

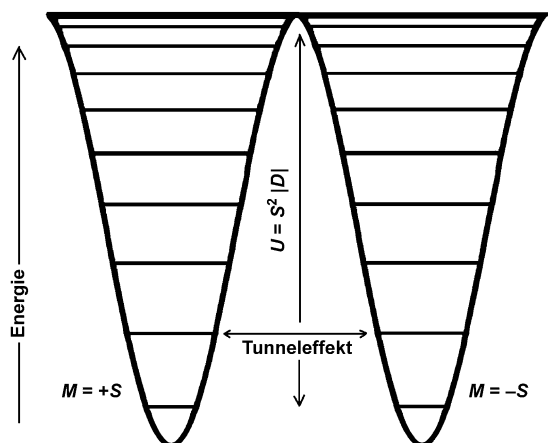
# Geometrievermittelte Anisotropieverstärkung: Zugang zu molekularen Magneten mit hoher Blocking-Temperatur\*\*

Mamon Dey und Nayanmoni Gogoi\*

Eisen · Magnetische Anisotropie · Molekulare Magnete · Quantentunneln der Magnetisierung

Eine entscheidende Kenngröße von molekularen Magneten (single-molecule magnets; SMMs) ist die Blocking-Temperatur ( $T_B$ ) der Magnetisierungsumkehr. Das Erhöhen der  $T_B$  stellt eine große Herausforderung dar, die für eine mögliche praktische Anwendung von SMMs bewältigt werden muss. Das Einfrieren der Magnetisierung entlang einer Vorzugsrichtung ist in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes und über 14 K bisher nicht gelungen.<sup>[1]</sup> Erhebliche Anstrengungen werden unternommen, um die Parameter zu erforschen, die die Energiebarriere der Magnetisierungsumkehr ( $U$ ) bestimmen. Die thermische Energiebarriere der Magnetisierungsumkehr zwischen den  $\pm M_S$ -Grundniveaus ist mit der axialen Nullfeldaufspaltung  $D$  und dem Grundzustandsspin  $S$  über den Ausdruck  $U = S^2 |D|$  (oder  $U = (S^2 - 1/4) |D|$  für nichtganzzahlige Spins) verknüpft (Abbildung 1).

Die quadratische Abhängigkeit von  $U$  vom Grundzustandsspin ( $S$ ) lässt zunächst annehmen, dass die Zunahme



**Abbildung 1.** Konventionelles Potentialenergiendiagramm, das die Aufspaltung von  $M_S$ -Niveaus unter uniaxialer Anisotropie zeigt.

[\*] M. Dey, Dr. N. Gogoi  
Department of Chemical Sciences, Tezpur University  
Napaam 784028, Sonitpur, Assam (Indien)  
E-Mail: ngogoi@tezu.ernet.in

[\*\*] M.D. dankt der Tezpur University für ein Forschungsstipendium.  
Wir danken Prof. Nashreen S. Islam für Hilfe mit dem Manuskript.

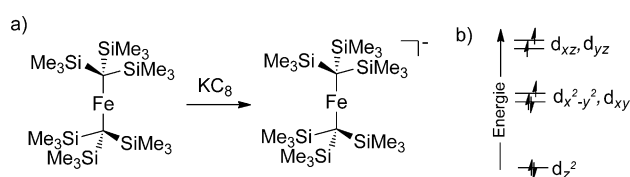
von  $S$  eine Erhöhung von  $U$  erlauben würde. Jedoch erwies sich dieser Ansatz als recht naiv, so zeigen z. B. mehrkernige Komplexe mit großem Grundzustandsspin keine gesteigerte  $T_B$ .<sup>[2]</sup> Daher wurden in jüngster Zeit Anstrengungen unternommen, die Erhöhung von  $U$  durch Verstärkung der uniaxialen Anisotropie zu erzielen. Tatsächlich wurde für mehrere Lanthanoid- und Actinoidspezies gefunden, dass eine große uniaxiale Anisotropie, die von einer starken Spin-Bahn-Kopplung der f-Elemente herrührt, eine langsame Magnetisierungsrelaxation begünstigt.<sup>[3]</sup>

