

- 2.20° ≤ 2θ ≤ 55.0°, -13 ≤ h ≤ 13, -27 ≤ k ≤ 27, -27 ≤ l ≤ 16, 30947 gesammelte Daten, 23263 unabhängige Daten ( $R_{\text{int}} = 0.0266$ ), 21953 Daten mit  $I > 2\sigma(I)$ , 1864 verfeinerte Parameter, 3 Restraints zur Ursprungfixierung,  $\text{GOF}(F^2) = 1.050$ , endgültige  $R$ -Werte ( $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ ,  $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$ ),  $R_1 = 0.0411$ ,  $wR_2 = 0.1103$ , max./min. Restelektronendichte  $2.908 / -2.593 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-116026“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 941–942.  
 [8] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 915–917.  
 [9] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4945–4947.  
 [10] G. M. Sheldrick, Empirical Absorption Correction Program, Universität Göttingen, **1996**.  
 [11] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1990**.  
 [12] G. M. Sheldrick, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

molekül-Magneten.<sup>[1–4]</sup> Das Interesse an Einzelmolekül-Magneten hängt damit zusammen, daß die magnetische Anisotropie die Spindynamik magnetischer Cluster bestimmt und zu einer langsamen magnetischen Relaxation führt und daß sie auch die Beobachtung von Quantentunnel-Effekten der Magnetisierung bei sehr tiefer Temperatur ermöglicht.<sup>[4]</sup>

Aus experimenteller Sicht ist es notwendig, die magnetische Anisotropie zu messen. Dies geschah bisher weitgehend durch EPR-Spektroskopie<sup>[5]</sup> und inelastische Neutronenstreuung.<sup>[6]</sup> Die direkte Messung der anisotropen Magnetisierung wurde dadurch erschwert, daß hierfür relativ große Einkristalle benötigt werden. Ein in letzter Zeit entwickeltes Verfahren, die Tragarm-Drehmomentmagnetometrie, ermöglicht es, mit Einkristallen einer Masse von einigen Mikrogramm zu arbeiten.<sup>[7]</sup> Anwendungen dieser sehr empfindlichen Methode sind recht neu, erscheinen aber als sehr vielversprechend.<sup>[8]</sup> Die Drehmomentmagnetometrie nutzt das mechanische Kräftepaar, das in einem homogenen Magnetfeld auf einen Einkristall aus einer magnetisch anisotropen Substanz einwirkt. Das Kräftepaar kann sehr genau gemessen werden, indem man die Probe einfach an einem winzigen metallischen Tragarm befestigt und dessen Auslenkung kapazitiv mißt.<sup>[8a]</sup>

Wir berichten hier über die magnetische Anisotropie der antiferromagnetischen Eisen(III)-Ringe  $[\text{LiFe}_6(\text{OMe})_{12}(\text{dbm})_6]^+$  **1** und  $[\text{NaFe}_6(\text{OMe})_{12}(\text{pmdbm})_6]^+$  **2** (Hdbm = 1,3-Diphenyl-1,3-propandion, Hpmdbm = 1,3-Di(4-methoxyphenyl)-1,3-propandion; Abbildung 1). Die ausgeprägte Tendenz

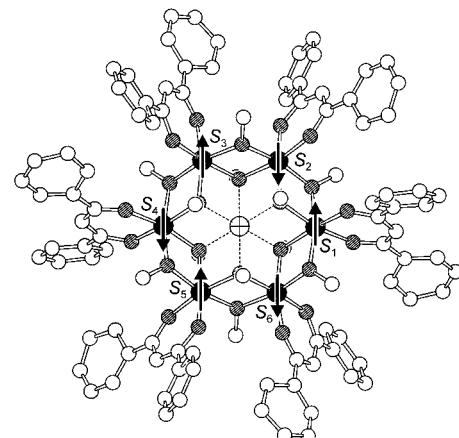


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Struktur von **1**. Eisen: ●, Sauerstoff: ●, Kohlenstoff: ○, Li: ⊕. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Pfeile geben die Spin-Konfiguration im Grundzustand ( $S = 0$ ) an.

