

Molekularer Ferromagnetismus

Ungewöhnliches Auftreten von molekularem Ferromagnetismus beim gewöhnlichen Acetat $[\{\text{Gd(OAc)}_3(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{**}$

Stephan T. Hatscher und Werner Urland*

Die Zahl der Publikationen über molekularmagnetische Materialien hat in letzter Zeit stark zugenommen.^[1] Dabei wird die Synthese von Stoffen mit möglichst vielen paramagnetischen Zentren angestrebt, die sich zu großen Spinsystemen koppeln lassen. Das Ziel ist eine ferro- oder ferrimagnetische Kopplung, die weitaus häufiger auftretenden anti-ferromagnetischen Wechselwirkungen sind dagegen nur von geringerem Interesse. Verbindungen der Lanthanoide erscheinen hierbei vielversprechend, da sie von Natur aus über große Spindmomente verfügen. Doch während für die Kopplung bei d-Block-Elementen die Kanamori-Goodenough-Regeln^[2] Erklärungen für das Vorliegen von ferro- oder antiferromagnetischem Austausch liefern, gibt es für die Kopplung von f-Block-Elementen noch keine vergleichbaren Anhaltspunkte. Die zumeist sehr kleinen Austauschwechselwirkungskonstanten sind problematisch und der schwer abschätzbare Einfluss des Ligandenfelds kann oft als anti-ferromagnetische Kopplung fehlinterpretiert werden. Gd^{3+} mit einem $^8\text{S}_{7/2}$ -Grundzustand ist in dieser Hinsicht wegen seines vernachlässigbaren Ligandenfeldeinflusses ein einfaches Spinsystem.

Bisherige Untersuchungen konzentrierten sich auf die Kopplung von Lanthanoiden mit Radikalen,^[3-6] Cu^{2+} ,^[7,8] Co^{2+} oder Co^{3+} ,^[9] und VO^{3+} .^[10] Kürzlich wurde über ein amorphes Salicylat berichtet, in dem ferromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Gd^{3+} -Ionen auftritt.^[11] Die Zusammensetzung dieser Probe wurde jedoch lediglich durch Elementaranalyse, die dimere Struktur durch WAXS (wide-angle X-ray scattering, Weitwinkel-Röntgenstreuung) bestätigt.

Wir berichten in dieser Arbeit über die magnetischen Eigenschaften von Gadolinium(III)-acetat-Tetrahydrat, $[\{\text{Gd(OAc)}_3(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dessen Struktur bereits 1980 an Einkristallen aufgeklärt wurde.^[12] Das aus wässriger Lösung kristallisierte Acetat zeigt überraschenderweise in magnetischen Suszeptibilitätsmessungen einen ferromagnetischen Grundzustand mit $S = 7$. Ein vergleichbares magnetisches Verhalten wurde bislang für keine so zuverlässig charakterisierte Verbindung beobachtet.

Die Struktur des Acetats ist in Abbildung 1 gezeigt. Sie zeichnet sich durch das Vorliegen der zweikernigen Bau-

[*] Prof. Dr. W. Urland, S. T. Hatscher
Institut für Anorganische Chemie
Universität Hannover
Callinstraße 9, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-19032
E-mail: urland@acc.uni-hannover.de

[**] Für Diskussionen und Arbeitsmöglichkeiten im Rahmen eines Marie-Curie-Stipendiums dankt S.T.H. Prof. Dante Gatteschi und seiner Arbeitsgruppe in Florenz.

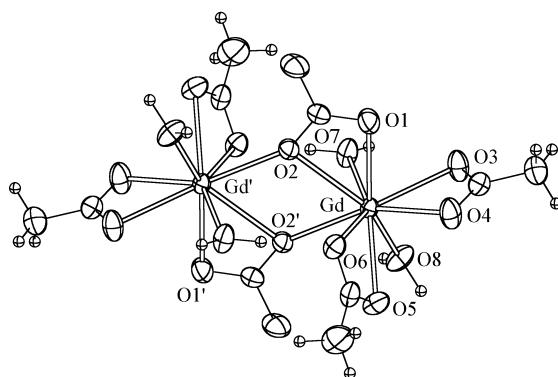


Abbildung 1. Struktur der dimeren $\text{Gd}^{3+}\text{-}\text{Gd}^{3+}$ -Einheit von $[\{\text{Gd}(\text{OAc})_3\text{-(H}_2\text{O)}_2\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ im Kristall.

