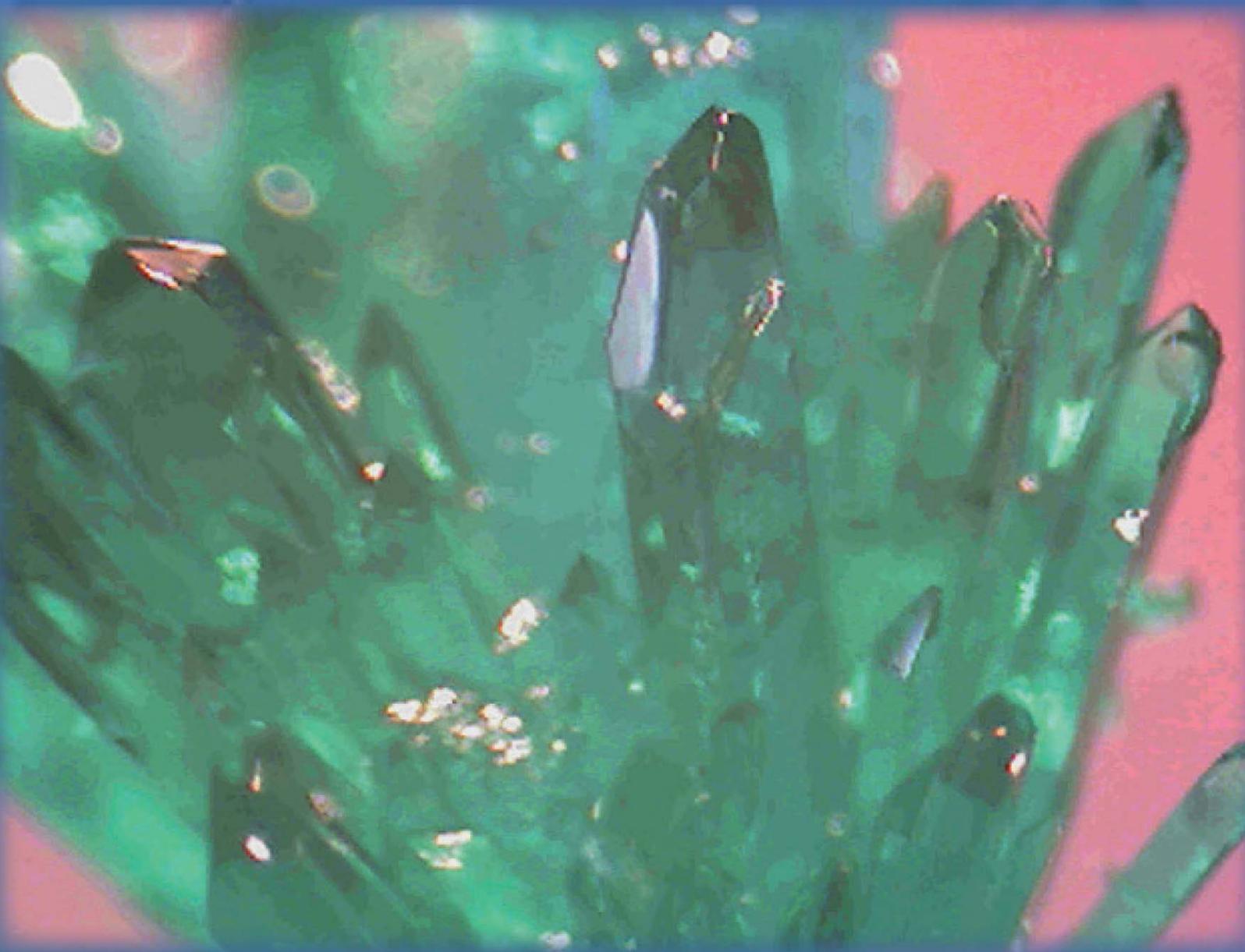


Markus Schroth

# Synthese di- bis nonanuklearer Nickelaggregate und deren Rolle als Modellsysteme



Cuvillier Verlag Göttingen  
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Synthese di- bis nonanuklearer  
Nickelaggregate und deren Rolle als Modellsysteme