des  $\text{Fe}_6(\text{OMe})_{12}$ -Gerüsts, Alkalimetall-Ionen einzulagern,<sup>[9]</sup> kann für die Selbstorganisation cyclischer Nanostrukturen genutzt werden. Dies wurde durch die Möglichkeit demonstriert,  $[\text{Fe}_{12}(\text{OMe})_{24}(\text{dbm})_{12}]$ -Cluster durch Reaktion mit  $\text{Li}^+$ - und  $\text{Na}^+$ -Ionen in Lösung in Hexaeisen(III)-Spezies zu spalten.<sup>[10]</sup> Die Hexaeisen(III)-Cluster **1** und **2** sind für anisotrope Messungen besonders gut geeignet, weil **1**– $\text{PF}_6^-$  und **2**– $\text{ClO}_4^-$  in einer trigonalen Raumgruppe kristallisieren. Beide Verbindungen weisen antiferromagnetische Kopplung und einen Grundzustand mit  $S = 0$  auf. Jedoch unterscheiden sich die Fe-Fe-Austauschkopplungen-Wechselwirkungen um fast 50%.<sup>[9c]</sup>

## Feinabstimmung der magnetischen Anisotropie von Hexaeisen(III)-Ringen durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen: eine Untersuchung mit Drehmomentmagnetometrie bei hohen Feldstärken\*\*

Andrea Cornia,\* Marco Affronte,  
 Aloysius G. M. Jansen, Gian Luca Abbati und  
 Dante Gatteschi

Die magnetische Anisotropie spielt eine große Rolle, wenn man die Eigenschaften magnetischer molekularer Cluster untersucht, die oft durch Grundzustände mit hohem Spin gekennzeichnet sind. Die Nullfeldaufspaltung (zero field splitting, ZFS) der Multipletts hat bedeutende Auswirkungen, die inzwischen an vielen verschiedenen Systemen untersucht werden, von Modellen biologischer Cluster bis zu Einzel-

[\*] Dr. A. Cornia, Dr. G. L. Abbati

Dipartimento di Chimica

Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, via G. Campi 183  
 I-41100 Modena (Italien)

Fax: (+39) 059-373543

E-mail: acornia@pascal.unimo.it

Dr. M. Affronte

INFM und Dipartimento di Fisica

Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia (Italien)

Dr. A. G. M. Jansen

High Magnetic Field Laboratory und Centre National de la Recherche Scientifique, Grenoble (Frankreich), sowie Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Prof. D. Gatteschi

Dipartimento di Chimica

Università degli Studi di Firenze (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das TMR-Programm der Europäischen Union gefördert (Förder-Nr. ERBFMECT950077).

Wir zeigen hier, daß die Wirt-Gast-Wechselwirkungen, die den großen Unterschied in der magnetischen Kopplung bewirken, auch zu einem drastischen Unterschied der magnetischen Anisotropien führen.

In Abbildung 2 sind die Drehmomentkurven wiedergegeben, die an einem  $0.15 \times 0.15 \times 0.10$  mm großen Einkristall der Verbindung **1-PF<sub>6</sub>** bei zwei verschiedenen Temperaturen

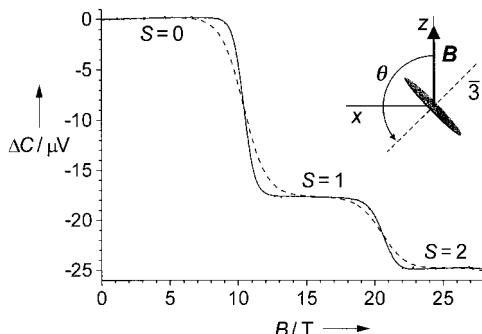


Abbildung 2. Drehmomentkurve für **1-PF<sub>6</sub>** bei 1.0 K (gestrichelte Linie) und bei 0.4 K (durchgezogene Linie) für  $\theta_{\text{exp}} = 3\pi/4$ . Die Orientierung der  $\bar{3}$ -Achse des Ringes und des angelegten Magnetfeldes  $\mathbf{B}$  im entsprechenden Koordinatensystem sind ebenfalls gezeigt.

