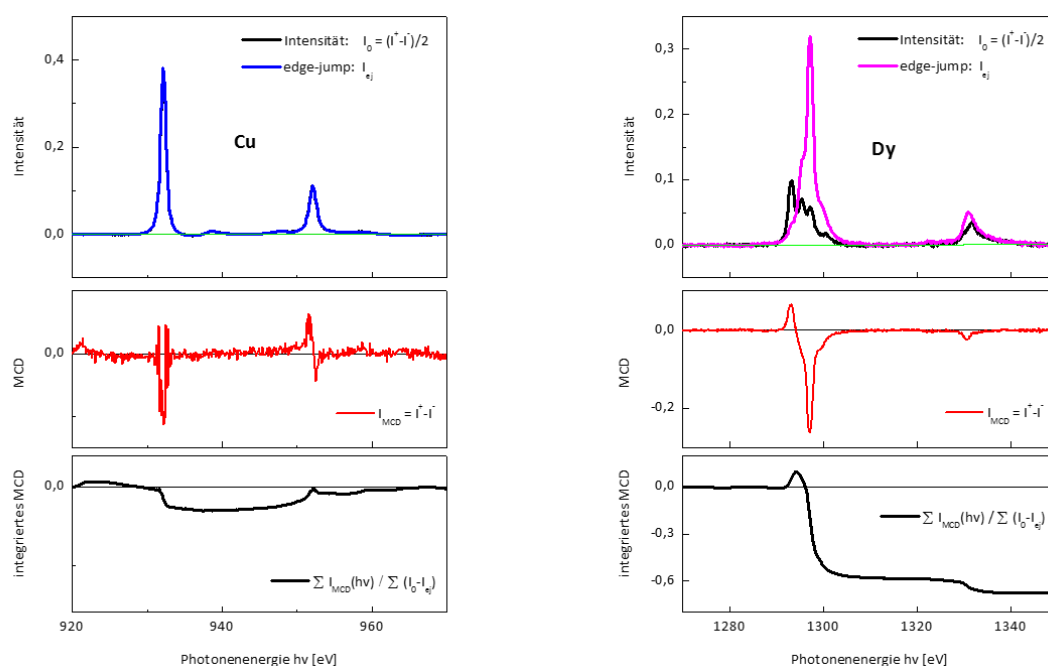


Abb. 12.5.1: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes **DyCuL3**. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blau Linie) und den Dysprosium $M_{5,4}$ -Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.

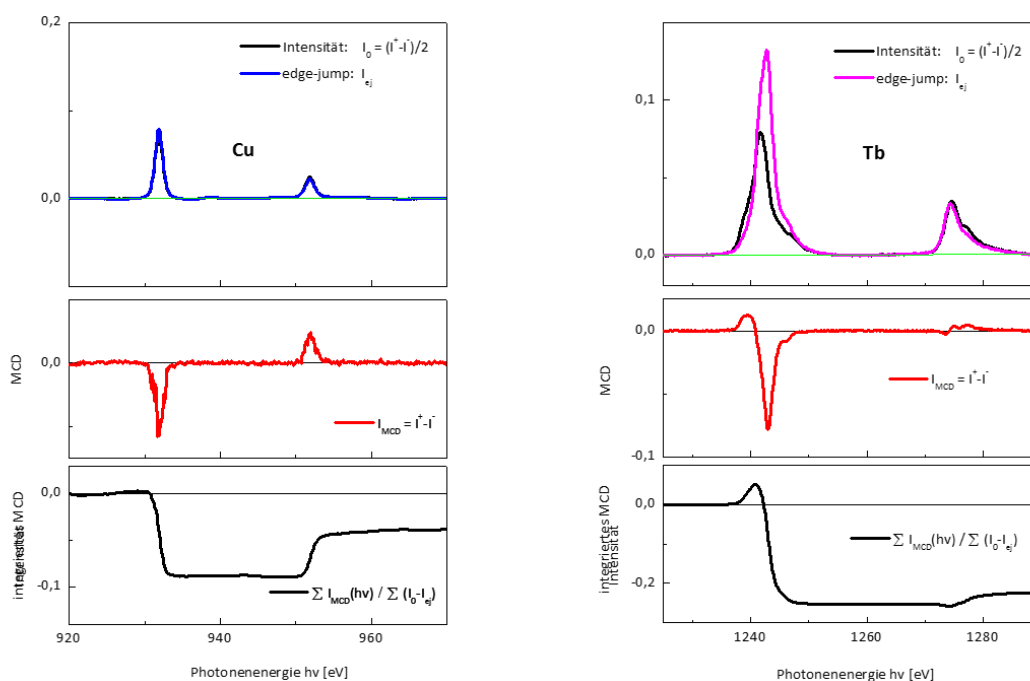


Abb. 12.5.2: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes **TbCuL3**. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blaue Linie) und den Terbium $M_{5,4}$ -Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.

