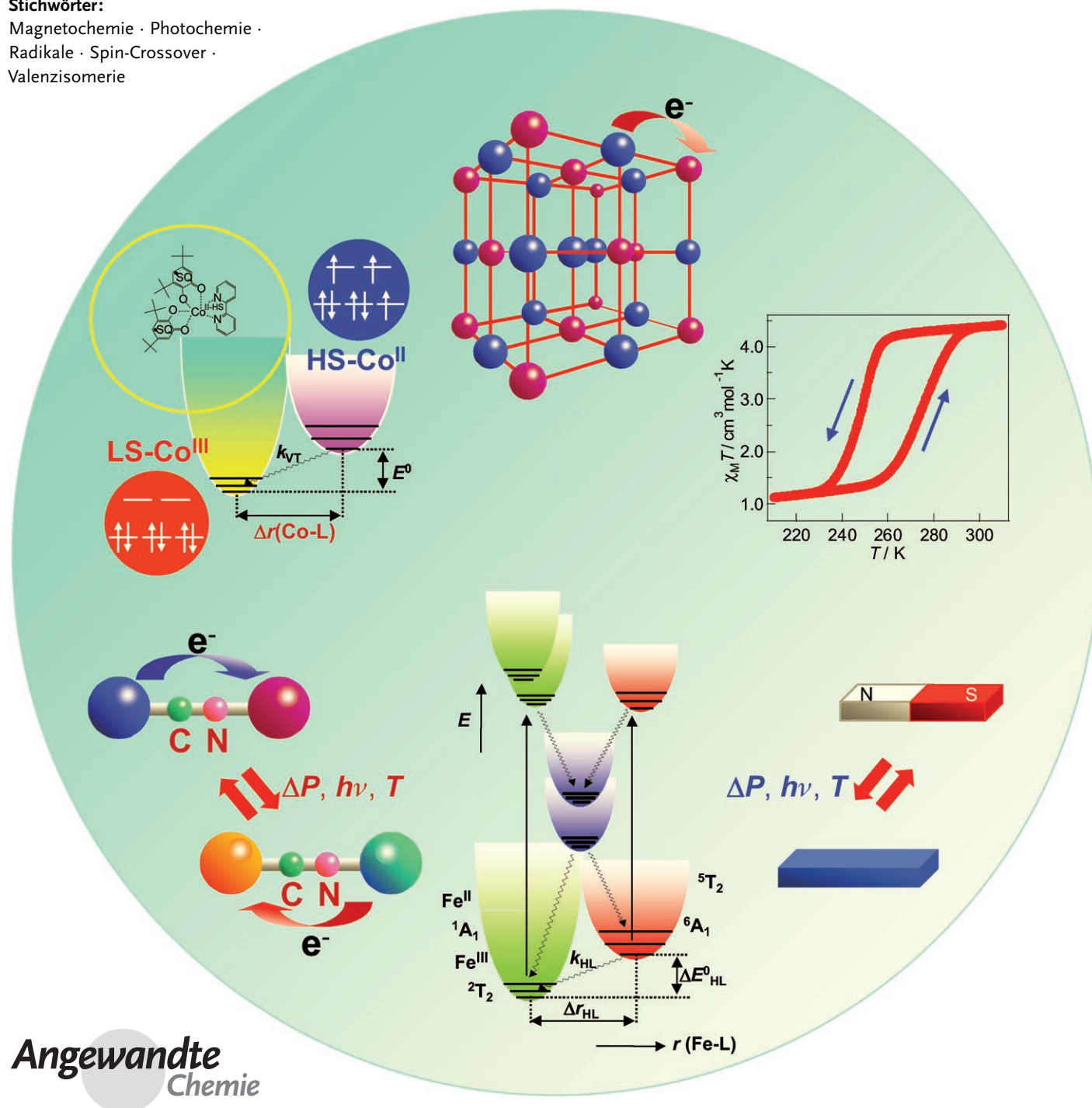


# Magnetische Molekülverbindungen: Schaltung magnetischer Eigenschaften durch externe Stimuli

Osamu Sato,\* Jun Tao und Yuan-Zhu Zhang

**Stichwörter:**

Magnetochemie · Photochemie · Radikale · Spin-Crossover · Valenzisomerie



**M**an kennt eine Vielzahl magnetischer Materialien, deren magnetische Eigenschaften durch externe Stimuli geschaltet werden können. Das Hauptaugenmerk liegt auf der thermischen, photochemischen, elektrochemischen und chemischen Steuerung von Phasenübergängen, die mit einem Wechsel der Magnetisierung einhergehen. Die Bandbreite der beschriebenen Spezies reicht von Metallkomplexen über rein organische Verbindungen bis zu Kompositmaterialien, wobei der Schwerpunkt dieses Aufsatzes auf den Eigenschaften von valenztautomeren Verbindungen, molekularen Magneten und Spin-Crossover-Komplexen liegt, für die Anwendungen als Speichermedien oder optische Schalter in Aussicht stehen.

## 1. Einleitung

Magnetische Eigenschaften von Molekülverbindungen finden verstärkte Aufmerksamkeit, und in den letzten zwei Jahrzehnten wurde eine breite Palette magnetischer Moleküle beschrieben. Schon 1991<sup>[1]</sup> und 1995<sup>[2]</sup> wurde über molekulare Magnete bei Raumtemperatur berichtet. Ebenfalls 1991 wurden die ersten molekularen Magnete aus rein organischen Bausteinen entwickelt.<sup>[3]</sup> Ferner wurden neue Typen von Magneten beschrieben, darunter Einzelmolekülmagnete und Einzelkettenmagnete,<sup>[4–6]</sup> die auf molekularer Ebene eine Hystereseschleife zeigen. Die Untersuchung von Quantenmagneten ist von hohem Interesse für die Grundlagenforschung, aber auch in Bezug auf mögliche Anwendungen für kompakte Speichermedien. Insbesondere die Herstellung von molekularen Magneten mit hohen kritischen Temperaturen und hohen Blocking-Temperaturen bleibt eine der großen Herausforderungen in diesem Feld.

Ein weiteres wichtiges Forschungsgebiet ist die Synthese „abstimmbarer“ magnetischer Verbindungen, worunter solche Moleküle zu verstehen sind, deren magnetische Eigenschaften durch äußere Einflüsse gezielt eingestellt werden können. Derartige Verbindungen haben ein beträchtliches Anwendungspotenzial, da sie in molekularen Speichermedien oder Schaltern genutzt werden könnten. Erkenntnisse darüber, wie die magnetischen Eigenschaften auf externe Störungen reagieren, geben zudem Aufschluss über die physikalischen Gesetzmäßigkeiten dieser Materialien. Tatsächlich ist bereits eine ganze Reihe solcher schaltbarer Moleküle entwickelt worden.

Unter den externen Stimuli ist der thermische Einfluss am weitesten verbreitet, und eine Vielzahl thermisch schaltbarer Verbindungen ist bekannt; bereits gut untersuchte Beispiele sind Spin-Crossover-Komplexe und valenztautomere Verbindungen.<sup>[7–12]</sup> In jüngster Zeit hat die photoinduzierte Magnetisierung zunehmendes Interesse auf sich gezogen,<sup>[13–15]</sup> da Licht ein besonders vielseitiges „Werkzeug“ für die Manipulation der physikalischen Eigenschaften molekularer Verbindungen ist. So wurde über die Photosteuerung von Spinübergängen, photoinduzierte Valenzübergänge und Photomagnete berichtet.<sup>[7,13–15]</sup> Neben Licht können auch Druck, elektrochemische Redoxreaktionen und chemische Reaktio-

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2201
2. Valenztautomerie	2202
3. Charge-Transfer-Systeme	2210
4. Steuerung magnetischer Eigenschaften durch Photolyse	2213
5. Änderungen magnetischer Eigenschaften bei photochromen Reaktionen	2214
6. Schnelle Photoschaltung der Spinmultiplizität	2215
7. Magnetische Bistabilität mit großer Hysteresis in molekularen Materialien	2216
8. Molekulare Magnete	2218
9. Spin-Crossover	2224
10. Zusammenfassung und Ausblick	2230

nen zur Steuerung magnetischer Eigenschaften genutzt werden. Darüber hinaus kennt man Verbindungen, die auf Kombinationen externer Einflüsse reagieren und mehrere Schaltzustände annehmen können. Des Weiteren führten intensive Studien poröser Verbindungen zu dem Konzept, die magnetischen Eigenschaften von metallorganischen Gerüststrukturen durch Gastmoleküle oder Ionen zu steuern.

In diesem Aufsatz fassen wir jüngste Fortschritte bei der Entwicklung von schaltbaren magnetischen Molekülverbindungen zusammen. Wir beginnen mit den dynamischen Eigenschaften valenztautomerer Verbindungen.<sup>[10–12,16–20]</sup> Zunächst werden Cobaltkomplexe (die häufigsten valenztautomeren Materialien) beschrieben und anschließend andere Metallkomplexe sowie verwandte Systeme behandelt. Danach widmen wir uns den dynamischen Eigenschaften molekularer Magnete, deren Bandbreite von rein organischen Materialien bis hin zu Metallkomplexen und Kompositmaterialien reicht.<sup>[13–15,21–25]</sup> Zum Abschluss werden einige

[\*] Prof. O. Sato, Dr. Y.-Z. Zhang  
Kyushu University  
Institute for Materials Chemistry and Engineering  
6-1 Kasuga, 816-8580, Fukuoka (Japan)  
Fax: (+81) 92-583-7787  
E-Mail: sato@cm.kyushu-u.ac.jp  
Homepage: [http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/dv14/home\\_e.html](http://www.cm.kyushu-u.ac.jp/dv14/home_e.html)  
Prof. J. Tao  
Xiamen University  
Department of Chemistry  
Xiamen 361005 (P.R. China)

aktuelle Entwicklungen wie Spin-Crossover-Phänomene vorgestellt.<sup>[7–9,26–32]</sup>

Themen wie Valenztautomerie, molekulare Magnete und Spin-Crossover-Phänomene werden meist getrennt behandelt, um auf diese Weise knappe, doch zugleich umfassende Übersichten für jedes Gebiet geben zu können. Der vorliegende Aufsatz ist dagegen themenübergreifend konzipiert, da ein enger Zusammenhang zwischen den Teilaspekten besteht. So spielen Spinübergänge sowohl bei valenztautomeren Verbindungen als auch bei schaltbaren molekularen Magneten eine wichtige Rolle. Als besonders vielseitig erweist sich dabei die Betrachtung entropiegetriebener Phasenübergänge. Außerdem ist eine Methode zur Steuerung der magnetischen Eigenschaften in einer bestimmten Verbindung in der Regel auch für andere Systeme hilfreich. Auch wenn diese vielfältigen Systeme zunächst sehr unterschiedlich erscheinen mögen, halten wir es daher für sinnvoll, sie gemeinsam in einem einzigen Aufsatz zu behandeln.

An dieser Stelle weisen wir darauf hin, dass einige Abbildungen und deren Legenden direkt aus den Primärquellen entnommen wurden.

## 2. Valenztautomerie

Verbindungen, die Umwandlungen zwischen Redoxisomeren eingehen, werden als Valenztautomere bezeichnet. Die Valenztautomerisierung von Redoxisomeren ist deshalb interessant, weil mit der Änderung des Redoxzustands auch Änderungen der magnetischen Eigenschaften sowie der Oxidationsstufen einhergehen können. Ein detailliert untersuchtes, repräsentatives Beispiel für solche Verbindungen sind Cobaltkomplexe mit Semichinon- und Catecholatligen-<sup>[16]</sup>

### 2.1. Valenztautomere Cobaltkomplexe

Buchanan et al. stellten fest, dass der Cobaltkomplex  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{bpy})]$  (HS = „high spin“; 3,5-dbsq = 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-semichinonat; bpy = 2,2'-Bipyridin) in Lösung einen thermisch induzierten Ladungstransferübergang zwischen einem Semichinonliganden und dem Cobaltzentrum eingeht,<sup>[16,33]</sup> der wie folgt formuliert werden kann:

$[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{bpy})] \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcatech})_2(\text{bpy})]$  (LS = „low spin“; 3,5-dbcatech = 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-catecholatligen). Die Molekülstruktur dieses Cobalt-Valenztautomers ist in Abbildung 1 gezeigt. Die Tautomerisierung wird

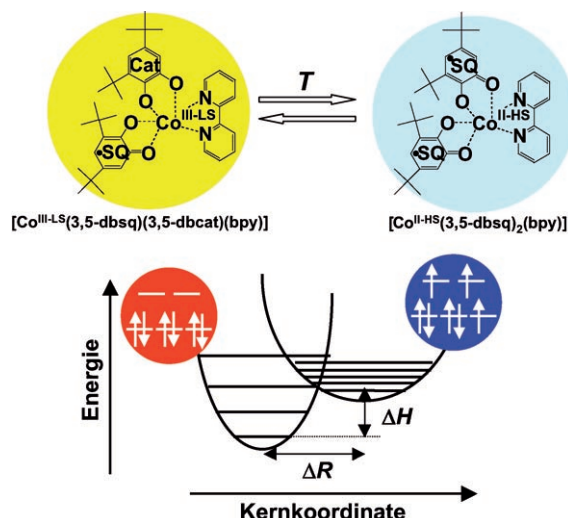


Abbildung 1. Valenztautomerisierung von  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{bpy})]$ .

von deutlichen Änderungen der magnetischen und optischen Eigenschaften begleitet. In der Folge dieser Entdeckung wurde eine Vielzahl valenztautomerer Verbindungen entwickelt. 1993 wurde beispielsweise über die Valenztautomerisierung von  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]\cdot\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$  (phen = 1,10-Phenanthrolin) in der Festphase berichtet (Abbildung 2).<sup>[34]</sup> Bemerkenswert ist der abrupte Übergang zwischen der Hoch- und Tieftemperaturphase, der auf ausgeprägte kooperative Effekte hinweist.

#### 2.1.1. Valenztautomere Cobaltkomplexe mit Hystereseverhalten

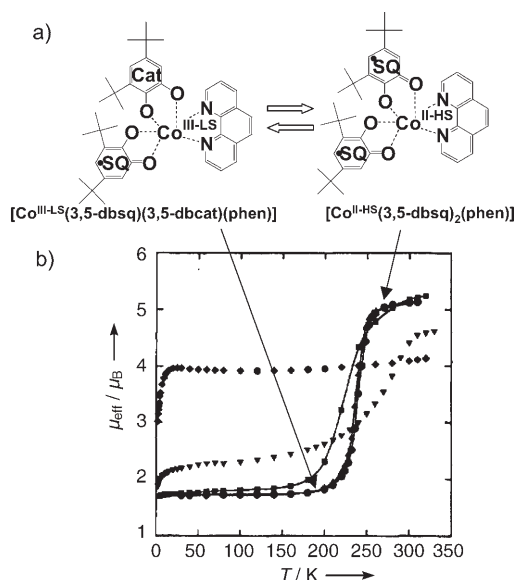
Eine besondere Herausforderung ist die Entwicklung von Verbindungen, die Valenztautomerisierung bei Raumtemperatur eingehen und zudem eine Hystereseschleife aufweisen. Derartige bistabile Verbindungen könnten Anwendungen für molekulare Schalter oder Speichermedien finden. Ein Beispiel für eine Verbindung mit Hystereseverhalten ist das oben genannte  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]\cdot\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ , das über 5 K



Osamu Sato promovierte 1994 an der Universität Tokio bei Professor Akira Fujishima. Seine akademische Laufbahn begann er im gleichen Jahr an der Kanagawa Academy of Science and Technology (KAST), wo er 1998 Direktor am Spezialforschungslaboratorium für Optikwissenschaften wurde. Seit 2005 ist er Professor am Institut für Materialforschung an der Kyushu-Universität. 1998 wurden seine Arbeiten mit dem CSJ Award for Young Chemists ausgezeichnet. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung von photoschaltbaren magnetischen Verbindungen.

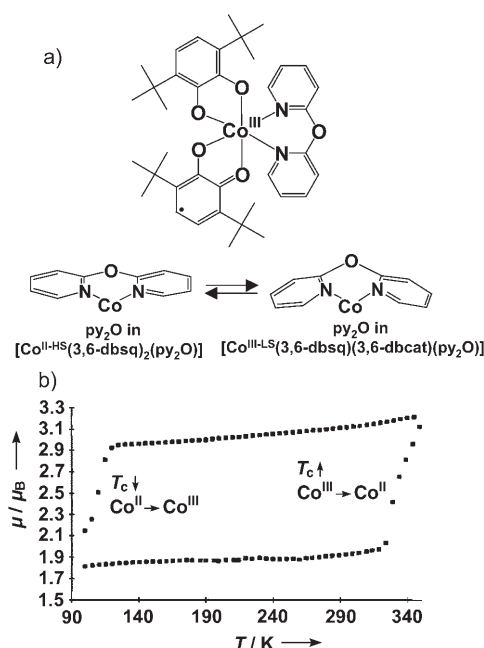


Jun Tao promovierte 2001 an der Zhongshan-Universität unter der Anleitung von Professor Xiao-Ming Chen. Seit 2003 ist er Associate Professor an der Xiamen-Universität, unterbrochen von einem Postdoc-Aufenthalt (2004–2006) bei Professor Osamu Sato am Institut für Materialforschung an der Kyushu-Universität. Seine Forschungsbereiche umfassen die Entwicklung von photoschaltbaren Valenztautomeren, Spin-Crossover-Komplexen und Einzelmolekülmagneten.



**Abbildung 2.** a) Valenztautomerisierung von  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]$ . b) Auftragung des effektiven magnetischen Moments als Funktion der Temperatur für die folgenden Komplexe:  $[\text{Co}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]$ , umkristallisiert aus Methylcyclohexan ( $\blacklozenge$ );  $[\text{Co}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  ( $\blacksquare$ );  $[\text{Co}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (Aufheizungs- ( $\bullet$ ) und Abkühlungsmodus ( $\blacktriangle$ ));  $[\text{Co}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  nach 12 h Erhitzen im Vakuum bei  $70^\circ\text{C}$  ( $\blacktriangledown$ ). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [34]. Copyright 1993, The American Chemical Society.

hinweg Hystereseverhalten zeigt.<sup>[34]</sup> Eine Hysterese von beträchtlichen 230 K fanden Pierpont et al. in  $[\text{Co}^{\text{III}}(3,6\text{-dbcac})(3,6\text{-dbsq})(\text{py}_2\text{O})]$  (3,6-dbcac und 3,6-dbsq sind die Catechol- bzw. Semichinon-Formen von 3,6-Di-*tert*-butyl-*o*-benzochinon;  $\text{py}_2\text{O}$  = 2,2'-Dipyridylether) (Abbildung 3 und Tabelle 1). Allerdings zeigt sich bei mehrfachen Durchläufen ein langsamer Abbau des Hystereseverhaltens.<sup>[10,35]</sup> Auch  $[\text{Co}(\text{cth})(\text{phendiox})]\text{PF}_6\cdot 1,5\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (cth = *dl*-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan; phendiox = Semichinon- (phensq) oder Catechol-Form (phencat) von 9,10-Dioxophenanthren) zeigt ein Hystereseverhalten mit Übergangstemperaturen von  $T_c\uparrow = 244\text{ K}$  und  $T_c\downarrow = 236\text{ K}$  im Aufheizungs- bzw. Abkühlungsmodus ( $T_c\uparrow$  und  $T_c\downarrow$  stehen für die Temperaturen, bei denen im Aufheizungsmodus 50 % der Hochtemperaturphase bzw. im Abkühlungsmodus 50 % der



**Abbildung 3.** a) Molekülstruktur von  $[\text{Co}^{\text{III-L}}(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcac})(\text{py}_2\text{O})]$  und Strukturänderung von  $\text{py}_2\text{O}$  bei der Valenztautomerisierung. b) Hystereseverhalten von  $[\text{Co}(3,6\text{-dbsq})_2(\text{py}_2\text{O})]$ . Die Hysterese-schleife wurde von einer Probe des aus Aceton erhaltenen  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Isomers aufgenommen (bei 100 K beginnend). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [35]. Copyright 1997, The American Chemical Society.

