

DOI: 10.1002/ange.200600712

**Eigenschaftsorientiertes rationales Design von Einzelmolekülmagneten: ein aus drei molekularen Bausteinen aufgebauter  $\text{Mn}_6\text{Cr}$ -Komplex mit  $C_3$ -Symmetrie und einem Spingrundzustand von  $S_t = 21/2^{**}$** Thorsten Glaser,\* Maik Heidemeier,  
Thomas Weyhermüller, Rolf-Dieter Hoffmann,  
Holger Rupp und Paul Müller

Einzelmolekülmagnete sind eine Klasse von Koordinationsverbindungen, die wegen ihrer magnetischen Bistabilität auf großes Interesse gestoßen sind.<sup>[1]</sup> Diese endlichen Moleküle zeigen bei tiefen Temperaturen wegen einer Energiebarriere für die Spinumkehr eine langsame Relaxation der Magnetisierung, aus der eine Hysterese in der Magnetisierung resultiert, die rein molekularen Ursprungs ist.<sup>[2,3]</sup> Daher wird der Einsatz von Einzelmolekülmagneten für dynamische RAM-Bausteine (RAM = random access memory) in Quantencomputern sowie als ultimativ dichteste Speichermedien prognostiziert, in denen ein Molekül ein Bit digitaler Information speichert.<sup>[4]</sup> Die Energiebarriere ( $D_{S_t}, S_t^2$ ) für die Spinumkehr hat ihren Ursprung in der Kombination eines hohen Spingrundzustandes  $S_t$  und einer magnetischen Anisotropie mit einer leichten Achse (negative Nullfeldaufspaltung  $D_{S_t}$ ). Diese Eigenschaft von Einzelmolekülmagneten wurde zuerst bei einer Klasse von zwölfkernigen Mangan-komplexen,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{OH}_2)_4]$ , gefunden.<sup>[2,5]</sup> Das

Ziel nachfolgender Forschungsarbeiten war seither die Synthese von Komplexen mit einer höheren Energiebarriere für die Spinumkehr, was bereits zu interessanten Strukturmotiven geführt hat.<sup>[6]</sup>

Die notwendigen Voraussetzungen für Einzelmolekülmagnete sind ein hoher Spingrundzustand  $S_t$  und eine ausgeprägte magnetische Anisotropie  $D_{S_t}$ . Für ein rationales Design mehrkerniger Komplexe mit hohem Spingrundzustand  $S_t$  ist die Kontrolle über die Austauschwechselwirkungen notwendig. Die magnetische Anisotropie des Grundzustandes ( $D_{S_t}$ ) setzt sich hauptsächlich aus der Projektion der lokalen Anisotropien ( $D_i$ ) auf den Spingrundzustand zusammen, während dipolare und anisotrope Wechselwirkungen meist nur eine untergeordnete Rolle spielen.<sup>[7,8]</sup> Da die Nullfeldaufspaltung eine tensorielle Größe ist, kann es bei der Projektion der lokalen Nullfeldaufspaltungen auf den Spingrundzustand zu einer gegenseitigen Auslöschung kommen, wenn sich die Anordnung der Metallionen einer kubischen Symmetrie nähert. Daher ist die Kontrolle über die molekulare Topologie eine weitere Voraussetzung für das rationale Design von Einzelmolekülmagneten, die allein durch Erhöhen der Nuklearität der Komplexe unter Verwendung kleiner flexibler Brückenliganden nicht gegeben ist. Eine weitere Voraussetzung für die Anwendung in Speicherbausteinen ist die Minimierung des Quantentunnels der Magnetisierung, das ein alternativer Pfad für die Spinumkehr ist und daher zu einem Verlust der Information führt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit ist mit der Rhombizität  $E_S$  des Spins korreliert, die jedoch für Komplexe mit mindestens dreizähliger Symmetrie genau null wird. Für eine gezielte Synthese von Einzelmolekülmagneten muss daher das Design eines geeigneten „polynucleating ligand“ alle diese Anforderungen berücksichtigen.