(1.0 und 0.4 K) aufgenommen wurden. Das Magnetfeld  $\mathbf{B}$  bildete mit der sechszähligen Kristallachse einen Winkel  $\theta = 3\pi/4$ . Der Kurvenverlauf, der Stufen aufweist, die bei tieferer Temperatur ausgeprägter sind, erinnert an die stufenartigen Magnetisierungskurven, die bereits früher für antiferromagnetische Ringe wie  $[\text{Fe}_{10}(\text{OMe})_{20}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})_{10}]$  erhalten wurden.<sup>[11]</sup> Wir meinen, daß die stufenförmige Feldabhängigkeit der magnetischen Anisotropie von einem Spin-Übergang herrührt. Bei tiefer Temperatur befinden sich die Ringe im Grundzustand mit  $S=0$ , während das ansteigende Feld die Spinumkehr von  $S=0$  zu  $S=1$ , von  $S=1$  zu  $S=2$  usw. induziert. Für die Komponente geringster Energie jedes  $S$ -Multipletts kann der Erwartungswert des Drehmomentsignals berechnet werden, indem man vom Spin-Hamilton-Operator in Gleichung (a) ausgeht.

$$\mathcal{H}_s = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D}_s \cdot \mathbf{S} + g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (a)$$

Der axiale ZFS-Tensor  $\mathbf{D}_s$  hat eine einzige Achse entlang der sechszähligen Molekülachse, die in der  $xz$ -Ebene in Abbildung 2 liegt, wenn das Magnetfeld  $\mathbf{B}$  entlang der  $z$ -Achse angelegt wird. Dann verläuft der Drehmomentvektor  $\mathbf{T}$  parallel zur  $y$ -Achse, und die Drehmomentkomponente  $T_y = -(\partial E / \partial \theta)_B$  hängt – im Grenzfall dominierender Zeeman-Wechselwirkung ( $B \gg D_s/g\mu_B$ ) – nicht vom Magnetfeld ab, sondern ist einfach proportional zum axialen ZFS-Parameter  $D_s$  [Gl. (b)].

$$\langle S, -S | T_y | S, -S \rangle = D_s S (S - \frac{1}{2}) \sin 2\theta \quad (b)$$

Es sei auf die Winkelabhängigkeit von  $T_y$  hingewiesen; diese verschwindet für  $\theta = 0, \pi/2, \pi$  und  $3\pi/2$  und ist maximal für  $\theta = \pi/4, 3\pi/4, 5\pi/4$  und  $7\pi/4$ .

Abrupte Änderungen des Drehmomentsignals sind gemäß Gleichung (b) bei jedem Niveau-Übergang zu erwarten, und der Wendepunkt der Stufen Stufe liefert direkt das kritische

Feld  $B_c$ , das für den Übergang  $S \leftarrow S - 1$  nötig ist. Dies kann auch ohne weiteres mit Hilfe von Gleichung (a) berechnet werden [Gl. (c)].

$$B_c = \frac{\Delta_s + (\cos^2 \theta - 1/3)[D_s S(S - 1/2) - D_{s-1}(S - 1)(S - 3/2)]}{g\mu_B} \quad (c)$$