Tieftemperaturphase vorliegen).<sup>[36]</sup> Bemerkenswert ist, dass die nichtdeuterierte Verbindung,  $[\text{Co}(\text{cth})(\text{phendiox})]\text{PF}_6\cdot 1,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , keine Hysterese zeigt und dass ihre Übergangstemperatur bei 300 K liegt (Schema 1 a).<sup>[37]</sup> Auch die Pulverbeugungsmuster der deuterierten und unmarkierten Verbindungen unterscheiden sich voneinander.<sup>[36]</sup> Ferner wurde eine Hysterese von 12 K für  $[\text{Co}(\text{phen})\text{L}]\cdot 0,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (L = Dioxolenligand von 3,5-Bis(3',4'-dihydroxy-5'-*tert*-butylphenyl)-1-*tert*-butylbenzol) gefunden,<sup>[38]</sup> allerdings ist der Übergang nur graduell.

Eine Valenztautomerisierung bei Umgebungstemperatur findet sich bei  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cat-N-bq})(\text{cat-N-sq})]$  in Toluollösung (cat-N-bq = 2-(2-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butylphenylimino)-4,6-di-*tert*-butylcyclohexa-3,5-dienon; cat-N-sq bezeichnet das entsprechende dianionische Semichinonat).<sup>[39]</sup> Der Redox-übergang kann als  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cat-N-bq})(\text{cat-N-sq})] \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{II}}(\text{cat-N-bq})_2]$  formuliert werden (Schema 1 c). In der Festphase ist die Übergangstemperatur höher, und es wird keine Hysterese beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wurde für  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{tpy})(\text{cat-N-sq})]\text{Y}$  beschrieben (tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin; Y =  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BPh}_4$ ) (Schema 1 b).<sup>[40]</sup>

Kürzlich wurde über eine abrupte und ausgeprägte Hysterese des zweikernigen Komplexes  $[\text{Co}(\text{tpa})_2(\text{dqb})]\cdot (\text{PF}_6)_3$  berichtet (tpa = Tris(2-pyridylmethyl)amin; dqb = deprotoniertes 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon) (Abbildung 4),<sup>[41]</sup> wobei die Umwandlung als  $[\text{Co}^{\text{III-L-S}}(\text{tpa})_2(\text{dqb}^{3-})]^{3+} \rightleftharpoons [\text{Co}^{\text{III-L-S}}(\text{tpa})(\text{dqb}^{2-})\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tpa})]^{3+}$  formuliert werden kann. Bemerkenswert ist dabei, dass die Hysterese nicht bei tiefen Temperaturen, sondern im Bereich der Raumtemperatur erfolgt. Mit einer Hysteresebreite von immerhin 13 K ist dies ein



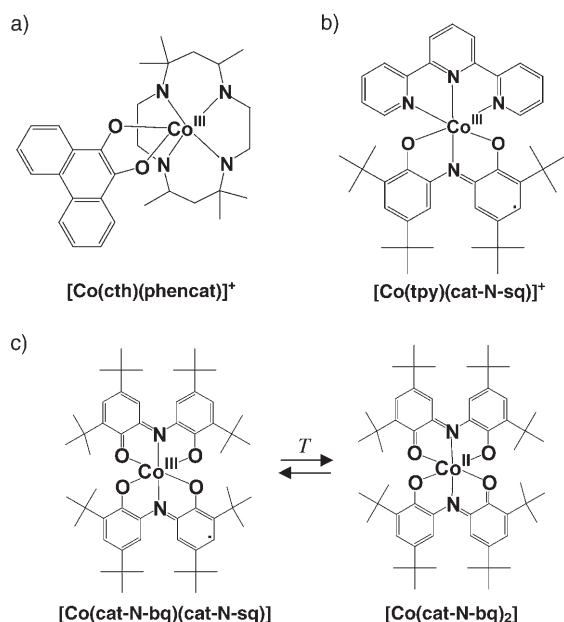
Yuan-Zhu Zhang wurde 1977 in Shandong, China, geboren. Studium (BS 2000) und Promotion (2005, bei Prof. Song Gao) absolvierte er am College of Chemistry and Molecular Engineering der Universität Peking. Daran anschließend folgte ein Postdoc-Aufenthalt bei Professor Osamu Sato an der Kyushu-Universität in Japan. Seine Forschungsinteressen gelten molekularen Magneten mit Seltenerdelementen, Einzelmolekülmagneten und photoinduzierten Magnetisierungen.



**Tabelle 1:** Auswahl von Verbindungen mit ausgeprägter Hysterese und mit Hysterese bei Raumtemperatur.<sup>[a]</sup>

Verbindung	$T_c \downarrow$ [K]	$T_c \uparrow$ [K]	$\Delta T$ [K]	Lit.
[Co <sup>III</sup> (3,6-dbsq)(3,6-dbsq)(py <sub>2</sub> O)]	100	330	230	[35]
[Co <sup>III</sup> (cth)(phencat)]PF <sub>6</sub> ·1.5 CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	236	244	8	[36]
[{Co <sup>III</sup> (tpa)} <sub>2</sub> (dhbq)]·(PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	297	310	13	[41]
TTTA	230	305	75	[158]
PDTA	297	343	46	[159]
TDP-DTA	120	185	65	[161]
neutrales Spirobiphenalenyl-Radikal	325	348	23	[172]
Na <sub>0.68</sub> [Co <sub>1.20</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ·3.7 H <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	275	305	30	[269]
Rb <sub>0.73</sub> [Mn{Fe(CN) <sub>6</sub> } <sub>0.91</sub> ] <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O <sup>[b]</sup>	147	263	116	[198]
Cs[{Co <sup>II</sup> (3-Cyanpyridin) <sub>2</sub> }{W <sup>V</sup> (CN) <sub>8</sub> }]·H <sub>2</sub> O	167	216	49	[205]
[{Co <sup>II</sup> (pmd)(H <sub>2</sub> O)} <sub>2</sub> {Co <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }{W <sup>V</sup> (CN) <sub>8</sub> }] <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	208	298	90	[212]
Cs <sup>+</sup> [{Fe <sup>II-HS</sup> Cr <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> } <sub>0.94</sub> {Fe <sup>II-L</sup> Cr <sup>III</sup> (NC) <sub>6</sub> } <sub>0.06</sub> ] <sub>2</sub> ·1.3 H <sub>2</sub> O	211	238	27	[219]
[Fe <sup>II</sup> (pm-pea)(NCS) <sub>2</sub> ]	194	231	37	[248]
[Fe <sup>II</sup> <sub>0.75</sub> Zn <sup>II</sup> <sub>0.25</sub> (pm-pea)(NCS) <sub>2</sub> ]	140	230	90	[249]
[Fe <sup>II</sup> <sub>0.8</sub> Ni <sup>II</sup> <sub>0.2</sub> (pm-pea)(NCS) <sub>2</sub> ]	176	268	92	[249]
[Fe <sup>II</sup> (dpp) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·py	123	163	40	[251]
[Fe <sup>II</sup> (paptH) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	229	263	34	[253]
[Fe <sup>II</sup> (2-pic) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O] <sup>[c]</sup>	199	290	91	[254]
[{Fe <sup>II</sup> (Htrz) <sub>3</sub> } <sub>2.85</sub> {Fe <sup>II</sup> (4-NH <sub>2</sub> -trz) <sub>3</sub> } <sub>0.15</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·n H <sub>2</sub> O	288	304	16	[256]
[Fe <sup>II</sup> (4-NH <sub>2</sub> -trz) <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>1.7</sub> (BF <sub>4</sub> ) <sub>0.3</sub>	277	337	60	[257]
[Fe <sup>II</sup> (hyptrz) <sub>3</sub> ](4-Chlor-3-nitrophenylsulfonat) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	120	168	48	[258]
[Fe <sup>II</sup> (pyz) <sub>2</sub> ][Pt(CN) <sub>4</sub> ]	284	308	24	[260]
[Fe <sup>III</sup> (qsal) <sub>2</sub> ][NCS] <sup>[d]</sup>	212	282	70	[252]
Li[Fe <sup>III</sup> (5-Br-thsa) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)	294	333	39	[261]
[Co <sup>II</sup> (C <sub>14</sub> -tpy) <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	250	306	56	[44]

[a] Eine Liste häufig verwendeter Abkürzungen findet sich am Ende des Aufsatzes. [b] Die Hysteresebreite und -temperatur hängen stark von der Zusammensetzung der Verbindung ab. [c] Scheinbare Phasenumwandlung; siehe Text. [d] Zweistufige Umwandlung.



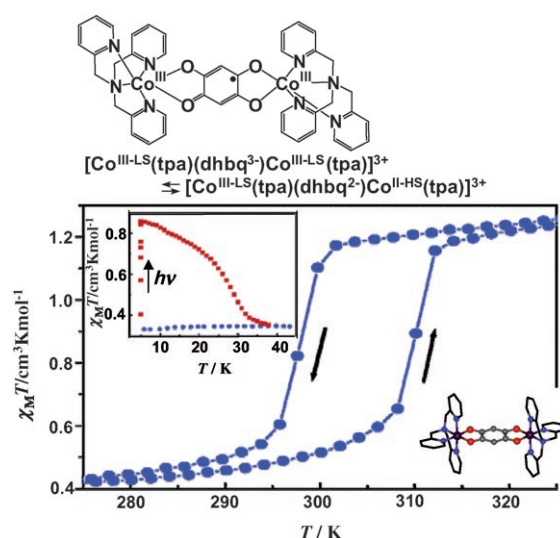
**Schema 1.** Molekülstrukturen von a) [Co(cth)(phencat)]<sup>+</sup><sup>[37]</sup> und b) [Co(tpy)(cat-N-sq)]<sup>+</sup><sup>[40]</sup> c) Valenztautomerisierung [Co<sup>III</sup>(cat-N-bq)(cat-N-sq)] ⇌ [Co<sup>II</sup>(cat-N-bq)<sub>2</sub>]<sup>[66]</sup>

Beispiel einer bei Raumtemperatur valenztautomerer Verbindung mit Hystereseverhalten. Für praktische Anwendungen ist die Hysteresebreite jedoch noch nicht ausreichend, und die Entwicklung valenztautomerer Verbindungen mit noch

ausgeprägterem Hystereseverhalten bei Raumtemperatur bleibt eine Herausforderung für die Zukunft.

Die Valenztautomerisierung ist ein entropiegetriebener Prozess,<sup>[42]</sup> wobei die Änderung der Entropie,  $\Delta S$ , sowohl auf elektronischen ( $\Delta S_{el}$ ) als auch vibratorischen ( $\Delta S_{vib}$ ) Anteilen beruht. Die Spinwechselwirkung im Cobaltkomplex [Co<sup>II-HS</sup>(dbsq)<sub>2</sub>(N-N)] (dbsq = 3,5- oder 3,6-dbsq; N-N = Stickstoffdonorligand) führt zu 16 Zuständen und dementsprechend einer elektronischen Entartung von 16.<sup>[43]</sup> Demgegenüber beträgt die elektronische Entartung von [Co<sup>III-L</sup>(dbsq)(dbsq)(N-N)] (dbsq = 3,5-dbsq oder 3,6-dbsq) mit gemischtvalenten Dioxolenliganden nur 4.<sup>[43]</sup> Demnach gilt  $\Delta S_{el} = S_{el}(\text{II-HS}) - S_{el}(\text{III-L}) > 0$  (mit II-HS = [Co<sup>II-HS</sup>(dbsq)<sub>2</sub>(N-N)] und III-L = [Co<sup>III-L</sup>(dbsq)(dbsq)(N-N)]).<sup>[43]</sup> Ferner weist die Hochtemperaturphase eine vergleichsweise lange Metall-Ligand-Bindung auf, da zwei d-Elektronen ein e<sub>g</sub>-Orbital mit antibindendem

Charakter besetzen, sodass sich die Bindungslänge gegenüber der Tieftemperaturphase vergrößert. Die zugleich schwächere Bindung führt zu einer flacheren Potentialmulde und somit näher beieinander liegenden Schwingungsniveaus.<sup>[43]</sup> Im Resultat sind die Schwingungszustandsdichten der Cobalt-



**Abbildung 4.** Temperaturabhängigkeit des  $\chi_M T$ -Wertes ( $\chi_M$  ist die molare magnetische Suszeptibilität) von [Co(tpa)<sub>2</sub>(dhbq)]·(PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> und photoinduzierte Änderung der Magnetisierung unter Bestrahlung bei 532 nm (Einschub). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [41]. Copyright 2006, The American Chemical Society.

Ligand-Bindungen in der Hochtemperaturphase  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{dbsq})_2(\text{N-N})]$  höher als in der  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{dbcat})(\text{dbsq})(\text{N-N})]$ -Struktur. Der Term  $\Delta S_{\text{vib}} = S_{\text{vib}}(\text{II-HS}) - S_{\text{vib}}(\text{III-LS})$  ist daher positiv und es gilt:  $\Delta S = S(\text{II-HS}) - S(\text{III-LS}) = \Delta S_{\text{el}} + \Delta S_{\text{vib}} > 0$ . Für den Fall, dass die Differenz der Enthalpien,  $\Delta H = H(\text{II-HS}) - H(\text{III-LS})$ , positiv ist, stellt  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{dbcat})(\text{dbsq})(\text{N-N})]$  den Grundzustand dar. Bei Erwärmung kommt jedoch der Entropieterm zum Tragen, und  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{dbsq})_2(\text{N-N})]$  wird zur stabileren Form. Allgemein formuliert können Valenzübergänge also dann erwartet werden, wenn  $\Delta H = H(\text{II-HS}) - H(\text{III-LS})$  positiv ist, aber dennoch klein genug, um durch den Entropieterm übertroffen zu werden, sodass sich das Vorzeichen von  $\Delta G$  (mit  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) bei einer bestimmten Temperatur umkehrt.

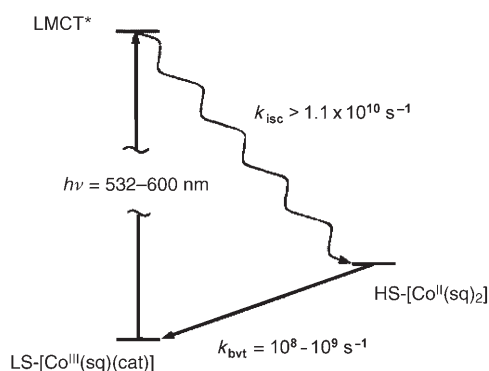
Ein Hystereseverhalten wird beobachtet, wenn die intermolekularen Wechselwirkungen stark sind und in der Verbindung kooperative Effekte zum Tragen kommen. Eine Möglichkeit zur Verstärkung der intermolekularen Wechselwirkungen ist die Konstruktion polymerer Strukturen, in denen die Moleküle über Wasserstoffbrücken, koordinative Bindungen oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen verknüpft sind. Tatsächlich spielen  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen im oben genannten Komplex  $[\{\text{Co}(\text{tpa})_2(\text{dbsq})\}(\text{PF}_6)_3]$ , der Hystereseverhalten bei Raumtemperatur zeigt, eine wichtige Rolle.<sup>[41]</sup>

Der komplementäre Übergang (mit  $\text{Co}^{\text{III-LS}}$  als Hoch- und  $\text{Co}^{\text{II-HS}}$  als Tieftemperaturphase) kann in valenztautomeren Systemen in der Regel nicht erwartet werden, aus den oben angeführten Gründen. Ausnahmen sind aber möglich, so wie im Falle eines kürzlich beschriebenen inversen Spin-Crossover.<sup>[44]</sup>

## 2.2. Photoinduzierte Valenztautomerisierung

### 2.2.1. Transienteneffekte; schnelle Relaxierung

Für einige Cobaltkomplexe wurden photoinduzierte Valenztautomerisierungen beschrieben. Eine transiente Valenztautomerisierung tritt bei Bestrahlung von  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})(\text{phen})]$  auf (Abbildung 5).<sup>[45,46]</sup> Bei Anre-



**Abbildung 5.** Jablonski-Diagramm der photoinduzierten Valenztautomerisierung. Ein Laserpuls in die Charge-Transfer-Bande des  $\text{Co}^{\text{III-LS}}$ -Tautomers bei 532–600 nm führt zur Besetzung eines angeregten LMCT-Zustands. An ein schnelles Intersystem-Crossing ( $k_{\text{isc}}$ ) zum  $\text{Co}^{\text{II-HS}}$ -Zustand schließt sich eine langsamere Valenztautomerisierung zum ursprünglichen Zustand an ( $k_{\text{bvt}}$ ). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [46]. Copyright 1996, The American Chemical Society.

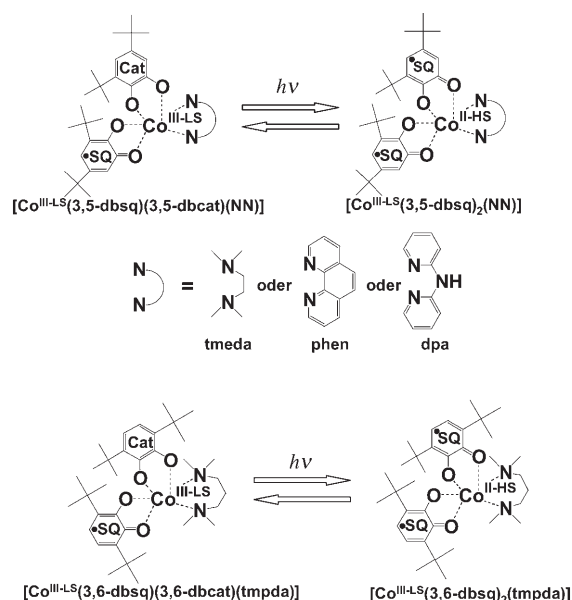
gung der LMCT-Bande (ligand-to-metal charge transfer) mit einem 532-nm-Puls aus einem Pikosekunden-Nd-YAG-Laser findet ein Ladungstransfer vom Liganden 3,5-dbsq auf  $\text{Co}^{\text{III-LS}}$  unter Bildung des angeregten LMCT-Zustands statt, der dann zum  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]$ -Zustand relaxiert. Die Lebensdauer des metastabilen  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]$  beträgt bei 190.4 K etwa 600 ns.

