



2 Einleitung

2.1 Magnetismus

Ein bekanntes Phänomen aus der klassischen Physik ist die Erzeugung eines magnetischen Momentes μ durch einen stromdurchflossenen Leiter. Diese Erscheinung ist auch auf mikroskopischer Ebene übertragbar.

Elektronen in Atom- oder Molekülorbitalen erzeugen ein magnetisches Moment μ , das sich aus der Kopplung des Gesamtelektronenspin S mit dem Gesamtbahndrehimpuls L (ausgenommen für s-Elektronen) zu einem Gesamtdrehimpuls J ergibt und wie folgt definiert ist:

$$\mu = -g\mu_B J \quad (2.1)$$

μ_B entspricht dabei dem Bohrschen Magneton mit:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.274 \cdot 10^{-24} \frac{J}{T} \quad (2.2)$$

Es dient gleichzeitig als Einheit des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} .

Der dimensionslose *Landé*-Faktor g ist definiert durch:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (2.3)$$

und beschreibt das Verhältnis des magnetischen Moments μ eines Teilchens zu dessen Gesamtdrehimpuls J .

Wird eine Substanz in ein äußeres Magnetfeld H gebracht, wechselwirken die magnetischen Momente der Elektronen mit dem angelegten Feld und die Substanz wird magnetisiert. Die resultierende Magnetisierung M und das angelegte Magnetfeld sind dabei über die magnetische Suszeptibilität miteinander verknüpft:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.4)$$

Da sowohl die Magnetisierung, als auch das Magnetfeld durch einen Vektor beschrieben werden, erhält man für die magnetische Suszeptibilität einen Tensor zweiter Stufe. Bei geringer Feldstärke verhält sich die Magnetisierung jedoch annähernd linear, wodurch sich Gleichung (2.3) vereinfacht zu:

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad (2.5)$$

Üblicherweise wird die molare Suszeptibilität χ_m angegeben. Die Größe und das Vorzeichen von χ_m gibt dabei an, ob die Magnetisierung sich gegen (Diamagnetismus) oder zu (Paramagnetismus) dem angelegten, äußeren Feld ausrichtet. Die messbare magnetische Suszeptibilität kann dann aus der Summe des negativen, diamagnetischen Anteils ($\chi_{dia} < 0$) und dem positiven, paramagnetischen Anteil ($\chi_{para} > 0$) mit:

$$\chi_m = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad (2.6)$$

erhalten werden. Hierbei gilt es zu beachten, dass der diamagnetische Beitrag wesentlich kleiner ist und dadurch vom paramagnetischen Beitrag überkompensiert wird.

Diamagnetismus ist eine universelle Eigenschaft der Materie und auch bei Systemen mit ungepaarten Valenzelektronen vorhanden. Charakteristisch für diamagnetisches Verhalten ist die Abstoßung einer Substanz aus einem angelegten magnetischen Feld. Die Ursache sind die gepaarten Elektronen, die gemäß der Lenzschen Regel ^[1] ein magnetisches Feld erzeugen, welches dem äußeren angelegten Magnetfeld entgegengerichtet ist. Dieses magnetische Feld wird nur von den induzierten Strömen erzeugt und verschwindet, sobald das äußere Magnetfeld entfernt wird. Die Magnetisierung und gemäß Gleichung (2.5) auch die magnetische Suszeptibilität werden negativ.

Elektronenspins in paramagnetischen Substanzen lassen sich hingegen aufgrund ihres permanenten, magnetischen Momentes durch ein angelegtes Feld ausrichten. Mit steigender Temperatur wird jedoch die Ausrichtung durch die zunehmende thermische Bewegung der einzelnen Momente gestört. Der daraus resultierende, temperaturabhängige Verlauf der magnetischen Suszeptibilität kann durch das Curie-Gesetz beschrieben werden. Es besagt, dass sich die magnetische Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen umgekehrt proportional zur Temperatur verhält:^[2]

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T} \quad \text{mit} \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1) \quad (2.7)$$

Mit T = Temperatur, μ_B = Bohrsche Magneton und k_B = Boltzmannkonstante.



Die Gültigkeit dieses Gesetzes beschränkt sich jedoch auf die Betrachtung isolierter, magnetischer Momente. Bei Wechselwirkungen zwischen Elektronenspins unterschiedlicher Spinzentren muss ein zusätzlicher Korrekturfaktor in der Gleichung berücksichtigt werden, der je nach Wechselwirkung ein positives oder negatives Vorzeichen besitzt.