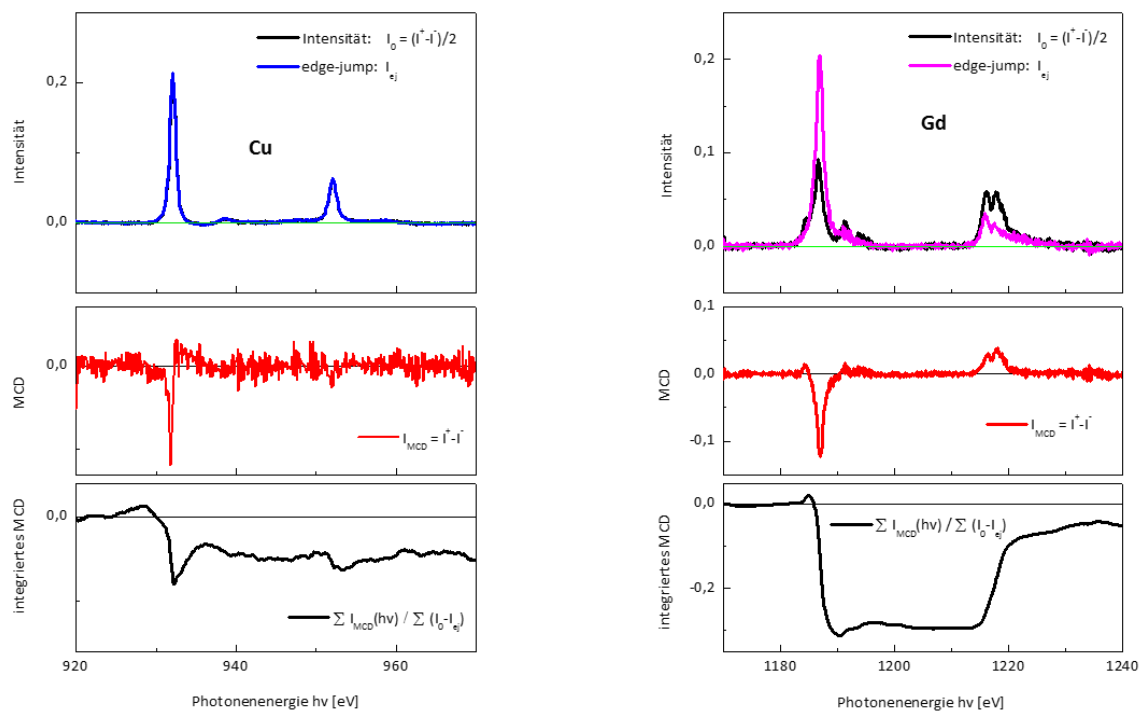


Abb. 12.5.3: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes **GdCuL3**. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blaue Linie) und den Gadolinium $M_{5,4}$ -Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.

