

Zweikernkomplexe mit vorhersagbaren magnetischen Eigenschaften

Von Olivier Kahn*

Ein Komplex, der zwei oder mehr paramagnetische Übergangsmetall-Ionen enthält, kann völlig andere magnetische Eigenschaften haben als Einkernkomplexe dieser Ionen. Die Eigenschaften von Zweikernkomplexen hängen von Art und Stärke der Metall-Metall-Wechselwirkungen über die verbrückenden Liganden ab. Weisen beide Ionen je ein ungepaartes Elektron auf (z. B. Cu^{2+} -Ionen), dann ist der energetische Grundzustand des Moleküls entweder ein Spin-Singulett oder ein Spin-Triplett. Im ersten Fall spricht man von antiferromagnetischer, im zweiten von ferromagnetischer Wechselwirkung. Art und Stärke der Wechselwirkung können durch die Wahl der Metall-Ionen sowie der verbrückenden und der terminalen Liganden und damit durch die Symmetrie und die Delokalisierung der metallzentrierten Orbitale, die von den ungepaarten Elektronen besetzt sind (magnetische Orbitale), gesteuert werden. Dies gelang zuerst bei einem rein ferromagnetischen $\text{Cu}^{2+}\text{VO}^{2+}$ -Komplex. Die gleiche Strategie konnte zur Herstellung molekularer Ferromagnete genutzt werden, die eine der größten Herausforderungen auf dem Feld molekularer Werkstoffe ist. Man kann das Ausmaß der Wechselwirkung in einer vorgegebenen verbrückten Struktureinheit durch Variation der terminalen Liganden, die die Rolle von „Justierschrauben“ übernehmen, genau abstimmen. Durch die sorgfältige Wahl sowohl der verbrückenden als auch der terminalen Liganden kann eine sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkung erreicht werden, sogar im Falle weit voneinander entfernter Metall-Ionen. Einige schwefelhaltige Brücken sind dafür besonders geeignet.

1. Einleitung

Seit Beginn dieses Jahrhunderts und der Pionierarbeit von *Werner* wurde eine enorme Fülle von Ergebnissen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen erhalten. Insbesondere die magnetischen Eigenschaften dieser Systeme sind heute relativ gut verstanden^[1-7]. In diesem Zusammenhang soll an folgende wichtige Punkte erinnert werden:

1) Wenn alle thermisch besetzten Zustände Spin- und Bahn-Singulett sind, so ist der Komplex diamagnetisch mit temperaturunabhängiger, schwach negativer magnetischer Suszeptibilität. Weist einer dieser Zustände einen Drehimpuls auf, so ist der Komplex paramagnetisch. Seine magnetische Suszeptibilität ist positiv und steigt im allgemeinen beim Abkühlen an.

2) Hat der Grundzustand ein Spinmoment S ohne Bahnmoment erster Ordnung und ist er energetisch deutlich von den ersten Anregungszuständen getrennt, so folgt die molare magnetische Suszeptibilität χ_M – außer bei sehr niedrigen Temperaturen – dem Curie-Gesetz.

$$\chi_M = (N\beta^2 g^2 / 3kT) S(S+1) \quad (1)$$

N : Avogadro-Zahl, β : Bohrsches Magneton, k : Boltzmann-Konstante, g : Zeeman-Faktor. χ_M ist fast immer schwach anisotrop. Beispielsweise alle monomeren Kupfer(II)-Komplexe folgen Gleichung (1) mit $S = 1/2$; Cu^{2+} hat mit der Konfiguration d^9 ein ungepaartes Elektron. Ist S grö-

ßer als $1/2$, kann χ_M bei sehr tiefen Temperaturen merklich von den durch Gleichung (1) vorgegebenen Werten abweichen und infolge der Nullfeldaufspaltung des magnetischen Grundzustandes anisotrop werden. Dieses Verhalten tritt z. B. bei oktaedrischen Nickel(II)-Komplexen auf^[8].

3) Wenn der Grundzustand ein Bahnmoment aufweist oder energetisch einem Zustand mit Bahnmoment nahe ist, so folgt die magnetische Suszeptibilität nicht länger dem Curie-Gesetz (1) und kann stark anisotrop werden. Dies tritt beispielsweise in oktaedrischen Cobalt(II)-Komplexen mit $^4T_{1g}$ -Grundzustand auf.

4) Schließlich können im Falle einiger Komplexe mit Ionen wie Fe^{2+} , Fe^{3+} oder Co^{2+} sowohl high spin- als auch low spin-Grundzustände oder sogar Übergänge zwischen beiden auftreten^[9]. Dies ist der einzige Fall, in dem das magnetische Verhalten eines monomeren Komplexes bekannter Struktur nicht von vorneherein abgeschätzt werden kann. Bereits eine geringfügige Modifizierung der Umgebung eines Ions kann drastische Änderungen der magnetischen Eigenschaften bewirken^[10].

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß auf dem Gebiet magnetischer Eigenschaften isolierter einkerniger Komplexe nur noch der Dualismus high spin/low spin genauerer Untersuchungen bedarf.

In den letzten zehn bis zwanzig Jahren interessierten sich die Anorganiker zunehmend für polynucleare Verbindungen. Sind die Metall-Ionen nicht voneinander isoliert, können diese Systeme neue physikalische Eigenschaften oder Reaktivitäten aufweisen. So sind im allgemeinen die magnetischen Eigenschaften eines polynuclearen Komplexes vollständig verschieden von denen der beteiligten Metallzentren, die von ihren jeweiligen nächsten Nachbarn umgeben sind^[11, 12].

[*] Prof. Dr. O. Kahn
Laboratoire de Spectrochimie des Éléments de Transition
Unité Associée au CNRS n 420, Université de Paris Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)

Die Vorhersage der magnetischen Eigenschaften eines polynuclearen Komplexes galt lange Zeit als unmöglich, da sie äußerst empfindlich gegenüber kleinsten Strukturvariationen sind. Das Ziel dieses Fortschrittsberichts ist, begreiflich zu machen, daß die Situation heute anders ist. Es ist möglich – ausgehend von einer kleinen Anzahl an Basiskonzepten – vorherzusagen, welche Übergangsmetall-Ionen, terminale und verbrückende Liganden und Geometrie man benötigt, um Verbindungen mit bestimmten magnetischen Eigenschaften zu erhalten. Mit anderen Worten: Es wird versucht, den Grundstein für ein „molecular engineering“ magnetischer polynuclearer Systeme zu legen^[12, 13].

Die Untersuchungen polynuclearer Komplexe mit magnetischer Wechselwirkung begannen 1952, als *Bleaney* und *Bowers* klärten, daß die magnetischen und ESR-spektroskopischen Eigenschaften von Kupfer(II)-acetat durch die dimere Natur des Moleküls verursacht werden^[14]. Die Autoren stellten die Formel der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Energieparameter J auf, der die Wechselwirkung zwischen den Cu^{2+} -Ionen innerhalb des Moleküls charakterisiert (vgl. auch Abschnitt 2). Bis zum Ende der sechziger Jahre wurden zahlreiche polynuclearare Verbindungen synthetisiert, deren Parameter J durch Vergleich der magnetischen Daten mit den theoretischen Gesetzen ermittelt wurden^[15–17]. Dann versuchten immer mehr Wissenschaftler, das Vorzeichen und den Wert von J im Lichte der Strukturdaten zu verstehen. Dies ermöglichte Vorschläge für Korrelationen zwischen strukturellen und magnetischen Eigenschaften, ein wichtiger Schritt zum Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Metallzentren^[12]. Die eleganteste dieser Korrelationen stammt von *Hatfield* und *Hodgson*, die für planare dihydroxoverbrückte Kupfer(II)-Dimerkomplexe fanden, daß die Stärke der Wechselwirkung stetig vom Brückenwinkel CuOCu abhängt^[18, 19]. Andere Korrelationen für Di- μ -chlorokupfer(II)-^[20–22] und Di- μ -hydroxochrom(III)-Dimere^[23–25] wurden ebenfalls aufgestellt. Obwohl sie großes Interesse beanspruchen, können diese Korrelationen nicht als aktuelle Beiträge zum oben beschriebenen molecular engineering gelten. Von sehr wenigen Fällen abgesehen erscheint es äußerst schwierig, die strukturellen Parameter während der Synthese zu steuern. So hängt im Falle der Di- μ -hydroxokupfer(II)-Dimere^[18] der CuOCu -Brückenwinkel, der für das Vorzeichen und den Wert von J eine Schlüsselrolle spielt, in fast unvorhersehbarer Weise von den terminalen Liganden und vom Gegenion ab. Unser erster Versuch, einen neuen Komplex mit bestimmten magnetischen Eigenschaften zu synthetisieren, war Ende der siebziger Jahre die Herstellung eines $\text{Cu}^{2+}\text{VO}^{2+}$ -Bimetall-Komplexes mit rein ferromagnetischer Wechselwirkung (vgl. Abschnitt 4)^[26, 27].

Diese Übersicht ist folgendermaßen gegliedert: Im nächsten Abschnitt werden kurz die Grundbegriffe der elektronischen Struktur und der magnetischen Eigenschaften polynuclearer Komplexe rekapituliert, dann werden einige Basiskonzepte für die Mechanismen der Wechselwirkungen vorgestellt. In gewisser Weise bilden diese Konzepte das Rüstzeug für den Entwurf neuer Verbindungen mit vorhersagbaren magnetischen Eigenschaften. In den darauf folgenden Abschnitten werden einige ausgewählte Beispiele aus Arbeiten meiner Gruppe präsentiert,

namentlich die Strategie, die zu ferromagnetischer Wechselwirkung führt. Das soll in recht kurzer Form geschehen, da über diesen Aspekt unserer Arbeit schon an anderer Stelle berichtet worden ist^[28]. Danach wird die Aufmerksamkeit auf Zweikern-Komplexe mit ausgedehnten bi-zweizähligen Liganden konzentriert. Weiterhin werden die ersten ab-initio-Berechnungen für diese Art von Komplexen vorgestellt. Schließlich werden einige Einblicke in die ESR-spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse gegeben, bevor die Perspektiven dieses Gebietes gekoppelter Systeme behandelt werden.

Diese Übersicht wurde in der Hoffnung verfaßt, daß sie von einem großen Kreis von Chemikern gelesen wird, und nicht nur von den in diesem Arbeitsgebiet tätigen Kollegen. Daher sind zum Verständnis keine speziellen Vorkenntnisse erforderlich. Die Bedeutung aller Konzepte und Formeln wird ausgeführt.

Die elektronische Struktur gekoppelter polynuclearer Systeme hat die Aufmerksamkeit einer sehr großen Zahl von Wissenschaftlern auf sich gezogen^[12]. Der Hauptgrund für dieses Interesse ist wahrscheinlich, daß das Phänomen der Wechselwirkung von Metallzentren an der Schnittstelle zweier weit auseinanderliegender Arbeitsrichtungen liegt: der Physik magnetischer Stoffe und der Rolle polynuclearer Reaktionsstellen in biologischen Prozessen^[29]. Die Übersicht soll dokumentieren, daß auf diesem Arbeitsgebiet rege Aktivität herrscht und bedeutende Entwicklungen zu erwarten sind.

2. Elektronische Struktur und magnetische Eigenschaften von Zweikernkomplexen

Zunächst soll der einfachste Fall eines mit A–B bezeichneten zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes mit den Spins $S_A = S_B = 1/2$ betrachtet werden. Die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren führt zu einem Molekül-Spin-Singulett ($S=0$) und einem Molekül-Spin-Triplett ($S=1$) mit einem Singulett-Triplett(S-T)-Energieabstand, der mit J bezeichnet wird. Im Fall eines Singulettgrundzustandes ($J < 0$) wird die Wechselwirkung als antiferromagnetisch bezeichnet, im Fall eines Triplettgrundzustandes ($J > 0$) als ferromagnetisch. Die Situation ist für den Fall eines Triplettzustandes infolge der Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung komplizierter. Die drei Komponenten des Niveaus mit $S=1$ können im Nullfeld aufspalten, wobei das Spektrum der energetisch tiefliegenden Zustände in A–B der Darstellung in Abbildung 1 entspricht; die Effekte sind nach sinkender Größe angeordnet.

Im allgemeinen ist der Absolutwert von J weit größer als D und E , und das Spektrum in Abbildung 1 kann in einfacher Form durch den Hamilton-Operator (2) dargestellt werden, in dem die lokalen Spinoperatoren \hat{S}_A und \hat{S}_B auftreten^[30, 31].

$$\mathcal{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B + \hat{S}_A \cdot D \cdot \hat{S}_B + \vec{d} \cdot \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (2)$$

J ist ein Skalar, D ein Tensor und \vec{d} ein Vektor. Der erste Term in Gleichung (2) bewirkt die S-T-Aufspaltung, der zweite spaltet den Triplettzustand auf und der dritte, der im Falle symmetrischer Komplexe verschwindet, koppelt

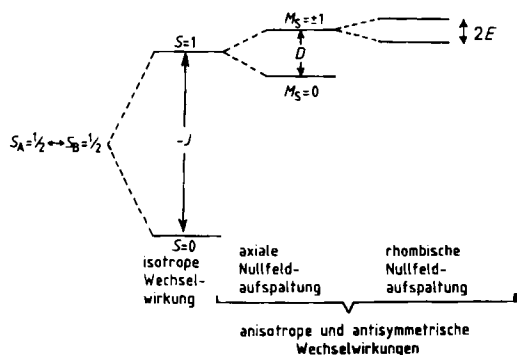


Abb. 1. Spektrum der tiefliegenden Energiezustände in einem zweikernigen Kupfer(II)-Komplex A-B.

die Singulett- und Triplettzustände. Dieser Hamilton-Operator ist einfach zu handhaben, jedoch liefert er keinerlei Aussagen über den Mechanismus. Der erste Term hängt von den elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen des Systems ab. Somit führt der einzige Weg zu Aussagen über den Wechselwirkungsmechanismus über den ursprünglichen elektrostatischen Hamilton-Operator (vgl. nächsten Abschnitt).