In Übergangsmetallkomplexen bleiben die f-Orbitale im Wesentlichen entartet, was eine große Spin-Bahn-Kopplung solcher Komplexe mit f-Block-Ionen bedingt. Allerdings wird bei Übergangselementen aufgrund des Ligandenfeldeffektes eine deutliche Auslöschung des Bahndrehimpulses beobachtet. Deshalb gibt es nur einige wenige 3d-Ionen, wie z. B.  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{3+}$  (mit oktaedrischer  $O_h$ -Koordinationsgeometrie), die signifikante  $D$ -Werte aufweisen.<sup>[4]</sup> Um die Auslöschung des Bahndrehimpulses in Übergangsmetallkomplexen zu vermeiden, müssen die d-Orbitale nahezu entartet bleiben oder innerhalb eines schmalen Energiebereichs liegen. Dies kann erreicht werden, wenn die Ligandenfeldstärke gering ist. Dafür muss die Koordinationszahl klein gehalten werden, die Koordinationsumgebung sollte symmetrisch sein, und der Oxidationszustand des Metallions sollte niedrig sein.

Große interne Hyperfeinfelder, die in Tieftemperatur-Mößbauer-Spektren von streng linearen, homoleptischen, zweifach koordinierten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen beobachtet wurden, belegten, dass der Bahndrehimpuls in solchen Spezies nicht ausgelöscht ist.<sup>[5]</sup> Tatsächlich bewiesen dynamische Suszeptibilitätsstudien dieser zweifach koordinierten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe, dass die große uniaxiale Anisotropie, die auf einen nicht ausgelöschten Bahndrehimpuls zurückgeführt werden kann, die Energiebarriere für die Magnetisierungsumkehr erhöht.<sup>[6]</sup> Für den Komplex  $[\text{Fe}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Ar})\}_2]$  (Ar: Diisopropylphenyl) ist der gemessene Wert  $U_{\text{eff}}$  ( $181 \text{ cm}^{-1}$ ) um ein Vielfaches höher als für den prototypischen SMM  $\{\text{Mn}_{12}\}$  ( $U_{\text{eff}} = 46 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[7]</sup> Man würde deshalb eine langsame Magnetisierungsrelaxation bei erhöhten Temperaturen erwarten. Überraschenderweise jedoch zeigte ohne externe Feldvorspannung keiner der beschriebenen zweifach koordinierten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe eine langsame Magnetisierungsrelaxation. Der hauptsächliche Grund ist das Quantentunneln der Magneti-

sierung (QTM), das eine schnelle Spinrelaxation bewirkt, ohne dass die thermische Aktivierungsbarriere zur Spinnkehr überschritten werden müsste. Das Tunneffekt resultiert aus der effizienten Mischung der  $\pm M_s$ -Grundniveaus infolge der transversalen Nullfeldaufspaltung ( $E$ ). Eine angelegte Feldvorspannung hebt die Entartung der  $\pm M_s$ -Niveaus auf, und QTM wird unterdrückt. Unterdessen ist gemäß der Kramer-Regel das Mischen von  $\pm M_s$ -Zuständen durch  $E$  in halbzahligen Spinsystemen verboten, und QTM kann somit unterdrückt werden.<sup>[8]</sup> Tatsächlich zeigen die Komplexe  $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Co}(\text{SPh})_4]$  und  $[\text{Fe}(\text{PNP})\text{Cl}_2]$  ( $\text{PNP}^- = \text{N}[2\text{-P}(\text{CHMe}_2)_2\text{-4-Methylphenyl}]_2\text{-Anion}$ ) mit nichtganzzahligem Grundzustandsspin auch ohne externes Feld eine langsame Magnetisierungsrelaxation infolge der effizienten Unterdrückung von QTM.<sup>[9,10]</sup> Daher wurden Versuche unternommen, durch Einelektronenreduktion von  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$  lineare, zweifach koordinierte  $3d^7$ -Komplexe herzustellen.