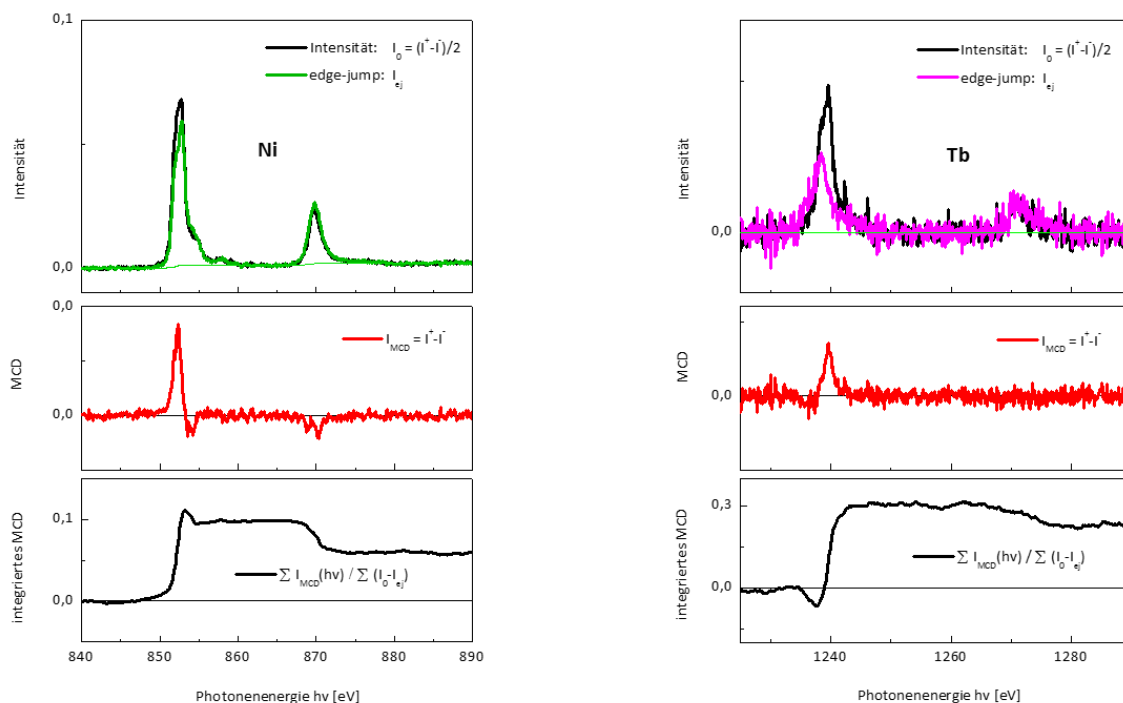


Abb. 12.5.4: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes **TbNiL1**. Die Messung wurde an den Nickel $L_{3,2}$ -Kanten (links, grüne Linie) und den Terbium $M_{5,4}$ -Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.

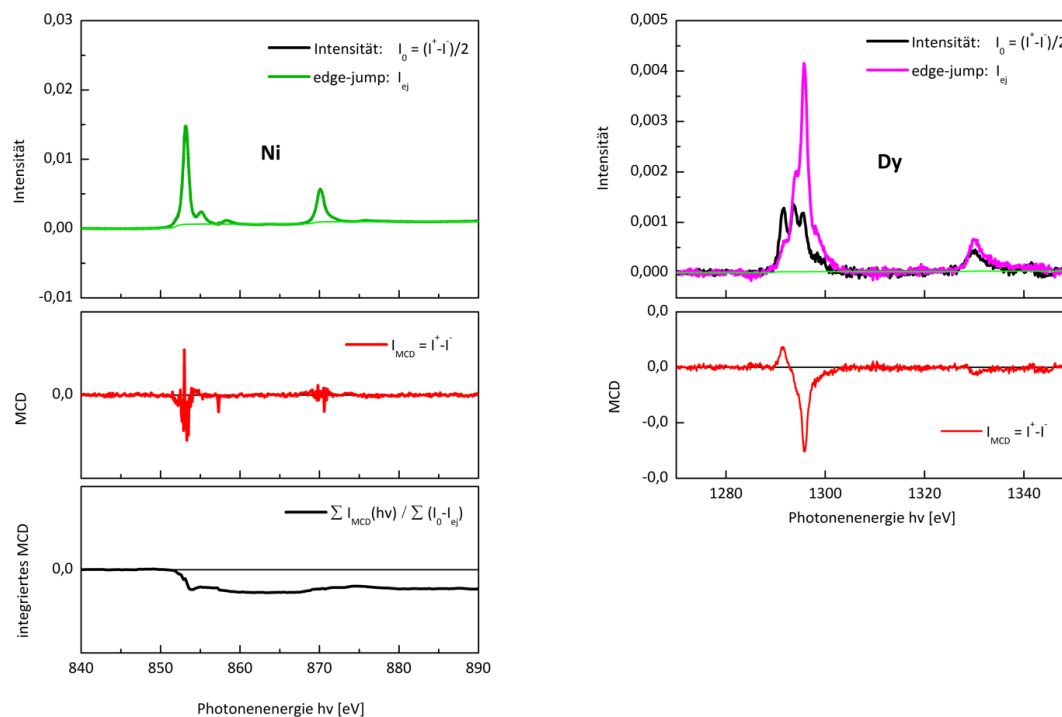


Abb. 12.5.5: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes **DyNiL1**. Die Messung wurde an den Nickel $L_{3,2}$ -Kanten (links, grüne Linie) und den Dysprosium $M_{5,4}$ -Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.