Nun zum theoretischen Ausdruck für die molare magnetische Suszeptibilität von A-B: In einem Magnetfeld H hat ein Mol einer Verbindung ein molares magnetisches Moment M_M , das durch

$$M_M = \chi_M \cdot H \quad (3)$$

gegeben ist, wobei χ_M die molare magnetische Suszeptibilität bezeichnet. Nach der klassischen Mechanik hängt das magnetische Moment von der freien Energie E des Systems ab.

$$M = -\partial E / \partial H \quad (4)$$

Der Ausdruck für ein Mol eines gequantelten Systems mit diskreten Energieniveaus ändert sich nach

$$M = \frac{N \sum_n (-\partial E_n / \partial H) \exp(-E_n/kT)}{\sum_n \exp(-E_n/kT)} \quad (5)$$

mit der Summation über alle thermisch besetzten Zustände. In A-B ist $n=4$, und die Einzelenergien E_n sind

$$E_1 = -g\beta H; E_2 = 0; E_3 = g\beta H; E_4 = J \quad (6)$$

wobei E_1-E_3 für den als Ursprung genommenen Triplettzustand gelten und E_4 für den Singulettzustand. D und E wurden gegenüber J vernachlässigt. Einsetzen der Gleichungen (6) in Gleichung (5) liefert^[14]

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} [3 + \exp(-J/kT)]^{-1} \quad (7)$$

unter der Annahme, daß H/kT klein ist. Wenn der Komplex A-B dissymmetrisch ist, erscheint infolge der Kopplung der Komponenten $M_S=0$ des Singuletts und des Triplets im Ausdruck für χ_M ein betragsmäßig sehr kleiner

Zusatzterm^[28,32]. Dieser Term ist zu vernachlässigen, wenn $|J|$ größer als einige Wellenzahlen ist. Im Falle antiferromagnetischer Wechselwirkung tritt bei stetiger Temperaturänderung ein Maximum von χ_M auf. Je geringer die maximale Suszeptibilität ist und je weiter das Maximum zu hohen Temperaturen verschoben ist, umso höher ist die Stabilisierung des Singulettzustandes. Im Falle ferromagnetischer Wechselwirkung steigt χ_M überproportional zu $1/T$ an.

Die beste Art, eine ferromagnetische Wechselwirkung zu verdeutlichen, ist das Auftragen von $\chi_M T$ gegen T ^[33,34]. Für $J=0$ ist $\chi_M T$ konstant und gleich $N\beta^2 g^2/2k$. Für $J<0$ wächst $\chi_M T$ bei Abkühlung und geht gegen Null (oder genauer einen Wert nahe Null infolge monomerer Verunreinigungen). Für $J>0$ steigt $\chi_M T$ mit sinkender Temperatur und erreicht ein Plateau mit $\chi_M T = 2N\beta^2 g^2/3k$, entsprechend dem Temperaturbereich, in dem nur der Triplettzustand thermisch besetzt ist. Bei sehr niedriger Temperatur (beispielsweise unter 10 K) kann der $\chi_M T$ -Wert von $2N\beta^2 g^2/3k$ abweichen. Der Grund sind kleine Effekte wie die Nullfeldaufspaltung des Grundzustandes oder die intermolekulare Wechselwirkung, die in den meisten Fällen die molekularen Triplettzustände antiferromagnetisch koppelt^[35]. Weiterhin enthält ein gekoppelter Zweikernkomplex – wie hoch auch immer der Reinigungsaufwand sein mag – einen kleinen Anteil ρ an nicht gekoppelter Spezies, deren magnetische Suszeptibilität dem Curie-Gesetz folgt. Bei dieser ungekoppelten Spezies kann es sich um eine monomere Verunreinigung handeln oder um Oberflächen-defekte der Mikrokristallite. Unter Berücksichtigung dieses Effektes ergibt sich die experimentelle Suszeptibilität χ_M^{exp} als

$$\chi_M^{\text{exp}} = \chi_M(1-\rho) + \rho \cdot C/T \quad (8)$$

C: Curie-Konstante der ungekoppelten Spezies.

J wird dann aus der linearen Regression der experimentellen Daten erhalten. Beispiele ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Verhaltens werden in Abschnitt 4–8 gegeben.

3. Basiskonzepte

Betrachten wir nun wieder den zweikernigen Kupfer(II)-Komplex A-B, wobei A (oder B) nun eines der von ihren Liganden umgebenen Metall-Ionen symbolisiert. Somit sind A und B monomere Fragmente. Einige Liganden sind A und B gemeinsam und bilden die Brücke. Im Fragment A (oder B) gibt es ein ungepaartes Elektron, welches das höchste Molekülorbital Φ_A (oder Φ_B) besetzt. Diese teilweise lokalisierten Orbitale Φ_A und Φ_B werden als die magnetischen Orbitale definiert. Aus der Grundzustandskonfiguration $\Phi_A \Phi_B$ mit je einem ungepaarten Elektron in A und B entstehen zwei niedrig liegende Niveaus: ein Spin-Singulett- und ein Spin-Triplettzustand, durch J getrennt. In erster Näherung sind die Orbitalanteile der Wellenfunktionen, die zur Beschreibung dieser niedrigen Energiezustände geeignet sind, durch

$$\Psi_S = [2(1 \pm S^2)]^{-1/2} \{ \Phi_A(1) \Phi_B(2) \pm \Phi_A(2) \Phi_B(1) \} \quad (9)$$

gegeben^[36], wobei die Vorzeichen + und – für das Singulett bzw. Triplett gelten. S ist das Überlappungsintegral zwischen den magnetischen Orbitalen.

$$S = \langle \Phi_A(1) | \Phi_B(1) \rangle \quad (10)$$

Oberhalb der Grundzustandskonfiguration $\Phi_A \Phi_B$ gibt es Metall-Metall-charge-transfer-Konfigurationen $\Phi_A \Phi_A$ und $\Phi_B \Phi_B$ mit beiden Elektronen in demselben Fragment. Diese angeregten Konfigurationen bilden zwei angeregte Spin-Singulettzustände, die prinzipiell mit dem Singulettgrundzustand koppeln und diesen stabilisieren können. Tatsächlich liegen diese angeregten Konfigurationen des Typs $\text{Cu}^+ \text{Cu}^{3+}$ energetisch sehr hoch und sind bis heute nicht zweifelsfrei nachgewiesen, so daß es vernünftig ist anzunehmen, daß eine derartige Stabilisierung zweiter Ordnung des tiefliegenden Singulettzustandes ein sehr geringfügiger Effekt ist, der in einer qualitativen Näherung vernachlässigt werden kann.

Der elektrostatische (nicht phänomenologische) Hamilton-Operator für dieses Problem lautet

$$\mathcal{H} = h(1) + h(2) + r_{12}^{-1} \quad (11)$$

wobei nur die zwei Elektronen in Φ_A und Φ_B berücksichtigt werden. $h(i)$ ist der Eielektronenoperator mit der kinetischen Energie des Elektrons i und der potentiellen Energie, ausgeübt von den Kernen sowie den übrigen Elektronen in A–B, die als in Ruhe betrachtet werden. r_{12} ist der Abstand der magnetischen Elektronen. Die Energien der tiefliegenden Zustände betragen^[37]

$$E_S = (\alpha_A + \alpha_B \pm 2\beta S + 2k \pm 2j) / (1 \pm S^2) \quad (12)$$

wobei wiederum das positive Vorzeichen für das Singulett und das negative Vorzeichen für das Triplett stehen. Die Integrale von Gleichung (12) sind definiert als

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \langle \Phi_A(1) | h(1) | \Phi_A(1) \rangle \\ \beta &= \langle \Phi_A(1) | h(1) | \Phi_B(1) \rangle \\ k &= \langle \Phi_A(1) \Phi_B(2) | r_{12}^{-1} | \Phi_A(1) \Phi_B(2) \rangle \\ j &= \langle \Phi_A(1) \Phi_B(2) | r_{12}^{-1} | \Phi_A(2) \Phi_B(1) \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

J kann zu höheren Potenzen von S entwickelt werden.

$$J = 2j + 4/S + \text{Terme mit } S^2 \dots \quad (14)$$

mit

$$t = \beta - [(\alpha_A + \alpha_B)/2] \cdot S \quad (15)$$

Ist J genügend klein, so daß beide niederen Energiezustände thermisch besetzt werden, dann ist die obere Grenze für J ungefähr 0.1 eV (ca. 800 cm^{-1}). Die Wechselwirkung in A–B ist schwach verglichen z. B. mit einer Metall-Metall-Bindung in metallorganischen Komplexen. Daraus folgt, daß das Überlappungsintegral S ebenfalls klein bleibt, so daß wir die Entwicklung von J in Gleichung (14) mit dem linearen Term abbrechen können^[38, 39]. J kann somit durch

$$J = 2j - 2S(\Delta^2 - \delta^2)^{1/2} \quad (16)$$

ausgedrückt werden^[39, 40]. Δ ist die Energiedifferenz zwischen den beiden einfach besetzten Molekülorbitalen γ_1 und γ_2 für den Triplettzustand von A–B, der von den magnetischen Orbitalen Φ_A und Φ_B gebildet wird. δ ist der in Abbildung 2 dargestellte energetische Abstand dieser magnetischen Orbitale. Wenn innerhalb A–B die Fragmente A und B durch eine Symmetrioperation ineinander überführbar sind, haben Φ_A und Φ_B gleiche Energien und δ wird Null.

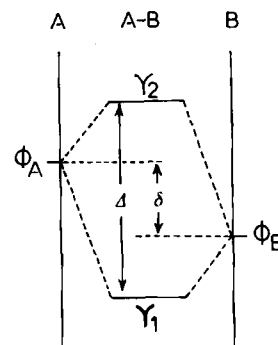


Abb. 2. Relative Energien der magnetischen Orbitale Φ in einem dissymmetrischen zweikernigen Kupfer(II)-Komplex und der aus diesen Orbitalen gebildeten Molekülorbitale γ .

In Gleichung (14) und (16) ist der erste Term $2j$ immer positiv. Dieser Term stabilisiert den Triplettzustand und repräsentiert den ferromagnetischen Beitrag mit J_F . Die jeweils zweiten Terme sind negativ oder Null, stabilisieren den Singulettzustand und stehen für die antiferromagnetische Wechselwirkung mit J_{AF} . In der Wolfsberg-Helmholtz-Näherung^[41] wird angenommen, daß das Eielektronenübergangsintegral t proportional zu S ist; daraus resultiert eine Proportionalität von J_{AF} zu S^2 . Genauer kann man sagen, daß die S-T-Aufspaltung durch die Konkurrenz zweier entgegengesetzter Terme bestimmt wird: auf der einen Seite der zum Zweielektronen-Austauschintegral zwischen den magnetischen Orbitalen proportionale ferromagnetische Beitrag, auf der anderen Seite der antiferromagnetische Beitrag, der zum Quadrat des Überlappungsintegrals der magnetischen Orbitale proportional ist. Beide Terme hängen wiederum von der Überlappungsdichte $\rho(i)$ des verbrückenden Netzwerkes ab^[42].

$$\rho(i) = \Phi_A(i) \Phi_B(i) \quad (17)$$

j ist die Selbstabstoßung der Überlappungsdichte. Die Gebiete hoher Überlappungsdichte erbringen – unabhängig vom Vorzeichen – die Hauptbeiträge zu j . Wie im Falle von S ist es das Integral der Überlappungsdichte, somit hängt J_{AF} von der Bilanz der positiven und negativen Zonen des Überlappungsterms ab. Im Falle vollständiger Kompensation der positiven und negativen Beiträge wird S gleich Null. Die magnetischen Orbitale werden dann als orthogonal bezeichnet, und die Wechselwirkung ist ferromagnetisch. In diesem Falle ist die Stabilisierung des Triplettzustandes umso größer, je stärker ausgeprägt die Extrema von $\rho(i)$ sind (vgl. Abschnitt 4).

Zuletzt sollen die Werte von j und S diskutiert werden, wenn die beiden Metallzentren durch ausgedehnte Liganden verbrückt werden. In einem derartigen Fall ist jedes magnetische Orbital über eine große Anzahl von Brückenatomen delokalisiert. Somit erstreckt sich die Überlappungsdichte ohne ausgeprägtes Maximum über die gesamte Brücke (Abb. 3 rechts). Im Gegensatz dazu ist das Maximum der Überlappungsdichte bei einer monoatomaren Brücke scharf (Abb. 3 links). Daraus folgt für den Fall ausgedehnter Brücken, daß das Überlappingsintegral $S = \int_{\text{Raum}} \rho(i) \rho(j) d\tau_i d\tau_j$ groß werden kann, wenn günstig orientierte magnetische Orbitale eine Überlappungsdichte gleichen Vorzeichens für die gesamte Brücke ergeben, jedoch die Selbstabstoßung der Überlappungsdichte

$$j = \int_{\text{Raum}} \frac{\rho(i) \rho(j)}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j$$

klein bleibt. Anders gesagt: Es ist zu erwarten, daß die Überlappung der magnetischen Orbitale für die Größe der Wechselwirkung in zweikernigen Komplexen mit ausgedehnten Liganden bestimmend ist, was die antiferromagnetische Wechselwirkung begünstigt. Natürlich ist ein rein qualitativer topologischer Ansatz dieser Art angreifbar. In Abschnitt 6 wird ein Beispiel gezeigt, in dem Metallzentren durch ausgedehnte Liganden verbunden sind und ein sehr geringer ferromagnetischer Beitrag auftritt.

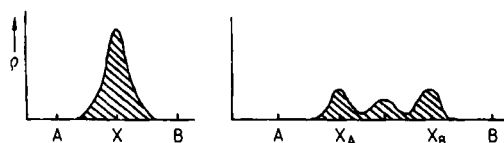


Abb. 3. Schematische Darstellung der Überlappungsdichte ρ für monoatomare (links) und ausgedehnte Brücken (rechts).