Mithilfe von Femtosekundenlasern wurde ein wesentlich schnellerer Prozess in  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{Me}_4\text{cyclam})(\text{phensq})]\text{PF}_6$  untersucht ( $\text{Me}_4\text{cyclam} = 1,4,8,11\text{-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan}$ ).<sup>[47]</sup> Anregung der LMCT-Bande (metal-to-ligand charge transfer) bei 400 nm führt zu einer Valenztautomerisierung, die zeitaufgelöst untersucht wurde. Die Photoinduktion verläuft in zwei Schritten von 150 fs und 7 ps Dauer. Die abschließende Umwandlung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cat})]$  in  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{sq})]$  benötigt 170 ns.

Kürzlich wurde der Komplex  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{cat-N-bq})(\text{cat-N-sq})]$  in einem UV/Vis-Pump-Test-Experiment untersucht.<sup>[48]</sup> Zunächst wurde durch Bestrahlung bei 480 nm der angeregte LMCT-Zustand erzeugt, der anschließend zum  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{cat-N-bq})_2]$ -Zustand relaxierte, der wiederum in die Ausgangsform  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{cat-N-bq})(\text{cat-N-sq})]$  überging. Die Lebensdauer des angeregten LMCT-Zustands beträgt 180 fs und die des  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{cat-N-bq})_2]$ -Zustands 410 ps (in  $\text{CHCl}_3$ ). Die rasche Valenztautomerisierung in den Grundzustand wurde auf die starke elektronische Kopplung zwischen  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{cat-N-bq})_2]$  und  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{cat-N-bq})(\text{cat-N-sq})]$  zurückgeführt.

### 2.2.2. Photoinduzierte Valenztautomerisierung mit langen Lebensdauern

Eine Reihe von Cobaltkomplexen geht photoinduzierte Valenztautomerisierungen mit extrem langen Lebensdauern ein (Schema 2).<sup>[51–58]</sup> Ein ähnliches Verhalten ist von  $\text{Fe}^{\text{II-}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III-}}$ -Spin-Crossover-Komplexen bekannt (LIESST-Effekt;

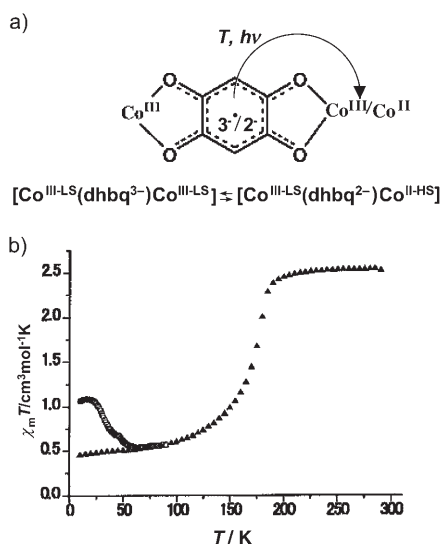


**Schema 2.** Cobaltkomplexe, die photoinduzierte Valenztautomerisierungen mit langen Lebensdauern zeigen.<sup>[51–58]</sup> Dieses Phänomen ähnelt dem LIESST-Effekt in Spin-Crossover-Komplexen des Eisens.<sup>[7,49,50]</sup>

light induced excited spin-state trapping).<sup>[49,50]</sup> Beispiele sind  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})(\text{phen})] \cdot \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ,<sup>[52,56]</sup>  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})(\text{tmeda})]$  ( $\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylenediamin),<sup>[53,54]</sup>  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})(\text{tmpda})]$  ( $\text{tmpda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylpropylendiamin),<sup>[55]</sup>  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})(\text{dpa})]$  ( $\text{dpa} = 2,2'$ -Dipyridylamin)<sup>[57]</sup> und  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})(\text{phen})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ .<sup>[58]</sup> Bei 5 K beträgt die Lebensdauer von  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{tmeda})]$  175 min.<sup>[54]</sup> Das Auftreten von photoinduzierter Valenztautomerie wurde durch Röntgenabsorptionsspektroskopie sowie IR- und UV/Vis-Spektren bestätigt.<sup>[59]</sup>

Die logarithmische Auftragung der Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten,  $k_{\text{bvt}}$ , über  $1/T$  belegt, dass für  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})] \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  die Umwandlung des metastabilen  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(3,5\text{-dbsq})_2(\text{phen})]$  in  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbcat})(\text{phen})]$  oberhalb von 25 K einem Arrhenius-Verhalten folgt, was nahelegt, dass die Relaxation als thermisch aktivierter Prozess abläuft. Unterhalb von 25 K werden allerdings Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten gefunden, und bei sehr tiefen Temperaturen wird die Relaxationsgeschwindigkeit temperaturunabhängig, was auf das Auftreten von Tunneleffekten hindeutet.

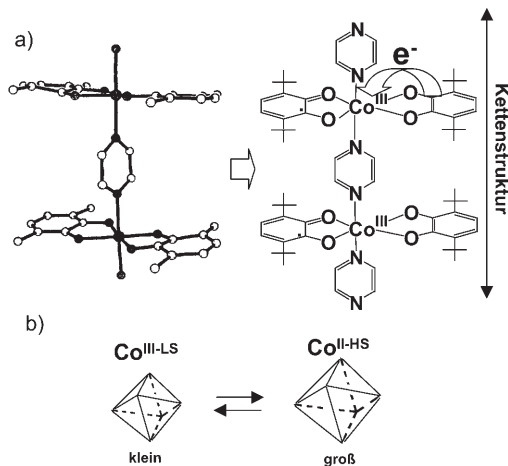
2004 wurde über eine photoinduzierte Valenztautomerie im Cobaltkomplex  $[\{\text{Co}(\text{cth})\}_2(\text{dhbq})](\text{PF}_6)_3$  berichtet (Abbildung 6).<sup>[60]</sup> Bei 5 K steigt die Magnetisierung des Komplexes nach Bestrahlung (647–676 nm), wobei folgender Photoprozess abläuft:  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{dhbq}^{3-})\text{Co}^{\text{III-LS}}] \rightarrow [\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{dhbq}^{2-})\text{Co}^{\text{II-HS}}]$ . Der metastabile Zustand,  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(\text{dhbq}^{2-})\text{Co}^{\text{II-HS}}]$ , geht bei etwa 40 K in den Ausgangszustand über. Auch in dem oben beschriebenen Komplex  $[\{\text{Co}(\text{tpa})\}_2(\text{dhbq})](\text{PF}_6)_3$  mit Raumtemperaturhysterese lässt sich der Valenzübergang durch Bestrahlung induzieren (Abbildung 4).<sup>[41]</sup>



**Abbildung 6.** a) Kationischer Teil des Cobaltkomplexes  $[\{\text{Co}(\text{cth})\}_2(\text{dhbq})](\text{PF}_6)_3$ .<sup>[60]</sup> b) Auftragung von  $\chi_m T$  über  $T$  für  $[\{\text{Co}(\text{cth})\}_2(\text{dhbq})](\text{PF}_6)_3$  vor (▲) und nach Bestrahlung (□) bei 647 nm. Abdruck aus Lit. [60].

### 2.2.3. Photomechanische Effekte

Als eine weitere wichtige Eigenschaft magnetischer Materialien wurden photomechanische Effekte beschrieben.<sup>[61]</sup> Kristallines  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})(\text{pyz})]$  enthält Ketten von Komplexen mit verbrückenden Pyrazinliganden (Abbildung 7). Bei einseitiger Bestrahlung eines Kristalls mit



**Abbildung 7.** a) Komplexeinheit von  $[\{\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbcat})(\text{pyz})\}_n]$ . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [61]. Copyright 1994, The American Chemical Society. b) Veränderung des molekularen Volumens zwischen den Valenztautomeren.

einer Wolframlampe wird eine Verformung beobachtet. Da bekannt ist, dass die Metall-Ligand-Abstände in den  $\text{Co}^{\text{II-HS}}$ -Komplexen etwa 0,2 Å größer als in den  $\text{Co}^{\text{III-LS}}$ -Komplexen sind, wird als Erklärung angenommen, dass die Bestrahlung zu einem LMCT führt, der mit einer Verlängerung der Metall-Ligand-Bindung einhergeht. Makroskopisch führt dies zu einer Dehnung des Kristalls im bestrahlten Bereich, die den photomechanischen Effekt verursacht.

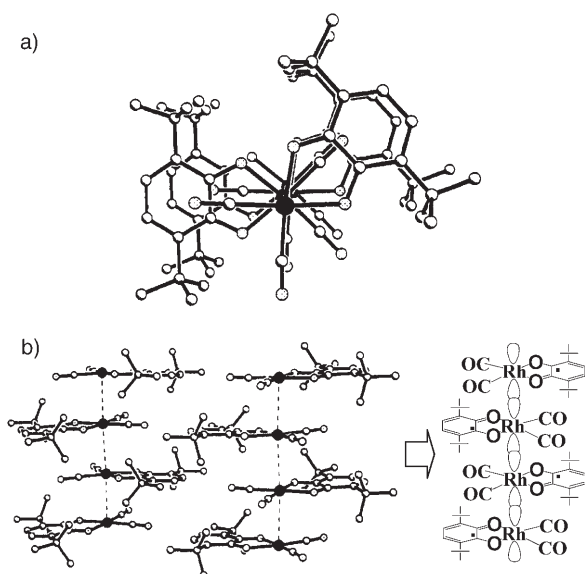
Schon früher wurden ausgeprägte photomechanische Effekte bei Kristallen von  $[\text{Rh}^{\text{I}}(3,6\text{-dbsq})(\text{CO})_2]$  beobachtet (Abbildung 8).<sup>[62–64]</sup> In diesem Fall ruft die Bestrahlung mit 2000-nm-Licht eine Biegung hervor, die deutlich stärker ist als bei den vorstehend beschriebenen Cobaltkomplexen.

### 2.2.4. Kopplung von Valenztautomerie und Elektrochemie

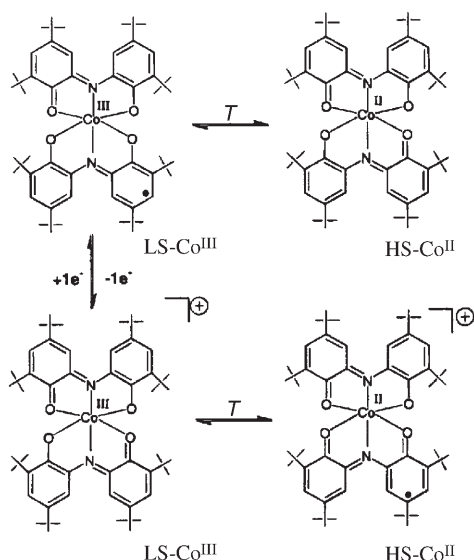
Die Kombination von valenztautomeren Verbindungen mit elektrochemischen Methoden führt zu Systemen mit Übergängen zwischen multiplen Zuständen.<sup>[65–67]</sup> Ein Beispiel für einen Wechsel zwischen vier Zuständen fanden Ruiz et al. für  $[\text{Co}^{\text{III-LS}}(3,5\text{-dbcat})(3,5\text{-dbsq})(\text{bpy})]$ .<sup>[65]</sup> Die gleiche Arbeitsgruppe beschrieb ähnliche redoxschaltbare Valenztautomerien bei  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cat-N-bq})(\text{cat-N-sq})]$  (Schema 3).<sup>[67]</sup>

### 2.3. Valenztautomere Mangankomplexe

Neben Cobaltkomplexen kennt man auch eine Reihe von Mangankomplexen, die valenztautomeres Verhalten zeigen. Ein interessantes Beispiel ist  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbcat})_2]$  ( $\text{py} =$

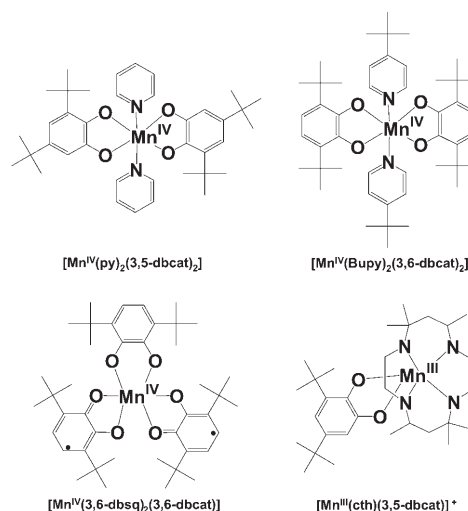


**Abbildung 8.** a) Molekülstruktur von  $[\text{Rh}(3,6\text{-dbsq})(\text{CO})_2]$  im Kristall entlang der kristallographischen  $a^*$ -Achse.<sup>[63]</sup> b) Anordnung von molekularen Säulen innerhalb der Elementarzelle.<sup>[63, 64]</sup> Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [63]. Copyright 1992, The American Chemical Society.



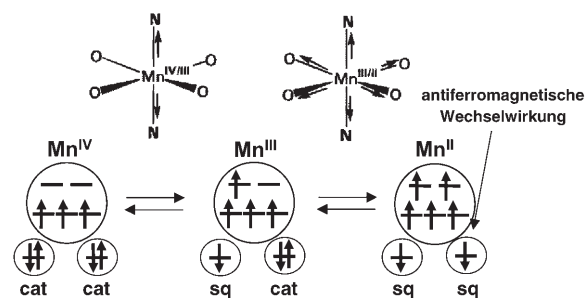
**Schema 3.** Redoxabhängige Valenztautomerisierung von  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{cat-N-bq})(\text{cat-N-sq})]$ . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [66]. Copyright 2000, The American Chemical Society.

Pyridin), das drei mögliche Zustände annehmen kann (Schema 4):  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})_2] \rightleftharpoons [\text{Mn}^{\text{III}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbsq})] \rightleftharpoons [\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})_2]$ , wobei die Elektronenkonfiguration der d-Orbitale in  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  durch  $t_{2g}^3 e_g^2$ ,  $t_{2g}^3 e_g^1$  bzw.  $t_{2g}^3 e_g^0$  beschrieben wird. Tatsächlich wurde in Toluollösung eine Valenztautomerisierung zwischen  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})_2]$  und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})_2]$  beobachtet.<sup>[68]</sup> Diese Übergänge gehen mit Änderungen der Metall-Ligand-Abstände einher. Der Übergang von  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  zu  $\text{Mn}^{\text{III}}$  induziert eine Änderung der axialen Bindungslängen, während die Umwandlung von  $\text{Mn}^{\text{III}}$  zu  $\text{Mn}^{\text{II}}$  die äquatorialen Mn-



**Schema 4.** Molekülstrukturen von Mn-Komplexen.<sup>[68, 69, 72, 73]</sup>

O-Abstände beeinflusst (Abbildung 9). Auch sind die durchschnittlichen Metall-Ligand-Abstände in den  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplexen größer als in den  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Spezies und diese wie-



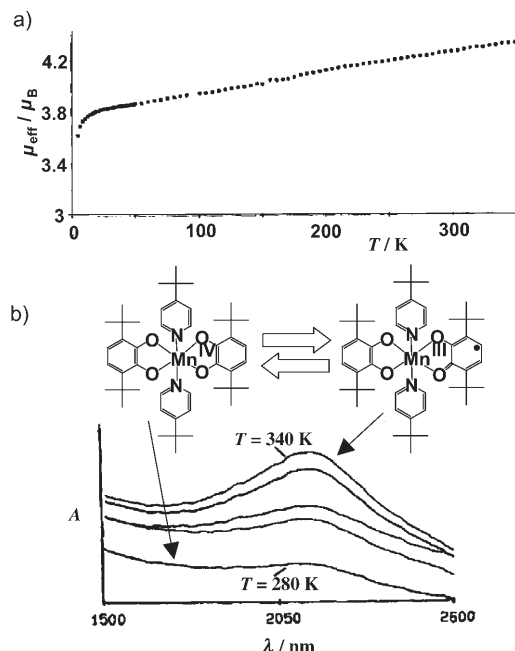
**Abbildung 9.** Veränderungen der Strukturen und der elektronischen Zustände in valenztautomeren Mn-Komplexen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [71]. Copyright 1997, The American Chemical Society.

derum größer als in den  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Komplexen. Ursächlich für diese Unterschiede sind die zwei bzw. das eine Elektron im  $e_g$ -Orbital der  $\text{Mn}^{\text{II}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Komplexe, das antibindenden Charakter aufweist. Die größeren Bindungslängen implizieren ferner auch eine erhöhte Zustandsdichte, was zum Entropiegewinn beiträgt. Wenn die Valenztautomerisierung zweistufig erfolgt, sollte  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})_2]$  die Hochtemperaturphase,  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbsq})]$  eine Zwischenphase und  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})_2]$  die Tieftemperaturphase sein. Ferner wurde festgestellt, dass die Spins am Mn und an den Liganden antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die Spingrundzustände der Mn-Komplexe sind daher stets  $S = 3/2$ . Als Konsequenz ergibt sich, dass die Änderungen der Magnetisierung bei der Valenztautomerisierung geringer ausfallen als bei den Cobaltkomplexen. Große Unterschiede ergeben sich jedoch hinsichtlich der Charge-Transfer-Banden. So zeigt der Komplex  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})(3,5\text{-dbsq})]$  einen intensiven LLCT (ligand-to-ligand charge transfer), während weder  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})_2]$  noch  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{py})_2(3,5\text{-dbsq})_2]$



LLCT-Banden aufweisen. Die Valenztautomerisierung lässt sich also durch Beobachtung dieser Bande leicht verfolgen.

Ein weiterer Komplex mit valenztautomerem Verhalten ist  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{bupy})_2(3,6\text{-dbc}at)_2]$  ( $\text{bupy} = 4\text{-tert-Butylpyridin}$ ) (Schema 4),<sup>[69]</sup> dessen Nah-IR-Spektren und magnetische Eigenschaften in Abbildung 10 dargestellt sind. Während



**Abbildung 10.** a) Auftragung des magnetischen Moments über  $T$  für  $\text{trans-}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bupy})_2(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbc}at)]$ . b) Temperaturabhängige Änderung der Bande bei 2100 nm von  $\text{trans-}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bupy})_2(3,6\text{-dbsq})(3,6\text{-dbc}at)]$  im Festkörper. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [69]. Copyright 1994, Elsevier.