Durch die oben genannte Korrektur gelangt man zum Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (2.8)$$

θ ist die sogenannte Weiss-Konstante, die die intermolekularen Wechselwirkungen des betrachteten Systems beschreibt und abhängig von der vorherrschenden Wechselwirkung mit einem positiven (Ferromagnetismus) oder einem negativen Vorzeichen (Antiferromagnetismus), berücksichtigt wird. Durch Auftragung der reziproken Suszeptibilität χ^{-1} gegen die Temperatur T lassen sich graphisch die Werte für C und θ ermitteln.^[3]

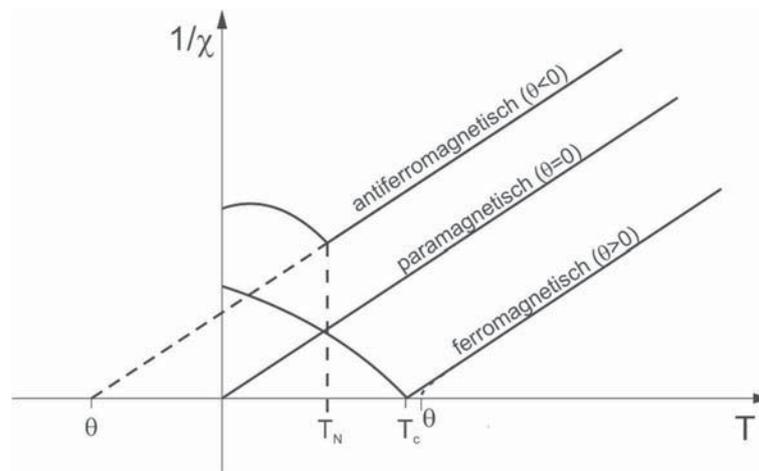


Abbildung 2.1: Auftragung der temperaturabhängigen reziproken Suszeptibilität.^[3]

2.1.1 Van Vleck Gleichung

Zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe, muss die Abhängigkeit zwischen der Magnetisierung und der Gesamtenergie des Systems berücksichtigt werden.

In einem paramagnetischen Molekül wird durch das Anlegen eines äußeren Feldes die $2J+1$ Entartung der einzelnen Energieniveaus m_J aufgehoben. Dies wird als Zeeman-

Effekt bezeichnet und die sich daraus ergebenden Energieniveaus E_n lassen sich durch Gleichung (2.9) berechnen:

$$E_n = g\mu_B m_J H \quad (2.9)$$

Die Besetzung der energetisch tiefer liegenden Niveaus führt zu einem Energiegewinn, der umso größer ist, je stärker das äußere Feld und die damit verbundene Aufspaltung der Energieniveaus ist. Für ein einzelnes paramagnetisches Molekül mit den Energieniveaus E_n ($n= 1,2,3\dots$) erhält man für die mikroskopische Magnetisierung μ_n des Moleküls:

$$\mu_n = - \frac{\partial E_n}{\partial H} \quad (2.10)$$

Über die gewichtete Aufsummierung von μ_n gemäß Boltzmann kann dann durch Umformung und weiteren Vereinfachungen die von van Vleck hergeleitete Formel erhalten werden:^[8]

$$\chi_m = \frac{N_A \sum_n \left(\frac{E_n^{(1)}}{k_B T} - 2E_n^{(2)} \right) e^{\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T} \right)}}{k_B T \sum_n e^{\left(-\frac{E_n^{(0)}}{k_B T} \right)}} \quad (2.11)$$

Dabei entspricht $E_n^{(0)}$ der Energie ohne angelegtem magnetischem Feld und $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ den Energien, die aufgrund der Zeemanaufspaltung erster und zweiter Ordnung resultieren.^[4,5]

Das einfachste Anwendungsbeispiel der van Vleck-Gleichung stellt der sogenannte „Spin-Only“-Fall dar. In einem Komplex kann der Beitrag des Bahndrehimpulses ganz oder teilweise durch die Wechselwirkung der Elektronen mit ihrer Umgebung aufgehoben werden. Ein Bahnmoment ist nur dann möglich, wenn das Elektron in der Lage ist, durch eine Rotation um eine für das Bahnmoment spezifischen Achse, in ein identisches, entartetes Orbital zu gelangen. Der Einfluss eines oktaedrischen oder tetraedrischen Ligandenfeldes führt jedoch zu einer Aufspaltung der d-Orbitale, wodurch diese nicht mehr durch eine Rotation ineinander überführbar sind und zu einer teilweisen Auslöschung des Bahnmomentes („orbital quenching“) führen.^[2,6] Wenn das Molekül keinen Bahndrehimpuls zeigt und eine große Energielücke zwischen Grund und angeregtem Zustand vorhanden ist, spricht man vom



sogenannten „Spin-Only“-Fall. Die magnetischen Eigenschaften einer Substanz werden dann nur durch die Spindrehimpulse der Elektronen vermittelt und Gleichung (2.1) vereinfacht sich aufgrund $L=0$ und $J=S$ zu:

$$\mu_{so} = g\sqrt{S(S+2)}\mu_B \quad (2.12)$$

mit $g=2.0023$. Für diesen Fall werden die Energieeigenwerte $E_n^{(0)}$ und $E_n^{(2)}$ der van Vleck-Gleichung Null und man erhält nach Umformen das Curie-Gesetz:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} S(S+1) \quad (2.13)$$

2.1.2 Kollektiver Magnetismus

Die magnetischen Momente einer Substanz können miteinander wechselwirken, sodass unterhalb einer kritischen Temperatur T ein kollektiver Magnetismus auftritt. Bei ausreichend niedriger Temperatur dominiert die Kopplung der einzelnen Elektronenspins gegenüber ihrer thermischen Bewegung. Dabei resultiert eine spontane Ordnung der Spins, welche in vier Hauptklassen unterteilt werden kann.

