

Zweidimensionale Netzwerkstruktur und magnetische Eigenschaften des 2:1-Komplexes aus $[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ und $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ **

Hitoshi Miyasaka, Naohide Matsumoto*, Hisashi Ōkawa, Nazzareno Re, Emma Gallo und Carlo Floriani*

Auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus wurden im letzten Jahrzehnt spektakuläre Fortschritte erzielt^[1]. Insbesondere ferro- und ferrimagnetische Verbindungen mit eindimensionaler Kettenstruktur auf der Basis von Metallkomplexen spielten in Moleküldesign und -synthese, Magnetismus und bei theoretischen Studien eine bemerkenswerte Rolle^[1]. Obwohl es einfacher ist, eindimensionale Verbindungen zu entwerfen und zu synthetisieren statt zwei- oder dreidimensionaler, zielten neuere Versuche auf das Design mehrdimensionaler magnetischer Verbindungen, da der Ferromagnetismus selbst in allen Raumrichtungen wirksam ist^[1, 2].

Das komplexen Cyaniden aus der Berliner-Blau-Familie $\text{CA}^{\text{II}}[\text{B}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ($\text{C} = \text{Cs}^+$, $\text{A} = \text{Ni}$, Mn , Cr , $\text{B} = \text{Cr}$, Fe) zugrundeliegende Strukturprinzip kann als Basis für ein Moleküldesign dienen, das ferri- und ferromagnetische Verbindungen ergibt, bei denen das $[\text{B}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ion als mehrzähliger Komplexligand wirkt und das A^{II} -Ion die Donoratome aufnimmt^[3]. Dieses Cyanid hat eine starre dreidimensionale Struktur, in der zwei magnetische Zentren alternieren und das CN^- -Ion als einfacher magnetischer Mediator zwei Metall-Ionen miteinander verbrückt. Wegen der Schwierigkeiten bei der Gewinnung von Einkristallen blieben Details der Struktur-Magnetismus-Beziehung jedoch unklar.

Mangan-Schiff-Base-Komplexe haben eine große strukturelle Vielfalt, wobei sowohl die Koordinationsgeometrie als auch die Zahl der Metallzentren und die Oxidationsstufe des Metalls variieren können^[4]. Da Mangan(III)-Komplexe von salen-Analoga ($\text{H}_2\text{salen} = \text{Bis}(\text{salicyliden})\text{ethyldiamin}$) an den apicalen Positionen Donoratome aufnehmen können, wurde erwartet, daß eine Kopplung des Mangan-Schiff-Base-Komplexes mit dem $[\text{B}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ion zu einer neuen Familie magnetischer Verbindungen führen könnte, bei denen die Struktur des Kristallgitters möglicherweise gesteuert werden könnte. Daher untersuchten wir die Reaktion von $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ ($\text{L} = \text{salen-Analoga}$) mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und fanden, daß sich die Produkte leicht kristallisieren lassen und bemerkenswertes magnetisches Verhalten

sowie eine reichhaltige Strukturchemie aufweisen. Eine dieser Verbindungen, $\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$, wobei $(\text{3-MeOsalen})^{2-} = \text{Dianion von Bis}(3\text{-methoxysalicyliden})\text{ethyldiamin}$, hat eine einzigartige zweidimensionale Struktur und zeigt eine spontane dreidimensionale magnetische Ordnung.

Eine ORTEP-Darstellung dieses dreikernigen Komplexes ist in Abbildung 1 gezeigt^[5]. Da die Raumgruppe $P2_1/c$ ist und die