Ein reversibler  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{I}}$ -Reduktionspeak im Zyklovoltammogramm des zweifach koordinierten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$  deutete zunächst darauf hin, dass eine Reduktion zur  $\text{Fe}^{\text{I}}$ -Spezies möglich ist. Tatsächlich führt die Reduktion von  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$  durch  $\text{KC}_8$  in Gegenwart eines Kronenethers, crypt-222, zur erwarteten zweifach koordinierten  $\text{Fe}^{\text{I}}$ -Spezies  $[\text{K}(\text{crypt-222})][\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^-$  mit nichtganzzahligem Grundzustandsspin ( $S = 3/2$ ; Abbildung 2).<sup>[11]</sup> Aufgrund der Geometrie der Zweifachkoordinat



**Abbildung 2.** a) Reduktion von  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]$  mit  $\text{KC}_8$ ; b) Aufspaltungsmuster des d-Orbitals für das  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^-$ -Ion.

tion und des niedrigen Oxidationszustands des Metallions bleibt der Bahndrehimpuls nahezu unausgelöscht. Diese Situation führt zu einer großen Spin-Bahn-Kopplung, und eine erhöhte Energiebarriere der Magnetisierungsumkehr wird beobachtet. Der gemessene Wert  $U_{\text{eff}} = 226 \text{ cm}^{-1}$  ist für Übergangsmetallspezies ungewöhnlich groß. Wie für halbzahlige Spinsysteme erwartet, war in dieser  $\text{Fe}^{\text{I}}$ -Spezies QTM effizient unterdrückt. Das  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^-$ -Ion zeigte somit eine langsame Magnetisierungsrelaxation bis 29 K ohne externe Feldvorspannung. Es sollte angemerkt werden, dass Klatyk et al. vor mehr als zehn Jahren die Existenz eines unausgelöschten Bahndrehimpulses für ein  $\text{Fe}^{\text{I}}$ -Ion in einer schwachen axialen Koordinationsumgebung erkannt haben. Diese Untersuchung wurde mit dem Eisennitridometallat  $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$  durchgeführt, worin  $\text{Fe}^{\text{I}}$  in eine Alkalimetallnitrid-Matrix dotiert ist.<sup>[12]</sup> Interessanterweise bewiesen rechnerische Studien für  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^-$  und  $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ , dass das  $3d_{z^2}$ -Orbital durch effiziente Einmischung von  $3d_{z^2}$ - und  $4s$ -Orbitalen stabilisiert wird. Somit entspricht die Energieabfolge der d-Orbitale in  $[\text{Fe}(\text{C}(\text{SiMe}_3)_3)_2]^-$  (oder  $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{N}]$ ) nicht dem normalen, für einen linearen zweifach koordinierten Komplex erwarteten

Trend, und dies erklärt das Auftreten eines unausgelöschten Bahndrehimpulses (Abbildung 2b).

Mehrere andere Berichte über niedrigkoordinierte Übergangsmetallkomplexe mit unausgelöschtem Bahndrehimpuls sind kürzlich erschienen. In diesen Spezies wurden deutlich erhöhte Energiebarrieren für die Magnetisierungsumkehr beobachtet (Tabelle 1).<sup>[6,9-11,13-18]</sup> Viele der Komplexe

**Tabelle 1:** Einzelionenübergangsmetallspezies mit hohen  $U_{\text{eff}}$ -Werten.

Verbindung <sup>[a]</sup>	Spin	Geometrie <sup>[b]</sup>	$U_{\text{eff}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Lit.
$[\text{Fe}^{\text{I}}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^-$	3/2	linear	226	[11]
$[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{Ar})\}_2]$	2	linear	181	[6]
$[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$	2	linear	146	[6]
$[(\text{tpa}^{\text{Bu}})\text{Fe}^{\text{II}}]^-$	2	tpy	65	[13]
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{PNP})\text{Cl}_2]$	3/2	tbp	32	[10]
$[\text{Fe}^{\text{II}}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{PCy}_3)]$	2	tpl	29	[14]
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{iPr}_5\text{Cp})\text{Ar}]$	2	ungewöhnlich	28/99	[15]
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	3/2	tetraedrisch	25	[16]
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^1\text{Cl}]$	3/2	tetraedrisch	24	[17]
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SPh})_4]^{2-}$	3/2	tetraedrisch	21	[9]
$[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^2(\text{NCS})_2]$	3/2	qp	11	[18]

[a] tpa = Tris(pyrrolylmethyl)amin. [b] tpy = trigonal-pyramidal, tpl = trigonal-planar, tbp = trigonal-bipyramidal, qp = quadratisch-pyramidal,  $\text{L}^1 = 1,1,1$ -Tris-[2N-(1,1,3,3-tetramethylguanidino)methyl]ethan,  $\text{L}^2 = [\{\text{ArN}=\text{CMe}\}_2(\text{NPh})]$ .

zeigen trotz hoher Werte von  $U$  keine langsame Magnetisierungsrelaxation ohne externes Feld. Bei Spezies mit halbzahligen Spin –  $[\text{Fe}^{\text{I}}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{PNP})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SPh})_4]^{2-}$ , bei denen QTM unterdrückt ist, wird eine langsame Magnetisierungsrelaxation auch ohne Feldvorspannung beobachtet. Für mehrere  $\text{Co}^{2+}$ -Spezies mit halbzahligen Spin und großem axialem Nullfeldaufspaltungsparameter wird keine langsame Magnetisierungsrelaxation ohne externes Feld beobachtet. Letzteres weist darauf hin, dass QTM in solchen Spezies entweder durch Hyperfeinkopplung oder dipolare Kopplung erfolgt.

Die Möglichkeit des Einfrierens der magnetischen Relaxation in Einzelionenübergangsmetallspezies ist ein wesentlicher Schritt hin zur Realisierung von SMM-Verhalten oberhalb kryogener Temperaturen. Die Manipulation der magnetischen Anisotropie mittels ungewöhnlicher Koordinationsgeometrien und die komplexe Kontrolle des QTM-Effekts erweisen sich als effiziente Strategien zur Erzeugung einer langsamen magnetischen Relaxation. Die in diesem Highlight beschriebenen neueren Literaturbeispiele eröffnen neue Perspektiven und werden vermutlich eine große Forschungsaktivität auf diesem Gebiet nach sich ziehen.

Eingegangen am 10. Juni 2013

Online veröffentlicht am 15. Oktober 2013

- [1] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14236.
- [2] F. Neese, D. A. Pantazis, *Faraday Discuss.* **2011**, 148, 229.
- [3] R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2328, zit. Lit.
- [4] R. Boca, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 757.

- [5] a) W. M. Reiff, A. M. LaPointe, E. H. Witten, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10206; b) E. Kuzmann, R. Szalay, A. Vértes, Z. Homonnay, I. Pápai, P. de Châtel, Z. Klencsár, L. Szepes, *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 453.
- [6] J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C. Y. Lin, B. D. Rekker, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 125.
- [7] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [8] H. A. Kramers, *Proc. R. Acad. Sci. Amsterdam* **1930**, *33*, 959.
- [9] J. M. Zadrozny, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20732.
- [10] S. Mossin, B. L. Tran, D. Adhikari, M. Pink, F. W. Heinemann, J. Sutter, R. K. Szilagyi, K. Meyer, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13651.
- [11] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577.
- [12] J. Klatyk, W. Schnelle, F. R. Wagner, R. Niewa, P. Novák, R. Knip, M. Waldeck, V. Ksenofontov, P. Gülich, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 207202.
- [13] W. H. Harman, T. D. Harris, D. E. Freedman, H. Fong, A. Chang, J. D. Rinehart, A. Ozarowski, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, J. R. Long, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18115.
- [14] P. H. Lin, N. C. Smythe, S. I. Gorelsky, S. Maguire, N. J. Henson, I. Korobkov, B. L. Scott, J. C. Gordon, R. T. Baker, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15806.
- [15] D. Weismann, Y. Sun, Y. Lan, G. Wolmershäuser, A. K. Powell, H. Sitzmann, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4700.
- [16] F. Yang, Q. Zhou, Y. Zhang, G. Zeng, G. Li, Z. Shi, B. Wang, S. Feng, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5289.
- [17] J. M. Zadrozny, J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill, J. R. Long, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3927.
- [18] T. Jurca, A. Farghal, P. H. Lin, I. Korobkov, M. Murugesu, D. S. Richeson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15814.