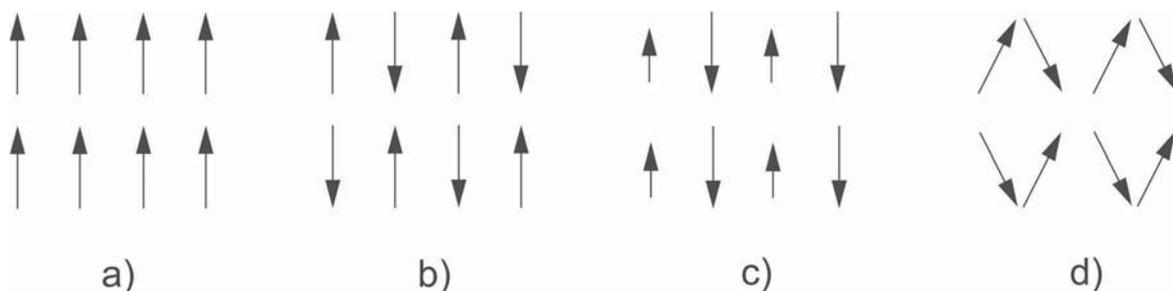


Abbildung 2.2: Orientierung der Spins a) ferromagnetisch, b) antiferromagnetisch, c) ferrimagnetisch, d) spinverkantet.^[4]

Ferromagnetismus tritt auf, wenn die einzelnen Elektronenspins innerhalb Domänen, den sogenannten Weisschen Bezirken, eine parallele Ausrichtung einnehmen. Bei einer Temperaturerhöhung wird diese Ordnung ab einer charakteristischen Temperatur, der Curie-Temperatur T_c , durch Wärmebewegung zerstört und der Stoff zeigt oberhalb dieser Temperatur paramagnetisches Verhalten. Die einzelnen Domänen sind zueinander statistisch verteilt, wodurch sich die Spinmomente gegenseitig aufheben und kein permanent magnetisches Moment gemessen werden

kann. Unterhalb T_c ist die durch die Kopplung entstandene Magnetisierung feldabhängig. Ein zuverlässiger Hinweis für eine ferromagnetische Kopplung liefert das Auftreten einer Remanenz bei feldabhängigen Magnetisierungsmessungen, wobei ein Hystereseverhalten beobachtet werden kann.^[7]

Antiferromagnetismus bildet sich hingegen unterhalb der charakteristischen Néel-Temperatur T_N , aufgrund einer antiparallelen Ausrichtung einzelner Spinzentren. Jeder zweite Elektronenspin ist somit in Feldrichtung orientiert, während der andere gegen das Feld zeigt. Bei vollständiger antiparalleler Spinausrichtung und sehr tiefen Temperaturen wird die Suszeptibilität Null. Erhöht man langsam die Temperatur, führt dies aufgrund der Wärmebewegung zu Störungen innerhalb der ausgerichteten Spins, wodurch die Suszeptibilität bis zu einem Maximalwert stetig ansteigt. Beim Erreichen dieses Maximums bei der Néel-Temperatur T_N , bricht die Ordnung zusammen, was zu einer willkürlichen Spinausrichtung führt und die Substanz entsprechend ein paramagnetisches Verhalten zeigt. Entsprechend sinkt damit auch die Suszeptibilität wieder ab.

Ferrimagnetismus ist ein Spezialfall der antiferromagnetischen Kopplung. Die ungepaarten Elektronen nehmen hierbei unterhalb einer charakteristischen Temperatur T_c eine antiparallele Anordnung zueinander ein, mit unterschiedlich großen Spinbeiträgen. Die magnetischen Momente heben sich dadurch nicht vollständig gegenseitig auf und es resultiert ein Gesamtmoment.^[7]

Weiterhin existiert ein schwacher Ferromagnetismus, wenn die Ausrichtung der Spinmomente innerhalb der Verbindung nicht perfekt parallel oder antiparallel ist, sondern eine Verkantung zeigt. In diesem Fall verbleibt ein Gesamtspinmoment, das gegenüber dem erwarteten Wert erniedrigt ist. Je nach vorliegender Kopplung werden solche Systeme als „weak-ferromagnet“ oder „canted-antiferromagnet“ bezeichnet.

Die dem kollektiven Magnetismus zugrundeliegende Austauschwechselwirkung zwischen den permanent magnetischen Momenten und deren entsprechenden Ausrichtung kann nicht ausreichend durch klassische Dipolwechselwirkungen beschrieben werden, sondern benötigt eine quantenmechanische Betrachtungsweise.^[2,6] Die Ursachen der Wechselwirkung werden durch das Pauli-Prinzip und Coulomb-Wechselwirkungen beschrieben. Der einfachste Kopplungsfall ist die Wechselwirkung zweier Zentren mit jeweils einem ungepaarten Elektron. Beide