Wir haben den  $C_3$ -symmetrischen Tripelsalen-Liganden **C** (Schema 1) entworfen, der eine verbrückende Phloroglucin-Einheit (**A**) mit der Koordinationsumgebung eines Salen-Liganden (**B**) vereint.<sup>[9]</sup> Die Einheit **A** führt in dreikernigen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ <sup>[10]</sup> und  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Komplexen<sup>[11]</sup> durch den Spinpolarisierungsmechanismus zu ferromagnetischen Wechselwirkungen. Als Quelle lokaler magnetischer Anisotropie haben wir die salenartige Koordinationsumgebung **B** gewählt, die dafür bekannt ist, durch ihr starkes Ligandenfeld in der basalen Ebene ausgeprägte magnetische Anisotropien hervorzurufen.<sup>[8,12]</sup> Ein bekanntes Beispiel ist der Jacobsen-Katalysator  $[(\text{salen}')\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}]$  ( $\text{H}_2\text{salen}' = (R,R)\text{-}N,N'\text{-Bis}(3,5\text{-di-}t\text{-butylsalicyliden})\text{-1,2-cyclohexandiamin}$ )<sup>[13]</sup> mit  $S = 2$  und einer Nullfeldaufspaltung von  $D = -2.5 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[12,14]</sup> Interessanterweise wirkt bereits ein dimerer  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Salen-Komplex als Einzelmolekülmagnet.<sup>[15]</sup>

Metall-Salen-Komplexe bilden mit  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$  interessante Komplexe unterschiedlicher Nuklearität und Dimensionalität, was jedoch nur schwer zu kontrollieren ist.<sup>[16]</sup> Die Reaktion von  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  mit  $[(\text{salen})\text{Mn}(\text{OH}_2)]^+$  ergibt den siebenkernigen Komplex  $[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}]_6[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3+}$ , der durch antiferromagnetische Wechselwirkungen einen hohen, ferrimagnetischen Grundzustand von  $S_t = 21/2$  aufweist.<sup>[17]</sup> Obwohl  $[(\text{salen})\text{Mn}^{\text{III}}]^+$ -Einheiten als Quelle lokaler magnetischer Anisotropie eingeführt wurden, ist dieser siebenkernige Komplex kein Einzelmolekülmagnet.<sup>[18]</sup>

[\*] Prof. Dr. T. Glaser, Dipl.-Chem. M. Heidemeier  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Fakultät für Chemie  
Universität Bielefeld  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)  
Fax: (+49) 521-106-6003  
E-Mail: thorsten.glaser@uni-bielefeld.de

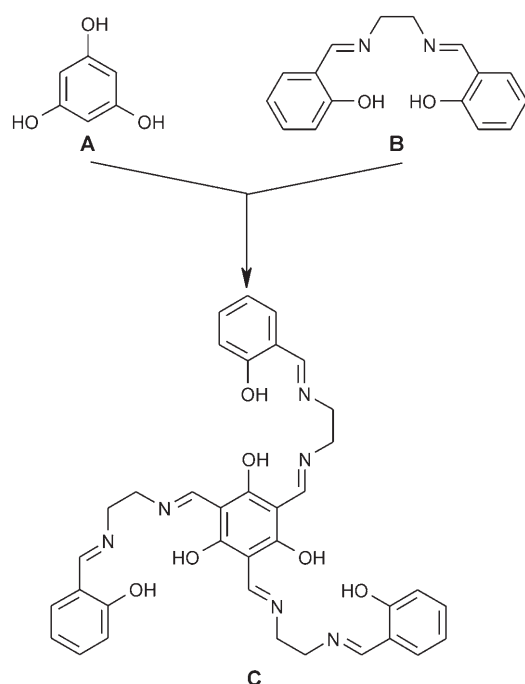
Dr. T. Weyhermüller  
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie  
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

Dr. R.-D. Hoffmann  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
48149 Münster (Deutschland)

Dipl.-Phys. H. Rupp, Prof. Dr. P. Müller  
Lehrstuhl für Experimentalphysik  
Physikalisches Institut III  
Universität Erlangen-Nürnberg  
91058 Erlangen (Deutschland)