# **Synthese di- bis nonanuklearer Nickelaggregate und deren Rolle als Modellsysteme**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

**DISSERTATION**

von  
Dipl.-Chem. Markus Schroth  
aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky  
Referent: Prof. Dr. Annie K. Powell  
Korreferent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg  
Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2014



## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2015

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2014

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2015

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2015

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-95404-915-8

eISBN 978-3-7369-4915-7



## Anmerkung

Die in den Molekülstrukturen dargestellten Ionen sind nicht maßstabsgetreu. Wasserstoffatome werden zugunsten besserer Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Wasserstoffatome, welche an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind und Hydroxywasserstoffatome, sind hellgrau hinterlegt.

In den Abbildungen werden die Atome oder Ionen wie folgt koloriert:

Schwarz: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, gelb: Schwefel, grün: Nickel  
türkis: Dysprosium

Die in den Graphiken abgebildeten Bindungen werden ebenfalls farblich unterschieden. Bindungen zwischen Co-Ligand-Atomen sind schwarz, Bindungen zwischen Ligand-Atomen sind orange, Bindungen zu Nickelzentren sind grün und Bindungen zu Dysprosium-Ionen sind türkis dargestellt.

Numerischen Größen werden die entsprechenden Standardabweichungen in runden Klammern beigefügt, diese beziehen sich auf die jeweils letzte Stelle.

Als Längeneinheit wird das Angström verwendet. ( $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ).

Die Mikroskopaufnahmen wurden mit einem USB-Mikroskop der Marke TRAVELER gemacht. Wegen technischer Unzulänglichkeiten können den Aufnahmen keine Größenskalen beigefügt werden, die Aufnahmen sind also rein qualitativ zu betrachten. Zur besseren Darstellung wurden die Kristalle bei einigen Mikroskopaufnahmen rot hinterlegt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2010 bis Juli 2014 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Institutes für Technologie (KIT) unter Anleitung von Frau Prof. Dr. Annie K. Powell angefertigt.



## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Vollständige Bezeichnung</b>
Å	Angström
AC	Wechselstrom
3-ap	3-Aminopyridin
bdeaH <sub>2</sub>	N-Butyldiethanolamin
DC	Gleichstrom
EtOH	Ethanol
g	Gramm
2-hem	N-(2-Hydroxyethyl)morpholin
Hibu	Isobuttersäure
hepH	2-(2-Hydroxyethyl)piperidin
Hpiv	Pivalinsäure
K	Kelvin
LG	Leaving Group
lut	3.5-Lutidin
mdeaH <sub>2</sub>	N-Methyldiethanolamin
MeOH	Methanol
MeCN	Acetonitril
mg	Milligramm
mL	Milliliter
morph	Morpholin
N	Newton
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
prdeaH <sub>2</sub>	N-Propyldiethanolamin
pyr	Pyrrolidin
SMM	Single molecule magnet
T	Tesla
tdeH <sub>2</sub>	2.2'-Thiodiethanolamin



## Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden neuartige Nickel- und Nickel/Dysprosium-Verbindungen dargestellt und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert.

Bei ausgewählten Verbindungen wurden die magnetischen Eigenschaften durch SQUID-Messungen untersucht. Das Ziel war dabei, Verbindungen mit sogenanntem SMM-Verhalten zu synthetisieren.

Neben diesem Ziel wurde auch nach Anwendungsmöglichkeiten gesucht. Dazu war es wichtig, die den Metallkern umgebende Ligandenhülle gezielt zu verändern.

Dies geschah durch den Einsatz der in Kapitel vier vorgestellten Ligandensysteme. Neben unterschiedlich substituierten Diethanolamin-Liganden kamen auch verschiedene Heterocyclen zum Einsatz. Zusätzlich wurden Pivalinsäure, Isobuttersäure und Azide als Co-Liganden verwendet.

Kapitel fünf befasst sich mit Synthesestrategien. Hier werden die allgemeinen Arbeitsabläufe beschrieben. Der Hintergrund, vor dem die hier verwendeten Synthesen durchgeführt worden sind, ist der Einsatz eines Startmaterials, auch Precursor genannt. Zu Beginn dieser, aus der Manganchemie bekannten, Vorgehensweise steht eine Vorläuferverbindung, die neben den gewünschten Metallionen auch sogenannte Co-Liganden enthält. Diese werden durch die Verwendung des Precursors gleichsam mit den Metallionen in die (eigentliche) Reaktion eingebracht.