Zentren besitzen somit einen Spin von $S = S_A = S_B = 1/2$. Die beiden Spins können sich entweder parallel ausrichten, wodurch ein Gesamtspin von $S = S_A + S_B = 1$ resultiert, was einem Triplett-Zustand entspricht, oder sie richten sich antiparallel zueinander aus mit einem Gesamtspin von $S = 0$, gleichbedeutend mit einem Singulett-Zustand. Die daraus entstehenden Energiezustände $E_{(S=0)}$ und $E_{(S=1)}$ sind aufgrund der Coulomb-Abstoßung nicht gleich, sondern durch die Energiedifferenz $2J$ voneinander getrennt. J wird als isotrope Kopplungskonstante oder Austauschintegral bezeichnet und ist definiert durch:

$$J = \frac{E_{S=0} - E_{S=1}}{2} \quad (2.13)$$

J nimmt bei einer antiferromagnetischen Wechselwirkung negative Werte an, was sich in einer Abnahme des χT -Produktes bei tiefen Temperaturen beobachten lässt und beträgt positive Werte bei ferromagnetischen Austauschkopplungen und mit einer Zunahme des χT -Produktes bei niedrigen Temperaturen einhergeht.

Eine quantenmechanische Beschreibung der Austauschwechselwirkung zwischen atomaren (lokalisierten) Spins liefert das sogenannte Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell (HDvV-Modell). In diesem Modell wird ausschließlich der reine Spinmagnetismus berücksichtigt.^[8]

Der isotrope Hamilton-Operator lautet hierbei:

$$\hat{\mathcal{H}} = -2 \sum_{A < B} J_{AB} \hat{S}_A \hat{S}_B \quad (2.14)$$

Wobei J_{AB} als Austauschintegral definiert ist und die Wechselwirkung zwischen dem A-ten und B-ten Spin angibt.

2.2 Spin Crossover Phänomen

Generell beschreibt der Spin Crossover Prozess das Phänomen, bei dem ein einzelnes oder mehrere Übergangsmetallatome in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung, mit der Elektronenkonfiguration d^4 - d^7 , innerhalb eines Moleküls in einem Gleichgewicht zwischen unterschiedlichen Spinzuständen vorliegen können.^[9] Abhängig von der Stärke des Ligandenfeldes und der Spinpaarungsenergie können in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung sowohl high-spin-Komplexe (mit der maximalen Anzahl ungepaarter Spins), als auch low-spin-Komplexe (maximale Anzahl gepaarter Spins) gefunden werden.

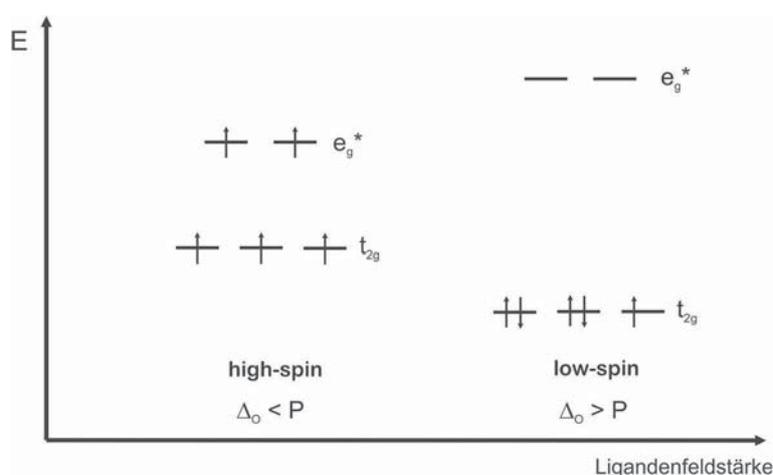


Abbildung 2.3: mögliche Elektronenkonfigurationen eines d^5 -Ions in oktaedrischer Koordinationsumgebung.^[15,16]

Ist die Energiedifferenz zwischen den t_{2g} - und e_g^* -Orbitalen kleiner als die Spinpaarungsenergie P ($\Delta_o < P$), werden zunächst die t_{2g} - als auch die e_g^* -Orbitale einfach besetzt und es resultiert der high-spin-Zustand. Im umgekehrten Fall ($\Delta_o > P$), werden zuerst die energetisch niedrig liegenden t_{2g} -Orbitale vollständig besetzt, wodurch ein low-spin-Zustand vorliegt. Wenn die Stärke des Ligandenfeldes Δ_o in etwa dem Betrag der Spinpaarungsenergie entspricht mit $\Delta_o \sim P$, ist es möglich, durch eine von außen zugeführte Stimulation/Störung, durch Änderung der Temperatur, des Druckes oder Lichtbestrahlung einen reversiblen Übergang zwischen diesen beiden Zuständen innerhalb eines Moleküls zu bewirken.^[10]

Die durch den Spinübergang verursachte Umverteilung der Elektronen aus dem nichtbindenden e_g^* -Orbital in das bindende t_{2g} -Orbital führt zu einer veränderten Bindungsstärke zwischen Metall und Ligand und folglich auch zu einer Änderung der



jeweiligen Bindungslängen, was entsprechend mittels temperaturabhängiger Röntgenstrukturanalyse sowie IR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann.^[11] Die Messung der magnetischen Suszeptibilität kann Aufschluss über die temperaturabhängigen Anteile an low-spin und high-spin-Molekülen geben. Eine ebenfalls sehr zuverlässige Methode stellt die Mößbauerspektroskopie dar, die Informationen über den Oxidationszustand und die Umgebung der Eisen-Ionen liefern kann.