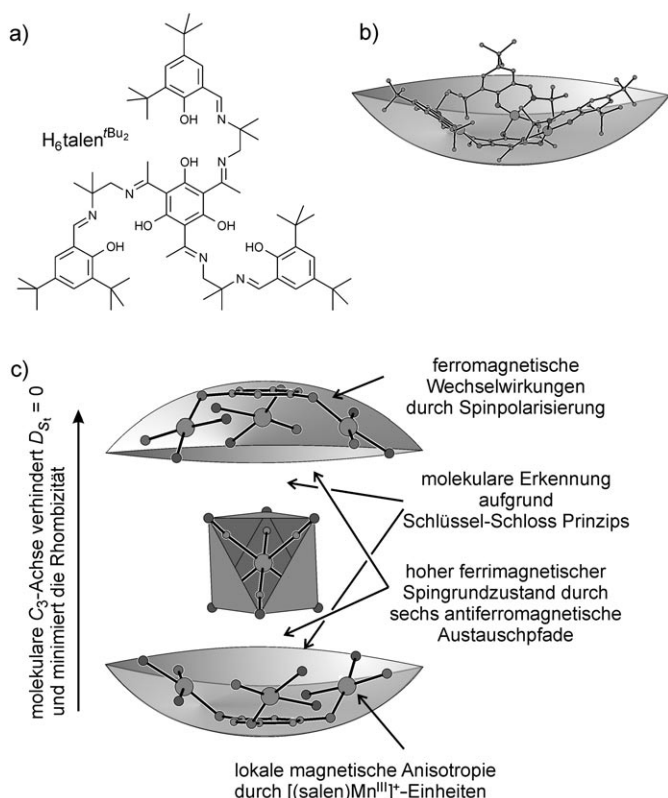
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, dem BMBF, der Dr. Otto Röhm Gedächtnisstiftung und der DFG (SFB424 und SFB583) unterstützt. Wir danken Dr. E. Bill (MPI für Bioanorganische Chemie) für magnetische Messungen und anregende Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1. Der  $C_3$ -symmetrische Tripalsen-Ligand C.

Die dreikernigen Komplexe des *tert*-butylsubstituierten Tripalsen-Liganden  $H_6\text{talen}^{tBu_2}$  (Schema 2a) zeigen eine schüsselförmige Anordnung (Schema 2b).<sup>[19]</sup> Diese Abwink-



Schema 2. a) Der *tert*-butylsubstituierte Tripalsen-Ligand  $H_6\text{talen}^{tBu_2}$ . b) Schüsselförmige Anordnung der dreikernigen Komplexe mit  $H_6\text{talen}^{tBu_2}$ . c) Siebenkerniger Komplex  $M_6^A M^B$  aus drei molekularen Bausteinen.

lung des Liganden orientiert die drei Metallionen für eine faciale Koordination von drei N-Donoren eines Hexacyanidometallats, wodurch die bevorzugte Bildung siebenkerniger Komplexe  $M_6^A M^B$  aus drei molekularen Bausteinen durch molekulare Erkennung in Analogie zum Schlüssel-Schloss-Prinzip gegeben ist (Schema 2c). In dieser Hinsicht schien der siebenkernige  $Mn_6Cr$ -Komplex alle Voraussetzungen für einen Einzelmolekülmagneten zu erfüllen: 1) ein hoher ferrimagnetischer Spingrundzustand  $S_t = 21/2$ , 2)  $[(\text{salen})\text{Mn}^{III}]^+$ -Einheiten als Quelle für hohe lokale  $D_i$ ; weiterhin eine  $C_3$ -Symmetrie des Moleküls, die 3) die Kompensation der lokalen Anisotropien bei der Projektion auf  $S_t$  verhindert und die 4)  $E_S = 0$  erzwingt und somit die störende Tunnelwahrscheinlichkeit minimiert.

Die Reaktion von  $H_6\text{talen}^{tBu_2}$ ,  $Mn(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $K_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  und  $\text{NaBPh}_4$  in  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  führt nach Umkristallisieren aus  $\text{MeCN}/\text{Et}_2\text{O}$  zu großen, braunschwarzen Kristallen von  $[(\text{talen}^{tBu_2})\text{Mn}_3]\text{Cr}(\text{CN})_6(\text{MeOH})_3(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BPh}_4)_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  ( $1 \cdot (\text{BPh}_4)_3 \cdot 4\text{MeCN} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ). Die hohe Ausbeute von 78 % spiegelt den Erfolg der erwarteten molekularen Erkennung der drei molekularen Bausteine wider. Eine einzelne  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Mode bei  $2153\text{ cm}^{-1}$  deutet auf eine symmetrische  $\mu_6$ -verbrückende  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Einheit hin. Die MALDI-TOF- und ESI-Massenspektren zeigen Peaks bei  $m/z$  2747.0 und 916.3, die aufgrund von Masse und Isotopenmuster  $[(\text{talen}^{tBu_2})\text{Mn}_3]\text{Cr}(\text{CN})_6^+$  bzw.  $[(\text{talen}^{tBu_2})\text{Mn}_3]\text{Cr}(\text{CN})_6^{3+}$  zuzuordnen sind.