einheit $[\{\text{Gd}(\text{OAc})_3\text{-(H}_2\text{O)}_2\}_2]$ aus. Zwei der sechs chelatisierenden Carboxylatliganden verbrücken das dimere Zentrum durch $\mu_2\text{O}_2\text{-}\kappa^2\text{O}_1\text{,O}_2$ -Koordination: Das Sauerstoffatom O1 (O1') ist nur an eines der paramagnetischen Gd^{3+} -Ionen gebunden, O2 (O2') an beide. Außer den Acetationen koordinieren noch jeweils zwei Wassermoleküle an die Gd^{3+} -Ionen. Der Abstand der Gadoliniumzentren in der zweikernigen Einheit beträgt 4.206 Å, der kleinste intermolekulare Abstand 6.249 Å.

Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments μ ist für die Feldstärke $H=19.9\text{ kA m}^{-1}$ (0.25 kOe) in Abbildung 2 wiedergegeben. Bereits bei 120 K erreicht das magnetische Moment ein Plateau bei $7.9\mu_{\text{B}}$, dem nach der Hundschen Formel berechneten Wert für zwei nicht wechselwirkende Zentren mit $S=7/2$ und $g=2.0$. Bei tieferer Temperatur steigt das magnetische Moment und erreicht bei 1.74 K einen Wert von $9.07\mu_{\text{B}}$.

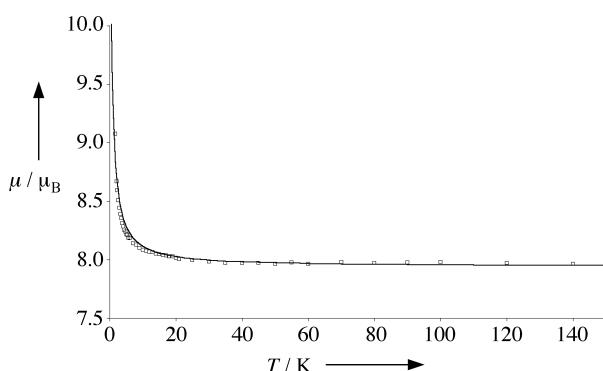


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit des experimentell bestimmten (□, $H=19.9\text{ kA m}^{-1}$) und berechneten (—) magnetischen Moments μ für Gd^{3+} in $[\{\text{Gd}(\text{OAc})_3\text{-(H}_2\text{O)}_2\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Das magnetische Verhalten wird mit einem isotropen Spin-Hamilton-Operator des Typs $\mathcal{H}=-2J\hat{S}_1\hat{S}_2$ interpretiert.^[13,14] Die Wechselwirkungskonstante J ergibt sich nach Anpassungsrechnungen mit $g=2$ zu 0.03 cm^{-1} und ist vergleichbar mit dem bekannten Wert $J=0.05\text{ cm}^{-1}$ für das Gd^{3+} -Salicylat bei einem g -Wert von 1.98.^[11] Für Gadolinium-Zweikernkomplexe wurden bislang antiferromagnetische

Kopplungskonstanten J zwischen -0.05 und -0.21 cm^{-1} gefunden.^[15]

Auch die Magnetisierungskurve (Abbildung 3) bestätigt die ferromagnetische Wechselwirkung in dieser Verbindung. Die Messung für Feldstärken zwischen 0 und 6 T bei $T=1.5\text{ K}$

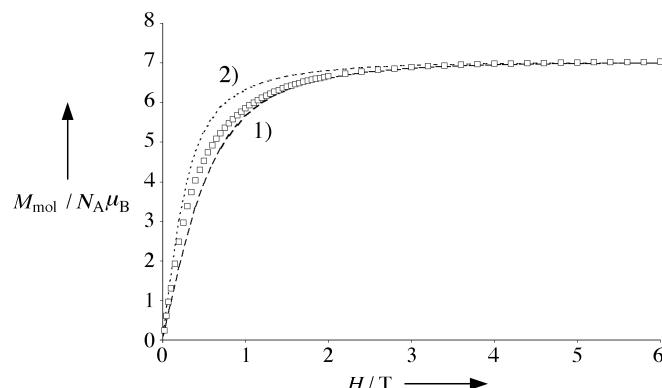


Abbildung 3. Feldabhängigkeit der experimentell bestimmten (□, $T=1.5\text{ K}$) und berechneten (—) molaren Magnetisierung für Gd^{3+} in $[\{\text{Gd}(\text{OAc})_3\text{-(H}_2\text{O)}_2\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

zeigt einen Kompromiss aus den nach der Brillouin-Funktion berechneten Kurven 1) für zwei isolierte Zentren mit $S=7/2$, $g=2$ und 2) für ein System mit $S=7$, $g=2$: Bei niedriger Feldstärke folgen die Messwerte der Kurve 2) für den ferromagnetischen Grundzustand, bei hoher Feldstärke wird als Folge magnetischer Entkopplung Einzelionenverhalten (Kurve 1) beobachtet.