Der Verlauf des Spinübergangs ist dabei individuell abhängig von den kooperativen Effekten zwischen den einzelnen Molekülen. Dabei können im Kristallgitter eingebaute Lösungsmittelmoleküle, nichtkoordinierende, als auch koordinierende Gegenionen, ebenso wie intermolekulare π - π - und C-H \cdots X-Wechselwirkungen Einfluss auf die entsprechenden Verlaufskurven nehmen.

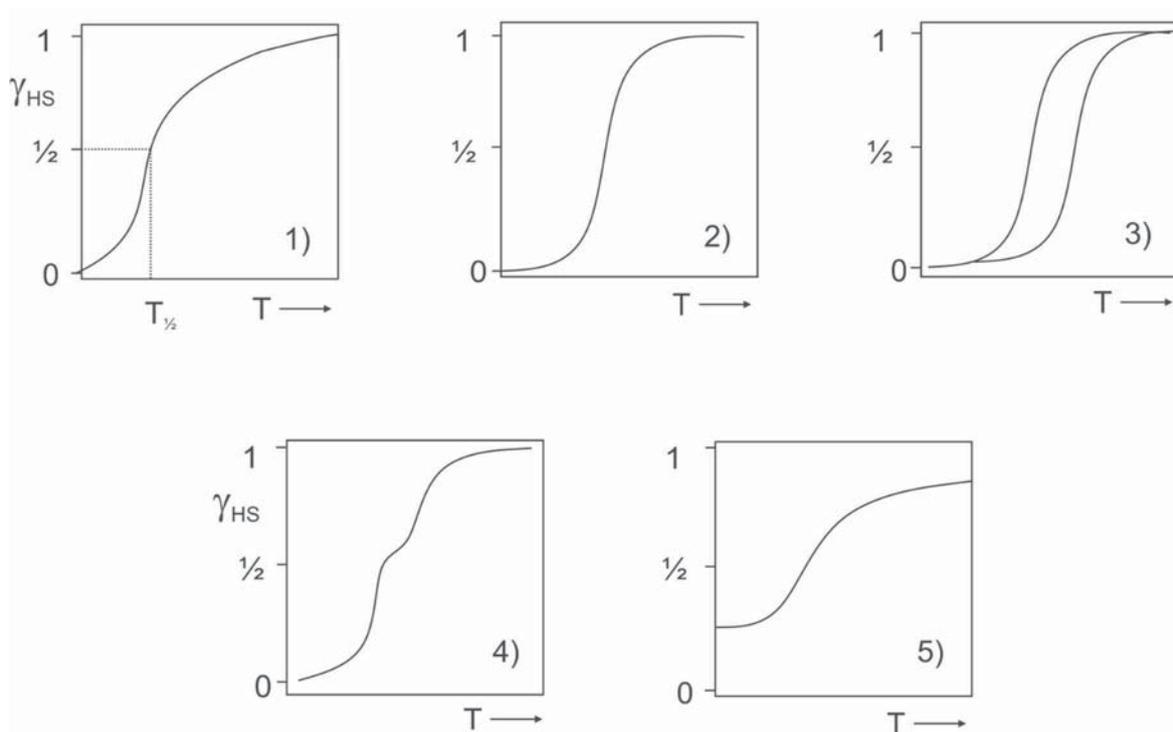


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Spinübergangsverläufe: 1) graduell, 2) abrupt, 3) abrupt mit Hystereseverhalten, 4) stufenweise, 5) unvollständig. Nach Literaturstelle ^[10].

Einen graduellen Verlauf über einen weiten Temperaturbereich findet man hauptsächlich in Lösungen, sowie in Feststoffen mit geringer Kooperativität (Abbildung 2.4 1). Im Gegensatz hierzu kann man in Verbindungen mit starken kooperativen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen einen abrupten Übergang (Abbildung 2.4 2) beobachten, der häufig verbunden ist mit einer thermischen

Hysterese (Abbildung 2.4, 3). Ebenso sind stufenweise Spinübergänge 4) möglich, die ebenfalls Hystereseverhalten zeigen können. Bei einem unvollständigen 5) Spinübergang verbleibt ein Restanteil von high-spin-Molekülen auch bei niedrigen Temperaturen.^[10]

Diese magnetisch schaltbaren Moleküle eröffnen vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten gerade in der Datenspeicherung und in der Sensorik, weshalb sie in den letzten Jahrzehnten die weltweite Aufmerksamkeit vieler Forschungseinrichtungen erhalten haben.^{[12][13][14]}

Die am intensivsten untersuchten Verbindungen dieser Klasse stellen Fe(II)-Verbindungen dar.^[10,15] Ebenso sind eine geringere Anzahl an Co(II)-, Co(III)-, Cr(II)- sowie Mn(III)-Verbindungen bekannt.^[16] Ein zunehmendes Interesse haben neben Fe(II) zwischenzeitlich auch Fe(III)-Komplexe erhalten, aufgrund ihrer höheren Stabilität gegenüber Luft, sowie deren, des häufigeren schon festgestellten Spinüberganges, bei gemäßigeren Temperaturen.^[17]

2.3 Single Molecule Magnets / Single Ion Magnets

Unter Einzelmolekülmagneten versteht man allgemein austauschgekoppelte Cluster, bei denen sich jedes einzelne Molekül als Magnet verhält. Die magnetischen Eigenschaften werden nicht durch Wechselwirkungen über weitreichende Bereiche erzeugt, sondern vielmehr vom einzelnen Molekül. Grundvoraussetzung für das Auftreten einer langsamen Relaxation der Magnetisierung ist hierbei ein bistabiler magnetischer Grundzustand und eine ausgeprägte magnetische Anisotropie.^[18] Die maximale Temperatur, bei der eine magnetische Hysterese noch beobachtet werden kann, wird dabei mit der sogenannten Blocking-Temperatur T_B beschrieben.