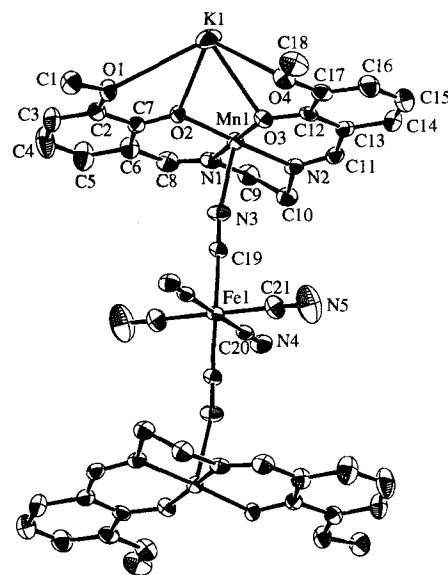


Abb. 1. Struktur einer dreikernigen Einheit von $\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{DMF}$ im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Elementarzelle zwei dreikernige Moleküleinheiten enthält, besteht die asymmetrische Einheit aus einer Hälfte der dreikernigen Moleküleinheit, und das Fe- und das K-Ion müssen spezielle Lagen einnehmen. Das Fe-Ion liegt auf einem Inversionszentrum ($1/2, 0, 1/2$) und ist oktaedrisch von sechs CN^- -Gruppen umgeben. Zwei CN^- -Gruppen der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Einheit verbrücken zwei Mn-Ionen miteinander, was eine lineare Verbrückung $(\text{3-MeOsalen})\text{Mn-NC-Fe-CN-Mn}(\text{3-MeOsalen})$ mit Bindungslängen von $\text{Fe-C19} = 1.932(5) \text{ \AA}$, $\text{Mn-N3} = 2.290(5) \text{ \AA}$ und $\text{C19-N3} = 1.150(7) \text{ \AA}$ sowie Bindungswinkeln von $\text{Fe-C19-N3} = 177.2(5)^\circ$ und $\text{C19-N3-Mn} = 169.5(5)^\circ$ ergibt. Die Fe-C19-Bindungslänge von $1.932(5) \text{ \AA}$ innerhalb dieser verbrückenden Einheit ist kürzer als die anderen beiden Eisen-Cyanid-Bindungen (Fe-C20 mit $1.943(6) \text{ \AA}$ und Fe-C21 mit $1.941(7) \text{ \AA}$). Eine Projektion des dreikernigen Komplexes entlang der Richtung des Fe-Mn-Vektors zeigt, daß die Bindungen Fe-C20 und Fe-C21 die Winkel N1-Mn-N2 bzw. N1-Mn-O2 halbieren. Das auf dem Inversionszentrum ($1/2, 0, 0$) gelegene K-Ion steht mit acht Sauerstoffatomen der beiden $\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})$ -Fragmente zweier benachbarter dreikerniger Einheiten in Wechselwirkung. Die beiden Methoxygruppen in 3-Position des (3-MeOsalen) -Liganden tragen zur Bildung der Sandwichstruktur bei und bilden eine kronenetherartige Sandwichstruktur

[*] Prof. N. Matsumoto, H. Miyasaka, Prof. H. Ōkawa
Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812 (Japan)
Telefax: Int. + 92/632-2734
Prof. C. Floriani, Dr. E. Gallo
Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne (Schweiz)
Dr. N. Re
Dipartimento di Chimica, Perugia (Italien)

[**] Wir danken den Gutachtern für ihre Beiträge zur Interpretation des magnetischen Verhaltens. Diese Arbeit wurde vom Ministry of Education, Science, and Culture of Japan gefördert. $(\text{3-MeOsalen})^{2-} = \text{Dianion von Bis}(3\text{-methoxysalicyliden})\text{ethyldiamin}$.