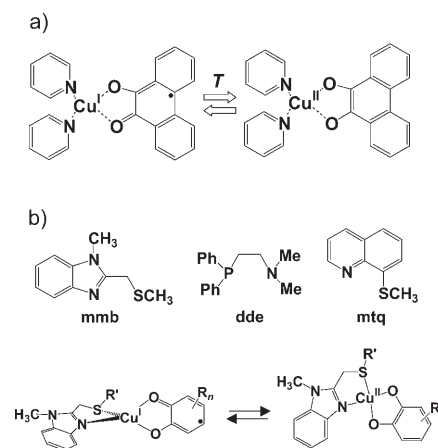
keine wesentliche Änderung der Magnetisierung beobachtet werden kann, verstärkt sich die LLCT-Bande bei 2100 nm mit steigender Temperatur. Die spektrale Änderung zeigt den Übergang der Raumtemperaturform  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{bupy})_2(3,6\text{-dbc}at)_2]$  in die Hochtemperaturform  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{bupy})_2(3,6\text{-dbc}at)(3,6\text{-dbsq})]$  an. Zudem wird vermutet, dass sich in Toluollösung eine Umwandlung zu  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{bupy})_2(3,6\text{-dbsq})_2]$  anschließt.

Eine Reihe anderer Mn-Komplexe zeigt ebenfalls Valenztautomerisierungen.<sup>[70–73]</sup> Hierunter ist  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(3,6\text{-dbsq})_2(3,6\text{-dbc}at)]$  (Schema 4) das erste Beispiel eines Übergangsmetallkomplexes mit Valenztautomerie, der nicht die  $\text{M}(\text{N-N})(\text{dbq})_2$ -Struktur aufweist (hierbei ist  $\text{M} = \text{Co}$  oder  $\text{Mn}$ ,  $\text{dbq} = 3,5\text{-dbsq}$ ,  $3,5\text{-dbc}at$ ,  $3,6\text{-dbsq}$  oder  $3,6\text{-dbc}at$ ).<sup>[72]</sup> Ein besonderes Beispiel ist der valenztautomere kationische Komplex  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{cth})(3,5\text{-dbc}at)]^+$  (Schema 4), dessen Übergangstemperatur durch die Wahl des Gegenions beeinflusst werden kann.<sup>[73]</sup> Kürzlich wurde berichtet, dass auch isomere Mn-Komplexe mit polymeren Strukturen der Zusammensetzung  $[\{\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^1)(\text{Cl}_4\text{cat})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty]$  [ $\text{L}^1 = N,N'$ -Bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethandiamin,  $\text{Cl}_4\text{cat} = \text{Tetrachlorcatechol-Dianion}$ ] und  $[\{\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{H}_2\text{L}^2)(\text{Cl}_4\text{cat})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_\infty]$  [ $\text{L}^2 = N,N'$ -Bis(2-pyridylmethyl)-1,3-propandiamin] Valenztautomerisierungen eingehen;  $[\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{Cl}_4\text{cat})_2(\text{Cl}_4\text{sq})_2] \rightleftharpoons$

$[\text{Mn}_2^{\text{II}}(\text{Cl}_4\text{sq})_4]$  ( $\text{Cl}_4\text{sq} = \text{Tetrachlorsemichinonat-Anion}$ ).<sup>[74]</sup> Ähnlich wie bei den Cobaltkomplexen wurden auch im Fall der Mangankomplexe elektrochemisch schaltbare Molekülzustände gefunden.<sup>[67]</sup>

## 2.4. Valenztautomere Kupferkomplexe

Auch für Kupferkomplexe wurden thermisch induzierte Valenztautomerisierungen beschrieben (Schema 5).<sup>[75]</sup> Ein



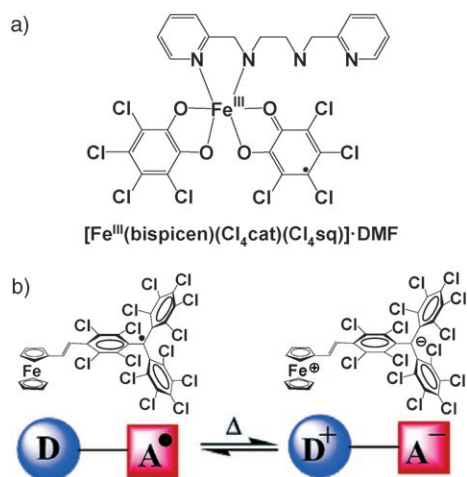
**Schema 5.** a) Valenztautomerisierung zwischen  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{py})_2(\text{phensq})]$  und  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{py})_2(\text{phencat})]$ .<sup>[75]</sup> b) Strukturen der Liganden  $\text{mmb}$ ,  $\text{dde}$  und  $\text{mtq}$ ;  $\text{Cu}^{\text{I}}$  bevorzugt eine tetraedrische Anordnung, während bei  $\text{Cu}^{\text{II}}$  planare Strukturen vorherrschen.<sup>[76]</sup>

Beispiel für einen valenztautomeren Kupferkomplex ist  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{py})_2(\text{phensq})]$ .<sup>[75]</sup> In einem 1:10-Gemisch von Pyridin und Toluol liegt nach ESR-Messungen bei 300 K die Form  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{py})_2(\text{phensq})]$  vor, während bei 77 K der Zustand  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{py})_2(\text{phencat})]$  beobachtet wird. Ein anderes Beispiel ist  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mmb})(3,5\text{-dbsq})]$  ( $\text{mmb} = 1\text{-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1H-benzimidazol}$ ),<sup>[76]</sup> das laut ESR-Spektren bei tiefen Temperaturen in THF-Lösung als  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mmb})(3,5\text{-dbc}at)]$  vorliegt. Oberhalb von 250 K erscheint das ESR-Signal von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mmb})(3,5\text{-dbsq})]$ , das dann oberhalb von 350 K dominiert. Auch die Komplexe  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dde})(3,5\text{-dbsq})]/[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dde})(3,5\text{-dbc}at)]$  ( $\text{dde} = 1\text{-Diphenylphosphanyl-2-dimethylaminoethan}$ ) und  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{mtq})(3,5\text{-dbsq})]/[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{mtq})(3,5\text{-dbc}at)]$  ( $\text{mtq} = 8\text{-Methylthiochinolin}$ ) zeigen Valenztautomerisierung.<sup>[77,78]</sup> Sehr bemerkenswert ist, dass Valenztautomerisierungen von Kupferverbindungen auch bei Enzymen beobachtet werden und bei der Oxidation von Aminen eine wichtige Rolle spielen.<sup>[79]</sup> Die Untersuchung valenztautomerer Kupferkomplexe ist daher auch für biologische und biomimetische Studien von großem Interesse.

Es wurde gefunden, dass Metall-Ligand-Bindungen von  $\text{Cu}^{\text{I}}$  länger als die von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sind; für  $\text{Cu-O}$  beträgt der Unterschied ca.  $0.15 \text{ \AA}$ .<sup>[10]</sup> Ähnlich den Cobaltsystemen ist die vibratorische Zustandsdichte der  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Zustände daher größer als die für  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , was zu entsprechenden Änderungen der Entropieterme bei valenztautomeren Kupferkomplexen führt.

## 2.5. Valenztautomere Eisenkomplexe

Ein Beispiel einer valenztautomeren Verbindung des Eisens wurde kürzlich beschrieben. Hierbei handelt es sich um den gemischtvalenten Tetrachlorsemichinon-Tetrachlorcatecholato-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bispicen})(\text{Cl}_4\text{cat})(\text{Cl}_4\text{sq})]\cdot\text{DMF}$  ( $\text{bispicen} = N,N'$ -Bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethandiamin) (Schema 6a),<sup>[80]</sup> der eine Charge-Transfer-Bande ( $\text{Cl}_4\text{Cat} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}$ ) bei 570 nm zeigt. Bei Erwärmung nimmt diese Bande ab



**Schema 6.** a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bispicen})(\text{Cl}_4\text{cat})(\text{Cl}_4\text{sq})]\cdot\text{DMF}$ .<sup>[80]</sup> b) Valenztautomerisierung eines elektroaktiven Ferrocenyl-substituierten Triphenylmethylradikals. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [81]. Copyright 2003, The American Chemical Society.

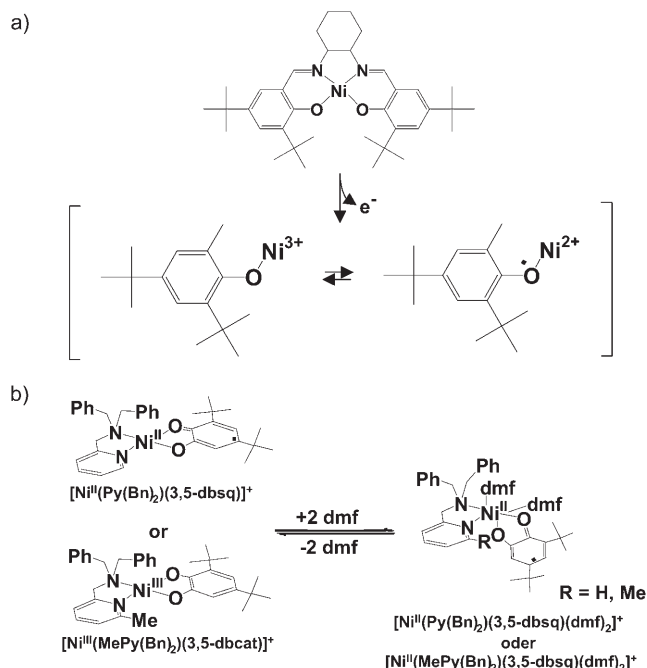
und zeigt einen deutlichen isosbestischen Punkt bei 650 nm. Auch die charakteristische Bande des Semichinon-Catechol-Übergangs bei 1932 nm nimmt ab und zeigt einen isosbestischen Punkt bei 1880 nm. Daraus kann gefolgert werden, dass bei niedrigen Temperaturen  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bispicen})(\text{Cl}_4\text{cat})(\text{Cl}_4\text{sq})]$  und bei hohen Temperaturen  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bispicen})(\text{Cl}_4\text{sq})_2]$  vorliegt.

Ein weiterer valenztautomerer Eisenkomplex ist das elektroaktive Ferrocen-substituierte Triphenylmethylradikal, das in Schema 6b gezeigt ist.<sup>[81]</sup> Durch Mößbauer-Spektroskopie und magnetische Messungen wurde nachgewiesen, dass bei Temperaturanstieg ein Elektronentransfer zwischen der Ferroceneinheit und dem Triphenylmethylradikal stattfindet. Bemerkenswert ist, dass die Übergangstemperatur  $T_c$ , bei der beide Isomere zu gleichen Teilen vorliegen, im Bereich der Raumtemperatur liegt.

## 2.6. Valenztautomere Nickelkomplexe

Auch Komplexe des Nickels zeigen Valenztautomerismen. So geht das Radikalkation eines Nickel<sup>III</sup>-Porphyrin-Komplexes eine Tautomerisierung zum entsprechenden Ni<sup>III</sup>-Porphyrin ein.<sup>[82,83]</sup> Ebenso führt die Einelektronenoxidation des Ni<sup>II</sup>-(Disalicyliden)diamin-Komplexes  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tbu-salcn})]$  ( $\text{H}_2\text{tbu-salcn} = N,N'$ -Bis(3',5'-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamin) bei Raumtemperatur zum Ni<sup>II</sup>-Phenoxy-

radikal, während bei  $-120^\circ\text{C}$  und darunter das Ni<sup>III</sup>-Phenolat vorliegt (Schema 7a).<sup>[84]</sup> Auch eine chemische Steuerung des Oxidationszustands von Nickelkomplexen ist möglich.<sup>[85]</sup> So liegt  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Py}(\text{Bn})_2)(3,5\text{-dbsq})]\text{PF}_6$  ( $\text{Py}(\text{Bn})_2 = N,N$ -Bis(ben-

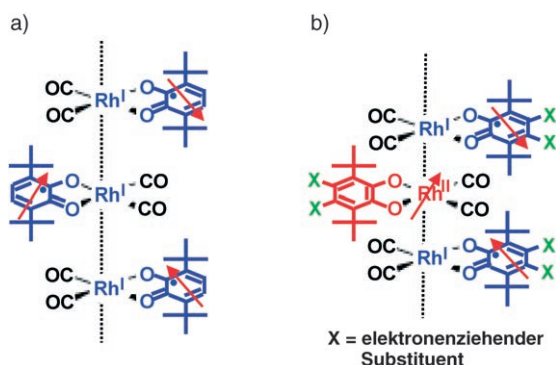


**Schema 7.** a) Tautomere Zustände eines oxidierten Ni<sup>II</sup>-(Disalicyliden)diamin-Komplexes.<sup>[84]</sup> b) Übergang zwischen quadratisch-planarem Ni<sup>II</sup> und oktaedrischem Ni<sup>II</sup> (oben) sowie quadratisch-planarem Ni<sup>II</sup> und oktaedrischem Ni<sup>II</sup> (unten) in DMF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung.<sup>[86]</sup>

zyl)- $N$ -[(2-pyridyl)methyl]amin) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in der  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{sq})]$ -Form vor, während das sehr ähnliche  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{MePy}(\text{Bn})_2)(3,5\text{-dbcat})]\text{PF}_6$  ( $\text{MePy}(\text{Bn})_2 = N,N$ -Bis(benzyl)- $N$ -[(6-methyl-2-pyridyl)methyl]amin) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in der  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{cat})]$ -Form vorliegt. Eine kleine Änderung der Donoreigenschaften des Stickstoffliganden führt also zu einer deutlichen Änderung des Oxidationszustandes. Wie in Schema 7b gezeigt, geht die planare Raumtemperaturform  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Py}(\text{Bn})_2)(3,5\text{-dbsq})]^+$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung mit 2.5 Äquivalenten dmf bei tiefen Temperaturen in das oktaedrische  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Py}(\text{Bn})_2)(3,5\text{-dbsq})(\text{dmf})_2]^+$  über.<sup>[86]</sup> Das analoge  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{MePy}(\text{Bn})_2)(3,5\text{-dbcat})]^+$  mit quadratisch-planarer Struktur bildet dagegen erst in Gegenwart von 200 Äquivalenten dmf den oktaedrischen Komplex  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{MePy}(\text{Bn})_2)(3,5\text{-dbsq})(\text{dmf})_2]^+$ .<sup>[86]</sup>

## 2.7. Valenztautomere Rhodiumkomplexe

Bei einer Reihe von Rh-Chinon-Komplexen stellten Abakumov et al. einen reversiblen intramolekularen Elektronentransfer zwischen Metall und Ligand fest.<sup>[87,88]</sup> In daran anknüpfenden Studien gelang es, den Oxidationszustand kettenförmig angeordneter Rhodiumkomplexe zu kontrollieren. In der linearen Kettenverbindung  $[\{\text{Rh}(3,6\text{-dbsq})(\text{CO})_2\}_\infty]$  liegt das Metall als Rh<sup>I</sup> vor (Schema 8a).<sup>[63]</sup>



**Schema 8.** a) Struktur von  $[\text{Rh}(\text{3,6-dbsq})(\text{CO})_2]_\infty$ .<sup>[63]</sup> b) Struktur von  $[\text{Rh}(\text{3,6-dbdiox-4,5-Cl}_2)(\text{CO})_2]_\infty$ .<sup>[89]</sup> Nachdruck aus Lit. [89].

Mitsumi et al. beschrieben die Synthese gemischtvalenter Rhodium(I,II)-Semichinonato/Catecholato-Komplexe mit Kettenstruktur,  $[\text{Rh}(\text{3,6-dbdiox-4,5-Cl}_2)(\text{CO})_2]_\infty$  (hierbei steht 3,6-dbdiox-4,5-Cl<sub>2</sub> für 3,6-Di-tert-butyl-4,5-dichlor-1,2-benzosemichinonat (3,6-dbsq-4,5-Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>) oder 3,6-Di-tert-butyl-4,5-dichlorcatechol (3,6-dbcac-4,5-Cl<sub>2</sub><sup>2-</sup>)) (Schema 8b).<sup>[89]</sup> In diesem gemischtvalenten Zustand erfolgt Elektronentransfer zwischen den d-Orbitalen des Metalls und den π\*-Orbitalen der Liganden. Gemäß Röntgenstrukturanalyse bei 302 K bilden die  $[\text{Rh}(\text{3,6-dbdiox-4,5-Cl}_2)(\text{CO})_2]$ -Moleküle trimere Einheiten in der Anordnung einer linearen Kette. Bei niedrigeren Temperaturen dimerisieren die Trimere aufgrund von Peierls-Verzerrung zu Hexameren, was mit einer Paarung der ungepaarten Elektronen in den d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitalen des Rh<sup>II</sup> einhergeht. In diesem Zusammenhang erwähnenswert ist, dass der Magnetisierungswert eine Schulter bei 172–208 K aufweist.

## 2.8. Herausforderungen im Bereich valenztautomerer Verbindungen

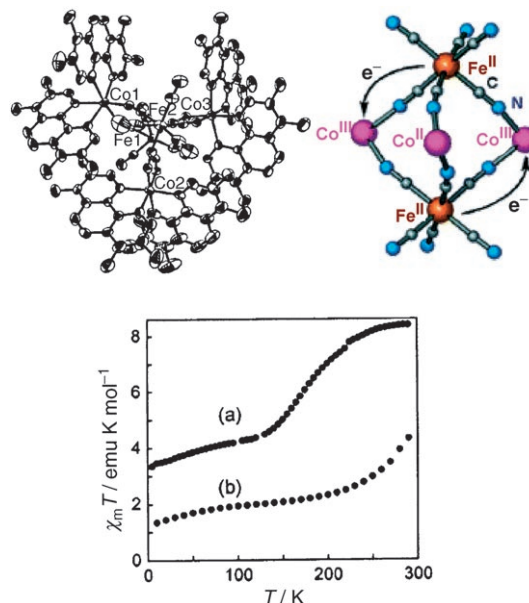
Mit Ausnahme der oben beschriebenen ein- und zweikernigen Cobaltkomplexe gibt es bisher keine Beispiele für Verbindungen, die abrupte Valenzübergänge mit Hystereseverhalten zeigen. Auch das Abfangen lichtinduzierter angeregter Valenzzustände ist für Mn, Cu, Fe, Ni und Rh bisher noch nicht gelungen. Die Synthese valenztautomerer Verbindungen mit eben diesen Eigenschaften – scharfe Übergänge mit Hysterese und photoinduzierte Valenztautomerisierung mit langen Lebensdauern – ist eine zentrale Herausforderung für die weitere Forschung auf diesem Gebiet.

## 3. Charge-Transfer-Systeme

### 3.1. Metall-Metall-Ladungstransfer in siebenkernigen FeCo-Komplexen

Neben den valenztautomerer Komplexen mit Ladungstransfer zwischen Metall und Ligand sind kürzlich neuartige Typen von Charge-Transfer-Komplexen gefunden worden, die die Fähigkeit haben, ihre magnetischen Eigenschaften zu

ändern. Ein solches Beispiel ist der Eisen-Cobalt-Cluster  $[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (tmphen = 3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin) (Abbildung 11),<sup>[90,91]</sup> der einen Charge-Transfer-induzierten Spinübergang (CTIST) eingeht. Bei

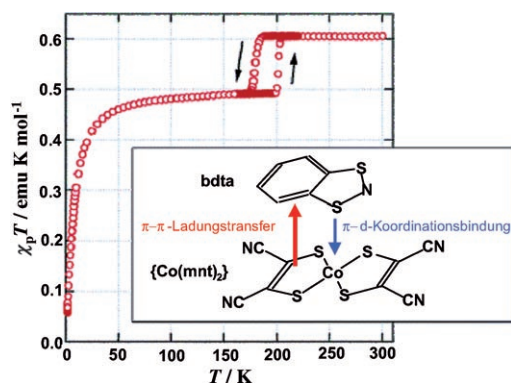


**Abbildung 11.** Oben: Struktur von  $[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (T = 110 K).<sup>[90,91]</sup> Unten: Auftragung von  $\chi_m T$  über T für a) rote Kristalle von  $[\text{Co}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  und b) den in feuchter Luft entstehenden blauen Festkörper (H = 1000 G). Die roten Kristalle zeigen einen Charge-Transfer-induzierten Spinübergang.<sup>[90,91]</sup> Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [90]. Copyright 2004, The American Chemical Society.