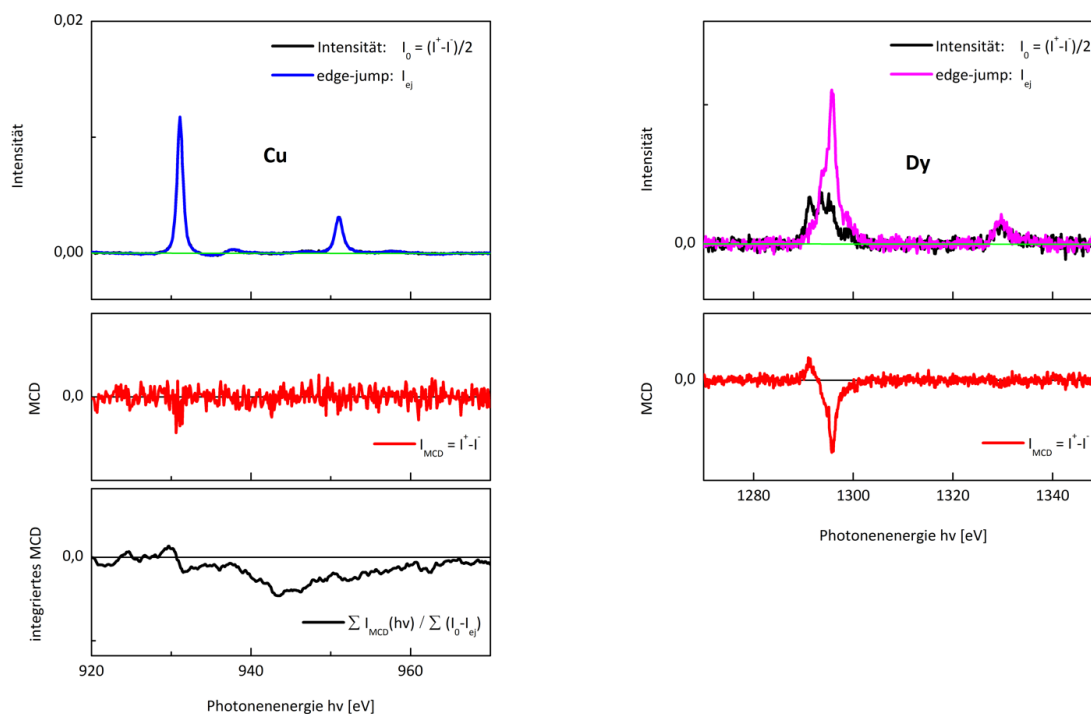


Abb. 12.5.6: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes **DyCuL1**. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blaue Linie) und den Dysprosium $M_{5,4}$ -Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.