Seit der Entdeckung des ersten Einzelmolekülmagneten $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, der 1980 von T. Lis synthetisiert wurde^[19] und 1993 erstmals durch Sessoli *et al.*^[20] auf seine magnetischen Eigenschaften untersucht werden konnte, etablierte sich dieser Forschungsbereich und es wurden zwischenzeitlich von einer Vielzahl weiterer Verbindungen berichtet, die ein ähnliches Verhalten aufweisen.

Die bislang am intensivsten untersuchten und am weitesten bekannten Beispiele solcher Verbindungen, stellen dabei die Metalle der ersten Übergangsmetallreihe dar.



Weiterhin konnte durch Kombination von 3d-Übergangsmetallen mit Lanthanoiden eine zusätzliche Verbesserung des Einzelmolekülmagnetverhaltens erzielt werden.^[21]

2003 berichteten Ishikawa *et al.* ^[22] von einer Reihe an Lanthanoid- „Sandwich“-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{LnPc}_2]^-$, bei denen Einzelionmagnet-Verhalten festgestellt werden konnte. Die Untersuchungen zeigten, dass die effektive Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 230 \text{ cm}^{-1}$ des Tb-Analogons, die des Mn_{12} bei weitem übersteigt, allerdings lediglich eine Blocking-Temperatur von 1.7 K aufweist. Weiterführende Studien mit Derivaten dieser Verbindungsklasse zeigten, dass sich mit heteroleptischen $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{Pc})(\text{Pc}')]^-$ -Komplexen, die sich aus einem unsubstituierten und einem achtfach substituierten *tert*-butylphenoxy-Phthalocyanin zusammensetzen, die effektive Energiebarriere auf $U_{\text{eff}} = 652 \text{ cm}^{-1}$ verbessern lässt.^[23]

2011 berichteten Long *et al.* von einer Serie austauschgekoppelter, radikalverbrückter Lanthanoid-Dimere $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2(\text{THF})\text{Ln}\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-N}_2)^-$ (Ln= Gd, Dy, Tb), bei der sie eine Blocking-Temperatur von 8.3 K (Dy) bzw. 14 K (Tb) feststellen konnten.^[24]

Eine Veröffentlichung von Tong *et al.* von 2016 ^[25] stellte den pentagonal-bipyramidal koordinierten $[\text{Dy}(\text{Cy}_3\text{PO})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Br}_3$ -Komplex (Cy₃PO= Tricyclohexylphosphinoxid) vor, bei dem eine Blocking-Temperatur von 20 K gefunden werden konnte, was damit die bislang höchste Blocking-Temperatur darstellt, unterhalb derer magnetisches Hystereseverhalten beobachtet werden kann.

Seit diesen Entdeckungen konnte Einzelionmagnetverhalten auch für mononukleare Übergangsmetallsysteme und Actinoide gefunden werden.^[26]

Gerade im Hinblick auf die potentiellen Anwendungsmöglichkeiten dieser Cluster wird bis heute immer wieder versucht, Systeme zu entwickeln, die eine längere Relaxationszeit aufweisen bzw. nach einer Möglichkeit gesucht Tunnelprozesse zu unterbinden, damit ein Einsatz als Datenspeicher überhaupt realisierbar wird.^[5]

Ziel ist, entsprechend auch heute noch Systeme zu finden, die eine höhere Blocking-Temperatur aufweisen, um eine spätere Anwendung bei Raumtemperatur zu ermöglichen.^[5]

2.4 Chemie der schweren Übergangsmetalle

Starke magnetische Austauschwechselwirkungen stellen eine der Grundvoraussetzungen für den Erhalt eines gut isolierten Grundzustandes mit erhöhten Ordnungstemperaturen und verbessertem Einzelmolekülmagnet-Verhalten, dar.

Im direkten Vergleich mit den leichteren Homologen der 3d- und 4d-Übergangsmetalle führt die relativistische Expansion der 5d-Schale, aufgrund der verbesserten Orbitalüberlappung, zum einen zu einer stärkeren Metall-Ligand Bindungen und zum anderem werden Bindungen zu elektronegativen Liganden gestärkt und hohe Oxidationsstufen stabilisiert.

