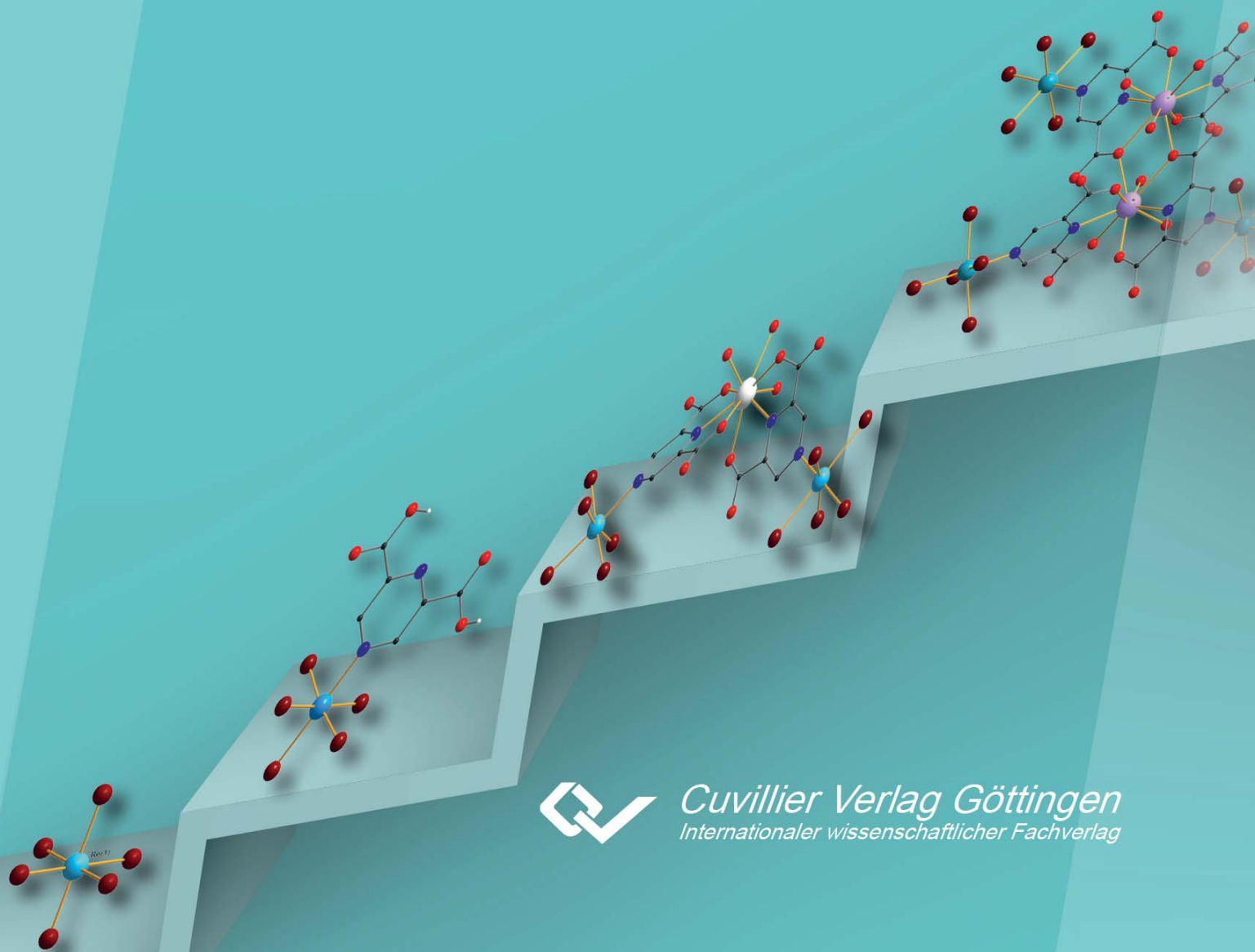


Rebecca Busch

*Darstellung heterometallischer
3d/5d- und 5d/4f-Verbindungen
mit Hilfe anisotroper Re(IV)-Bausteine*



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Darstellung heterometallischer 3d/5d- und 5d/4f-Verbindungen
mit Hilfe anisotroper Re(IV)-Bausteine





**Darstellung
heterometallischer 3d/5d- und 5d/4f-Verbindungen
mit Hilfe anisotroper Re(IV)-Bausteine**

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. Rebecca Busch
aus Backnang

Dekan: Prof. Dr. Willem Klopper

Referent: Prof. Dr. Annie K. Powell

Korreferent: Prof. Dr. Mario Ruben

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2016



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, 2016

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2016

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

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, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9415-7

eISBN 978-3-7369-8415-8



Für meinen Sohn Maurice



„Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2012 bis September 2016 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Annie K. Powell durchgeführt.

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie Zitate kenntlich gemacht zu haben. Die Dissertation wurde bisher an keiner anderen Hochschule oder Universität eingereicht.“

Anmerkung

Die Ionen der in den Abbildungen gezeigten Molekülstrukturen sind nicht maßstabsgetreu dargestellt. Wasserstoffatome, die nicht an weiteren Bindungen beteiligt sind, werden zugunsten besserer Darstellung nicht abgebildet.

In den Abbildungen werden die Atome oder Ionen farblich wie folgt dargestellt:

Schwarz: Kohlenstoff, royalblau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, hellgrün: Chlorid, dunkelrot: Bromid; blau: Rhenium(IV); dunkelgrün: Eisen(III); türkis: Kupfer(I,II); lavendel: Phosphor bzw. Neodym(III); grün: Nickel(II); blassrosa: Kobalt (III); Mangan (II); pflaume: Mangan(III); weiß: Dysprosium(III).

Die in den Graphiken dargestellten Bindungen werden farblich unterschieden. Bindungen zwischen Metallzentren und Liganden sind orange, alle weiteren Bindungen sind grau dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen und Halogen-Halogen-Abstände sind durch fragmentierte Bindungsstriche hervorgehoben und werden farblich je nach Art der Bindung unterschieden. H-Brückenbindungen: pink: (O $\cdots$ H-C bzw. N $\cdots$ H-C); grün/pink: (Br $\cdots$ H/Cl $\cdots$ H); rot: (Br $\cdots$ Br-Abstände, Cl $\cdots$ Cl-Abstände).

Standardabweichungen numerischer Größen sind in runden Klammern hinter dem entsprechenden Wert angehängt und beziehen sich jeweils auf die letzte Stelle.

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





Inhaltsverzeichnis

1 Kurzzusammenfassung	1
2 Einleitung.....	3
2.1 Magnetismus	3
2.1.1 Van Vleck Gleichung	5
2.1.2 Kollektiver Magnetismus	7
2.2 Spin Crossover Phänomen	10
2.3 Single Molecule Magnets / Single Ion Magnets.....	12
2.4 Chemie der schweren Übergangsmetalle	14
2.4.3 Rhenium	14
2.4.4 Kenntnisstand Mononukleare Rhenium(IV)-Komplexe	15
2.4.4.1 Hexahalogenrhenat(IV)-Derivate	15
2.4.4.2 Magnetische Eigenschaften der mononuklearen $[\text{ReX}_6]^{2-}$ - Komplexe	16
2.4.4.3 Pentahalogenrhenat(IV)-Komplexe (Kat) $[\text{ReX}_5\text{L}]$	20
3 Ziel der Arbeit.....	23
4 Hauptteil - Ergebnisse und Diskussion	24
4.1 Mononukleare Rheniumverbindungen.....	24
4.1.1 $(\text{NBu}_4)[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{Hpydz3-OH})]$ (1)	26
4.1.1.1 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (1)	29
4.1.2 $(\text{NBu}_4)[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{Hpyz-2m})]$ (2).....	30
4.1.2.1 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (2).....	32
4.1.3 $(\text{NBu}_4)[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{m-2-pyzc})]$ (3)	33
4.1.3.1 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (3).....	35
4.1.4 Zusammenfassung Diskussion Verbindungen (1) - (3)	37
4.2 Heterometallische Verbindungen mit Bispyrazol-Pyrazin-Liganden	38
4.2.1 $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(\text{dpp})]$ (4) und $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(\text{mpp})]$ (5).....	39
4.2.1.1 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (4)	40
4.2.2 Synthese der heterometallischen ionischen Spezies	42
4.3 Heterobimetallische Verbindungen.....	46
4.3.1 $(\text{NBu}_4)[\text{ReX}_5(\text{H}_2\text{opch})] \cdot 2\text{Pr}^i\text{OH}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (7), Br (6))	48
4.3.1.1 Magnetischen Eigenschaften der Verbindungen (6) und (7)	51
4.3.2 $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\mu\text{-opch})\text{M}^{\text{III}}(1\text{-MIm})_3]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}$ (8), Fe (9), Mn (10)).....	55
4.3.3 $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\mu\text{-opch})\text{M}^{\text{III}}(1\text{-MIm})_3]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}$ (11), Fe (12), Mn (13)).....	59



4.3.4 Magnetische Eigenschaften der Verbindungen (8) und (11)	61
4.3.4.1 Temperaturabhängige Einkristallstrukturanalyse sowie Diskussion der magnetischen Daten.....	64
4.3.5 Magnetische Eigenschaften der Verbindungen (9) und (12)	68
4.3.5.1 Temperaturabhängige Einkristallstrukturanalyse	72
4.3.5.2 Mößbauer-Spektroskopie Verbindung (9).....	79
4.3.6 Magnetische Eigenschaften der Verbindungen (10) und (13)	81
4.3.7 $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\mu\text{-opch})\text{M}^{\text{III}}(1\text{-Elm})_3]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}$ (14), Fe (15), Mn (16))	87
4.3.8 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (14).....	90
4.3.9 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (15).....	91
4.3.10 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (16).....	92
4.3.11 $(\text{NBu}_4)[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\text{H}_2\text{oepch})]\cdot 2\text{Pr}^i\text{OH}$ (17)	95
4.3.11.1 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (17)	97
4.3.12 $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\mu\text{-oepch})\text{M}^{\text{III}}(1\text{-Mlm})_3]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}$ (18), Fe (19), Mn (20)).....	98
4.3.13 Magnetischen Eigenschaften der Verbindung (18).....	102
4.3.14 Magnetischen Eigenschaften der Verbindung (19).....	104
4.3.15 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (20).....	106
4.3.16 $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\mu\text{-oepch})\text{M}^{\text{III}}(1\text{-Elm})_3]$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Co}$ (21), Mn (22)).....	107
4.3.17 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (21).....	109
4.3.18 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (22).....	110
4.3.19 Zusammenfassung/Diskussion Verbindungen (8) - (22).....	112
4.3.20 $[\text{Ni}^{\text{II}}(1\text{-Mlm})_6][\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\mu\text{-opch})\text{Cu}^{\text{II}}(1\text{-Mlm})_2]\cdot \text{MeOH}$ (23).....	122
4.3.20.1 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (23)	125
4.4 Heterometallische Verbindungen	126
4.4.1 $[\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\mu\text{-opch})\}\text{Cu}^{\text{II}}(1\text{-Mlm})\text{Cu}^{\text{I}}(1\text{-Mlm})]$ (24)	126
4.4.1.1 Magnetische Eigenschaften von Verbindung (24).....	129
4.4.2 $[\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\mu\text{-opch})\}_2\text{Cu}^{\text{II}}_3(1\text{-Mlm})_3(\text{dmf})(\text{MeOH})]\cdot 2\text{MeCN}$ (25)	131
4.4.3 $[\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\mu\text{-opch})\}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{H}_2\text{L}1)_2(\text{dmf})_4]$ (26)	134
4.4.3.1 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (26)	137
4.4.4 $[\{\text{Re}^{\text{IV}}\text{Br}_5(\mu\text{-opch})\}_2\text{Mn}^{\text{II}}_4(\text{H}_2\text{L}1)_2(2,2'\text{-bipy})_2(\text{MeCN})_2]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (27).....	139
4.4.5 $[\text{Ni}_{12}(\mu\text{-opch})_{12}(1\text{-Mlm})_{12}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}\cdot 35\text{MeOH}$ (28)	141
4.4.5.1 Magnetische Eigenschaften von Verbindung (28).....	146
4.5 Heterometallische 5d-4f-Verbindungen	147
4.5.1 $(\text{NBu}_4)[\text{ReBr}_5(\text{H}_2\text{pyzda})]\cdot 2\text{Pr}^i\text{OH}$ (29)	149
4.5.1.1 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (29)	152
4.5.2 $(\text{PPh}_4)_6[\{\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyzda})\}_4\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_4]3\text{dmf}\cdot 2\text{MeCN}$ (30).....	153
4.5.2.1 Magnetische Eigenschaften der Verbindung (30)	156
4.5.3 $(\text{PPh}_4)_3[\{\text{ReBr}_5(\mu\text{-pyzda})\}_2\text{Dy}(\text{H}_2\text{O})_3]$ (31)	158
5 Zusammenfassung und Ausblick	161
6 Experimenteller Teil.....	163
6.1 Analytische Methoden	163



6.2 Allgemeine Beschreibung der präparativen Arbeitstechnik	168
6.3 Synthesen der organischen Liganden	168
6.4 Metallsalze	176
6.5 Dargestellte Verbindungen	177
7 Kristallographische Daten	195
8 Anhang.....	210
8.1 Verbindungsverzeichnis	210
8.2 Abkürzungsverzeichnis	212
8.3 Anhang zu Kapitel 4.2	216
8.4 Anhang zu Kapitel 4.5	223
8.5 Abbildungsverzeichnis.....	224
8.6 Tabellenverzeichnis.....	229
8.7 Danksagung	232
8.8 Lebenslauf.....	234
9 Literaturverzeichnis.....	235









1 Kurzzusammenfassung

Studien im Bereich paramagnetischer schwerer Übergangsmetalle der 4d- und 5d-Reihe stellen derzeit ein aufstrebendes Gebiet im Bereich des molekularen Magnetismus dar. Diffuse d-Orbitale, starke magnetische Anisotropie, ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung, ebenso wie die vielfältige Redoxchemie machen diese Elemente zu vielversprechenden Kandidaten im Bereich der Einzelmolekülmagnete.

Eines der grundsätzlichen Probleme stellt die nicht triviale Darstellung dieser Verbindungen dar, da diese im Vergleich zu den leichteren Homologen, in Verbindung mit Halogeniden, sehr stabile und chemisch inerte Substanzen bilden, wodurch eine einfache Synthese in Form eines üblichen Startmaterials in Verbindung mit einem Liganden, der als Linker für mehrere Metallzentren fungiert, sich als ungeeignet erweist. Für diese Metalle hat sich hingegen die Darstellung polynuklearer Verbindungen nach dem „Baukasten-Prinzip“ (‘building block approach’) bewährt.

In dieser Arbeit wurden neuartige mononukleare Re(IV)-Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften lieferten hohe Werte für die Nullfeldaufspaltungskonstante, wodurch sich diese Verbindungen als potentielle Bausteine in der Synthese heterometallischer Verbindungen hervorragend eignen, aufgrund des zu Beginn schon großen Beitrages an magnetischer Anisotropie.

Ebenso konnten strukturell ähnliche heterobimetallische Re(IV)-3d-Metall-Verbindungen erhalten werden, deren magnetische Eigenschaften, durch den Austausch verschiedenartiger Reste innerhalb der Verbindungen unterschiedliches Verhalten zeigten. So konnte bei drei der vier Re(IV)-Fe(III)-Verbindungen Spin Crossover Verhalten beobachtet werden. Des Weiteren konnte in den analogen Re(IV)-Mn(III)-Verbindungen ein ungewöhnliches feldabhängiges, magnetisches Verhalten detektiert werden.

Zusätzlich konnten mit einem mononuklearen Re(IV)-Schiffbasenkomplex heterometallische tri- bis hexanukleare 5d-3d-Verbindungen synthetisiert werden.

Kapitel 5 befasst sich mit Darstellung und Charakterisierung heterometallischer 5d-4f-Verbindungen. Dabei wird die Synthese eines geeigneten Re(IV)-Baustein vorgestellt, sowie dessen magnetische Eigenschaften untersucht. Nachfolgend konnten mit Hilfe dieses Bausteines bislang zwei heterometallische 5d-4f-Verbindungen hergestellt werden.





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]

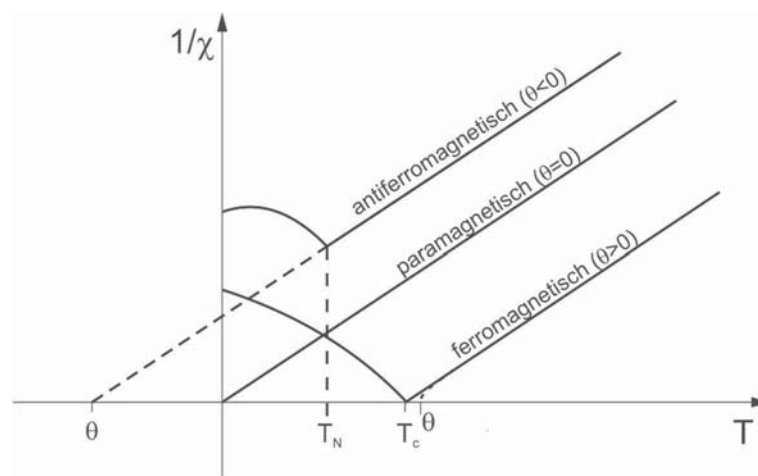


Abbildung 2.1: Auftragung der temperaturabhängigen reziproken Suszeptibilität.^[3]

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.

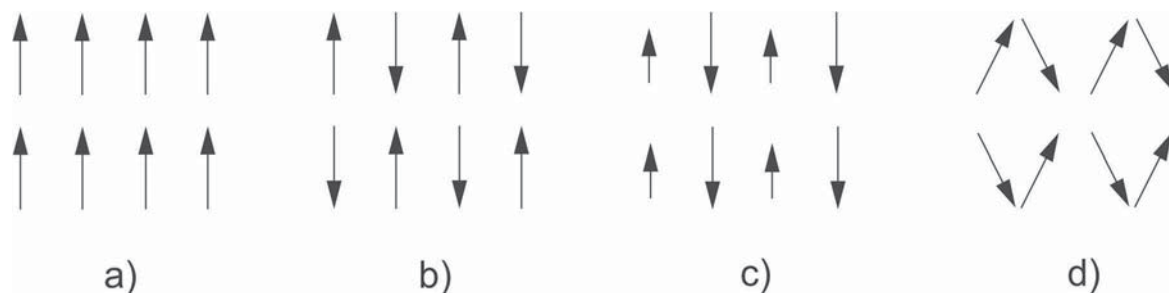


Abbildung 2.2: Orientierung der Spins a) ferromagnetisch, b) antiferromagnetisch, c) ferrimagnetisch, d) spinverkantet.^[4]

Ferromagnetismus tritt auf, wenn die einzelnen Elektronenspins innerhalb Domänen, den sogenannten Weiss'schen 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 Spinbeträgen. 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.

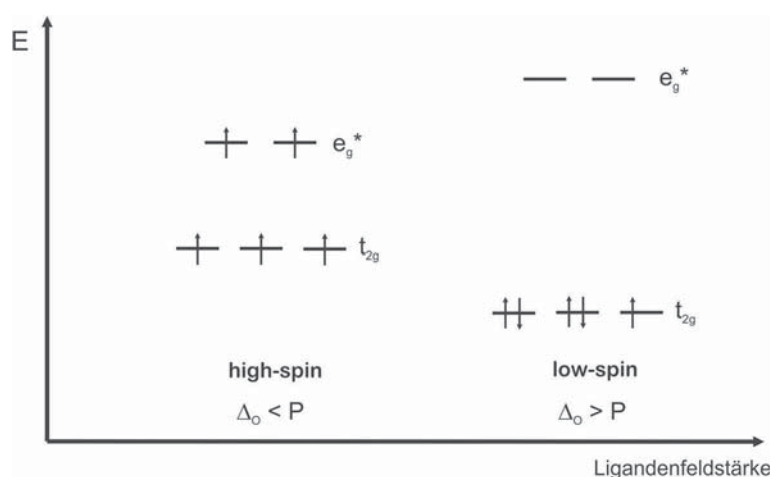


Abbildung 2.3: mögliche Elektronenkonfigurationen eines d^5 -Ions in oktaedrischer Koordinationsumgebung.^[15,16]

Ist die Energiedifferenz zwischen den t_{2g} - und e_g^* -Orbitalen kleiner als die Spinpaarungsenergie P ($\Delta_0 < P$), werden zunächst die t_{2g} - als auch die e_g^* -Orbitale einfach besetzt und es resultiert der high-spin-Zustand. Im umgekehrten Fall ($\Delta_0 > P$), werden zuerst die energetisch niedrig liegenden t_{2g} -Orbitale vollständig besetzt, wodurch ein low-spin-Zustand vorliegt. Wenn die Stärke des Ligandenfeldes Δ_0 in etwa dem Betrag der Spinpaarungsenergie entspricht mit $\Delta_0 \sim P$, 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.

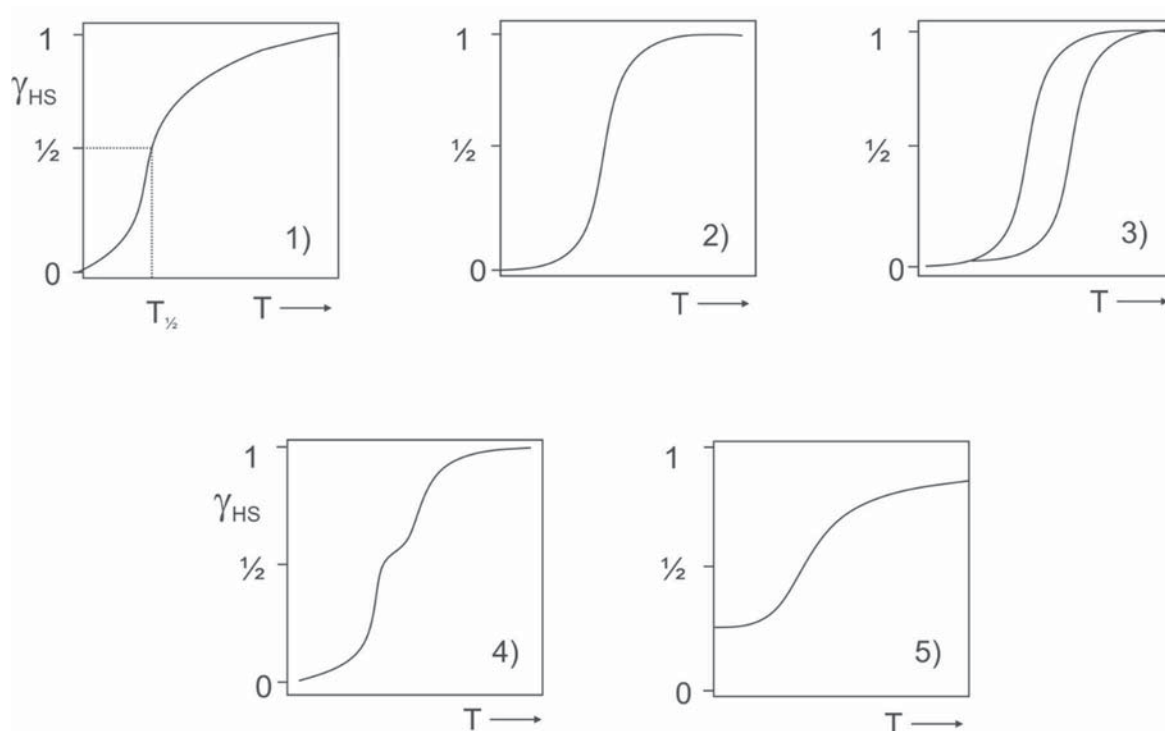


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der verschiedenen Spinübergangsverläufe: 1) graduell, 2) abrupt, 3) abrupt mit Hystereseverhalten, 4) stufenweise, 5) unvollständig. Nach Literaturstelle ^[10].

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