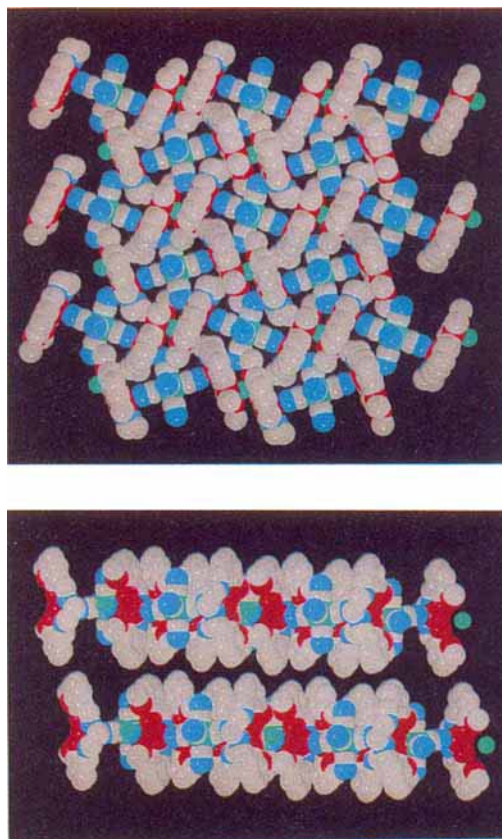
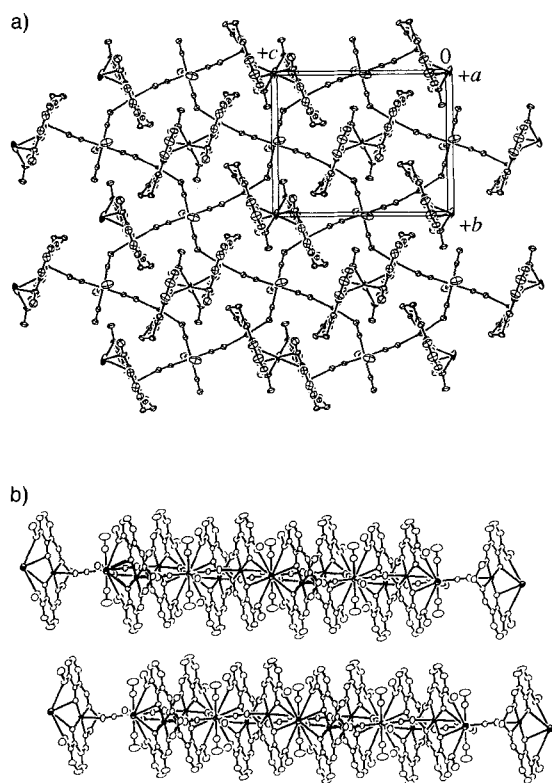


Abb. 2. a) Projektion entlang der *a*-Achse; man erkennt die Struktur eines zweidimensionalen Netzwerks, in der eine Einheit aus einer cyclischen achtkernigen Einheit $(\cdots \text{Mn-NC-Fe-CN} \cdots)_4$ besteht und eine Sandwichstruktur umfaßt. b) Projektion senkrecht zur *a*-Achse, die eine Stapelung der Schichtstruktur über van-der-Waals-Kontakte zeigt. Rechts sind jeweils raumerfüllende Darstellung des zweidimensionalen Netzwerks und der Packung der Schichten (b) gezeigt.

tur um das K^+ -Ion herum, was zu einer eindimensionalen Kette führt. Die sandwichartige Koordinationssphäre um das K^+ -Ion und die K-O-Abstände ($\text{K-O2} = 2.721(4) \text{ \AA}$ und $\text{K-O3} = 2.789(4) \text{ \AA}$ für K-Phenoxy-Sauerstoffatom sowie $\text{K-O1} = 3.211(4) \text{ \AA}$ und $\text{K-O4} = 3.109(4) \text{ \AA}$ für K-Methoxysauerstoffatom) sind mit denen von $[\text{K}(\text{Benzo}[15]\text{Krone-5})_2]$ und verwandten Kronenetherverbindungen in Einklang^[6]. Die auf die *bc*-Ebene projizierte Kristallstruktur ist in Abbildung 2a wiedergegeben und zeigt ein zweidimensionales Netzwerk. Die anderen beiden CN^- -Gruppen der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Einheit sind mit einem Mn-N4 -Abstand von $2.415(5) \text{ \AA}$ an die Mn-Atome der benachbarten Ketten gebunden, wodurch eine zweidimensionale Netzwerkstruktur entsteht, bei der eine Einheit des Netzwerks aus einer cyclischen achtkernigen Einheit $(\cdots \text{Mn-NC-Fe-CN} \cdots)_4$ besteht und eine Sandwichstruktur umfaßt. Die Verbrückung $\text{Fe-C20-N4} \cdots \text{Mn}^*$ zwischen den Ketten (* steht für eine Symmetrieoperation $x, 1/2 - y, 1/2 + z$) ist durch Bindungslängen von $\text{Fe-C20} = 1.943(6) \text{ \AA}$, $\text{C20-N4} = 1.157(7) \text{ \AA}$ und $\text{N4} \cdots \text{Mn}^* = 2.415(5) \text{ \AA}$ gekennzeichnet, wobei die Winkel $\text{Fe-C20-N4} = 178.4(6)^\circ$ und $\text{C20-N4-Mn}^* = 137.2(4)^\circ$ auf eine starke Winkelung bei der C-N \cdots Mn-Wechselwirkung hinweisen. Aufgrund der Koordination durch die CN^- -Gruppe der benachbarten Kette hat das Mn-Ion eine quadratisch-bipyramidale Koordinationssphäre und ist sechsfach koordiniert, wobei die beiden apicalen Positionen vom Stickstoffatom N3 derselben Kette und N4 einer anderen Kette und die äquatorialen Positionen von den N_2O_2 -Donoratomen des vierzähligen Liganden besetzt sind; die mittleren Bindungslängen betragen $1.970(5) \text{ \AA}$ (Mn-N) und $1.873(4) \text{ \AA}$ (Mn-O). Wie in Abbildung 2b gezeigt, sind die zweidimensionalen Schichtstrukturen entlang der *a*-Achse über die Transformation $1 + x$ aufeinander gestapelt, und die Wechselwirkung zwischen den Schichten