Die Größe  $\Delta_s$  ist die Energiedifferenz zwischen den Multipletts von  $S$  und  $S - 1$  bei einer Magnetfeldstärke von Null. Die Gleichungen (b) und (c) bieten eine sehr bequeme und allgemeine Methode, die Parameter  $D_s$  und  $\Delta_s$  für antiferromagnetische Cluster zu berechnen. Es wurde  $\theta_{\text{exp}} = \theta - \theta_0$  und  $g = 2.00$  gesetzt; damit wurde die Auftragung von  $B_c$  gegen  $\theta_{\text{exp}}$  für die erste und zweite Drehmomentstufe von **1-PF<sub>6</sub>** an Gleichung (c) angepaßt. Dies ergab  $D_1 = 1.16(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_1 = 9.653(3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta_0 = 0.6(4)^\circ$  bzw.  $D_2 = 0.295(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_2 = 19.162(4) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta_0 = 5.0(7)^\circ$  (siehe Abbildung 3). Hervorzuheben ist, daß die Genauigkeit dieser Bestimmung mit

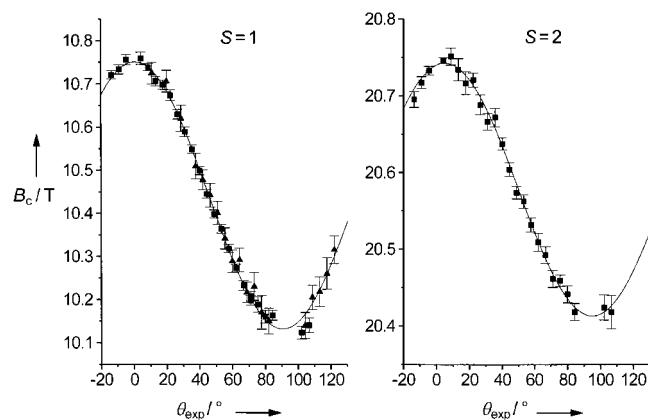


Abbildung 3. Winkelabhängigkeit des Wendepunkts  $B_c$  bei den beiden Drehmomentstufen, die im Feldstärkebereich 0–28 T auftreten. Die durchgezogenen Linien entsprechen den besten Anpassungen, die mit  $D_1 = 1.16(1) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_1 = 9.653(3) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta_0 = 0.6(4)^\circ$  ( $S=1$ ) und  $D_2 = 0.295(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_2 = 19.162(4) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta_0 = 5.0(7)^\circ$  ( $S=2$ ) erhalten wurden. Die Triplett-Daten, die für zwei verschiedene Proben von **1-PF<sub>6</sub>** ( $\blacktriangle$  und  $\blacksquare$ ) erhalten wurden, zeigen die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

derjenigen vergleichbar ist, die normalerweise bei Hochfrequenz-Hochfeld-EPR-Experimenten erreicht wird. Die positiven  $D_s$ -Parameter deuten auf eine Anisotropie mit „fester Achse“ hin. Dies ist konsistent mit dem negativen Vorzeichen von  $\Delta C \sim T_y$  in den experimentellen Ergebnissen gemäß Abbildung 2. Der Wert 3.92 des Verhältnisses  $D_1/D_2$  ist mit dem vergleichbar, den man erhält, wenn man Gleichung (b) auf die  $3\pi/4$ -Kurve in Abbildung 2 anwendet; hierbei ergibt sich ein Wert von 4.27. Daraus folgt, daß die Höhe benachbarter Drehmomentstufen tatsächlich dazu genutzt werden kann, den ganzen Bereich der ZFS-Parameter  $D_{s-1}/D_s$  durch einmaliges Überstreichen des Feldstärkebereichs zu ermitteln.<sup>[8]</sup>

Die hier berichteten Ergebnisse liefern wertvolle Informationen über die Natur des Grundzustands und über den Ursprung der magnetischen Anisotropie. Ersterer kann bewertet werden, indem man die Energieabstufung der Multipletts betrachtet. Das Verhältnis  $\Delta_2/\Delta_1 = 1.985$  bedeutet, daß das energetisch niedrigste  $S$ -Multiplett einer Regel vom Landé-Typ  $\Delta_s = S\Delta_1$  gehorcht, wie dies bereits bei anderen

antiferromagnetischen Eisen(III)-Ringen beobachtet wurde.<sup>[9b, 11]</sup> Die ZFS-Tensoren  $\mathbf{D}_s$  können leicht als Linearkombinationen eines Einzelionen-Beitrags  $\mathbf{D}_i$  und eines Wechselwirkungs-Beitrags  $\mathbf{D}_{ij}$  ausgedrückt werden [Gl. (d)].