$1^{3+}$  besteht aus zwei dreikernigen Mangan-Tripalsen-Einheiten, die über ein  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Fragment als Sechsfach-konnektor verbrückt sind (Abbildung 1 und Abbildung S1 in

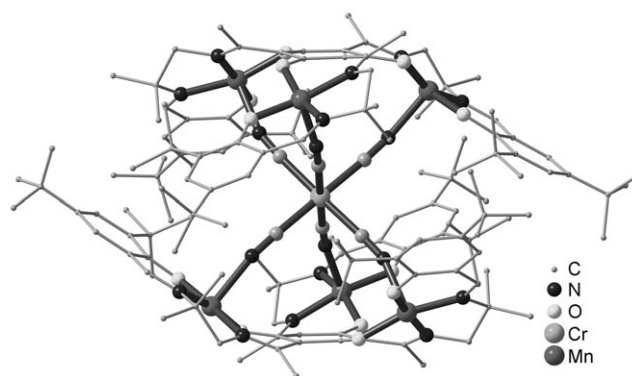


Abbildung 1. Molekülstruktur des Trikatons  $[(\text{talen}^{tBu_2})\text{Mn}_3]\text{Cr}(\text{CN})_6^{3+}$  in Kristallen von  $1 \cdot (\text{BPh}_4)_3 \cdot 4\text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Zur besseren Übersicht wurden die schwach gebundenen Lösungsmittelmoleküle weggelassen.

den Hintergrundinformationen).<sup>[20]</sup> Die Manganionen sind in ihrer basalen Ebene durch den  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Donorsatz der salenartigen Koordinationsumgebung und in einer apicalen Position durch ein Stickstoffatom des  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Fragments mit einem  $\text{Mn}-\text{N}$ -Abstand von  $2.11\text{--}2.23\text{ Å}$  koordiniert. Die verbleibende sechste Koordinationsstelle ist entweder durch schwach koordinierte  $\text{MeCN}$ - oder  $\text{MeOH}$ -Moleküle besetzt, oder diese Position bleibt wegen einer  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkung eines  $[\text{BPh}_4]^-$ -Phenylringes mit einem terminalen

Phenolatdonor dieses Manganions unbesetzt. Somit zeigen die Jahn-Teller-Achsen der  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen entlang den  $\text{Mn-N}^{\text{N}=\text{C}}$ -Bindungen. Die unterschiedliche Besetzung der sechsten Koordinationsstelle führt zu einer nur angenäherten  $C_3$ -Symmetrie des Moleküls. Während die  $\text{Cr-C}\equiv\text{N}$ -Einheiten wie gewöhnlich nahezu linear sind ( $175\text{--}177^\circ$ ), sind die Manganionen mit  $\text{C}\equiv\text{N-Mn}$ -Winkeln von  $160\text{--}162^\circ$  in Richtung der  $C_3$ -Molekülachse orientiert. Es ist anzumerken, dass  $\mathbf{1}^{3+}$  im Kristall in zwei unterschiedlichen Orientierungen vorliegt (Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen), die einen Winkel zwischen ihren angenäherten  $C_3$ -Achsen von  $41.7^\circ$  aufweisen.

Die temperaturabhängige Messung ( $2\text{--}290\text{ K}$ ,  $0.05\text{ T}$ ) des effektiven magnetischen Momentes,  $\mu_{\text{eff}}$ , von pulverförmigem  $\mathbf{1}(\text{BPh}_4)_3$  zeigt ausgehend von  $\mu_{\text{eff}} = 11.72\mu_{\text{B}}$  bei  $290\text{ K}$  eine leichte Abnahme mit sinkender Temperatur auf ein Minimum von  $11.14\mu_{\text{B}}$  bei  $90\text{ K}$  (Abbildung 2a). Bei einer weiteren

Verringerung der Temperatur steigt der  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert steil auf ein Maximum von  $17.75\mu_{\text{B}}$  bei  $5\text{ K}$  und nimmt schließlich bei  $2\text{ K}$  wieder leicht ab. Dieses Verhalten ist typisch für eine ferri-magnetische Kopplung von Komplexen, die zu einer antiparallelen Anordnung des zentralen  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Spins ( $S_7 = 3/2$ ) zu den terminalen  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Spins ( $S_i = 2$ ,  $i = 1\text{--}6$ ) und einem Grundzustand mit  $S_t = 21/2$  führt. Der Tieftemperaturwert von  $\mu_{\text{eff}}$  erreicht wegen des gleichzeitigen Einflusses von Nullfeldaufspaltung, Sättigung und intermolekularen Wechselwirkungen nicht den theoretischen Wert von  $21.76\mu_{\text{B}}$  für  $S_t = 21/2$  mit  $g = 1.98$ .<sup>[21]</sup> Magnetisierungsmessungen bei Variation von Temperatur und Magnetfeld belegen, dass  $\mathbf{1}(\text{BPh}_4)_3$  einen anisotropen, hohen Spingrundzustand aufweist (Abbildung 2b). Der Sättigungswert von  $18.4\mu_{\text{B}}$  bei  $7\text{ T}$  in Kombination mit der Aufspaltung der Isosfeldlinien ist mit der Formulierung als ein magnetisch anisotropes  $S_t = 21/2$ -System in Einklang.