Raumtemperatur lässt sich der Oxidationszustand der Verbindung als  $[\text{Co}^{\text{II-HS}}(\text{tmphen})_2]_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  formulieren. Die magnetischen Eigenschaften weisen auf das Auftreten einer Phasenumwandlung mit CTIST bei 200 K hin. Demnach wird das High-Spin-Co<sup>II</sup> zum Low-Spin-Co<sup>III</sup> oxidiert und gleichzeitig Fe<sup>III</sup> zu Fe<sup>II</sup> reduziert. Im Unterschied zu den in Abschnitt 2 beschriebenen Komplexen erfolgt der Redoxübergang hier zwischen zwei Metallzentren statt einem Metall und einem organischen Liganden. Röntgenstrukturdaten belegen, dass die Phasenumwandlung mit großen Veränderungen der Co-Ligand-Abstände einhergeht. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die mit Gitterschwingungen verbundene Änderung der Entropie zur Induktion des CTIST-Phasenübergangs beiträgt. Auch ein FeCo-Preußischblau mit einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur von Fe und Co zeigt thermisch und photochemisch induzierte Charge-Transfer-Übergänge und photomagnetische Effekte (siehe Abschnitt 8).<sup>[21,92,93]</sup>

### 3.2. Charge-Transfer mit Bindungsbildung

Zu einem besonderen, erst kürzlich entwickelten Typ von Charge-Transfer-Komplexen gehört die Verbindung  $[(\text{bdta})_2\{\text{Co}(\text{mnt})_2\}]$  (bdta = 1,3,2-Benzodithiazolyl; mnt = Malonitrildithiolat) (Abbildung 12),<sup>[94]</sup> die einen abrupten

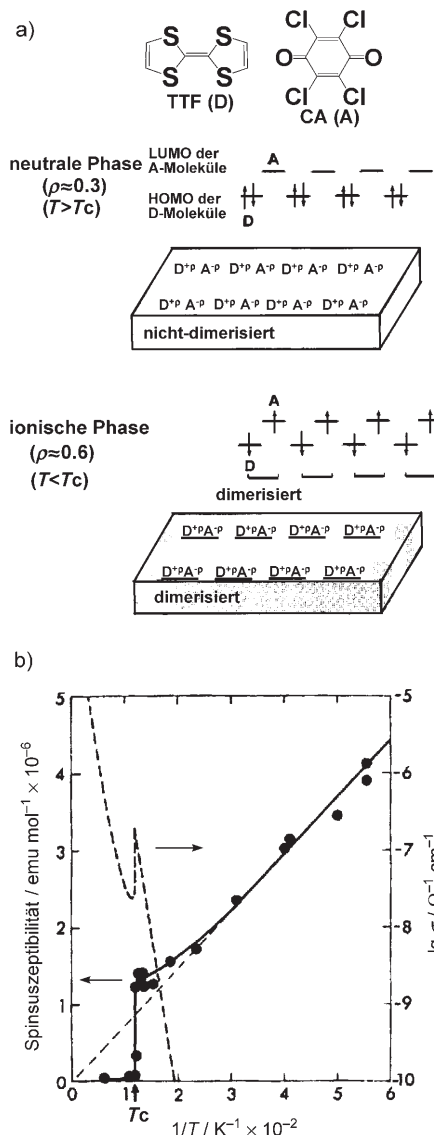


**Abbildung 12.** Temperaturabhängigkeit des  $\chi_p T$ -Wertes von  $[(\text{bdta})_2]^{2-}[\text{Co}(\text{mnt})_2]^{1.8-}$ . Der Einschub zeigt einen möglichen Mechanismus für die Bildung einer koordinativen Bindung während der Phasenumwandlung bei 190 K. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [94]. Copyright 2006, The American Chemical Society.

Phasenübergang bei 190 K und eine Hystereseweite von 20 K aufweist. Der Phasenübergang kann als  $[(\text{bdta})_2]^{0.9+}[\text{Co}(\text{mnt})_2]^{1.8-} \rightleftharpoons [(\text{bdta})_2]^{0.5+}[\text{Co}(\text{mnt})_2]^{1.4-}$  formuliert werden. Bemerkenswert an diesem System ist, dass bei der Übergangstemperatur auch die koordinative Bindung zum bdta-Liganden gebildet bzw. gebrochen wird. Das Ausmaß des Ladungstransfers ist gering, was die Autoren dadurch erklären, dass der von einer  $\pi$ -Überlappung begleitete Elektronentransfer vom  $[\text{Co}(\text{mnt})_2]^{2-}$  zum  $\text{bdta}^+$  die positive Ladung am  $\text{bdta}^+$  vermindert und damit dessen Koordinationsseigenschaften verstärkt. Dies bewirkt, dass der bdta-Ligand eine koordinative Bindung eingeht, die einen Teil der übertragenen Ladung in unbesetzte d-Orbitale des  $[\text{Co}(\text{mnt})_2]^{2-}$ -Teils zurückliefert.

### 3.3. Übergänge zwischen neutralen und ionischen Zuständen und verwandte Phänomene

Eine andere Klasse von Charge-Transfer-Systemen sind Verbindungen, in denen Übergänge zwischen neutralen und ionischen Zuständen stattfinden (Abbildung 13).<sup>[95–101]</sup> Ein typisches Beispiel für eine solche Verbindung ist der Komplex von Tetrathiafulvalen (TTF) mit *p*-Chloranil (CA).<sup>[95]</sup> Bei Abkühlung wandelt sich die neutrale Form bei 80 K in die ionische um. Spektroskopische Daten zeigen, dass sich dabei der Redoxzustand von  $\text{TTF}^{0.3+}\text{CA}^{0.3-}$  (neutral) zu  $\text{TTF}^{0.6+}\text{CA}^{0.6-}$  (ionisch) ändert. Die TTF- und CA-Moleküle bilden Heterodimere, sodass sowohl die neutrale als auch die ionische Phase diamagnetisch sind. Dennoch wird ein ESR-Signal unterhalb von  $T_c$  beobachtet (Abbildung 13b).<sup>[102]</sup> Dieses Signal lässt sich auf Spin-Solitonen (Defekte) an den Grenzen der ionischen Domänen zurückführen. Diese Domänen im Kristall lassen sich vereinfacht wie folgt formulieren:  $(\text{A}^{p-}\text{D}^{p+})(\text{A}^{p-}\text{D}^{p+})(\text{A}^{p-}\text{D}^{p+})\text{A}^{p-}(\text{D}^{p+}\text{A}^{p-})(\text{D}^{p+}\text{A}^{p-})(\text{D}^{p+}\text{A}^{p-})$ , wobei  $\text{A}^{p-}$  für einen anionischen Defekt steht, oder  $(\text{D}^{p+}\text{A}^{p-})(\text{D}^{p+}\text{A}^{p-})(\text{D}^{p+}\text{A}^{p-})\text{D}^{p+}(\text{A}^{p-}\text{D}^{p+})(\text{A}^{p-}\text{D}^{p+})(\text{A}^{p-}\text{D}^{p+})$ , wobei  $\text{D}^{p+}$  für einen kationischen Defekt steht. Die ungepaarten Spins der isolierten  $\text{TTF}(\text{D}^{p+})$ - und  $\text{CA}(\text{A}^{p-})$ -Einheiten an den Domänengrenzen führen zu den experimentell



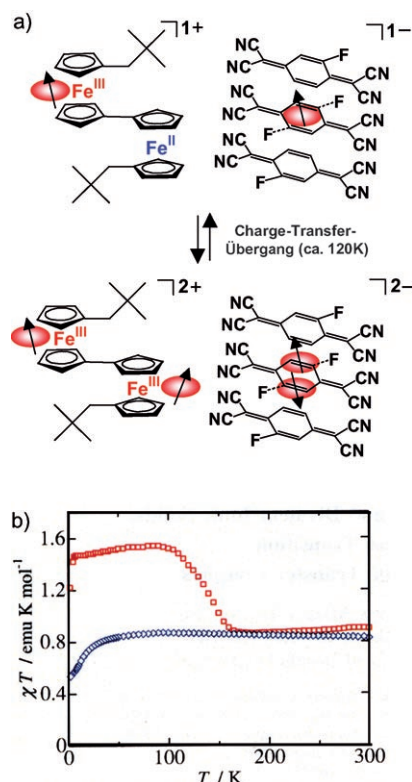
**Abbildung 13.** a) Phasenumwandlung neutral  $\rightarrow$  ionisch von Tetrathiafulvalen (TTF)-*p*-Chloranil (CA)-Komplexen.<sup>[99]</sup> Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [99]. Copyright 1999, The American Chemical Society. b) Spinsuszeptibilität und DC-Leitfähigkeit (gestrichelt) von TTF-CA-Einkristallen über  $T^{-1}$ . Die gestrichelte Gerade markiert paramagnetisches Curie-Verhalten. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [102]. Copyright 2003, The American Physical Society.

beobachteten ESR-Signalen. Ähnliche Phänomene treten bei DMTTF-CA auf (DMTTF = Dimethyltetrathiafulvalen).<sup>[97]</sup> Nochmals wird darauf hingewiesen, dass die neutrale und die ionische Phase diamagnetisch sind, sodass TTF-CA und verwandte Verbindungen weniger wegen ihrer magnetischen als vielmehr wegen ihrer dielektrischen Eigenschaften interessant sind.<sup>[103]</sup>

Kürzlich wurde über eine Umwandlung zwischen dem einwertigen Zustand  $\text{D}^+\text{A}_3^-$  und der zweiwertigen Form  $\text{D}^{2+}\text{A}_3^{2-}$  in  $[(\text{nbpfc})(\text{F}_1\text{-tcnq})_3]$  ( $\text{nbpfc}$  = Dineopentylbiferrocen,  $\text{F}_1\text{-tcnq}$  = Fluortetracyanodimethan) berichtet.<sup>[104,105]</sup> Bei Raumtemperatur handelt es sich um einen einwertigen Festkörper mit dem Monokation  $\text{nbpfc}^+$  und



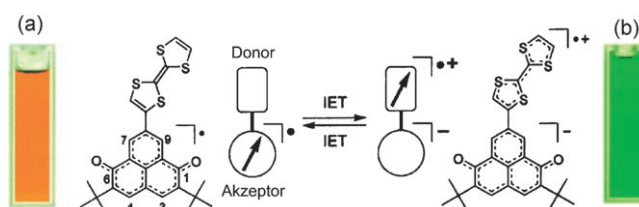
dem trimeren  $(F_1\text{-tcnq})_3^-$  als Gegenion. Bei Abkühlung auf ca. 120 K erfolgt Elektronentransfer von  $\text{npbifc}^+$  auf  $(F_1\text{-tcnq})_3^-$  unter Bildung von  $\text{npbifc}^{2+}$  und  $(F_1\text{-tcnq})_3^{2-}$ . Die Änderung des Redoxzustandes ist in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14.** a) Umwandlung zwischen dem einwertigen Zustand  $D^+A_3^-$  und dem zweiwertigen Zustand  $D^{2+}A_3^{2-}$  von  $[(\text{npbifc})(F_1\text{-tcnq})_3]$ . b) Magnetische Eigenschaften von  $[(\text{npbifc})(F_1\text{-tcnq})_3]$  (rot) und  $[(\text{npbifc})(\text{tcnq})_3]$  (blau). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [104]. Copyright 2005, The Physical Society of Japan.

stellt.<sup>[104]</sup> In kalorimetrischen Messungen wurde eine Übergangsentropie von  $(20 \pm 2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ermittelt. Da die elektronischen Entropien in der Hoch- und der Tieftemperaturform ähnlich groß sind, muss die Übergangsentropie auf Gittereffekten beruhen, insbesondere den Beiträgen, die von Frequenzänderungen der Gitterschwingungen herrühren. Interessant ist, dass die verwandte Verbindung  $[(\text{npbifc})(\text{tcnq})_3]$  keine derartige Umwandlung zeigt (Abbildung 14b).

Eine rein organische Verbindung mit intramolekularem Ladungstransfer ist in Abbildung 15 gezeigt.<sup>[106]</sup> Der Komplex besteht aus 2,5-Di-*tert*-butyl-6-oxophenalenoxyl (6OP), einem stabilen Radikal mit hohem Elektronenakzeptorvermögen, und Tetrathiafulvalen (TTF) als Elektronendonator. Das UV/Vis-Spektrum belegt, dass 6OP-TTF in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als neutrales Radikal vorliegt, während es in  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  als Zwitterion bestehend aus einem radikalkationischen TTF-Teil und einem anionischen 6OP-Teil auftritt. In einem Lösungsmittelgemisch von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  im Verhältnis 199:1 kann ein thermisch induzierter Übergang zwischen beiden Formen beobachtet werden, wobei im Bereich



**Abbildung 15.** Farbe von 6OP-TTF in a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) und b)  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  ( $7.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) bei 293 K. IET = intramolekularer Elektronentransfer. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [106].

der Raumtemperatur das neutrale Radikal vorliegt und bei tieferen Temperaturen die zwitterionische Form gebildet wird. Dieses Spintransferphänomen begleitet Solvato- und Thermochromieeffekte in offenschaligen organischen Systemen.

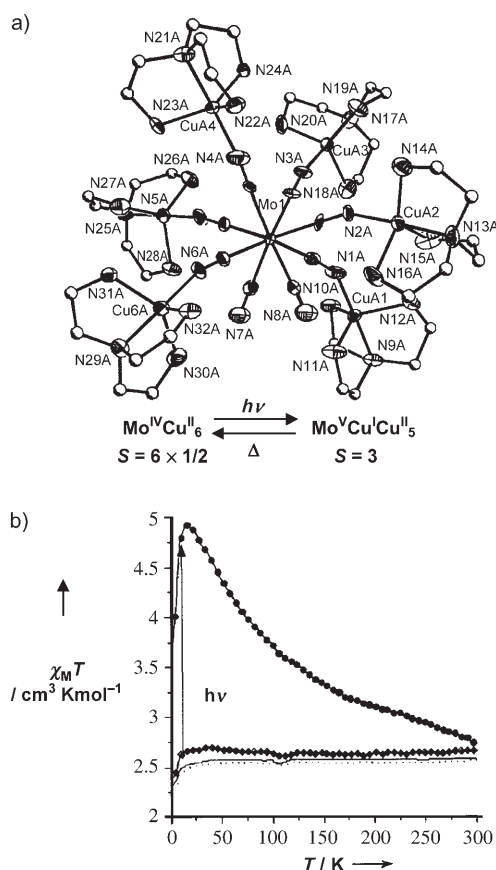
### 3.4. Zweistufiger Ladungstransfer

Zhang et al. gelang die Synthese einer Heterospinverbindung,  $\text{CuCl}_4\text{-bpy}$  ( $\text{bpy} = 3,6\text{-Bis}(4'\text{-pyridyl-1'-pyridinyl})\text{pyridazin}$ ), die sich aus einem organischen Radikal und einer 3d-Spikomponente zusammensetzt.<sup>[107]</sup> Bei Bestrahlung von  $\text{CuCl}_4\text{-bpy}$  mit Licht ändert sich dessen Magnetisierung deutlich, was auf einen Elektronentransfer vom  $\text{Cl}^-$  auf das bpy zurückgeführt wird. Eine wichtige Charakteristik ist dabei, dass der Ladungstransfer in einem zweistufigen Prozess erfolgt, was dieses System von anderen unterscheidet.

### 3.5. Photoinduzierte High-Spin-Cluster in Metallkomplexen

#### 3.5.1. Siebenkernige MoCu-Komplexe

Der siebenkernige Komplex  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2(\text{CN-Cu}^{\text{II}}\text{L})_6]^{8+}$  (mit  $\text{L} = \text{Tris}(2\text{-aminoethyl})\text{amin}$  als terminalem Liganden) ist ein neuartiges Charge-Transfer-System (Abbildung 16a),<sup>[108]</sup> das aus diamagnetischem  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  und sechs paramagnetischen  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Kationen besteht. Bei ca. 440 nm zeigt dieser Komplex eine Charge-Transfer-Bande für den Übergang vom  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  zum  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Einstrahlung in die Charge-Transfer-Bande bei 10 K führt zu einem Anstieg der magnetischen Suszeptibilität bis hin zu einem  $\chi_M T$ -Wert von  $4.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (Abbildung 16b). Hierbei findet ein lichtinduzierter Elektronentransfer von  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  auf  $\text{Cu}^{\text{II}}$  statt, und der metastabile Zustand wird abgefangen. Die Photoreaktion kann als  $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2(\text{CN-Cu}^{\text{II}}\text{L})_6]^{8+} \rightarrow [\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_2(\text{CN-Cu}^{\text{I}}\text{L})(\text{CN-Cu}^{\text{II}}\text{L})_5]^{8+}$  formuliert werden. Das so erzeugte paramagnetische  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Zentrum koppelt ferromagnetisch mit fünf  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen unter Bildung eines High-Spin-Clusters mit  $S = 3$ . Der metastabile Zustand ist bis 300 K abfangbar, was eine im Vergleich zu den oben beschriebenen valenztautomeren Verbindungen recht hohe Temperatur ist. Ferner ist der photoinduzierte Magnetisierungseffekt thermisch reversibel. Als Grund für die relativ hohe Relaxationstemperatur wurde eine beträchtliche lokale Reorganisation angeführt, die durch die Umwandlung von tetraedrischem  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in trigonal-bipyramidales  $\text{Cu}^{\text{II}}$  bedingt wird.<sup>[108]</sup>



**Abbildung 16.** a) Struktur von  $[\text{Mo}(\text{CN})_2\{(\text{CN})\text{CuL}\}_6]^{8+}$ .<sup>[108]</sup> b) Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$ : (.....) vor Bestrahlung, (●) nach Bestrahlung, (◆) nach Bestrahlung und  $T > 300 \text{ K}$ .<sup>[108]</sup> Abdruck aus Lit. [108].