4. Die Symmetrie der magnetischen Orbitale und die Natur der Wechselwirkung

Durch einen Vergleich der Zweikernkomplexe $[\text{CuVO}(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ **1** und $[\text{Cu}_2(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ **2** [($\text{fsa})_2\text{en}^{4-}$: der von N,N' -Bis(3-carboxy-4-hydroxybenzyl)ethylendiamin^[27,43] abgeleitete bi-zweizählige Ligand] soll der Einfluß der Symmetrie der magnetischen Orbitale auf die Art der Wechselwirkung dargelegt werden. In **1** und **2** (Abb. 4 bzw. 5) wird die innere Koordinationsstelle des Liganden von einem Cu^{2+} -Ion besetzt. Es ist quadratisch-pyramidal von den Stickstoff- und den phenolischen Sauerstoffatomen des ($\text{fsa})_2\text{en}^{4-}$ -Liganden in der Basis-

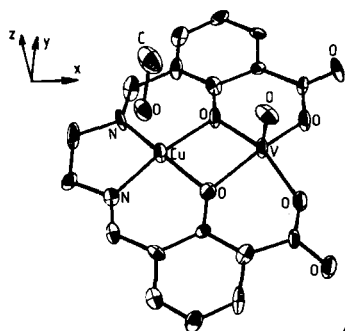


Abb. 4. Struktur von **1** im Kristall.

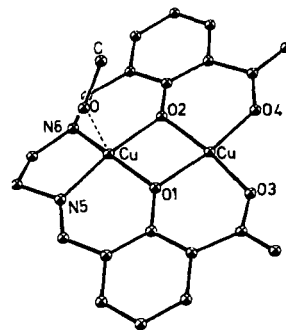


Abb. 5. Struktur von **2** im Kristall.

ebene und von dem CH_3OH -Liganden an der Spitze koordiniert. Die äußere Koordinationsstelle wird durch ein VO^{2+} -Ion in quadratisch-pyramidaler Umgebung (1) oder durch ein Cu^{2+} -Ion in ebener Umgebung (2) besetzt. Die zu den Brückenliganden senkrechte Ebene, die die Metallatome enthält, ist fast eine Spiegelebene.

In der $4+1$ -Umgebung ist das am meisten destabilisierte, einfach besetzte Orbital von Cu^{2+} vom $d_{x^2-y^2}$ -Typ. Es zeigt vom Metall in antibindender Weise zu den vier nächsten Nachbarn (Abb. 6). Das ungepaarte Elektron des

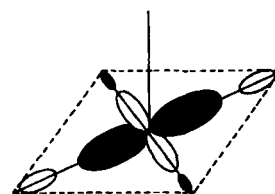


Abb. 6. Einfach besetztes Orbital eines Cu^{2+} -Ions in quadratisch-pyramidaler Umgebung.

VO^{2+} -Ions (Konfiguration d^1) besetzt dagegen ein $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und zeigt in Richtung der Winkelhalbierenden der OVO-Winkel (phenolische und carboxylische Sauerstoffatome). Somit ist das magnetische Orbital Φ_{Cu} im $\text{Cu}^{2+}\text{VO}^{2+}$ - und im $\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ -Komplex antisymmetrisch und das magnetische Orbital Φ_{VO} symmetrisch bezüglich der Spiegelebene. Damit ist das Überlappingsintegral $\langle \Phi_{\text{Cu}} | \Phi_{\text{VO}} \rangle$ im $\text{Cu}^{2+}\text{VO}^{2+}$ -Komplex gleich Null. Die magnetischen Suszeptibilitäten (Abb. 7) zeigen ferromagnetische Wechselwirkung mit einem Triplettgrundzustand an, der um 118 cm^{-1} energieärmer ist als der Singulettzustand.

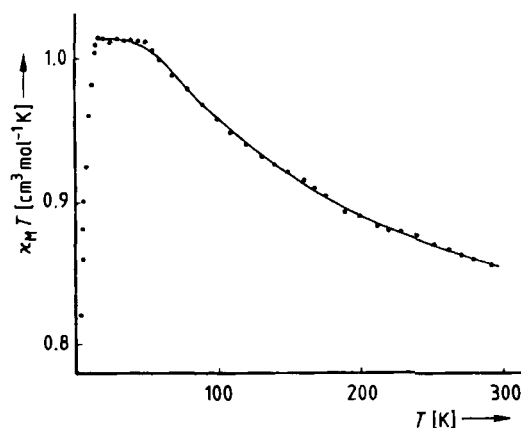


Abb. 7. Experimentelle (···) und theoretische (—) Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ in **1**.

Im Gegensatz dazu ist das Überlappungsintegral $\langle \Phi_{\text{Cu}} | \Phi_{\text{Cu}} \rangle$ im $\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ -Komplex von Null verschieden. Der antiferromagnetische Beitrag J_{AF} im Ausdruck für J überwiegt und der Singulettzustand ist nun das niedrigste Niveau mit einer S-T-Aufspaltung von -650 cm^{-1} . Dieser Vergleich zwischen den $\text{Cu}^{2+}\text{VO}^{2+}$ - und $\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^{2+}$ -Paaren ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

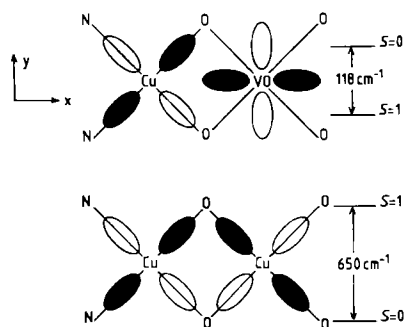


Abb. 8. Symmetrie der magnetischen Orbitale und die Natur der Wechselwirkung in 1 (oben) und 2 (unten).

Die Symmetrie der magnetischen Orbitale Φ_{Cu} und Φ_{VO} im $\text{Cu}^{2+}\text{VO}^{2+}$ -Komplex 1 verursacht die ferromagnetische Natur der Wechselwirkung; ihre Gestalt ermöglicht, qualitativ zu verstehen, warum $J=2j$ relativ groß ist. Abbildung 9 zeigt die Details der zwei magnetischen Orbitale

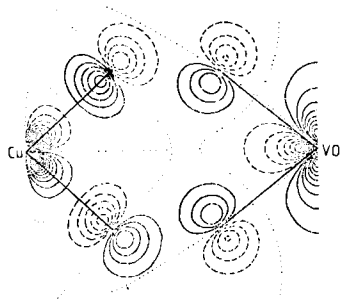


Abb. 9. Magnetische Orbitale Φ_{Cu} und Φ_{VO} in der Brücke von 1.

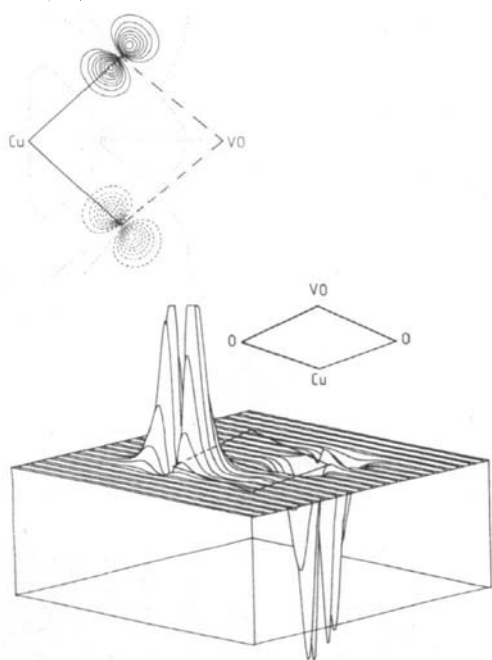
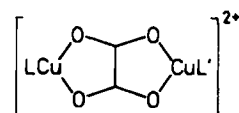


Abb. 10. Überlappungsdichten in der Brücke von 1. Karte gleicher Werte (oben); Reliefkarte (unten).

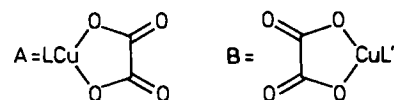
im verbrückenden Netzwerk, und Abbildung 10 gibt zwei Darstellungen der Überlappungsdichte in der Ebene des Makrocyclus wieder. Die Überlappungsdichte zeigt zwei stark positive Orbitale in einer der Brücken und zwei stark negative Orbital-Lappen in der anderen. Positive und negative Lappen heben sich auf, und somit verschwindet das Überlappungsintegral. Jedoch bewirken die großen Extremwerte der Überlappungsdichte in jeder Brücke eine bedeutende Selbstabstoßung der Überlappungsdichte und damit eine hohe Stabilisierung $2j$ des Triplettzustandes.

5. Magnetische Orbitale in zweikernigen Kupfer(II)-Komplexen mit ausgedehnten Liganden

In diesem und den folgenden Kapiteln werden Komplexe besprochen, in denen zwei Cu^{2+} -Ionen durch Liganden des Typs $\text{C}_2\text{X}_2\text{Y}_2^-$ verbrückt sind, wobei die direkt koordinierenden Atome X und Y Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel sein können. Ein hochsymmetrischer Ligand dieses Typs ist das Oxalat-Ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, das Komplexe mit L und L' als terminalen Neutralliganden bildet.



In Zweikernkomplexen dieser Art können wir die in Abschnitt 3 betrachteten Monomerfragmente A und B als



definieren. Meist sind diese monomeren Fragmente synthetisierbar; deshalb können die in Abschnitt 3 vorgestellten Konzepte besonders gut auf die $[\text{LCu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CuL}]^{2+}$ -Komplexe angewendet werden^[44].

Die Koordinationssphäre eines Cu^{2+} -Ions im Fragment A (oder B) ist infolge des Jahn-Teller-Effektes nicht festgelegt^[45,46]. So wird die Umgebung von Cu^{2+} sehr stark durch die Natur der Liganden L und L' beeinflusst. Das Cu^{2+} -Ion nimmt häufig eine Koordination mit vier nächsten Nachbarn (4) in der Basisebene oder mit zusätzlich einem (4+1) oder zwei (4+2) weiter entfernten Liganden in apicaler Position an. Das Orbital, welches das ungepaarte Elektron besetzt, zeigt Abbildung 6. Wenn infolge der Symmetrie der Koordinationssphäre die xz-Ebene nicht länger Spiegelebene ist, tritt eine Wechselwirkung der d_{xy} - und d_{xz} -Orbitale auf. Das ungepaarte Elektron wird dann als Orbital vom $(d_{xy} + \lambda d_{xz})$ -Typ beschrieben, das geringfügig in Richtung der apicalen Positionen delokalisiert ist. In einer 4+1-Koordination ist die Umgebung des Metalls nicht notwendigerweise quadratisch-pyramidal, sie kann auch trigonal-bipyramidal sein, mit einem in Richtung auf alle fünf Liganden delokalisierten Orbital. Die Orientierung dieses einfach besetzten Orbitals für die trigonale Bipyramide und die Übergangsform zwischen der trigonalen Bipyramide und der quadratischen Pyramide wird in Abbildung 11 gezeigt.

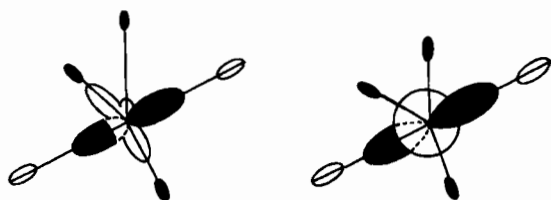
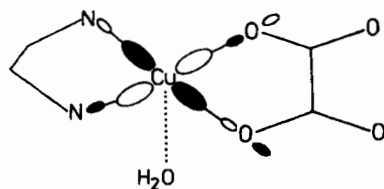


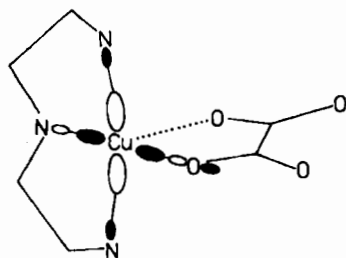
Abb. 11. Einfach besetztes Orbital eines Cu^{2+} -Ions in einer Umgebung zwischen quadratischer Pyramide und trigonaler Bipyramide (links) und eines Cu^{2+} -Ions in trigonal-bipyramidaler Umgebung (rechts).

Um zu entscheiden, ob Stickstoff oder Sauerstoff die Plätze als nächste Nachbarn einnimmt, muß, sofern aus einfachen theoretischen Betrachtungen keine Schlüsse gezogen werden können, eine große Anzahl von Strukturdaten zu Hilfe genommen werden. Fast ausnahmslos wählt das Cu^{2+} -Ion zuerst die Stickstoffatome als nächste Nachbarn und vervollständigt die Basisebene mit Sauerstoffatomen. Wenn man diesen Befund als Regel annimmt, kann man die Orientierung der magnetischen Orbitale in einem $\text{LCu}(\text{C}_2\text{O}_4)$ -Fragment durch die Wahl von L beeinflussen. Will man beispielsweise das magnetische Orbital in die Ebene der Oxalatogruppe legen, wählt man für L ein Diamin. So bilden die zwei Stickstoffatome vom N,N,N',N' -Tetramethylethyldiamin (tmen) und die zwei Sauerstoffatome der Oxalatogruppe im einkernigen Komplex $[(\text{tmen})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 3 die vier nächsten Nachbarn des Cu^{2+} -Ions. Sie liegen in der Basis der quadratischen Pyramide mit einem Wassermolekül im Apex^[47]. Das ungepaarte Elektron wird durch das in Schema 1 gezeigte Orbital versinnbildlicht.



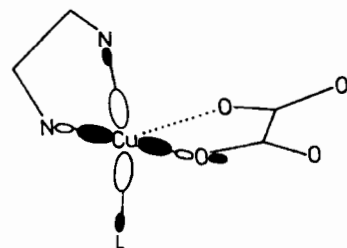
Schema 1. Magnetisches Orbital von 3.

Soll jedoch das magnetische Orbital senkrecht zur Ebene der Oxalatogruppe sein, wird als Ligand L ein sterisch anspruchsloses Triamin gewählt. So sind in $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 4 (dien = Diethylentriamin) die vier nächsten Nachbarn die drei Stickstoffatome von dien und ein Sauerstoffatom des Oxalatoliganden. Ein weiteres Sauerstoffatom befindet sich weiter entfernt in apicaler Position^[48]. Daraus folgt die Beschreibung des ungepaarten Elektrons durch ein Orbital wie in Schema 2.



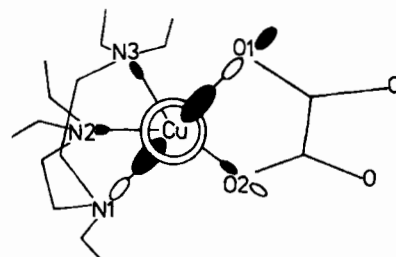
Schema 2. Magnetisches Orbital von 4.

Ein anderer Weg zu einer Orientierung des magnetischen Orbitals, die der in Schema 2 entspricht, geht von $[(\text{tmen})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 3 aus und führt einen neuen einkernigen, stickstoffhaltigen Liganden ein, der die Orientierung des Ausgangsorbitals im Komplex 5 umkehrt (Schema 3).



Schema 3. Magnetisches Orbital von 5.

Im Falle der 4+1-Koordination kann die Umgebung des Cu^{2+} -Ions teilweise trigonal-bipyridalen Charakter annehmen. Erhöhung der sterischen Anforderungen der Liganden, z.B. durch Ersatz von dien in 4 durch Pentaethyldiethylentriamin (pmedien) und durch Pentaethyldiethylentriamin ($[\text{LCu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 6; L = pmedien, petdien) verstärken den trigonal-bipyridalen Charakter der N_3O_2 -Koordination^[49], wobei der Anteil des $d_{x^2-y^2}$ -Metallorbitals im einfach besetzten Orbital ansteigt. Im hypothetischen Grenzfall einer rein trigonal-bipyridalen Symmetrie mit N1CuO1 als trigonaler Achse und N2N3O2 als äquatorialer Ebene kann das magnetische Orbital wie in Schema 4 dargestellt werden.



Schema 4. Magnetisches Orbital von 6.

Wie können nun die relativen Größen der Wechselwirkungen in zweikernigen μ -Oxalatokupfer(II)-Komplexen aus den Orientierungen der Orbitale in 3 bis 6 vorhergesagt werden^[50]? 3 repräsentiert die monomeren Fragmente des Komplexes $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1,25\text{H}_2\text{O}$ 7^[50], und das in Schema 1 gezeigte Orbital kann als eines der zwei magnetischen Orbitale des zweikernigen Systems angesehen werden. Diese magnetischen Orbitale sind für eine Wechselwirkung beiderseits der Brücke günstig angeordnet, weil die σ -Orbitale der Sauerstoffatome an demselben Kohlenstoffatom der Oxalatobrücke einander überlappen. 4 repräsentiert das monomere Fragment von $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{dien})]^{2+}$ ^[51], und das in Schema 2 gezeigte Orbital kann, wie oben, als eines der magnetischen Orbitale des Zweikernkomplexes betrachtet werden. Die zwei kurzen Cu–O-Bindungen müssen bezüglich der C–C-Bindung des Oxalatoliganden in *trans*-Position stehen. Daraus folgt, daß die magnetischen Orbitale

für eine Wechselwirkung ungünstig orientiert sind, und ohne d_{z^2} -Anteil kann das Überlappungsintegral als Null angenommen werden. Wenn jedoch die N_3O_2 -Koordination von Kupfer infolge Beimischung des d_{z^2} -Orbitals und damit verbundener Delokalisierung von Spindichte in den Apex trigonal-bipyramidalen Charakter erhält, ist das Überlappungsintegral der magnetischen Orbitale nicht mehr gleich Null. Diese Situation wird für $[(\text{pmedien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{pmedien})]^{2+}$ und in größerem Ausmaß für $[(\text{petdien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{petdien})]^{2+}$ ^[49] erwartet. In $[(\text{tmen})(\text{L})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{L})(\text{tmen})]^{2+}$ ist das Überlappungsintegral entsprechend der in Schema 3 gezeigten Orientierung der magnetischen Orbitale wiederum gleich oder nahe Null, abhängig von einer trigonal-bipyramidalen Verzerrung.

Wegen der relativen Orientierung der magnetischen Orbitale des dissymmetrischen Zweikernkomplexes $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ (Schema 1 und 2) findet Überlappung nur auf einer Brückenseite statt. Somit ist der Betrag des Überlappungsintegrals halb so groß wie in $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})]^{2+}$. Ersatz von dien durch pmedien und weiter durch petdien führt zu stärker trigonal-bipyramidaler Koordination, trotzdem bleibt die Überlappung geringer als in $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})]^{2+}$.

Zusammenfassend kann man zu Voraussagen über die relative Größe der Wechselwirkung in einer Reihe von μ -Oxalatokupfer(II)-Komplexen sagen:

1) In $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})]^{2+}$ wird trotz des großen Abstands der Metallzentren stark antiferromagnetische Wechselwirkung erwartet.

2) Verschwindende antiferromagnetische Wechselwirkung wird für $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{dien})]^{2+}$ vorausgesagt; sie sollte bei Variation des dreizähligen Liganden in der Reihe dien, pmedien, petdien geringfügig zunehmen.

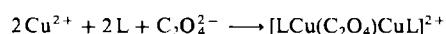
3) Mit L als stickstoffhaltigem einzähligen Liganden sollte verschwindende oder sehr geringe Wechselwirkung in $[(\text{tmen})(\text{L})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{L})(\text{tmen})]^{2+}$ vorliegen.

4) Für $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{tmen})]^{2+}$ wird angenommen, daß die Wechselwirkung ein Viertel derer in $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})]^{2+}$ beträgt, da das Verhältnis der Überlappungsintegrale nahe bei 1/2 liegt. Das Ausmaß der Wechselwirkung sollte in hypothetischen Komplexen, in denen dien durch pmedien und weiter durch petdien ersetzt wird, anwachsen.

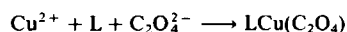
6. Strukturen und magnetische Eigenschaften von μ -Oxalatokupfer(II)-Komplexen

Die meisten der im vorhergehenden Abschnitt betrachteten Komplexe sind bereits synthetisiert worden. Auch ihre Kristallstrukturen sind im allgemeinen bekannt. In allen Fällen liegen Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften vor, so daß die S-T-Energieabstände genau bekannt sind.

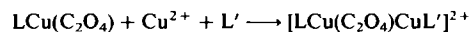
Die Synthese symmetrischer Komplexe ist einfach und folgt nachstehendem Reaktionsschema.



Dissymmetrische Komplexe $[\text{LCu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CuL}']^{2+}$ erhält man in einer zweistufigen Synthese: Zuerst wird ein monomeres Fragment nach



gebildet; dieses Fragment wird als Ligand wiederum eingesetzt:



Die Verbindung $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$ **7** enthält zentrosymmetrische zweikernige Kationen, in denen die Cu^{2+} -Ionen quadratisch-pyramidale Umgebung mit einem Wassermolekül in apicaler Position aufweisen (Abb. 12). Die $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}$ -Einheit hat die Konfiguration eines abgeflachten Sessels mit einem $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand von 5.15 Å. Die magnetischen Eigenschaften von **7** (vgl. Abb. 16) sind charakteristisch für eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung mit einem Maximum der magnetischen Suszeptibilität bei 300 K. Der S-T-Energieabstand wurde zu -385.4 cm^{-1} bestimmt.

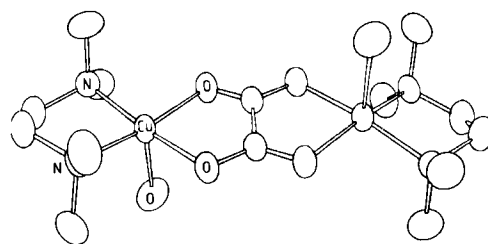


Abb. 12. Struktur des zweikernigen Kations $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})]^{2+}$ im Kristall von **7**.

Die Verbindungen $[\text{LCu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CuL}]^{2+}$ mit L als dreizähligen Liganden wurden von Waters et al.^[51], Hendrickson et al.^[49, 52, 53] und von Sletten^[54] synthetisiert. Für L = dien ist die Umgebung der Metall-Ionen quadratisch-pyramidal; die Basisebene steht senkrecht zu der von der Brücke gebildeten Ebene. Im Perchlorat von $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{dien})]^{2+}$ **8**^[51] beträgt der $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand 5.43 Å (Abb. 13). Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität folgt dem Curie-Gesetz für zwei ungekoppelte Cu^{2+} -Ionen bis zu 4.2 K. *J* ist annähernd Null. Wie erwartet wird der trigonal-bipyramidale Charakter ebenso wie der S-T-Abstand durch Ersatz von dien durch pmedien und petdien zunehmend größer. Mit

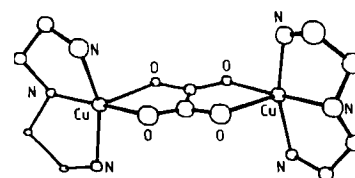


Abb. 13. Struktur des zweikernigen Kations $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{dien})]^{2+}$ im Kristall von **8**.

Perchlorat als Gegenion ist $J = -4.5 \text{ cm}^{-1}$ für das pme-dien-Derivat und 20 cm^{-1} für die petdien-Verbindung^[52]. J hängt auch vom Gegenion ab; beispielsweise ist $J = -75.8 \text{ cm}^{-1}$ für $[(\text{petdien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{petdien})](\text{BPh}_4)_2$.

Das zweikernige Komplekation $[(\text{tmen})(\text{L})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{L})(\text{tmen})]^{2+}$ [$\text{L} = 2\text{-Methylimidazol (2-Melm)}$], das als PF_6^- -Salz **9** isoliert werden konnte, ist zentrosymmetrisch (Abb. 14). Die Koordination jedes Cu^{2+} -Ions ist verzerrt-quadratisch-pyramidal mit geringfügig trigonal-bipyramidalem Charakter. Die Basisebene enthält die zwei Stickstoffatome von tmen, eines der Stickstoffatome von 2-Melm und eines der Sauerstoffatome der Oxalatbrücke; das andere Oxalatsauerstoffatom befindet sich in apicaler Position. Die $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}$ -Einheit hat die Konfiguration eines abgeflachten Sessels mit einem $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand von 5.43 \AA . Die magnetische Suszeptibilität hat ein Maximum bei 10.8 K ; dies entspricht einer S-T-Aufspaltung von -13.8 cm^{-1} .

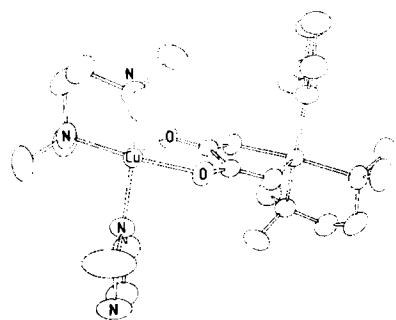


Abb. 14. Struktur des zweikernigen Kations $[(\text{tmen})(2\text{-Melm})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(2\text{-Melm})(\text{tmen})]^{2+}$ im Kristall von **9**.

In der Reihe der Komplexe $[\text{LCu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CuL}]^{2+}$ wurde $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})](\text{ClO}_4)_2$ **10** als bisher einziger dissymmetrischer Komplex hergestellt. Das an tmen gebundene Cu^{2+} -Ion weist $4 + 2$ -Umgebung auf (Abb. 15).

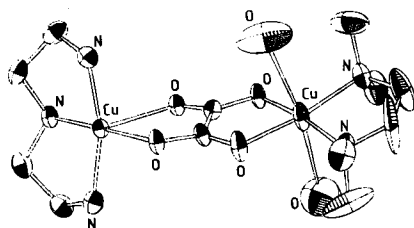


Abb. 15. Struktur des zweikernigen Kations $[(\text{dien})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{tmen})]^{2+}$ im Kristall von **10**.

Die vier nächsten Nachbarn sind die Stickstoffatome von tmen und die Sauerstoffatome der Oxalatbrücke; die zwei apicalen Positionen sind mit Wassermolekülen besetzt. Das an dien gebundene Cu^{2+} -Ion hat ebenfalls $4 + 2$ -Umgebung mit den drei Stickstoffatomen von dien und einem Brückensauerstoffatom als den vier nächsten Nachbarn. Diese belegen die vier Basisecken einer quadratischen Pyramide, deren Apex von einem zweiten Oxalatsauerstoffatom besetzt wird. Ein weiteres Brückensauerstoffatom ei-

nes benachbarten zweikernigen Kations nimmt die zweite apicale Position in einem Abstand von 2.75 \AA zum Metall ein. Die magnetische Suszeptibilität von **10** mit einem Maximum bei 62 K entspricht einer S-T-Aufspaltung von -75.5 cm^{-1} . Die Suszeptibilitätskurven von **7**, **9** und **10** zeigt Abbildung 16.

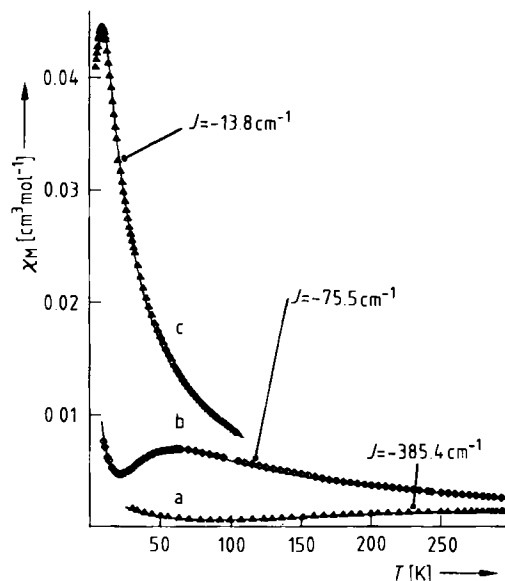


Abb. 16. Magnetische Suszeptibilitäten von **7** (a), **9** (c) und **10** (b). (▲) experimentelle Daten; (—) berechnete Kurven.

Nun zum Vergleich der experimentell bestimmten S-T-Abstände mit den Voraussagen des vorangegangenen Kapitels: Wie erwartet weist **7** infolge günstiger Orientierung der magnetischen Orbitale eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung auf. Ebenfalls zu erwarten war die vernachlässigbare Wechselwirkung in **8**, die allerdings mit zunehmendem trigonal-bipyramidalem Charakter der Koordinationssphäre ansteigt. Durch Koordination des 2-Melm-Liganden an das Metall-Ion in **9** konnten wir eine Umkehr der Orientierung der magnetischen Orbitale mit drastischer Minimierung der Wechselwirkung erreichen. Schließlich ist in **10** die S-T-Aufspaltung etwa fünfmal geringer als in **7**; ein Verhältnis von $1:4$ war vorhergesagt worden. Die Diskussion ist in Abbildung 17 zusammenge-

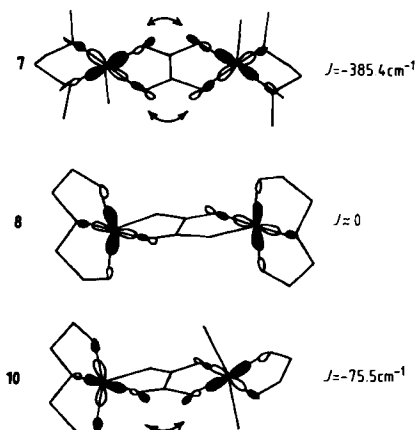


Abb. 17. Relative Orientierungen der magnetischen Orbitale in **7**, **8** und **10**.

faßt; dort sind die relativen Orientierungen der magnetischen Orbitale in 7, 8 und 10 gezeigt.

Die Monomerfragmente, die im theoretischen Modell in Abschnitt 3 betrachtet wurden, existieren tatsächlich. In $[(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})][(\text{bpy})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)](\text{NO}_3)_2$ 11 (bpy = 2,2'-Bipyridyl) kommen sowohl der zweikernige Komplex als auch das Monomerfragment im gleichen Kristallgitter vor^[55]. Im zweikernigen Kation übt bpy weitgehend die Funktionen von tmen in 7 aus. Wie die monomere Einheit ist es fast planar (Abb. 18). Die magnetischen Orbitale sind auch hier für eine stark antiferromagnetische Wechselwirkung günstig orientiert. Die magnetische Suszeptibilität von 11 setzt sich aus der des monomeren Fragments, die dem Curie-Gesetz folgt, und der des Zweikernkomplexes mit einer S-T-Aufspaltung von -385.9 cm^{-1} (gleich dem in 7 gefundenen Wert) zusammen.

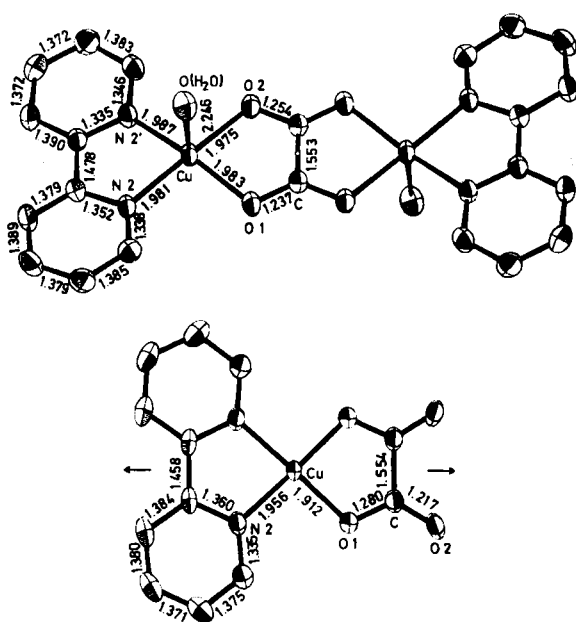


Abb. 18. Struktur des zweikernigen Kations $[(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})]^{2+}$ und der neutralen einkernigen Einheit $[(\text{bpy})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ im Kristall von 11. Abstände [Å]. Die Pfeile neben der einkernigen Einheit bedeuten eine zweifache Symmetrieachse.

Alle Vorhersagen des vorstehenden Abschnitts über die Größe der Wechselwirkung basierten auf der Annahme eines sehr kleinen ferromagnetischen Beitrages $J_F = 2j$ im Falle von Metall-Ionen, die durch ausgedehnte Liganden verbrückt sind. Diese Annahme wird durch das magnetische Verhalten der Verbindung $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 12 gestützt, deren wahrscheinliche Struktur Abbildung 19 zeigt^[56]. Ein Cu^{2+} - und ein VO^{2+} -Ion sind durch Oxalat verbrückt. Die magnetischen Orbitale von Cu^{2+} und VO^{2+} (Schema 1 bzw. Abb. 9) sind wie im Falle von $[\text{CuVO}(\text{fsa})_2\text{en} \cdot \text{CH}_3\text{OH}]$ 1 orthogonal, und der antiferromagnetische Beitrag verschwindet. Somit sollte ferromagnetische Wechselwirkung mit einem Triplettgrundzustand auftreten. Aus magnetischen und ESR-Daten wird ein J -Wert im Bereich von $0.3\text{--}1 \text{ cm}^{-1}$ abgeleitet. Der ferromagnetische Beitrag der Oxalatobrücke ist zu vernachlässigen.

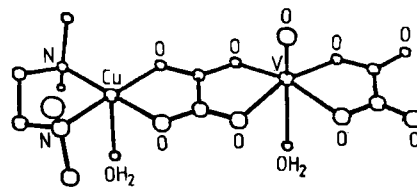
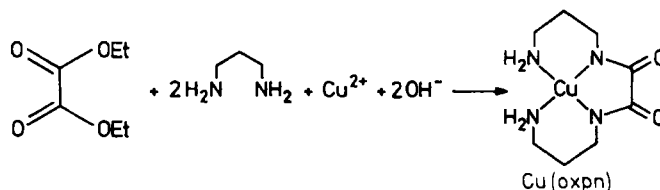


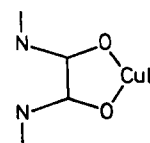
Abb. 19. Struktur von 12 im Kristall.

7. Abstimmbare Wechselwirkung in μ -Oxamidokupfer(II)-Komplexen

Die in Abschnitt 3 abgeleiteten Konzepte wurden auf eine andere Serie von Kupfer-Zweikernkomplexen angewendet, in denen die Metall-Ionen durch ein Oxamid-Derivat verknüpft sind. Das Monomerfragment $\text{Cu}(\text{oxpn})$ kann durch folgende Reaktion^[57] synthetisiert werden:



Das Metallzentrum hat quadratisch-planare Koordination; somit besetzt das ungepaarte Elektron ein auf die Stickstoffatome gerichtetes Orbital (siehe den ähnlichen Fall in Schema 1). Das andere monomere Fragment des Typs



ist durch Austausch von L modifizierbar.

Für sehr große Wechselwirkungen diene der stickstoffhaltige zweizählige Ligand bpy. Das zweikernige Kation in $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Cu}(\text{bpy})](\text{ClO}_4)_2$ 13 ist im wesentlichen planar mit sehr schwacher Wechselwirkung zwischen den Cu^{2+} - und den Perchlorat-Ionen (Abb. 20). Der $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand beträgt 5.19 Å , die S-T-Aufspaltung -439.7 cm^{-1} . Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, warum die antiferromagnetische Wechselwirkung größer als in 7 ist.

Um die Wechselwirkung zu minimieren, muß ein sterisch anspruchsloser, stickstoffhaltiger, dreizähliger Li-

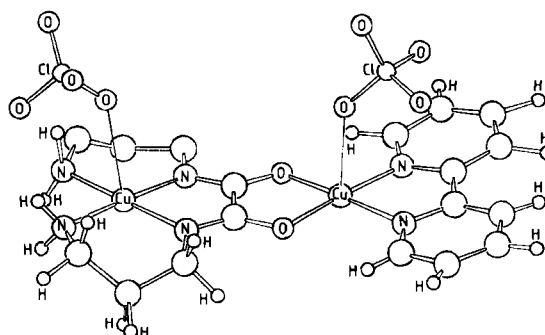


Abb. 20. Struktur des zweikernigen Kations $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Cu}(\text{bpy})]^{2+}$ im Kristall von 13.

gand gewählt werden. dies erscheint besonders aussichtsreich; jedoch konnte $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Cu}(\text{dien})](\text{ClO}_4)_2$ nicht erhalten werden. Stattdessen wurde $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Cu}(\text{pmedien})](\text{ClO}_4)_2$ **14** hergestellt, dessen Kristallstruktur bis heute nicht verfeinert wurde. Wahrscheinlich hat das Cu^{2+} -Ion, das an pmedien gebunden ist, eine verzerrt quadratisch-planare Umgebung mit drei Stickstoffatomen von pmedien und einem Sauerstoffatom von oxpn in der Basisebene und dem anderen Sauerstoffatom von oxpn in der apicalen Position. Der S-T-Abstand beträgt nur -82.8 cm^{-1} .

Für eine mittelstarke Wechselwirkung kann man einen sterisch anspruchsvollen dreizähligen Liganden wählen, um den trigonal-bipyramidalen Charakter zu verstärken. Dies wurde mit $\text{L}=\text{petdien}$ in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Cu}(\text{petdien})](\text{ClO}_4)_2$ **15** erreicht. Die Umgebung eines der Cu^{2+} -Ionen ist planar, die des anderen, an petdien gebundenen, liegt zwischen einer quadratischen Pyramide und einer trigonalen Bipyramide (Abb. 21). Eine von

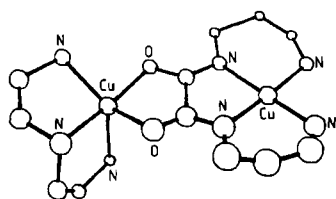


Abb. 21. Struktur des zweikernigen Kations $[\text{Cu}(\text{oxpn})\text{Cu}(\text{petdien})]^{2+}$ im Kristall von **15**.

quadratisch-pyramidalen Koordination ausgehende Beschreibung plziert zwei Stickstoffatome von petdien und zwei Brückensauerstoffatome in die Basisebene sowie das dritte Stickstoffatom von petdien in den Apex. Bei der trigonal-bipyramidalen Beschreibung bilden das zentrale Stickstoffatom von petdien und ein Brückensauerstoffatom die trigonale Achse, während die drei anderen Atome das Metall in der Äquatorialebene umgeben. Der $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ -Abstand beträgt 5.25 \AA . Der S-T-Abstand J liegt mit -242.0 cm^{-1} zwischen den Werten für **13** und **14**. Die magnetischen Suszeptibilitäten von **13**, **14** und **15** zeigt Abbildung 22^[58].

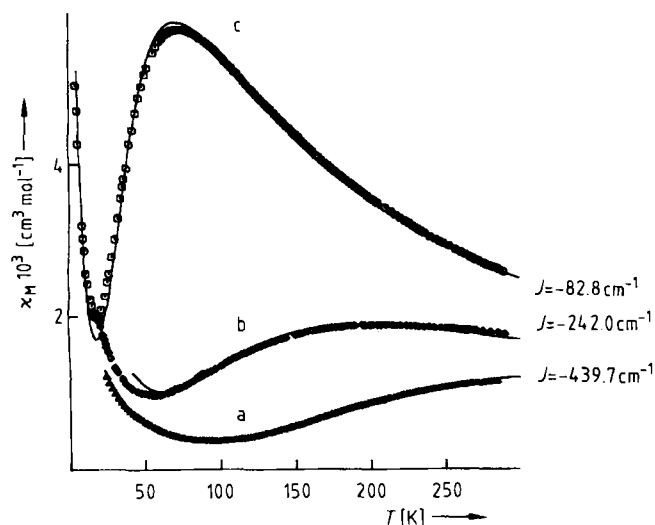


Abb. 22. Magnetische Suszeptibilitäten von **13** (a), **14** (c) und **15** (b). (\square , Δ) experimentelle Daten; (—) berechnete Kurven.

8. Maximierung der Wechselwirkung über eine bi-zweizählige $\text{C}_2\text{X}_2\text{Y}_2$ -Brücke

Im Cu-Zweikernkomplex **7** ist trotz des mit 5.15 \AA großen Abstands der Metallzentren die Wechselwirkung sehr stark ($J = -385.4 \text{ cm}^{-1}$). Die naheliegenden Fragen sind nun: Geht es besser? Ist eine stärkere Wechselwirkung zwischen Metall-Ionen möglich, die wie in **7** oder noch weiter getrennt sind? Die Antwort ist positiv, da die Verbindung **13** mit sehr ähnlichem Metall-Metall-Abstand (5.19 \AA) und einer S-T-Aufspaltung von -439.7 cm^{-1} vorgestellt wurde.

Die starke Wechselwirkung in **7** wird durch die relative Orientierung der magnetischen Orbitale und deren Delokalisierung vom Metall zu den Brückensauerstoffatomen verursacht, die an das Metall gebunden sind. Sowohl die Orientierung als auch die Delokalisierung der magnetischen Orbitale begünstigen deren Überlappung und somit die antiferromagnetische Wechselwirkung. Folglich gibt es zwei Wege, um die Wechselwirkung zu verstärken: Man kann die Orientierung der magnetischen Orbitale oder deren Delokalisierung verbessern. Die Möglichkeiten des ersten Weges sind allerdings eng begrenzt, da die magnetischen Orbitale bereits in der Ebene der Brücke lokalisiert sind und aufeinander zu zeigen. Man kann nur die Planarität der Zweikereinheit verbessern, und zwar durch Schwächung der apicalen Kupfer-Wasser-Bindung, die das Metall aus der Basisebene zieht. Beispielsweise liegt das Metall in **7** 0.16 \AA außerhalb der N_2O_2 -Basisebene in Richtung des Wassermoleküls. Es wurde jedoch gefunden, daß die Verdrängung des apicalen Wassermoleküls fast keinen Einfluß auf die Größe der Wechselwirkung hat. Ist es dagegen möglich, die Delokalisierung zu erhöhen? Hier ist die Antwort positiv. Durch Ersatz der Sauerstoffatome der Oxalatobrücke durch weniger elektronegative Elemente kann der Energieabstand zwischen Metall- und Ligandenorbital vermindert werden. Damit wird die Metall-Ligand-Bindung in der Monomereinheit verstärkt, es resultiert ein bindendes Molekülorbital niedriger Energie mit höherem Metallanteil und ein energetisch hochliegendes antibindendes Molekülorbital mit erhöhtem Ligandenanteil, das magnetische Orbital (Abb. 23).

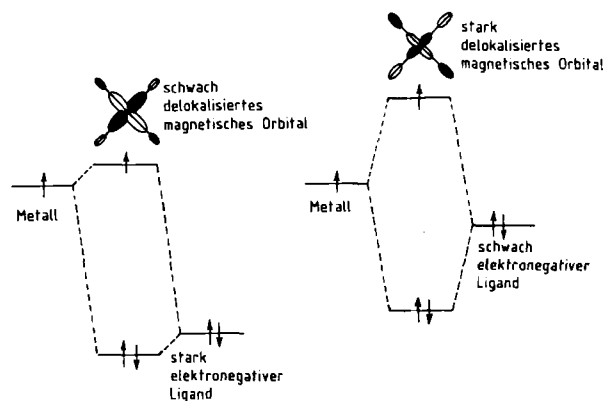


Abb. 23. Zusammenhang zwischen der Elektronegativität der Liganden und der Delokalisierung der magnetischen Orbitale.

Um die Strategie zur Verbesserung der Wechselwirkung zu testen, wurde die Oxalatobrücke in **7** durch eine Oxamidobrücke ersetzt^[59,60] und damit die Verbindung

$[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})](\text{ClO}_4)_2$ **16** erhalten. Im zweikernigen Kation ist jedes Cu^{2+} -Ion quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei die zwei Stickstoffatome von tmen sowie ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom der Oxamidobücke in der Basisebene liegen (Abb. 24). Ein Wassermolekül besetzt den Apex. Überraschen-

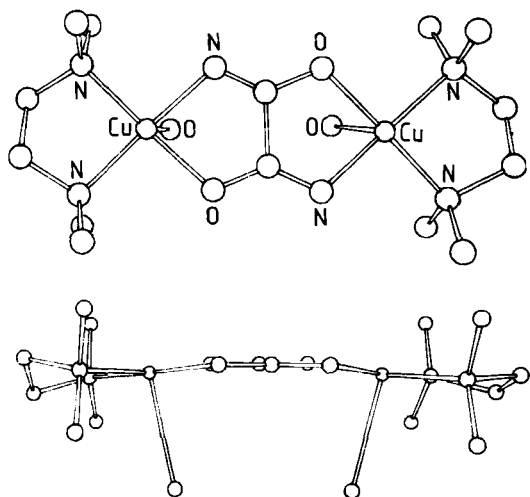


Abb. 24. Struktur des zweikernigen Kations $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{tmen})]^{2+}$ im Kristall von **16**. Oben Aufsicht, unten Seitenansicht.

derweise liegen die zwei Wassermoleküle auf derselben Seite der Molekülebene, so daß die $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cu}$ -Einheit die Form eines abgeflachten Bootes mit einem $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand von 5.17 Å hat. Das Maximum der magnetischen Suszeptibilität tritt weit oberhalb Raumtemperatur auf, was einem sehr hohen S-T-Energieabstand entspricht. J wurde zu -581 cm^{-1} bestimmt. Ein Wert von J , der zwischen denen von **7** und **16** liegt, wird für $[(\text{tmen})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_3\text{NH})\text{Cu}(\text{tmen})](\text{PF}_6)(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ **17** erwartet, in dem die Cu^{2+} -Ionen durch den Oxamatoliganden $\text{O}_2\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{NH}^{2-}$ verbrückt sind; gefunden wird $J = -425\text{ cm}^{-1}$. Die magnetischen Suszeptibilitäten von **7**, **16** und **17** zeigt Abbildung 25^[59,60].

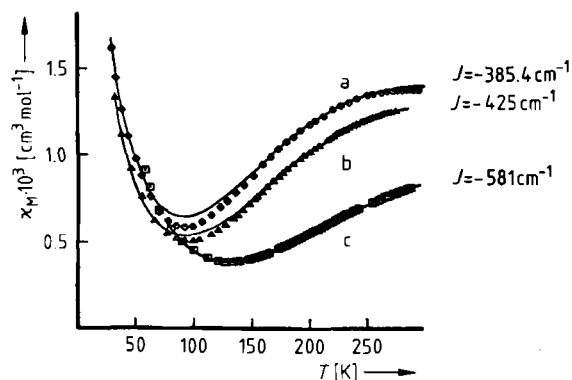
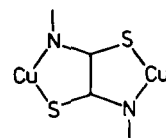


Abb. 25. Magnetische Suszeptibilitäten von **7** (a), **16** (c) und **17** (b). (\diamond , Δ , \square) experimentelle Daten; (—) berechnete Kurven.

Welche Atome X und Y der Brücken $\text{C}_2\text{X}_2\text{Y}_2^{2-}$ können die Wechselwirkung weiter verbessern? Weniger elektrophil ist Schwefel. Das Tetrathiooxalat-Ion $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ ^[61]

wurde zur Verbrückung von Metallzentren noch nicht eingesetzt. In den letzten Jahren wurde jedoch eine umfangreiche Chemie der Dithiooxamid-Derivate mit verbrückendem Netzwerk entwickelt^[62-66].



Hier können nur einige Beispiele angeführt werden. Aus *N,N'*-Bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamid wurde die Verbindung $[\text{Cu}_2[\text{S}_2\text{C}_2(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2](\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2$ **18** hergestellt^[62]. Das zweikernige Komplexkation ist annähernd planar (Abb. 26). Der $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand beträgt 5.61 Å

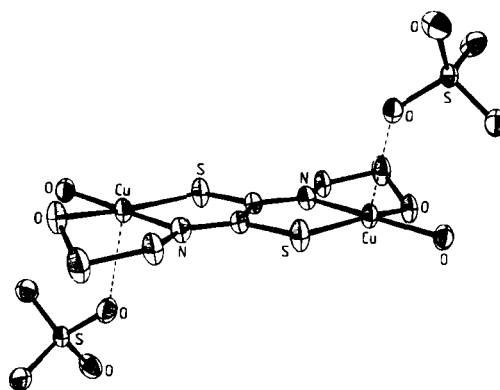


Abb. 26. Struktur von **18** im Kristall.

und ist somit um 0.46 Å länger als in **7** und um 0.42 Å länger als in **16**. Trotz dieses größeren Metall-Metall-Abstandes ist der S-T-Energieabstand in **18** mit $J = -594\text{ cm}^{-1}$ gegenüber dem von **7** merklich und gegenüber dem von **16** mäßig erhöht. In weiteren Verbindungen mit einer Dithiooxamido-Brücke können sogar noch stärker negative Werte für J erzielt werden, z.B. bei der Verbindung $[\text{Cu}_2[\text{C}_2\text{S}_2[\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)\text{COOCH}_3]_2]\text{Br}_2$ **19** (Abb. 27), in der die NM-Gruppen der Dithiooxamidobridge

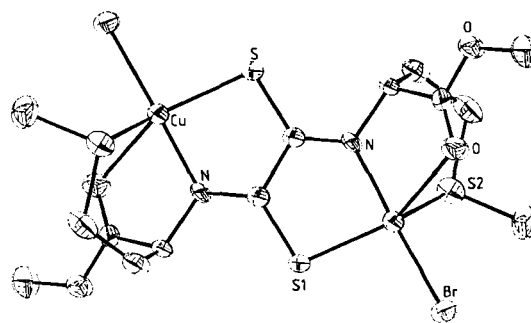


Abb. 27. Struktur von **19** im Kristall.

durch über das N-Atom verknüpfte Methioninmethylestergruppen ersetzt sind. Das Netzwerk $\text{Cu}(\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2)\text{Cu}$ ähnelt sehr stark der Kerneinheit in **18**, wobei einander entsprechende Bindungslängen um weniger als 0.03 Å voneinander abweichen und der $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand 5.67 Å beträgt^[66]. Aus den magnetischen Eigenschaften ergibt sich $J = -730\text{ cm}^{-1}$. In **19** weicht die Umgebung jedes Cu^{2+} -

Ions weit von der reinen quadratischen Pyramide, mit einer Basisebene weitgehend coplanar zur verbrückenden Baueinheit, ab. Das Schwefelatom S2 der Methionin-gruppe liegt um mehr als 2 Å außerhalb der N-S1-Br-Ebene (Abb. 27). Jedoch reicht diese Verzerrung nicht für eine Umkehrung der Orientierung des magnetischen Orbitals aus, das in Richtung der Stickstoff- und Schwefel-atome der Brücke delokalisiert bleibt.

In 19 ist wie in 18 die Delokalisierung wegen der kleinen Energiedifferenz zwischen den 3d-Metallorbitalen und den Valenzorbitalen des Schwefels besonders bedeutsam. Eine andere Betrachtungsweise liefert die gleiche Aussage: Die 3s- und 3p-Valenzorbitale des Schwefels sind diffus, und somit werden sowohl die Delokalisierung der magnetischen Orbitale als auch die Überlappung zwischen den Orbitalen der S- und N-Brückenatome, die an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, begünstigt. Alle Versuche, in μ -Dithiooxamidokupfer(II)-Komplexen eine Umkehr der magnetischen Orbitale und damit eine drastische Verminderung der Wechselwirkung zu erreichen, sind fehlgeschlagen. Eine derartige Orbitalumkehr würde eine signifikante Streckung der Cu–S(Dithiooxamid)-Bindung erfordern. Offensichtlich ist die Affinität des Cu^{2+} -Ions zu den Schwefelatomen des Dithiooxamids zu hoch.

9. Ab-initio-Berechnungen des S-T-Energieabstandes in den Komplexen 7 und 18

In Abschnitt 3 haben wir die magnetischen Orbitale Φ_A und Φ_B als die einfach besetzten Orbitale der Monomerfragmente definiert. Im allgemeinen sind die magnetischen Orbitale nicht orthogonal; ihre Überlappung ist der für das Ausmaß der antiferromagnetischen Wechselwirkung maßgebliche Faktor. Dieser Ansatz ist durch seinen heuristischen Charakter gerechtfertigt, und es konnte eine Strategie vorgeschlagen werden, mit der man zu einer rein ferromagnetischen Wechselwirkung kommt und das Ausmaß der antiferromagnetischen Wechselwirkung über ausge-dehnte Brücken des Typs $\text{C}_2\text{X}_2\text{Y}_2^{2-}$ im Bereich $-730 \text{ cm}^{-1} < J < 0$ abstimmt. Wahrscheinlich ist der größte Vorteil dieses Vorgehens seine Einfachheit; es bedient sich der Sprache des Anorganikers, der die Orbitalüberlappung als den Eckstein der chemischen Bindung betrachtet. Bedingt durch die Nicht-Orthogonalität der magnetischen Orbitale ist aber diese Näherung offensichtlich für quantitative theoretische Berechnungen nicht ausreichend. Anderson schlug 1959 ein Modell mit orthogonalisierten magnetischen Orbitalen als Basissatz für ausgedehnte Gitter vor^[67], und Hay, Thibault und Hoffmann^[68] präsentieren 1975 dessen molekulare Variante. Hier soll dieses Modell für den Fall eines symmetrischen zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes A–B kurz vorgestellt werden. Zuerst wird eine Molekülorbitalberechnung des energieärmsten Triplettzustandes durchgeführt. Die zwei einfach besetzten Molekülorbitale sind γ_1 und γ_2 (vgl. Abb. 2), und die zwei orthogonalisierten magnetischen Orbitale Φ'_A und Φ'_B werden gemäß

$$\begin{aligned}\Phi'_A &= \sqrt{2}/2(\gamma_1 + \gamma_2) \\ \Phi'_B &= \sqrt{2}/2(\gamma_1 - \gamma_2)\end{aligned}\quad (18)$$

erhalten. Φ'_A und Φ'_B sind nicht perfekt auf die Monomerfragmente lokalisiert. Als Folge der Orthogonalisierung hat Φ'_A außerhalb der A und B gemeinsamen Brückenregion Restbeiträge in B. Je größer das Überlappungsintegral $S = \langle \Phi'_A | \Phi'_B \rangle$ ist, umso wichtiger wird auch dieser Restbeitrag. Aus der Ausgangskonfiguration mit einem ungepaarten Elektron pro magnetischem Orbital werden ein Singulett- und ein Triplettzustand gebildet. Aus der angeregten Konfiguration mit zwei Elektronen in demselben magnetischen Orbital entstehen zwei Singulettzustände. Einer von diesen tritt mit dem tiefliegenden Singulettzustand in Wechselwirkung und stabilisiert ihn. J wird durch Störungsrechnung ermittelt und zu

$$J = 2j' - \Delta^2/U \quad (19)$$

bestimmt; Δ ist – wie schon erwähnt – die Energiedifferenz zwischen γ_1 und γ_2 und U die Energiedifferenz zwischen der Konfiguration des angeregten Zustands und des Grundzustands.

$$U = \langle \Phi'_A(1)\Phi'_A(2) | r_{12}^{-1} | \Phi'_A(1)\Phi'_A(2) \rangle - \langle \Phi'_A(1)\Phi'_B(2) | r_{12}^{-1} | \Phi'_A(1)\Phi'_B(2) \rangle \quad (20)$$

j' ist gegeben durch

$$j' = \langle \Phi'_A(1)\Phi'_B(2) | r_{12}^{-1} | \Phi'_A(2)\Phi'_B(1) \rangle \quad (21)$$

Zwei Berechnungen dieser Art wurden durchgeführt, eine mit Verbindung 7^[69], die andere mit Verbindung 18^[70]. Die Werte für j' , Δ und U sind in Tabelle 1 angegeben, ebenso die aus Gleichung (19) abgeleiteten J -Werte und die endgültigen J -Werte, die aus einer erweiterten Konfigurationswechselwirkung (siehe unten) erhalten werden. Die Kurven gleicher Elektronendichte $[(\Phi'_A)^2 = \text{const.}]$ von 7 und 18 zeigt Abbildung 28.

Tabelle 1. Ab-initio-Berechnung der S-T-Aufspaltung J [cm^{-1}] im Oxalatokomplex 7 und im Dithiooxamidokomplex 18.

	7	18
j'	360	192
Δ	7572	6694
U	126600	87800
J aus Gl. (19)	270	–124
Zusatzbeitrag zu J	–565	–434
Endgültiger J -Wert	–295	–558
Experimenteller J -Wert	–385.4	–594

Abbildung 28 und Tabelle 1 führen zu folgenden Schlüssen:

1) Wie erwartet ist das magnetische Orbital für den Dithiooxamidokomplex weniger metallzentriert als für den Oxalatokomplex.

2) Das den Triplettzustand stabilisierende j' ist in 7 größer als in 18. In 7 sind sowohl Δ als auch U größer; aber Δ^2/U , welches den Singulettzustand stabilisiert, ist im Dithiooxamidokomplex 18 bedeutender.

3) Die aus Gleichung (19) abgeleiteten S-T-Aufspaltungen weichen von den experimentell ermittelten Werten stark ab. Bei dieser „Güte“ der Näherung hat J für Verbindung 7 sogar falsches Vorzeichen. Im ersten Moment ist dieses Ergebnis entmutigend. Das Verdienst von *de Loth et*

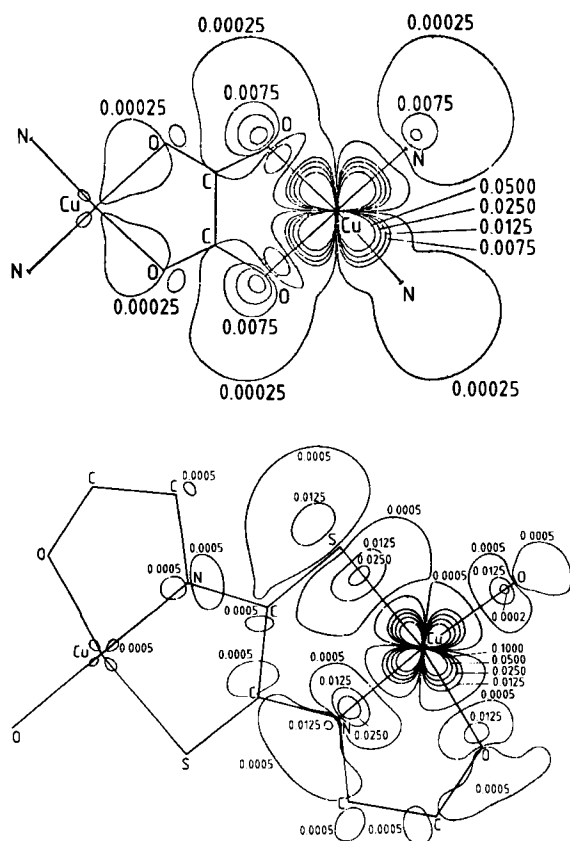


Abb. 28. Kurven gleicher Elektronendichte $[(\Phi_A')^2 = \text{const.}]$ der orthogonalisierten magnetischen Orbitale in 7 (oben) und 18 (unten). Elektronendichte $[e \text{ \AA}^{-3}]$.

al.^[71] und später von Charlot et al.^[69] ist es, den Mechanismus gesucht zu haben, der über den Formalismus von Anderson und Gleichung (19) hinaus die Stabilisierung des Singulettzustandes bewirkt. Gleichung (19) basiert auf einer Konfigurationswechselwirkung, die auf die zwei Konfigurationen $|\gamma_1 \bar{\gamma}_1|$ und $|\gamma_2 \bar{\gamma}_2|$ für den Singulettzustand und die einzige Konfiguration $|\gamma_1 \gamma_2|$ für den Triplettzustand begrenzt ist. Erst eine erweiterte Konfigurationswechselwirkung führt über diesen Formalismus hinaus. Durch einen störungstheoretischen Ansatz des Konfigurationswechselwirkungs-Problems^[69-71] wurden zusätzliche negative Beiträge für J im Werte von -565 cm^{-1} für 7 und -434 cm^{-1} für 18 gefunden, so daß sich J für den Oxalatokomplex 7 zu -295 cm^{-1} und für den Dithiooxamidokomplex 18 zu -558 cm^{-1} ergibt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist nun zufriedenstellend, im zweiten Fall vielleicht zufällig.

Diese Art ausgeklügelter Berechnungen wirft für den auf dem Gebiet der polynuclearen Systeme mit vorhersagbaren magnetischen Eigenschaften tätigen Chemiker Probleme auf. Es ist extrem schwierig, die aus der Konfigurationswechselwirkung stammenden zusätzlichen Beiträge vorherzusagen, und es ist noch komplizierter, ihr Vorzeichen und ihre relative Größe abzuschätzen. In gewisser Weise ähneln diese Berechnungen einer „black box“, die immerhin zur ungefähren Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse führt. Diese black box erscheint zum gegenwärtigen Zeitpunkt als nicht geeignet, nützliche Hinweise für eine Strategie zu erarbeiten, mit der eine Wechselwirkung

untersucht werden kann. Eine weitere Komplikation muß hier noch vermerkt werden: Die Definition orthogonalisierter magnetischer Orbitale in Gleichung (18) gilt nur für die symmetrischen Zweikernkomplexe. Dissymmetrische Komplexe wurden bisher nicht nach dem Formalismus von Anderson bearbeitet.

10. Anisotrope und antisymmetrische Wechselwirkungen sowie ESR-Spektren

Neben der S-T-Aufspaltung, dem bei weitem wichtigsten Phänomen, kann die Wechselwirkung zweier lokaler Dublettzustände eine Aufspaltung innerhalb des Triplettzustandes bewirken, die üblicherweise ESR-spektroskopisch nachweisbar ist. Sie kann auch eine Kopplung der Singulett- und Triplettzustände auslösen (vgl. Abb. 1)^[72, 73]. Dieses Problem soll nun in Bezug auf die erhaltenen Ergebnisse kurz diskutiert werden. Das Basisschema des ESR-Spektrums eines Triplettzustandes im Nullfeld zeigt Abbildung 29, wobei das Magnetfeld als parallel zur z-Achse der Axialsymmetrie angenommen wird. Dieses Spektrum enthält zwei erlaubte Übergänge $\Delta M_S = \pm 1$; ihr Abstand wird durch den Parameter D der axialen Nullfeldaufspaltung, sowie einen verbotenen Übergang $\Delta M_S = 2$ bei halbem Feld bestimmt.

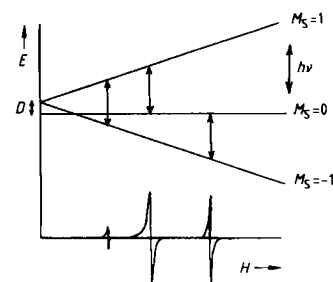


Abb. 29. Nullfeldaufspaltung und ESR-Spektrum eines Triplettzustandes.

Die Nullfeldaufspaltung innerhalb des Triplettzustandes hat zwei Ursachen: Die dipolare Wechselwirkung zwischen magnetischen Dipolen, die ungefähr von d^{-3} abhängt (d : Abstand der Metallzentren), und die Summe der anisotropen und antisymmetrischen Wechselwirkungen^[74, 75]. Bei symmetrischen Systemen, bei denen die antisymmetrische Wechselwirkung verschwindet, ist die anisotrope Wechselwirkung eine Folge kombinierter Effekte der lokalen Spin-Bahn-Kopplung und der Wechselwirkung selbst. Um die für die Parameter der Nullfeldaufspaltung passenden Ausdrücke zu finden, müssen wir die in Abschnitt 3 definierten magnetischen Orbitale Φ_A und Φ_B durch neue Orbitale ersetzen, die die Kopplung zwischen lokalem Grundzustand und angeregten Zuständen durch die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigen^[72]. Die Berechnung der relativen Energien der tiefliegenden Energiezustände ist langwierig, und allgemein sind die Endgleichungen sehr kompliziert. Da es lediglich um die allgemeine Philosophie für dieses Problem geht, wird hier nur der Fall eines symmetrischen Kupfer(II)-Komplexes wie 7 beschrieben. Der Parameter D der axialen Nullfeldaufspaltung kann dann näherungsweise durch

$$D = 1/32(\Delta g_z)^2 J_{xy, x^2 - y^2} \quad (22)$$

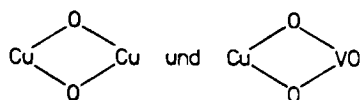
ausgedrückt werden. Δg_z ist die Abweichung der g_z -Komponente des Zeeman-Faktors für das Monomerfragment in bezug auf $g_e = 2.0023$. Diese Abweichung wird durch Effekte zweiter Ordnung der Spin-Bahn-Kopplung verursacht. J_{xy, x^2-y^2} ist die Größe der Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand vom xy -Typ des Ions und dem angeregten Zustand vom (x^2-y^2) -Typ des anderen Ions; dabei wird diese Wechselwirkung als wesentlich größer als die weiteren Wechselwirkungen zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen angenommen. Der wesentliche Punkt von Gleichung (22) ist, daß die Wechselwirkung nicht die Interaktion der lokalen Grundzustände ist, die durch die S-T-Aufspaltung J charakterisiert ist. Mit anderen Worten: Aus D kann prinzipiell die Größenordnung für die Wechselwirkung zwischen dem Grundzustand eines Ions und dem angeregten Zustand des anderen Ions abgeleitet werden^[35]. Diese Information ist aus magnetischen Daten nicht erhältlich.

Bei Verbindung 7 liegt D unter der Auflösungsgrenze des ESR-Spektrums^[56]. Dieser nahe bei Null liegende Wert erscheint auf den ersten Blick überraschend, da die Wechselwirkung der lokalen Grundzustände mit $J = -385.4 \text{ cm}^{-1}$ hoch ist. Für den Fall klar zu vernachlässigender dipolarer Wechselwirkung zwischen zwei Metall-Ionen im Abstand von 5.15 \AA kann kaum erwartet werden, daß die anisotrope Wechselwirkung über die in der Ebene der Oxalatbrücke lokalisierten Orbitale des xy - und des (x^2-y^2) -Typs zu vernachlässigen ist. Eine Wechselwirkung des Typs J_{xy, x^2-y^2} über eine Oxalatbrücke wurde bereits besprochen (vgl. Abschnitt 6). Sie tritt zwischen den lokalen Grundzuständen des Cu^{2+} - und des VO^{2+} -Ions in $[(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{VO}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]$ 12 auf. Somit kann man symbolisch schreiben

$$D \approx \frac{1}{32} \frac{(\Delta g_z)^2}{J} \cdot \frac{J}{\text{in } [\text{CuCu}] \quad \text{in } [\text{Cu-}] \quad \text{in } [\text{CuVO}]} \quad (23)$$

$[\text{CuCu}]$ und $[\text{CuVO}]$: Zweikernkomplexe 7 bzw. 12, $[\text{Cu-}]$: Monomerfragment 3. J beträgt in $[\text{CuVO}]$ 12 annähernd Null, was erklärt, warum D in $[\text{CuCu}]$ 7 ebenfalls fast Null ist. In all den anderen Komplexen mit einer ausgedehnten Brücke und stark antiferromagnetischer Wechselwirkung (beispielsweise 13, 16, 18 und 19) ist D ebenfalls näherungsweise Null^[76].

Ein ähnlicher Vergleich zwischen $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ - und $\text{Cu}^{2+}/\text{VO}^{2+}$ -Paaren kann mit den Baueinheiten



durchgeführt werden. In 1 (Abschnitt 4) tritt stark ferromagnetische Wechselwirkung mit $J = 118 \text{ cm}^{-1}$ auf. Gatteschi et al. untersuchten die ESR-Spektren von doppelverbückten Hydroxokupfer(II)-Dimeren^[77,78]. Sie fanden, daß, unabhängig von Vorzeichen und Wert der S-T-Aufspaltung der niederen Zustände, D weit größer ist als bei alleinigem Auftreten dipolarer Wechselwirkung erwartet werden kann. In diesem doppelt hydroxoverbückten Dimer ist die anisotrope Wechselwirkung infolge der starken ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen dem Grund-

zustand des einen Ions und dem (x^2-y^2) -angeregten Zustand des anderen Ions bedeutend. Diese Wechselwirkung hat den gleichen Orbitalcharakter wie die der lokalen Grundzustände in 1.

Für dissymmetrische Komplexe wirkt ein Zusatzbeitrag zur Nullfeldaufspaltung innerhalb des Triplettzustandes, besonders für die antisymmetrische Wechselwirkung. Dieser neue Beitrag entspricht in seiner Natur der anisotropen Wechselwirkung, und zwar dem synergetischen Effekt der Spin-Bahn-Kopplung und der Wechselwirkung^[79]. Die antisymmetrische Wechselwirkung hängt in erster Ordnung von $\Delta g J_{ij}$ ab und nicht von $(\Delta g)^2 J_{ij}$, das verschwindet, wenn zwei monomere Fragmente durch ein Symmetriezentrum ineinander überführbar sind. Die antisymmetrische Wechselwirkung trägt nicht nur zur Nullfeldaufspaltung bei, sondern mischt auch die Singulett- und Triplettzustände. Diese Mischung wurde an vielen ausgedehnten Gittern nachgewiesen und bewirkt schwachen Ferromagnetismus^[79,80]. Die Singulett-Triplett-Wechselwirkung konnte in zweikernigen Kupfer(II)-Komplexen jedoch bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Die dissymmetrischen Komplexe wie 10 und 15 sind eventuell für die erstmalige Beobachtung dieses Phänomens geeignet.

11. Schlußfolgerungen und Ausblick

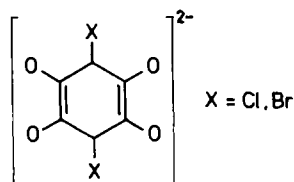
Der Anorganiker kann wie *Prometheus* handeln: Er kann Materie transformieren, und zwar nicht zum Vergnügen oder zum Kraftbeweis, sondern um neuartige Systeme zu entwerfen, die die erwarteten physikalischen oder chemischen Eigenschaften zeigen. Derartige Ambitionen, wie die gezielte Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften polynuclearer Systeme, erfordern das vielmalige Durchgehen eines Kreislaufes:

- 1) Die Synthese einer neuen Verbindung, von der bestimmte magnetische Eigenschaften vermutet werden.
- 2) Die Aufklärung der Kristall- und Molekülstruktur dieser Verbindung.
- 3) Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften und des ESR-Spektrums und – ausgehend von diesen Daten – die Ermittlung von Art und relativen Energien der niedrig liegenden Energiezustände.
- 4) Last but not least Betrachtungen über den realen (nicht phänomenologischen) Mechanismus der beobachteten Phänomene, um im nächsten Schritt eine neue Verbindung herstellen zu können, deren magnetische Eigenschaften den erwarteten noch näher kommen.

In den letzten Jahren haben wir gezeigt, daß die Arbeit nach diesem Schema es ermöglicht, Art und Größe der Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Zentren einer zweikernigen Verbindung zu beeinflussen. Die ersten Erfolge waren die Synthese der ferromagnetisch gekoppelten Komplexe nach der Strategie der Orthogonalität der magnetischen Orbitale. Eine der großen Herausforderungen auf dem Gebiet molekularer Werkstoffe ist die Synthese molekularer Ferromagnete, in denen ferromagnetische Ordnung bis zu einer möglichst hohen kritischen Temperatur auftritt. Bei Anwesenheit von Spinmomenten gibt es keine ein- oder zweidimensionale magnetische Ordnung. Daher müssen beim Entwurf molekularer Ferromagnete die dreidimensionalen ferromagnetischen Wechsel-

wirkungen zwischen benachbarten magnetischen Zentren ermöglicht werden. Dies kann am effektivsten durch die Orthogonalität der magnetischen Orbitale erreicht werden. Zum Beispiel ist ein Chrom(III)-Nickel(II)-Gitter gut für ferromagnetisches Verhalten geeignet. So sind um ein Cr^{3+} -Ion in oktaedrischer Umgebung in den drei $t_{2g}(\text{d}_{xy}, \text{d}_{yz}, \text{d}_{xz})$ -Orbitalen drei ungepaarte Elektronen angeordnet, und um das Ni^{2+} -Ion mit ebenfalls oktaedrischer Umgebung besetzen zwei ungepaarte Elektronen die zwei $e_g(\text{d}_{x^2-y^2}, \text{d}_{z^2})$ -Orbitale. Da die Überlappungsintegrale $\langle t_{2g} | e_g \rangle$ gleich Null sind^[81], sollte der Grundzustand eines derartigen Chrom(III)-Nickel(II)-Systems parallele Spins von 3/2 für Chrom und von 1 für Nickel aufweisen. Diese Orthogonalität der magnetischen Orbitale könnte aber auch mit organischen Radikalen wie Nitroxid^[82] verwirklicht werden. Einige Arbeitsgruppen, sowohl an der Universität als auch in der Industrie, sind an der Suche nach dem ersten molekularen Ferromagneten mit nicht zu niedriger Curie-Temperatur beteiligt.

Eine weitere Herausforderung ist der Entwurf gekoppelter Systeme mit starken Wechselwirkungen zwischen weit entfernten Metallzentren. Wir haben die gute Wirksamkeit der Dithiooxamidobridge für die Kopplung kennengelernt; auch weiter entfernte Metall-Ionen können merkliche Wechselwirkungen aufweisen. Beispielsweise konnten über Chloranilato- und Bromanilato-Brücken



vermittelte S-T-Energieabstände von ca. -24 cm^{-1} gefunden werden^[83, 84].

Gibt es eine untere Grenze für Wechselwirkungsenergien? Nach unserem Gefühl (und es ist bis jetzt nur ein Gefühl) wurde diese Grenze – falls sie überhaupt existiert – bisher nicht erreicht. Neue verbrückende Liganden, die besonders wirksam für die Übertragung elektronischer Effekte über weite Entfernungen sind, müssen synthetisiert werden. Das Verständnis der Wechselwirkungsmechanismen und geschickte organische Synthesen sind nützlich und notwendig für erfolgreiches Arbeiten auf diesem Gebiet. Hinweise liefern auch natürliche Vorgänge. In einigen biologischen Systemen werden elektronische Informationen über Entfernungen von 10 Å und mehr übermittelt^[85].

Die Wechselwirkung über eine gegebene Brücke kann durch Variation der terminalen Liganden L und L' abgestimmt werden, eine bemerkenswerte Errungenschaft auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus. In den Abschnitten 6 und 7 wurden zwei Beispiele dafür gegeben. Die Strategie könnte weit ausgedehnt werden; ein Wegweiser ist die Synthese dissymmetrischer Komplexe mit $\text{L} \neq \text{L}'$, was zwei „Justierschrauben“ zur Feinregelung der Wechselwirkung liefert. Zur Zeit liegt die Hauptschwierigkeit in der Komplexsynthese; es konnten nicht alle gewünschten dissymmetrischen Systeme hergestellt werden, vielleicht wegen der hohen Spannung.

Trotz aller bisherigen Ergebnisse ist das Gebiet des molekularen Magnetismus noch weitgehend offen. Vielerlei

Probleme bleiben ungelöst oder müssen erst noch spezifiziert werden:

1) Verglichen mit der isotropen Wechselwirkung ist die anisotrope Wechselwirkung kaum verstanden. Auch für die antisymmetrische Wechselwirkung bleibt noch alles zu tun. Der Nachweis der Singulett-Triplett-Wechselwirkung in dissymmetrischen Komplexen wäre ein wichtiges Ergebnis.

2) Nur durch Streuexperimente mit polarisierten Neutronen und Aufstellung von Spindichtekarten kann das Konzept der magnetischen Orbitale und der Überlappungsdichte zwischen magnetischen Orbitalen bewiesen werden. Die wenigen Untersuchungen auf diesem Gebiet sind noch sehr unzureichend^[86].

3) Bis jetzt wurde der Einfluß der Molekülschwingungen auf die magnetischen Eigenschaften vollständig vernachlässigt. Zwei Effekte können erwartet werden, nämlich eine Temperaturabhängigkeit der Energieabstände zwischen den niedrig liegenden Niveaus^[87] und Phasenübergänge mit drastischen Änderungen der Wechselwirkungen. Der letzte Effekt, den wir kürzlich beobachteten^[88], muß weiter untersucht werden.

Schließlich wollen wir nochmals die Herausforderung betonen, die im Entwurf molekularer Ferromagnete liegt. Heute ist die Strategie bekannt, der man zu folgen hat. Das Problem ist die Anwendung dieser Strategie auf die drei Raumrichtungen. Man kann auch daran denken, die Größe der Wechselwirkung durch L, L'-Justierschrauben zu beeinflussen. Auf jeden Fall sind derartige Systeme ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu einer molekularen Elektronik.

Die hier erwähnten Resultate sind die Frucht gemeinsamer Anstrengungen: Mit meinen Mitarbeitern diskutierte ich Konzepte und Strategien, gemeinsam wählten wir Systeme zur Untersuchung aus und führten die Synthesen und physikalischen Messungen durch, und zusammen analysierten wir die Ergebnisse. M. F. Charlot, J. J. Girerd, Y. Journaux, M. Julve, I. Morgenstern, R. Veit und M. Verdaguer: Ihnen allen möchte ich herzlich danken. Ich möchte ebenfalls den Kollegen danken, die den strukturellen Teil dieser Untersuchungen bearbeiteten, nämlich J. Galy, A. Gleizes, J. Gouteiron, J. Jaud, S. Jeannin, Y. Jeannin, A. Michalowics und J. Sletten. Diese Arbeit wurde vom CNRS, der Université de Paris Sud und der SNEA finanziell unterstützt.

Eingegangen am 26. November 1984 [A 546]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Norbert Hertkorn, Garching

- [1] C. J. Ballhausen: *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York 1962.
- [2] B. N. Figgis: *Introduction to Ligand Fields*, Interscience, New York 1966.
- [3] A. Earnshaw: *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London 1968.
- [4] H. L. Schäfer, G. Gliemann: *Basic Principles of Ligand Field Theory*, Wiley-Interscience, London 1969.
- [5] O. Kahn: *Structure Electronique des Éléments de Transition*, Presses Universitaires de France, Paris 1977.
- [6] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London 1973.
- [7] E. A. Boudreaux, L. N. Mulay (Hrsg.): *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley-Interscience, New York 1976.
- [8] R. L. Carlin, A. J. Van Duyneveldt: *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, Springer, New York 1977.
- [9] P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* 44 (1981) 83.
- [10] J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 589.

- [11] A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 5 (1971) 45.
- [12] D. Gatteschi, O. Kahn, R. D. Willett (Hrsg.): *Magneto Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, D. Reidel, Dordrecht 1984.
- [13] O. Kahn, *Inorg. Chim. Acta* 62 (1982) 3.
- [14] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London A* 214 (1952) 451.
- [15] M. Kato, H. B. Jonassen, J. C. Fanning, *Chem. Rev.* 64 (1963) 99.
- [16] R. L. Martin in E. A. V. Ebsworth, A. Maddock, A. G. Sharpe (Hrsg.): *New Pathway in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1968.
- [17] R. J. Doedens, *Prog. Inorg. Chem.* 19 (1975) 173.
- [18] W. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2107.
- [19] W. E. Hatfield in L. V. Interrante (Hrsg.): *Extended Interactions Between Metal Ions in Transition Metal Complexes*, ACS Symp. Ser. 5, Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1975.
- [20] C. P. Landee, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2521.
- [21] J. C. Livermore, R. D. Willett, R. M. Gaura, C. P. Landee, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1403.
- [22] R. Fletcher, J. J. Hansen, J. Livermore, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 330.
- [23] R. P. Scaringe, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 6 (1981) 340.
- [24] J. Glerup, D. J. Hodgson, E. Petersen, *Acta Chem. Scand. A* 37 (1983) 161.
- [25] M. F. Charlot, O. Kahn, M. Drillon, *Chem. Phys.* 70 (1982) 177.
- [26] O. Kahn, J. Galy, P. Tola, H. Coudanne, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3931.
- [27] O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2165.
- [28] O. Kahn, *Comments Inorg. Chem.* 3 (1984) 105.
- [29] T. G. Spiro (Hrsg.): *Copper Proteins*, Wiley-Interscience, New York 1981.
- [30] E. Bulugiu, *J. Phys. Chem. Solids* 41 (1980) 1175.
- [31] L. Banci, A. Bencini, A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 393.
- [32] C. G. Barraclough, R. W. Brookes, R. L. Martin, *Aust. J. Chem.* 27 (1974) 1843.
- [33] O. Kahn, S. Sikorav, J. Gouteron, S. Jeannin, Y. Jeannin, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2877.
- [34] S. Sikorav, I. Bkouche-Waksman, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 490.
- [35] M. L. Boillot, Y. Journaux, A. Bencini, D. Gatteschi, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 263.
- [36] W. Heitler, F. London, *Z. Phys.* 44 (1927) 455.
- [37] J. J. Girerd, Y. Journaux, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* 82 (1981) 534.
- [38] O. Kahn, B. Briat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 72 (1976) 268.
- [39] J. J. Girerd, M. F. Charlot, O. Kahn, *Mol. Phys.* 34 (1977) 1063.
- [40] P. Tola, O. Kahn, C. Chauvel, H. Coudanne, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 467.
- [41] M. Wolfsberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 837.
- [42] O. Kahn, M. F. Charlot, *Nouv. J. Chim.* 4 (1980) 567.
- [43] J. Galy, J. Jaud, O. Kahn, P. Tola, *Inorg. Chim. Acta* 36 (1979) 229.
- [44] M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philloche-Levisalles, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 368; *ibid.* 23 (1984) 3808.
- [45] J. Gazo, I. B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabesova, J. Kohout, H. Langfeldero, M. Melnik, M. Serator, F. Valach, *Coord. Chem. Rev.* 19 (1976) 253.
- [46] D. Reinen, *Comments Inorg. Chem.* 2 (1983) 227.
- [47] J. Korvenranta, *Suom. Kemistil. B* 46 (1973) 296.
- [48] F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2493.
- [49] T. R. Felthouse, E. J. Laskowski, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1077.
- [50] K. Nonoyama, H. Ojima, K. Ohki, N. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta* 41 (1980) 155.
- [51] N. F. Curtis, I. R. N. McCormick, T. N. Waters, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1537.
- [52] D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2422.
- [53] G. R. Hall, D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 1956.
- [54] J. Sletten, *Acta Chem. Scand. A* 37 (1983) 569.
- [55] M. Julve, J. Faus, M. Verdaguer, A. Gleizes, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1985) 8306.
- [56] M. Julve, M. Verdaguer, M. F. Charlot, O. Kahn, R. Claude, *Inorg. Chim. Acta* 82 (1984) 5.
- [57] H. Ojima, K. Nonoyama, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 389 (1972) 75.
- [58] Y. Journaux, J. Sletten, O. Kahn, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [59] M. Verdaguer, M. Julve, A. Gleizes, O. Kahn, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 325.
- [60] A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, A. C. Fabretti, G. C. Franchini, *Inorg. Chim. Acta* 86 (1984) 169.
- [61] H. Lund, E. Hoyer, R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand. B* 36 (1982) 207.
- [62] J. J. Girerd, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3034.
- [63] C. Chauvel, J. J. Girerd, Y. Jeannin, O. Kahn, G. Lavigne, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3015.
- [64] J. J. Girerd, O. Kahn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 385; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 953.
- [65] O. Kahn, J. J. Girerd in A. Müller, B. Krebs (Hrsg.): *Sulfur, its Significance for Chemistry, for the Geo-, Bio-, and Cosmospere and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [66] R. Veit, J. J. Girerd, O. Kahn, F. Robert, Y. Jeannin, N. El Murr, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4448.
- [67] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* 115 (1959) 2.
- [68] P. J. Hay, J. C. Thibault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4884.
- [69] M. F. Charlot, M. Verdaguer, Y. Journaux, P. de Loth, J. P. Daudey, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3802.
- [70] J. P. Daudey, P. de Loth, J. P. Malrieu in [12].
- [71] P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4007.
- [72] O. Kahn in [12].
- [73] D. Gatteschi, A. Bencini in [12].
- [74] A. Abragam, B. Bleaney: *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon Press, Oxford 1970.
- [75] J. Owen, E. A. Harris in S. Geschwind (Hrsg.): *Electron Paramagnetic Resonance*, Plenum, New York 1972.
- [76] A. Bencini, M. Di Vaira, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [77] L. Banci, A. Bencini, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 761.
- [78] A. Bencini, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [79] T. Moriya, *Phys. Rev.* 120 (1960) 91.
- [80] J. J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* 10 (1959) 87.
- [81] Y. Journaux, O. Kahn, J. Zarembowitch, J. Galy, J. Jaud, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7585.
- [82] R. M. Dupeyre, A. Rassat, J. Ronzeaud, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6559.
- [83] M. Verdaguer, A. Michalowicz, J. J. Girerd, N. Alberding, O. Kahn, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3271.
- [84] F. Tinti, M. Verdaguer, O. Kahn, unveröffentlicht.
- [85] B. Chance, D. C. DeVaults, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schrieffer, N. Sutin (Hrsg.): *Tunneling in Biological Systems*, Academic Press, New York 1979.
- [86] B. N. Figgis, R. Mason, A. R. P. Smith, J. N. Varghese, G. A. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 703.
- [87] O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, J. P. Audié, J. M. Lehn, S. A. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5935.
- [88] M. Julve, M. Verdaguer, O. Kahn, unveröffentlicht.