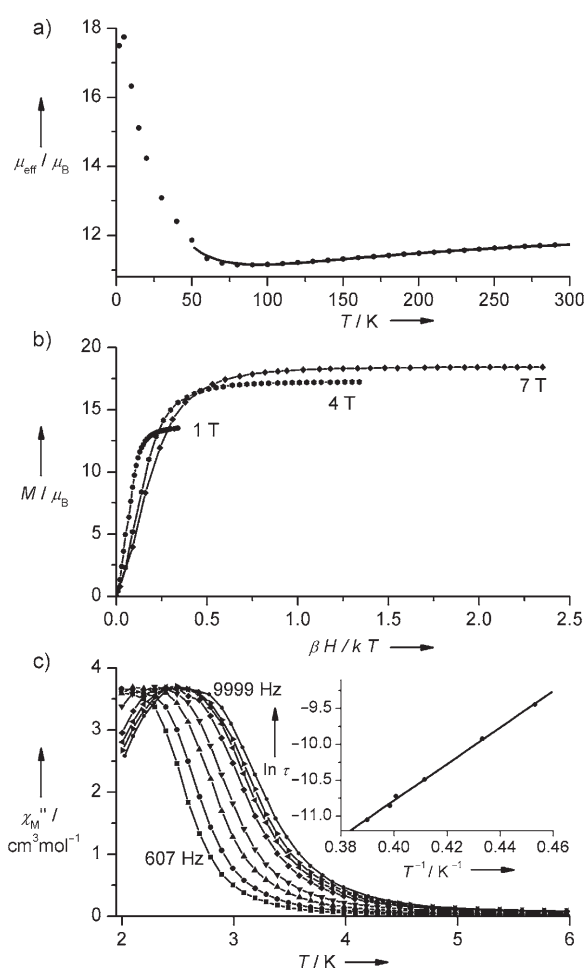
Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten  $J_i$  haben wir die Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}$  mit dem Heisenberg-Dirac-van-Vleck (HDvV)-Austauschoperator (1) unter Ver-

$$\mathcal{H}_{\text{HDvV}} = -2J(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_3 \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_4 \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_5 \mathbf{S}_7 + \mathbf{S}_6 \mathbf{S}_7) - 2J'(\mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_4 \mathbf{S}_5 + \mathbf{S}_5 \mathbf{S}_6 + \mathbf{S}_6 \mathbf{S}_1) \quad (1)$$

wendung des Programmpaketes MAGPACK<sup>[22]</sup> simuliert. Die Austauschparameter  $J$  und  $J'$  beschreiben jeweils die Kopplung des zentralen  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Ions mit den terminalen  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen bzw. der  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen eines dreikernigen  $\{(\text{tal}^{\text{Btu}})\text{Mn}_3\}^{3+}$ -Bausteins untereinander. Hierfür haben wir nur die Daten bis  $50\text{ K}$  herangezogen, da unterhalb von  $50\text{ K}$  Nullfeldaufspaltungseffekte wirksam werden. Versuche, die Daten nur mit  $J$  zu simulieren, verliefen unbefriedigend. Die Berücksichtigung von  $J'$  ergab eindeutig, aber unerwartet, dass  $J'$  antiferromagnetisch ist. Das Minimum um  $90\text{ K}$  und insbesondere dessen Krümmung ermöglichten eine relativ genaue Bestimmung der Kopplungskonstanten. Unsere beste Simulation mit  $J = -5.0\text{ cm}^{-1}$ ,  $J' = -1.03\text{ cm}^{-1}$  und  $g = 1.98$  ist als durchgezogene Linie in Abbildung 2a dargestellt. Mit diesen Werten ergibt sich ein  $S_t = 21/2$ -Spingrundzustand mit den nächsthöheren Zuständen (vier entartete  $S_t = 19/2$ ) bei  $+2.64\text{ cm}^{-1}$ . Die gesamte Aufspaltung der Spinleiter beträgt  $375\text{ cm}^{-1}$  mit  $S_t = 27/2$  als energetisch höchstem Zustand.