entspricht van-der-Waals-Kontakten, wenn man die Abstände zwischen den Schichten zugrundelegt.

Das magnetische Verhalten der beiden nach Methode A und Methode B (siehe *Experimentelles*) hergestellten Proben ist sehr ähnlich, zeigt jedoch einen geringen Unterschied unterhalb ca. 250 K. Wir beschreiben nun das magnetische Verhalten der nach Methode B erhaltenen Probe.

Die magnetische Suszeptibilität wurde von 1.9 K bis 300 K mit einem SQUID-Magnetometer (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device) bei einem Magnetfeld von 800 G gemessen; die Auftragung von μ_{eff} gegen *T* ist in Abbildung 3 gezeigt. Das effektive magnetische Moment pro dreikerniger Einheit beträgt bei Raumtemperatur $7.33 \mu_{\text{B}}$, etwas größer als der reine Spinwert von $7.14 \mu_{\text{B}}$ für das magnetisch verdünnte Dreispinsystem ($S_{\text{Mn}}, S_{\text{Fe}}, S_{\text{Mn}} = (2, 1/2, 2)$). Bei Erniedrigung der Temperatur nimmt μ_{eff} allmählich zu und erreicht dann bei

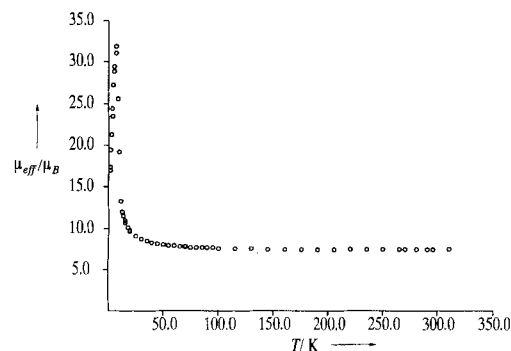


Abb. 3. Auftragung des effektiven magnetischen Moments pro Mn_2Fe -Einheit von $\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})_2][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ gegen die Temperatur.

9 K in einem scharfen Anstieg ohne Minimum den maximalen Wert von $32.1 \mu_B$; schließlich fällt es bei 1.9 K plötzlich auf $17.4 \mu_B$ ab^[7]. Das Maximum von μ_{eff} ist sehr viel größer als der reine Spinwert des Zustands mit dem größtmöglichen Spin $S_T = 9/2$ für $(S_{\text{Mn}}, S_{\text{Fe}}, S_{\text{Mn}}) = (2, 1/2, 2)$, $\mu_{\text{SO}} = 9.95 \mu_B$.

Die FCM-Kurve (Auftragung der feldgekühlten Magnetisierung gegen T) wurde erhalten, indem man die Probe bei einem schwachen Magnetfeld von 0.5 G kühlt. Bei Erniedrigung der Temperatur zeigt die Magnetisierung unterhalb ca. 10 K einen raschen Anstieg und erreicht bei 9.2 K ihr Maximum, dann nimmt sie wieder ab. Der plötzliche Anstieg der Magnetisierung weist auf das Einsetzen einer langreichweitigen magnetischen Ordnung aufgrund der ferromagnetischen Kopplung innerhalb jeder Schicht hin. Die Abnahme unterhalb 9.2 K zeigt eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Schichten an. Die FCM-Kurven wurden auch bei 100 G und 300 G aufgenommen. Die bei 100 G erhaltene Kurve von M gegen T zeigt noch ein scharfes Maximum, während die Kurve bei 300 G kein Maximum aufweist und nach dem plötzlichen Anstieg bei 9 K konstant bleibt. Dieses Ergebnis weist ebenfalls auf antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Schichten hin. Die Hystereseschleife bei 4.5 K ist in Abbildung 4 gezeigt; die An-

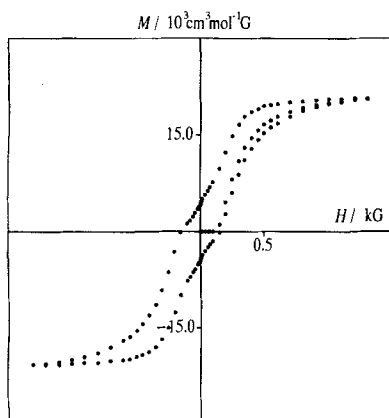


Abb. 4. Hystereseschleife (M gegen H) bei 4.5 K.

fangsmagnetisierung von 0 G auf 300 G zeigt hier Metamagnetismus. Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bis zu 5.5 T wurde mit einer Pulverprobe bei 4.2, 6.0 und 7.5 K bestimmt. Bei Erhöhung des angelegten Magnetfeldes bei 4.2 K liegt der Wert der Magnetisierung unterhalb von ca. 250 G in der Nähe von Null, steigt dann rasch an, um bei etwa 1500 G ein Plateau zu erreichen (ca. $M = 3 N\mu_B$), und nimmt dann linear bis auf $6 N\mu_B$ bei 5.5 T ab. Da man als Sättigungsmagnetisierung M_s für dieses System $(S_{\text{Mn}}, S_{\text{Fe}}, S_{\text{Mn}}) = (2, 1/2, 2)$ wegen der Gleichung $M_s = Ng\mu_B S$ einen Wert von $9 N\mu_B$ erwartet, ist das über 5.5 T hinausgehende Magnetfeld für die magnetische Sättigung dieser Verbindung notwendig. Man erkennt auch, daß die Sättigungsmagnetisierung mit zunehmender Temperatur leichter erreicht wird. Dieses Verhalten deutet auf Metamagnetismus hin^[9], wobei die Kopplung zwischen magnetischen Metall-Ionen innerhalb der Schichten ferromagnetisch ist und die Schichten untereinander antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Schichten sollte bei der nach Methode B hergestellten Verbindung wegen der van-der-Waals-Kontakte, wo sich DMF-Moleküle als Kristallsolvens zwischen den Schichten befinden, sehr schwach sein. Es wird auch erwartet, daß das DMF-Molekül die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Schichten beeinflusst. Da-

her kann der magnetische Unterschied zwischen der nach Methode A und der nach Methode B hergestellten Probe unterhalb 250 G der in beiden Fällen geringfügig unterschiedlichen Wechselwirkung zwischen den Schichten zugeschrieben werden.

Die hier diskutierte Verbindung hat zwei günstige Eigenschaften, die ihr das Cyanid und der Mangan-Schiff-Base-Komplex verleihen. Das Cyanid hat eine starre kubische Struktur, deren dreidimensionale Anordnung für das dreidimensionale magnetische Ordnungsphänomen wesentlich ist; wegen der schlechten Kristallqualität wurde die Struktur im Kristall jedoch noch nicht durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Der Mangan(III)-Komplex mit den salen-Analoga kann an seinen axialen Positionen verbrückende Liganden wie das CN^- -Ion aufnehmen, und die Struktur ist ausreichend flexibel. Wie erwartet, ergibt die Kopplung dieser beiden Verbindungen ein magnetisches Material mit hoher Kristallinität und mehrdimensionaler Struktur. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Experimentelles

Vorsicht! Perchlorate sind möglicherweise explosiv und sollten nur in kleinen Mengen gehandhabt werden.

Der Komplex kann nach Methode A oder B hergestellt werden.

Methode A: Zu einer Lösung von $[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (294 mg, 0.5 mmol) in 50 mL Methanol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (165 mg, 0.5 mmol) in 5 mL Wasser gegeben. Man ließ die resultierende Lösung 1 h stehen; dabei bildete sich ein rötlich-brauner Niederschlag, der abfiltriert, mit Methanol/Wasser (1:1, v/v) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Anal. ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{KFeMn}_2$: C 49.77, H 3.58, N 13.18, Mn 10.84, Fe 5.51; gef.: C 49.63, H 3.68, N 13.57, Mn 10.63, Fe 5.03. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1601, 1624 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 2097, 2114 cm^{-1} (C \equiv N); Schmp. $> 300^\circ\text{C}$.

Methode B: In eine Lösung von $[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ (0.25 mmol) in 30 mL *N,N*-Dimethylformamid ließ man eine Lösung von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.25 mmol) in 30 mL 2-Propanol/Wasser (1:1, v/v) eindiffundieren. Nach einwöchigem Stehen unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur wurden dünne braune Kristallplättchen erhalten. Die Kristalle enthalten zwei Moleküle *N,N*-Dimethylformamid pro dreikerniger Einheit als Kristallsolvens.

Eingegangen am 29. November 1994,
veränderte Fassung am 25. Februar 1995 [Z 7510]

Stichworte: Berliner Blau · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen · salen-Komplexe

- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993; *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio) (NATO ASI Ser. Ser. E 198); Proceedings of the Symposium on the Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials: H. Iwamura, J. S. Miller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1993, 232; J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* 1994, 106, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 385.
- [2] H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 6974; M. C. Moron, F. Palacio, J. Pons, J. Casabo, X. Solans, K. E. Merabet, D. Huang, X. Shi, B. K. Teo, R. L. Carlin, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 746; H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* 1993, 261, 447.
- [3] W. D. Griebner, D. Babel, *Z. Naturforsch. B* 1982, 87, 832; T. Mallah, S. Thiebault, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* 1993, 262, 1555; V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, P. Veillet, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 9213.
- [4] V. L. Pecoraro, *Manganese Redox Enzymes*, VCH, Weinheim, 1992; K. Wiegand, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1153; J. E. Penner-Hahn, R. M. Fronko, V. L. Pecoraro, C. F. Yocum, S. D. Betts, N. R. Bowlby, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2549; E. Gallo, E. Solari, S. D. Angelis, C. Floriani, N. Re, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *ibid.* 1993, 115, 9850; J. W. Gohdes, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 368; W. Chiang, D. M. Ho, D. V. Engen, M. E. Thompson, *ibid.* 1993, 32, 2886.
- [5] Diffraktometer Rigaku AFC7R mit Graphitmonochromator, MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Generator mit rotierender Anode (12 kW), 298 K, Korrektur der Lorentz-Polarisation und der Absorption (Ψ -Scans). Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit Fourier-Techniken. Kleinste-Quadrat-Verfeinerung bei voller Matrix (beobachtete Reflexe: $I > 3.00\sigma(I)$). Computerprogramm: *teXsan* (Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985 und 1992)). Kristalldaten für $[\text{K}[\text{Mn}(\text{3-MeOsalen})]_2 \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{N}_{12}\text{C}_{48}\text{KFeH}_{50}]$, MW = 1159.82, dünne braune

- Plättchen, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.750(4)$, $b = 12.456(2)$, $c = 15.646(2)$ Å, $\beta = 102.91(1)^\circ$, $V = 2612.0(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{gem.}} = 1.49$ g cm⁻³, Flotationsverfahren in Benzol/Tetrachlormethan, $\rho_{\text{ber.}} = 1.475$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.97$ cm⁻¹, Zahl der Reflexe = 3221, Kristallgröße $0.5 \times 0.3 \times 0.1$ mm³, $R = 0.049$, $R_w = 0.050$, $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; $R_w = \{ \sum [w(F_o - F_c)^2] / \sum [w(F_o)^2] \}^{1/2}$, $w = 1/\sigma(F_o)^2$ [10].
- [6] *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: R. M. Izatt, J. J. Christensen), Academic Press, New York, 1978.
- [7] Eine Einheit des zweidimensionalen Netzwerks besteht aus einer cyclischen achternkernigen Einheit $(\cdots \text{Mn-NC-Fe-CN} \cdots)_4$, die eine Sandwichstruktur umfaßt. In dieser cyclischen Einheit gibt es zwei Arten magnetischer Pfade zwischen Mn^{III}- und Fe^{III}-Ionen über eine CN⁻-Gruppe, d. h. Pfade innerhalb einer dreikernigen Einheit und solche zwischen verschiedenen dreikernigen Einheiten, die beide ferromagnetische Wechselwirkung zeigen. Die magnetische Wechselwirkung zwischen zwei Mangan-Ionen über das K⁺-Ion ist vernachlässigbar [8].
- [8] J. A. Bonadies, M. L. Kirk, M. S. Lah, D. P. Kessissoglou, W. E. Hatfield, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2037.
- [9] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, 1986.
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58932 angefordert werden.

Erste Schritte zu geordneten Monolagen ligandenstabilisierter Goldcluster**

Stefanie Peschel und Günter Schmid*

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Der gezielten Anordnung chemisch erzeugter Quantenpunkte wird im Hinblick auf künftige Anwendungen in der Nanotechnologie große Bedeutung zugemessen. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet sind dem Einsatz von Halbleiterquantenpunkten gewidmet, da man sich vom Übergang aus dem Bulk-Zustand eines Halbleiters in den Nanobereich neuartige physikalische Eigenschaften, insbesondere auf elektrooptischem Gebiet verspricht^[1]. Außer der Schwierigkeit, Halbleitercluster möglichst einheitlicher Größe und definierter Struktur zu synthetisieren, besteht ein wesentliches Problem darin, die Teilchen zwar geordnet, jedoch berührungsfrei zwei- oder dreidimensional zu arrangieren. In zahlreichen Arbeiten wurde versucht, Zeolithe oder poröse Materialien als Wirtgitter zu verwenden^[2]. Auch Polymere werden eingesetzt, um eine Koaleszenz zwischen den Halbleiterteilchen zu vermeiden. Ein entscheidender Durchbruch in der praktischen Nutzbarkeit derartiger Systeme kann bis heute noch nicht erkannt werden.

Mit der Synthese ligandenstabilisierter Übergangsmetallcluster ist ein andersartiger Zugang zu Quantenpunkten möglich geworden, der Vorteile gegenüber herkömmlichen Systemen aufweist: 1. Einheitliche Teilchengrößen, 2. die Stabilisierung durch weitgehend inerte Ligandenhüllen, 3. die äquidistante Anordnung durch definierte Ligandenhüllen, 4. die Vermeidung von Koaleszenzvorgängen, 5. die Variationsmöglichkeiten für die Abstände zwischen den Clustern durch chemische Modifizierung der Ligandenhülle. Abbildung 1 verdeutlicht diese für die Nutzung von Quanteneigenschaften entscheidenden Möglichkeiten.

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. S. Peschel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5 7, D-45117 Essen
Telefax: Int. + 201/183-2402

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dem Förderverein der Stadt Essen danken wir für großzügige Sachmittelspenden. Bei Herrn Prof. H. Ringsdorf bedanken wir uns für wertvolle Hinweise.

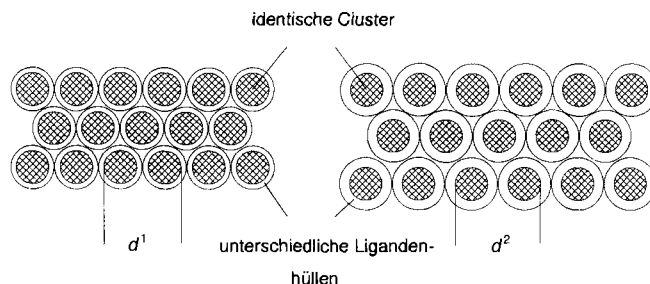


Abb. 1. Die intermolekularen Clusterabstände und damit die Coulomb-Barrieren zwischen Clustern können durch Variation der Ligandenhüllen modifiziert werden.

Die Frage, ob außer Halbleiterclustern auch Metallcluster als Quantenpunkte Verwendung finden können, konnten wir kürzlich eindeutig beantworten. Goldcluster der Zusammensetzung $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ bestehen aus einem Clusterkern von ca. 1.4 nm Durchmesser und einer 0.35 nm dicken Ligandenhülle, so daß für die weitgehend sphärischen Teilchen ein Gesamtdurchmesser von etwa 2.1 nm resultiert. In dicht gepackter dreidimensionaler Anordnung zeigen diese Cluster ein Leitfähigkeitsverhalten, das durch Single-Electron-Tunneling (SET)-Prozesse zwischen den durch die Ligandenhüllen getrennten Clusterkernen charakterisiert ist^[3]. Untersuchungen von Clustern an Oberflächen von Presslingen mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und -spektroskopie (STS) ermöglichen einerseits die Abbildung der sich über die Ligandenhüllen berührenden individuellen Cluster und zeigen in den Strom/Spannungs-Kennlinien neben der zu erwartenden Coulomb-Barriere^[4] auch erstmals Energiefeinaufspaltungen der elektronischen Zustände im einzelnen Cluster bei Raumtemperatur^[5]. Somit scheinen die Voraussetzungen zur Verwendung ligandenstabilisierter Metallcluster im Nanometerbereich gegeben.

Im Gegensatz zu der zwar leicht realisierbaren, jedoch komplex arbeitenden, dreidimensionalen Clusteranordnung in Kristallen und Presslingen sollten geordnete Monolagen auf geeigneten Substraten elektronische Untersuchungen erleichtern. Dies gilt in noch verstärktem Maße für eindimensionale Clusteranordnungen (Quantendrähte), an deren Realisierung wir arbeiten.

Weitgehend geordnete Monolagen ligandenstabilisierter Au_{55} -Cluster konnten von uns nun erstmals erzeugt werden. Wir benutzten dazu das bewährte Prinzip der Selbstorganisation mit Hilfe von Polyelektrolyten^[6]. Dazu konnten wir nicht den $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ -Cluster selbst verwenden, sondern mußten ein Derivat herstellen, in dem die PPh_3 - durch $\text{PPh}_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})$ -Liganden ersetzt wurden. Zu diesem Zweck haben wir das bereits früher beschriebene Natrium-Salz $[\text{Au}_{55}\{\text{PPh}_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{12}\}\text{Cl}_6]$ ^[7] durch Ionenaustausch in die freie Säure überführt. Eine auf einer frischen Glimmeroberfläche aufgetragene dünne Schicht aus Poly(ethylenimin) (PEI) bewirkt beim Eintauchen in eine Lösung des Clusters eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen den Sulfonsäuregruppen und den Iminogruppen.

Die Beschichtung erfolgt durch Eintauchen eines Glimmerplättchens für 24 Stunden in eine 10^{-4} molare wäßrige Lösung von PEI. Nach intensivem Spülen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuum wird das so beschichtete Plättchen 24 Stunden in eine 3×10^{-6} molare wäßrige Lösung des Au-Clusters getaucht. Um eventuell zusätzlich anhaftende Cluster-moleküle zu entfernen, spült man die Oberfläche mit insgesamt 0.5 L destilliertem Wasser und trocknet erneut im Vakuum. Wegen der guten Wasserlöslichkeit der Cluster wird so sichergestellt, daß nur die durch die Säure-Base-Wechselwirkung ge-