Die synthetisierten Koordinationsverbindungen der Nuklearitäten vier bis neun werden in Kapitel sechs beschrieben. Diese weisen mitunter interessante magnetische und strukturelle Eigenschaften auf. Bei jedem Aggregat wurden die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel gemessen und, in Tabellen zusammengefasst, der jeweiligen Beschreibung beigelegt.

Kapitel sieben beinhaltet eine Reihe an Nickeldimeren. Die in vier Klassen einteilbaren Verbindungen verfügen jeweils über verschiedene Pivalinsäure- beziehungsweise Isobuttersäure-Co-Liganden und unterschiedliche N-substituierte Diethanolamine oder Heterocyclen. Bei diesen Verbindungen konnten zum Teil erstaunliche chemische Eigenschaften, wie etwa Katalysefähigkeit, festgestellt werden. Zudem konnte bei trockener Erhitzung im Stickstoffstrom und anschließender Umkristallisation in Ethanol die vollständige Reversibilität der Komplexbildung einiger



Verbindungen nachgewiesen werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass die Dimere als Vorläuferverbindungen zum Aufbau von Nickel-Lanthanoid-Verbindungen verwendet werden können. Anhand der dargestellten Verbindungen konnte interessantes SMM-Verhalten verfolgt werden.

Auch gegenüber dem Gas Kohlendioxid zeigt ein Teil dieser Komplexe bemerkenswerte Reaktivitäten. So konnten bei Reaktionen mit Kohlendioxid nonanukleare Nickel-Aggregate erzeugt werden, die in ihrem Zentrum über zwei koordinativ gebundene Carbonat-Ionen verfügen, obwohl besagte Ionen niemals eingesetzt worden waren.

Außerdem wurde der Versuch unternommen, die Dimere als Katalysatoren einzusetzen. Am Beispiel einer Kumada-Kupplung konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, eine derartige Kreuzkupplung durch eines der hier beschriebenen Dimere zu katalysieren, wobei Ausbeuten über 80% erzielt werden konnten.

Neben den oben beschriebenen chemischen Eigenschaften und Aktivitäten sind auch die Topologien einiger der Dimere von Interesse. Aufgrund der Ähnlichkeit zu bereits bestehenden Strukturen können diese als Modellsysteme für den Biokatalysator Urease herangezogen werden.



## Inhaltsverzeichnis

V	Anmerkung	
VI	Abkürzungsverzeichnis	
VII	Kurzzusammenfassung	
<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b> .....	<b>3</b>
2.1	Magnetische Eigenschaften .....	3
2.1.1	Diamagnetische Stoffe .....	3
2.1.2	Paramagnetische Stoffe.....	3
2.2	Kollektiver Magnetismus.....	5
2.2.1	Ferromagnetismus .....	5
2.2.2	Antiferromagnetismus .....	6
2.2.3	Ferrimagnetismus .....	6
2.2.4	Pauli-Paramagnetismus .....	7
2.3	Single Molecule Magnets (SMMs).....	8
2.4	Van-Vleck-Gleichung .....	12
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>14</b>
<b>4</b>	<b>Eingesetzte organische Ligandensysteme</b> .....	<b>15</b>
4.1	N-substituierte Diethanolamin-Liganden.....	15
4.2	Heterocyclen .....	18
4.3	Weitere verwendete Liganden (Co-Liganden) .....	19
<b>5</b>	<b>Synthesestrategien</b> .....	<b>20</b>
5.1	Startmaterialien .....	20
5.1.1	$[\text{Ni}_9(\mu_4\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})_3(\text{piv})_{12}(\text{pivH})_2(\text{MeCN})] \cdot 1.4(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 0.4(\text{MeCN})$ (1) .....	21
5.1.2	$[\text{Ni}_4(\text{piv}_3)_3(\mu_4\text{-OH})_2(\text{EtOH})_6] \cdot 2(\text{EtOH})$ (2) .....	22
<b>6</b>	<b>Nickel-Systeme</b> .....	<b>23</b>
6.1	$\text{Ni}_4$ -Systeme.....	23
6.1.1	$[\text{Ni}_4(\text{hep})_4(\text{piv})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) .....	23
6.1.2	Magnetische Messungen $[\text{Ni}_4(\text{hep})_4(\text{piv})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3).....	25
6.1.3	$[\text{Ni}_4(\text{tdeH})_2(\text{piv})_6] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (4) .....	26