Mit AC-Suszeptibilitätsmessungen bei null DC-Feld lässt sich die für Einzelmolekülmagnete typische, langsame Relaxation der Magnetisierung untersuchen. Das angelegte, oszillierende Feld ermöglicht die Bestimmung der Relaxationsgeschwindigkeit, da das phasenverschobene Signal ( $\chi_M''$ ) bei der AC-Frequenz ein Maximum zeigt, die der Relaxationsgeschwindigkeit entspricht. In Abbildung 2c ist die Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M''$  bei verschiedenen AC-Frequenzen gezeigt (gemessen mit einem Quantum-Design-PPMS).  $\mathbf{1}(\text{BPh}_4)_3$  weist frequenzabhängige Maxima in  $\chi_M''$  auf, die eine langsame Relaxation der Magnetisierung belegen. Die Energiebarriere für die Spinumkehr konnte aus einer Arrhenius-Darstellung (Einschub in Abbildung 2c) zu  $25.4\text{ K}$  mit  $\tau_0 = 8 \times 10^{-10}\text{ s}$  bestimmt werden.

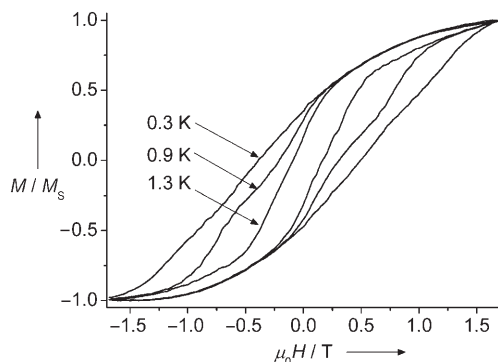
Zwar wird das Auftreten eines frequenzabhängigen Maximums in  $\chi_M''$  bereits als die charakteristische Eigenschaft von Einzelmolekülmagneten angesehen, den endgültigen



**Abbildung 2.** Magnetische Messungen an mikrokristallinem  $\mathbf{1}(\text{BPh}_4)_3$ . a) Temperaturabhängigkeit von  $\mu_{\text{eff}}$  ( $0.05\text{ T}$ ): Die Linie entspricht der Simulation unter Verwendung der im Text angegebenen Parameter. b) Magnetisierungsmessungen mit Temperatur- und Feldvariation: Die Linien dienen nur zur Orientierung. c) Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M''$  bei Null-DC-Feld mit einem 3-G-AC-Feld bei 607, 1057, 2011, 3247, 5697, 7211, 8231 und 9999 Hz: Die Linien dienen nur zur Orientierung. Einschub: lineare Anpassung der Arrhenius-Darstellung ( $R = 0.9991$ ).



Beweis dafür liefern allerdings erst Hystereseschleifen in der Magnetisierung. Einkristall-Magnetisierungsmessungen wurden an **1**-(BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4MeCN·2Et<sub>2</sub>O mit einem 2DEG-Hall-Probenmagnetometer durchgeführt (Abbildung 3). Obwohl im Kristall zwei Orientierungen von **1**<sup>3+</sup> mit einem Winkel von 41.7° zueinander vorliegen, sind unterhalb von 1.5 K Hystereseschleifen mit signifikanten Koerzitivfeldern zu beobachten.



**Abbildung 3.** Hystereseschleifen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50.3 mTs<sup>-1</sup> an einem Einkristall von **1**-(BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4MeCN·2Et<sub>2</sub>O, um 45° zur langen Achse orientiert, bei verschiedenen Temperaturen.