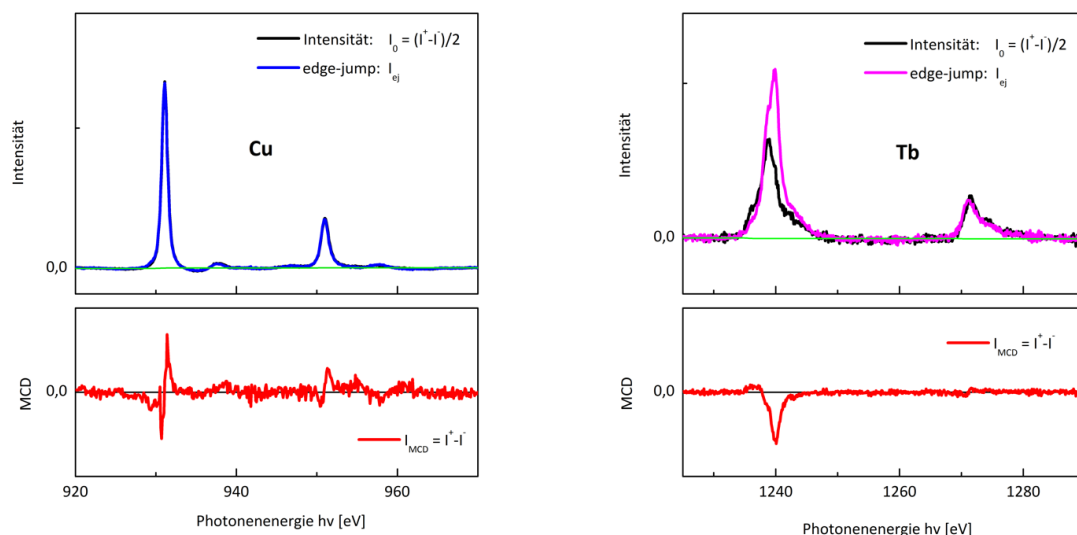


Abb. 12.5.7: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (unten) des Komplexes **TbCu1**. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (links, blaue Linie) und den Terbium $M_{5,4}$ -Kanten (rechts, magenta-farbene Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.

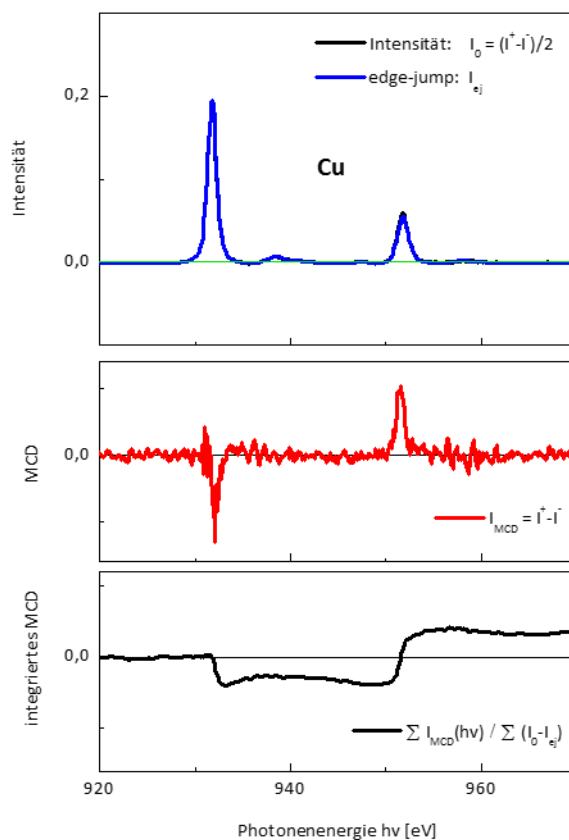


Abb. 12.5.8: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes **Cu12**. Die Messung wurde an den Kupfer $L_{3,2}$ -Kanten (blaue Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.