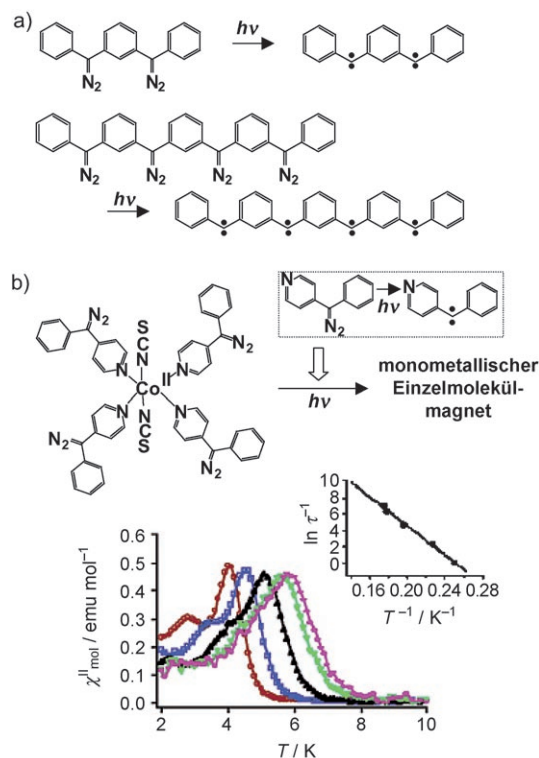
### 3.5.2. Nitroprusside

Natriumnitroprussid-dihydrat,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ist ein bekanntes photochromes Molekül.<sup>[109–111]</sup> Anregung der Charge-Transfer-Bande führt zur Bildung metastabiler Zustände mit unterschiedlichen Farben. Es wird angenommen, dass die Bestrahlung strukturelle Änderungen der Fe-N(O)-Bindung bewirkt, die bei tiefen Temperaturen abgefangen werden können.<sup>[111]</sup> Durch Einbindung dieses Moleküls in das Kristallgerüst von Preußischblau-Analoga könnte es gelingen, die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu modulieren. Tatsächlich wurden bei Bestrahlung Veränderungen der magnetischen Eigenschaften von  $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 5.3\text{H}_2\text{O}$  beobachtet.<sup>[112,113]</sup> Diese wurden damit begründet, dass das Nitroprussid die magnetische Kopplung der  $\text{Ni}^{\text{II}}(S=1)$ -Zentren modifiziert. Die erhöhten Magnetisierungswerte nach Bestrahlung gehen bei thermischer Behandlung auf den Ausgangswert zurück, was anzeigt, dass dieses Phänomen reversibel ist.

## 4. Steuerung magnetischer Eigenschaften durch Photolyse

### 4.1. High-Spin-Moleküle durch Photolyse

Innerhalb der Studien zum molekularen Magnetismus spielten photomagnetische Effekte organischer Radikale von Anfang an eine wichtige Rolle. Itoh und Wassermann lieferten experimentelle Hinweise für die Existenz eines aromatischen Kohlenwasserstoffs mit Quintett-Spinmultiplizität (Abbildung 17 a, oben).<sup>[114,115]</sup> Bei dem Kohlenwasserstoff



**Abbildung 17.** a) Erzeugung von High-Spin-Molekülen durch Photolyse.<sup>[114,115,122]</sup> b) Oben: Struktur von  $[\text{Co}(\text{SCN})_2\{4-(\alpha\text{-Diazobenzyl})\text{pyridin}\}_4]$ .<sup>[127]</sup> Unten: Auftragung von  $\chi''$  über  $T$  nach Bestrahlung einer 1:4-Mischung (10 mm) von  $\text{Co}(\text{SCN})_2$  und 4-( $\alpha$ -Diazobenzyl)pyridin in gefrorener Methyltetrahydrofolat (MTHF)-EtOH-Lösung bei einem Wechselfeld von 5 Oe mit 1000 (pink), 500 (grün), 100 (schwarz), 10 (blau) und 1 Hz (rot). Der Einschub zeigt die Auftragung nach Arrhenius.<sup>[127]</sup> Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [127]. Copyright 2003, The American Chemical Society.

handelt es sich um *m*-Phenylbis(phenylmethyl), das durch Photolyse von 1,3-Bis( $\alpha$ -diazobenzyl)benzol erzeugt wird. Diese Reaktion ist zwar nicht reversibel, dennoch ist der Vorgang als ein photomagnetischer Effekt anzusehen, da die Photolyse zur Bildung von High-Spin-Verbindungen führt. In der Folge sind durch Photolyse noch andere rein organische Radikale mit hohen Spinmultiplizitäten erzeugt worden.<sup>[116–121]</sup> Ein Beispiel ist die in Abbildung 17 a (unten) gezeigte Photolyse, die zu einem aromatischen Kohlenwasserstoff mit acht parallelen Spins führt.<sup>[122]</sup>

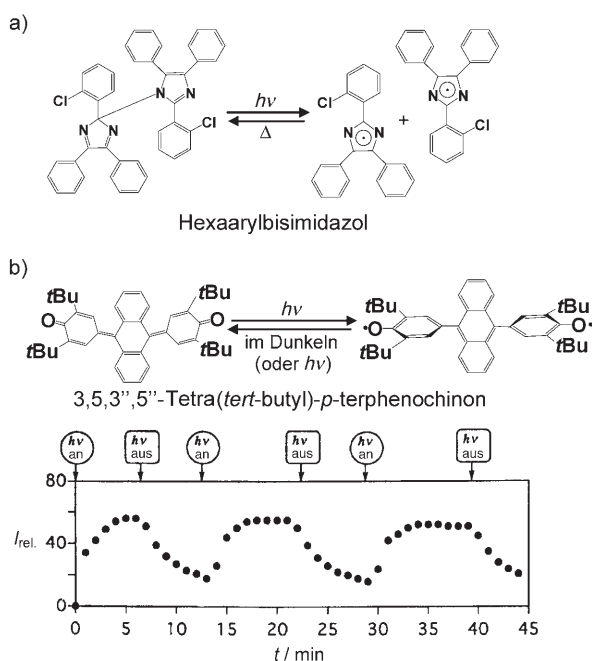
## 4.2. Erzeugung von molekularen Magneten durch Photolyse

Durch Kombination eines organischen Radikals (in dem Fall eines Carbens) mit den 3d-Spins eines Metallions wurden molekulare Heterospin-Magnete erzeugt.<sup>[123–128]</sup> Unter anderem wurden eindimensionale ferri- und ferromagnetische Ketten,<sup>[124,128]</sup> ein Heterospin-System mit Spinglasverhalten<sup>[126]</sup> und ein Einzelmolekülmagnet<sup>[127]</sup> durch Photolyse erhalten. Abbildung 17b gibt die Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{SCN})_2\{4-(\alpha\text{-Diazobenzyl})\text{pyridin}\}_4]$  wieder, in dem das Co-Zentrum von insgesamt sechs Stickstoffatomen der vier Pyridinliganden und der beiden SCN-Anionen umgeben ist (letztere in *trans*-Anordnung). Die magnetischen Eigenschaften nach Bestrahlung dieses Komplexes in gefrorener Lösung sind ebenfalls in Abbildung 17b dargestellt. Man erkennt, dass die Wechselstromsuszeptibilität eine Frequenzabhängigkeit aufweist. Auch eine Hystereseschleife bei 2 K wird beobachtet. Diese Befunde legen nahe, dass die Photolyse zur Bildung eines Einzelmolekülmagneten führt.<sup>[127]</sup>

## 5. Änderungen magnetischer Eigenschaften bei photochromen Reaktionen

### 5.1. Photochemische Erzeugung organischer Radikale

Es wurde berichtet, dass sich die magnetischen Eigenschaften rein organischer Radikale reversibel steuern lassen.<sup>[129]</sup> Insbesondere einige photochrome Reaktionen verlaufen unter Bildung von Radikalen, wodurch die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen modifiziert werden. So zeigen *trans-syn*-3,3'-Diaryl-2,2'-bisindenyliden-1,1'-dione bei Exposition zum Sonnenlicht eine Photochromie



**Abbildung 18.** a) Photochemische Erzeugung von organischen Radikalen;<sup>[132–135]</sup> b) Wechsel der ESR-Signalintensität.<sup>[135]</sup> Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [135]. Copyright 1999, The Chemical Society of Japan.

von Gelb nach Rotviolett. Die rotvioletten Kristalle zeigen die für Triplett-Diradikale in fester Phase typischen Signale.<sup>[130]</sup> Xu et al. fanden ein photochromes Verhalten von (2,2'-Bis-1*H*-inden)-1,1'-dion-3,3'-dihydroxy-3,3'-dipropyl bei Bestrahlung mit UV- oder Sonnenlicht.<sup>[131]</sup> Gemäß der Spinpolarisierungsregel weisen die durch die Bestrahlung erzeugten Diradikale Singulett-Grundzustände auf. Weiterhin wurde berichtet, dass Derivate des Hexaaryl-bisimidazols (HABI) durch Photolyse in Paare von Triphenylimidazolyl-Radikalen (TPI) gespalten werden (Abbildung 18a).<sup>[132–134]</sup> Diese Verbindung können als photomagnetische Moleküle betrachtet werden.

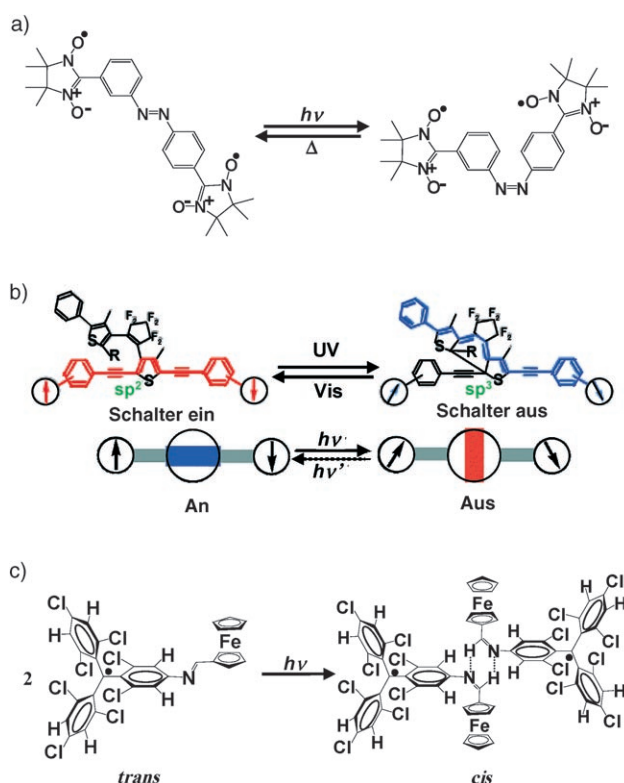
Die Umwandlung von Chinonen in Diradikale ist ein weiteres Beispiel für die Photomagnetisierung organischer Verbindungen. So bildet sich bei Bestrahlung von Dibenzo-anelliertem 3,5,3'',5''-Tetra(*tert*-butyl)-*p*-terphenochinon mit einer Xenon-Lampe ein Diradikal (Abbildung 18b), wobei die Änderung wiederholbar ist.<sup>[135]</sup> Eine ähnliche photolytische Bildung von Diradikalen wurde auch für Dibenzo-*ortho*-terphenochinon beschrieben.<sup>[136]</sup>

### 5.2. Photosteuerung von magnetischen Wechselwirkungen zwischen organischen Radikalen

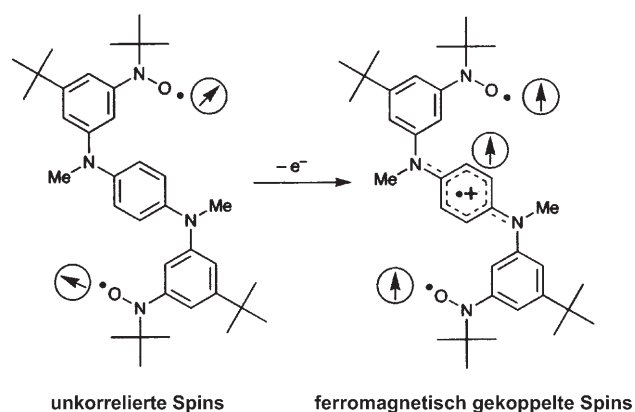
Ebenfalls berichtet wurde über die reversible Steuerung magnetischer Wechselwirkungen in rein organischen Radikalen mithilfe photochromer Koppler (Schema 9). Ein Beispiel einer derartigen Reaktion ist die Umwandlung eines Azobenzolderivats des Nitronylnitroxid-Radikals, 3,4'-Bis(4,5-dihydro-4,4,5-tetramethyl-3-oxido-1-oxyl-3-imidazolyl-2-yl)azobenzol (Schema 9a).<sup>[137]</sup> Die Azobenzolgruppe geht eine *cis-trans*-Photoisomerisierung ein, die von einer Änderung des ESR-Signals begleitet wird. In einer anderen Verbindung ist das Azobenzol durch ein Diarylethen als photosensitiver Koppler ersetzt,<sup>[138–144]</sup> wobei wiederum zwei Nitronylnitroxide durch das Diarylethen verknüpft sind. Bei Bestrahlung findet eine Isomerisierung zwischen der offenen und geschlossenen Form statt. Dabei wird die magnetische Wechselwirkung zwischen den Radikalen eingeschaltet, da in der geschlossenen Form eine antiferromagnetische Kopplung über die  $\pi$ -Elektronen möglich ist. Kürzlich wurde auch die reversible Photoschaltung einer intramolekularen magnetischen Wechselwirkung beschrieben, wobei das Diarylethen mit einer 2,5-Bis(arylethynyl)-4-methyl-3-thienyl-Gruppe verknüpft war (Schema 9b).<sup>[144]</sup>

Interessant ist auch die Selbstorganisation, die bei einer Ferrocenyl-substituierten Schiff-Base mit einer radikalischen Polychlortriphenylmethyl-Gruppe (PTM) beobachtet wird (Schema 9c). Sobald die *trans-cis*-Photoisomerisierung induziert wurde, bildet das PTM eine dimere, wasserstoffverbrückte Struktur. Im Dimer sind die Radikale antiferromagnetisch gekoppelt. In der Konsequenz bedeutet das eine Photoumwandlung von der paramagnetischen in die diamagnetische Form.<sup>[145]</sup>

Interessant ist auch der Befund von Ito et al., dass ein durch Oxidation erzeugter delocalisierter Spin eine parallele Spinanordnung in zwei lokalisierten Nitroxidgruppen eines *para*-Phenylendiamins (pda) induziert (Schema 10).<sup>[146]</sup>



**Schema 9.** Photoschaltung von intramolekularen magnetischen Wechselwirkungen. a) Photoinduzierte *trans-cis*-Isomerisierung eines Azobenzolderivats mit zwei radikalischen Nitronylnitroxid-Gruppen.<sup>[137]</sup> b) Photochromie eines Diarylethens mit einer 2,5-Arylethynyl-3-thienyl-Einheit.<sup>[144]</sup> Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [144]. Copyright 2005, The American Chemical Society. c) Photoinduzierte Dimerisierung der PTM-Radikale.<sup>[145]</sup>



**Schema 10.** Spinausrichtung in einem Zwischenvalenzzustand eines pda-Derivats. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [146]. Copyright 2006, The American Chemical Society.

## 6. Schnelle Photoschaltung der Spinmultiplizität

### 6.1. Spinmultiplizität im angeregten Zustand

In den letzten zehn Jahren wurde mehrfach über die schnelle Photoschaltung der Spinmultiplizität und der magnetischen Wechselwirkungen in organischen Radikalen be-

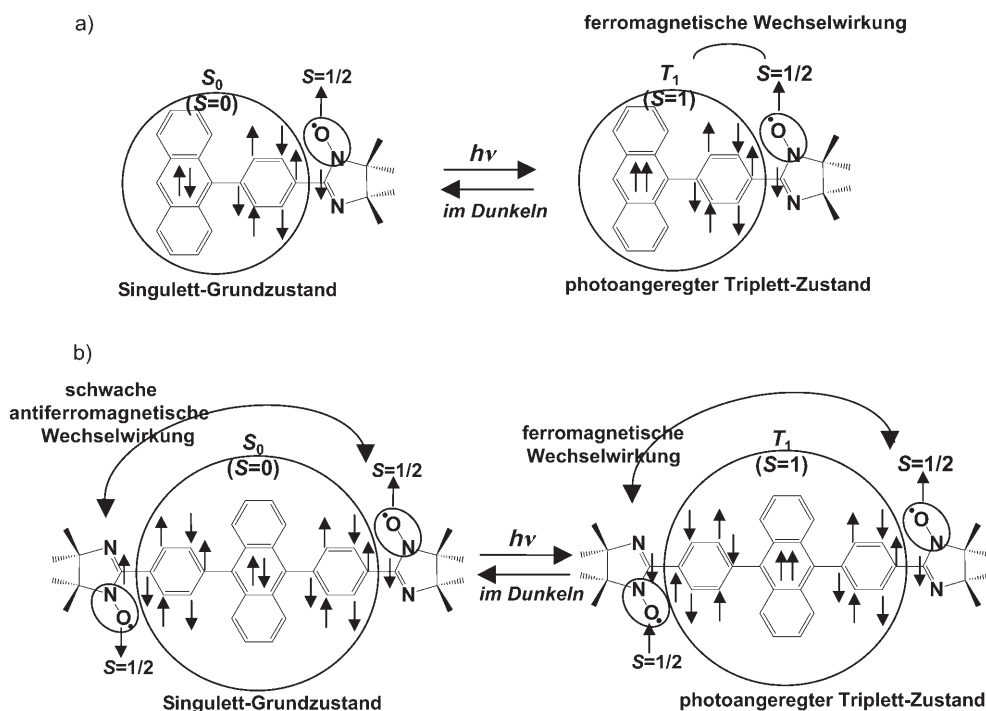
richtet. In Lösung und in der Festphase wurden transiente Umwandlungen zwischen einem Dublett- ( $S = 1/2$ ) und einem Quartettzustand ( $S = 3/2$ ) beobachtet, wenn ein Fullerenmononitroxidradikal und ein Komplex eines Tetraphenylporphinatozinks(II) mit einem *p*-Pyridylnitronylnitroxid-Liganden durch einen Laserpuls angeregt wurden.<sup>[147,148]</sup> Die Laseranregung in einen Quintettzustand ( $S = 2$ ) gelang mit einem Fulleren mit zwei koordinierten Nitronylnitroxid-Gruppen,<sup>[149]</sup> wobei das durch die Photoanregung erzeugte Triplett-Fulleren ( $S = 1$ ) ferromagnetisch mit den beiden Nitroxidradikalen ( $S = 1/2$ ) zum Quintett ( $S = 2$ ) koppelt.