### Experimentelles

**1**-(BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Eine Suspension von 150 mg (0.135 mmol) H<sub>6</sub>tal<sup>nBu</sup> in MeOH (30 mL) wurde unter Rühren mit einer Lösung von 93 mg (0.41 mmol) Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in MeOH (30 mL) versetzt und 15 min unter Rückfluss erhitzt. Die resultierende braune Lösung wurde nacheinander mit Lösungen von 22 mg (0.068 mmol) K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] in H<sub>2</sub>O (3 mL) und 277 mg (0.809 mmol) NaBPh<sub>4</sub> in MeOH (30 mL) versetzt und 16 h gerührt, wobei ein Niederschlag auftrat, der isoliert und im Vakuum getrocknet wurde. Dieser Rückstand wurde in CH<sub>3</sub>CN gelöst. Durch langsame Diffusion von Diethylether in diese Lösung wurden große braunschwarze Kristalle erhalten. Die Kristalle für die Strukturbestimmung und die Magnetisierungsmessungen wurden in Kontakt mit der Mutterlauge belassen, um Verlust von Kristallsolvens zu vermeiden. Die Einkristallstrukturanalyse ergab die Formulierung **1**-(BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·4MeCN·2Et<sub>2</sub>O. Die weiteren Messungen wurden an vakuumgetrockneten Proben durchgeführt. So konnte ein Gewichtsverlust von 7.39% durch die Vakuumbehandlung ermittelt werden. Dies entspricht dem kompletten Verlust der Solvensmoleküle (berechneter Gewichtsverlust für 4MeCN und 2Et<sub>2</sub>O: 7.44%). Die getrockneten Proben erwiesen sich als hygroskopisch und wurden zu **1**-(BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O bestimmt. Ausbeute: 207 mg (78%). ESI-MS (CH<sub>3</sub>CN): *m/z* (%): 916.3 (100) [(tal<sup>nBu</sup>Mn<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{Cr(CN)<sub>6</sub>}]<sup>3+</sup>, 1374.7 (78) [(tal<sup>nBu</sup>Mn<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{Cr(CN)<sub>6</sub>}]<sup>2+</sup>; MALDI-TOF-MS: *m/z* (%): 2747.0 (100) [(tal<sup>nBu</sup>Mn<sub>3</sub>)<sub>2</sub>{Cr(CN)<sub>6</sub>}]<sup>+</sup>; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055 (w), 3033 (w), 2958 (w), 2905 (w), 2867 (w), 2153 (w), 1609 (m), 1566 (m), 1537 (m), 1490 (s), 1427 (m), 1392 (m), 1362 (w), 1340 (w), 1309 (w), 1274 (m), 1252 (m), 1188 (m), 1155 (m), 846 (m), 703 (m), 576 (m), 533 cm<sup>-1</sup> (w). C,H,N-Analyse (%): ber. für **1**-(BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (C<sub>223</sub>H<sub>276</sub>N<sub>20</sub>O<sub>18</sub>B<sub>3</sub>CrMn<sub>6</sub>): C 68.00, H 7.06, N 7.11; gef.: 67.85, H 6.82, N 6.99.

Eingegangen am 23. Februar 2006,  
veränderte Fassung am 17. Mai 2006  
Online veröffentlicht am 9. August 2006

**Stichwörter:** Chrom · Einzelmolekülmagnete ·  
Magnetische Eigenschaften · Mangan · N,O-Liganden

- [1] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, 25, 66–71.
- [2] a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141–143; b) R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Y. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804–1816.
- [3] a) D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, 265, 1054–1058; b) S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L. C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4991–5004; c) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 278–309; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268–297; d) J. R. Long in *Chemistry of Nanostructured Materials* (Hrsg.: P. Yang), World Scientific, Hong Kong, **2003**, S. 291–315; e) L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145–147.
- [4] a) J. Tejada, E. M. Chudnovsky, E. del Barca, J. M. Hernandez, T. P. Spiller, *Nanotechnology* **2001**, 12, 181–186; b) J. Tejada, *Polyhedron* **2001**, 20, 1751–1756; c) D. D. Awschalom, D. P. Di Vincenzo, J. J. Smyth, *Science* **1992**, 258, 414–421; d) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, 410, 789–793; e) A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zolbi, D. Bonachi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, L. Gurevich, H. S. J. van der Zant, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1683–1686; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1645–1648; f) E. D. Dahlberg, *Phys. Today* **1995**, 48, 34.
- [5] a) T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2042–2046; b) P. D. W. Boyd, Q. Y. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H. R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8537–8539; c) H. L. Tsai, H. J. Eppley, N. Devries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1745–1746; d) Z. M. Sun, D. Ruiz, E. Rumberger, C. D. Incavito, K. Folting, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4758–4759; e) C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3725–3736.
- [6] a) C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 3099–3103; b) S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, M. W. Wemple, N. B. Maple, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 839–840; c) S. L. Castro, Z. M. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2365–2375; d) S. T. Ochsenbein, M. Murrie, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, C. Sekine, H. U. Güdel, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5133–5140; e) C. P. Berlinguette, D. Vaughn, C. Canada-Vilalta, J. R. Galan-Mascaros, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1561–1564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1523–1526; f) J. J. Sokol, A. G. Hee, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7656–7657; g) A. J. Tsaiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2169–2173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2117–2121; h) E. K. Brechin, E. C. Sanudo, W. Wernsdorfer, C. Boskovic, J. Yoo, D. N. Hendrickson, K. Yamaguchi, H. Ishimoto, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, G. Christou, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 502–511; i) R. E. P. Winpenny, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1–10; j) J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A. K. Powell, S. L. Heath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1835–1840; k) S. Maheswaran, G. Chastanet, S. J. Teat, T. Mallah, R. Sessoli, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5172–5176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5044–5048.
- [7] A. Bencini, D. Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchanged Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**.
- [8] A. Bencini, I. Ciofini, M. G. Uytterhoeven, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 274, 90–101.