$$\mathbf{D}_s = \sum_{i=1}^6 [a_s \mathbf{D}_i + b_s \mathbf{D}_{i,i+1} + c_s \mathbf{D}_{i,i+2} + \frac{1}{2} d_s \mathbf{D}_{i,i+3}] \quad (d)$$

Die Koeffizienten in Gleichung (d) wurden nach Standardverfahren berechnet.<sup>[12]</sup> Die erwarteten Verhältnisse  $a_1/a_2 = c_1/c_2 = 4.410$  und  $b_1/b_2 = d_1/d_2 = 4.136$  stimmen mit dem experimentell ermittelten Wert von  $D_1/D_2$  gut überein. Es fällt auf, daß für **2**-ClO<sub>4</sub> eine viel stärkere Triplettaufspaltung ( $D_1 = 4.32(3) \text{ cm}^{-1}$ ) erhalten wird, trotz der ähnlichen Molekülstruktur der beiden Verbindungen.<sup>[8]</sup>

Die  $\mathbf{D}_{ij}$ -Tensoren, die die anisotropen paarweisen Wechselwirkungen in Eisen(III)-Clustern beschreiben, sollten vorwiegend dipolaren Ursprungs sein.<sup>[12]</sup> Dipolare Wechselwirkungen zwischen den Paaren von Eisen(III)-Ionen im Ring können leicht berechnet werden, wenn man annimmt, daß die einzelnen Eisenzentren als punktförmige Dipole angesehen werden können. Aus dieser Hypothese folgt Gleichung (e).

$$D_1 = D_1^{\text{dip}} + D_1^{\text{Fe}} \quad (e)$$

In Gleichung (e) hat  $D_1^{\text{dip}}$  für **1** den Wert  $1.24 \text{ cm}^{-1}$  und für **2** den Wert  $1.15 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[12]</sup> Somit betragen die Einzelionen-Anisotropien des angeregten Triplets,  $D_1^{\text{Fe}}$ , in den beiden Verbindungen  $-0.08$  bzw.  $3.17 \text{ cm}^{-1}$ . Wir schließen daraus, daß die experimentelle Nullfeldaufspaltung bei **1** im wesentlichen dipolaren Ursprungs ist, bei **2** aber nur zu 27 %. Die geringen Änderungen der dipolaren Beiträge beim Übergang von der Lithium- zur Natriumverbindung sind nicht überraschend. Dipolare Beiträge hängen vor allem von der Struktur der Hexaeisen(III)-Einheit ab, die in beiden Verbindungen sehr ähnlich ist.<sup>[9c]</sup> Andererseits hängt die Einzelionen-Anisotropie von der Koordinationsphäre der betreffenden Ionen ab. Auf der Grundlage neuerer Ligandenfeldrechnungen<sup>[13a]</sup> schlagen wir vor, daß der für die Natriumverbindung beobachtete größere Torsionswinkel<sup>[13b]</sup> die größeren Komponenten der  $\mathbf{D}_i$ -Tensoren entlang der Clusterachse ( $d_i^{zz} \approx 0.004$  und  $-0.147 \text{ cm}^{-1}$  für **1** bzw. **2**) erklären kann.

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß große magnetische Ringe<sup>[10, 14]</sup> wichtige Modellsysteme sind, wenn man den Ursprung der magnetischen Anisotropie von Clustern im Nanomaßstab untersuchen will. Weil wichtige magnetische Parameter der Ringe – z. B. Austauschkopplungen und Nullfeldaufspaltungen – durch einfache Variation des Radius der Alkalimetall-Matrix gesteuert werden können, bietet sich die Möglichkeit, durch Wirt-Gast-Chemie eine Feinabstimmung der magnetischen Eigenschaften von Einzmolekül-Magneten vorzunehmen sowie neue magnetische Cluster mit vorherbestimmtem magnetischem Verhalten zu entwickeln.

### Experimentelles

Es wurden Einkristalle von  $[\text{LiFe}_6(\text{OMe})_{12}(\text{dbm})_6]\text{PF}_6$  (trigonale Raumgruppe  $R\bar{3}$ ,  $a = 14.523(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 84.35(1)^\circ$  bei 298 K) synthetisiert wie in Lit. [9c] beschrieben. Ein wassergekühlter Elektromagnet des High Magnetic Field Laboratory in Grenoble, der mit einem <sup>3</sup>He-Kryostat

ausgerüstet war, diente zum Erzeugen der Magnetfelder von bis zu 28 T, und die Feldstärke wurde bei den Durchläufen mit einer Geschwindigkeit von  $400\text{--}600 \text{ G s}^{-1}$  variiert. Ein Einkristall (Gewicht ca. 3 µg) wurde mit Siliconfett auf einem Cu-Be-Tragarm befestigt. Die vom Magnetfeld hervorgerufene Auslenkung des Tragarms wurde durch Messen der Kapazitätsänderung  $\Delta C \sim T$  des Drehmomentmeßgeräts ermittelt; hierzu wurde eine empfindliche elektronische Meßbrücke verwendet. Das Magnetfeld wurde in der (110)-Kristallebene angelegt, und die Orientierung der einzigen  $\bar{3}$ -Molekülachse ( $\theta_{\text{exp}} = 0$ ) wurde genau ermittelt, indem die Höhe der ersten Drehmomentstufe als Funktion von  $\theta$  gemessen wurde [siehe Gl. (b)].

Eingegangen am 1. März 1999 [Z 13093]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2264–2266

**Stichwörter:** Clusterverbindungen • Eisen • Magnetische Eigenschaften • Spinumkehr • Wirt-Gast-Chemie

- [1] A. Boussac, J.-J. Girerd, A. W. Rutherford, *Biochemistry* **1996**, *35*, 6984.
- [2] O. Horner, E. Rivière, G. Blondin, S. Un, A. W. Rutherford, J.-J. Girerd, A. Boussac, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *31*, 7924.
- [3] C. E. Dube, R. Sessoli, M. P. Hendrich, D. Gatteschi, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [4] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **1999**, *284*, 133.
- [5] a) A.-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, M. G. Utterhoeven, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2329; b) A.-L. Barra, L.-C. Brunel, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 460.
- [6] a) H. U. Güdel, U. Hauser, A. Fürrer, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 10; b) R. Caciuffo, G. Amoretti, A. Murani, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4744.
- [7] a) M. J. Naughton, J. P. Ulmet, M. Chaparala, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1996**, *41*, 302; b) S. Uji, M. Chaparala, S. Hill, P. S. Sandhu, J. Qualls, L. Seger, J. S. Brooks, *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1573.
- [8] a) A. Cornia, A. G. M. Jansen, M. Afronente, *Phys. Rev. B*, zur Veröffentlichung eingereicht; b) J. A. A. J. Perenboom, J. S. Brooks, S. O. Hill, T. Hathaway, N. S. Dalal, *Physica B* **1998**, *246/247*, 294; c) J. A. A. J. Perenboom, J. S. Brooks, S. O. Hill, T. Hathaway, N. S. Dalal, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 330.
- [9] a) A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 511; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 467; b) A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1379; c) G. L. Abbati, A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, L. Schenetti, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6443.
- [10] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1295.
- [11] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823.
- [12] A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange-Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**.
- [13] a) A.-L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302; b) E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748.
- [14] S. P. Watton, P. Fuhrmann, L. E. Pence, A. Caneschi, A. Cornia, G. L. Abbati, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2774.