6.1.4	Magnetische Messungen $[\text{Ni}_4(\text{tdeH})_2(\text{piv})_6] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (4)	28
6.1.5	$[\text{Ni}_4(\text{prdeaH})_3(\text{piv})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (5)	29
6.1.6	$[\text{Ni}_4(\text{prdeaH})_3(\text{piv})_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{Hpiv})$ (6)	31
6.2	$\text{Ni}_6$ -Systeme	33
6.2.1	$[\text{Ni}_6(\text{hep})(\text{hepH})(\text{piv})_7(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_4\text{-OH})_2]$ (7)	33
6.2.2	$[\text{Ni}_6(\text{bdeaH})_3(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_3(\mu_3\text{-OH})_2]$ (8)	35
6.3	$\text{Ni}_7$ -Systeme	37
6.3.1	$[\text{Ni}_7(2\text{-hem})_3(\text{piv})_8(\mu_3\text{-OH})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (9)	37
6.3.2	Magnetische Daten von $[\text{Ni}_7(2\text{-hem})_3(\text{piv})_8(\mu_3\text{-OH})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (9)	39
6.4	$\text{Ni}_8$ -Systeme	40
6.4.1	$[\text{Ni}_8(\text{prdea})_2(\text{piv})_{10}(\mu_5\text{-OH})_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2]$ (10)	40
6.4.2	$[\text{Ni}_8(\text{piv})_9(\text{edeaH})_3(\text{etdea})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{Aceton})$ (11)	42
6.5	$\text{Ni}_9$ -Systeme	44
6.5.1	$[\text{Ni}_9(\text{pyr})_7(\text{piv})_8(\mu_3\text{-O})_6(\text{CO}_3)_2] \cdot (\text{MeCN})$ (12)	44
6.5.2	Magnetische Messungen von $[\text{Ni}_9(\text{pyr})_7(\text{piv})_8(\mu_3\text{-O})_6(\text{CO}_3)_2] \cdot (\text{MeCN})$	47
6.5.3	$[\text{Ni}_9(\text{edea})_2(\text{CO}_3)_2(\text{piv})_8(\text{pyr})_4]$ (13)	48
<b>7</b>	<b>Dinukleare Nickelverbindungen</b>	<b>51</b>
7.1	„echte“ paddle wheels	52
7.1.1	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(3\text{-ap})_2]$ (14)	52
7.1.2	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{pip})_2]$ (15)	53
7.2	Wasserverbrückte paddle wheels Typ 1	54
7.2.1	$[\text{Ni}_2(\text{ibu})_4(\text{lut})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (16)	54
7.2.2	$[\text{Ni}_2(\text{morph})_2(\text{piv})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ (17)	55
7.3	Wasserverbrückte paddle wheels Typ 2	56
7.3.1	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{bdeaH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (18)	56
7.3.2	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{mdeaH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (19)	57
7.4	Wasserverbrückte paddle wheels Typ 3	58
7.4.1	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{lut})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (20)	58
7.4.2	Magnetische Messungen $[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{lut})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (20)	59
7.5	Ausgewählte Bindungslängen der Nickel-Dimere (14) bis (20)	60
<b>8</b>	<b>Folgereaktionen als Beispiele für Modellsysteme</b>	<b>61</b>
8.1	Thermisch induzierte Reaktionen	61
8.2	Verwendung als Precursor von Ni(II) 4f- Koordinationsverbindungen	63