- [9] T. Glaser, M. Heidemeier, T. Lügger, *Dalton Trans.* **2003**, 2381–2383.
- [10] a) T. Glaser, M. Gerenkamp, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3984–3986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3823–3825; b) T. Glaser, M. Heidemeier, S. Grimme, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5192–5194.
- [11] V. A. Ung, A. Thompson, D. A. Bardwell, D. Gatteschi, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, F. Totti, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3447–3454.
- [12] B. J. Kennedy, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1552–1557.
- [13] W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296–2298.
- [14] a) K. A. Campbell, M. R. Lashley, J. K. Wyatt, M. H. Nantz, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5710–5719; b) J. Krzystek, J. Telser, *J. Magn. Reson.* **2003**, *162*, 454–465.
- [15] H. Miyasaka, R. Clerac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K.-i. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2861–2865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801–2805.
- [16] a) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 981–994; b) H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 670–676; c) N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2717–2722; d) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 255–263; e) M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, T. Woike, J. M. Clemente-Juan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 87–94; f) L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 325–334.
- [17] W. Shen, B. Li, J. Zou, Z. Xu, Y. Yu, S. Liu, *Transition Met. Chem.* **2002**, *27*, 372–376.
- [18] H. J. Choi, J. J. Sokol, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1606–1608.
- [19] T. Glaser, M. Heidemeier, R. Fröhlich, P. Hildebrandt, E. Bothe, E. Bill, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5467–5482.
- [20] Kristalldaten für  $1.4\text{ MeCN}\cdot\text{Et}_2\text{O}:\text{C}_{234}\text{H}_{288}\text{B}_3\text{CrMn}_6\text{N}_{24}\text{O}_{15}$ ,  $M_r = 4090.95\text{ g mol}^{-1}$ ,  $0.18 \times 0.05 \times 0.05\text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 18.5226(9)$ ,  $b = 35.976(2)$ ,  $c = 18.5435(9)\text{ Å}$ ,  $\beta = 107.875(5)^\circ$ ,  $V = 11760.3(10)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.155\text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 52.0^\circ$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073\text{ Å}$ ,  $\mu = 0.417\text{ mm}^{-1}$ , rotierende Anode 50 kV, 80 mA),  $T = 100(2)\text{ K}$ , 148117 gemessene Reflexe, 43433 unabhängige Reflexe,  $R1 = 0.0713$ ,  $wR2 = 0.1759$  (35492 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). Daten wurden auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer gesammelt. Bilder aufgenommen mit einer  $0.5^\circ$  schrittweisen Rotation in  $\phi$  (1278 Aufnahmen) und  $\omega$  (701 Aufnahmen), 30 s/Aufnahme mit einem Detektor-Kristall-Abstand von 60 mm. Intensitätsdaten wurden mit der Nonius-Collect-Software verarbeitet. Die Bruker-Nonius-ShelXTL-6.14-Software wurde für die flächenindizierte Absorptionskorrektur verwendet, mit min. und max. Transmissionsfaktoren von 0.918 und 0.980. Dieselbe Software wurde zur Lösung der Struktur mit direkten Methoden verwendet. Eine rekompilierte ShelXL97-Version wurde für die Voll-Matrix-Verfeinerung von 2568 Parametern und 9 Constraints gegen  $|F^2|$  verwendet. Der absolute Strukturfaktor verfeinerte zu 0.077(14). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden an berechnete Positionen gesetzt und als reitende Atome mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Positionen von zwei  $\text{Et}_2\text{O}$ - und zwei  $\text{MeOH}$ -Molekülen sind nicht voll besetzt. Die Summe der zugehörigen Besetzungsfaktoren wurde zu 1.0 verfeinert, wodurch Verteilungen von 0.685/0.315 bzw. 0.655/0.345 gefunden wurden. Gleiche thermische Auslenkungsparameter und festgesetzte Bindungslängen wurden mit den EADP- und SAME-Anweisungen von ShelXL97 verfeinert. Die max. und min. Restelektronendichten ergaben sich zu  $+1.16$  und  $-0.57\text{ e Å}^{-3}$ . CCDC 292667 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos
- beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [21] J.-J. Girerd, Y. Journaux in *Physical Methods in Bioinorganic Chemistry* (Hrsg.: L. Que, Jr.), University Science Books, Sausalito, CA, **2000**, S. 335.
- [22] a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6081–6088; b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 985–991.