Möglicherweise hängt das Auftreten des ferromagnetischen Grundzustandes mit dem $\text{Gd-O}_2\text{-Gd}'$ -Winkel (115.5°) in den verbrückenden Carboxylateinheiten von $[\{\text{Gd}(\text{OAc})_3\text{-(H}_2\text{O)}_2\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zusammen. Weitere Untersuchungen an Lanthanoid-Carboxylaten mit unterschiedlichen Brückenstrukturen werden derzeit ausgeführt.

Experimentelles

230 mg (0.63 mmol) Gd_2O_3 (Strem Chemicals, Reinheit: 99.9%) wurden in 10 mL 2 M Essigsäure (Fluka) aufgeschlämmt und 12 h stehen gelassen. Die entstandene klare Lösung wurde eingeeignet. Nach 12 h fielen farblose blättrige Kristalle von $[\{\text{Gd}(\text{OAc})_3\text{-(H}_2\text{O)}_2\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus, die für die Strukturbestimmung geeignet waren.

Die magnetische Suszeptibilität wurde mit einem Vibrationsmagnetometer (Oxford Instruments ITC503 MagLabVSM) bestimmt. Zur Messung wurden Kristalle von $[\{\text{Gd}(\text{OAc})_3\text{-(H}_2\text{O)}_2\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einem Mörser zerrieben und in Teflonfolie gewickelt. Die Reinheit der Pulverprobe wurde anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen überprüft. Die diamagnetische Korrektur der Messdaten wurde mithilfe der Pascalschen Inkremente^[16] durchgeführt, die Werte für die magnetische Suszeptibilität wurden nach dem Curie-Gesetz in Werte des magnetischen Moments μ umgerechnet.

Eingegangen am 10. Dezember 2002 [Z50738]

Stichwörter: Carboxylatliganden · Gadolinium · Lanthanoide · Magnetische Eigenschaften

- [1] Siehe z. B.: a) A. L. Barras, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302; b) D. J. Price, S. R. Butten, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2002**, 762; c) F. Bellouard, M. Clement-León, E. Coronado, J. R. Galán-Masclarós, C. J. Gómez-García, F. Romero, K. R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1603; d) T. Kajiwara, A. Kamiyama, T. Ito, *Chem. Commun.* **2002**, 1256; e) L. Gutierrez, G. Alzuet, J. A. Real, J. Cano, J. Barrás, A. Castiñeiras, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2094; f) S. Youngme, G. A. van Albada, H. Kooijman, O. Roubeau, W. Somjitsripunya, A. L. Spek, C. Pakawatchai, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2367.
- [2] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [3] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, P. Rey, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4223.
- [4] C. Lescop, D. Luneau, E. Belorisky, P. Fries, M. Guillot, P. Rey, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5472.
- [5] A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, L. Sorace, K. Vostrikova, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 252; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 249.
- [6] J. W. Raebiger, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3308.
- [7] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J.-P. Laurent, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2400.
- [8] I. Ramade, O. Kahn, Y. Jeannin, F. Robert, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 930.
- [9] J.-P. Costes, F. Dahan, J. García-Tojal, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5430.
- [10] J.-P. Costes, F. Dahan, B. Donnadieu, J. García-Tojal, J. P. Laurent, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 363.
- [11] J.-P. Costes, J. M. Clemente-Juan, F. Dahan, F. Nicodème, M. Verelst, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 323.
- [12] M. C. Fava, D. L. Kepert, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 454.
- [13] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [14] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [15] a) P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, C. Benelli, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 19; b) S. Liu, L. Gelmini, S. J. Rettig, R. C. Thompson, C. Orvig, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6081; c) A. Panagiotopoulos, T. F. Zafiroopoulos, S. P. Perlepes, E. Bakalbasis, I. Masson-Ramade, O. Kahn, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4918, zit. Lit. d) R. Hedinger, M. Ghisletta, K. Hegetschweiler, E. Toth, A. E. Merbach, R. Sessoli, D. Gatteschi, V. Gramlich, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6698; e) J.-P. Costes, F. Dahan, F. Nicodème, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5285.
- [16] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5.