Die relativistische Expansion der 5d-Schale macht die 5d-Schale diffuser und polarisierbarer was in Folge der ausgedehnten Elektronendichteverteilung zu stärker überlappenden Orbitalen zwischen Metall und koordinierendem Liganden und entsprechend zu stärkeren Austauschwechselwirkungen führt. Starke Spin-Bahn-Kopplung führt in diesen Metallen häufig zu hoch anisotropen g-Faktoren und ungewöhnlich großen Nullfeldaufspaltungen. Diese grundlegenden Eigenschaften der schweren Übergangsmetalle in Verbindung mit anisotropen Austauschwechselwirkungen können im Hinblick auf die Synthese neuer Molekülmagnete einen hohen Beitrag an magnetischer Anisotropie beisteuern.

Zu einem tiefer gehenden Verständnis der Spin-Bahn-Kopplung und anisotropischen Austauschwechselwirkungen der schweren Homologen, bedarf es hierbei der Synthese, Charakterisierung und Modellierung neuartiger magnetischer Materialien und der genauen Untersuchung der dadurch erhaltenen Verbindungen. Dies stellt dabei derzeit eine Schlüsselrolle dar.^[27]

2.4.3 Rhenium

1925 wurde Rhenium als letztes, natürlich vorkommendes Element des Periodensystems erstmals von Walter Noddack, Ida Tacke und Otto Berg in dem Mineral Gadolinit entdeckt.^[28] Mit einem Anteil von nur 0.7 ppb in der Erdkruste zählt es mit Rhodium, Ruthenium und Iridium zu den seltensten, natürlich vorkommenden Elementen. Der Name des Elements leitet sich aus dem lateinischen Wort *rhenus* für



Rhein ab, anlehnend an die Heimatregion des Forscherehepaars Noddack und Tacke. Insgesamt sind 34 Isotope, sowie 20 Kernisomere bekannt. Das natürlich vorkommende Rhenium setzt sich dabei aus dem einzig stabilen ^{185}Re (37.07%) Isotop und dem schwach radioaktiven ^{187}Re (62.93%) (β -Strahler) zusammen. Letzteres zerfällt unter Betazerfall mit einer Halbwertszeit von $5 \cdot 10^{10}$ Jahren zu ^{187}Os . Das Isotopensystem $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ wird in der Geologie und Kosmologie zur Altersbestimmung von Mineralien und Meteoriten verwendet.^[29]

2.4.4 Kenntnisstand Mononukleare Rhenium(IV)-Komplexe

2.4.4.1 Hexahalogenrhenat(IV)-Derivate

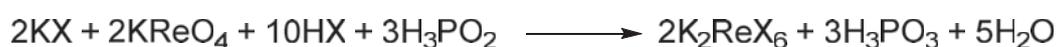
Die bislang am besten untersuchten und gleichzeitig strukturell einfachsten Re(IV)-Komplexe stellen die oktaedrischen Hexahalogenrhenat(IV)-Komplexe $[\text{ReX}_6]^{2-}$ (X= F, Cl, Br, I) dar. Aufgrund der mit zunehmender Kernladung ebenfalls zunehmender Hydrolyseneigung der Hexahalogenrhenate, stellen die Iod-Verbindungen dabei eine der unbeständigsten Salze dieser Klasse dar.

Eine effektive Methode zur Darstellung des $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Derivates stellten 2014 Pedersen *et al.* vor. Durch Lösen der $[\text{ReX}_6]^{2-}$ (X= Cl, Br) -Salze in einer NH_4HF_2 -Schmelze konnten sie das entsprechende $(\text{NH}_4)_2[\text{ReF}_6]$ Salz in hohen Ausbeuten isolieren und in einer nachfolgenden Metathesereaktion in $(\text{PPh}_4)_2[\text{ReF}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ überführen. Durch Anlegen eines geringen DC Feldes, konnten Signale in den out-of-phase-Komponenten der AC Suszeptibilität beobachtet werden. Diese Verbindung stellt somit die bislang zweite mononukleare Re(IV)-Verbindung dar, bei der Einzelionmagnet-Verhalten beobachtet werden konnte.^[30]

Im Gegensatz hierzu berichteten 2003 Gonzalez *et al.* von den Iodo-Derivaten $[\text{ReI}_6]^{2-}$, deren magnetische Eigenschaften unter Verwendung verschiedener Gegenkationen (Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Rb^+ , and Cs^+) analysiert wurden.^[31] Die untersuchten Salze konnten unter Verwendung von Perrheniumsäure HReO_4 , NaReO_4 oder NH_4ReO_4 in konzentrierter Iodwasserstoffsäure als schwarze kristalline Feststoffe erhalten werden. Alle Verbindungen zeigten eine dreidimensionale, antiferromagnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen, deren Néel-Temperaturen in der gleichen Weise abnehmen, wie die Größe der Kationen zunimmt. Für das K_2ReI_6 -Derivat konnten ferromagnetische Wechselwirkungen aufgrund von Spin-Verkantung in den

niedrigeren Temperaturbereichen beobachtet werden. Dies lässt sich vermutlich auf die unterschiedlichen Raumgruppen (K_2ReI_6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pn , während alle anderen Salze in der tetragonalen Raumgruppe $P4/mnc$ erhalten wurden) zurückführen, die in direkten Zusammenhang mit dem fehlenden Inversionszentrum des Kalium-Derivates stehen.^[32]