8.2.1	Synthese von $[\text{Ni}_4\text{Dy}(\text{morph})_2(\text{N}_3)(\text{piv})_6(\text{tert-bdea})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (21).....	64
8.2.2	Magnetische Messungen der Verbindungen (21) und (22) .....	67
8.3	Verwendung als Katalysator in der organischen Synthese.....	70
8.3.1	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{pip})_2]$ -katalysierte Synthese von 2-Phenylpyridin .....	71
8.4	Nickel Dimere in der Natur .....	73
8.4.1	Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid.....	75
8.4.2	$[\text{Ni}_9(\text{piv})_8(\text{Hpip})_6(\text{CO}_3)_2(\mu_3\text{-OH})_6(\text{MeCN})_2] \cdot 2.5\text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (23).....	76
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>79</b>
<b>10</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>82</b>
10.1	Lösungsmittel .....	82
10.2	Ligandensynthesen .....	82
10.2.1	Propyldiethanolamin (prdeaH <sub>2</sub> ) .....	82
10.2.2	Pentyldiethanolamin (pdeaH <sub>2</sub> ) .....	83
10.3	Synthese der Startmaterialien .....	83
10.3.1	$[\text{Ni}_9(\mu_4\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})_3(\text{piv})_{12}(\text{Hpiv})_2(\text{MeCN})] \cdot 1.4(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 0.4(\text{MeCN})$ ....	83
10.3.2	$[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{piv})_6(\text{EtOH})_6] \cdot 2\text{EtOH}$ (2) .....	83
10.3.3	Synthese von Dysprosiumnitratsexahydrat.....	84
10.3.4	Synthesevorschrift zu Kumada-Kupplung (Kapitel 8.3).....	84
10.4	Nickelsysteme .....	84
10.4.1	$[\text{Ni}_4(\text{hep})_4(\text{piv})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) .....	85
10.4.2	$[\text{Ni}_4(\text{tdeH})_2(\text{piv})_6] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (4) .....	85
10.4.3	$[\text{Ni}_4(\text{prdeaH})_3(\text{piv})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (5) .....	86
10.4.4	$[\text{Ni}_4(\text{prdeaH})_3(\text{piv})_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{Hpiv})$ (6) .....	86
10.4.5	$[\text{Ni}_6(\text{hep})(\text{hepH})(\text{piv})_7(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_4\text{-OH})_2]$ (7) .....	87
10.4.6	$[\text{Ni}_6(\text{bdeaH})_3(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_3(\mu_3\text{-OH})_2]$ (8).....	88
10.4.7	$[\text{Ni}_7(2\text{-hem})_3(\text{piv})_8(\mu_3\text{-OH})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (9).....	88
10.4.8	$[\text{Ni}_8(\text{prdea})_2(\text{piv})_{10}(\mu_5\text{-OH})_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2]$ (10).....	89
10.4.9	$[\text{Ni}_8(\text{piv})_9(\text{edeaH})_3(\text{edea})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{Aceton})$ (11) .....	89
10.4.10	$[\text{Ni}_9(\text{pyr})_7(\text{piv})_8(\mu_3\text{-O})_6(\text{CO}_3)_2] \cdot (\text{MeCN})$ (12) .....	90
10.4.11	$[\text{Ni}_9(\text{edea})_2(\text{CO}_3)_2(\text{piv})_8(\text{pyr})_4]$ (13).....	90
10.4.12	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(3\text{-ap})_2]$ (14).....	91
10.4.13	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{pip})_2]$ (15).....	91
10.4.14	$[\text{Ni}_2(\text{ibu})_4(\text{lut})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (16).....	92



10.4.15	[Ni <sub>2</sub> (morph) <sub>2</sub> (piv) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]·0.5(H <sub>2</sub> O) (17)	92
10.4.16	[Ni <sub>2</sub> (piv) <sub>4</sub> (bdeaH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (18)	93
10.4.17	[Ni <sub>2</sub> (piv) <sub>4</sub> (mdeaH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] (19)	93
10.4.18	[Ni <sub>2</sub> (piv) <sub>4</sub> (3,5lut) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)] (20)	94
10.4.19	[Ni <sub>4</sub> Dy(morph) <sub>2</sub> (N <sub>3</sub> )(piv) <sub>6</sub> ( <i>tert</i> -bdea) <sub>2</sub> ]·2MeCN (21)	95
10.4.20	[Ni <sub>4</sub> Dy(N) <sub>3</sub> (piv) <sub>6</sub> ( <i>tert</i> -budea) <sub>2</sub> (morph)(H <sub>2</sub> O)]·(MeCN) (22)	95
10.4.21	[Ni <sub>9</sub> (piv) <sub>8</sub> (Hpip) <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ <sub>3</sub> -OH) <sub>6</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ]·2,5MeCN·0,5 H <sub>2</sub> O (23)	96
<b>11</b>	<b>Charakterisierungsmethoden</b>	<b>97</b>
11.1	FT-IR Spektroskopie	97
11.2	Elementaranalysen	97
11.3	Squid – Magnetometer	97
11.4	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	98
11.5	Röntgenpulverdiffraktometrie	98
11.6	Röntgeneinkristallographie	98
<b>12</b>	<b>Kristallographische Daten</b>	<b>100</b>
<b>13</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>112</b>
<b>14</b>	<b>-Verzeichnis der nummerierten Verbindungen</b>	<b>116</b>
<b>15</b>	<b>Übersichtstabelle mit allen wichtigen magnetischen Daten</b>	<b>117</b>
<b>16</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>118</b>
<b>17</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>120</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>121</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>123</b>



## 1 Einleitung

Es war im Jahre 1913, als der Schweizer Chemiker Alfred Werner den Nobelpreis für ein, aus damaliger Sicht, noch weitgehend unerforschtes Gebiet der Chemie bekommen hat. Bei seiner Forschung befasste sich Werner mit den Bindungsverhältnissen in Kobaltkomplexen. Die Ideen Werners wurden fortan von vielen Forschern und Forschergruppen verfolgt und es begann das Zeitalter der modernen Komplexchemie, die mittlerweile in viele Teilgebiete untergliedert ist. Eines dieser Forschungsgebiete befasst sich mit der Messung und der Interpretation magnetischer Eigenschaften von Koordinationsverbindungen<sup>[1]</sup>, wobei erstmals 1993<sup>[2]</sup> bei ac-Suszeptibilitätsmessungen an der Verbindung  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OAc})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  von T. Lis aus dem Jahre 1980<sup>[3]</sup> das sogenannte SMM-Verhalten entdeckt wurden.

Mehrkernige, sauerstoffverbrückte Mangan- und Eisencluster bildeten daraufhin einen der Schwerpunkte dieses Forschungsgebietes, dessen Interesse bis zum heutigen Tag ungebrochen ist. Schon bald waren zahlreiche Verbindungen bekannt, die ein ähnliches magnetisches Verhalten, nämlich eine langsame Relaxation der Magnetisierung, zeigten. Derartige Verbindungen haben als Einzelmolekülmagnete (engl. single molecule magnets, SMMs) längst Einzug in die Literatur gehalten. Bei den SMMs handelt es sich um Komplexe, deren magnetische Eigenschaften als Resultat intramolekularer Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Metallzentren betrachtet werden können. Denkbaren Anwendungen, wie etwa der Nutzung als magnetischen Datenspeicher mit sehr hoher Dichte oder medizinischen Anwendungen im Zuge der Krebstherapie sowie der technischen Nutzung als Kühlmittel unter Verwendung des magnetokalorischen Effektes, stehen zur Zeit noch erhebliche wissenschaftliche Herausforderungen im Wege. Zunächst muss man erwähnen, dass die bereits genannte langsame Relaxation der Magnetisierung bis zum heutigen Zeitpunkt nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet werden kann. Eine weitere Hürde stellt die Synthesemethodik dar. Nahezu ausschließlich werden derartige Verbindungen auf dem Wege der sogenannten spontanen Selbstorganisation synthetisiert. Die Produkte einer derartigen Synthesestrategie gelten trotz genauer Kenntnis der organischen Liganden und derer Reaktivitäten, sowie trotz viel experimentelle Erfahrung als nicht vorhersagbar. An dieser Stelle besteht noch viel Raum für folgende Forschergenerationen bezüglich der Verbesserung der Vorhersagbarkeit bestehender Synthesestra-

[1]