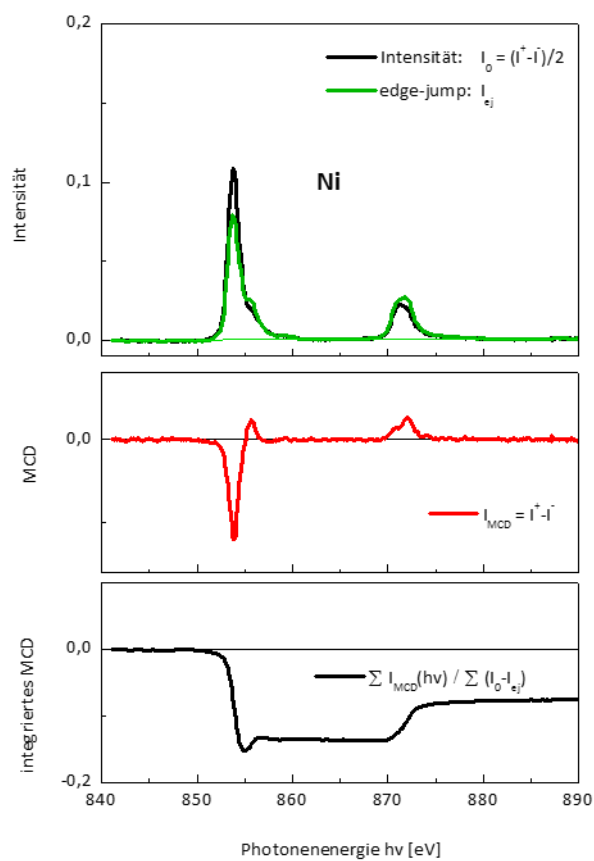


Abb. 12.5.9: Röntgenabsorptionsspektrum $I^+ + I^-$ (oben) und XMCD-Spektrum $I^+ - I^-$ (mitte) des Komplexes **NiL2**. Die Messung wurde an den Nickel $L_{3,2}$ -Kanten (grüne Linie) durchgeführt. Das externe Magnetfeld ist ± 7 T und die Temperatur während der Messung beträgt 7 K.

12.6 Ergebnisse der Fits aus den αc -Messungen

Die in der nachfolgenden Tabelle gezeigten Ergebnisse wurden aus den Fits der durchgeführten αc -Messungen erhalten. Die zugrundeliegende Formel 3.12 wurde bereits in den Kapiteln 1.1.2 und 3.4.2 eingeführt.

$$\tau^{-1} = A_1 \cdot H^4 \cdot T + A_2 \cdot H^2 \cdot T + \frac{B}{1+F \cdot H^2} + C \cdot T^n + \tau_0^{-1} \cdot e^{\frac{U_{\text{eff}}}{kT}} \quad (3.12)$$

Der RODQ-Fit berücksichtigt hierbei alle vier möglichen Relaxationsprozesse. Dazu sind alle Terme in der Gleichung 3.12 angegeben.

Tab. 12.6.1: Ergebnisse der Fits der $\ln(\tau^{-1})$ gegen die T^{-1} -Kurven aller Komplexverbindungen von denen αc -Messungen durchgeführt wurden. A_1 und A_2 nehmen bei den Messungen ohne zusätzlich angelegtes statisches Magnetfeld einen Wert von Null an (Feldabhängigkeit). Die Gleichung 3.12 berücksichtigt dabei alle möglichen Relaxationsprozesse (R: Raman-, O: Orbach-, D: direkter und Q: Quantentunnelprozess).

	Prozess	A_1 [$T^{-4}K^{-1}s^{-1}$]	A_2 [$T^{-2}K^{-1}s^{-1}$]	B [s^{-1}]	F [T^{-2}]	C [$K^{-n}s^{-1}$]	n	τ_0 [s]	U_{eff} [K]
DyCuL3	RODQ	13.8	18.2	1	0	0.046	7.1	$1.70 \cdot 10^{-8}$	81
	ROQ	-	-	2	0.88	0.046	7.1	$1.81 \cdot 10^{-11}$	67
	OQ	-	-	1	0.99	-	-	$2.34 \cdot 10^{-14}$	34
	RO	-	-	-	-	0.050	7.0	$1.74 \cdot 10^{-9}$	70
	O	-	-	-	-	-	-	$1.64 \cdot 10^{-11}$	34
TbCuL3	RODQ	0 (fix)	0 (fix)	1	0	1.80	3.9	$2.22 \cdot 10^{-14}$	3
TbNiL1	RODQ	164	22.3	1	0	0.06	4.1	$8.15 \cdot 10^{-9}$	64
	RO	-	-	-	-	2.14	6.8	$7.84 \cdot 10^{-8}$	74
DyNiL1	RODQ	0 (fix)	0 (fix)	1	0	1.69	5.3	$3.23 \cdot 10^{-6}$	8
	ROQ	-	-	2	0	1.28	1.0	$3.23 \cdot 10^{-6}$	7
	OQ	-	-	2.1	1.1	-	-	$1.36 \cdot 10^{-7}$	20
	RO	-	-	-	-	2.44	0.3	$3.23 \cdot 10^{-6}$	8
	O	-	-	-	-	-	-	$3.23 \cdot 10^{-6}$	8
DyCuL1	RODQ	14.6	82.1	2.4	0	5.37	5.9	$1.81 \cdot 10^{-7}$	58
TbCuL1	RODQ	0 (fix)	0 (fix)	1	0	1.71	2.5	$4.78 \cdot 10^{-7}$	44
	RO	-	-	-	-	-	-	$6.11 \cdot 10^{-8}$	100

13. Curriculum Vitae