Abgesehen von den Fluoro- und Iodo-Derivaten können die Chloro- und Bromo-Komplexe durch Reduktion von Perrhenatsalzen ($NaReO_4$ oder $KReO_4$) mit Phosphinsäure H_3PO_2 in konzentrierter Salzsäure HCl bzw. Bromwasserstoffsäure HBr , erhalten werden.^[33]



(X= Cl, Br)

2.4.4.2 Magnetische Eigenschaften der mononuklearen $[ReX_6]^{2-}$ - Komplexe

Schon seit mehr als 60 Jahren werden die magnetischen Eigenschaften der mononuklearen $[ReX_6]^{2-}$ -Komplexe (X= Cl, Br) mit diamagnetischen Kationen studiert.^[34] Die Untersuchungen konnten zeigen, dass aufgrund der delokalisierten Elektronendichte des Re(IV)-Ions auf die umliegenden Halogenid-Ionen eine starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkung über intermolekulare $Re-X \cdots X-Re$ -Kontakte zwischen den einzelnen paramagnetischen Re(IV)-Ionen vermittelt wird. Deren Stärke wiederum ist abhängig von den verwendeten Halogenid-Liganden und den intermolekularen Halogen-Halogen-Abständen. Aufgrund der direkten Relation zwischen Halogen-Halogen-Abständen und der Größe des verwendeten Gegenkations können durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Kationen, wie NBu_4^+ oder $AsPh_4^+$, diese intermolekularen Halogen-Halogen-Abstände vergrößert werden, was gleichzeitig zur Abschwächung der Austauschwechselwirkung zwischen den einzelnen Metallzentren führt. Zum besseren Verständnis soll dies exemplarisch anhand einer Veröffentlichung von Chiozzone *et al.* erklärt werden.^[35]

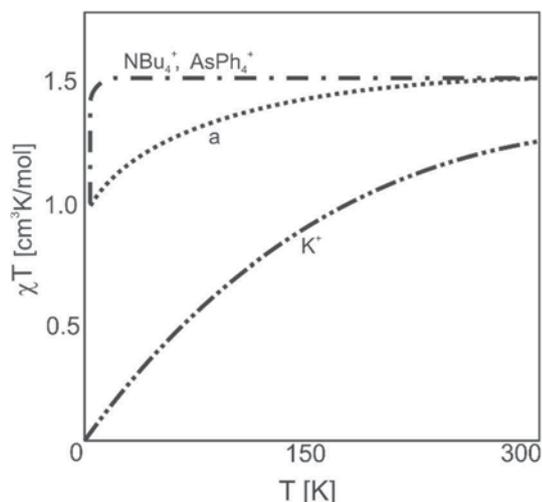


Abbildung 2.5: Temperaturabhängiger Verlauf des χT -Produktes für $(\text{Kat})_2[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Komplexe.. Nach ^[35]

Die aufgenommenen magnetischen Daten sind in Abbildung 2.5 graphisch nachempfunden.^[35] Gezeigt ist der temperaturabhängige Verlauf des χT -Produktes von $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Komplexen mit verschiedene Gegenkationen, sowie der Kurvenverlauf des mononuklearen $(\text{AsPh}_4)_2[\text{ReCl}_4(\text{ox})]$ -Komplexes, der in der Darstellung mit **a** bezeichnet wird. Im Fall des Kalium-Derivates fällt das χT -Produkt mit sinkender Temperatur kontinuierlich ab und

geht bei tiefen Temperaturen gegen Null. Bei der Auftragung von χ gegen T konnte für diesen Komplex ein Maximum bei 12.5 K detektiert werden, was die Anwesenheit von antiferromagnetischen Wechselwirkungen widerspiegelt und durch Wärmekapazitäts- sowie Neutronendiffraktometriemessungen bestätigt werden konnte.^[36] Die Ursache für die magnetische Kopplung ist auf die diffuse Natur der 5d-Orbitale und der damit verbundenen Delokalisierung der Elektronendichte auf die umliegenden Liganden, zurückzuführen. Liegt die Distanz der intermolekularen Halogen-Halogen-Abstände im Bereich des doppelten Van-der-Waals-Radius (hier für Chloride: 3.50 Å und für K_2ReCl_6 : 3.62 Å)^[37], führt dies zu einer starken Austauschkopplung, die über $\text{Re-X}\cdots\text{X-Re}$ -Kontakte vermittelt wird. Der Austausch des Kalium-Ions gegen sterisch anspruchsvollere Kationen führt zu einer Verlängerung der intermolekularen Halogenabstände (im Fall von Verbindung **a** 7.23 Å), was sich deutlich im erhaltenen χT -Produkt widerspiegelt. Das χT -Produkt der analogen NBu_4^+ und AsPh_4^+ -Derivate verläuft nahezu konstant über einen weiten Temperaturbereich und fällt erst bei tiefen Temperaturen auf einen Wert von ca. 1.00 $\text{cm}^3\text{K/mol}$ ab. (siehe Abbildung 2.5). Dieser leichte Abfall der Werte ist auf die Nullfeldaufspaltung des Re(IV) zurückzuführen und kann, stark vereinfacht qualitativ, folgendermaßen erklärt werden: