

# Organische und metallorganische molekulare magnetische Materialien: Designer-Magnete

**Joel S. Miller\*** und **Arthur J. Epstein\***

Aus molekularen Spezies oder Polymeren zusammengesetzte und über organisch-synthetische Verfahren bei relativ niedriger Temperatur herstellbare Magnete stehen im Brennpunkt aktueller materialwissenschaftlicher Forschungen. Die angestrebten Eigenschaften derartiger, auf molekularen Spezies basierender magnetischer Materialien, insbesondere im Verbund mit den Eigenschaften, die gemeinhin bei Molekülen und Polymeren auftreten, könnten ihren Einsatz in zukünftigen Generationen von elektronischen, magnetischen und/oder phototonischen/photoelektronischen Geräten ermöglichen – von der Informationsspeicherung und magnetischen Bildverarbeitung bis hin zur Abschirmung statischer und niederfrequenter magnetischer Felder. Als erstes wird in dieser Übersicht eine kurze Einführung in das typische magnetische Verhalten molekulärer Materialien gegeben. Die drei un-

terschiedlichen Modelle, die einen Entwurf neuer magnetischer Materialien auf molekularer Basis ermöglichen, werden diskutiert. Um die notwendigen Spin-Spin-Kopplungen für makroskopisches ferro- oder ferrimagnetisches Verhalten zu erzielen, ist es unumgänglich, in Analogie zu den Proteinen Materialien mit den erforderlichen Primär-, Sekundär- und Tertiärstrukturen unter Ausnutzung dieser Prinzipien aufzubauen. Hierzu werden ausgewählte Ergebnisse präsentiert. Einige metallorganische Festkörper, die aus linearen Ketten aus alternierenden Metallocen-Donoren D und Cyankohlenwasserstoff-Acceptoren A zusammengesetzt sind, zeigen kooperative magnetische Phänomene. Ferromagnetisches Verhalten in Substanz wurde erstmals bei  $[Fe^{III}(C_5Me_5)_2]^{+} [TCNE]^{-}$  (TCNE = Tetracyanethylen) unterhalb der kritischen (Curie-)Temperatur  $T_c$  von 4.8 K

beobachtet. Der Austausch von  $Fe^{III}$  gegen  $Mn^{III}$  führt, in Übereinstimmung mit den für diese Klasse von Materialien entwickelten Molekularfeldmodellen, zu einem Ferromagneten mit  $T_c = 8.8$  K. Der Einsatz von  $Cr^{III}$  jedoch liefert, in Abweichung von diesem Modell, einen Ferromagneten mit einer auf 3.65 K erniedrigten kritischen Temperatur  $T_c$ . Eine Erweiterung auf die Reaktion eines Vanadium(0)-Komplexes mit TCNE führt zu einem Magneten mit  $T_c \approx 400$  K, einem Wert, der oberhalb der thermischen Zersetzungstemperatur des Materials liegt. Dieses Beispiel zeigt, daß ein magnetisches Material mit einer  $T_c$  deutlich oberhalb Raumtemperatur auf molekularer/organischer/polymerer Basis darstellbar ist. Abschließend wird eine neue Klasse eindimensionaler ferrimagnetischer Materialien auf der Grundlage von Metalloporphyrinen vorgestellt.

## 1. Einleitung

Seit Urzeiten haben Magnete das Interesse der Menschen erregt, und sie spielten eine wichtige Rolle bei der Entstehung von Wissenschaft und Technik und bei der Fortentwicklung der Gesellschaft<sup>[1]</sup>. Im wohl ältesten Beispiel von Technologietransfer aus dem Bereich der Festkörperwissenschaften nutzten chinesi-

sche Arbeiter die fundamentale Beobachtung magnetischen Verhaltens durch die alten Griechen aus und entwickelten den „nach Süden weisenden“ Kompaß<sup>[1b]</sup>. Die experimentelle<sup>[1c]</sup> und theoretische Festkörperphysik sowie die Quantenmechanik und die Molekülchemie verdanken dem Magnetismus sehr viel von ihrer heutigen Erscheinungsform. Magnete haben sich zu einem untrennbaren Bestandteil unseres täglichen Lebens entwickelt und sind aus diesem nicht mehr wegzudenken; in der westlichen Welt wurden 1990 Magnete im Wert von zwei Milliarden Dollar verkauft<sup>[2]</sup>.

Anwendungen von Magneten reichen von magneto-mechanischen Maschinen (reibungsfreie Lager, medizinische Implantate, magnetische Separatoren etc.) über magnetische Abschirmungen und elektromagnetische Strahlungsabsorber (Ableitung statischer und niederfrequenter magnetischer Felder), akustische Bauteile (Lautsprecher, Mikrophone), Anwendungen in der Telekommunikations-/Informationstechnik (Schalter, Sensoren, NMR-/ESR-Tomographie wie auch ma-

\* Dr. J. S. Miller<sup>[+1]</sup>  
Central Research & Development  
Experimental Station E328  
Du Pont, P.O. Box 80328, Wilmington,  
DE 19880-0328 (USA)

Dr. A. J. Epstein  
Department of Physics and Department of Chemistry  
The Ohio State University, Columbus, OH 43210-1106 (USA)  
Telefax: Int. + 614/292-3706

[+] Neue Adresse: Department of Chemistry, University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)  
Telefax: Int. + 801/581-8433

gnetische und optische Speicherplatten) bis hin zu Motoren und Generatoren<sup>[3]</sup>. Zukünftige „intelligente“ Materialien und Systeme werden auf „intelligenten“ Schalter, Sensoren und Umwandler angewiesen sein, die mit Sicherheit zum Teil aus magnetischen Materialien bestehen werden. Konsequenterweise bilden Magnete daher ein Kernstück moderner Materialforschung, wobei der Schwerpunkt auf der Verbesserung ihrer technologisch nutzbaren Eigenschaften liegt.

Gemeinsam ist allen derzeit eingesetzten magnetischen Materialien, daß sie a) aus Einzelatomen bestehen, b) auf d- oder f-Übergangsmetallen oder Lanthanoiden basierende spintragende Untereinheiten haben und c) erweiterte Netzwerkstrukturen in mindestens zwei Dimensionen aufweisen. Weiterhin werden sie d) nach metallurgischen Verfahren bei hohen Temperaturen dargestellt. Die Metamorphose von solchen anorganischen Materialien auf atomarer Basis zu organischen/polymeren Systemen auf molekularer Basis sollte ermöglichen a) die gezielte Veränderung der magnetischen Eigenschaften über etablierte organisch-chemische Methoden, b) eine Kombination der magnetischen mit anderen mechanischen, elektrischen und/oder optischen Eigenschaften und c) eine oft bei organischen

Materialien geschätzte einfache Verarbeitung (z.B. die Synthese bei niedriger Temperatur als Alternative zu den derzeit eingesetzten Hochtemperaturverfahren aus der Metallurgie. Mit dem Auftreten kooperativer magnetischer Phänomene in organischen/molekularen Materialien zeigt die Entdeckung von Magneten auf molekularer Basis deutliche Parallelen zur Entdeckung kooperativer elektrischer Phänomene in organischen/molekularen Supraleitern.

Häufig erhebt sich die Frage, was einen molekularen Magneten ausmacht. Wie zuvor erwähnt, bestehen klassische Magnete ausschließlich aus dichtgepackten, d- oder f-Orbitale aufweisenden, spintragenden Metallzentren und werden metallurgisch hergestellt. Im Gegensatz dazu muß ein organisches magnetisches Material zumindest eine spintragende Komponente auf der Basis von s- oder p-Orbitalen aufweisen und mit organisch-chemischen Methoden herstellbar sein; das bedeutet beispielsweise, daß eine organische Komponente des Materials eine aktive Rolle für das resultierende magnetische Verhalten spielt. Zwischen diesen Extremen liegen ausschließlich auf spintragenden Metallzentren basierende Materialien, die über organisch-chemische Verfahren dargestellt und modifiziert werden können.



*Joel S. Miller wurde in Detroit, Michigan, geboren. 1967 erhielt er von der Wayne State University seinen Bachelor of Science und 1971 von der University of California at Los Angeles seinen Ph. D. Nach einem Postdoktorandenauftenthalt an der Stanford University trat er 1972 dem Xerox Webster Research Center bei und 1978 der Occidental Research Corporation. Er war Gastprofessor für Chemie an der University of California at Irvine und 1981 Chairman der Southern California Section of the American Chemical Society. Von 1983 an war er für das Central Research & Development Department bei Du Pont als Forschungsleiter für Festkörperwissenschaften tätig. 1985 war er Gastwissenschaftler am Weizmann Institute und 1988 Gastprofessor an der University of Pennsylvania. Seit kurzem ist er Professor für Chemie an der University of Utah. Er ist Kuratoriumsmitglied bei Advanced Materials, Chemistry of Materials und dem Journal of Materials Chemistry sowie Mitglied der Inorganic Synthesis Corporation. Seine Forschungsinteressen sind die magnetischen, elektrischen und optischen Festkörpereigenschaften molekularer (organischer, metallorganischer und komplexchemischer) Verbindungen sowie Elektronentransferkomplexe und die Oberflächenmodifizierung von Festkörpern. Momentan arbeitet er an der Synthese und Charakterisierung molekularer Ferromagnete. Er ist Inhaber einer Reihe von Patenten, Autor von über 240 Veröffentlichungen und hat acht Monographien herausgegeben.*



*Arthur J. Epstein wurde in Brooklyn, New York, geboren. 1966 erhielt er vom Polytechnic Institute of Brooklyn seinen Bachelor of Science in Physik und 1971 seinen Ph. D. in Physik von der University of Pennsylvania. Nach dreizehn Jahren beim Xerox Webster Research Center, wo er leitender Wissenschaftler war, folgte er 1985 einem Ruf an die Ohio State University als Professor für Physik und Chemie. Seit 1989 ist er zusätzlich Direktor des Ohio State University Center for Materials Research. Er war auch zeitweilig Professor für Physik an der University of Florida und Gastprofessor an der Université d'Orsay (Paris-Sud) und am Technion-Israel Institute of Technology. Zu seinen Forschungsinteressen gehören experimentelle und theoretische Untersuchungen der magnetischen, elektronisch/optischen und Transporteigenschaften synthetischer Magnete (molekulare, organische und polymere Magnete) und synthetischer Metalle (leitfähige Polymere, organische und molekulare Materialien). Er beschäftigt sich auch mit der Frage möglicher Anwendungen unkonventioneller Materialien und ist auf diesem Gebiet für mehrere Firmen als Berater tätig. Er ist Regional Editor der Zeitschrift Synthetic Metals, Inhaber von 20 Patenten, Autor von mehr als 350 Veröffentlichungen und hat drei Versammlungsberichte herausgegeben.*

(beispielsweise Materialien, in denen die organische Komponente eine passive Rolle für das resultierende magnetische Verhalten spielt). Im Prinzip liegen auch organische, aber über metallurgische Verfahren, d. h. über Hochtemperaturpyrolyse organischer Verbindungen, hergestellte Materialien zwischen diesen Extremen. Welche spezifischen Kriterien für ein molekulares/organisches magnetisches Material man auch ansetzen mag, wir definieren ein organisches/polymeres magnetisches Material als ein Material, das über die etablierten Niedertemperaturverfahren der präparativen Organischen, Metallorganischen und Komplexechemie hergestellt worden ist. Wir verwenden den Ausdruck „molekulare Spezies“ für alle zuvor aufgeführten Komponenten, seien es nun Moleküle, Ionen oder Polymere. Dieses Charakteristikum ist all den Materialien gemein, die von der Mehrzahl der an Konferenzen zu diesem Thema teilnehmenden Wissenschaftler untersucht werden<sup>[4]</sup>.

Man sollte erwähnen, daß die aus diskreten Ionen zusammengesetzte ferromagnetische Zintl-Phase  $\text{Ca}_{14}\text{MnBi}_{11}$ <sup>[5]</sup> und der Ferromagnet  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  mit seiner kovalenten zweidimensionalen Netzwerkstruktur<sup>[6]</sup> ebenso wie einige magnetische Materialien, die durch Pyrolyse organischer Verbindungen gewonnen wurden<sup>[7]</sup>, aufgrund ihrer Herstellungswweise bei hohen Temperaturen nicht im Mittelpunkt dieser Übersicht stehen.

Obwohl bereits in den sechziger Jahren postuliert, konnten auf molekularen Spezies basierende ferromagnetische Systeme erst innerhalb des letzten Jahrzehnts synthetisiert werden<sup>[4, 8, 9]</sup>. Wir werden daher zunächst die für ein Verständnis der physikalischen Eigenschaften dieser Klasse von Materialien<sup>[9, 10]</sup> wichtigen Grundzüge magnetischen Verhaltens kurz erläutern und dann einige der Forschungsergebnisse diskutieren, die auf diesem sich rasch entwickelnden Gebiet moderner Materialforschung erzielt worden sind.

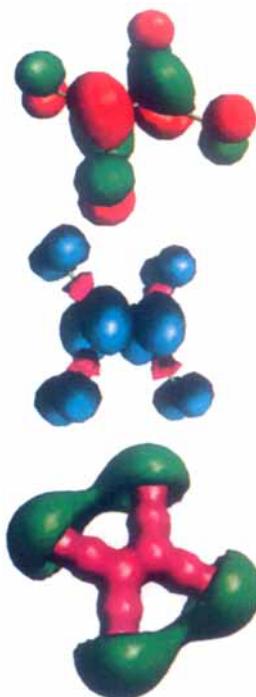
$[\text{TCNE}]^-$  besetzt das zusätzliche Elektron das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) von TCNE mit seiner abgeschlossenen Elektronenschale. Das ursprüngliche LUMO von TCNE ist nun ein partiell gefülltes Molekülorbital (Partially Occupied Molecular Orbital, POMO), wenn wir einem eingeschränkten Hartree-Fock-Formalismus für offene Elektronenschalen (Restricted Open Shell-Hartree-Fock, ROHF) folgen, bei dem alle Orbitale bis auf das POMO doppelt besetzt sind. (Zu beachten ist, daß sich der Be20 griff POMO auf Orbitalbesetzungen bezieht, die zu durchaus verschiedenartigen Zuständen führen können.) Im Falle von  $[\text{TCNE}]^-$  ist das POMO ein  $\pi^*$ -Orbital mit  $b_{2g}$ -Symmetrie<sup>[11]</sup>, und dieses Orbital weist mehrere Knoten auf, die von einem großen Knoten zwischen den Kohlenstoffatomen der zentralen Doppelbindung in TCNE dominiert werden (Abb. 1 oben). Im ROHF-Formalismus repräsentiert die Spindichte des POMOs die überschüssige Spindichte der molekularen Spezies; diese Spindichte erhält ein positives Vorzeichen und wird  $\alpha$ -Spin genannt. Darüber hinaus kann sich diese überschüssige Spindichte im Falle von  $[\text{TCNE}]^-$  nur in den p-Orbitalen befinden, und es sollte daher zu keinen Hyperfeinaufspaltungen im ESR-Spektrum kommen, da kein Mechanismus für eine Wechselwirkung des Spins mit den s-Orbitalen existiert, die als einzige die geeignete Symmetrie für eine Wechselwirkung mit den Kernspins aufweisen. Der einfachste Weg, um zu einer Kopplung aller Orbitale zu gelangen, ist die Anwendung des unbeschränkten Hartree-Fock(Unrestricted Hartree-Fock, UHF)-Modells, bei dem die Beschränkung auf eine Doppeltbesetzung der Orbitale nicht mehr streng gilt. Im UHF-Modell ist jedes Orbital einfach besetzt und läßt sich mathematisch für positive ( $\alpha$ ) oder negative Spindichten ( $\beta$ ) auflösen<sup>[11, 13a]</sup>. (Konventionsgemäß ist bei einem Radikal die positive ( $\alpha$ -Spin) größer als die negative Spindichte ( $\beta$ -Spin).) Da die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spindichten getrennt berechnet werden, ist eine Kopplung aller Orbitale unter Ausbildung von Regionen mit überschüssigem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Spin möglich. Der Anteil

## 2. Magnetisches Verhalten – eine Einführung

Magnetisches Verhalten ist typischerweise über die Anziehung (oder Abstoßung) eines Materials durch einen Magneten nachweisbar. Es basiert auf dem intrinsischen Eigendrehimpuls (Spin) eines Elektrons und auf der Art der Kopplung zwischen Elektronenspins auf benachbarten Atomen (oder Molekülen). Jedes Elektron weist ein winziges, mit dem quantenmechanischen „Spin“ verbundenes magnetisches Moment auf. Die Elektronen wiederum befinden sich in Orbitalen, wobei jedes mit zwei Elektronen besetzt sein soll – eines mit „Spin nach oben“, das heißt, mit einem in Richtung eines angelegten magnetischen Feldes ausgerichteten Spin ( $\uparrow$ ), und eines mit „Spin nach unten“, also mit einem entgegen der Richtung des angelegten Feldes ausgerichteten Spin ( $\downarrow$ ) – dies führt also zu einer Aufhebung beider Spinbeiträge. Ein Radikal ist ein Atom, Ion oder Molekül mit einer ungeraden Zahl an Elektronen (oder einer geraden Zahl  $n$  an Elektronen in mehr als  $n/2$  Orbitalen). Ein Radikal muß also wenigstens ein Orbital mit einem ungepaarten Elektron aufweisen und hat daher einen Nettospin.

Das ungepaarte Elektron hat eine räumliche Verteilung, Spindichte genannt, die sich von den Ladungs- und Elektronendichten einer molekularen Spezies unterscheiden kann. Bei einem Radikalanion wie dem Tetracyanethen-Radikalanion

Abb. 1. Informationen zur elektronischen Struktur von  $[\text{TCNE}]^-$ . Alle Rechnungen an  $[\text{TCNE}]^-$  wurden mit dem Programm DGauss auf der Basis lokaler Dichtefunktionen unter Verwendung der geometrieeoptimierten Struktur und unbeschränkter Spins durchgeführt; Darstellung mit UniChem [14a]. Höchstes besetztes  $\alpha$ -Spin-Orbital (oben); Spindichte (Mitte); Energieprofil des elektrostatischen Oberflächenpotentials (ESP) bei  $\pm 90 \text{ kcal mol}^{-1}$  (3.9 eV) (unten). Die ESP-Oberfläche wurde über die Wechselwirkung eines einfach positiv geladenen Teilchens mit der nichtrelaxierten molekularen Elektronendichte erhalten. Positive Bereiche (violett) korrespondieren mit repulsiven, negativen Bereichen (grün) mit attraktiven Wechselwirkungen (aus Lit. [14b]). (Die Abbildungen wurden freundlicherweise von D. A. Dixon und S. C. Walker zur Verfügung gestellt.)



an ungepaarter Spindichte auf einem Atom der molekularen Spezies muß aber nicht notwendigerweise den Beiträgen dieses Atoms am POMO entsprechen (Abb. 1 Mitte). Hinzu kommt, daß die Regionen mit überschüssigem Spin nicht länger durch das ROHF-POMO festgelegt werden; daher führt die Mischung mit s-Orbitalen zu ESR-Hyperfeinaufspaltungen.

Spinpolarisation kann entweder mit der Valence-Bond-(Abb. 2) oder der Molekülorbital-Methode beschrieben werden. Die Spinpolarisation bei Radikalen basiert auf unter-

gepaarte Elektron die gepaarten Spins in benachbarten  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Bindungen so polarisiert, daß sich eins der Bindungselektronen mehr in der Umgebung des einen als in der des anderen Atoms aufhält (Abb. 2).

Ein Weg zur Betrachtung der Ladungsverteilung in einer molekularen Spezies ist neben der Verwendung von Mulliken-Ladungen<sup>[13c]</sup> die Berechnung des elektrostatischen Oberflächenpotentials (Electrostatic Surface Potential, ESP). Die Wechselwirkungsenergie (anziehend oder abstoßend) einer Probeladung (in diesem Falle 1+) mit der nichtrelaxierten Elektronendichte wird hierzu berechnet, wie in Abbildung 1 unten für  $[\text{TCNE}]^-$  dargestellt. Die ESP-Oberfläche zeigt, daß die Stickstoffatome eine signifikante negative Ladung tragen, obwohl man formal den Hauptteil der negativen Ladung auf die beiden Kohlenstoffatome der zentralen Doppelbindung plazieren würde.

Die Nettospindichte von  $S = 1/2$  (positiv oder negativ) für jede Atomposition einer molekularen Spezies wird ermittelt, indem man getrennt die Beiträge jedes einzelnen „Spin nach oben“ oder „Spin nach unten“ besetzten Orbitals an jeder Atomposition aufsummiert, also z.B. die Summe aller  $\alpha$ -Spin-Elektronendichten abzüglich der Summe aller  $\beta$ -Spin-Elektronendichten bestimmt. Die Spin- und Elektronendichten im POMO unterscheiden sich von den Ladungsdichten im Molekül/Ion. Die Gesamtladungsdichte ist die Summe der Ladungsdichten jedes besetzten Energieniveaus ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin) an jeder Atomposition abzüglich der positiven Kernladung, und sie wird durch das ESP verdeutlicht, welches bei Annäherung einer Punktladung an die molekulare Spezies auftritt (Abb. 1 unten). Die Elektronendichte im POMO, die ungepaarte Spindichte und die Gesamtladungsdichte eines Moleküls werden sich daher voneinander unterscheiden, wie in Abbildung 1 für das Tetracyanethen-Radikal anion  $[\text{TCNE}]^-$  dargestellt.

Die Wellenfunktion und damit die Valenzelektronendichte im POMO werden rechnerisch bestimmt, obwohl Elektronen- und Spindichten über Beugungsmethoden auch experimentell ermittelt werden können. Die Valenzelektronendichte kann über Röntgen-Kleinwinkelstreuung<sup>[12e]</sup> oder bevorzugt über die Unterschiede in den Ergebnissen von Einkristall-Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen bei der gleichen Temperatur bestimmt werden. Die absolute Spindichte ist direkt über Einkristall-Beugungsstudien mit polarisierten Neutronen bei tiefer Temperatur zugänglich. Absolute Werte für Spindichten können experimentell auch über eine Analyse der NMR-Kontaktverschiebungen<sup>[12b]</sup> oder der ESR-Hyperfeinkopplungskonstanten<sup>[15]</sup> ermittelt werden; die Relaxationszeit der Spezies muß jedoch in einem für derartige Resonanzmessungen zugänglichen Bereich liegen, um ihre Anwendbarkeit zu ermöglichen.

Radikale sind normalerweise so weit voneinander entfernt, daß ihre magnetische Kopplungsenergie klein ist im Vergleich zur Kopplungsbrechenden thermischen Energie. Solche Spins koppeln nicht miteinander (richten sich also nicht gemeinsam aus), sondern bilden stattdessen einen schwachen Magneten (Paramagneten, Abb. 3a). Wenn die Radikale einander ausreichend nahe kommen, nehmen die Kopplungsenergien so weit zu, daß sie letztlich die Anordnung benachbarter Spins beeinflussen.

Erfolgt diese Anordnung in der Weise, daß sich die Spins antiparallel zueinander einstellen, so führt dies zu antiferromagnetischem Verhalten (Abb. 3b). Ferromagnetisches Verhalten

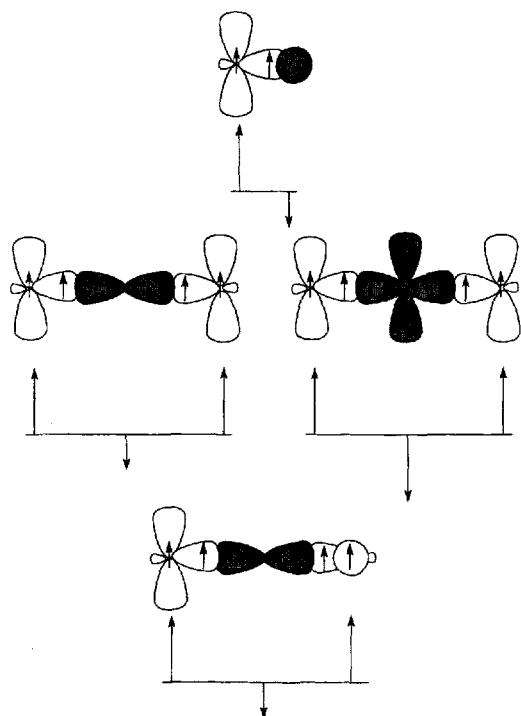


Abb. 2. Veranschaulichung der Orbitalwechselwirkungen bei Spinpolarisation in einer  $\sigma$ -Bindung (oben), zwischen  $\pi$ -Orbitalen über zwei  $\sigma$ -Bindungen (Mitte links), zwischen  $\pi$ -Orbitalen über  $\sigma$ -Bindungen und  $\pi$ -Orbitale (Mitte rechts) sowie zwischen orthogonalen  $\pi$ -Orbitalen über  $\sigma$ -Bindungen (unten).

schiedlichen Austauschwechselwirkungen zwischen den ungepaarten  $\alpha$ -Spin-Elektronen im POMO und den restlichen  $\alpha$ -Spin-Elektronen einerseits (Austausch  $\neq 0$ ) sowie den  $\beta$ -Spin-Elektronen andererseits (Austausch = 0). So polarisieren z.B. beim Li-Atom die 2s- die 1s-Elektronen aufgrund unterschiedlicher effektiver Potentiale für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spin-1s-Elektronen. Eine Abschwächung der Doppeltbesetzung des 1s-Orbitals führt zu einer Absenkung in der Energie. Ein anderer, für die Erklärung der Spindichteverteilung im  $\text{CH}_3$ -Radikal<sup>[13b]</sup> (positive Spindichte ( $\alpha$ ) auf dem Kohlenstoffatom und negative ( $\beta$ ) auf den Wasserstoffatomen) herangezogener Ansatz, derartige Spinpolarisationen zu berücksichtigen, besteht in der Anwendung zweier einfacher Regeln: 1) Elektronen auf ein- und demselben Atom tendieren zur parallelen Ausrichtung ihrer Spins – eine „inneratomare“ Hundsche Regel – und 2) Elektronen, die eine chemische Bindung ausbilden, weisen bevorzugt antiparallele Spins auf. Da die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spindichten miteinander wechselwirken können, kann Spinpolarisation auftreten, wobei das un-

in Substanz ist selten, tritt aber auf, wenn sich die Spins in einem Festkörper parallel zueinander anordnen (Abb. 3c), woraus ein nichtverschwindendes magnetisches Moment resultiert. So erfordert Ferromagnetismus also die kollektive Wechselwirkung individueller ungepaarter Spins unter gegenseitiger Ausrichtung. Ferrimagnete treten auf, wenn unterschiedlich große Momente (im wesentlichen eine unterschiedliche Zahl von Spins) in benachbarten Positionen auftreten, die sich zwar antiferromagnetisch ausrichten, aber gegenseitig nicht völlig aufheben; dies führt zu einem Nettomoment für den Festkörper (Abb. 3d).

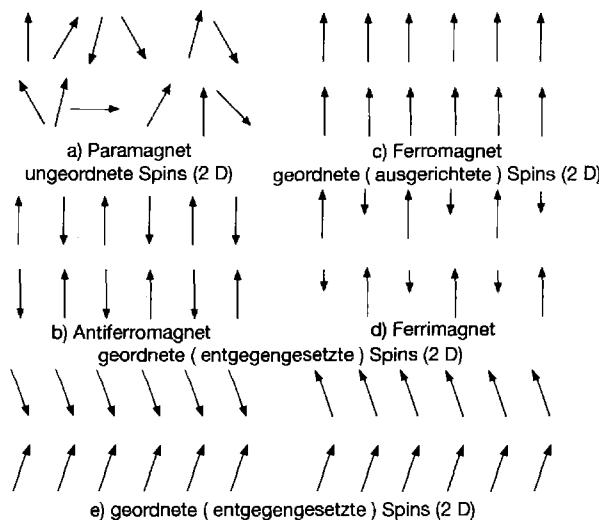


Abb. 3. Zweidimensionale Ausrichtung der Spins bei a) paramagnetischem, b) antiferromagnetischem, c) ferromagnetischem, d) ferrimagnetischem und e) gekippt-ferromagnetischem Verhalten.

Es ist unerlässlich zu erwähnen, daß dieses kommerziell nutzbare hochmagnetische Verhalten nicht die Eigenschaft einer einzelnen molekularen Spezies ist; es ist eine kooperative Festkörper-eigenschaft. Wechselwirkungen in drei Dimensionen sind typischerweise erforderlich, wenn weitreichende magnetische Ordnung und ferromagnetisches Verhalten in Substanz erzielt werden sollen, obwohl Wechselwirkungen in zwei Dimensionen in einigen Fällen ausreichen, wie eventuell auch im Falle von  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ <sup>[6a]</sup>: hier können die Schichtabstände durch Austausch von  $\text{Rb}^+$  gegen sperrige Alkylammonium-Gegenionen vergrößert werden (siehe unten), ohne daß sich  $T_c$  nennenswert ändert. Für streng eindimensionale Wechselwirkungen zwischen direkten Nachbarn kann weitreichende Ordnung nur bei 0 K auftreten. Trotzdem kann es für den Spezialfall einer Kette mit statistisch auftretenden anisotropen Wechselwirkungen zu Hystereseffekten kommen, die eine dreidimensionale Ordnung vortäuschen (siehe unten). Im Falle von Ferrimagneten (z.B. für Ketten aus alternierenden quantenmechanischen ( $S = 1/2$ ) und klassischen Spins ( $S > 1/2$ )) kann die Nettomagnetisierung als Funktion der zunehmenden Temperatur ihr Vorzeichen ändern (es kann z.B. zur Kompensation kommen).

Wie zuvor erwähnt, werden magnetische Materialien durch ihr Verhalten gegenüber einem Magneten in ihrer Nähe oder präziser durch ihre Reaktion auf ein angelegtes magnetisches Feld  $H$  charakterisiert. Für ideale, nicht miteinander wechselwirkende Spins wird unter dem angelegten magnetischen Feld  $H$

ein magnetisches Nettomoment, also eine Magnetisierung  $M$  im Festkörper induziert, wobei  $M$  proportional zu  $H$  ist [Gl. (1)].

$$M = \chi H \quad (1)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\chi$  wird molare magnetische Suszeptibilität genannt und hängt über die Curie-Beziehung [Gl. (2)] von der Temperatur ab. Dabei ist  $C$  die Curie-Kon-

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2)$$

stante in  $\text{emu K mol}^{-1}$ , definiert nach Gleichung (3) mit der Spinquantenzahl  $S$  (die Hälfte der Zahl an ungepaarten Elektronen je Radikal), der Avogadro-Konstanten  $N$ , dem Landé-Faktor  $g$ , dem Bohrschen Magneton  $\mu_B$  und der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ . Manchmal wirkt auf die Spins infolge von

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k_B} \quad (3)$$

kooperativen Wechselwirkungen mit benachbarten Spins ein effektives paralleles (oder antiparalleles) Austauschfeld ein, wodurch die gemessene Suszeptibilität größer (oder kleiner) wird als nach dem Curie-Gesetz für unabhängige Spins zu erwarten wäre. Der Verlauf der Suszeptibilität bei hoher Temperatur läßt sich häufig durch das Curie-Weiss-Gesetz [Gl. (4)] beschreiben,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (4)$$

wobei  $\theta$  für parallele (ferromagnetische) und antiparallele (antiferromagnetische) Wechselwirkungen größer bzw. kleiner als null wird. Der Wert für  $\theta$  kann aus dem Schnittpunkt der linearen Extrapolation einer Auftragung von  $\chi^{-1}$  gegen hohe Temperaturen  $T$  mit der Abszisse ( $\chi^{-1} = 0$ ) bestimmt werden; der Wert für  $\chi$  ist temperaturabhängig. Häufig wird von Chemikern das effektive Moment  $\mu_{\text{eff}}$  oder manchmal einfach das Produkt  $\chi T$  angegeben. Das effektive Moment ist gemäß Gleichung (5) definiert<sup>[16a]</sup>.

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3\chi k_B T}{N}} = 2.83 \sqrt{\chi T} \quad (5)$$

Im Falle eines einfachen Systems aus einem Mol nicht interagierender Spins ( $\theta = 0$ ), und  $S$  als gültiger Spinquantenzahl ist  $\mu_{\text{eff}}$  temperaturunabhängig [Gl. (6)].

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_B \sqrt{g^2 S(S+1)} \quad (6)$$

Die Magnetisierung  $M$  weist ebenfalls eine charakteristische Abhängigkeit vom angelegten magnetischen Feld auf, womit eine schnelle qualitative Bestimmung des magnetischen Verhaltens möglich wird. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldstärken (Bedingungen, bei denen die magnetische Energie ( $gS\mu_B H$ )<sup>[16b]</sup> in der Größenordnung der thermischen Energie ( $k_B T$ ) liegt) gehorcht die Magnetisierung nicht länger Gleichung (1), sondern nähert sich einem Grenzwert, der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  an [Gl. (7)].  $M_s$  wird in  $\text{emu G mol}^{-1}$

$$M_s = \mu_B N S g \quad (7)$$

angegeben, manchmal wird auch  $\mu_B$  pro Molekül als Einheit verwendet. Für unabhängige Spins wird die Temperaturabhängigkeit von  $M$  durch die Brillouin-Funktion [Gl. (8)] bestimmt:

$$M = \mu_B N S g B \quad (8)$$

schrieben, wobei

$$B = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right)$$

und

$$x = \frac{g S \mu_B B}{k_B T}$$

Die Brillouin-Funktion ist nicht länger gültig, wenn signifikante ferromagnetische oder antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Spins auftreten. Trotzdem kann für  $T \gg \theta$  eine effektive Temperatur  $T_{\text{eff}} = T - \theta$  im Argument der Brillouin-Funktion verwendet werden, um eine „Anpassung“ der Daten zu erhalten<sup>[38]</sup>. In Tabelle 1 sind einige typische Erwartungswerte für  $\chi T$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  und  $M_s$  als Funktion von  $S$  aufgelistet.

Tabelle 1. Repräsentative Werte für  $\chi T$ ,  $\mu_{\text{eff}}$  und  $M_s$  als Funktion von  $S$  und dem Lande-g-Faktor.

$S$	$g$	$\chi T$ [emu K mol <sup>-1</sup> ]	$\mu_{\text{eff}}$ [ $\mu_B$ mol <sup>-1</sup> ]	$\mu_{\text{eff}}^2$ [ $\mu_B^2$ mol <sup>-2</sup> ]	$M_s$ [emu G mol <sup>-1</sup> ]	$gS$ [ $\mu_B$ pro Molekül]
1/2	2	0.375	1.73	3	5585	1
2 × 1/2	2	0.750	2.45	6	11170	2
1	2	1.000	2.83	8	11170	2
3 × 1/2	2	1.125	3.00	9	16755	3
1/2 + 1	2	1.375	3.32	11	16755	3
3/2	2	1.875	3.87	15	16755	3
4 × 1/2	2	1.500	3.46	12	22340	4
2 × 1	2	2.000	4.00	16	22340	4
1/2 + 3/2	2	2.250	4.24	18	22340	4
1/2 + 2	2	3.375	5.20	27	27925	5

Die Temperaturabhängigkeiten von  $\chi$ ,  $\chi^{-1}$  und  $\mu_{\text{eff}}$  für unabhängige (Curie-)Spins und Spins mit ferro- und antiferromagnetischen Wechselwirkungen sind in Abbildung 4 dargestellt; einige Varianten feldabhängigen Verhaltens der Magnetisierung sind in Abbildung 5 schematisch wiedergegeben.

Bei ausreichend niedriger Temperatur können sich die Spins ordnen. Diese Temperatur ist die kritische Temperatur  $T_c$ . Wenn sich die Spins parallel zueinander ausrichten (Ferromagnet, Abb. 3c), dann tritt selbst bei nicht angelegtem Feld eine spontane makroskopische Magnetisierung auf ( $M(H_{\text{angelegt}} = 0) > 0$ ), und in diesen Fällen wird die kritische Temperatur manchmal als Curie-Temperatur  $T_c$  bezeichnet. Wenn sich benachbarte Spins antiparallel zueinander ausrichten (Antiferromagnet, Abb. 3b), dann gibt es kein makroskopisches Nettomoment, die Suszeptibilität zeigt eine Anisotropie, und die kritische Temperatur erhält in diesem Fall manchmal den Namen Néel-Temperatur  $T_N$ . Wie zuvor bemerkt, kann Ferrimagnetismus auftreten, wenn die antiferromagnetisch an-

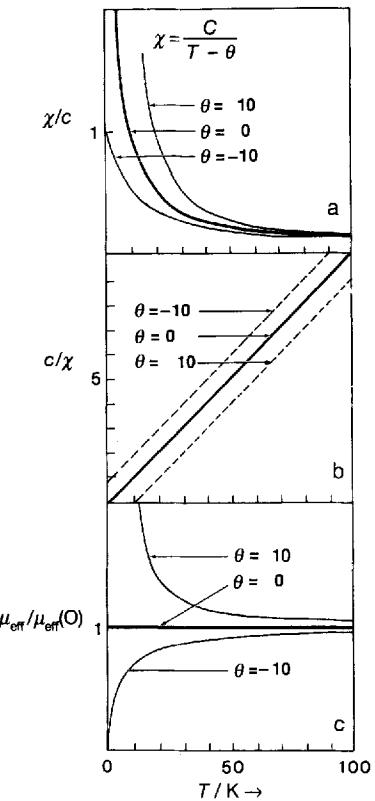


Abb. 4. Suszeptibilität  $\chi$  (a), reziproke Suszeptibilität  $\chi^{-1}$ , extrapoliert aus dem Hochtemperaturbereich (b), und effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$  (c) als Funktion der Temperatur für unabhängige Spins  $S = 1/2$  ( $g = 2$ ), sowie für ferromagnetisch ( $\theta = 10$  K) und antiferromagnetisch koppelnde Spins ( $\theta = -10$  K): das Curie-Weiss-Gesetz (aus Lit. [9]).

geordneten Spins unterschiedliche lokale Momente aufweisen, was zu einer unvollständigen Kompensation von parallelen und antiparallelen Spin-Untergittern und damit zu einem reduzierten, aber nicht verschwindenden Moment führt (Abb. 3d).

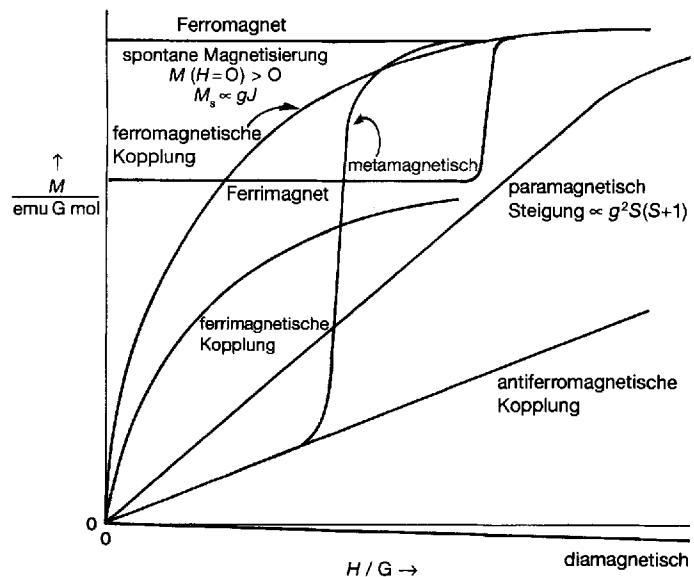


Abb. 5. Schematische Darstellung der Magnetisierung  $M$  als Funktion des angelegten magnetischen Feldes  $H$  für häufig auftretende Fälle magnetischen Verhaltens (aus Lit. [9]).

Auch hier wird die kritische Temperatur mitunter als Néel-Temperatur  $T_N$  bezeichnet.

Deutlich unterhalb der kritischen Temperatur sind bei Ferro- und Ferrimagneten auf der mikroskopischen Skala alle atomaren oder molekularen magnetischen Momente mehr oder weniger vollständig ausgerichtet. Reale Proben jedoch sind aus kleinen, Domänen genannten Bereichen zusammengesetzt, innerhalb derer die lokale Magnetisierung weitgehend gesättigt ist. Die magnetischen Momente in benachbarten Domänen sind nicht parallel zueinander ausgerichtet. Dieses Phänomen hat seinen Ursprung in einer Absenkung der Gesamtenergie des Magneten durch den Übergang von einer Konfiguration mit ausschließlich parallelen Momenten (mit viel in dem durch diese Momente erzeugten Magnetfeld gespeicherter Energie) zu einer Anordnung von Domänen unterschiedlicher Orientierung (mit nur wenig in Magnetfeldern gespeicherter Energie, aber zusätzlicher Energie, die für die Ausbildung von „Domänenwänden“ zwischen den Domänen aufgewendet werden müßte). Das Koerzitivfeld  $H_c$  ist das zu einer Reduzierung der Magnetisierung einer Probe auf null notwendige magnetische Gegenfeld, wenn von einem Zustand gesättigter Magnetisierung ausgegangen wird. „Harte“ Magnete haben hohe Werte für  $H_c$  ( $> 100$  Oe), während „weiche“ Magnete niedrige, manchmal unterhalb der Nachweisgrenze liegende Werte ( $< 10$  Oe) aufweisen. Die magnetische Speicherung von Daten erfordert hohe Werte für  $H_c$  (Hunderte von Gauss), während kleine Werte (Milligauss) für

Wechselstrommotoren ausreichen. Ein Beispiel für einen auf molekularen Spezies basierenden, weichen Ferromagneten ist der Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]\text{Cl}$ , der anhand seiner magnetischen Suszeptibilität, Wärmekapazität und  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer-Spektren charakterisiert wurde. Er hat eine kritische Temperatur  $T_c$  von 2.46 K, zeigt aber keinerlei Hystereseeffekte<sup>[17]</sup>. Magnetische Materialien mit Dimensionen unterhalb der Domänengröße, z.B. natürlich vorkommendes Ferritin, zeigen superparamagnetisches (Hochspin-) Verhalten<sup>[18a]</sup>. Magnetisierung und Koerzitivität sind wichtige Parameter bei der Ermittlung des kommerziellen Nutzens von Magneten. Tabelle 2 faßt die Werte für einige der gebräuchlicheren magnetischen Materialien und für neue, auf molekularen Spezies basierende Magnete zusammen.

Es ist instruktiv, über die limitierende Größe eines Moleküls nachzudenken, oberhalb derer sich dessen Spins nicht mehr länger innerhalb nur einer Domäne ausrichten werden. Berechnungen der Größe einzelner magnetischer Domänen sind sehr komplex, bedingt durch Abhängigkeiten von einer Vielzahl an Faktoren wie der Geometrie, der magnetischen Anisotropie etc.<sup>[18b, d]</sup>, und unseres Wissens nach wurde diese Frage bisher weder experimentell noch theoretisch für ein auf molekularen Spezies basierendes System angegangen. Als ein erstes Modell könnte man die typischen Springratenenordnungen in einem bekannten Eindomänenmaterial heranziehen. Eine einzelne Domäne von Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , wie sie in magnetotaktischen Bakte-

Tabelle 2. Ausgewählte magnetische Eigenschaften repräsentativer magnetischer Materialien.

Material	Magnetismus [a]	$M$	$T_c$	Dichte	Sättigungsmagnetisierung [emu G]				Koerzitivität [b]	Röntgenbeugung [b]
	$\theta$ [K]	[g mol <sup>-1</sup> ]	[K]	[g cm <sup>-3</sup> ]	[mol <sup>-1</sup> ]	[M <sup>-1</sup> ]	[g <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-3</sup> ]	$H_c$ [G] (T[K])	
Eisen	1101	FO	55.8	1043	7.86	12175	218	1715	1	SC
Cobalt	1408	FO	58.9	1394	8.89	9500	9500	161	1434	SC
Nickel	650	FO	58.7	627	8.91	3200	3200	54.5	486	≈ 7
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	673	FI	232	858	5.1	21300	7100	91.8	468	213
$\text{SmCo}_5$		FO	445	993	8.59	66050	11000	148	1275	56000
$\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{14}\text{B}$		FO	1081	585	7.6	181100	11300	168	1273	25000
$\text{Cr}^{\text{V}}\text{O}_2$		FO	84	387	4.89	8800	8800	105	512	650
$\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$	92	FO	365	52.4	2.91	22700	22700	62.2	181	SCn
$\text{Rb}_2\text{CrCl}_3\text{Br}$		FO	409	55	3.26	22500	22500	55	179	Pn
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2]$	3.6	FO	388	2.46	1.5	14500	14500	37.4	56.1	keine
$\beta\text{-}[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Pc}]$ [c]	23	C/W	567	8.3	1.63	12000	12000	21.1	34.4	SC
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{obbz}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 13]		FI	465	14	1.8	22300	11150	48	86.3	60 (4.2)
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{obbz}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		FI	417	4.6	1.8	22300	11150	53.5	96.3	10 (2)
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Terephalato})\text{MeOH}] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$		FO	269	13	1.65	6400	6400	23.8	39.3	80 (4.2)
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pbaOH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		FI	385	30	2	22300	11150	58	116	60 (4.2)
$[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pbaOH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 14		FI	403	4.6	2.02	22300	11150	55.4	112	50 (1.3)
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2\text{NITEt}]$ 15		FI	654	8.1	1.61	22000	22000	33.6	54.1	320 (1.2)
$[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2\text{NITPr}]$		FI	668	7.6	1.61	22000	22000	32.9	53	< 5 (1.2)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(4\text{-Imidazolacetat})_2] \cdot 2\text{MeOH}$		C/W	370	15	1.57	3900	3900	10.5	16.5	6200 (4.2)
$[(\text{NBu}_4)_2\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3)]$	19	FO	617	14	1.49	27590	13795	44.7	66.6	160 (5)
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$	30	FO	454	4.8	1.31	16300	16300	35.9	47	1000 (2)
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNQ}]^-$	3	MM	531	2.55	1.26	18000	18000	33.9	42.7	$H_{\text{cr}}$ 1.6 kG
$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{C}_4(\text{CN})_6]^-$	35	FO	502		1.31	17700	17700	35.2	46.1	keine
$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$	22.2	FO	527	3.65	1.21					keine
$[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNQ}]^-$	11.6	FO	527	3.1	1.25	22500	22500	42.7	53.4	keine
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNQ}]^-$	10.5	FO	530	6.2	1.26	13500	13500	25.5	32.1	3600
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$	22.6	FO	453	8.8	1.31	20000	20000	44.2	57.8	1200 (2)
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{DDQ}]^-$	27.8	MM	552	8.5	1.39	24200	24200	43.8	60.9	P
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)]^-$	3.7	MM	896	2.8		12500	6250			$H_{\text{cr}}$ 800 G
$[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}]^{2+} [\text{TCNE}]^-$	61	FO	980	18	1.33	30000	30000	30.6	40.7	375 (5)
$\beta\text{-}p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NIT}$ 17	1	FO	278	0.6	1.41	2800	2800	10.1	14.2	~ 1 (0.44)
Tanolsuberat 18	0.7	MM	483	0.38	1.12	11125	11125	23	25.8	$H_{\text{cr}}$ 100 G
$[\text{V}(\text{TCNE})_2] \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	> 350	FI	350	> 350		6000	6000	17.1	60 (300)	D

[a] FO = Ferromagnet, FI = Ferrimagnet, MM = Metamagnet, C/W = gekippter/schwacher Ferromagnet. [b] D = Ungeordnet, P = an Pulver, Pn = Neutronenbeugung an Einkristall, SCn = Neutronenbeugung an Einkristall, UC = Elementarzellenparameter bestimmt  $H_{\text{cr}}$  = kritisches Feld für Metamagnetismus. [c] obbz =  $N,N'$ -Bis(2-carboxyphenyl)oxamidato, NIT = Nitronylnitroxid; die weiteren Abkürzungen sind im Text erklärt.

rien auftritt<sup>[19]</sup>, hat ein Volumen von ca.  $1 \times 10^8 \text{ Å}^3$ <sup>[19]</sup>, beinhaltet somit  $1.2 \times 10^6 \text{ Fe}_3\text{O}_4$ -Einheiten mit jeweils vier Nettospins oder eine Gesamtzahl von ca.  $5 \times 10^6$  Spins (0.05 Spins pro  $\text{Å}^3$ ). Unter der Annahme, daß beim Eisen eine sphärische Einzeldomäne einen effektiven kritischen Domänenradius von 75 Å hat<sup>[18e]</sup>, enthält jede Eindomänenpartikel  $1.5 \times 10^4$  Eisenatome und damit ca.  $3.3 \times 10^4$  Spins (0.2 Spins pro  $\text{Å}^3$ ). Gleichermaßen ergibt sich für Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B unter der Annahme eines konservativen Einzeldomänenradius von 150 Å<sup>[18f]</sup> eine Zahl von  $2 \times 10^6$  Spins (0.1 Spin pro  $\text{Å}^3$ ) je Domäne. Nimmt man also an, daß eine einzelne Domäne zumindest  $\approx 10^6$  Spins beinhaltet, so ist es plausibel, daß ein Material auf der Basis molekularer Spezies ebenfalls eine einzelne Domäne sein sollte, wenn es aus ca.  $10^6$  Repetitionseinheiten mit einem Äquivalentgewicht von jeweils 100 Dalton besteht (also ein Molekulargewicht von  $10^8$  Dalton hat), die jeweils einen einzelnen Spin tragen. Die räumlichen Abmessungen einer solchen Domäne wären recht groß, und die zugehörige Spindichte relativ niedrig. Man beachte, daß die Domänengröße ebenfalls stark von der Form des Teilchens abhängt; so führt z.B. die Formänderung einer Eisenpartikel von einer Sphäre zu einem gestreckten Ellipsoid mit einem Halbachsenverhältnis von zehn zu einer Zunahme der Domänengröße von  $1.5 \times 10^5$  auf  $9.6 \times 10^7$  Fe-Atome<sup>[18e]</sup>. Daher können Materialien mit großem Länge-zu-Breite-Verhältnis wie lineare oder nur minimal verzweigte Polymere eine weitaus höhere Zahl an Spins und größere Abmessungen erfordern und dennoch eine einzelne magnetische Domäne bleiben.

Unter der Voraussetzung, daß diese relativ großen, als einzelne Domänen vorliegenden molekularen Spezies räumlich weit voneinander getrennt sind und somit diese Moleküle nur sehr schwach miteinander wechselwirken, spiegelt die Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit der gemessenen Magnetisierung das Verhalten von Eindomänenpartikeln wieder. In diesem Fall folgt die Magnetisierung des Eindomänenmoleküls der Richtung des angelegten Magnetfeldes über eine Rotation des magnetischen Moments. Ist eine uniaxiale Anisotropie vorhanden, dann wird eine Barriere für die Drehung des magnetischen Moments als Antwort auf die Veränderungen im magnetischen Feld existieren. Das „supermagnetische“ Verhalten von Eindomänenmagneten unterscheidet sich also in seiner Dynamik von der durch eine Wanderung der Domänenwälle verursachten Umkehrung der Magnetisierung innerhalb eines Vieldomänenpartikels<sup>[10, 20]</sup>.

Viele weitere magnetische Phänomene können auftreten; „verkanteter“ Ferromagnetismus, Metamagnetismus und Spinglas-Verhalten sind nur einige Beispiele. Ein verkanteter Ferromagnet kann aus einer Schräglage ferromagnetisch koppelnder Ketten relativ zueinander resultieren, wobei es, obwohl das Material ferromagnetisch ist, zu einer Abnahme des Moments kommt (siehe Abb. 3e). Manchmal wird ein verkanteter Ferromagnet auch als schwacher Ferromagnet bezeichnet. Ein auf einer molekularen Spezies basierendes Beispiel ist Phthalocyaninatomangan(II) [MnPc]. Dieser Komplex hat eine  $T_c$  von 8.3 K, aber eine nur 72% der vollausgerichteten spins entsprechende Sättigungsmagnetisierung, bedingt durch eine aus dem fischgrätenartigen Strukturmotiv herrührenden Verkantung der Spins<sup>[21]</sup>. In anderen Fällen kann es im geordneten Zustand zu einer Verkantung der Spins benachbarter magnetischer Zentren relativ zueinander kommen.

Metamagnetismus ist eine magnetfeldabhängige Umwandlung von einem antiferromagnetischen in einen ferromagnetischen Zustand mit hohem Moment; die in Abbildung 3b dargestellte Spinanordnung geht dabei in die in Abbildung 3c gezeigte über. Decamethylferrocenium-7,7,8,8-tetracyan-p-chinodimethanid [Fe(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][TCNQ] ist ein auf einer molekularen Spezies basierender Metamagnet (siehe Abschnitt 5). Spingläser treten auf, wenn benachbarte Spins im Nahbereich räumlich miteinander korrelieren, aber keine Fernordnung auftritt. Ein Spinglas hat ebenfalls die in Abbildung 3a gezeigte Spinanordnung eines Paramagneten. Aber im Gegensatz zu einem Paramagneten, bei dem die Ausrichtung der Spins mit der Zeit variiert, behalten die Spins in einem Spinglas ihre Orientierung bei. In einem „korrelierten“ Spinglas weisen die Spins im Falle kurzer Distanzen in dieselbe Richtung; es tritt jedoch keine Fernordnung auf. [V(TCNE)<sub>x</sub>] ·  $\gamma$ (MeCN) bei niedriger Temperatur ist ein Beispiel für ein korreliertes Spinglas (siehe Abschnitt 9).

Ähnlich dem wohlbekannten kritischen Verhalten beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit tritt auch kritisches Verhalten beim Einsetzen kooperativer magnetischer Ordnung in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_c$  auf. Die kritischen Exponenten können mit den theoretisch zu erwartenden verglichen werden, um die Dimensionalität und die Anisotropie der Spinwechselwirkungen, die die Ausbildung des geordneten Spinzustands dominieren, zu ermitteln.

### 3. Der Ursprung des kooperativen magnetischen Verhaltens in molekularen magnetischen Materialien

Zur Erzeugung eines molekularen magnetischen Materials ist es erforderlich, daß sich die Spins in allen drei Dimensionen des Festkörpermaterials ausrichten<sup>[22]</sup>. Die „Austauschwechselwirkung“  $J$  beschreibt Art (ferro- oder antiferromagnetisch) sowie Grad der Kopplung zwischen Spinaaren und ist in erster Näherung eine Zweikörperwechselwirkung. Daher sind magnetische Austauschwechselwirkungen in allen drei Dimensionen unbedingt erforderlich, und jedes de-novo-Design von neuen Materialien muß eine Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Spins in allen Raumrichtungen mit einschließen<sup>[22]</sup>. Um dies zu erreichen, ist es daher notwendig, Vorzeichen und Betrag des Austauschs zwischen Paaren von Spins molekularer Spezies zu untersuchen.

Die magnetische Austauschwechselwirkung ist eine direkte Konsequenz aus den Forderungen der Quantenmechanik. Die elektronische Gesamtwellenfunktion kann in Raum- und Spintermen zerlegt werden. Da Elektronen Fermionen sind, muß die elektronische Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein. Der Spin- (magnetische) Austausch hat seinen Ursprung darin, daß bei Vertauschung zweier Elektronen das Vorzeichen der Gesamtwellenfunktion wechselt muß. Bringt man beispielsweise zwei Wasserstoffatome zusammen, um H<sub>2</sub> zu bilden, und haben die beiden Elektronen antiparallelen Spin ( $\uparrow\downarrow$ :  $S_1 + S_2 = 0$ ), dann ist die Realraum-Wellenfunktion symmetrisch oder bindend. Im Falle paralleler Elektronenspins ( $\uparrow\uparrow$ :  $S_1 + S_2 = 1$ ) ergibt sich eine antisymmetrische oder antibindende Wellenfunktion. Die Differenz in der Energie der symmetrischen und antisymmetrischen Wellenfunktionen ist mit der Austausch-

energie verknüpft. Die niedrigere Energie der bindenden Realraum-Wellenfunktion für  $H_2$  führt zu einem antiferromagnetischen Austausch, da beide Elektronenspins antiparallel ausgerichtet sind.

Die starke Annäherung zweier spintragender molekulärer Spezies A und B führt zu einer analogen Wechselwirkung. Die neue Gesamtwellenfunktion wird häufig so berechnet, daß man die Konfigurationswechselwirkung (Configuration Interaction, CI) mit berücksichtigt (also über einen Ansatz aus der Störungstheorie). Dies bedeutet, daß die Gesamtwellenfunktion für das kombinierte Paar von Molekülen angänahert wird, indem man dem Grundzustand einen angeregten Zustand beimischt, der sich aus der Anregung eines Elektrons von einem teilweise besetzten (spintragenden) Orbital von A in ein virtuelles (leeres) Orbital von B – wie auch im umgekehrten Fall für teilweise besetzte Orbitale von B und virtuelle von A – ableitet. Dies führt zu einem neuen Satz von Energien für jeden Spinsymmetriezustand. Der Spinzustand der Konfiguration niedrigster Energie legt fest, ob die beiden molekulären Spezies antiferromagnetisch (antiparallele Spins auf den benachbarten Molekülen) oder ferromagnetisch (parallele Spins auf den benachbarten Molekülen) miteinander koppeln. Die Energiedifferenz zwischen dieser Konfiguration niedrigster Energie und der Konfiguration niedrigster Energie für den entgegengesetzten Spinzustand steht in Beziehung zu der Austauschenergie<sup>[23, 24]</sup>. Die relativen Energien der unterschiedlichen Konfigurationen hängen stark ab von den Charge-Transfer(CT)-Integralen  $\beta_{AB}^{ij}$  zwischen den ausgewählten Orbitalen i und j von A bzw. B sowie von der Energiedifferenz  $\Delta E_{AB}^{ij}$  zwischen dem Grundzustand der isolierten Spezies A und B und den Konfigurationen verschiedener angeregter Zustände. Die Größe eines jeden Beitrags zur paarweisen Gesamtaustauschwechselwirkung ist proportional zu  $(\beta_{AB}^{ij})^2 / \Delta E_{AB}^{ij}$ , wobei das Vorzeichen durch den Gesamtspin des angeregten Zustands festgelegt wird<sup>[25, 26]</sup>. (Die Ausbildung dieser „in der Entstehung begriffenen“ chemischen Bindung wird manchmal „kinetischer“ Austausch benannt.) Wenn das Charge-Transfer-Integral zwischen A und B null ist (z. B. für orthogonale Orbitale), so liegen die antisymmetrierte Realraum-Gesamtwellenfunktion und die symmetrierte Spinfunktion (Hochspinzustand) niedriger in der Energie als die symmetrierte Realraum-Gesamtwellenfunktion und die antisymmetrierte Spinfunktion (Zustand niedrigen Spins), die Hundsche Regel ist gültig. (Wenn sich A und B jedoch so weit annähern, daß eine kovalente Bindung gebildet wird, dann muß natürlich der störungstheoretische Ansatz über die CI durch die Berechnung der gesamten Wellenfunktion des aus A und B gebildeten neuen Moleküls ersetzt werden.)

Es ist unmöglich, die Gesamtenergien und CT-Integrale für Paare molekulärer Spezies exakt zu berechnen, die jeweils Hunderte von Elektronen aufweisen. Daher wurden eine Reihe vereinfachender Spezialfälle des CI-Konzepts als praktische Hilfe beim Entwurf synthetischer molekulärer Magnete ausgearbeitet. Diese Näherungen unterscheiden sich in ihrer Komplexität und ihrer Brauchbarkeit für den Synthesechemiker. Der einfachste intramolekulare Ansatz ist die Annahme molekulärer Spezies mit Spins in orthogonalen Orbitalen. Beim nächst einfacheren Ansatz würde die Spinpolarisation über verbrückende Gruppen mit vollbesetzten Orbitalen berücksichtigt, die zwei spintragende Spezies miteinander verbinden. Die darauffolgen-

de Stufe der Beschreibung von Wechselwirkungen beinhaltet den partiellen Transfer von Elektronen zwischen unterschiedlichen molekularen Spezies. Der einfachste intermolekulare Ansatz verwendet die CI der spintragenden, jeweils als abgeschlossene Einheiten betrachteten molekularen Spezies, wobei nur Wechselwirkungen zwischen dem POMO einer molekularen Spezies mit dem POMO ihres Nachbarn untersucht werden. Andere noch komplexere Fälle schließen die CI zwischen dem nächsthöchsten HOMO (NHOMO) und/oder dem nächstniedrigsten LUMO (NLUMO) eines Paars molekulärer Spezies mit ein. Eine noch aufwendigere Variante ist die Berücksichtigung von Anregungen ausgehend von besetzten A-Orbitalen in virtuelle Orbitale derselben Spezies wie auch in virtuelle Orbitale von B. Wiederum ist es wichtig, darauf hinzuweisen, daß die CI-Modelle Zweikörperterme (paarweise Kopplungen) liefern. Dies reicht nicht aus, um dreidimensionales magnetisches Verhalten zu erklären, für das Konfigurationswechselwirkungen in allen drei Raumrichtungen entscheidend sind.

Eine Steigerung in der Komplexität von CI-Berechnungen führt zu einer präziseren Beschreibung des Systems, schränkt aber auch den Nutzen für den praktizierenden Synthesechemiker ein. Als praktischen Führer für den Synthesechemiker haben wir daher drei Mechanismen der Spinkopplung klassifiziert (Schema 1).

1. Aus der Orthogonalität von Orbitalen (keine Konfigurationswechselwirkung) resultierender ferromagnetischer Austausch – die Hundsche Regel (intramolekulare Spinkopplung)
2. Konfigurationswechselwirkung zur Bestimmung dominanten ferro- oder antiferromagnetischen Austauschs
  - 2.1. Anregungen innerhalb einer molekularen Spezies (Spinpolarisation)
  - 2.2. Anregungen zwischen molekularen Spezies
    - 2.2.1. Unter ausschließlicher Beteiligung der POMOs benachbarter molekulärer Spezies
      - 2.2.1.1. Ohne räumliche Beschränkungen
      - 2.2.1.2. Mit räumlichen Beschränkungen
    - 2.2.2. Unter Beteiligung der NHOMOs und/oder NLUMOs benachbarter molekulärer Spezies
      - 2.2.2.1. Anregungen zwischen molekularen Spezies
      - 2.2.2.2. Anregungen innerhalb einer molekularen Spezies
    - 2.2.3. Anregungen zwischen lokalisierten und delokalisierten (metallischen) Zuständen (intramolekulare Spinkopplung)
  3. Dipol-Dipol-Austausch (durch den Raum; intermolekulare Spinkopplung)

Schema 1. Klassifizierung dreier grundlegender Spinkopplungsmechanismen.

Oftmals wird in Diskussionen über die Austauschmechanismen besonderes Gewicht auf die chemische Stabilisierung eines austauschfähigen Spinzustands gelegt. Dies führt zur Identifizierung von Austauschmechanismen über ihre chemische oder physikalische Nomenklatur. Ein Beispiel hierfür ist der ferromagnetische Austausch zwischen Polaronen, die in konjugierten Segmenten eines Blockcopolymers erzeugt wurden. In diesem Fall sind Polaronen das Mittel zur Erzeugung spintragender Einheiten. Der Austausch zwischen diesen Polaronen erfolgt durch CI über dazwischenliegende Untereinheiten (siehe unten). Die zuvor gegebene Einteilung ist eine Klassifizierung wirksamer Spinaustauschmechanismen, sie gibt kein Verfahren zur Erzeugung von Spins an.

Häufig ist unklar, welcher Mechanismus der entscheidende Austauschmechanismus in einem bestimmten chemischen Sy-

stem ist. Insbesondere für molekulare Systeme komplexer Zusammensetzung und Struktur kann es zutreffen, daß mehr als ein Mechanismus eine signifikante Rolle spielt (z.B. ferromagnetische Kopplung zwischen Spins innerhalb einer eindimensionalen Kette aufgrund orthogonaler Anordnung der Orbitale (Mechanismus 1) und zusätzlich ferro- oder antiferromagnetische Kopplung zwischen Ketten durch Konfigurationswechselwirkungen (Mechanismus 2) oder möglicherweise Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Ketten (Mechanismus 3)). Da überdies viele unterschiedlich komplexe Varianten des CI-Modells (Mechanismus 2) existieren, gibt es viele Wege zur Beschreibung des realen Austauschmechanismus, und genau zugeschnittene, umfangreiche Berechnungen sind für ein detailliertes Verständnis unumgänglich.

Im folgenden werden mit Blick auf ihre chemische Aussagekraft hin ausgearbeitete Beispiele für diese Modelle beschrieben. Die hier vorgestellten Mechanismen mögen vielleicht auf Dauer nicht tragfähig sein, sie werden sich aber mit zunehmendem Verständnis von Strukturen und Eigenschaften der beteiligten Materialien weiterentwickeln. Jeder der angegebenen Mechanismen wird im folgenden diskutiert.

### 3.1. Aus der Orthogonalität von Orbitalen (keine Konfigurationswechselwirkung) resultierender intramolekularer ferromagnetischer Austausch – die Hundsche Regel (intramolekulare Spinkopplung)

Schlüssel zur Erzielung von Hochspinverhalten über diesen Ansatz ist das Vorhandensein ungepaarter Elektronen in orthogonalen Orbitalen (quantenmechanische Überlappung gleich null) innerhalb derselben Raumregion. Je besser die Forderung nach räumlicher Nähe erfüllt ist, desto stärker ist auch der ferromagnetische Austausch. In diesem Falle hat die antibindende Realraum-Gesamtwellenfunktion eine niedrigere Energie als die bindende, so daß es zu einer Stabilisierung des Hochspinzustandes kommt. Gezeigt wurde dies für orthogonale Orbitale an ein und demselben Zentrum, z.B. für Carben :CH<sub>2</sub> ( $S = 1$ ) und Mn<sup>II</sup> ( $S = 5/2$ ), wie auch für mehrere Zentren innerhalb desselben Raumabschnitts, z.B. für Trimethylenmethan :C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ( $S = 1$ ) und O<sub>2</sub> ( $S = 1$ ). Diese Kernpunkte der Hundschenschen Regel sind schematisch in Abbildung 6 dargestellt.

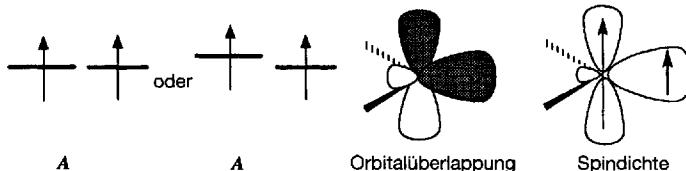


Abb. 6. Schematische Darstellung der relativen Energie, der Orbitalüberlappung und der Spindichte für orthogonale POMOs an A.

Dieses Konzept der Erzeugung einer großen Zahl an ungepaarten Elektronen in orthogonalen Orbitalen, die ferromagnetisch durch CI über bestehende Bindungen oder durch Superaustausch (siehe unten) über ein verbrückendes, spinloses Halogenatom miteinander koppeln, wurde von P. Day et al.

verfolgt, die Rb<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> und verwandte Materialien untersuchten, die alle ausgeprägte zweidimensionale Netzwerkstrukturen aufweisen. Diese Materialien werden normalerweise nicht der Moleküchemie zugerechnet und könnten daher als ungeeignet für eine Diskussion in diesem Übersichtsartikel angesehen werden. Ungeachtet dessen lassen sich auch durch Austausch der Alkalimetallkationen in Rb<sub>2</sub>CrCl<sub>4</sub> gegen quartäre Ammonium-Ionen [RNH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (R = Me, Et, PhCH<sub>2</sub>, etc.) ferromagnetische Materialien herstellen. Diese faszinierenden Ferromagnete weisen relativ hohe, vom Schichtabstand weitgehend unabhängige Werte für  $T_c$  (> 50 K) und eine annehmbare optische Transparenz auf<sup>[61]</sup>. Diese Schichtverbindungen wären prinzipiell auch in der Lage, Langmuir-Blodgett-artige Monoschichten zu bilden, mit denen sich Konzepte zu zweidimensionalem (2-D-) magnetischem Verhalten überprüfen lassen sollten.

Der grundlegenden Idee, ein Material zu entwerfen, bei dem sich die Spins in orthogonalen Orbitalen an benachbarten Gitterplätzen befinden, sind, gemeinsam mit anderen, auch O. Kahn et al. nachgegangen; allerdings wurden bisher nur Arbeiten über kleine, gleichwohl faszinierende Hochspinmoleküle veröffentlicht<sup>[27]</sup>. Kürzlich wurde berichtet, daß Festkörper des Typs [Bu<sub>4</sub>N][MCr(ox)<sub>3</sub>] (ox = oxalato; M = Fe, Co, Ni, Mn, Cu) mit ausgedehnten Netzwerkstrukturen ferromagnetisches Verhalten zeigen<sup>[28]</sup>.

Noch einmal soll mit Nachdruck betont werden, daß hochmagnetisches Verhalten nicht eine Eigenschaft einer molekularen Spezies, sondern ein kooperatives Festkörper- (makroskopisches) Phänomen ist. Daher müssen zur Erzielung eines makroskopischen ferromagnetischen Verhaltens bei den zuvor erwähnten molekularen Hochspin-Spezies intermolekulare Wechselwirkungen, etwa wie die im folgenden beschriebenen, wirksam sein, oder aber die molekulare Spezies ist groß genug, um selbst eine magnetische Domäne zu bilden (siehe oben).

### 3.2. Konfigurationswechselwirkung zur Bestimmung dominanten ferro- oder antiferromagnetischen Austauschs

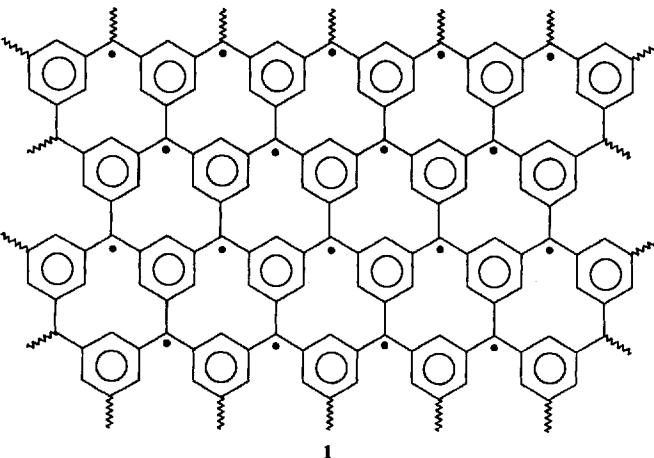
Der Orthogonal-Orbital-Mechanismus (siehe voriger Abschnitt) ist ein Mittel, zu einer ferromagnetisch koppelnden molekularen Hochspin-Spezies zu kommen, bei der sich die Spins in ein und derselben Raumregion befinden. Um zu einer magnetischen Kopplung zwischen Spins in entfernteren Regionen innerhalb einer molekularen Spezies zu gelangen, bedarf es einer sorgfältigen Betrachtung der Gesamtwellenfunktion des Systems, was typischerweise über eine Abschätzung der Konfigurationswechselwirkungen geschieht. Darüber hinaus kann die CI zwischen molekularen Spezies innerhalb eines Festkörpers eingesetzt werden, um eine ferromagnetische Kopplung zwischen diesen Spezies zu erreichen, die man benötigt, um ein makroskopisches ferromagnetisches Verhalten zu induzieren. Hierbei handelt es sich um komplexe, zeitaufwendige Berechnungen, die oftmals über eine Beschränkung der Zahl der berücksichtigten CI vereinfacht werden. Die Details der CI sind natürlich von der Formulierung des Problems abhängig, so z.B. von den verwendeten Wellenfunktionen für den Grund- und angeregten Zustand. Bei der einfachsten Näherung werden lediglich die POMOs benachbarter molekularer Spezies verwendet.

### 3.2.1. Anregungen innerhalb einer molekularen Spezies (Spinpolarisation)

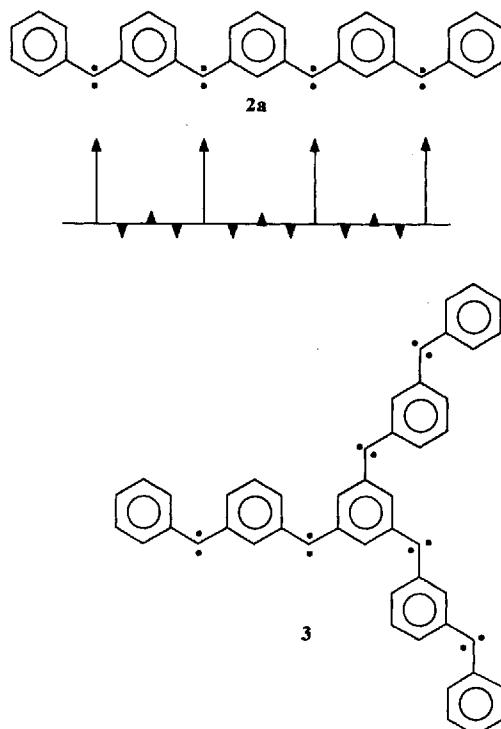
Wie bereits in Abschnitt 2 diskutiert, kann ein ungepaarter Elektronenspin in einem POMO die gepaarten Elektronenpools in einer orthogonal dazu verlaufenden Bindung, dieses POMO mit einer weiteren, ebenfalls ein POMO tragenden Untereinheit verknüpft, polarisieren. Diese Polarisation soll anhand der Kopplung eines Kohlenstoff- $\pi$ -Elektrons mit einem Proton über Hyperfeinwechselwirkungen verdeutlicht werden. Obwohl normalerweise ein Bild verwendet wird, das einer VB-Betrachtung entspricht, (Abb. 2 oben) zeigt eine vollständige MO-Rechnung, daß die korrekte Beschreibung der Spinpolarisation eine Beimischung (CI) geringer Anteile eines antibindenden angeregten Zustandes zum Grundzustand erfordert, um die Spinpolarisation zu erhalten<sup>[12b]</sup>. Daher ist der Spinpolarisationsmechanismus ein intramolekularer CI-Mechanismus.

Die Spinpolarisation ist ein intramolekularer Effekt, der häufig zur Interpretation von ESR-Feinkopplungskonstanten herangezogen wird<sup>[12, 30, 31]</sup>. Hyperfeinaufspaltungen werden für ungepaarte Elektronen in unmittelbarer Nähe von Ringprotonen aromatischer Verbindungen beobachtet, und obwohl es nicht zu einer direkten Delokalisierung der ungepaarten Spindichte auf ein Wasserstoffatom kommt, wird ungepaarte Spindichte am Kernort des Wasserstoffs induziert und kann über die Hyperfeinaufspaltung aufgrund der Spinpolarisation beobachtet werden (z.B. ein ungepaartes Elektron in einem Kohlenstoff-p-Orbital polarisiert die gepaarten Spins einer orthogonalen C-H- $\sigma$ -Bindung, so daß sich eines der beiden gepaarten Elektronen mehr in der Nähe des C-Atoms aufhält als das andere, obwohl keine ungepaarte Spindichte auf das Atom delokalisiert ist, Abb. 2 oben)<sup>[12c, d]</sup>.

Unter Berücksichtigung des Spinpolarisationsmechanismus und der Tatsache, daß molekularer Sauerstoff und einige Carbene aufgrund der Orthogonalität der spintragenden Orbitale Hochspin-Triplettgrundzustände aufweisen, schlügen K. Itoh und N. Mataga im Jahre 1968 vor<sup>[29]</sup>, daß in Übereinstimmung mit der Hundschen Regel und dem Spinpolarisationsmechanismus ausgedehnte, planare, alternierende, aus *meta*-substituierten Triplet-Diphenylcarben-Untereinheiten zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe einen (ferromagnetisch gekoppelten) Hochspingrundzustand haben sollten. Zu den vorgeschlagenen Beispielen für Polymere mit hoher Spinmultiplizität gehört auch 1.



H. Iwamura et al. haben etliche Hochspin-Polykarbenradikale wie **2a** ( $S = 4$ ) herstellen können. Die größten – allerdings nur *in situ* – charakterisierten Verbindungen sind das Hexacarben **3** ( $S = 6$ )<sup>[32b]</sup> und ein Nonacarben ( $S = 9$ )<sup>[32c]</sup>. Das Magnetisierungsverhalten von **3** belegt den ( $S = 6$ )-Grundzustand; die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zeigt jedoch lediglich eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den ( $S = 6$ )-Radikalen<sup>[32b]</sup>. Der Hochspingrundzustand ( $S = 4$ ) von **2** wurde vier Carbeneinheiten mit  $S = 1$  (basierend auf Spins in orthogonalen Orbitalen in derselben Raumregion, Abb. 6 rechts) zugeordnet, die über Spinpolarisation koppeln wie unter der Formel von **2a** dargestellt, wobei die Pfeile die Richtung der polarisierten Spins andeuten<sup>[33]</sup>. (Bei den *ortho*- oder *para*-sub-

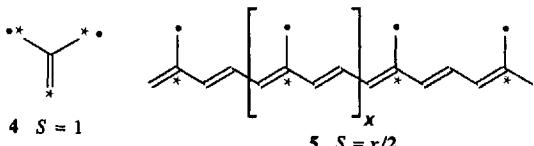


stituierten Analoga führt die Spinpolarisation zu einer antiferromagnetischen Kopplung und diamagnetischem Verhalten.) Die Spinpolarisation für ein idealisiertes Poly(*m*-diphenylcarben) wurde von K. Nasu mit einem CI-Ansatz (Berechnung von Energiebändern nach dem „Tight-binding“-Modell) unter Einfluß von Coulomb-Abstoßungseffekten an den Kernpositionen (Hubbard-Modell) abgeschätzt, um die aus einer antiferromagnetischen Kopplung benachbarter  $\pi$ -Elektronen innerhalb der Phenylringe und der verbrückenden Carbenuntereinheiten resultierende ferromagnetische Gesamtkopplung zu beschreiben. Nasu erklärt die ferromagnetische Kopplung zwischen den nichtbindenden und den  $\pi$ -Elektronen des Carbens unter Anwendung eines periodischen Kondo-Modells (der Hundschen Regel für orthogonale Orbitale)<sup>[34a]</sup>. K. Tanaka et al. berechneten auf ähnliche Weise (CI nach dem Tight-binding-Modell) die Spinpolarisation, die zu weitreichenden magnetischen Kopplungen in Poly(phenylnitrenen) führen sollte<sup>[34b]</sup>. Die Wirksamkeit von Polyenbrücken in Spinpaaren wurde kürzlich an Bipyridylpolyen-verbrückten Dimetallkomplexen demonstriert<sup>[34c]</sup>.

Später entwickelte A. A. Ovchinnikov<sup>[35]</sup> eine einfache Methode, die CI zwischen Spins auf ausgedehnteren Anordnungen benachbarter Kohlenstoffatome zu bestimmen, von denen jedes ein einzelnes  $p_z$ -Elektron trägt. Er stellte fest, daß der Nettospin  $S$  für planare alternierende Kohlenwasserstoffe (z.B. **2–6**) mit Gleichung (9) bestimmt werden kann, wobei  $n$  für die Zahl der

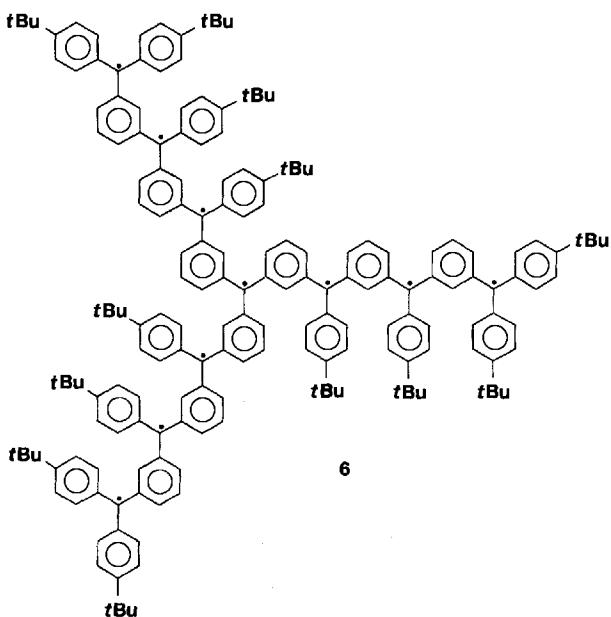
$$S = \frac{|n^* - n|}{2} \quad (9)$$

ungerostenen und  $n^*$  für die Zahl der gesterten Atome steht (benachbarte Atome sind abwechselnd gestert und ungestert, identisch gekennzeichnete Atome dürfen nicht zueinander benachbart sein). So hat zum Beispiel Trimethylenmethan **4** einen ( $S = 1$ )-Grundzustand, und größere Moleküle können große Werte für  $S$  aufweisen. Für Polymere wie **5** wurden große Werte für  $S$  vorhergesagt ( $S = x/2$ , wobei  $x$  für die Zahl der Repetitionseinheiten im Polymer steht)<sup>[35, 36]</sup>. Die aus der starken



Tendenz der ungepaarten Elektronen zur Ausbildung kovalenter Bindungen herrührende chemische Reaktivität legt nahe, daß dieses Konzept zur Herstellung stabiler Hochspinmaterien nur bedingt geeignet ist. Verzerrungen der Bindungsgeometrie wie auch intermolekulare Kopplungen unter Paarung von Elektronen sind ebenfalls zu vermeiden.

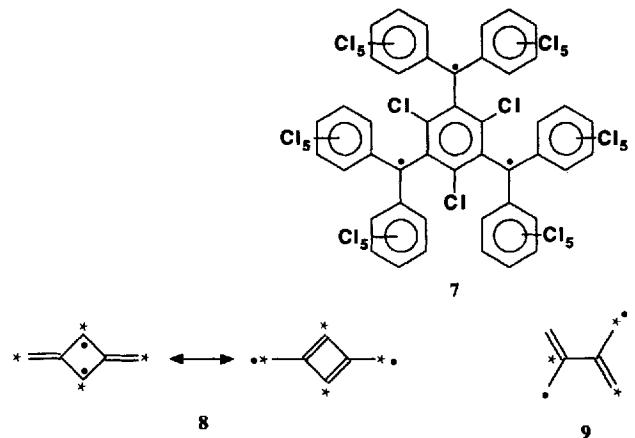
Auf Triarylmethyl-Radikalzentren basierende Hochspinradikale werden intensiv untersucht. So wurde beispielsweise das ( $S = 5$ )-Radikal **6** hergestellt<sup>[37]</sup>. Auch Perchlortriarylmethyl-Radikale bis zu dem größten charakterisierten Beispiel **7** mit  $S = 3/2$ , das in zwei stereoisomeren Formen isoliert werden



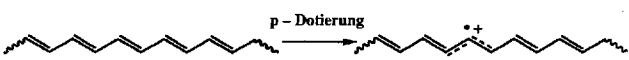
konnte, wurden studiert<sup>[38]</sup>. Für Polymere auf der Basis von Triarylmethyl-Radikalen wurden Sättigungsmagnetisierungen in der Größenordnung von einem Prozent des Maximalwerts für den makroskopischen Festkörper gemessen<sup>[7, 39]</sup>; alle diese Materialien sind nur unzureichend charakterisiert.

Ein weiteres Beispiel für eine Hochspineinheit, die als Baustein für einen auf s/p-Orbitalen basierenden Magneten dienen könnte, ist das 1,3-Cyclobutandiyl **8**, dessen Spins in unterschiedlichen Regionen innerhalb des Radikals lokalisiert sind und das wie Trimethylenmethan **4** stark zur Ausbildung eines Triplettzustandes tendiert<sup>[40]</sup>.

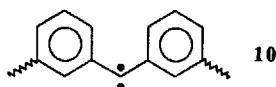
Gleichung (9) ist nicht unfehlbar und kann bei der Prognose von ( $S = 0$ )-Verbindungen versagen; daher mag sie den Synthesekemiker nicht immer verlässlich zu neuen Hochspinmolekülen führen. Dies wird am Beispiel von „Tetramethylenethan“ **9** deutlich, das immer noch Rätsel aufgibt. Gleichung (9), wie auch anspruchsvollere Molekülorbitalberechnungen, sagen für **9** einen Singulettgrundzustand voraus; dennoch wurde sowohl für planare wie auch verdrillte Analoga von **9** ein Triplettgrundzustand konstatiert<sup>[41]</sup>. Daher scheint Gleichung (9) zwar für alle Fälle mit  $n^* \neq n$  gültig zu sein, aber Systeme mit  $n = n^*$  nicht korrekt zu beschreiben, sofern es sich um Nicht-Kekulé- oder gekreuzt-konjugierte Strukturen handelt<sup>[43b]</sup>.



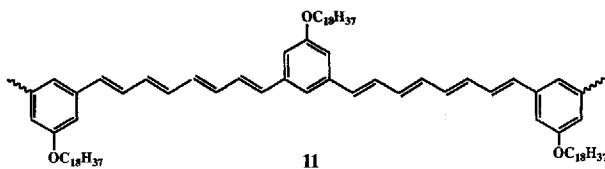
H. Fukutome et al. schlugen vor, daß aus konjugierten, leitfähigen Oligomeren und ferromagnetischen Spinkopplungseinheiten (Cl-fähig, z.B. meta-substituierte Phenylringe) aufgebauten Blockcopolymeren nach einer Dotierung ferromagnetisch koppelnde Polaronen aufweisen sollten<sup>[42a]</sup>. Leitfähige Oligomere auf der Basis von Poly(*trans*-acetylen), Polypyrrrol oder ähnlichen Polymeren wurden als aussichtsreiche Kandidaten für eine Überprüfung dieses Konzepts identifiziert. So wird zum Beispiel bei einer p-Dotierung ein Kationenradikal-Segment (ein positiv geladenes Polaron) ausgebildet, das wie in Schema 2 dargestellt werden kann. Eine ferromagnetische Kopplung dieser Radikale wird vorhergesagt<sup>[34, 42]</sup>, die über eine meta-substituierte Diphenylcarben-Untereinheit (siehe oben) wie **10** stabilisiert werden kann.



Schema 2.



Präparativ arbeitende Chemiker haben gerade erst begonnen, geeignete Blockcopolymere herzustellen, um dieses Modell überprüfen zu können. Dougherty et al. berichteten<sup>[43a]</sup>, daß die partielle Oxidation von **11** mit I<sub>2</sub> oder AsF<sub>5</sub> zu einem Material führt, dessen Magnetisierung am besten mit einem Vorliegen von Spins mit ( $S > 2$ )-Verhalten und nicht mit dem unabhängiger Spins ( $S = 1/2$ ) beschrieben werden kann; gleichwohl muß die antiferromagnetische Kopplung zwischen diesen Spins und ihre niedrige Dichte erst noch überwunden werden<sup>[43b]</sup>.



### 3.2.2. Anregungen zwischen molekularen Spezies

Konfigurationswechselwirkungen können zwischen molekularen Spezies innerhalb eines Festkörpers eingesetzt werden, um einen Weg für die magnetische Kopplung zwischen diesen Spezies zu eröffnen, was unabdingbar zur Erzielung eines makroskopischen magnetischen Verhaltens ist. Im einfachsten Fall kann dies unter ausschließlicher Beachtung der POMOs geschehen. Gleichfalls ist eine Einbeziehung des nächsthöchsten besetzten (NHOMO) und/oder nächstniedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (NLUMO) oder der Wechselwirkungen zwischen einem lokalisierten und einem delokalisierten (metallischen) Zustand möglich.

#### 3.2.2.1. Unter ausschließlicher Beteiligung der POMOs benachbarter molekularer Spezies

Der über die Konfigurationswechselwirkung (CI) zwischen POMOs auf benachbarten molekularen Spezies bestimmte, dominante ferromagnetische oder antiferromagnetische Austausch kann durch räumliche Beziehungen zwischen den Atomen benachbarter Moleküle und ihren paarweisen Beitrag zum Gesamtaustausch (Heisenberg-Austausch) vergrößert werden.

##### 3.2.2.1.1. Ohne räumliche Beschränkungen

Eingeführt wurde die Beimischung der Konfiguration eines virtuellen, über Charge-Transfer (CT) angeregten Triplettzustandes einer ganzen molekularen Spezies zu der des Grundzustands als Mittel zur Stabilisierung der ferromagnetischen Austauschwechselwirkung (kinetischer Austausch) in  $\cdots [A]^+ [B]^- [A]^+ [B]^- \cdots$  (A = Donor, B = Acceptor)-Ketten von H. M. McConnell<sup>[44a]</sup>. Die großen Distanzen und Energie differenzen zwischen Ionen auf benachbarten Positionen führen zu geringen Überlappungen der Grenzorbitale („beginnende“ Bindungsbildung) und verhindern die Ausbildung metallartiger Energiebänder bei gemischt-stapelnden Elektronentransfersalzen<sup>[26a, 45]</sup>. Stattdessen können die Spins der

$[A]^+ [B]^-$ -Repetitionseinheiten mit ihren halbbesetzten, nicht entarteten POMOs antiferromagnetisch koppeln (Abb. 7 a). Die Beimischung höherenergetischer CT-Zustände (Abb. 7 a rechts) zum Grundzustand (Abb. 7 a links) senkt die Gesamtenergie der Elektronen ab und stabilisiert die antiferromagnetische Kopplung ( $\uparrow\downarrow$ ), welche, sofern die Zahl an Spins auf beiden Untereinheiten differiert, zu ferrimagnetischem Verhalten führt. Die Energieabsenkung und die Spindelokalisation treten – in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip – nicht auf, wenn beide Elektronenspins parallel sind ( $\uparrow\uparrow$ , ferromagnetisch ausgerichtet). Daher wird die antiferromagnetische Kopplung stabilisiert. Antiferromagnetische Kopplung ( $\theta = -18$  K) wurde für das Salz  $[TTF]^+ [Ni\{S_2C_2(CF_3)_2\}_2]^-$  (TTF = Tetrathiafulvalen) gefunden, bei dem das  $\cdots [A]^+ [B]^- [A]^+ [B]^- \cdots$ -Strukturmotiv in allen drei Raumrichtungen auftritt<sup>[46b]</sup>. (Im Falle des isoelektronischen  $[TTF]^+ [Pt\{S_2C_2(CF_3)_2\}_2]^-$  mit ähnlicher, aber nicht isomorpher Struktur<sup>[46d]</sup> wurde dagegen eine ferromagnetische Kopplung ( $\theta = 16$  K) beobachtet (siehe unten)<sup>[46a, c1]</sup>.)

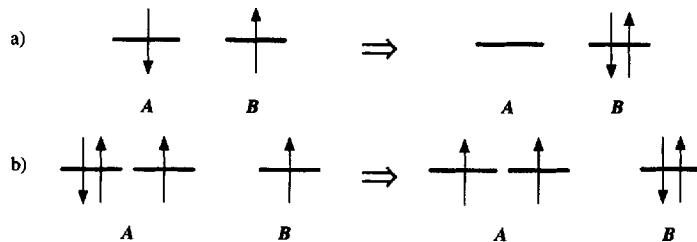


Abb. 7. Schematische Darstellung der Stabilisierung ferro- oder antiferromagnetischer Kopplung über Konfigurationswechselwirkungen (CI) unter ausschließlicher Beteiligung der POMOs benachbarter Zentren A und B. Haben sowohl A als auch B halbbesetzte, nichtentartete POMOs ( $s^1$ ), wird durch den über einen virtuellen  $B \leftarrow A$ - (oder  $A \leftarrow B$ -) Ladungstransfer angeregten Zustand eine antiferromagnetische Kopplung stabilisiert (a). Wenn A (oder B) ein mehr oder weniger als halb gefülltes, entartetes POMO (z.B.  $d^3$ , hier für A) aufweist, dann erfolgt entweder eine Stabilisierung ferromagnetischer Kopplung durch den über einen  $B \leftarrow A$ -Ladungstransfer gebildeten angeregten Zustand (b) oder eine Stabilisierung antiferromagnetischer Kopplung durch die über die Anregung eines B-Elektrons mit „Spin nach oben“ über einen  $A \leftarrow B$ -Ladungstransfer gebildeten angeregten Zustände.

Auch für andere Elektronenkonfigurationen, an denen partiell besetzte, entartete Orbitale beteiligt sind, lässt sich paarweise (AB) ferromagnetische Kopplung erzielen (Abb. 7 b). Mit diesem Modell vorhergesagte magnetische Kopplungen für repräsentative Elektronenkonfigurationen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Um mit diesem Modell ferromagnetische Kopplung zu erzielen, muß wenigstens A oder B entartete Orbitale aufweisen, die weder leer, noch voll, noch halbbesetzt sind. Die magnetischen Eigenschaften einer Reihe von Elektronentransfersalzen auf der Basis von Metallocenen und Cyankohlenwasserstoffen wurden im Rahmen dieses Modells diskutiert<sup>[8i, 9, 44b]</sup>. Das Konfigurationswechselwirkungsmodell für die entarteten (d, t...) und nichtentarteten Fälle (s) (Abkürzungen siehe Tabelle 3) läßt sich unter Verwendung der Formalismen des Hubbard-Modells für nächste Nachbarn darstellen<sup>[25, 26]</sup>.

Das Prinzip der Beimischung der Konfiguration eines virtuellen angeregten Singulettzustandes zu der des Grundzustands eines  $[A]^+ [B]^-$ -Systems unter Stabilisierung der antiferromagnetischen Kopplung, wobei sich der Spin auf dem Donor von

Tabelle 3. Repräsentative magnetische Kopplungen für Homo- und Heterospinsysteme mit einfach, zweifach oder dreifach entarteten POMOs [a].

	A	B	$B \leftarrow A$	$A \leftarrow B$	Beispiel
	(oder B)	(oder A)			
$S = 1/2$	s <sup>1</sup>	s <sup>1</sup>	AF	AF	[TMPD][TCNQ], [TTF]{Ni[S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> }
	d <sup>1</sup>	s <sup>1</sup>	AF	FO	[Ni <sup>III</sup> Cp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>
	d <sup>3</sup>	s <sup>1</sup>	FO	AF	[Fe <sup>III</sup> Cp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>
	d <sup>3</sup>	d <sup>1</sup>	AF	AF	
	t <sup>1</sup>	d <sup>1</sup>	FO	FO	
	t <sup>5</sup>	d <sup>1</sup>	AF	AF	
	d <sup>3</sup>	d <sup>3</sup>	FO	FO	[{Fe <sup>III</sup> Cp <sub>2</sub> *} <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> [C <sub>4</sub> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
	t <sup>1</sup>	d <sup>3</sup>	AF	AF	
	t <sup>1</sup>	t <sup>1</sup>	FO	FO	[C <sub>60</sub> ] <sup>+-?</sup>
	d <sup>2</sup>	d <sup>2</sup>	AF	AF	O <sub>2</sub> , [Ru(OEP)] <sub>2</sub>
$S = 1$	d <sup>2</sup>	t <sup>2</sup>	FO	AF	
	t <sup>2</sup>	t <sup>2</sup>	FO	FO	[C <sub>60</sub> ] <sup>2-?</sup>
	d <sup>2</sup>	s <sup>1</sup>	FI	FI	
$S = 1/2/1$	t <sup>2</sup>	s <sup>1</sup>	FI	FO	
	t <sup>4</sup>	s <sup>1</sup>	FO	FI	[Mn <sup>III</sup> Cp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>
	d <sup>2</sup>	d <sup>1</sup>	FO	FI	
$S = 1/2/3/2$	t <sup>3</sup>	s <sup>1</sup>	FI	FI	[Cr <sup>III</sup> Cp <sub>2</sub> *] <sup>++</sup> [TCNE] <sup>-</sup> , [V(TCNE) <sub>3</sub> ]
	t <sup>3</sup>	d <sup>1</sup>	FO	FI	
	t <sup>3</sup>	d <sup>3</sup>	FI	FO	

[a] AF = antiferromagnetische Kopplung; FI = ferrimagnetische Kopplung; FO = ferromagnetische Kopplung. Intrinsische oder zufällige Orbitalentartung: s = einfach (singly, a oder b), d = zweifach (doubly, e), t = dreifach (triply, t).

dem auf dem Acceptor unterscheidet und daraus ferrimagnetische Ordnung erwächst<sup>[44b]</sup>, wurde bei dem auf molekularen Spezies basierenden Hochtemperaturmagneten  $[V(TCNE)_x] \cdot y$  (Lösungsmittel) ( $t^3/s^1$ ) benutzt (siehe unten)<sup>[18j, 47–51]</sup>. Wendet man dieses Modell auch bei  $[Cr^{III}Cp_2^*]^{++}$  [TCNQ]<sup>-</sup> oder  $[Cr^{III}Cp_2^*]^{++}$  [TCNE]<sup>-</sup> ( $t^3/s^1$ ) an, so sollte man antiferromagnetische Kopplung und daraus resultierendes ferrimagnetisches Verhalten erwarten; beobachtet jedoch wurde bei diesen Salzen ferromagnetische Ordnung (siehe unten). Spezielle Anwendungen dieses Modells wurden von mehreren Arbeitsgruppen untersucht<sup>[52]</sup>.

Der Schlüssel zur Erzielung makroskopischer magnetischer Ordnung ist eine Erweiterung des Modells über paarweise, ein-dimensionale (AB)-Wechselwirkungen hinaus. Abbildung 8 zeigt die Absenkung der Energie des in Abbildung 7b dargestellten ferromagnetisch gekoppelten Systems durch Mischung des Grundzustandes der Energie  $E_{gs}$  mit einem oder zwei CT-angeregten virtuellen Zuständen der Energie  $E_{es}$  innerhalb der Kette (a bzw. a, b) und zusätzlich einem angeregten Zustand der Nachbarkette (a, b, c)<sup>[18g–i, 9j]</sup>.

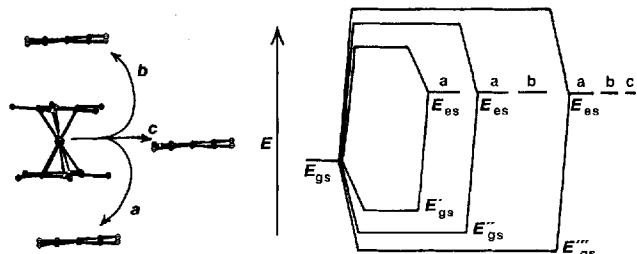


Abb. 8. Schematisches Energieniveaudiagramm, das die relativen Energien  $E_{gs}$  und  $E_{es}$  von Grund- bzw. angeregten Zuständen vor und nach Beimischung (virtueller  $[A]^+|B\rangle^-$ -Ladungstransfer) angeregter Zustände zeigt. a) Ein einzelner angeregter Zustand; a) b) ein Paar angeregter Zustände innerhalb der Kette sowie c) ein dritter, aus der Wechselwirkung mit einem versetzt angeordneten Acceptor resultierender angeregter Zustand der Nachbarkette zur Stabilisierung ferromagnetischer Kopplung (aus Lit. [8g]).

### 3.2.2.1.2. Mit räumlichen Beschränkungen

Im Jahre 1963 schlug McConnell einen Mechanismus für ferromagnetischen Austausch vor, der die räumliche Anordnung benachbarter Radikale einbezieht, die sowohl positive als auch negative Spindichten aufweisen<sup>[53]</sup>. Er stellte fest, daß Radikale mit „... large positive and negative atomic  $\pi$ -spin densities... [that] pancake... so that atoms of positive spin density are exchanged coupled... to atoms of negative spin density in neighboring molecules... gives a ferromagnetic exchange interaction.“ Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 9 für ein Paar iden-tischer Allylradikale A und A' dargestellt, die positive Spindichten auf den terminalen Kohlenstoffatomen und negative Spindichten auf den zentralen Kohlenstoffatomen aufweisen<sup>[12b]</sup>. Bei großen Abständen zwischen A und A' treten keine Spinwechselwirkungen auf (Abb. 9a). Wenn sich nun A und A' in einer Weise einander nähern, daß sich Regionen mit positiver und negativer atomarer  $\pi$ -Spindichte „übereinanderschichten“ („pancake“) können, tritt mehr und mehr ferromagnetischer Nettoaustausch zwischen den Radikalpaaren auf, der aus einer unvollständigen Aufhebung antiferromagnetisch gekoppelter Spinkomponenten aufgrund paarweiser (CI-analoger) Wechselwirkungen atomarer Komponenten resultiert (Abb. 9b, c). Zur Erzielung eines ferromagnetischen Austausches über diesen Mechanismus müssen alle Routen vermieden werden, die über die enge Annäherung von A und A' zu Spinpaarung (z.B. Bindungsbildung, Abb. 9d) führen könnten. (Das Molekül in Abbil-

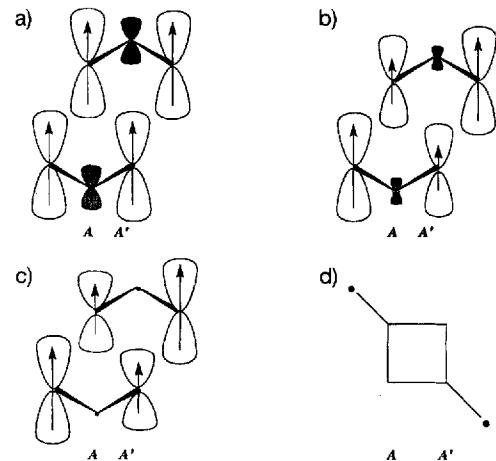
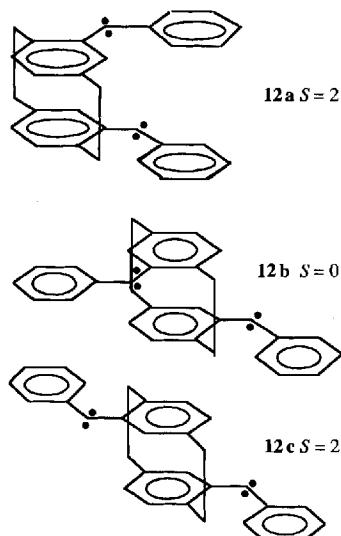


Abb. 9. Unter Verwendung der Spindichten eines Paares von Allylradikalen (A und A') erstellte schematische Darstellung der Stabilisierung ferromagnetischer Kopplung durch Konfigurationswechselwirkung (CI) unter Beteiligung eines aus der Wechselwirkung zwischen Bereichen mit positiver Spindichte (nicht des gesamten POMOs) auf A und Bereichen mit negativer Spindichte auf A' resultierender Spinaustauschs; hier gezeigt für eine Annäherung dieser prototypischen Radikale mit  $S = 1/2$ . Bei großen Abständen treten nur minimale Wechselwirkungen auf (a); diese nehmen mit wachsender Annäherung zu (b) und (c), bis sich bei kurzen Abständen eine Bindung bildet (d).

dung 9d kann ein Tripletts sein.) Wie schon der in Schema 1 präsentierte Mechanismus 2.2.1.1. ist auch dies ein Mechanismus für den ferromagnetischen Austausch zwischen benachbar-ten Radikalen, nicht für makroskopischen Ferromagnetismus. Ferromagnetischer Austausch in drei Dimensionen ist unabdingbar für makroskopisches ferromagnetisches Verhalten.

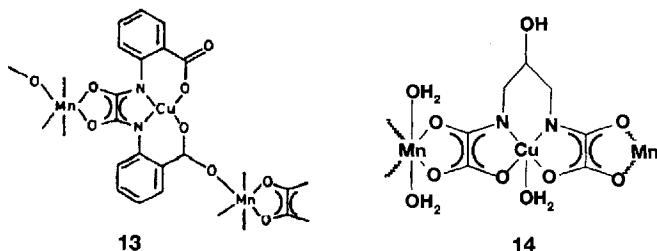
Dieses Modell wurde mit entsprechend konzipierten stabilen Radikalpaaren überprüft. Es konnte gezeigt werden, daß die Spin-

multiplizität von Dicarbenen, die in starre [2.2]-Cyclophane eingebaut waren, über den Grad der Überlappung der spintragenen Orbitale in den aromatischen C<sub>6</sub>-Ringen gesteuert wird<sup>[54]</sup>. Nach dem McConnell-Modell<sup>[53]</sup> sollte das pseudo-*meta*-Isomere **12b** einen Singulett-Grundzustand haben. Dies steht in scharfem Kontrast zum Verhalten der pseudo-*ortho*- und pseudo-*para*-Isomere **12a** und **12c**, die beide einen Quintettgrundzustand haben. Die ESR-Daten von **12** stimmen mit den Annahmen überein und legen nahe, daß unter Zugrundelegung des McConnell-Modells ein ferromagnetischer Austausch erzielt werden kann<sup>[54]</sup>. Die Spinnmultiplizität des Grundzustands der Isomere von **12** wurde von K. Yamaguchi et al. mit CI beschrieben<sup>[55]</sup>. Tanaka et al. verwenden CI unter Einbeziehung der räumlichen Verteilung des Spins zur Berechnung der bevorzugten Orientierung für einen ferromagnetischen Austausch zwischen Diphenylcarbenen als Funktion der relativen Rotation und der Neigungswinkel der Moleküle zueinander<sup>[55b]</sup>. Berichte über makroskopisches ferromagnetisches Verhalten in diesen Materialien stehen noch aus.



dehnte Netzwerkstrukturen aus Metall-Ionen und Nitroxidradikalen benutzt werden. Aufgrund der Konfigurationswechselwirkung koppeln benachbarte Spinzentren antiferromagnetisch ( $\uparrow\downarrow$ ), übernächste Nachbarn dagegen zeigen eine ferromagnetische Kopplung ( $\uparrow\uparrow$ ). So kann über die Alternanz von Zentren mit einer größeren Zahl an Spins (z.B. 5 für ( $S = 5/2$ )-Mn<sup>II</sup>) mit Zentren mit weniger Spins (z.B. 1 für ( $S = 1/2$ )-Cu<sup>II</sup> oder Nitroxidliganden) ( $\uparrow\downarrow$ ) erreicht werden, daß sich die Nettospins nicht völlig aufheben, und man gelangt zu einem ferrimagnetischen System (siehe Abb. 3d).

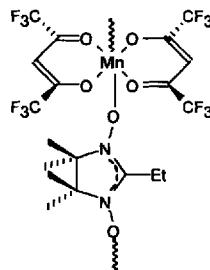
O. Kahn et al. berichteten über mehrere Beispiele für hochmagnetische Systeme, die auf der Basis dieser Strategie unter



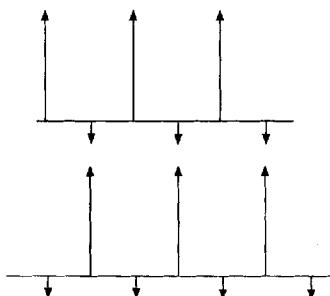
Verwendung von Mn<sup>II</sup>/Cu<sup>II</sup> entwickelt wurden, wie [ $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$  (obbz)] · H<sub>2</sub>O<sup>[56a]</sup> **13** (obbz = *N,N'*-Bis(2-carboxyphenyl)-oxamidato) mit einer  $T_c$  von 14 K. Diese Gruppe berichtete auch, daß das strukturell charakterisierte [ $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pbaOH})$ ] · 3H<sub>2</sub>O **14** (pbaOH = 2-Hydroxy-1,3-propandiylbis(oxamato)  $\cong$  *N,N'*-2-Hydroxytrimethylenoxamidsäure-Tetraanion) eine  $T_c$  von 4.6 K aufweist<sup>[56b]</sup>, und dieser Wert durch Dehydratisierung mit begleitender Strukturveränderung zu [ $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pbaOH})$ ] · 2H<sub>2</sub>O auf 30 K erhöht werden kann<sup>[56c]</sup>.

Das Team Gatteschi/Rey konzentrierte sich auf Mn<sup>II</sup>/Nitroxid-Systeme wie den ferrimagnetischen Komplex **15** mit einer  $T_c$  von 8.1 K<sup>[57a]</sup>. Sie berichteten auch über die strukturell nicht charakterisierte Verbindung [ $\{\text{Mn}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_2\}_2\text{NITEt}$ ] (NITEt = Ethylnitronylnitroxid) mit einem  $\theta$ -Wert von ca. 25 K und einer  $T_c$  von 20.5 K<sup>[57b]</sup>. Das Seltenerd-Analogon [ $\{\text{Dy}^{\text{III}}(\text{hfac})_3\cdot\text{NITEt}\}$ ] (hfac = Hexafluoracetetylacetonat) zeigt im Gegensatz hierzu die Ausbildung antiferromagnetischer Ordnung bei 4.4 K ( $\theta = -6.1$  K)<sup>[57c]</sup>.

Für die Wechselwirkungen zwischen den Ketten in **13–15** mag der in Schema 3 gezeigte Spinaustauschmechanismus von Bedeutung sein, wobei jede horizontale Linie eine Kette aus alternierenden ( $S = 5/2$ )-( $\uparrow$ ) und antiferromagnetisch gekoppelten ( $S = 1/2$ )-Spins ( $\downarrow$ ) darstellt und benachbarte Ketten so versetzt angeordnet sind, daß sich die ( $S = 5/2$ )-Spins ( $\uparrow$ ) den antiferromagnetisch gekoppelten ( $S = 1/2$ )-Spins ( $\downarrow$ ) annähern und sich daraus eine ferromagnetische Kopplung der antiferromagnetisch gekoppelten Spins ergibt. Man beachte, daß diese ferrimagnetischen Systeme einige



15



Schema 3.

wenige gemeinsame Eigenschaften haben; insbesondere gehorchen sie nicht dem Curie-Weiss-Gesetz, da  $\chi^{-1}(T)$  nicht linear verläuft, doch ergibt eine Anpassung an die Hochtemperatur-Suszeptibilität  $\theta < 0$ . Daneben weisen die Auftragungen von  $\chi T$  und dem Moment gegen die Temperatur ein Minimum auf. Ein mathematisches Modell zur Beschreibung isolierter linearer Ketten aus alternierenden ( $S = 1/2$ )-Quantenspins und klassischen ( $S > 1/2$ )-Spins wurde von J. Seiden entwickelt und ist bei einigen der zuvor erwähnten ferrimagnetischen Systemen eingesetzt worden<sup>[57d]</sup>.

### 3.2.2.2. Anregungen unter Einbeziehung von NHOMO und/oder NLUMO

Weitaus komplexer können Konfigurationswechselwirkungen werden, wenn man für eine oder mehrere der molekularen Spezies neben dem POMO das NHOMO und/oder NLUMO mit in die Überlegungen einbezieht. In diesen Fällen kann die CI innerhalb jeder einzelnen (z. B. Anregungen von besetzten zu virtuellen A-Orbitalen) oder auch zwischen molekularen Spezies (z. B. Anregungen von besetzten Orbitalen von A zu virtuellen von B) betrachtet werden.

#### 3.2.2.2.1. Anregungen zwischen molekularen Spezies

Abbildung 10 zeigt Konfigurationswechselwirkungen über intermolekulare Anregungen von einem POMO zum NLUMO oder NHOMO zum POMO. Wie bereits in der Diskussion

POMO von  $[\text{TCNE}]^{+/-}$  liefern, wie auch der umgekehrte Fall einer Anregung aus dem NHOMO von  $[\text{TCNE}]^{+/-}$  in das POMO von  $[\text{CrCp}_2^*]^{+/-}$ . Auf die Bedeutung „nachgeordneter“ („subjacent“) Orbitale berief man sich auch, um Reaktionen zu erklären, die nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[60]</sup> verboten sein sollten. So kann das erweiterte Modell zur Konfigurationsbeimischung also die für das Paar von  $[\text{CrCp}_2^*]^{+/-}$ -Salzen beobachtete ferromagnetische Kopplung erklären. Aufgrund der großen Zahl an beteiligten Elektronen liegen ab-initio-Rechnungen zur Bestimmung des primären Austauschmechanismus außerhalb derzeit verfügbarer Rechnerkapazitäten. Die Unumgänglichkeit einer Einbeziehung von  $\text{NHOMO} \rightarrow \text{POMO}$ -Anregungen zur Stabilisierung ferromagnetischer Kopplungen wurde erstmals bei der Erklärung der bei  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_x\text{H}_{6-x})_2]^{+/-} [\text{TCNE}]^{+/-}$  ( $x = 3,6$ ) beobachteten ferromagnetischen Kopplung ( $\theta > 10 \text{ K}$ ) demonstriert<sup>[58c]</sup>.

#### 3.2.2.2.2. Anregungen innerhalb einer molekularen Spezies

Wie zuvor bereits diskutiert, kann die CI gleichzeitig sowohl über intramolekulare wie auch intermolekulare Anregungen erfolgen. Dieser Spezialfall wird manchmal als Spinpolarisation (oder Spindelokalisation) oder als „Superaustausch“ („superexchange“) beschrieben<sup>[122, 123]</sup>. Dies hängt davon ab, welche Energieniveaus der ausgewählten Grundzustandswellenfunktion beigemischt werden, und ist eng mit der zuvor geführten Diskussion verknüpft. Abbildung 11 a z.B. zeigt eine virtuelle Anregung innerhalb einer molekularen Spezies A vom POMO zum NLUMO, gefolgt von einer virtuellen Anregung vom POMO von B zum NLUMO von A – dieser Prozeß wird als Spindelokalisation bezeichnet –, während in Abbildung 11 b eine virtuelle intramolekulare Anregung vom NHOMO zum PO-

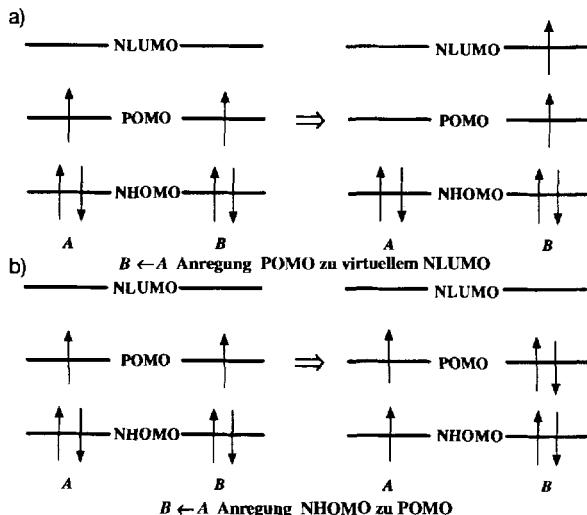


Abb. 10. Schematische Darstellung einer Stabilisierung ferromagnetischer Kopplung durch CI unter ausschließlicher Beteiligung virtueller Übergänge von einem A-POMO zu einem virtuellen B-NLUMO (a) oder von einem A-NHOMO zu einem B-POMO (b).

von Mechanismus 2.2.1.1 (Schema 1) herausgearbeitet wurde, liefert der einfachste CI-Ansatz für partiell besetzte Molekülorbitale auf benachbarten Molekülen nicht das korrekte Vorzeichen für die Austauschwechselwirkung in  $[\text{CrCp}_2^*][\text{TCNE}]^{+/-}$ <sup>[58a, b]</sup> ( $t^3/s^1$ ) ( $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienid}, \text{C}_5\text{Me}_5$ ) wie auch in  $[\text{CrCp}_2^*][\text{TCNQ}]^{-}$  ( $t^3/s^1$ )<sup>[59]</sup>,  $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{Me}_x\text{H}_{6-x})_2]^{+/-} [\text{TCNE}]^{+/-}$  ( $x = 3,6$ ) ( $\theta > 10 \text{ K}$ ) ( $s^1/s^1$ )<sup>[58c]</sup> und  $[\text{TTF}]^{+/-} [\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2)_2]^{+/-}$  ( $\theta = 18 \text{ K}$ ) ( $s^1/s^1$ )<sup>[46c, 58c]</sup>. Für diese Materialien sagt die CI zwischen den POMOs antiferromagnetischen Austausch vorher (der bei den ersten beiden Beispielen zu Ferrimagnetismus führen sollte), stattdessen wurde ein ferromagnetischer Austausch und für die beiden ersten Verbindungen sogar makroskopische ferromagnetische Ordnung beobachtet. Man kann allerdings einen ferromagnetischen Austausch erwarten, wenn anstelle einer Anregung zwischen POMOs eine Anregung aus dem POMO von  $[\text{CrCp}_2^*]^{+/-}$  in das NLUMO von  $[\text{TCNE}]^{+/-}$  (oder alternativ eine Anregung aus dem POMO von  $[\text{TCNE}]^{+/-}$  in das NLUMO von  $[\text{CrCp}_2^*]^{+/-}$ ) angenommen wird. (Dasselbe Resultat sollte auch eine Anregung aus dem NHOMO von  $[\text{CrCp}_2^*]^{+/-}$  in das

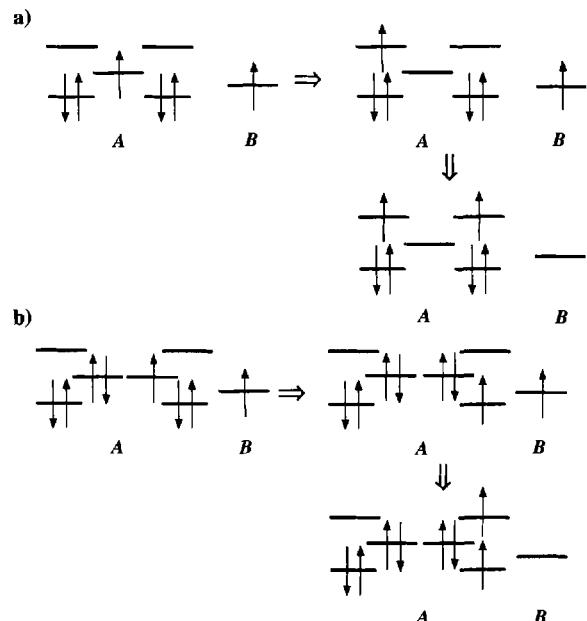


Abb. 11. Schematische Darstellung der Stabilisierung ferromagnetischer Kopplung durch CI: a) virtueller Übergang eines Elektrons aus einem A-POMO in ein A-NLUMO, gefolgt von einem virtuellen Übergang aus dem B-POMO in ein A-NLUMO (Spindelokalisation); b) virtueller Übergang eines Elektrons aus einem A-NHOMO in das A-POMO, gefolgt von einem virtuellen Übergang aus dem B-POMO in ein A-NLUMO (Superaustausch).

MO von A, gefolgt von einer virtuellen Anregung vom POMO von B zum NLUMO von A dargestellt ist, Superaustausch genannt. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, daß beide Mechanismen sowohl zu ferromagnetischer wie auch antiferromagnetischer Kopplung führen können.

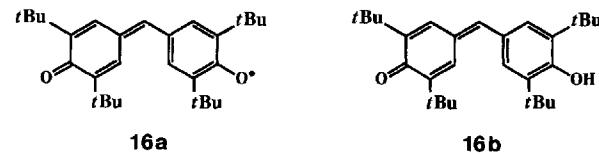
Die Spinpolarisation innerhalb einer molekularen Spezies wurde bereits unter Mechanismus 2.1 (Schema 1) besprochen und kann auch als intramolekularer Effekt aufgefaßt werden. Für  $[\text{FeCp}_2^*]^{+} \cdot [\text{TCNE}]^{-}$  schlug A. L. Buchachenko vor, daß die intramolekulare Spinpolarisation der Cp\*-Fünfringe durch die Spins des zentralen Übergangsmetall-Ions (z.B. Fe<sup>III</sup>) eine kleine negative Spindichte auf den Cp\*-Kohlenstoffatomen induzieren und daraus eine ferromagnetische Nettokopplung zum benachbarten  $[\text{TCNE}]^{-}$  resultieren sollte<sup>[33]</sup>. Dies wurde später auch von Kahn et al. quantifiziert<sup>[61a, b]</sup>. Sie schlagen eine Polarisierung der Bindungen zwischen den Ring-C-Atomen der Cp\*-Liganden (über CI aus einer innerionischen Anregung von Elektronen vom Cp\*-Liganden zum Metall-Ion) vor, die zu einer negativen Spindichte auf den Kohlenstoffatomen der Cp\*-Fünfringe führt, deren Größe mit der des Gesamtspins auf dem Metall ( $S = 1/2, 1$ , und  $3/2$  für  $[\text{FeCp}_2^*]^{+}$ ,  $[\text{MnCp}_2^*]^{+}$  bzw.  $[\text{CrCp}_2^*]^{+}$ ) zunimmt. Im Gegensatz hierzu wird für  $[\text{NiCp}_2^*]^{+}$  eine direkte Delokalisation von Spindichte von Ni<sup>III</sup> zu den Cp\*-Ringen angenommen, was zu einer positiven Spindichte auf den Ringkohlenstoffatomen führt. Der ferromagnetische (im Falle von  $[\text{FeCp}_2^*]^{+}$ ,  $[\text{MnCp}_2^*]^{+}$  und  $[\text{CrCp}_2^*]^{+}$ ) oder antiferromagnetische Austausch (für  $[\text{NiCp}_2^*]^{+}$ ) mit  $[\text{TCNE}]^{-}$  oder  $[\text{TCNQ}]^{-}$  folgt dann aus der Wechselwirkung des Spins auf den Cp\*-Ringkohlenstoffatomen mit dem des Radikalions<sup>[61a, b]</sup>. Neue NMR-Studien an  $[\text{M}(\text{C}_5\text{EtMe}_4)_2]^{+}$  belegen in Übereinstimmung mit dieser Hypothese die Anwesenheit negativer Spindichten auf den Fünfringkohlenstoffatomen für M = Fe, Mn sowie Cr und positiver Spindichten für M = Ni<sup>[62]</sup>. Derzeit werden Beugungsuntersuchungen mit polarisierten Neutronen am Einkristall zur direkten Bestimmung der Spindichte auf dem  $[\text{FeCp}_2^*]^{+}$ -Kation durchgeführt. Konfigurationswechselwirkungen unter Beteiligung von Anregungen aus dem POMO des Nitroxylradikals in höhere besetzte Cu<sup>II</sup>-basierende Orbitale wurden als Ursache des ferromagnetischen Austauschs bei Cu<sup>II</sup>-Bischelatkomplexen mit axial koordinierten Nitroxyliganden vorgeschlagen. Im Gegensatz hierzu liefert die CI zwischen dem POMO des Nitroxyliganden und dem Cu<sup>II</sup>-POMO für die analogen äquatorial koordinierten Komplexe einen antiferromagnetischen Austausch<sup>[63]</sup>.

Soos und McWilliams<sup>[61d]</sup> wie auch später Kollmar und Kahn<sup>[61e]</sup> hoben hervor, daß weitaus mehr konkurrierende Anregungen als nur die unter Mechanismus 2.2.1.1. (Schema 1) beschriebenen für die CI berücksichtigt werden müssen. Darauf hinaus ist die einfachste POMO/POMO-basierende CI infolge der nahezu orthogonalen Donor- und Acceptor-POMOs bei  $[\text{FeCp}_2^*] \cdot [\text{TCNE}]$  viel weniger wahrscheinlich als eine ganze Reihe konkurrierender Anregungen; so kann der Cp\*-Ligand einen Pfad für Superaustausch oder Spindelokalisierung eröffnen. Yamaguchi et al.<sup>[64]</sup> beschreiben eine intramolekulare Spinpolarisation am Cp\*-Ring durch den (die) Spin(s) des Übergangsmetall-Ions als einen partiellen Transfer eines Elektrons (mit Spin parallel zu dem des Metalls) von Cp\* zum Metallatom, gefolgt von einer CI zwischen Cp\* und dem Acceptor ( $[\text{TCNE}]^{-}$ ). Der Nettoeffekt ist normalerweise ferromagneti-

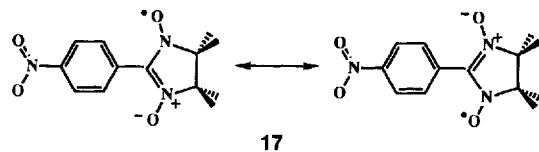
scher Natur:  $\text{M}^{+}(\uparrow)\text{Cp}^*(\downarrow)\text{A}(\uparrow)$ . Das Vorzeichen des Nettoaustausches hängt ab vom Vorzeichen des Austausches zwischen  $\text{Cp}^*$  und  $[\text{TCNE}]^{-}$ .

Allerdings nehmen die kritischen Temperaturen  $T_c$  in der Reihenfolge  $[\text{MnCp}_2^*]^{+} > [\text{FeCp}_2^*]^{+} > [\text{CrCp}_2^*]^{+}$  und nicht wie erwartet monoton mit S zu (siehe Abschnitt 6). Dies legt nahe, daß für die  $[\text{CrCp}_2^*]^{+}$ -Salze, bei denen das einfachste POMO/POMO-CI-Modell antiferromagnetische Kopplung vorhersagt, die POMO/POMO-CI nicht dominiert, und eine ferromagnetische Kopplung über ein komplexeres POMO/NHOMO/NLUMO-basierendes CI-Modell oder ein intramolekulares CI-Spinpolarisationsmodell den Sachverhalt besser beschreibt<sup>[58a, 59, 61c]</sup>. Daher sind weitere Studien notwendig, um festzustellen, welche spezifischen Austauschmechanismen in dieser Serie von Elektronentransfersalzen dominieren.

Die Kombination aus CI unter Verwendung von POMO/NHOMO/NLUMOs und Spinpolarisation wurde zur Erklärung ferromagnetischer Kopplung bei Galvinoxyl **16a** herangezogen. Galvinoxyl hat beträchtliches Interesse erregt, da es im Festkörper eine relativ starke ferromagnetische Kopplung ( $\theta = 19$  K) aufweist. Der  $\theta$ -Wert ist zu groß, als daß nur Dipolwechselwirkungen (siehe unten) wirksam sein könnten. Unterhalb von 85 K durchläuft **16a** einen Phasenübergang erster Ordnung in einen schwach magnetischen Zustand<sup>[65a]</sup>. Die Details dieser Strukturumwandlung sind nicht bekannt. Eine feste Lösung von **16a** und Hydroxygalvinoxyl **16b** weist eine ferromagnetische Kopplung ( $10 < \theta < 19$  K) auf, da die Hochtemperaturstruktur (Struktur im Kristall) erhalten bleibt<sup>[65b]</sup>. Die für einen makroskopischen Ferromagneten charakteristischen Hysteresekurven wurden bei keinem dieser Materialien beobachtet<sup>[65a]</sup>.



In jüngerer Zeit wurde die für  $\beta-p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NIT}$  (NIT = Nitronylnitroxid) **17** berichtete Ausbildung ferromagnetischer Ordnung einer CI zwischen dem POMO an einem Zentrum und einem NHOMO an einem anderen zugeschrieben<sup>[66]</sup>. Trotzdem ist es plausibel, daß auch nichtbindende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch den Raum von Bedeutung sein können; dieses System wird noch detaillierter unter Mechanismus 3 (vgl. Schema 1 und Abschnitt 3.3) beschrieben.



### 3.2.2.3. Anregungen zwischen lokalisierten und delokalisierten (metallischen) Zuständen (intramolekulare Spinkopplung)

Ein Modell für den antiferromagnetischen Austausch (durch Konfigurationswechselwirkung) zwischen lokalisierten d-Elek-

tronenspins von organometallischen Radikalen und einem postulierten Band delokalisierte  $\pi$ -Elektronen der organischen Untereinheiten ist von Tchougreeff und Misurkin vorgeschlagen und auf  $[\text{FeCp}_2^*][\text{TCNE}]$  angewendet worden<sup>[67]</sup>. Dieses Modell gleicht denen, die sich aus dem Kondo-Problem<sup>[68]</sup> und dem Ruderman/Kittel/Kasuda/Yoshida(RKKY)-Modell für die Wechselwirkung magnetischer Verunreinigungen in Metallen<sup>[23f]</sup> ergeben. Sie schlugen eine Hybridisierung des  $b_{2g}$ -PO-MOs von  $[\text{TCNE}]^{*-}$  (einem  $\pi^*$ -Orbital) mit den delokalisierten  $\pi$ -Orbitalen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden sowie den überlappenden 4s- und 4p-Orbitalen von  $\text{Fe}^{III}$  unter Bildung eines partiell gefüllten Bandes von Zuständen vor. Sie zeigten, daß ein antiferromagnetischer Austausch zwischen den lokalisierten d-Elektronen von  $[\text{FeCp}_2^*]^+$  und den delokalisierten Elektronen der organischen Untereinheit in Systemen mit lokalisierten, auf Fe-d-Orbitalen basierenden Spins zu ferromagnetischer Ordnung führen kann. Dieser Ansatz liefert jedoch nicht die korrekte Sättigungsmagnetisierung für  $[\text{FeCp}_2^*][\text{TCNE}]$ , da die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen einen verringerten Nettospin aufweisen müßten, von dem sich zudem ein Teil antiferromagnetisch bezüglich der auf Fe-d-Orbitalen basierenden Spins ordnen würde. Weiterhin ist der Isolatorcharakter von  $[\text{FeCp}_2^*][\text{TCNE}]$  ein Indiz für die Unzulänglichkeiten des Modells eines delokalisierten  $\pi$ -Elektronenbandes. Dennoch ist ein ähnlicher Ansatz zur Wechselwirkung lokalisierter, auf Metallorbitalen basierender Spins mit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen verwendet worden, um Phänomene in Salzen auf Phthalocyaninbasis zu erklären<sup>[69]</sup>.

In neueren Arbeiten über die ferromagnetische Zintl-Phase  $\text{A}_{14}\text{MnBi}_{11}$  ( $\text{A} = \text{Ca}$  und  $\text{Sr}$ ) mit kritischen Temperaturen von 55 bzw. 33 K werden deren magnetische Eigenschaften der ferromagnetischen Kopplung zwischen Spins auf den lokalisierten  $\text{Mn}^{III}$ -Zentren über Leitungselektronen (entsprechend dem RKKY-Modell) zugeschrieben<sup>[51]</sup>.

### 3.3. Dipol-Dipol-Austausch (durch den Raum)

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Spins durch den Raum ohne Orbitalüberlappung sind bisher nicht als ein Mechanismus zur Erzielung makroskopischen ferromagnetischen Verhaltens diskutiert worden. Dennoch zeigen die Ergebnisse einiger Studien, daß Spin-Spin-Wechselwirkungen durch den Raum unterhalb von  $\approx 1$  K zu kooperativem magnetischen Verhalten führen können<sup>[70]</sup>. Diese schwache magnetische Wechselwirkung beruht auf magnetischen Feldern, die durch die magnetischen Momente der Spins erzeugt werden. Wie in Abbildung 12 dargestellt, sind keine Orbitalüberlappungen oder Überlappungen von Spindichten beteiligt.

Ein Kandidat für diesen Mechanismus ist „Tanolsuberat“ **18** mit seiner schichtartigen Kristallstruktur, seinem Curie-Weiss-Verhalten bei höheren Temperaturen ( $\theta = 0.7$  K) sowie dem metamagnetischen Verhalten unterhalb einer  $T_c$  von 0.38 K. Unterhalb eines kritischen Feldes  $H_{cr}$  von 100 G ist **18** ein Antiferromagnet, oberhalb 100 G nimmt es einen Hochmomentzustand ein<sup>[71]</sup>. In Beugungsuntersuchungen mit polarisierten Neutronen wurde festgestellt, daß die Spindichte ausschließlich auf der NO-Untereinheit, gleichmäßig auf O und N, lokalisiert ist<sup>[72a]</sup>. Die Neutronenstreuung ergab auch, daß die NO-Gruppen innerhalb von Schichten bei Abständen von 5.9, 6.4 und

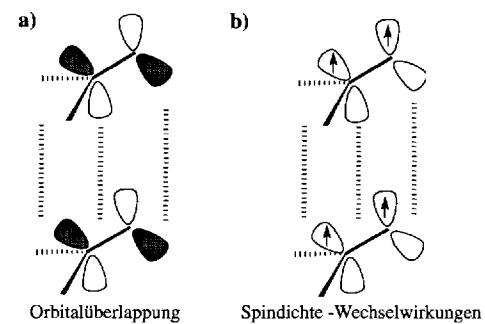
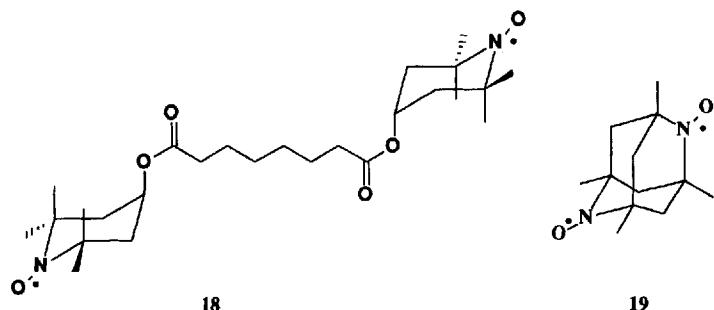


Abb. 12. Schematische Darstellung der beteiligten Orbitale (a) und Spindichten (b) für nichtbindende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch den Raum unter Beteiligung eines A-POMOs.

6.9 Å voneinander ferromagnetisch, zwischen den Schichten mit einem Abstand von 10.8 Å voneinander aber antiferromagnetisch koppeln. Unlängst wurde berichtet, daß 1,3,5,7-Tetramethyl-2,6-diazaadamantan-2,6-dioxyl **19** im Festkörper ferromagnetische Wechselwirkungen zeigt, wie durch ein  $\theta$  von 10 K und eine  $M(H)$ -Kurve, die konsistent mit einem Gesamtspin von  $S = 6$  ist, belegt wird<sup>[73a]</sup>. Der relativ große Wert für  $\theta$  legt nahe, daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch den Raum nicht der einzige hier wirksame Mechanismus ist. Neuen Untersuchungen zufolge wird für **19** bei 1.48 K ein ferromagnetischer Übergang beobachtet<sup>[73b]</sup>.



**18**

**19**

Kristalle aus **17** folgen bei höheren Temperaturen dem Curie-Weiss-Gesetz ( $\theta \approx 1$  K) und sollen bei einer  $T_c$  von 0.60 K in einen ferromagnetischen Zustand übergehen<sup>[66]</sup>. Im Gegensatz dazu ist  $\gamma$ - $p$ -NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NIT ein Antiferromagnet<sup>[66b]</sup>. Als Ursache des beobachteten Austausches wurde eine CI zwischen dem POMO an einem Spinzentrum und dem NHOMO an einem anderen angenommen (siehe oben)<sup>[66d]</sup>. Dennoch könnten aufgrund der nichtbindenden Wechselwirkungen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen von Bedeutung sein. Unter einem hydrostatischen Druck von 9 kbar nimmt die ferromagnetische Kopplung um 40 % zu, belegt durch die entsprechende Zunahme von  $\theta$ <sup>[66e]</sup>. Die hohe Druckabhängigkeit zeigt, daß Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch den Raum allein für eine Ausbildung dreidimensionaler Ordnung nicht ausreichen. Im Nullfeld-Müonenspinresonanz-Experiment, mit dem spontane lokale statische Magnetfelder in geordneten Zuständen detektiert werden können, zeigt sich deutlich ein Präzessionssignal, ähnlich dem aus einem 3D-Heisenberg-Modell erwarteten, und die  $T_c$  wurde zu ca. 0.67 K bestimmt<sup>[74]</sup>. Andere Nitronylnitroxide koppeln antiferromagnetisch<sup>[75]</sup>.

#### 4. Fortschritte bei der Erforschung magnetischer Materialien auf der Basis molekularer Spezies

Das Interesse an Ferromagneten auf der Basis molekularer Spezies nimmt zu<sup>[4]</sup>. Der experimentelle Nachweis für makroskopisches ferromagnetisches Verhalten bei Verbindungen auf der Basis molekularer Spezies beschränkte sich bisher auf Elektronentransfersalze aus Decamethylmetallocenen und Tetracyanethylen (TCNE) oder 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) sowie auf das Nitronylnitroxid  $\beta$ -*p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NIT 17. [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](C<sub>60</sub>) soll ferromagnetisch koppeln, es liegen jedoch keine Hysteresekurven unterhalb einer Übergangstemperatur von  $\approx$  16 K vor, und das Sättigungsmoment bei 5 K entspricht etwa 10 % des Erwartungswertes für lediglich einen Spin je C<sub>60</sub>-Molekül<sup>[76]</sup>. In neueren Studien wird das antiferromagnetische Verhalten bei hohen Temperaturen ( $\theta = -58$  K) einem superparamagnetischen Zustand oberhalb von  $\approx$  16 K zugeschrieben<sup>[76c]</sup>. Erste Nullfeld-Müonenspinresonanz-Experimente zeigen jedoch bei einer Absenkung der Temperatur bis unterhalb von  $T_c$  keinerlei Veränderungen in den Spektren<sup>[74]</sup>.  $T_c$  nimmt mit zunehmendem Druck rapide ab (um ca. 10 K pro kbar)<sup>[76d]</sup>. Diese ungewöhnlich starke Druckabhängigkeit in Verbindung mit einer relativ hohen Leitfähigkeit von ca. 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> spricht für die Annahme<sup>[76c]</sup>, daß der Übergang bei 16.1 K auf einem umherwandernden ferromagnetischen Zustand beruhen könnte. Im Gegensatz hierzu deuten ESR-Studien<sup>[76b, c]</sup> darauf hin, daß im Falle des magnetisch geordneten Zustands die Radikalspins auf der C<sub>60</sub>-Untereinheit lokalisiert und ferromagnetisch korreliert sind. Die Festlegung des magnetischen Tieftemperaturzustandes sowie eine Bestimmung der Herkunft der Austauschwechselwirkung erfordern ein weiteres Studium dieses Systems. Die entsprechende C<sub>70</sub>-Verbindung [(Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CC(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](C<sub>70</sub>) zeigt kein kooperatives magnetisches Verhalten<sup>[76b, c]</sup>.

Der Nachweis ferrimagnetischer Ordnung konnte für eine Reihe von bereits zuvor diskutierten, ausgedehnten Mn<sup>II</sup>/Cu<sup>II</sup>- und Mn<sup>II</sup>/Nitroxid-Kettenstrukturen, den Raumtemperatur-Ferromagneten [V(TCNE)<sub>x</sub>] ·  $y$ (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sowie das unlängst publizierte Mangan(III)-Porphyrin/TCNE-Elektronentransfersalz (siehe unten) erbracht werden.

Zahlreich sind die Versuche zur Herstellung ferromagnetischer Polymere: Beschrieben wurden die topochemische Polymerisation eines Dinitroxyldiacetylens, die Oxidation von 1,3,5-Triaminobenzol oder eines Polymers mit Indigo-Einheiten, die Thermolyse einer Vielzahl von Kohlenwasserstoffen und Polymeren sowie die Wasserstoffabstraktion bei Polymeren auf der Basis von Triphenylmethylfragmenten und die elektrochemische Abscheidung von Polyanilin. Die angegebenen Magnetisierungen entsprechen lediglich wenigen Prozent des maximal erreichbaren theoretischen Wertes. Die unzulängliche chemische Charakterisierung der Materialien, die niedrigen Werte in der Sättigungsmagnetisierung und die markanten Abweichungen zwischen einzelnen Proben legen die Vermutung nahe, daß es sich bei dem ferromagnetischen Verhalten dieser unschmelzbaren, unverarbeitbaren Polymere nicht um ein intrinsisches Phänomen handelt. Dieses Gebiet wurde kürzlich in einem Übersichtsartikel behandelt<sup>[77]</sup>. Bei der Darstellung des verbleibenden Materials konzentrieren wir uns primär, aber nicht ausschließlich auf unsere Forschungsarbeiten, die durch die Ent-

deckung kooperativen magnetischen Verhaltens in einem Elektronentransfersalz auf Metallocen-Basis initiiert wurden.

#### 5. Struktur und magnetische Eigenschaften von Elektronentransfer-Donor/Acceptor-Salzen

Im Jahre 1979 wurde für [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>]<sup>+</sup> [TCNQ]<sup>-</sup> ein ferromagnetischer Hochmomentzustand oberhalb von 1600 Oe, also eine kooperative metamagnetische Eigenschaft, gefunden<sup>[77a]</sup>. Das Vorliegen einer linearen Kettenstruktur wurde für die kinetische Phase von [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>]<sup>+</sup> [TCNQ]<sup>-</sup> belegt<sup>[77b]</sup> (Abb. 13).

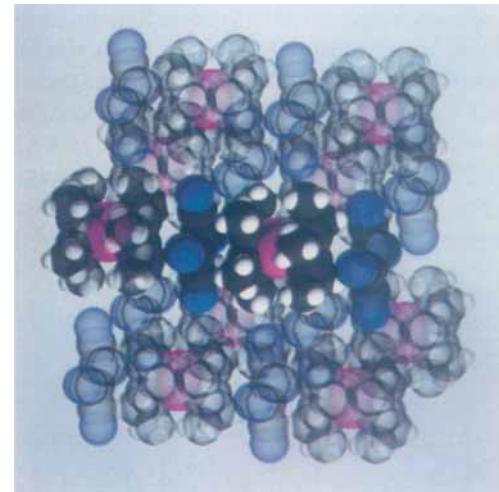
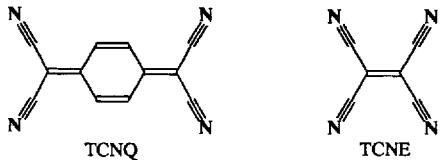


Abb. 13. Alternierende lineare Donor/Acceptor-···D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>···Kettenstruktur von [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>]<sup>+</sup>[A]<sup>-</sup> [A = TCNQ, TCNE, DDQCl<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>, [Fe<sup>IV</sup>Cp<sub>2</sub>][TCNE] und [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub><sup>\*</sup>]<sup>+</sup>[C<sub>3</sub>(CN)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Gezeigt sind Ansichten benachbarter Ketten („auf Deckung“ und „versetzt“ („in registry“ bzw. „out of registry“)) für A = TCNE.

Bei niedrigen Temperaturen findet man eine positive Abweichung des Moments  $\mu$  von dem für Ferroceniumsalze mit spinlosen Anionen charakteristischen temperaturunabhängigen Curie-Verhalten<sup>[9, 77a]</sup>. Die feldabhängige Magnetisierung  $M(H)$  offenbart metamagnetisches Verhalten: bei einem angelagten Feld von weniger als 1600 Oe verhält sich die Magnetisierung wie bei einem typischen Antiferromagneten, während oberhalb von 1600 Oe ein steiler Anstieg und eine Annäherung an die Sättigungsmagnetisierung – Charakteristika eines Ferromagneten – beobachtet werden können (vgl. Abb. 5)<sup>[77a]</sup>. Zwar waren zuvor bereits eine Reihe von Metamagneten charakterisiert worden<sup>[78]</sup>, doch handelte es sich hier um das erste Beispiel, bei dem weder eine ein-, zwei- noch dreidimensionale kovalente Netzwerkstruktur vorlag. Als nächstes versuchten wir, die Struktur-Wirkungs-Beziehungen über eine systematische Variation des Acceptors A, der Substituenten am Fünfring und des Metall-Ions aufzuklären, um die für eine Stabilisierung von Ferromagnetismus notwendigen sterischen/elektronischen Faktoren zu ermitteln und letztendlich einen molekularen Ferromagneten zu entwerfen.

Unter der Annahme, daß ein kleineres Radikalanion eine höhere Spindichte aufweisen würde, die wiederum zu verstärkten Spin-Spin-Wechselwirkungen führen könnte, suchten wir nach

stabilen Radikalen mit kleineren Abmessungen als  $[TCNQ]^-$  und wählten  $[TCNE]^-$ .  $[Fe^{III}Cp_2^+]^+ [TCNE]^-$  wurde hergestellt und zeigte dieselbe  $\cdots D^+ A^- D^+ A^- \cdots$ -Leitstruktur (Abb. 13)<sup>[79]</sup>. Schon allein bei Einwirkung des Erdmagnetfeldes tritt spontane Magnetisierung ein<sup>[25]</sup>. Für parallel zur



$\cdots D^+ A^- D^+ A^- \cdots$ -Stapelachse ausgerichtete Einkristalle ergibt sich eine um 36% größere Sättigungsmagnetisierung als für die entsprechende Stoffmenge Eisen, was mit dem berechneten Sättigungsmoment für eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins auf Donor und Acceptor übereinstimmt<sup>[8g-j]</sup>. Die kritische (Curie-) Temperatur  $T_c$  wurde zu 4.8 K bestimmt. Für  $[Fe^{III}Cp_2^+]^+ [TCNE]^-$  liefert die Auftragung der Magnetisierung gegen das angelegte Feld Hysteresekurven mit einem großen Koerzitivfeld von 1000 G bei 2 K (Abb. 14)<sup>[25]</sup>. Bei nied-

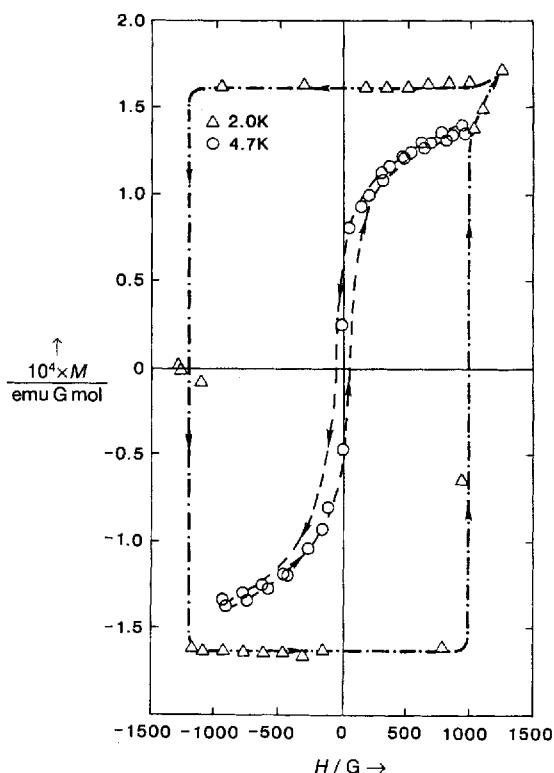


Abb. 14. Magnetisierung  $M$  als Funktion des angelegten Feldes  $H$  für  $[Fe^{III}Cp_2^+]^+ [TCNE]^-$ : Hysteresekurven bei 2.0 und 4.7 K.

rigen Temperaturen ist das Material ausreichend magnetisch, um von einem Co<sub>5</sub>Sm-Magneten angezogen zu werden (Abb. 15).

Eine Anpassung der Werte für die magnetische Suszeptibilität, die an einem Einkristall mit einem parallel zur C<sub>5</sub>-Achse des Donors angelegten Magnetfeld bestimmt wurden, an unterschiedliche physikalische Modelle trägt zum Verständnis der

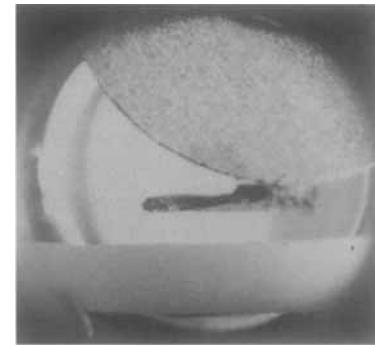


Abb. 15. Eine gepreßte Pulverprobe von  $[Fe^{III}Cp_2^+]^+ [TCNE]^-$  wird bei tiefer Temperatur (Dewar-Gefäß mit flüssigem Helium) von einem Co<sub>5</sub>Sm-Magneten angezogen (Photographie von J. V. Caspar und R. S. McLean).

mikroskopischen Spinwechselwirkungen bei. Für die oberhalb von 16 K ermittelten Daten genügt es, Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn innerhalb einzelner 1-D-Ketten anzunehmen, um das magnetische Verhalten zu verstehen. Die Hochtemperaturdaten ( $T > 130$  K) können mit dem Curie-Weiss-Gesetz wiedergegeben werden ( $\theta = 30$  K)<sup>[25, 79]</sup>. Allerdings lassen sich die Daten bis hinunter zu 16 K besser über ein 1-D-Heisenberg-Modell mit einer ferromagnetischen Austauschkopplung  $J$  von  $19\text{ cm}^{-1}$  (27 K) beschreiben<sup>[25]</sup>. Diese Modelle reichen zu einer Beschreibung des magnetischen Verhaltens unterhalb von 16 K, wo weitreichende Spinkorrelationen und 3D-Spinwechselwirkungen zunehmend an Bedeutung gewinnen, nicht aus. Dieses Verhalten setzt sich fort, bis bei 4.8 K permanente weitreichende (3D) ferromagnetische Ordnung einsetzt. Erste Untersuchungen zur Druckabhängigkeit von  $T_c$  zeigen, daß  $T_c$  mit zunehmendem Druck um den Faktor  $0.21\text{ K kbar}^{-1}$  wächst und bei 14 kbar einen Wert von 7.8 K erreicht<sup>[80a]</sup>. (Dies steht in scharfem Gegensatz zu einer mit steigendem Druck kleiner werdenden  $T_c$  bei organischen Supraleitern<sup>[80b]</sup>.) Die Änderung der magnetischen Suszeptibilität bei schwachem Feld mit der Temperatur oberhalb von  $T_c$ , der Magnetisierung mit der Temperatur unterhalb von  $T_c$  und der Magnetisierung mit dem Magnetenfeld bei  $T_c$  ermöglicht eine Messung der drei kritischen Koeffizienten (Tabelle 4) für das Magnetenfeld parallel zur Kettenachse. Die beobachteten Werte passen zu einem Übergang in einen 3D-geordneten magnetischen Zustand.

Ex post facto liefert das Modell einer Konfigurationsbeimischung eines virtuellen angeregten Tripletzustandes zum Grundzustand (Mechanismus 2.2.1.1 in Schema 1) einen Mechanismus zur Stabilisierung ferromagnetischer Wechselwirkungen im Inneren von Donor/Acceptor-(DA-) Komplexen und einen einfachen ersten Rahmen für die Sichtung dieser Substanzklasse und zur Vorhersage magnetischer Kopplungen in neuen Materialien. Das Paradigma dieses Modells jedenfalls ist mit dieser Serie von Elektronentransfersalzen aus alternierend angeordneten kationischen Donoren D und anionischen Aczeptoren A mit ihren linearen  $\cdots D^+ A^- D^+ A^- \cdots$ -1D-Kettenstrukturen realisiert worden (Abb. 13)<sup>[8g, 9]</sup>. Das grundlegende Modell wurde bereits unter Mechanismus 2.2.1.1 (Schema 1) detaillierter besprochen. Komplexere Modelle wie die unter Mechanismus 2.2.2 (Schema 1) vorgestellten wurden ebenfalls zur Beschreibung dieses Systems herangezogen.

Um die Struktur-Funktions-Beziehung mit dem Fernziel der Darstellung eines molekularen Ferromagneten mit einer höhe-

Tabelle 4. Zusammenfassung der kritischen Temperaturen  $T_c$  und der Daten der Koerzitivfelder von Verbindungen des Typs  $[MCp_2^*]^+$  [A].

Verb.	[A]	$S_D$	$S_A$	$T_c$ [K]	$\theta$ [K] [d]	$H_c$ [G] ( $T$ [K])	$\alpha$ [h]	$\beta$ [h]	$\gamma$ [h]	$\delta$ [h]	Lit.
$[FeCp_2^*]^+$	$[TCNE]^-$	1/2	1/2	4.8	+ 16.9 [e]	1000 (2)	0.09	$\approx 0.5$	1.21	4.42	[25, 79]
$[MnCp_2^*]^+$	$[TCNE]^-$	1	1/2	8.8	+ 22.6	1200 (4.2)					[81]
$[CrCp_2^*]^+$	$[TCNE]^-$	3/2	1/2	3.65 [j]	+ 22.2	[g]	0.5	1.1			[58]
$[FeCp_2^*]^+$	$[TCNQ]^-$	1/2	1/2	2.55 [a]	+ 12.3						[77a]
$[MnCp_2^*]^+$	$[TCNQ]^-$	1	1/2	6.3 [b]	+ 10.5 [i]	3600 (3)					[82]
$[CrCp_2^*]^+$	$[TCNQ]^-$	3/2	1/2	3.3 [c]	+ 11.6 [f]	[k]					[59]

[a] Metamagnetisch mit einem kritischen Feld von 1600 G. [b] 50 G, für  $T_c$  aus der maximalen Steigung von  $dM/dT$  wurde 6.2 K angegeben. [c] 15 G, für  $T_c$  aus der maximalen Steigung von  $dM/dT$  wurde 3.1 K angegeben. [d] Für polykristalline Proben. [e] Für parallel und senkrecht zum angelegten Magnetfeld ausgerichtete Kristalle:  $\theta_{\parallel} = 30$  K,  $\theta_{\perp} = 10$  K [25]. [f] 12.8 K (R. S. McLean, J. S. Miller, unveröffentlichte Ergebnisse). [g] Nicht beobachtet. [h] Kritische Konstanten. [i] 9.0 K (R. S. McLean, J. S. Miller, unveröffentlichte Ergebnisse). [j] 0.15 G. [k] Nicht beobachtet; <0.15 Oe.

ren kritischen Temperatur aufzuklären, wurden die Eigenschaften einer Serie von Verbindungen mit  $\cdots DADA \cdots$ -Struktur auf der Basis von  $[M(C_5R_5)_2]^+$  studiert. Drei Modifikationsmöglichkeiten sind vorhanden: der Austausch der Me-Guppen gegen H oder Et, der Einsatz weiterer Anionen mit teil- oder vollbesetzten Schalen und der Ersatz von  $Fe^{III}$  durch andere Metall-Ionen.

Substituierte  $C_5$ -Ringe könnten immer noch fünfzählige Symmetrie aufweisen, eine notwendige Voraussetzung für ein Kation mit entarteten, partiell besetzten Molekülorbitalen und einem Kramers-Dublett( $^2E$ )-Grundzustand wie im Falle von Decamethylferrocenium. Drei weitere Ferrocene dieses Typs wurden untersucht: Ferrocen, 1,2,3,4,5-Pentamethylferrocen und Decaethylferrocen. Ferrocen ist deutlich schwerer zu oxidiert als Decamethylferrocen und wird von TCNE nicht oxidiert<sup>[83]</sup>. Trotzdem bildet sich  $[Fe^{II}Cp_2][TCNE]$ ; es gehört demselben Strukturtyp an<sup>[84]</sup> (Abb. 13) und ist diamagnetisch<sup>[84b]</sup>.  $[FeCpCp^*]$  ( $Cp$  = Cyclopentadienyl,  $C_5H_5$ ) ist ein ausreichend starker Elektronendonator, um TCNE zu reduzieren, und das einfache (1:1)-1D-Salz wie auch drei weitere Phasen wurden hergestellt<sup>[85]</sup>. Die (1:1)-Phase zeigt eine schwache ferromagnetische Kopplung, wie aus der Anpassung der Suszeptibilitätsdaten an das Curie-Weiss-Gesetz mit  $\theta = 3.2$  K ersichtlich wird, aber bis hinab zur niedrigsten untersuchten Temperatur ( $\approx 2$  K) wird keine kooperative (3D) magnetische Ordnung beobachtet<sup>[85]</sup>. Für  $[Fe^{III}(C_5Et_5)_2]^+[TCNE]^-$ , das ebenfalls eine ferromagnetische Kopplung aufweist, wie die Anpassung der Suszeptibilitätsdaten an das Curie-Weiss-Gesetz mit  $\theta = 7.5$  K verdeutlicht, wird eine lineare Kettenstruktur angenommen; auch hier kommt es nicht zur Ausbildung kooperativer (3D) magnetischer Ordnung<sup>[86]</sup>.

Um zu überprüfen, ob ein  $^2E$ -Grundzustand notwendig ist, wurde das Elektronentransfersalz von TCNE mit dem weniger symmetrischen Donor  $[Fe(C_5Me_4H)_2]$  hergestellt<sup>[87]</sup>. Die Suszeptibilitätsdaten können dem Curie-Weiss-Gesetz mit  $\theta \approx 0$  K angepaßt werden. Die Abwesenheit von 3D-ferromagnetischer wie auch antiferromagnetischer Ordnung bei  $[Fe(C_5Me_4H)_2]^+[TCNE]^-$  oberhalb von 2.2 K steht im Gegensatz zum Verhalten von  $[FeCp_2^*]^+[TCNE]^-$ . Die  $^{57}Fe$ -Mößbauer-Daten belegen das Fehlen signifikanter magnetischer Kopplungen zwischen den Radikal-Ionen und zeigen für das  $[Fe(C_5Me_4H)_2]^+$ -Salz lediglich eine Quadrupolaufspaltung und nicht die bei  $[FeCp_2^*]^+[TCNE]^-$ <sup>[79]</sup>,  $[FeCp_2^*]^+[TCNQ]^-$ <sup>[177b]</sup>,  $[FeCp_2^*]^+[C_4(CN)_6]^-$ <sup>[188]</sup> und  $[FeCp_2^*]^+[DDQCl_2]^-$  ( $DDQCl_2 = 2,3$ -Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon)<sup>[189]</sup> beobachteten Nullfeld-

Zeeman-Aufspaltungen. Das Fehlen magnetischer Ordnung ist offensichtlich durch die geringere intra- und intermolekulare Überlappung innerhalb und zwischen den Ketten bedingt, die bei  $[Fe(C_5Me_4H)_2]^+[TCNE]^-$  zu einer substantiell schwächeren magnetischen Kopplung und einer Herabsetzung der Spinordnungstemperatur führt. Alternativ könnte der Ladungs-transfer-angeregte Zustand von  $[Fe(C_5Me_4H)_2]^{2+}$ , bedingt durch seine  $C_{2v}$ -Symmetrie, ein Singulett und nicht, wie für  $[FeCp_2^*]^{2+}$  angenommen, ein Triplet sein, und die Beimischung eines Ladungstransfer-induzierten Singulett-, und nicht eines Tripletzustandes, sollte zu einer antiferromagnetischen, nicht ferromagnetischen, Kopplung führen<sup>[88, 87]</sup>. Da aber keine signifikante antiferromagnetische Kopplung im Falle von  $[Fe(C_5Me_4H)_2]^+[TCNE]^-$  gefunden wurde, scheint die verringerte Überlappung mit benachbarten Radikalen doch der primäre Effekt der Modifizierung des Kations zu sein.

Der Austausch von TCNE gegen Aczeptoren wie  $TCNQ^{[90]}$ ,  $C_4(CN)_6^{[88]}$ ,  $TCNQI_2$  ( $TCNQI_2 = 2,5$ -Diiod-TCNQ)<sup>[91]</sup>,  $DDQCl_2^{[89]}$ , oder  $[M\{S_2C_2(CF_3)_2\}_n]^-$  { $n = 2$ ,  $M = Ni^{[92a]}$ ,  $Pt^{[92b]}$ ,  $n = 3 M = Mo^{[92c]}$ } führt zu  $\cdots D^{+}A^{-}D^{+}A^{-}\cdots$ -strukturierten Komplexen mit dominierender ferromagnetischer Kopplung, siehe Tabellen 5 und 6.

Ersetzt man  $[TCNE]^-$  gegen das diamagnetische Ion  $[C_3(CN)_5]^-$ , so führt dies ebenfalls zur Bildung einer Phase mit  $\cdots D^{+}A^{-}D^{+}A^{-}\cdots$ -Struktur; sie zeigt jedoch nur Curie-Suszeptibilität ( $\theta = -1$  K)<sup>[79]</sup>. Der Komplex  $[Co^{III}Cp_2^*]^+[TCNE]^-$  mit einem diamagnetischen Donor zeigt im wesentlichen die für  $[TCNE]^-$  erwartete Curie-Suszeptibilität<sup>[79]</sup>. Dies legt nahe, daß sowohl D- als auch A-Radikale notwendig sind, um die ferromagnetische Kopplung in linearen Ketten mit alternierendem  $\cdots D^{+}A^{-}D^{+}A^{-}\cdots$ -Strukturmotiv zu stabilisieren.

Versuche zur Herstellung der  $[M^{III}Cp_2^*]^+$ -Salze ( $M = Ru, Os$ ) von  $[TCNE]^-$  müssen erst noch zu Verbindungen führen, die für einen Vergleich mit der hochmagnetischen  $Fe^{III}$ -Phase geeignet sind<sup>[93]</sup>. Der Austausch von  $Fe^{III}$  in  $[Fe^{III}Cp_2^*]^+[A]^-$  ( $A = TCNE, TCNQ, C_4(CN)_6$ ) gegen Dublett-Ni<sup>III</sup>, Triplet-Mn<sup>III</sup> und Quartett-Cr<sup>III</sup> führt zu Verbindungen mit antiferro-, ferro- bzw. ferrimagnetischer Kopplung (siehe Tabellen 4 und 5). Diese Serie ermöglichte eine direkte Überprüfung einiger Modelle. Das einfachste POMO/POMO-basierende CI-Modell sagt antiferro-, ferro- bzw. antiferrimagnetische Kopplung vorher, über das komplexere NHOMO/NLUMO-Anregungs-CI-Modell gelangt man jedoch zu den beobachteten antiferro-, ferro- bzw. ferrimagnetischen Kopplungen. Noch wichtiger ist

Tabelle 5. Zusammenfassung der Curie-Weiss- $\theta$ -Werte und der kritischen Temperaturen  $T_c$  für  $\cdots D^+A^-D^+A^- \cdots$ -Strukturen.

Salz mit $\cdots D^+A^-D^+A^- \cdots$ -Struktur	$\theta$ [K]	$T_c$ [K] [a]	[Lit.]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [C <sub>4</sub> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	35		[88]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Pt{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	27		[92b]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [DDQCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	27		[94]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	22.6	8.8	[81]
[CrCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	22.2	3.65	[58]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [DDQBr <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	20		[b]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [DDQI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	19		[b]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Bromanil] <sup>-</sup>	19		[b]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [DDQBr <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	19		[b]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [C <sub>4</sub> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	18		[b]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	16.8 [g]	4.8 [h]	[25, 79]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sub>0.45</sub> [CoCp <sub>2</sub> ] <sub>0.045</sub> [TCNE] <sup>-</sup>		4.4	[95]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sub>0.923</sub> [CoCp <sub>2</sub> ] <sub>0.077</sub> [TCNE] <sup>-</sup>		3.8	[95]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sub>0.915</sub> [CoCp <sub>2</sub> ] <sub>0.085</sub> [TCNE] <sup>-</sup>		2.75	[95]
[FeCp <sub>2</sub> ] <sub>0.855</sub> [CoCp <sub>2</sub> ] <sub>0.145</sub> [TCNE] <sup>-</sup>		0.75 [c]	[95]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [C <sub>5</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O] <sup>-</sup>	15.1		[96]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Ni{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	15		[92a]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Me <sub>2</sub> DCNQI] <sup>-</sup>	15		[k]
[CrCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [C <sub>4</sub> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	13.8		[b]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Chloranil] <sup>-</sup>	13.5		[b]
[CrCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNQ] <sup>-</sup>	12.8	3.5 [f]	[59]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNQ] <sup>-</sup>	12.3	2.55 [d]	[77a, b]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNQ] <sup>-</sup>	10.5	6.5 [e]	[81]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [DDQI] <sup>-</sup>	12		[b]
[Cr(C <sub>6</sub> Me <sub>5</sub> H) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	11.8		[60]
[Cr(C <sub>6</sub> Me <sub>5</sub> H) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	11.0		[60]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Me <sub>2</sub> DCNQI] <sup>-</sup>	10.8		[k]
[TTF] <sup>+</sup> [Pt{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	10.8 [j]		[b] [46c]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [DDQCl <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	10.3		[89, b]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNQI] <sup>-</sup>	9.5		[91]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Mo{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	8.4		[92c]
[Fe(C <sub>5</sub> Et <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	7.5		[86]
[Fe(C <sub>5</sub> Et <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [TCNQ] <sup>-</sup>	6.1		[86]
[FeCpCp <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	3.3		[85]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Pd{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	3.7	2.8 [d]	[97]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Ni{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2.6	2.4 [d]	[97]
[MnCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Pt{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1.9	2.3 [d]	[97]
[Fe(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [TCNQ] <sup>-</sup>	0.8		[87]
[Fe(C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> H) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	-0.3		[87]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [Cyanil] <sup>-</sup> [l]	-0.6		[98]
[CoCp <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	-1		[79]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [C <sub>5</sub> (CN) <sub>4</sub> C] <sup>-</sup>	-1		[b]
[FeCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [C <sub>5</sub> (CN) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-1.2		[79]
[NiCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [C <sub>4</sub> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	-6		[b]
[NiCp <sub>2</sub> *] <sup>+</sup> [TCNE] <sup>-</sup>	-11.5		[b]
[TTF] <sup>+</sup> [Ni{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	-34 [i]		[b] [46a]

[a]  $T_c$  wurde aus der linearen Extrapolation der steilsten Steigung der  $M(T)$ -Kurve gegen  $M = 0$  bestimmt. [b] Unveröffentlichte Daten. [c] Wechselstrommessung (100 Hz). [d] Metamagnetisch. [e] 50 G, für  $T_c$  aus der maximalen Steigung von  $dM/dT$  wurde 6.2 K angegeben. [f] 15 G, für  $T_c$  aus der maximalen Steigung von  $dM/dT$  wurde 3.1 K angegeben. [g] Für parallel und senkrecht zum angelegten Magnetfeld ausgerichtete Kristalle:  $\theta_{\parallel} = 30$  K,  $\theta_{\perp} = 10$  K [25]. [h] 7.8 K bei 14 kbar [80]. [i] -18 K wurden berichtet [46a]. [j] 16 K wurden berichtet [46c]. [k] Me<sub>2</sub>DCNQI = 2,5-Dimethyl-N,N'-dicyanohinonodiimin: J. S. Miller, C. Vazquez, R. S. McLean, W. M. Reiff, S. Hünig, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 448. [l] Cyanil = Tetracyan-1,4-hydrochinon-monoanion.

allerdings das auffällige, anomale Verhalten des Salzes [Cr<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> [TCNE]<sup>-</sup>: seine  $T_c$  ist niedriger als die von [Fe<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> [TCNE]<sup>-</sup> und [Mn<sup>III</sup>Cp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> [TCNE]<sup>-</sup> und folgt nicht  $T_c \propto S(S + 1)$ , was die Konkurrenz mehrerer Mechanismen nahelegt (siehe unten).

Für Bis(dithiolato)metallat-Salze von Decamethylferrocen wird keine Ausbildung magnetischer Ordnung, wohl aber ferromagnetische Kopplung beobachtet, wie Curie-Weiss-Konstanten  $\theta$  zwischen 0 und 27 K belegen (Tabelle 6). Diese Ergebnisse gewähren einen Einblick in eine Struktur-Funktions-Beziehung. Von den untersuchten Verbindungen weisen nur [MCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [M'{S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (M' = Ni, Pt; M = Fe<sup>[92b]</sup>, Mn<sup>[97]</sup>) und [FeCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [Mo{S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>]<sup>[92c]</sup> eine 1D-Kettenstruktur auf. Die Kompexe mit M = Fe haben die größten  $\theta$ -Werte, die größten effektiven Momente und die ausgeprägtesten Magnetfeldabhängigkeiten der Suszeptibilität. Das Pt-Analogon ( $\theta = 27$  K) hat 1D- $\cdots D^+A^-D^+A^- \cdots$ -Ketten, während die Ni-Verbindung ( $\theta = 15$  K) aus 1D- $\cdots D^+A^-D^+A^- \cdots$ -Zickzackketten mit größeren M- $\cdots$  M-Abständen (11.19 Å gegenüber 10.94 Å bei der Pt-Verbindung) aufgebaut ist. Daher resultiert die im Vergleich zum Ni-Analogon gesteigerte magnetische Kopplung der Pt-Verbindung vermutlich aus der stärkeren Kopplung innerhalb der Kette. Im Gegensatz hierzu zeigt [MnCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [M'{S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (M' = Ni, Pd, Pt) nur eine schwache ferromagnetische Kopplung ( $\theta = 2.8 \pm 0.8$  K) und metamagnetisches Verhalten mit einer  $T_c$  von  $2.5 \pm 0.3$  K<sup>[97]</sup>. Dieser Wert ähnelt dem für metamagnetisches [FeCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> [TCNQ]<sup>-</sup><sup>[77a]</sup>.

Obgleich der Austausch von [FeCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> ( $S = 1/2$ ) in [FeCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> [TCNE]<sup>-</sup> gegen [MnCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> ( $S = 1$ ) zu einer nominalen Zunahme von  $T_c$  in Übereinstimmung mit der Theorie [ $T_c \propto S(S + 1)$ , siehe unten]<sup>[81]</sup> führt, und der Austausch von [FeCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> in [FeCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> [TCNQ]<sup>-</sup> gegen [MnCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> das metamagnetische Verhalten destabilisiert und ferromagnetische Ordnung stabilisiert, stabilisiert ein Austausch von [FeCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> in [FeCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [M'{S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] gegen [MnCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup> jedoch erstaunlicherweise das metamagnetische Verhalten<sup>[97]</sup>. Einfache Trends fehlen also, was die wichtige Rolle von Wechselwirkungen sowohl zwischen als auch innerhalb von Ketten unterstreicht (siehe unten).

Als entgegengesetztes Extrem besteht die Verbindung [FeCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [Ni{S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] aus isolierten D<sup>+</sup>A<sub>2</sub><sup>2-</sup>D<sup>++</sup>-Dimeren und hat ein  $\theta$  von Null, das niedrigste  $\mu_{eff}$  sowie keine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität<sup>[92a]</sup>. Das beobachtete größte Moment entspricht einem Spin je Repetitionseinheit mit stark anisotropem g-Wert. Zwischen der 1D-Kette und dimerisierten Kettenstrukturen sind die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen von [FeCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [Pt{S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] einzurordnen, die in einer Richtung aus 1D- $\cdots D^+A^-D^+A^- \cdots$ -Strängen und in einer anderen aus  $\cdots DAAD \cdots$ -Dimereinheiten aufgebaut sind. Hier nehmen  $\theta$  und  $\mu_{eff}$  mittlere Werte an (Tabelle 6). Dies entspricht dem Vorliegen von Singulettgrundzuständen bei einem Drittel der Anionen. Hieraus lässt sich eine Beziehung ableiten zwischen dem Vorhandensein von 1D- $\cdots D^+A^-D^+A^- \cdots$ -Ketten und dem Auftreten sowie der Größe ferromagnetischer Kopplung, belegt durch positive  $\theta$ -Werte.

Einblicke in die aus einer Vergrößerung der Abstände innerhalb der Kette resultierenden Effekte gewährte das Studium eines Tris(dithiolato)metallat-Salzes von [FeCp<sub>2</sub>\*]<sup>+</sup>, in diesem

Tabelle 6. Zusammenstellung der Curie-Weiss- $\theta$ - und  $\mu_{eff}$ -Werte für die Verbindung [FeCp<sub>2</sub>]<sup>+</sup> [M'{S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>].

Anion	Strukturtyp	Spin-Repetitionseinheit	Suszeptibilität
		$\theta$ [K]	$\mu_{eff}$ [ $\mu_B$ ]
[Ni{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	D <sup>+</sup> A <sub>2</sub> <sup>2-</sup> D <sup>++</sup> Dimer [a]	D <sup>+</sup>	0 2.83
$\alpha$ -[Pt{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	$\cdots D^+A^-D^+A^- \cdots$ Schichten	D <sup>+</sup> + 1/3 A <sup>++</sup>	6.6 3.05
$\beta$ -[Pt{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1-D- $\cdots D^+A^- \cdots$ Ketten [a]	D <sup>+</sup> + 1/3 A <sup>++</sup>	9.8 3.10
[Ni{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1-D- $\cdots D^+A^- \cdots$ Ketten	D <sup>+</sup> + 1/3 A <sup>++</sup>	15 3.73
[Pt{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1-D- $\cdots D^+A^- \cdots$ Ketten	D <sup>+</sup> + A <sup>++</sup>	27 3.76
[Mo{S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1-D- $\cdots D^+A^- \cdots$ Ketten	D <sup>+</sup> + A <sup>++</sup>	8.4 3.85

[a] [A]<sub>2</sub><sup>2-</sup> = isolierte ( $S = 0$ )-[M{S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Dimere, [b] Zickzackketten.

Falle von  $[\text{FeCp}_2^*]^+ [\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_3]^-$ <sup>[92e]</sup>. Das Salz hat ausschließlich parallele, versetzt zueinander angeordnete („out-of-registry“) 1D- $\cdots \text{D}^+ \text{A}^- \text{D}^+ \text{A}^- \cdots$ -Ketten mit Mo $\cdots$ Mo-Abständen von 14.24 Å. Der  $\theta$ -Wert liegt bei lediglich 8.4 K, was höchstwahrscheinlich die verstärkte Abschirmung der Spins und die damit verbundene Verringerung der Spin-Spin-Wechselwirkungen durch die raumerfüllenden CF<sub>3</sub>-Gruppen widerspiegelt.  $[\text{FeCp}_2^*]^+ [\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_3]^-$  und  $[\text{TTF}]^+ [\text{Mn}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2]^-$  (M = Ni, Pt) sind die einzigen bislang bekannten Strukturen, die ausschließlich versetzt und nicht auch „auf Deckung“ („in-registry“) zueinander angeordnete, parallele Ketten aufweisen. So werden die antiferromagnetischen s<sup>1</sup>/s<sup>1</sup>-A<sup>+</sup>/A<sup>-</sup>-Wechselwirkungen zwischen den Ketten eliminiert; davon unberührt bleiben natürlich die beim letzten Paar von Elektronentransfersalzen auftretenden antiferromagnetischen s<sup>1</sup>/s<sup>1</sup>-D<sup>+</sup>/A<sup>-</sup>-Wechselwirkungen zwischen den Ketten.

Diese Ergebnisse unterstreichen die Nützlichkeit von 1D- $\cdots \text{D}^+ \text{A}^- \text{D}^+ \text{A}^- \cdots$ -Ketten zur Erzielung signifikanter ferromagnetischer Kopplung und in letzter Konsequenz makroskopischen ferromagnetischen Verhaltens, wie es für  $[\text{FeCp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  beobachtet wurde<sup>[79]</sup>. Unter den vielen zugänglichen Bis- und Trisdithiolaten könnten noch andere eine stärkere ferromagnetische Kopplung und vielleicht auch makroskopisches ferromagnetisches Verhalten zeigen. Darüber hinaus können viele Polymorphe mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften auf einfache, wenngleich nicht immer reproduzierbare Weise hergestellt werden, und der Entwurf von Strukturtypen wie der 1D- $\cdots \text{DADA} \cdots$ -Kette bleibt weiterhin eine Kunst.

## 6. Berechnung der kritischen (Curie-)Temperatur $T_c$

Heisenberg und Dirac<sup>[99]</sup> lösten Gleichungen, die  $T_c$  mit dem Austauschintegral  $J$  zwischen den Zentren i und j in Beziehung setzen, für den verallgemeinerten Spinfall unter der Annahme, daß nur die Zahl äquivalenter nächster Nachbarzentren  $z$  von Bedeutung ist. Dieses einfachste Molekularfeldmodell führt zu Gleichung (10)<sup>[23]</sup>.

$$T_c = \frac{2JzS(S+1)}{3k_B} \quad (10)$$

Gleichung (10) ist auf ein einziges Spinzentrum  $S$  und ein einziges  $J$  festgelegt. Dies sind schlechte Voraussetzungen für das  $[\text{MCp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$ -System, bei dem die einzelnen Spinzentren unterschiedliche Werte für  $S$  aufweisen können und die Kristallstruktur zudem vier deutlich unterschiedliche Austauschintegrale  $J$  zu nächsten Nachbarn,  $J_z$ ,  $J_{AA}$ ,  $J_{DD}$  und  $J_{\text{OR}}$ , impliziert (Abb. 16). Aus diesem Grund wurde im Rahmen der Molekularfeldtheorie ein geeigneter Ausdruck für  $T_c$  entwickelt<sup>[24]</sup>. In seiner einfachsten Form wird für die vier Austauschintegrale  $J$ , deren Zahlenwerte ja nicht bekannt sind, ein einzel-

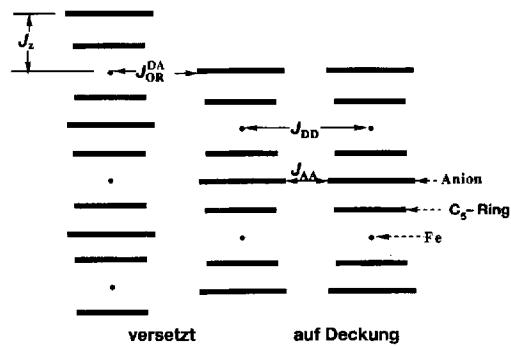


Abb. 16. Schematische Darstellung der Struktur von orthorhombischem  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  mit Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Ketten.

nes effektives  $J_{\text{eff}}$  eingesetzt. In dieser vereinfachten Beschreibung, die für stark anisotrope Materialien unzureichend sein mag, ergeben sich zwei unterschiedliche Spinmittel ( $S_D$  und  $S_A$  entsprechend den D<sup>+</sup>- und A<sup>-</sup>-Zentren). Der Hamilton-Operator  $\mathcal{H}$  für ein einzelnes Molekül erhält die Form von Gleichung (11). Die Vektoren  $\langle S_A \rangle$  und  $\langle S_D \rangle$  zeigen hierbei

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \approx & -\mu_B H \cdot g_A S_A - \mu_B H \cdot g_D S_D - \\ & 4 \{ S_A \cdot [J_{\text{eff}} \langle S_A \rangle + 3 J_{\text{eff}} \langle S_D \rangle] - S_D \cdot [J_{\text{eff}} \langle S_D \rangle + 3 J_{\text{eff}} \langle S_A \rangle] \} \end{aligned} \quad (11)$$

in Richtung ihrer jeweiligen effektiven magnetischen Felder. Ein Zustand spontaner Spinpolarisation in Abwesenheit eines externen Feldes existiert nach dem Molekularfeldmodell immer genau dann, wenn die Gleichungen (12) von Null verschiedene

$$\langle S_A \rangle = \frac{2S_A(S_A+1)[2J_{\text{eff}}\langle S_A \rangle + 6J_{\text{eff}}\langle S_D \rangle]}{3k_B T} \quad (12a)$$

$$\langle S_D \rangle = \frac{2S_D(S_D+1)[2J_{\text{eff}}\langle S_D \rangle + 6J_{\text{eff}}\langle S_A \rangle]}{3k_B T} \quad (12b)$$

Lösungen haben. Die Übergangstemperatur  $T_c$  ist die höchste Temperatur, für die diese Ausdrücke gültig sind. In der Nähe von  $T_c$  sind die selbstkonsistenten Spinmittel klein und eine Taylor-Reihenentwicklung liefert die obigen gekoppelten Linearterme.

Die Gleichungen (12) haben nur dann eine Lösung, wenn die Koeffizienten-Determinante verschwindet; eine Bedingung, die zu einer quadratischen Gleichung für  $1/T = 1/T_c$  führt, wobei nur einer der Wurzelterme eine positive  $T_c$  ergibt. Dieser Formalismus bricht zusammen, wenn  $J$  in einer Richtung im Vergleich zu den anderen Wechselwirkungen sehr groß wird, da in diesem Grenzfall ein 1D-System entsteht und  $T_c$  gegen Null Kelvin gehen muß. Die Vorhersage einer endlichen Übergangstemperatur für ein 1D-System ist eine wohlbekannte, fundamentale Schwäche der Molekularfeldmodelle, und daher wird wahrscheinlich für eine vollständige Behandlung stark anisotroper Fälle eine ausgefeilte Methodik benötigt. Trotzdem – Ausdruck (13) ist eine allgemeine Lösung von Gleichung (12) für ein einzelnes wirksames  $J_{\text{eff}}$ .

$$T_c = \frac{64J_{\text{eff}}(S_A S_D + S_A^2 S_D + S_A S_D^2 + S_A^2 S_D^2)}{3[\sqrt{S_A^2 + 2S_A^3 + S_A^4 + S_D^2 + 2S_D^3 + S_D^4} + 34(S_A S_D + S_A^2 S_D + S_A S_D^2 + S_A^2 S_D^2) - (S_A + S_A^2 + S_D + S_D^2)]} \quad (13)$$

Unter der Annahme gleichbleibender Wechselwirkungen innerhalb und zwischen den Ketten bleibt  $J_{\text{eff}}$  bei Variation des Donors konstant, und auf dieser Basis kann eine relative  $T_c$  für unterschiedliche Werte von  $S_A$  und  $S_D$  berechnet werden (Tabelle 7). Im Falle von  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  ergibt sich innerhalb des Molekularfeldmodells für  $T_c$  ein Wert von  $4J_{\text{eff}}$ . Mit einer beobachteten  $T_c$  von 4.8 K läßt sich  $J_{\text{eff}}$  zu 1.2 K ( $0.83 \text{ cm}^{-1}$ , 0.1 meV) bestimmen. Dieses Ergebnis verdeutlicht, daß aufgrund der großen Zahl an nächsten Nachbarn selbst ein kleiner Wert für  $J_{\text{eff}}$  ausreicht, um eine  $T_c$  bei experimentell zugänglichen Temperaturen zu liefern.

Tabelle 7.  $T_c$  aus Molekularfeldrechnungen als Funktion von  $S_D$  für Systeme mit  $S_A = 1/2$ .

$S_D$	$T_c$ [K]	Normierte $T_c$ [a]
1/2	4 J	1.00
1	6.8 J	1.70
3/2	10 J	2.50
2	13.7 J	3.43

[a] Normiert auf:  $T_c = T_c/T_c (S_D = 1/2)$

Der Hauptvorteil der obigen Gleichung liegt in der Skalierbarkeit von  $T_c$  auf verschiedene Werte von  $S_D$  (Tabelle 7). So erhält man für die  $T_c$  eines Systems mit ( $S_D = 1$ )-Donor (Acceptor mit  $S_A = 1/2$ ) mit 6.8 J den 1.7fachen Wert wie für eines mit einem ( $S_D = 1/2$ )-Donor (Acceptor mit  $S_A = 1/2$ ). Da  $T_c$  für  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  4.8 K beträgt, erwartet man, sofern alle anderen Parameter konstant bleiben, für das isostrukturelle  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  einen Wert von 8.2 K. Dieser Wert stimmt gut mit dem für  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  gemessenen von 8.8 K überein<sup>[81]</sup>.

(Komplexere Ansätze unter Verwendung von vier unterschiedlichen Werten für  $J$  liefern eine verbesserte Skalierung von  $T_c$  als Funktion von  $S_D$ <sup>[24, 81]</sup>.) So stimmt die gemessene  $T_c$  also exzellent mit den experimentellen Parametern überein und legt, die Korrektheit des hier eingesetzten Molekularfeldmodells vorausgesetzt, ein Auftreten gleichartiger Austauschwechselwirkungen in  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  und  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  nahe<sup>[100]</sup>.

Der Fall  $S_D = 3/2/S_A = 1/2$  (beispielsweise  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$ ) wurde gleichfalls theoretisch behandelt, und man sagte einen skalierten Wert für  $T_c$  von 12 K voraus. Die experimentelle Untersuchung der magnetischen Suszeptibilität von  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  ergab einen ferromagnetischen Übergang bei 3.65 K, einer deutlich niedrigeren Temperatur als bei  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  oder  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$ <sup>[58]</sup>. Dieser auch für  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNQ}]^-$  ( $T_c = 6.2 \text{ K}$ )<sup>[82]</sup> und  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNQ}]^-$  ( $T_c = 3.1 \text{ K}$ )<sup>[59]</sup> beobachtete Trend könnte auf im Vergleich zu den Mn<sup>III</sup>- und Fe<sup>III</sup>-Salzen deutlich erniedrigte  $J$ -Werte der Cr<sup>III</sup>-Salze zurückzuführen sein<sup>[101]</sup>. Der ungewöhnlich niedrige Wert für  $T_c$  ist zudem mit einem ferromagnetischen Austausch verknüpft, im Gegensatz zu der mit Hilfe des zuvor beschriebenen Modells zur Konfigurationsbeimischung getroffenen Vorhersage antiferromagnetischen Austausches und eines ferrimagnetischen Grundzustandes. (Dieses Modell ergibt das korrekte Vorzeichen des magnetischen Austausches für alle anderen Metallocene mit linearer Kettenstruktur,

tur, die bislang untersucht worden sind.) Experimentelle Studien an  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{Cp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  werden durch dessen extreme Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff erschwert, dessen Einwirkung die beobachteten Austauschwechselwirkungen nachhaltig verändert<sup>[58]</sup>.

## 7. Die Dimensionalität des Elektronentransfer-Donor/Acceptor-Salzsystems

Die zuvor beschriebenen Molekularfeldmodelle betonen einen 3D-Ansatz für die Ausbildung magnetischer Ordnung. Der im Vergleich zur 1D-Austauschwechselwirkung (belegt durch  $J = 19 \text{ cm}^{-1}$  (27 K) im Falle von  $[\text{FeCp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$ ) niedrige Temperaturwert  $T_c = 4.8 \text{ K}$  für einsetzende dreidimensionale magnetische Ordnung deutet an, daß quasi-eindimensionale Modelle zur Beschreibung einsetzender dreidimensionaler kooperativer Ordnung geeignet sein sollten. So erhält man beispielsweise für ein tetragonales Gitter mit wechselwirkenden, direkt benachbarten Ketten<sup>[102]</sup> Gleichung (14).

$$T_c = \frac{1.556 \sqrt{J_{\text{intra}} J_{\text{inter}}}}{k_B} \quad (14)$$

Unter Verwendung eines Wertes von  $J = 27 \text{ K}$  für den Austausch innerhalb der Ketten und des experimentellen Wertes für  $T_c$  erhält man ein Verhältnis  $J_{\text{intra}}/J_{\text{inter}}$  von 77. Also liegen  $[\text{FeCp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  und die meisten anderen Elektronentransfersalte auf Metallocenbasis innerhalb des 1D-Limits.

Zur Überprüfung, ob der Eindimensionalität entscheidende Bedeutung zukommt, wurde in  $[\text{FeCp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  das Kation statistisch durch spinlose ( $S = 0$ )  $[\text{CoCp}_2^*]^+$ -Kationen ersetzt. Dies führte zu einer Ausbildung magnetischer Kettensegmente zufälliger, endlicher Länge, eingebettet in die linearen Ketten<sup>[95]</sup>. Der drastische, steile Abfall von  $T_c$  mit zunehmendem  $[\text{CoCp}_2^*]^+$ -Gehalt stimmt hervorragend mit theoretischen Konzepten für hochgradig anisotrope Systeme überein (Abb. 17, Tabelle 5)<sup>[103]</sup>. Aus einem Austausch von Fe<sup>III</sup> gegen Co<sup>III</sup> zu 14,5% resultierte ein Absinken in  $T_c$  von 4.8 auf 0.75 K. Die

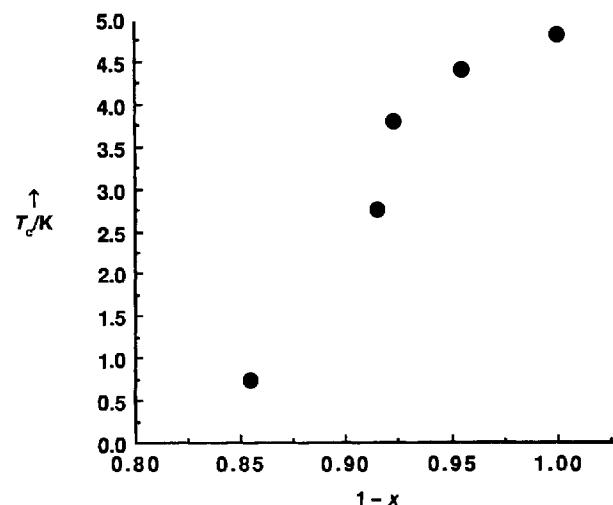


Abb. 17. Änderung von  $T_c$  mit dem  $[\text{CoCp}_2^*]^+$ -Anteil im gemischten System  $\{[\text{FeCp}_2^*]^+\}_{1-x} \{[\text{CoCp}_2^*]^+\}_x [\text{TCNE}]^-$

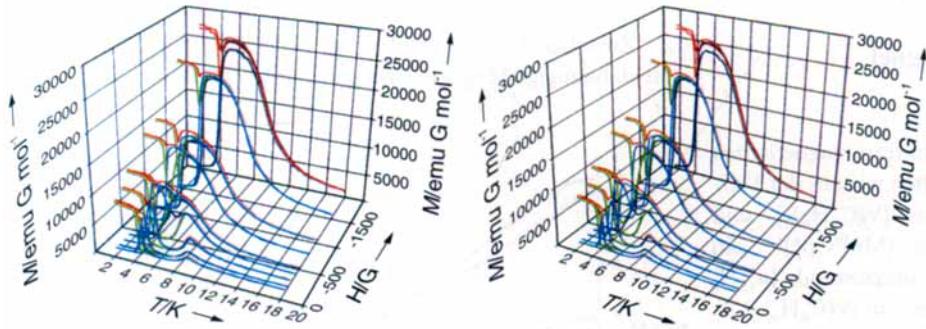
als Warnhinweis über allen Versuchen zur Beobachtung hoher Werte von  $T_c$  in Festkörpern auf der Basis oligomerer Hochspinsysteme. Für derartige Systeme kann das Verhältnis von intra- zu interoligomerem Austausch sehr groß werden. Für gegebene, endliche Abmessungen des einzelnen Oligomers deuten die Ergebnisse der zuvor erwähnten Dotierungsexperimente auf eine signifikante Unterdrückung jeglicher Ausbildung dreidimensionaler Ordnung hin.

## 8. Ungewöhnliche magnetische Eigenschaften bei $[\text{MnCp}_2^*]^{+} [\text{DDQCl}_2]^{-}$

Mit dem Ziel, weitere molekulare Ferromagnete herzustellen, wurde das ferromagnetisch koppelnde Elektronentransfersalz  $[\text{FeCp}_2^*]^{+} [\text{DDQCl}_2]^{-}$  charakterisiert ( $\theta = 10 \text{ K}$ )<sup>[89]</sup>. Da  $T_c$  proportional zur Größe des Gesamtspins ist [Gl. (10), (13)], wurde  $[\text{MnCp}_2^*]^{+} [\text{DDQCl}_2]^{-}$  unter der Annahme synthetisiert, daß  $T_c$  in einem in unserem Labor zugänglichen Temperaturbereich liegt<sup>[94]</sup>. Die magnetische Suszeptibilität kann für hohe Temperaturen an die Curie-Weiss-Gleichung angepaßt werden und liefert einen  $\theta$ -Wert von 26.8 K, der darauf hindeutet, daß die stärksten Austauschwechselwirkungen (die innerhalb einzelner Ketten) ferromagnetisch sind. Unterhalb von  $\approx 7 \text{ K}$  wurde magnetfeldabhängiges Hystereseverhalten beobachtet, wenngleich dieses auch sehr komplex war. Die Magnetfeldabhängigkeiten der Magnetisierung für Feldstärken von 150 bis 2000 G bei einer zuvor im Nullfeld oder in einem hohen Feld (19.5 kG) ausgerichteten Probe sind in Abbildung 18 für ansteigende und abfallende Magnetfelder dargestellt. Oberhalb von

barten Radikalen innerhalb jeder Kette und einer schwachen antiferromagnetischen Nettokopplung zwischen den Ketten<sup>[104]</sup>. Dies führt zu metamagnetischem Verhalten. Folglich wird bei einem ausreichend großen angelegten Feld eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins in allen Ketten energetisch begünstigt. Unterhalb von  $\approx 4 \text{ K}$  tritt ein anomales Verhalten mit großer Hysterese und remanenter Magnetisierung in Erscheinung<sup>[104]</sup>. So fällt beispielsweise die Magnetisierung bei  $\approx 4 \text{ K}$  in Abhängigkeit vom angelegten Feld abrupt um mehr als eine Größenordnung auf einen Wert ab, der kleiner als der aus der Brillouin-Funktion berechnete ist. Bei hoher Temperatur findet man einen feldabhängigen Übergang von einem Zustand niedriger zu einem Zustand hoher Magnetisierung. Dies deutet darauf hin, daß gleichzeitig metamagnetische und aus einer möglichen Gitterverzerrung des Spin-Peierls-Typs herrührende Übergänge vorliegen. Jedoch treten derartige Spin-Peierls-Übergänge nur in antiferromagnetischen Zuständen auf, so daß in diesem Material komplexe magnetische Verhaltensweisen wirksam sein müssen. Einfaches metamagnetisches Verhalten wurde für  $[\text{FeCp}_2^*]^{+} [\text{TCNQ}]^{-}$ <sup>[77a]</sup> und  $[\text{MnCp}_2^*]^{+} [\text{M}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2]^{-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ )<sup>[97]</sup> berichtet.

Aus den experimentellen Ergebnissen wurden drei Phasendiagramme zur Beschreibung der verschiedenen Übergänge erstellt. Das Gleichgewichts-Phasendiagramm für fallende und steigende Temperaturen, bei dem die Stärke des angelegten magnetischen Feldes jeweils oberhalb der 3D-Ordnungstemperatur von 8.5 K verändert und dann während des gesamten Temperaturzyklus konstant gehalten wurde, ist in Abbildung 19a dargestellt. Man erkennt drei unterschiedliche Bereiche: die antiferromagnetische Phase I, die Mischphase II und die ferro-/paramagnetische Koexistenzphase III. Ein Nichtgleichgewichts-



aufgenommen. (Vollständige Abfolge der Felder: 150, 300, 500, 1000, 2000, 1500, 750, 400 und 200 G vor dem Tempern der Probe bei 19.5 kG ausgerichtet.) Die Datenpunkte wurden bei abnehmenden (blau, cyan) und zunehmenden (rot, grün) Feldern abgenommen. Die roten und blauen Kurven für 2000 G stammen aus zwei unabhängigen Meßzyklen.

$\approx 3.8 \text{ K}$  übersteigt die Magnetisierung den aus der Brillouin-Funktion [Gl. (8)] für vollständig ausgerichtete ( $S = 1$ )- und ( $S = 1/2$ )-Spins berechneten Erwartungswert, während unterhalb dieser Temperatur ein drastisch abweichendes Verhalten beobachtet wird. Die Meßdaten deuten auf ein komplexes Phasendiagramm bei niedrigen Temperaturen hin, wie in Abbildung 19 skizziert. Unter der Annahme einer vollständigen Ausrichtung der Kristalle mit dem Magnetfeld parallel zur  $C_5$ -Molekülachse wurde je nach Probenvorbehandlung eine unterschiedliche Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  mit Werten bis zu 24200 emu G mol<sup>-1</sup> gefunden. Die Daten sind konsistent mit einer starken ferromagnetischen Kopplung zwischen benach-

Phasendiagramm wurde durch Abkühlen der Probe bei angelegtem Feld der Stärke Null oberhalb von 8 K, gefolgt von einer Erhöhung des angelegten magnetischen Feldes bei konstanter Temperatur erstellt (Abb. 19 b). Dieses Diagramm zeigt die Phasengrenze erster Ordnung, die die unterschiedlichen Phasen voneinander trennt: die antiferromagnetische Phase I, die Zwischenphase II b und die ferro-/paramagnetische Phase III. Ebenfalls erhalten werden kann ein Nichtgleichgewichts-Phasendiagramm für den metastabilen ferromagnetischen Zustand, der in Erscheinung tritt, wenn das System ausgehend von 10 K in einem angelegten Feld von mehr als 1500 Oe zur gewünschten Temperatur gekühlt, das Feld auf den gewünschten

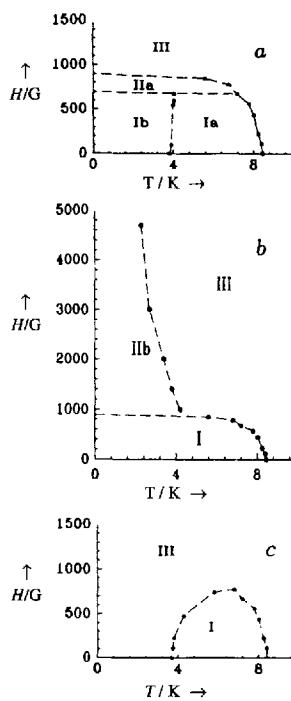


Abb. 19. Magnetisches Phasendiagramm (siehe Text) für  $[\text{MnCp}_2]^{2+}$  /  $[\text{DDQCl}_2]^-$  (aus Lit. [104]).

Wert verringert und nachfolgend die Temperatur weiter reduziert wird. Dieses Phasendiagramm wird auch erhalten, wenn eine bei Feldstärke Null abgekühlte Probe einem ausreichend starken externen Feld ausgesetzt wird (Abb. 19 c). Das Feld wird nun auf den gewünschten Wert reduziert und die Probe anschließend erwärmt. Der ferromagnetische Zustand kann mit dieser Prozedur bei niedrigen Feldern ( $< 650 \text{ G}$ ) unterhalb von 4 K stabilisiert werden<sup>[104]</sup>.

## 9. Der polymere Raumtemperaturmagnet $[\text{V}(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$

Nach der Beobachtung makroskopischen ferromagnetischen Verhaltens bei  $[\text{MnCp}_2]^{2+}$  /  $[\text{TCNE}]^{1-}$  wandten wir uns der Darstellung des Elektronentransfersalzes aus  $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{1-}$  und TCNE zu<sup>[47–50]</sup>.  $[\text{V}^1(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{1-}$  ist wie  $[\text{Mn}^{III}\text{Cp}_2]^{2+}$  ein Kation mit  $S = 1$  und einem  ${}^3E_{2g}$ -Grundzustand  $[a_{1g}^1 e_{2g}^3] (\approx d_{z^2}^1 d_{xy}^2 d_{x^2-y^2}^1)$  (Abb. 20)<sup>[105]</sup>. Bei Zugabe von  $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$  zu TCNE im Überschuß in Dichlormethan entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag. Das gebildete Material hat die empirische Zusammensetzung  $[\text{V}(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  ( $x \approx 2$ ;  $y \approx$

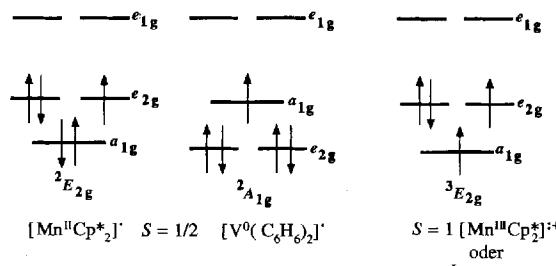


Abb. 20. Schematische Darstellung der Elektronenkonfigurationen von  $[\text{Mn}^{II}\text{Cp}_2]^{2+}$ ,  $[\text{Mn}^{III}\text{Cp}_2]^{2+}$ ,  $[\text{V}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{1-}$  und  $[\text{V}^1(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{1-}$ .

$1/2$ )<sup>[106]</sup>. Bedingt durch die vollständige Unlöslichkeit des Niederschlags, der Reaktivität des Lösungsmittels sowie die extreme Empfindlichkeit der Substanz gegenüber Luft und Wasser variiert jedoch ihre Zusammensetzung je nach den Herstellungsbedingungen. Der erste Reaktionsschritt ist der Elektronentransfer von  $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^{1-}$  zu TCNE, unerwarteterweise gefolgt von einem Verlust der Benzolliganden, wie im IR-Spektrum aus dem Fehlen der  $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ -Absorptionsbanden im Bereich von  $3000$ – $3100 \text{ cm}^{-1}$  deutlich wird<sup>[47, 49, 50]</sup>. Das Massenspektrum des magnetischen Materials weist Signale auf, die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und TCNE zuzuordnen sind; dagegen tritt kein Signal bei  $m/z 78$  auf, das  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  zugeordnet werden könnte. Alle Materialien zeigen starke, breite Absorptionsbanden bei  $2099$  und  $2188 \text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  oder eventuell  $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{C}}$  zugeordnet werden können. Die Breite der  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Absorptionsbanden sowie ihre relativ niedrige Energie sprechen dafür, daß reduziertes TCNE vorliegt, das über seine Stickstoffatome am Vanadiumzentrum koordiniert ist. Eine Bestimmung der Oxidationszustände von Vanadium und TCNE (Tabelle 8) steht noch aus<sup>[47, 49, 50]</sup>.

Tabelle 8. Ladung und Spinzustände für V und TCNE als Funktion der Oxidationsstufe.

Spezies	Oxidationsstufe	Ladung $z$	Spinzustand $S$
$\text{V}^0$	0	0	$1/2$
$\text{V}^1$	I	1+	1
$\text{V}^{II}$	II	2+	$3/2$
$\text{V}^{III}$	III	3+	1
$\text{V}^IV$	IV	4+	$1/2$
$\text{V}^V$	V	5+	0
$[\text{TCNE}]^0$	0	0	0
$[\text{TCNE}]^{1-}$	-1	1-	$1/2$
$[\text{TCNE}]^{2-}$	-II	2-	0

Zwischen 1.4 und 350 K zeigt  $[\text{V}(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  eine feldabhängige Magnetisierung  $M$  (Abb. 21). Der nahezu lineare

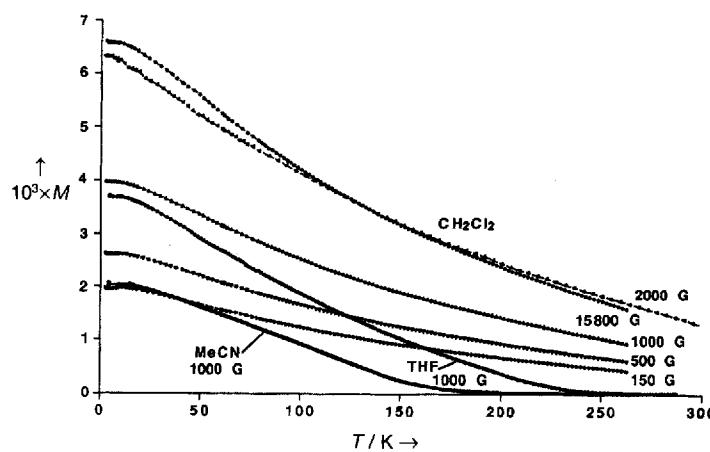


Abb. 21. Typische Magnetisierung  $M$  [ $\text{emu G mol}^{-1}$ ] als Funktion der Temperatur  $T$  bei  $15.8$  (▲),  $2.0$  (◆),  $1.0$  (▲),  $0.5$  (▼), und  $0.15$  (►) kG für  $[\text{V}(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ,  $1.0$  kG (●) für  $[\text{V}(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{MeCN})$  und  $1.0$  kG (○) für  $[\text{V}(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{THF})$ .

Anstieg von  $M$  mit abnehmender Temperatur ist ungewöhnlich und könnte den Beitrag der beiden Spinuntergitter (V und TCNE) und/oder durch Unordnung hervorgerufene Effekte

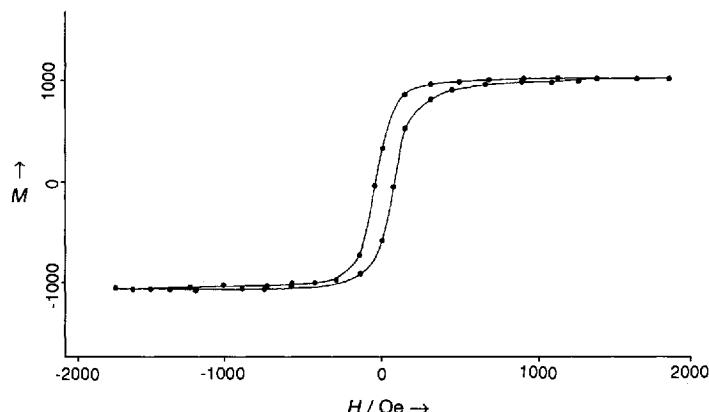


Abb. 22. Hysteresis  $M(H)$  [emu G mol<sup>-1</sup>] von  $[V(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  bei Raumtemperatur. Die Daten wurden mit einem Magnetometer mit vibrierender Probe aufgenommen;  $T = 300 \text{ K}$ ,  $H_c = 60 \text{ G}$  (aus Lit. [47]).

widerspiegeln. Abbildung 22 zeigt die bei Raumtemperatur beobachtete Hysteresis mit einem Koerzitivfeld von 60 G. Das ausgeprägte magnetische Verhalten dieses Materials kommt deutlich in seiner Anziehung durch einen Permanentmagneten bei Raumtemperatur zum Ausdruck (Abb. 23). Dieses System ist

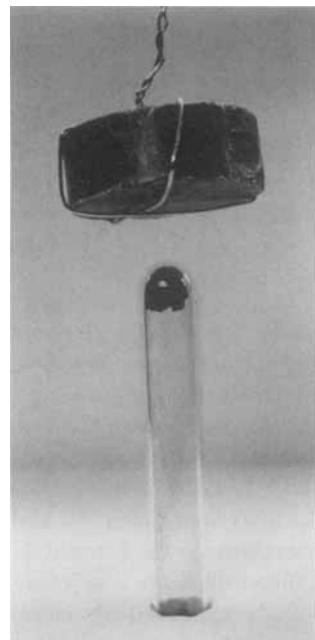


Abb. 23. Eine Pulverprobe von  $[V(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  wird von einem  $\text{Co}_2\text{Sm}$ -Magneten angezogen.

das erste und bisher einzige Beispiel eines molekularen/organischen Materials mit einer kritischen Temperatur oberhalb der Raumtemperatur. Die kritische Temperatur übersteigt 350 K, die Zersetzungstemperatur der Probe. Aus der linearen Extrapolation der Magnetisierung  $M(T)$  gegen  $M(T) = 0$  ergibt sich als Abschätzung für  $T_c$  ein Wert von  $\approx 400 \text{ K}$ . Eine unabhängige Abschätzung für  $T_c$  ergab sich<sup>[48]</sup> aus der empirischen Korrelation zwischen dem Spinwellenkoeffizienten und  $T_c$  für amorphe Magnete<sup>[107]</sup>. Mit Hilfe der Spinwellentheorie und unterhalb von 60 K aufgenommener Daten konnte für den V-basierten Magneten ein Spinwellenausbreitungskoeffizient be-

stimmt<sup>[8j, 48, 108]</sup> und  $T_c$  in Übereinstimmung mit der linearen Extrapolation von  $M(T)$  zu  $\approx 400 \text{ K}$  abgeschätzt werden.

Materialien des Typs  $[V(\text{TCNE})_x] \cdot y$  (Lösungsmittel) wurden in einer Vielzahl spinloser Lösungsmittel wie THF, Acetonitril, Diethylether, Benzol, 1,2-Dichlorhexan und Hexan hergestellt, wobei die Systeme mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF und MeCN am ausführlichsten untersucht wurden. Die Wahl des Lösungsmittels hat einen drastischen Einfluß auf die gemessene Magnetisierung, und  $T_c$  nimmt mit der Fähigkeit des Solvens zur Koordination des Vanadiums systematisch ab (siehe unten).

Aufgrund der variablen Zusammensetzung und des amorphen Charakters konnte die exakte Struktur dieses magnetischen Materials bislang noch nicht aufgeklärt werden (siehe unten). TCNE kann auf unterschiedliche Weise an Metalle binden. Für frühe Übergangsmetalle erwartet man lineare oder gewinkelte V-N- $\sigma$ -Bindungen. Wir nehmen an, daß jedes Vanadiumzentrum von bis zu sechs Liganden umgeben ist, wobei die erste Koordinationssphäre vorwiegend von den Stickstoffatomen verschiedener TCNE-Liganden gebildet wird. Chloratome vom schwachen Liganden  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder aus der oxidativen Addition von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  könnten ebenfalls koordinieren (Abb. 24).

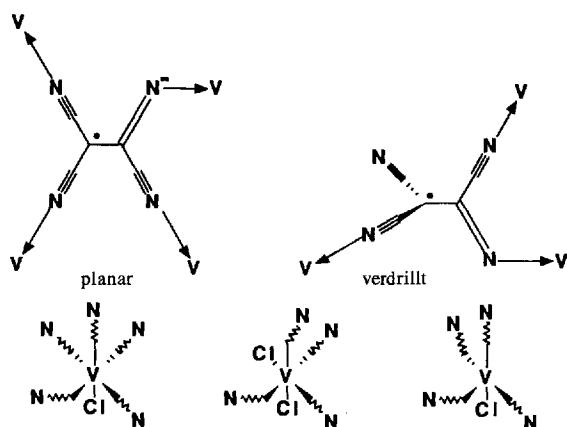


Abb. 24. Mögliche lokale Bindungssituation für TCNE und V in  $[V(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ .

Jeglicher anwesender Sauerstoff wird fest an das Vanadium binden. Über  $\sigma$ -N-Bindungen wiederum könnte jeder TCNE-Ligand an maximal vier verschiedene Vanadiumzentren binden; die so gebildete Einheit könnte planar oder verdrillt sein (Abb. 24). Nichtsdestoweniger ermöglicht die Fähigkeit von TCNE, mehr als ein Vanadiumatom zu binden, den Aufbau einer 3D-Netzwerkstruktur, die eine für eine  $T_c$  von 400 K erforderliche starke 3D-Spin-Spin-Kopplung unterstützt. Mit THF oder MeCN als alternativen Lösungsmitteln können Materialien mit  $T_c < 350 \text{ K}$  isoliert und charakterisiert werden. Unter Berücksichtigung der durch die Koordination von TCNE mit einem Metall gegebenen geometrischen Beschränkungen wäre die Ausbildung einer offenen Struktur mit unbesetzten Koordinationsstellen am Vanadium nicht ganz unerwartet, und eben dies würde zu der beobachteten großen Oberfläche von  $\approx 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  passen, die eine interne Porosität des Materials auf molekularer Ebene nahelegt.

Versuche zur Herstellung magnetischer Materialien über die Reaktion zwischen  $[\text{V}^0(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)]^{[109]}$  oder  $[\text{V}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$

und TCNE oder zwischen  $[V^0(C_6H_6)_2]$  und anderen Aczeptoren wie Perfluor-TCNQ (TCNQF<sub>4</sub>), C<sub>4</sub>(CN)<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>[C(CN)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, 2,3,5,6-Tetrachlorbenzochinon (Chloranil), DDQCl<sub>2</sub> und 2,3,5,6-Tetracyanbenzochinon<sup>[98]</sup> ergaben unlösliche Niederschläge unbekannter Zusammensetzung. Diese Materialien zeigen keine feldabhängige magnetische Suszeptibilitäten, und die Anpassung ihrer Hochtemperatursuszeptibilitäten an den Curie-Weiss-Ausdruck liefert für  $\theta$  einen Wert von  $\approx -1$  K, charakteristisch für eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Spins. In einem Versuch zur Darstellung eines Nb-Analogons des molekularen Magneten auf V-Basis wurde TCNE auf die gleiche Weise mit  $[Nb(C_6H_3Me_3)_2]$  umgesetzt; der dabei gebildete Niederschlag zeigte eine schwache antiferromagnetische Kopplung.

Trotz der weiterhin unbekannten Struktur erscheint es interessant, über die Art der magnetischen Kopplung in diesem System zu spekulieren. Auf Basis der IR-Daten und der Elementaranalyse kann die Zusammensetzung des Niederschlags am besten in der Form  $[V^{II}(TCNE)_2] \cdot 1/2(CH_2Cl_2)$  mit ( $S = 3/2$ )-V<sup>II</sup> und zwei ( $S = 1/2$ )-TCNE-Liganden wiedergegeben werden. Für eine ferromagnetische Kopplung ergibt sich ein Gesamtspin  $S_{\text{total}}$  von 5/2, der für einen angenommenen g-Wert von 2 zu einer erwarteten Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von  $28 \times 10^3$  emu G mol<sup>-1</sup> führt. Für eine antiferromagnetische Kopplung zwischen V<sup>II</sup> und den beiden [TCNE]<sup>2-</sup>-Liganden und damit ferrimagnetischem Verhalten erhält man  $S_{\text{total}} = 1/2$  und  $M_s = 5.6 \times 10^3$  emu G mol<sup>-1</sup>; letzteres entspricht dem experimentell beobachteten Wert von  $6 \times 10^3$  emu G mol<sup>-1</sup> bei 2 K und 19.5 kG<sup>[47]</sup>.

Der Ursprung des antiferromagnetischen Austausches zwischen den Spins ist für den Entwurf zukünftiger molekularer Hochtemperaturmagnete von großer Bedeutung. Eine Variation des unter Mechanismus 2.2.1.1 (Schema 1) vorgestellten Modells zur Erzeugung ferromagnetischer Kopplung über eine Beimischung der Konfiguration virtueller angeregter Triplettzustände zu der Konfiguration des Grundzustandes, wie es zur Beschreibung des ferromagnetischen Austausches in  $[FeCp_2^*][TCNE]$  vorgeschlagen wurde<sup>[44b]</sup>, kann auch zur Erklärung des antiferromagnetischen Austausches in  $[V(TCNE)_x] \cdot y(\text{Lösungsmittel})$  und des daraus resultierenden ferrimagnetischen Zustandes mit hoher  $T_c$  herangezogen werden. Bei der hier vorgeschlagenen CI handelt es sich um die Mischung eines virtuellen angeregten Singulettzustandes mit dem Grundzustand, die beim  $V[TCNE]<sub>2</sub>$ -System mit seinen unterschiedlichen Spins auf dem V<sup>II</sup>-Zentrum ( $S = 3/2$ ) und dem Acceptor ( $S = 1/2$ ) ferrimagnetische Ordnung erzeugt<sup>[8j, 47, 51]</sup>. Die vorgeschlagene Bindung der TCNE-Stickstoffatome an das Vanadiumzentrum führt zu einer beträchtlichen Orbitalüberlappung; daher sollte dieser Mechanismus zu einem beträchtlichen Spinaustausch führen.

Der Grad an statistischer Unordnung in  $[V(TCNE)_x] \cdot y(LM)$  scheint mit  $LM = CH_2Cl_2 < THF < MeCN$  zuzunehmen<sup>[110]</sup>. Dies beruht wahrscheinlich auf der zunehmenden Fähigkeit des Lösungsmittels, an das Vanadium unter Verdrängung einiger Radikale auf TCNE-Basis zu koordinieren, was mit einer Beschränkung der Konnektivität zwischen den V-Zentren gleichzusetzen ist. Die zufällige Anisotropie führt dann zur Ausbildung eines Ferrimagneten mit wandernder Achse oder sogar eines korrelierten Spinglasses (siehe unten)<sup>[111]</sup>. Diese Arten lo-

kaler Ordnung sind schematisch in Abbildung 25 dargestellt und heben sich deutlich von der weitaus starreren Ordnung eines klassischen Ferrimagneten ab, wie er in Abbildung 3d skizziert wurde. Für den Fall einer im Vergleich zur uniaxialen Anisotropie geringen statistischen Abweichung erhält man einen Ferrimagneten mit wandernder Achse. Der Unterschied zu einem gewöhnlichen Ferrimagneten liegt in der unvollständigen Ausrichtung der Spins selbst bei relativ großen angelegten Feldern. Wenn jedoch die zufällige Anisotropie größer als die uniaxiale Anisotropie ist, dann variiert die mittlere Raumrichtung, in die die Spins weisen, über eine räumliche Korrelationslänge, und man erhält ein Spinglas.

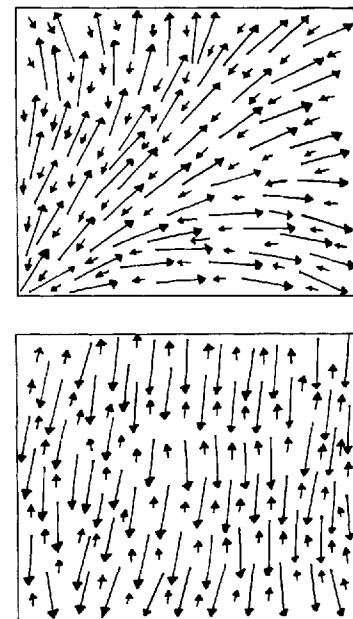


Abb. 25. Schematische Darstellung eines Ferrimagneten mit wandernder Achse (oben) und eines korrelierten (ferrimagnetischen) Spinglasses (unten).

$[V(TCNE)_x] \cdot y(CH_2Cl_2)$  wie auch die ähnlichen, in THF und MeCN hergestellten Materialien sind ausführlich mit physikalischen Methoden untersucht worden. Die Ergebnisse zur temperatur- und magnetfeldabhängigen Magnetisierung<sup>[108, 112]</sup>, zur Wechselstromsuszeptibilität<sup>[113]</sup>, zur Elektronenspinresonanz<sup>[112b, 114]</sup>, zur Gleichstrom- und Audiofrequenzleitfähigkeit (10<sup>1</sup> bis 10<sup>5</sup> Hz) sowie -dielektrizitätskonstanten<sup>[115]</sup> und zur Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstanten sowie Permeabilität<sup>[115, 116]</sup> im Mikrowellenbereich führen zu einem in sich konsistenten Bild von  $[V(TCNE)_x] \cdot y(\text{Lösungsmittel})$  als einem System, das von der vorhandenen schwachen, zufälligen Anisotropie dominiert wird<sup>[111a]</sup>. Mit anderen Worten: Die magnetischen Phänomene werden von den Auswirkungen der durch das Lösungsmittel und die Unordnung im System induzierten Abweichungen in den magnetischen Wechselwirkungen von Zentrum zu Zentrum dominiert.

Die intensiven  $M(H, T)$ -Studien an  $[V(TCNE)_x] \cdot y(THF)$ ,  $[V(TCNE)_x] \cdot y(MeCN)$  und  $[V(TCNE)_x] \cdot y(CH_2Cl_2)$  belegen die Schlüsselrolle der zufälligen (statistischen) Anisotropie. Das  $[V(TCNE)_x] \cdot y(CH_2Cl_2)$ -System hat eine  $T_c$  oberhalb der Raumtemperatur; die entsprechenden Werte für die in THF und MeCN dargestellten Materialien liegen bei  $\approx 200$  bzw.  $\approx 140$  K (Abb. 21), wobei die beobachtete Übergangstemperatur stark probenabhängig ist und mit dem Lösungsmittel sowie dem Kri-

stallinitätsgrad der Probe variiert. Studien zur Wechselstromsuszeptibilität belegen, daß das Material mit dem geringsten Ordnungsgrad,  $[V(TCNE)_x] \cdot y(MeCN)$ , unterhalb einer Temperatur  $T_c$  von  $\approx 10$  K, bei der der Spinglaszustand eingefroren wird, ein „wiedereintretendes“ („reentrant“) Spinglas ist (auch hier schwankt die Übergangstemperatur mit dem Lösungsmittelgehalt und dem Ordnungszustand der Probe). Die in THF und MeCN präparierten Materialien weisen entsprechend der größeren Zufälligkeit ihrer Strukturparameter nur schwache oder überhaupt keine Koerzitivfelder auf.

Die Ergebnisse einer Zustandsfunktionsanalyse für das in MeCN dargestellte Material in der Umgebung der 3D-Ordnungstemperatur  $T_c$  von  $\approx 138$  K, wo alle für verschiedene Werte von  $H$  und  $T$  ermittelten Magnetisierungsdaten in zwei allgemeine Kurven für  $T > T_c$  und  $T < T_c$  zusammenfallen, sind in Abbildung 26 dargestellt. Die Werte für die effektiven kritischen Exponenten entsprechen den Vorhersagen aus dem Modell der zufälligen (statistischen) Anisotropie<sup>[112]</sup>.

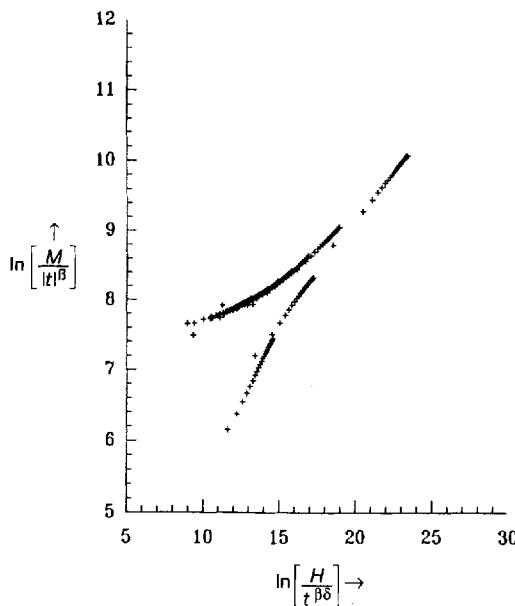


Abb. 26. Normierte Darstellung von  $M(T,H)$  für  $[V(TCNE)_x] \cdot y(MeCN)$ . Als Ordinate dient der natürliche Logarithmus von  $M$ , dividiert durch die reduzierte Temperatur  $t = |(T - T_c)/T_c|$  erhoben zur  $\beta$ -sten Potenz; als Abszisse dient  $H$  dividiert durch  $t^{\beta\delta}$ , wobei  $\beta$  und  $\delta$  die kritischen Exponenten sind. Die Daten fallen auf allgemeingültige Kurven zusammen, die obere für  $T < T_c$  und die untere für  $T > T_c$  (Lit. [112a]).

Materialien des Typs  $[V(TCNE)_x] \cdot y(\text{Lösungsmittel})$  wurden für die Lösungsmittel  $CH_2Cl_2$ , THF und MeCN ESR-spektroskopisch untersucht<sup>[114]</sup>; der dabei erhaltene, ergiebige Satz temperaturabhängiger Spektren liefert weitere Einblicke in den auftretenden Magnetismus. Ein typisches Spektrum für  $[V(TCNE)_x] \cdot y(CH_2Cl_2)$  bei Raumtemperatur ist in Abbildung 27 oben gezeigt.

Vier Signale treten auf: 1) das Hauptsignal mit  $g \approx 1.92$ , 2) ein Resonanzsignal bei ungefähr halber Feldstärke, 3) ein breites Resonanzsignal in der Nähe des Nullfeldes und 4) ein schmales Nullfeld-Antiresonanzsignal<sup>[114]</sup>. Diese Signale variieren systematisch mit der Probenzusammensetzung und der Temperatur. Die beiden letztgenannten Signale werden für

200 K noch einmal in Abbildung 27 b hervorgehoben. Die integrierte Intensität des Hauptsignals ist proportional zur gemessenen temperaturabhängigen Gleichstrommagnetisierung; sie muß daher mit der ferrimagnetischen Resonanz zusammenhängen. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei konventionellen magnetischen Systemen erreicht die Linienbreite bei  $T_c$  ein Minimum, wobei sie das kritische Verhalten von  $M(T)$  nachahmt, wie für ein Material mit „weichen“ („sloppy“) Wellen (Spinwellen mit einem Wellenvektor  $q > \xi$ , wobei  $\xi$  die Korrelationslänge ist) erwartet<sup>[117]</sup>. Die Verschiebung des  $g$ -Wertes des Hauptresonanzsignals korreliert mit der Magnetisierung und entspricht in ihrer Größe den erwarteten Entmagnetisierungseffekten.

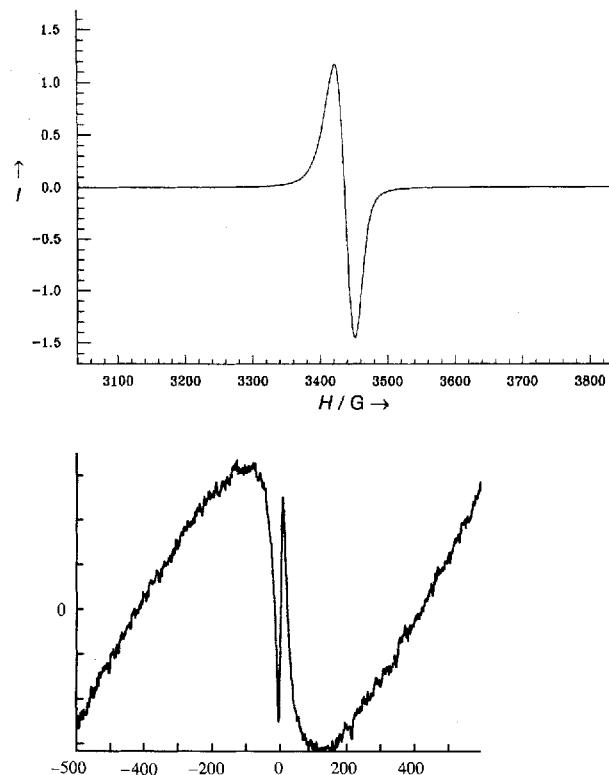


Abb. 27. Oben: ESR-Spektrum von  $[V(TCNE)_x] \cdot y(CH_2Cl_2)$  bei 295 K.  $I$  = Intensität (willkürliche Einheit). Unten: ESR-Signal von  $[V(TCNE)_x] \cdot y(CH_2Cl_2)$  bei niedrigem Feld bei 200 K (aus Lit. [114]). Die vertikale Skala ist stark expandiert (1. Ableitung der ESR-Intensität); x-Achse in Gauß-Einheiten.

Das breitere Signal bei niedrigem Feld ist bei den in  $CH_2Cl_2$  hergestellten Proben am stärksten und tritt bei den THF-haltigen Systemen kaum und bei den MeCN-haltigen überhaupt nicht in Erscheinung. Der Linienabstand und seine Probenabhängigkeit deuten auf ein Resonanzsignal hin, das ähnlich dem eines Domänenwalls ist. Das scharfe Nullfeldsignal ist recht ungewöhnlich. Es tritt bei allen Materialien unabhängig von der Zusammensetzung unterhalb von  $T_c$  auf, obwohl es bei der MeCN-haltigen Probe unterhalb von  $\approx 15$  K – einer Temperatur, bei der die Spins unter Bildung eines Spinglases<sup>[113]</sup> ausfrieren – in das Signal einer Antiresonanz übergeht. Auf der Basis dieser Temperaturabhängigkeit könnte die angesprochene Antiresonanz aus einer Magnetoresistivität bei niedrigem Feld herühren, die ein Springen der Elektronen zwischen den Ladungs-

transportzentren (vermutlich TCNE) erschwert und hierdurch die Mikrowellenabsorption der Probe bei höheren magnetischen Feldern verringert.

Materialien des Typs  $[V(TCNE)_x] \cdot y(\text{Lösungsmittel})$  sind Halbleiter mit moderaten Raumtemperatur-Leitfähigkeiten von  $10^{-5}$  bis  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ , abhängig vom eingegebenen Lösungsmittel<sup>[115, 116]</sup>. Generell ändert sich die Gleichstromleitfähigkeit mit  $\exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ , was an einen Hüpfprozeß variabler Reichweite (nach Mott)<sup>[118]</sup> erinnert. Jedoch deutet die stark temperaturabhängige Frequenzabhängigkeit komplexere Verhaltensweisen an. Dieser Effekt wurde als eine mögliche Auswirkung des korrelierten Spinglasverhaltens der  $[V(TCNE)_x] \cdot y(\text{Lösungsmittel})$ -Materialien gewertet<sup>[115, 116]</sup>. Der Ladungstransport erfolgt höchstwahrscheinlich über ein Hüpfen von Ladungen zwischen anionischen TCNE-Untereinheiten.

Die Ergebnisse der physikalischen Studien untermauern die Bedeutung dreidimensionaler Kopplung in den  $[V(TCNE)_x] \cdot y(\text{Lösungsmittel})$ -Systemen. Da ein dreidimensionales Netzwerk vorliegt, kann Gleichung (10) zu einer Abschätzung der effektiven Austauschwechselwirkung  $J_{\text{eff}}$  eingesetzt werden, die in dem bei Raumtemperatur magnetischen Material (Lösungsmittel =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wirksam ist. Setzt man eine  $T_c$  von 400 K, ein Mittel von fünf nächsten Nachbarn und für  $S(S+1)$  das quadratische Mittel von  $S_A = 1/2$  und  $S_D = 3/2$ , also den Ausdruck  $[S_A(S_A+1)S_D(S_D+1)]^{0.5}$  in Gleichung (10) ein, so ergibt sich ein Wert  $J_{\text{eff}}$  von 70 K ( $50 \text{ cm}^{-1}$ ). Dies entspricht nur knapp dem dreifachen Wert des effektiven Austausches innerhalb der Kette für  $[\text{FeCp}_2^*]\text{[TCNE]}$  mit einer  $T_c$  von 4.8 K, dennoch ist  $T_c$  für den V-Magneten nahezu um den Faktor 100 größer. Diese Unterschiede in den Übergangstemperaturen können nicht allein auf die Unterschiede bei  $J_{\text{eff}}$ , sondern müssen auch auf den Wechsel in der Dimensionalität von einem Quasi-1D-System [für das Gleichung (14) gültig ist] zu einem 3D-System [hier gilt Gleichung (13)] zurückgeführt werden. Aus diesen Befunden schließen wir, daß eine Erhöhung der Dimensionalität und der Konnektivität eines Spinnetzwerks für die Erzielung einer hohen  $T_c$  in molekularen Systemen sehr wichtig ist.

Das eingegebene Lösungsmittel könnte den magnetischen Zustand des Systems über mehrere Mechanismen beeinflussen; diese umfassen 1) eine Verringerung der Zahl der das Vanadium als nächste Nachbarn umgebenden Spins, 2) eine Verringerung der Konnektivität zwischen den Vanadium-Ionen über die mehrfach koordinierenden Liganden (und somit eine effektive Verringerung der Dimensionalität des magnetischen Zustandes) und 3) eine Beeinflussung der kristallinen Ordnung in der direkten Umgebung jedes einzelnen Vanadium-Ions (über zufällige Anisotropie und statistischen Austausch).

## 10. Magnete auf der Basis von Metalloporphyrinen

$[\text{MnTPP}]^{2+}[\text{TCNE}]^{2-} \cdot 2\text{PhMe}$  (TPP = *meso*-Tetraphenylporphyrinato; PhMe = Toluol) wurde vor kurzem hergestellt und ist das erste Beispiel für eine neue Strukturklasse molekulärer Magnete<sup>[119]</sup>.  $[\text{MnTPP}]^{2+}[\text{TCNE}]^{2-} \cdot 2\text{PhMe}$  kristallisiert in Form paralleler 1D- $\cdots$ [D] $^{2+}$ [A] $^{2-}$ [D] $^{2+}$ [A] $^{2-}$  $\cdots$ -Ketten, in denen  $[\text{TCNE}]^{2-}$  über identische *trans*- $\mu_2$ -N- $\sigma$ -Bindungen mit zwei  $[\text{MnTPP}]^{2+}$ -Untereinheiten **20** verknüpft ist (Abb. 28a). Das Strukturmotiv im Festkörper unterschei-

det sich deutlich von dem der  $[\text{MCp}_2^*]^+[\text{A}]^-$ -Elektronentransfer-salze, da  $[\text{A}]^-$  in letzteren nicht mit dem Metall koordiniert. So hat die hier vorliegende Bindung von reduziertem TCNE an Mangan Modellcharakter für die Bindung von reduziertem TCNE an Vanadium im Falle der  $[V(\text{TCNE})_x] \cdot y(\text{Lösungsmittel})$ -Magneten.

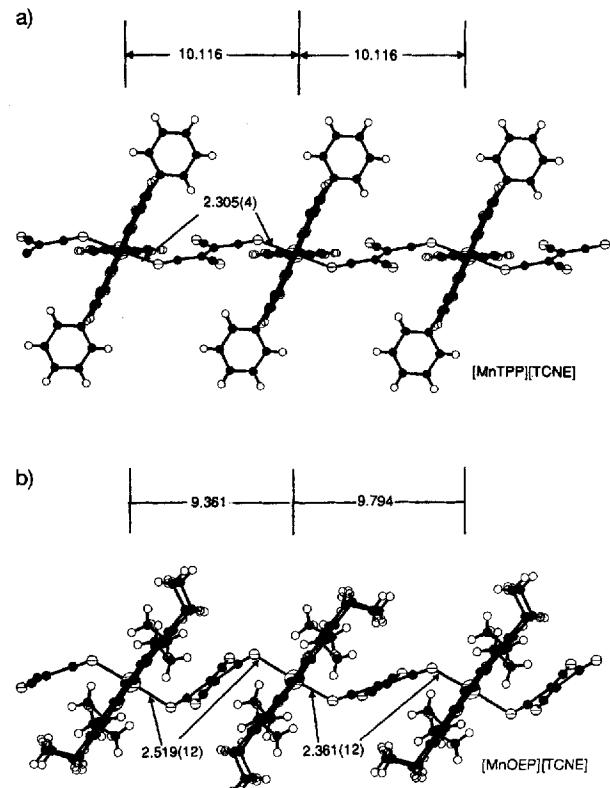
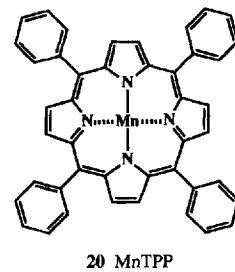


Abb. 28. Ausschnitt aus einer 1D- $\cdots$ [D] $^{2+}$ [A] $^{2-}$ [D] $^{2+}$ [A] $^{2-}$  $\cdots$ -Kette zur Verdeutlichung der *trans*- $\mu_2$ -N- $\sigma$ -Bindung zwischen  $[\text{TCNE}]^{2-}$  und (a)  $[\text{MnTPP}]^{2+}$  (Solvensmoleküle (Toluol) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen) und (b)  $[\text{MnOEP}]^{2+}$ , Abstände in Å.

Die Suszeptibilität von  $[\text{MnTPP}]^{2+}[\text{TCNE}]^{2-} \cdot 2\text{PhMe}$  kann zwischen 115 und 250 K ( $\theta = 61$  K) und oberhalb von 280 K ( $\theta \approx -15$  K) dem Curie-Weiss-Gesetz angepaßt werden. Bei  $\approx 310$  K weist der Wert von  $\chi T$  ein für 1D-ferrimagnetisches Verhalten charakteristisches Minimum auf (siehe oben)<sup>[27a, 120]</sup>, und unterhalb von 50 K beobachtet man eine Feldabhängigkeit der Suszeptibilität. Die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  mit Werten um  $30\,000 \text{ emu G mol}^{-1}$  ist in Einklang mit dem auf der Basis einer ferromagnetischen Anordnung der  $[\text{TCNE}]^{2-}$  ( $S = 1/2$ ) und der  $[\text{MnTPP}]^{2+}$ -Spins ( $S = 2$ ) berechneten Wert von  $29\,900 \text{ emu G mol}^{-1}$ . Bei 5 K erhält man eine Hysteresekurve mit einem Koerzitivfeld von 375 G, die den Magnetcharakter von  $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}]$  bei tiefen Temperaturen belegt (Abb. 29). Die Extrapolation der steilsten Steigung der  $M(T)$ -Kurve bei 3 G gegen null liefert als Abschätzung für die magnetische Ordnungstemperatur einen Wert von 18 K.  $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}]$  mit

*trans*- $\mu_2$ -N- $\sigma$ -gebundenem  $[\text{TCNE}]^{2-}$  ist also ein repräsentatives Beispiel für einen neuen Strukturtyp bei molekularen magnetischen Materialien. Aufgrund der direkten Bindung von TCNE an Mangan könnte eine derartige Verbindungsgruppe auch wertvolle Modellsysteme für den ungeordneten  $\text{V}(\text{TCNE})_x \cdot y$  (Lösungsmittel)-Raumtemperaturmagneten abgeben. Das Auftreten magnetischer Hysterese und einer relativ hohen  $T_c$  für ein derartiges, aus struktureller wie auch magnetischer Sicht eindimensionales Material lässt darauf schließen, daß bei der Erzeugung dieser „Ordnungseffekte“ zufällige Anisotropien eine Rolle spielen<sup>[121a]</sup>.

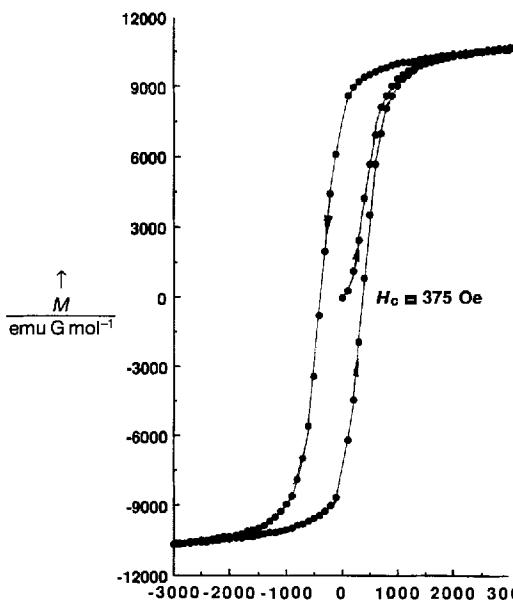
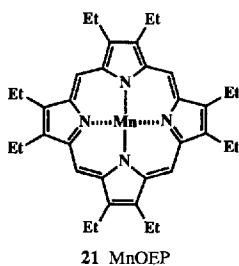


Abb. 29. Hysteresedaten für polykristallines  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPP}]^{2+} [\text{TCNE}]^{2-} \cdot 2 \text{MePh}$  bei 5 K (Aufnahme mit einem SQUID-Magnetometer; SQUID = Superconducting Quantum Interference Device).

Mit ihren alternierenden ( $S = 2$ )- und ( $S = 1/2$ )-Untereinheiten ist die  $[\text{MnTPP}]^{2+} [\text{TCNE}]^{2-} \cdot 2 \text{PhMe}$ -1D-Kette ein hervorragendes Modell für das Studium einer Reihe ungewöhnlicher magnetischer Phänomene, so z.B. des magnetischen Verhaltens gemischter Systeme aus quantenmechanischen und klassischen Spins<sup>[122]</sup>. Auch Kompensationseffekte wären für  $[\text{MnTPP}]^{2+} [\text{TCNE}]^{2-} \cdot 2 \text{PhMe}$  denkbar<sup>[123]</sup>.

Um dieses System auf eine breitere Basis zu stellen, wurde der analoge TCNE-Elektronentransferkomplex mit dem leichter zu oxidierenden MnOEP (OEP = Octaethylporphyrin) **21** dargestellt.  $[\text{MnOEP}]^{2+} [\text{TCNE}]^{2-}$  zeigt eine schwache ferromagnetische Kopplung, wie ein Wert für  $\theta$  von 7 K aus der Anpassung der Suszeptibilitätsdaten an das Curie-Weiss-Gesetz belegt.

Dieses Material zeigt jedoch bis hinunter zu 2 K keine Anzeichen kooperativer magnetischer Ordnung. Die Abweichungen in den magnetischen Eigenschaften sind durch Strukturunterschiede bedingt: obwohl beide,  $[\text{MnTPP}]^{2+} [\text{TCNE}]^{2-}$  und  $[\text{MnOEP}]^{2+} [\text{TCNE}]^{2-}$ , paral-



lele 1D- $\cdots$  [D] $^{2+}$  [A] $^{-}$  [D] $^{2+}$  [A] $^{-}$   $\cdots$ -Ketten ausbilden wie in Abbildung 28 dargestellt, sind diese bei letzterem nicht gleichförmig, sondern zu dimeren Einheiten zusammengefaßt. Auch zeigen die  $[\text{TCNE}]^{2-}$ - $\pi^*$ -Orbitale unterschiedliche Wechselwirkungen mit den  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentren. Gleichförmige Ketten scheinen also eine notwendige Voraussetzung zur Erzielung weitreichender magnetischer Ordnung zu sein. Gleches gilt auch für die Erzielung hoher, metallischer elektrischer Gleichstromleitfähigkeiten in molekularen 1D-Metallen, etwa solchen auf der Basis von TCNQ<sup>[45]</sup>.

## 11. Epilog

Seit den ersten Berichten über kooperativen 3D-Metamagnetismus bei  $[\text{FeCp}_2^*][\text{TCNQ}]^{[77a]}$  und Ferromagnetismus bei  $[\text{FeCp}_2^*][\text{TCNE}]^{[124]}$  schreitet die Entwicklung von Materialien, von Modellen zum Ursprung und zur Steuerung der Spinaustauschwechselwirkung sowie von Theorien über Ursache und Einzelheiten des beobachteten magnetischen Verhaltens wie etwa der kritischen Temperatur  $T_c$  oder der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  rasch voran. In Abbildung 30 ist die zeitliche Abfolge der Zunahme von  $T_c$  der entsprechenden Entwicklung bei den organischen und keramischen Supraleitern gegenübergestellt.

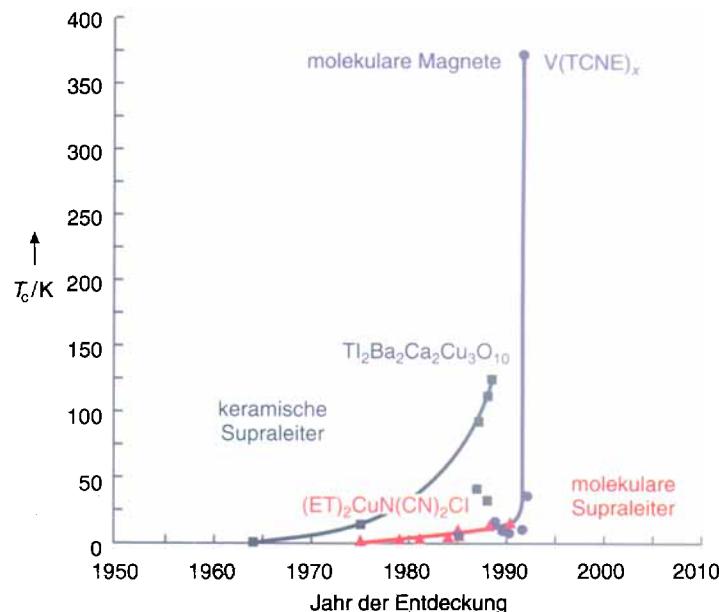


Abb. 30. Zeitliche Abfolge der Entdeckung zunehmender kritischer Temperaturen  $T_c$  bei molekularen magnetischen Materialien sowie organischen und keramischen Supraleitern. ET = (Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen).

Ausgehend von den ersten Materialien, die kooperative magnetische Ordnung zeigten, hat sich das Gebiet der molekularen Magnete weiterentwickelt und umfaßt nun neben einer Vielzahl von Phänomenen auch den Magnetismus in molekularen Materialien bei Temperaturen deutlich oberhalb der Raumtemperatur. Im Verlauf dieser Entwicklung trat, basierend auf den hier vorgestellten Modellen – das Vorliegen von Spins in

orthogonalen Orbitalen innerhalb derselben Raumregion einer molekularen Spezies, um intramolekulare Spinkopplung und Hochspinverhalten zu erzielen, die paarweise Konfigurationswechselwirkung (CI) zwischen molekularen Spezies und/oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch den Raum zur Erzielung intermolekularer Spinkopplung –, die Bedeutung einer Reihe chemischer Eigenschaften für den Entwurf neuer magnetischer Materialien deutlich zutage. So muß man bei der Herstellung von molekularen Magneten darauf achten, daß sowohl Donor als auch Acceptor, falls vorhanden, Radikalcharakter haben. Jedes dieser Radikale muß nur einen Spin je Zentrum aufweisen; ein größerer Gesamtspin pro Zentrum sollte zu Materialien mit einer höheren  $T_c$  führen. Bei Systemen auf Donor/Acceptor-Basis läßt sich die Konkurrenz zwischen ferromagnetischen und antiferromagnetischen Wechselwirkungen auf D ··· D-, D ··· A- und A ··· A-Wechselwirkungen zurückführen. Geringfügige Änderungen in der Überlappung der Orbitale haben substantielle Veränderungen bei der magnetischen Kopplung zur Folge. So sind also, wie im Falle der Proteine, die Primär-, Sekundär- und Tertiärstrukturen der Materialien entscheidend für die Erzielung der gewünschten kooperativen magnetischen Eigenschaften. Derzeit hängt die Entdeckung neuer molekularer Magnete vom rationalen Design von Festkörperstrukturen ab, was immer noch eine Kunst ist. Dies liegt vor allem an der Bildung zahlreicher polymorpher Verbindungen und komplexierter und/oder solvatisierter Mischsysteme sowie unerwünschter Strukturtypen. Die Züchtung von Einkristallen für Strukturaufnahmen und zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften ist ebenfalls ein limitierender Faktor. Für die weitere Entwicklung dieses Forschungsgebietes werden neue Radikale, Donoren, Aczeptoren und auch neue Strukturtypen benötigt. Darüber hinaus ist ein tieferes Verständnis der Grenzorbitalwechselwirkungen unabdingbar, denn diese bestimmen die Kopplungen innerhalb und zwischen den Ketten. Mit Blick auf das rasche Anwachsen dieses Forschungsgebietes kann es als sicher gelten, daß es innerhalb des nächsten Jahrzehnts zu großen Fortschritten in diesem neuen multidisziplinären Zweig der Festkörperwissenschaft kommen wird.

*Wir haben großen Nutzen aus den stimulierenden Kontakten und fortbestehenden Kooperationen mit unseren Kollegen, Postdoktoranden und Studenten ziehen können, die mit ihren wertvollen Beiträgen den schnellen Fortgang der hier dargestellten Arbeiten ermöglicht haben. Unser besonderer Dank gilt L. Abrams, A. Böhm, M. J. Burk, J. C. Calabrese, F. Chen (Houston), C. W. Chu (Houston), K. R. Cromack, D. A. Dixon, G. Du, A. Grand (Grenoble), R. Hoffmann (Cornell), Z. J. Huang (Houston), G. A. Jones, J. Joo, N. J. Jones, M. Laridjani (Orsay), L. Lardear, S. Long, W. Marshall, R. S. McLean, B. G. Morin, K. S. Narayan, Z. Oblakowski, J. P. Pouget (Orsay), Y. T. Ren (Houston), E. Ressouche (Grenoble), J. Schweizer (Grenoble), A. Suna, A. L. Tchougreeff (Cornell), C. Vazquez, Y. Y. Xue (Houston), S. Zane (Miami), A. Zheludev (Grenoble), P. Zhou und F. Zuo (Miami) für ihre Zustimmung, über aktuelle Arbeiten berichten zu dürfen. Die Autoren sind darüber hinaus dem US Department of Energy, Division of Materials Sciences, für seine Unterstützung dieser Arbeiten (Grant No. DE-FG02-86BR45271) zu Dank verpflichtet.*

Eingegangen am 2. Dezember 1992 [A 929]  
Übersetzt von Dr. Arno Böhm, Mainz

- [1] a) A. Hellemans, B. Bunch, *Timetables of Science*, Simon and Schuster, New York, 1988; b) [1a], S. 19; c) [1a], S. 61.
- [2] *Magnets in Your Future* 1991, 5 (6), 22; W. G. Hart, *Intertech Conference on Polymer-Bonded Magnets* '92, Rosemont, IL, USA, unveröffentlicht, und W. G. Hart, persönliche Mitteilung.
- [3] R. Wood, *Understanding Magnetism*, Tab Books, Blue Ridge Summit, PA, USA, 1988, Kap. 2; D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism*, Springer, New York, 1981, Kap. 1; A. L. Robinson, *Science* 1984, 223, 920; K. H. J. Buschow, *Mater. Sci. Rep.* 1986, 1, 1; M. Cohen, *Advancing Materials Research* (Hrsg.: P. A. Psaras, H. D. Langford), National Academy Press, Washington, DC, USA, 1987, S. 91; J. J. Croat, J. F. Herbst, *MRS Bull.* 1988, 13 (6), 37; R. M. White, *Science* 1985, 229, 4807; W. E. Wallace, *J. Less-Common Met.* 1984, 100, 85; P. Chaudhari, M. Flemings, *Materials Science and Engineering for the 1990s*, National Research Council, National Academy Press, Washington, DC, USA, 1989, S. 94.
- [4] a) *Proc. Conf. Ferromagnetic and High Spin Molecular Based Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, D. A. Dougherty) (*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1989, 176); b) *Proc. Conf. Molecular Magnetic Materials: NATO ARW Molecular Magnetic Materials* (Hrsg.: O. Kahn, D. Gatteschi, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, London, 1991, E198; c) *Proc. Int. Symp. on Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials* (Hrsg.: H. Iwamura, J. S. Miller) (*Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, 232/233).
- [5] T. Y. Kuromoto, S. M. Kauzlarich, D. J. Webb, *Chem. Mater.* 1992, 4, 435.
- [6] a) P. Day, *Acc. Chem. Res.* 1979, 14, 236; C. Bellito, P. Day, *J. Mater. Chem.* 1992, 2, 265. b) Einige der  $A_2CrX_4$ -Materialien wurden in Lösung bei niedrigen Temperaturen dargestellt.
- [7] J. S. Miller, *Adv. Mater.* 1992, 4, 298, 435.
- [8] Übersichtsartikel: a) A. L. Buchachenko, *Russ. Chem. Rev.* 1990, 59, 307; *Usp. Khim.* 1990, 59, 529; b) O. Kahn, *Struct. Bonding Berlin* 1987, 68, 89; O. Kahn, Y. Journaux in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, 1993, S. 59; c) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 392; d) L. Dulong, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1990, 38, 448; e) H. Ishida, *Encycl. Polym. Sci. Eng.* 1985–1989, S. 446; f) T. Sugawara, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* 1989, 47, 306; g) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 114; h) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science* 1988, 240, 40; i) J. S. Miller, A. J. Epstein in *New Aspects of Organic Chemistry* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Shiba, Y. Ohsiro), VCH, New York, 1989, S. 237; j) A. J. Epstein, J. S. Miller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, 228, 99.
- [9] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* 1988, 88, 201.
- [10] F. Palacio, F. J. Lazaro, A. J. Van Duyneveldt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1989, 176, 289; F. Palacio in [46], S. 1; F. Palacio, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, im Druck.
- [11] D. A. Dixon, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3656.
- [12] a) A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York, 1967; b) [12a], S. 223ff; c) [12a], S. 81–83; d) R. S. Drago, *Physical Methods of Chemistry*, Saunders, Philadelphia, PA, USA, 1977, S. 329ff; e) P. Coppins, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1993, 43, 663.
- [13] a) Legt man den Orbitalen weniger Beschränkungen auf, kann ein niedrigerer Energiezustand mit größerer Relaxation der Elektronenpositionen erreicht werden.  $\langle S^2 \rangle$  ist zwar eine brauchbare Quantenzahl für die ROHF-Wellensumme, jedoch nicht für den UHF-Formalismus; letzterer muß daher mit Vorsicht verwendet werden. b) A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, MacMillan, New York, 1982; c) W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [14] a) J. W. Andzelm in *Density Functional Methods in Chemistry* (Hrsg.: J. Labanowski, J. Andzelm), Springer, New York, 1991, S. 101; J. W. Andzelm, E. J. Wimmer, *Chem. Phys.* 1992, 96, 1280; *Physica B* 1991, 172, 307. DGauss ist ein über das Cray Unicem Projekt erhältliches Programm zur Berechnung lokaler Dichtefunktionen. b) A. Zheludev, A. Grand, E. Ressouche, J. Schweizer, B. G. Morin, A. J. Epstein, D. A. Dixon, J. S. Miller, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [15] M. S. Davis, K. Morokuma, R. W. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 5588.
- [16] a)  $\chi$  in  $\text{emu mol}^{-1}$  und  $T$  in K. b) Für ein  $S = 1/2$ ,  $g = 2$ -System beträgt die magnetische Energie bei  $10^4 \text{ G}$  (1 T)  $0.7 \text{ K}$  ( $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $62 \mu\text{eV}$ ).
- [17] H. H. Wickman, A. M. Trozzolo, H. J. Williams, G. W. Hull, F. R. Merritt, *Phys. Rev.* 1967, 155, 563; H. H. Wickman, *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 976; G. C. DeFotis, F. Palacio, C. J. O'Connor, S. N. Bhaatia, R. L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8314; N. Arai, M. Sorai, H. Suga, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* 1977, 36, 1231.
- [18] a) S. M. Heald, E. A. Stern, B. Bunker, E. M. Holt, S. L. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 67; b) S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, Part 3, Wiley, New York, 1964; c) A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, Wiley, New York, 1965; d) [18c], Kap. 7; e) [18c], S. 341; f) J. S. Cook, P. L. Rossiter, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 1989, 15, 509.
- [19] R. B. Frankel, R. B. Blakemore, *J. Magn. Magn. Mater.* 1980, 15–18, 1562; R. B. Frankel, G. C. Papaefthymiou, R. B. Blakemore, W. O'Brian, *Biochim. Biophys. Acta* 1983, 763, 147.
- [20] D. B. Awshalom, D. P. DiVincenzo, J. F. Smyth, *Science* 1992, 258, 414.

- [21] S. Mitra, A. K. Gregson, W. E. Hatfield, R. R. Weller, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1729.
- [22] Im allgemeinen sind 3D-Wechselwirkungen notwendig; unter besonderen Umständen können bei 2D- oder sogar 1D-Wechselwirkungen für alternierende quantenmechanische und klassische Spins Hystereseffekte auftreten. Vergleiche beispielsweise R. A. Serota, P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 1806; R. Dickman, E. M. Chudnovsky, *ibid.* **1991**, *44*, 4397.
- [23] a) J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, **1932**; b) J. H. Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* **1945**, *17*, 7; c) J. H. Van Vleck, *ibid.* **1953**, *25*, 220; d) J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley, New York, **1963**; e) R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**; f) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1976**.
- [24] D. A. Dixon, A. Suna, J. S. Miller, A. J. Epstein in [4b], S. 171.
- [25] S. Chittipeddi, K. R. Cromack, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2695.
- [26] Z. G. Soos in *Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids* (Hrsg.: L. Alcacer), Reidel, Dordrecht, **1980**, S. 143; G. Beni, P. Pincus, D. Hone, *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 3389; C. Lyon-Caen, M. Cyrot, *J. Phys. C* **1975**, *8*, 2091.
- [27] a) O. Kahn, *Struct. Bonding* **1987**, *68*, 89; b) O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834.
- [28] H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974.
- [29] a) S. Morimoto, K. Itoh, F. Tanaka, N. Mataga, *Preprints of the Symposium on Molecular Structure*, Tokyo, **1968**, S. 6; b) N. Mataga, *Theor. Chim. Acta* **1968**, *10*, 372.
- [30] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, New York, **1986**, S. 70–71.
- [31] W. E. Hatfield in *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism* (Hrsg.: E. A. Boudreux, L. N. Mulay), Wiley, New York, **1976**, Kap. 7.
- [32] a) H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 187; T. Sugawara, S. Murata, K. Kimura, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5293; T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, *ibid.* **1984**, *106*, 6449; T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *ibid.* **1986**, *108*, 368; b) N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, T. Fujioka, Y. Sawaki, *ibid.* **1992**, *114*, 1484; c) H. Iwamura, N. Nakamura, N. Koga, S. Sasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *218*, 207; H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 57; N. Nakamura, K. Inoue, A. Iwamura, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 871.
- [33] A. L. Buchachenko, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 307.
- [34] a) K. Nasu, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 330; b) K. Yoshizawa, A. Chano, A. Ito, K. Tanaka, T. Yamahe, *Synth. Met.* **1992**, *52*, 377; c) J. A. Thomas, C. J. Jones, J. A. McCleverty, D. Colison, F. E. Mabbas, C. J. Harding, M. G. Hutching, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1796.
- [35] A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta* **1978**, *47*, 297.
- [36] D. J. Klein, C. J. Nelin, S. Alexander, F. A. Matsen, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3101.
- [37] A. Rajca, S. Utamapanya, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1884; S. Utamapanya, A. Rajca, *ibid.* **1991**, *113*, 9294.
- [38] a) J. Veciana, C. Rovira, N. Ventosa, M. I. Crespo, F. Palacio, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 57; b) J. Veciana, C. Rovira, M. I. Crespo, O. Armet, V. M. Domingo, F. Palacio, *ibid.* **1991**, *113*, 2552.
- [39] M. Ota, S. Otani, *Chem. Lett.* **1989**, *1179*; M. Ota, S. Otani, M. Igartashi, *ibid.* **1989**, *1183*; M. Ota, S. Otani, K. Kobayashi, M. Igashiki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 99; M. Ota, S. Otani, *Mater. Res. Soc. Symp.* **1990**, *173*, 71.
- [40] D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88.
- [41] P. Nachtigall, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4743; *ibid.* **1993**, *115*, 270.
- [42] a) H. Fukutome, A. Takahashi, M. Ozaki, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *133*, 34; b) K. Yamaguchi, Y. Toyoda, T. Fueno, *Synth. Met.* **1987**, *19*, 81.
- [43] a) D. A. Kaisaki, W. Chang, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2764; b) D. A. Dougherty, California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA, persönliche Mitteilung.
- [44] a) H. M. McConnell, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1967**, *11*, 144; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3850.
- [45] J. S. Miller, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1978**, *313*, 25.
- [46] a) I. S. Jacobs, L. V. Interrante, H. R. Hart, Jr., *AIP Conf. Proc.* **1975**, *24*, 355; I. S. Jacobs, H. R. Hart, Jr., L. V. Interrante, J. W. Bray, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober, W. P. Wolf, J. C. Bonner, *Physica B (Amsterdam)* **1977**, *86*–88, 655; b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, unveröffentlichte Ergebnisse; c) J. C. Bonner, T. S. Wei, G. D. Watkins, H. W. J. Blöte, *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 1321; d) J. S. Kasper, L. V. Interrante, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 2914.
- [47] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, *252*, 1415.
- [48] A. J. Epstein, J. S. Miller in *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure* (Hrsg.: W. R. Salaneck, I. Lüdström, B. Rånby) (Proc. Nobel Symp. No. NS-81), Oxford University Press, Oxford, **1993**, S. 475.
- [49] J. S. Miller, G. T. Yee, J. M. Manriquez, A. J. Epstein, in Lit. [48], S. 461.
- [50] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *233*, 133.
- [51] A. L. Tchougrefff, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 350.
- [52] a) T. P. Radhakrishnan, Z. Soos, H. Endres, L. J. Azevedo, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 1126; b) E. Dommang, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2594.
- [53] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910.
- [54] A. Izuka, S. Murata, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1786; *ibid.* **1987**, *109*, 2631.
- [55] a) K. Yamaguchi, T. Fueno, K. Nakasui, I. Murata, *Chem. Lett.* **1986**, 629; b) K. Tanaka, T. Takeuchi, K. Yoshizawa, M. Toriumi, T. Yamabe, *Synth. Met.* **1991**, *44*, 1.
- [56] a) F. Nakatani, J. Y. Carriat, Y. Journaux, O. Kahn, F. Lloret, J. P. Renard, Y. Pei, J. Sletten, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5739; b) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *ibid.* **1988**, *110*, 782; c) F. Nakatani, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathoniere, Y. Pei, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3977.
- [57] a) A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3314; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 785; c) C. Bellini, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 504; d) J. Seiden, *J. Physique Lett.* **1983**, *44*, L947.
- [58] a) F. Zuo, A. J. Epstein, C. Vazquez, R. S. McLean, J. S. Miller, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 215; b) F. Zuo, S. Zane, P. Zhou, A. J. Epstein, R. S. McLean, J. S. Miller, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 5476; P. Zhou, M. Makivic, F. Zuo, S. Zane, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, im Druck; c) J. S. Miller, D. M. O'Hare, A. Chackraborty, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7853.
- [59] W. E. Broderick, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6334.
- [60] J. A. Berson, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8917; H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272.
- [61] a) C. Kolmar, M. Couty, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7994; b) C. Kolmar, O. Kahn, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2988; c) C. Kolmar, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7987; d) Z. G. Soos, P. C. M. McWilliams, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 369.
- [62] J. Blümel, N. Hebdanz, P. Hudczek, F. H. Köhler, W. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4223.
- [63] R. N. Musin, P. V. Schastnev, S. A. Malinovskaya, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4118.
- [64] K. Yamaguchi, M. Okumura, T. Kawamura, T. Noro, K. Nakasui, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *218*, 229.
- [65] a) M. Kinoshita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 163; K. Awaga, T. Sugano, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 540; b) K.-M. Chi, J. C. Calabrese, J. S. Miller, S. I. Khan, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 185.
- [66] a) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401; b) M. Kinoshita, Tokio, Japan, persönliche Mitteilung; c) K. Awaga, Y. Maruyama, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 535; d) K. Awaga, Y. Maruyama, *J. Chem. Phys.* **1990**, *173*, 33.
- [67] A. L. Tchougrefff, I. A. Misurkin, *Chem. Phys.* **1991**, *153*, 371; A. L. Tchougrefff, I. A. Misurkin, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 5357.
- [68] J. Kondo, *Solid State Phys.* **1969**, *23*, 183.
- [69] M. Y. Ogawa, B. M. Hoffman, S. Lee, M. Yudkowsky, W. P. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 1177; M. Y. Ogawa, J. Martinsen, S. M. Palmer, J. L. Stanton, J. Tanaka, R. L. Greene, B. M. Hoffman, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1115.
- [70] J. S. Miller, D. T. Glatzhofer, R. Lavarsanne, S. Chittipeddi, P. Vaca, T. B. Brill, M. D. Timken, C. J. O'Connor, J. H. Zhang, J. C. Calabrese, A. J. Epstein, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 60.
- [71] G. Chouteau, C. Veyret-Jeandey, *J. Phys. (Paris)* **1981**, *42*, 1441.
- [72] a) P. J. Brown, A. Capiomont, B. Gillon, J. Schweizer, *J. Magn. Magn. Mater.* **1979**, *14*, 289; b) A. Benoit, J. Flouquet, B. Gillon, J. Schweizer, *ibid.* **1983**, *31*–*33*, 1155.
- [73] a) R. Chirelli, A. Rassat, P. Rey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1081; b) R. Chirelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, *363*, 147.
- [74] Y. J. Uemura, L. P. Le, G. M. Luke, *Synth. Met.* **1993**, *56*, 2845.
- [75] T. Sugano, T. Goto, M. Kinoshita, *Solid State Commun.* **1991**, *80*, 1021; K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 349; K. Awaga, T. Inabe, U. Nagashima, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata, Y. Maruyama, *ibid.* **1992**, 1777.
- [76] a) P. Allemand, K. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science* **1991**, *253*, 301; P. W. Stephen, D. Cox, J. W. Lauher, L. Mihary, J. B. Wiley, P. Allemand, A. Hirsch, K. Holczer, Q. Li, J. D. Thompson, F. Wudl, *Nature* **1992**, *355*, 331; b) K. Tanaka, A. A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Phys. Lett. A* **1992**, *164*, 221; c) K. Tanaka, A. A. Zakhidov, K. Yoshizawa, K. Okahara, T. Yamabe, K. Yakushi, K. Kikuchi, S. Suzuki, I. Ikemoto, Y. Achiba, unveröffentlicht; d) J. D. Thompson, G. Sparn, F. Diederich, G. Grüner, K. Holczer, R. B. Kaner, R. L. Whetten, P. Allemand, Q. Chen, F. Wudl, *Mater. Res. Soc. Symp. Ser. Proc.* **1992**, *247*, 315.

- [77] a) G. A. Candela, L. Swartzendruber, J. S. Miller, M. J. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2755; b) J. S. Miller, J. H. Zhang, W. M. Reiff, L. D. Preston, A. H. Reis, Jr., E. Gerbert, M. Extine, J. Troup, M. D. Ward, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4344.
- [78] E. Stryjewski, N. Giordano, *Adv. Phys.* **1977**, *26*, 487.
- [79] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelmann, S. Chittapeddi, J. H. Zhang, W. M. Reiff, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769.
- [80] a) Z. J. Huang, F. Chen, Y. T. Ren, Y. Y. Xue, C. W. Chu, J. S. Miller, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 6563; b) J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Greiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W.-K. Kwok, M.-H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science* **1991**, *252*, 1501; G. Sparn, J. D. Thompson, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner, K. Holczer, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1228; J. E. Schirber, D. L. Overmeyer, H. H. Wang, J. M. Williams, K. D. Carlson, A. M. Kini, U. Welp, W.-K. Kwok *Physica C (Amsterdam)* **1991**, *178*, 137; G. Sparn, J. D. Thompson, S.-M. Huang, R. B. Kaner, F. Diederich, G. Grüner, K. Holczer, *Science* **1991**, *252*, 1829.
- [81] G. T. Yee, J. M. Manriquez, D. A. Dixon, R. S. McLean, D. M. Groski, R. B. Flippin, K. S. Narayan, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 309.
- [82] W. E. Broderick, J. A. Thompson, E. P. Day, B. M. Hoffman, *Science* **1990**, *249*, 410.
- [83] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882.
- [84] a) O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3678; M. Rosenblum, R. W. Fish, C. Bennett, *ibid.* **1964**, *86*, 5166; R. L. Brandon, J. H. Osipicki, A. Ottenberg, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1214; E. Adam, M. Rosenblum, S. Sullivan, T. N. Margulis, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4540; B. Foxman, Brandeis University, Waltham, MA, USA, persönliche Mitteilung; B. W. Sullivan, B. Foxman, *Organometallics* **1983**, *2*, 187; b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, W. M. Reiff, D. T. Glatzhofer, unveröffentlicht.
- [85] J. S. Miller, J. C. Calabrese, D. T. Glatzhofer, unveröffentlicht.
- [86] K. M. Chi, J. C. Calabrese, W. M. Reiff, J. S. Miller, *Organometallics* **1991**, *10*, 688.
- [87] J. S. Miller, D. T. Glatzhofer, D. M. O'Hara, W. M. Reiff, A. Chackraborty, A. J. Epstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *27*, 2930.
- [88] J. S. Miller, J. H. Zhang, W. M. Reiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4584.
- [89] E. Gerbert, A. H. Reis, J. S. Miller, H. Rommelmann, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4403; J. S. Miller, P. J. Krusic, D. A. Dixon, W. M. Reiff, J. H. Zhang, E. C. Anderson, A. J. Epstein, *ibid.* **1986**, *108*, 4459.
- [90] A. H. Reis, Jr., L. D. Preston, J. M. Williams, S. W. Peterson, G. A. Candela, L. J. Swartzendruber, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2756.
- [91] J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, J. H. Zhang, W. M. Reiff, S. Chittapeddi, M. A. Selover, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5496.
- [92] a) J. S. Miller, J. C. Calabrese, A. J. Epstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *27*, 4230; b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, A. J. Epstein, unveröffentlicht; c) W. B. Heuer, D. O'Hare, M. L. H. Green, J. S. Miller, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 764.
- [93] D. O'Hare, J. S. Miller, J. C. Green, J. C. Chadwick, *Organometallics* **1988**, *7*, 1335.
- [94] J. S. Miller, R. S. McLean, C. Vazquez, G. T. Yee, K. S. Narayan, A. J. Epstein, *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 479.
- [95] K. S. Narayan, K. M. Kai, A. J. Epstein, J. S. Miller, *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 5953; K. S. Narayan, B. G. Morin, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6195.
- [96] M. D. Burk, J. C. Calabrese, J. S. Miller, unveröffentlicht.
- [97] W. E. Broderick, J. A. Thompson, B. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2960.
- [98] C. Vazquez, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, J. S. Miller, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 65.
- [99] a) P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1935; b) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London A* **1926**, *112*, 661.
- [100] Obwohl die beobachtete  $T_c$  mit dieser Vorhersage aus der Molekularfeldtheorie hervorragend übereinstimmt und ähnliche Austauschwechselwirkungen für beide  $[\text{MCp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$ -Systeme ( $\text{M} = \text{Fe, Mn}$ ) suggeriert, korreliert der für  $[\text{MnCp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$  im Hochtemperaturbereich beobachtete  $\theta$ -Wert von 22,6 K nicht mit dem vergrößerten Spin  $S$  auf dem Metallocen. Stattdessen liegt er leicht unterhalb des  $\theta$ -Werts für  $[\text{FeCp}_2^*]^+ [\text{TCNE}]^-$ ; daher sollten diese Molekularfeld-Skalierungsmodelle mit Vorsicht benutzt werden.
- [101] Da, wie zuvor beschrieben,  $J \propto 1/\Delta E_{\text{AB}}^{\text{hf}}$  und da an der Ladungstransfer-Anregung die NHOMOs und/oder NLUMOs anstelle der POMOs beteiligt sind, wird  $\Delta E$  größer und  $J$  kleiner sein.
- [102] S. H. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* **1988**, *82*, B417.
- [103] R. B. Stinchcombe in *Phase Transition and Critical Phenomena* (Hrsg.: C. Domb, J. L. Lebowitz), Academic Press, London, **1983**, *7*, 152.
- [104] K. S. Narayan, O. Heres, A. J. Epstein, J. S. Miller, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *110*, L6.
- [105] a) J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882; b) F. G. N. Cloak, A. N. Dix, J. C. Green, R. N. Perutz, E. A. Seddon, *Organometallics* **1983**, *2*, 1150.
- [106] Im Falle von  $[\text{V}(\text{TCNE})_x]^{-y}(\text{CH}_3\text{Cl}_2)$  variieren  $x$  und  $y$  in Abhängigkeit von den bei der Präparation eingesetzten Lösungsmitteln und den Molverhältnissen der Ausgangsmaterialien; in manchen Fällen sind kleine Mengen Benzol vorhanden. Für das hier diskutierte Material gilt  $x \approx 2$ ;  $y \approx 1/2$ . Spuren anderer Elementen wurden über Ionenpaar-Chromatographie (ICP) bestimmt: Fe 41 ppm, Co [nicht detektiert < 25 ppm], Ni [nicht detektiert < 50 ppm], Cr 34 ppm.
- [107] F. E. Luborsky in *Ferromagnetic Materials*, Vol. 1 (Hrsg.: E. P. Wohlfarth), North Holland, Amsterdam, **1980**, S. 452.
- [108] P. Zhou, J. S. Miller, A. J. Epstein, unveröffentlicht.
- [109] G. Engebretson, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 481.
- [110] Z. Oblakowski, A. J. Epstein, M. Laridjani, J.-P. Pouget, J. S. Miller, unveröffentlicht.
- [111] a) E. Chudnovsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **1988**, *64*, 5770; E. Chudnovsky, *ibid.* **1989**, *79*, 127 zit. Lit.; b) P. Gebring, M. Salamon, A. Moral, J. Arnaudas, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1990**, *41*, 9134, zit. Lit.
- [112] a) P. Zhou, B. G. Morin, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 1325; b) P. Zhou, S. M. Long, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Lett. A* **1993**, *181*, 71.
- [113] B. G. Morin, P. Zhou, C. Hahn, A. J. Epstein, J. S. Miller, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 5648.
- [114] S. Long, J. S. Miller, A. J. Epstein, unveröffentlicht.
- [115] G. Du, J. Joo, A. J. Epstein, J. S. Miller, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 6566.
- [116] J. Joo, J. S. Miller, A. J. Epstein, unveröffentlicht.
- [117] D. L. Huber, *Phys. Lett. A* **1971**, *37*, 285.
- [118] N. F. Mott, E. Davis, *Electronic Processes in Noncrystalline Solids*, Clarendon, Oxford, 1979.
- [119] J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 498.
- [120] Als Beispiel: M. Verdauger, M. Julve, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2624; M. Drillon, J. C. Gianduzzo, R. Georges, *Phys. Lett. A* **1983**, *96*, 413.
- [121] a) R. A. Serota, P. A. Lee, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1986**, *34*, 1806; R. Dickman, E. Chudnovsky, *ibid.* **1991**, *44*, 4397; b) J. Cureley, R. Georges, M. Drillon, *ibid.* **1986**, *33*, 6243.
- [122] P. Zhou, B. G. Morin, A. J. Epstein, R. S. McLean, J. S. Miller, *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 6569.
- [123] J. Cureley, R. Georges, M. Drillon, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1986**, *33*, 6243.
- [124] J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *120*, 27.