Anzumerken ist, dass in den obigen Verbindungen das Nitroxidradikal mit dem Fulleren bzw. dem Tetraphenylporphinatozink(II) durch eine  $\sigma$ -Bindung verknüpft ist. Auch photoschaltbare Spinzustände in rein organischen  $\pi$ -konjugierten Spinsystemen sind bekannt. So untersuchten Teki et al. Bestrahlungseffekte in  $\pi$ -konjugierten Verbindungen mit Phenylanthracenderivaten als Spinkoppler und Iminonitroxidradikalen als endständige Spinkomponente (Schema 11 a).<sup>[150,151]</sup> Die Phenylanthraceneinheit erweist sich als ein wirksamer Photokoppler, der ferro- und antiferromagnetischen Austausch zwischen den Iminonitroxidradikalen vermittelt. Schema 11 zeigt die Verbindungen 9-[4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1-yloxyimidazolin-2-yl)phenyl]anthracen und 9,10-Bis[4-(4,4,5,5-tetramethyl-1-yloxyimidazolin-2-yl)phenyl]anthracen, in denen eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Radikalzentren und dem durch Bestrahlung erzeugten Triplettzustand im Phenylanthracenderivat auftritt. Dementsprechend liegen diese Verbindungen im angeregten Zustand als Quartett ( $S = 3/2$ ) bzw. Quintett ( $S = 2$ ) vor.

### 6.2. Spinpolarisation im angeregten Zustand

Es ist beschrieben worden, dass Spinpolarisationseffekte, die die Spinausrichtung im Grundzustand beeinflussen, von der Topologie des  $\pi$ -Elektronensystems abhängen.<sup>[152]</sup> Um Aufschluss über die Rolle von Spinpolarisationseffekten im angeregten Zustand zu erhalten, untersuchten Teki et al. photoangeregte Zustände unterschiedlicher  $\pi$ -Topologien.<sup>[150,153,154]</sup> Schema 12a zeigt die niedrigsten angeregten Zustände von zwei Derivaten des Phenylanthracens mit einem Iminonitroxid als peripherer Radikalgruppe. Wie oben ausgeführt wurde, liegt die Verbindung a1 im angeregten Zustand aufgrund von ferromagnetischer Kopplung als Quartett vor, während der angeregte Zustand von Verbindung a2 einem Dublett mit antiferromagnetischer Kopplung entspricht. Schema 12b zeigt die analoge Situation für Phenylanthracenderivate mit zwei radikalischen Iminonitroxidgruppen. Verbindung b1 zeigt ferromagnetische Kopplung zum angeregten Quintettzustand, während b2 im angeregten Zustand als Singulett vorliegt und somit eine antiferromagnetische Kopplung zwischen dem Spin der peripheren Radikale und dem angeregten Triplettzustand der Anthraceneinheit aufweist. In Verbindung b3 führt schließlich die Kombination von ferro- und antiferromagnetischer Kopplung zu einem Triplettzustand im angeregten Zustand. Diese Befunde belegen eindeutig, dass das Vorzeichen der intermole-



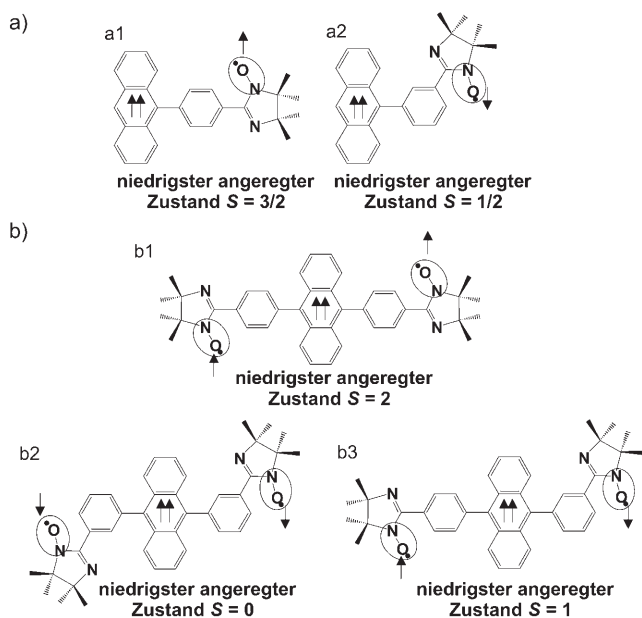


**Schema 11.** a) Spinausrichtung im Dublett-Grundzustand und im angeregten Quartettzustand. Im Grundzustand ist der Spin des Radikals mit dem geschlossenschaligen Singulettzustand des Anthracens gekoppelt, während im photoangeregten Zustand das Radikal über Spinpolarisation durch  $\pi$ -Konjugation mit dem angeregten Triplettzustand des Phenylanthracens ferromagnetisch koppelt.<sup>[150, 151, 154]</sup> b) Spinausrichtung durch das Molekülfeld des angeregten Triplettzustands. Im Grundzustand überwiegt der Mechanismus der Spinpolarisierung, der zur antiferromagnetischen Kopplung der peripheren Radikalgruppen führt, da die verbindende Diphenylanthracen-Einheit geschlossenschalig vorliegt. Im angeregten Zustand überwiegt der Mechanismus der Spindelokalisation den Spinpolarisierungseffekt, da das verbindende Anthracen nun als offenschaliges Triplett vorliegt, was eine ferromagnetische Kopplung der peripheren Radikalgruppen nach sich zieht.<sup>[150, 151, 154]</sup>

des  $\pi$ -Elektronensystems abhängen. Das bedeutet zugleich, dass die  $\pi$ -Topologie eine wichtige Rolle bei der Spinausrichtung im angeregten Zustand spielt. Diese Untersuchungen zur Spinausrichtung liefern wichtige Informationen und können zu neuen Strategien bei der Entwicklung photoschaltbarer Spinsysteme führen.

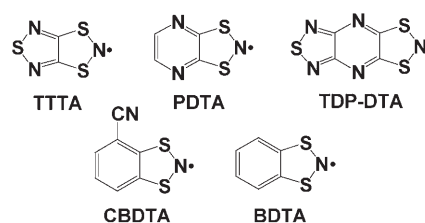
## 7. Magnetische Bistabilität mit großer Hysterese in molekularen Materialien

Einige stabile organische Radikale gehen Phasenübergänge ein, die von Dimerisierungen zwischen den Gitterebenen begleitet sind.<sup>[155–157]</sup> Verbindungen mit einer ausgeprägten Hystereseschleife haben dabei besondere Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da sie Anwendungen für molekulare Schalter oder Speichermedien finden könnten. Tatsächlich wurden bei einigen organischen Radikalen beträchtliche Hystereseeffekte in-



**Schema 12.** Spinausrichtung im photoangeregten Zustand.<sup>[150, 151, 153, 154]</sup>

kularen Austauschwechselwirkung und die Spinmultiplizität im photoangeregten Zustand entscheidend von der Topologie

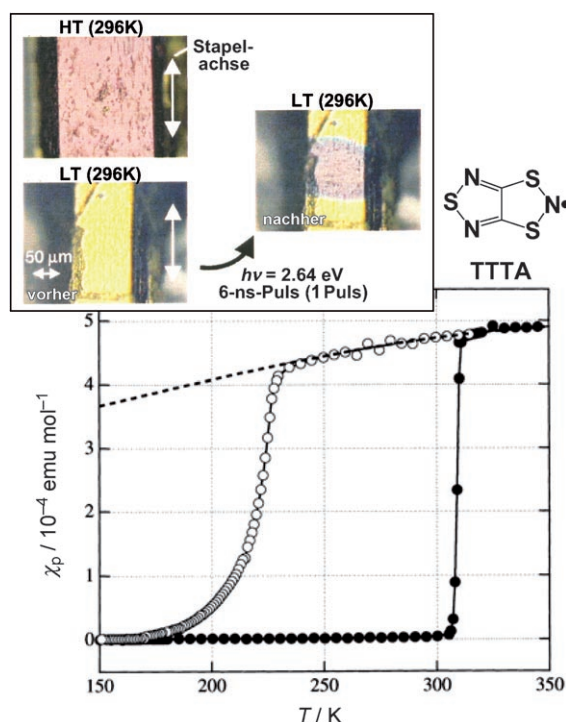


**Schema 13.** Molekülstrukturen von TTTA, PDTA, TDP-DTA, CBDTA und BDTA.

folge von Dimerisierungen beobachtet (Schema 13).<sup>[158–164]</sup>

### 7.1. Magnetische Bistabilität in organischen Radikalen

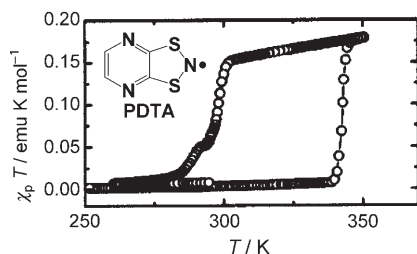
Das organische Radikal 1,3,5-Trithia-2,4,6-triazapentale-nyl (TTTA) zeigt bei Raumtemperatur eine Phasenumwandlung erster Ordnung mit deutlicher Hysterese (Abbildung 19).<sup>[158]</sup> Die Hochtemperaturphase ist para- und die Tieftemperaturphase diamagnetisch; die Hystereseweite ist mit 75 K beträchtlich ( $T_c \downarrow = 230$  K,  $T_c \uparrow = 305$  K). Die Magnetisierung ändert sich infolge der Dimerisierung der Radikale, wobei die Phasenumwandlung sowohl die kooperative Spaltung und Neubildung starker intermolekularer  $S \cdots N'$ -



**Abbildung 19.** Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität  $\chi_p$  einer polykristallinen Probe von TTTA bei Abkühlung ( $\circ$ ) und Erwärmung ( $\bullet$ ). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [158]. Copyright 1999, American Association for the Advancement of Science. Einschub: Farbänderung bei Bestrahlung (HT = Hochtemperaturphase, LT = Tieftemperaturphase). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [165]. Copyright 2002, The American Physical Society.

Wechselwirkungen als auch eine Domino-artige Rotation der Moleküle innerhalb der  $\pi$ -Stapelstruktur einschließt.<sup>[159]</sup> Brusso et al. haben den Effekt entsprechend als „Domino-mechanismus“ bezeichnet.<sup>[159]</sup> Bei Bestrahlung mit einem Nanosekunden-Laserpuls innerhalb der Hystereseschleife zeigt dieses Material zudem einen Phasenübergang vom diamagnetischen in einen paramagnetischen Zustand.<sup>[165,166]</sup>

Auch das molekulare 1,3,2-Dithiazolo[4,5-*b*]pyrazin-2-yl-Radikal (PDTA) weist eine magnetische Bistabilität knapp oberhalb der Raumtemperatur auf.<sup>[159,160]</sup> Im Abkühlungs- bzw. Aufheizungsmodus liegen die Phasenübergangstemperaturen bei  $T_c\downarrow = 297$  K und  $T_c\uparrow = 343$  K (Abbildung 20). Die diamagnetische Tieftemperaturphase mit überlagert gestapelten  $\pi$ -Dimeren wandelt sich in eine Hochtemperaturphase aus verschobenen Stapeln von  $\pi$ -Radikalen ( $S = 1/2$ ) um. Es



**Abbildung 20.** Auftragung von  $\chi_p T$  als Funktion der Temperatur für PDTA.<sup>[159,160]</sup> Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [159]. Copyright 2004, The American Chemical Society.

wird angenommen, dass auch in diesem System ein Domino-mechanismus vorliegt.<sup>[159]</sup>

Ein weiteres Beispiel ist das heterocyclische Radikal 1,2,5-Thiadiazolo[3,4-*b*]-1,3,2-dithiazolo[3,4-*b*]pyrazin-2-yl (TDP-DTA),<sup>[161]</sup> das bei etwa 150 K eine Phasenumwandlung mit Hysterese zeigt. Bei hoher Temperatur besteht die Struktur aus Bändern von TDP-DTA-Radikalen, die in gekippten  $\pi$ -Stapeln angeordnet sind. Bei Abkühlung verschieben sich die einzelnen Lagen der Monomere lateral und finden zu einem Band von Dimeren zusammen.<sup>[161]</sup>

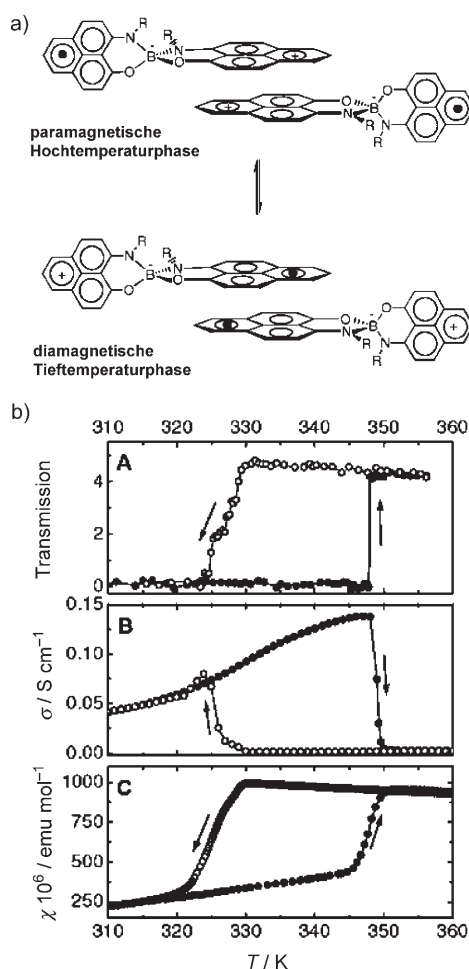
Kürzlich wurde eine zweistufige Phasenumwandlung des Cyan-funktionalisierten Benzodithiazolylradikals (CBDTA) beschrieben.<sup>[162]</sup> Demnach geht CBDTA bei Abkühlung eine Strukturumwandlung von paramagnetischen, geordneten  $\pi$ -Stapeln der Radikale in fehlgeordnete diamagnetische Stapel ein, ohne dass dabei eine Hysterese auftritt. Bei weiterer Abkühlung erfolgt ein Übergang von diamagnetischem zu paramagnetischem Verhalten unterhalb von 50 K. Diese Phasenumwandlung zeigt eine thermische Hysterese von 13 K mit Übergangstemperaturen von  $T_c\downarrow = 39$  K und  $T_c\uparrow = 26$  K.

## 7.2. Magnetische Bistabilität in Ionenpaarkomplexen

Einige Ionenpaarkomplexe von  $[\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  zeigen Phasenübergänge. Beispiele sind  $[\text{RBnPy}][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  ( $[\text{RBnPy}]^+ = 1-(4'\text{-R-Benzyl})\text{pyridinium}$ ;  $\text{R} = \text{F}, \text{Br}, \text{Cl}$  und  $\text{NO}_2$ ),<sup>[167,168]</sup>  $[\text{R}'\text{BnPyNH}_2][\text{Ni}(\text{mnt})_2]$  ( $[\text{R}'\text{BnPyNH}_2]^+ = 1-(4'\text{-R}'\text{-Benzyl})\text{-4-aminopyridinium}$ ;  $\text{R}' = \text{Cl}$  und  $\text{CN}$ )<sup>[169,170]</sup> und  $[\text{H}_2\text{dabco}][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2$  ( $\text{H}_2\text{dabco}^{2+} = \text{zweifach protoniertes 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan}$ ).<sup>[171]</sup> Unter diesen Verbindungen zeigt der Komplex  $[\text{H}_2\text{dabco}][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2$  ein Hystereseverhalten.<sup>[171]</sup> Der  $[\text{H}_2\text{dabco}][\text{Ni}(\text{mnt})_2]_2$ -Komplex kommt in zwei unterschiedlichen Strukturen vor, der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase, die beide Bistabilität in ihren magnetischen Eigenschaften zeigen. Die Phasenumwandlung der  $\alpha$ -Phase findet bei 112 K statt, die der  $\beta$ -Phase bei 120 K. Die Hystereseweiten betragen 1 K bzw. 10 K. Es wurde vorgeschlagen, diese Umwandlungen als Modelle für die Singulett-Triplett-Umwandlung antiferromagnetisch gekoppelter Dimere mit  $S = 1/2$  zu betrachten.

## 7.3. Magnetische, optische und elektronische Bistabilität in einem neutralen Spirobiphenalenyl-Radikal

Die Leitfähigkeiten der oben angeführten bistabilen Verbindungen sind meist recht gering. Eine hohe Leitfähigkeit zeigt dagegen ein erst kürzlich beschriebener organischer Halbleiter, der ein neutrales Spirobiphenalenyl-Radikal enthält.<sup>[172,173]</sup> Diese Verbindung geht knapp oberhalb der Raumtemperatur eine Phasenumwandlung mit Hysterese ein (Abbildung 21). In der Hochtemperaturphase sind die ungepaarten Elektronen an den äußeren Phenalenyl-Einheiten lokalisiert, während in der Tieftemperaturphase die Spins zu den zentralen Phenalenyl-Gruppen wandern und Spinpaare in Form von  $\pi$ -Dimeren bilden; dementsprechend findet bei Abkühlung ein Übergang von para- zu diamagnetischem



**Abbildung 21.** a) Umwandlung zwischen dem diamagnetischen (Tieftemperaturform) und dem paramagnetischen  $\pi$ -Dimer (Hochtemperaturform) eines Biphenaleny-Radikals ( $R = C_2H_5$ ).<sup>[172]</sup> b) Bistabiles Verhalten der IR-Transmission bei  $3.85\mu\text{m}$  (A), der Leitfähigkeit (B) und der magnetischen Suszeptibilität (C) bei der Phasenumwandlung eines Biphenaleny-Radikals ( $R = C_4H_9$ ) innerhalb der Hystereseschleife. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [172]. Copyright 2002, American Association for the Advancement of Science.

Verhalten statt. Die Leitfähigkeit steigt beim Übergang in die diamagnetische Form um zwei Größenordnungen, und auch die IR-Transmission ändert sich abrupt im Bereich des Phasenübergangs. Hier liegt demnach ein Beispiel für ein multifunktionales System vor, in dem sich bei der Phasenumwandlung gleichzeitig drei physikalische Eigenschaften ändern: das magnetische, das optische und das elektrische Verhalten.

## 8. Molekulare Magnete

Schaltbare magnetische Eigenschaften wurden bei vielen Cyanid-verbrückten Molekülkomplexen gefunden (Tabelle 2). Ein wichtiges Beispiel sind die Preußischblau-Analoga. Das Preußischblau,  $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}_3]$ , ist schon lange als Farbstoff bekannt und hat seit Mitte der 80er Jahre wegen seiner elektrochromen Eigenschaften erneute Aufmerksam-

**Tabelle 2:** Ausgewählte Verbindungen mit photoinduzierter Magnetisierung.

Verbindung	$T_c(\text{B})$ [K] <sup>[a]</sup>	$T_c(\text{A})$ [K] <sup>[b]</sup>	Lit.
$\text{K}_{0.4}[\text{Co}_{1.3}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$	n.b.	26	[21, 178]
$\text{Rb}_{0.91}[\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 0.6 \text{H}_2\text{O}$	12	n.b.	[196]
$[\text{Fe}^{\text{II-HS}}_{1.5}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$	21	21	[220]
$\text{Cs}[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-Cyanpyridin})_2\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	n.b.	30	[205]
$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	n.b.	25	[210]
$\text{Cs}_2[\text{Cu}^{\text{II}}_7\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8\}_4] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	n.b.	23	[211]
$\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \{ \text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8\}_2(\text{pmd})_2\} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	n.b.	40	[212]
$[\text{Mn}(\text{tcne})] \cdot \gamma\text{-CH}_2\text{Cl}_2$	75	75	[225]
$[\text{Mn}(\text{tEtopp})(\text{tcne})]^{[c]}$	25	25	[228]
$[\text{Nd}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	n.b.	n.b.	[230]
$\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 5.3 \text{H}_2\text{O}^{[d]}$	n.b.	n.b.	[112, 113]
$[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_2\{(\text{CN})\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}\}_2(\text{ClO}_4)_8]^{[d]}$	n.b.	n.b.	[108]

[a]  $T_c(\text{B})$  = Temperatur der magnetischen Phasenumwandlung vor Bestrahlung. [b]  $T_c(\text{A})$  = Temperatur der magnetischen Phasenumwandlung nach Bestrahlung. n.b. = nicht beobachtet (unter 5 K). [c] Photoinduzierte Spinumkehr. [d] Photoinduzierter High-Spin-Cluster.

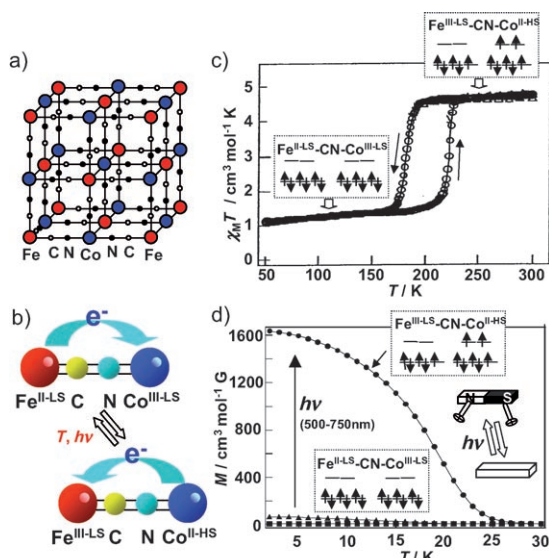
keit auf sich gezogen. In jüngster Zeit fand es ein verstärktes Interesse als mögliches Material für molekulare Magnete.

Die magnetischen Eigenschaften der Preußischblau-Analoga wurden seit den 50er Jahren untersucht,<sup>[174, 175]</sup> doch hat das Interesse innerhalb der letzten 15 Jahre stark zugenommen. Besonders hohe Werte von  $T_c$  zeigen CrV-Analoga, wie  $\text{K}[\text{V}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  mit  $T_c = 376 \text{ K}^{[176]}$  und  $\text{K}_{0.058}[\text{V}^{\text{II/III}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6](\text{SO}_4)_{0.058} \cdot 0.93 \text{H}_2\text{O}$  mit  $T_c = 375 \text{ K}^{[177]}$ . Die Entdeckung von Magneten mit hohen  $T_c$ -Werten hat intensive Studien der magnetischen Eigenschaften von Preußischblau-Analoga ausgelöst. Hinzu kam, dass die magnetischen Eigenschaften in einigen Fällen schaltbar sind.<sup>[15, 21–23]</sup>

### 8.1. Photoinduzierte Magnetisierung und Hysterese bei Preußischblau-Analoga

#### 8.1.1. FeCo-Preußischblau

An einem FeCo-Analogon von Preußischblau wurde erstmals das Phänomen des Photomagnetismus beobachtet.<sup>[21, 22, 92, 178–187]</sup> Das FeCo-Preußischblau zeigt einen thermisch induzierten Metall-Metall-Charge-Transfer zwischen den Fe- und Co-Ionen (Abbildung 22),<sup>[92, 182, 188, 189]</sup> der als  $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{t}_{2g}^5\text{e}_g^0)\text{-CN-Co}^{\text{II-HS}}(\text{t}_{2g}^5\text{e}_g^2)\} \rightleftharpoons \{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{t}_{2g}^6\text{e}_g^0)\text{-CN-Co}^{\text{III-LS}}(\text{t}_{2g}^6\text{e}_g^0)\}$  formuliert werden kann. Die Umwandlungstemperatur hängt von der Zusammensetzung ab und steigt mit abnehmendem Co/Fe-Verhältnis. So liegen die Umwandlungstemperaturen von  $\text{Na}_{0.60}[\text{Co}_{1.26}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.9 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_{0.53}[\text{Co}_{1.32}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.4 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_{0.37}[\text{Co}_{1.37}\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4.8 \text{H}_2\text{O}$  bei  $T_c \uparrow = 300 \text{ K}$  und  $T_c \downarrow = 260 \text{ K}$ ,  $T_c \uparrow = 270 \text{ K}$  und  $T_c \downarrow = 230 \text{ K}$  bzw.  $T_c \uparrow = 220 \text{ K}$  und  $T_c \downarrow = 180 \text{ K}^{[92]}$ . Kürzlich wurde berichtet, dass in  $\text{Cs}_{0.7}[\text{Co}_4\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}_{2.9}\square_{1.1}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  (hier steht  $\square$  für Leerstellen an  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Plätzen) nur die Cobalt-Ionen in der Umgebung des interstitiellen Caesiumatoms am Elektronentransfer teilnehmen. Dieser Befund deutet darauf hin, dass die Gegenwart des Alkalimetallions eine notwendige Voraussetzung für den Elektronentransfer ist.<sup>[190]</sup> Weiterhin wird mit sinkendem Co/Fe-Verhältnis das Liganden-



**Abbildung 22.** a) Struktur eines FeCo-Analogons von Preußischblau.<sup>[21]</sup> b) Thermisch induzierter und photoinduzierter Metall-Metall-Charge-Transfer. c) Aufzeichnung von  $\chi_M T$  als Funktion von  $T$ .<sup>[189]</sup> d) Photoinduzierte Magnetisierung.<sup>[21, 93, 178]</sup>

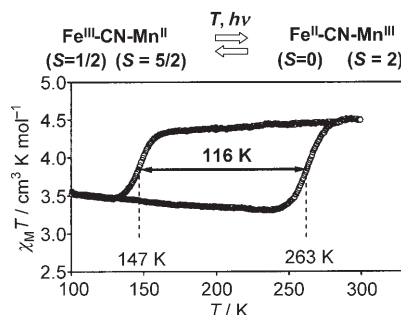
feld der Cobalt-Ionen stärker, was die Änderung der Umwandlungstemperaturen erklären kann.<sup>[22]</sup> Auch über einen druckinduzierten Elektronentransfer in der verwandten Verbindung  $K_{0.1}[Co_4\{Fe(CN)_6\}_{2.7} \cdot 18H_2O]$  wurde kürzlich berichtet.<sup>[191]</sup>

Bei Anregung der Charge-Transfer-Bande des Übergangs von  $Fe^{II}$  zu  $Co^{III-LS}$  im FeCo-Preußischblau konnte der metastabile Zustand  $Fe^{III-LS}-CN-Co^{II-HS}$  bei 5 K für mehrere Tage abgefangen werden. Abbildung 22 zeigt die Field-Cooled-Magnetisierung (Einkühlung bei angelegtem Feld) von  $K_{0.4}[Co_{1.3}Fe(CN)_6] \cdot 4.5H_2O$  vor und nach der Bestrahlung.<sup>[21, 178]</sup> Der Photoprozess kann als  $K_{0.4}[Co^{II-HS}_{1.3}Fe^{III}(CN)_6] \cdot 4.5H_2O \rightleftharpoons K_{0.4}[Co^{II-HS}_{0.3}Co^{III-LS}Fe^{II}(CN)_6] \cdot 4.5H_2O$  formuliert werden. Der metastabile Zustand zeigt ferrimagnetische Eigenschaften und eine Umwandlungstemperatur von 26 K. Pejakovic et al. konnten nachweisen, dass dieses Material Spinglasverhalten zeigt.<sup>[192, 193]</sup>

Der Metall-Metall-Charge-Transfer ist ein entropiegetriebener Prozess. Wie im Falle der valenztautomeren Cobaltkomplexe zeigt die  $Fe^{III}(t_{2g}^5 e_g^0)-CN-Co^{II-HS}(t_{2g}^5 e_g^2)$ -Struktur ( $=Fe^{III}Co^{II-HS}$ ) der Hochtemperaturphase eine höhere Spinmultiplizität als die  $Fe^{II}(t_{2g}^6 e_g^0)-CN-Co^{III-LS}(t_{2g}^6 e_g^0)$ -Struktur ( $=Fe^{II}Co^{III-LS}$ ), also gilt:  $\Delta S_{el} = S_{el}(Fe^{III}Co^{II-HS}) - S_{el}(Fe^{II}Co^{III-LS}) > 0$ . Zudem ist der Ligand-Cobalt-Abstand in der Hochtemperaturphase vergrößert, sodass  $\Delta S_{vib} = S_{vib}(Fe^{III}Co^{II-HS}) - S_{vib}(Fe^{II}Co^{III-LS})$  positiv ist. Wenn damit die quantenmechanische Energie der  $Fe^{II}Co^{III-LS}$ -Konfiguration etwas niedriger als die des  $Fe^{III}Co^{II-HS}$ -Zustands ist, tritt bei Erwärmung ein Ladungstransfer unter Phasenumwandlung auf, da oberhalb einer bestimmten Temperatur der  $Fe^{III}Co^{II-HS}$ -Zustand die thermochemisch stabilere Struktur ist. Ursächlich dafür ist die höhere Entropie des  $Fe^{III}Co^{II-HS}$ -Zustands gegenüber dem  $Fe^{II}Co^{III-LS}$ -Zustand ( $\Delta S > 0$ ), sodass der Entropiegewinn  $T\Delta S$  den Enthalpieverlust überkompensieren kann.

### 8.1.2. FeMn-Preußischblau

Auch FeMn-Analoga von Preußischblau zeigen thermisch induzierte Phasenumwandlungen (Abbildung 23).<sup>[194–200]</sup> Der Komplex  $Rb_x[Mn\{Fe(CN)_6\}_{(x+2)/3}] \cdot zH_2O$  ( $x = 0.73$ ) ergibt eine



**Abbildung 23.** Aufzeichnung von  $\chi_M T$  als Funktion von  $T$  für FeMn-Preußischblau.<sup>[196, 198, 201]</sup> Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [198]. Copyright 2005, The American Chemical Society.

Phasenumwandlung mit besonders breiter Hysterese von 116 K ( $T_{1/2\downarrow} = 147$  K,  $T_{1/2\uparrow} = 263$  K), die auf dem Ladungstransfer von  $Mn^{II}$  zu  $Fe^{III}$  und der Jahn-Teller-Verzerrung des erzeugten  $Mn^{III}$  beruht.<sup>[198]</sup> Der Ladungstransfer lässt sich als  $Fe^{III-LS}(t_{2g}^5 e_g^0, S = 1/2)-CN-Mn^{II-HS}(t_{2g}^3 e_g^2, S = 5/2) \rightleftharpoons Fe^{II}(b_{2g}^2 e_g^4, S = 0)-CN-Mn^{III}(e_g^2 b_{2g}^1 a_{1g}^1, S = 2)$  formulieren.<sup>[197]</sup> Auch der Komplex  $Rb_{0.98}[Mn_{1.01}Fe(CN)_6] \cdot 0.2H_2O$  zeigt Hystereseverhalten bei Raumtemperatur. Innerhalb der Hystereseleiste kann bei Raumtemperatur durch Bestrahlung mit Licht von 532 nm ein Phasenübergang von  $Fe^{II}(b_{2g}^2 e_g^4, S = 0)-CN-Mn^{III}(e_g^2 b_{2g}^1 a_{1g}^1, S = 2)$  zu  $Fe^{III-LS}(t_{2g}^5 e_g^0, S = 1/2)-CN-Mn^{II-HS}(t_{2g}^3 e_g^2, S = 5/2)$  induziert werden.<sup>[201]</sup> Bei tieferen Temperaturen lässt sich zudem durch einen einzelnen Laserpuls eine Entmagnetisierung erreichen.<sup>[196]</sup> Wie Morgadonna et al. kürzlich berichteten, kann dieser Phasenübergang auch durch Röntgenbestrahlung induziert werden.<sup>[202]</sup>

### 8.2. Photoinduzierte Magnetisierung und Hysterese in Octacyaniden

Octacyanide finden zunehmendes Interesse für die Entwicklung molekularer Magnete.<sup>[203]</sup> Einige dieser Octacyanid-Magnete zeigen Phasenübergänge und photomagnetische Eigenschaften. Ein Beispiel ist der Komplex  $Cs[\{Co^{II}(3-Cyanpyridin)_2\}\{W^V(CN)_8\}] \cdot H_2O$ ,<sup>[204, 205]</sup> der einen thermisch induzierten Ladungstransfer der Form  $Cs[\{Co^{II}(3-Cyanpyridin)_2\}\{W^V(CN)_8\}] \cdot H_2O \rightleftharpoons Cs[\{Co^{III}(3-Cyanpyridin)_2\}\{W^{IV}(CN)_8\}] \cdot H_2O$  mit einer Hysteresebreite von 49 K eingeht. Anregung der  $W^{IV}/Co^{III}$ -Charge-Transfer-Bande um 800 nm führt zu einem metastabilen ferromagnetischen Zustand mit der Struktur  $Cs[\{Co^{II}(3-Cyanpyridin)_2\}\{W^V(CN)_8\}] \cdot H_2O$  und  $T_c = 30$  K. Wie bei den valenztautomeren Cobaltkomplexen spielen mit dem Spinübergang verbundene Änderungen der Metall-Ligand-Abstände eine wichtige Rolle für den Phasenübergang und das photomagnetische Verhalten.

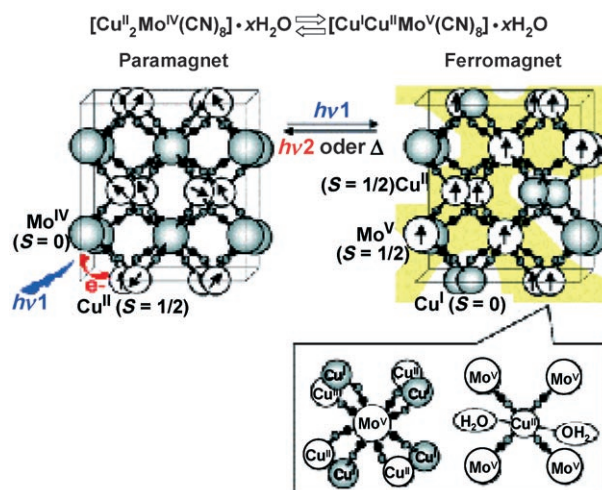


Auch der Komplex  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kann Photo-magnetismus aufweisen.<sup>[206–210]</sup> Abbildung 24 verdeutlicht den photoinduzierbaren Ladungstransfer vom  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  zum  $\text{Cu}^{\text{II}}$  unter Bildung von metastabilem  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  mit ferromagnetischen Eigenschaften und  $T_c = 25\text{ K}$ . In der verwandten Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{Cu}^{\text{II}}_7\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_4\}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  lässt sich durch Licht ebenso ein Ladungstransfer vom  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  zum  $\text{Cu}^{\text{II}}$  induzieren,<sup>[211]</sup> den man als  $\text{Cs}_2[\text{Cu}^{\text{II}}_7\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_4\}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cs}_2[\text{Cu}^{\text{I}}_4\text{Cu}^{\text{II}}_3\{\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_4\}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  formulieren kann. Nach der Bestrahlung beträgt  $T_c = 23\text{ K}$  (Abbildung 25 a).

Ohkoshi et al. beobachteten photomagnetische Effekte im Komplex  $[\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (pmd = Pyrimidin), wobei die kritische Temperatur nach Bestrahlung (840 nm) bei 40 K liegt. Der Photoprozess lässt sich als  $\{\text{Co}^{\text{II-HS}}(S=3/2)\}\{\text{Co}^{\text{III-LS}}(S=0)\}_2\text{-NC-}\{\text{W}^{\text{IV}}(S=0)\}_2 \rightleftharpoons \{\text{Co}^{\text{II-HS}}(S=3/2)\}_3\text{-NC-}\{\text{W}^{\text{V}}(S=1/2)\}_2$  formulieren (Abbildung 25 b).<sup>[212]</sup>

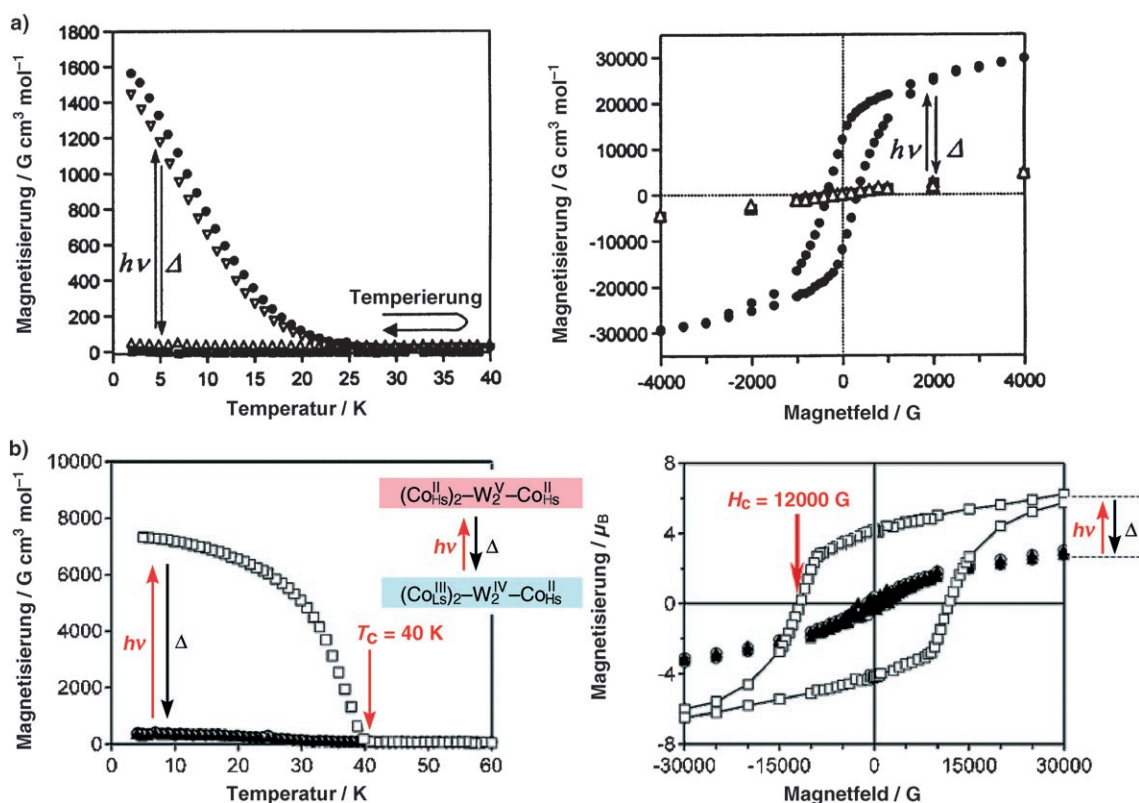
### 8.3. Elektrochemische Steuerung der magnetischen Eigenschaften von Preußischblau-Analoga

Basierend auf ihrer zeolithischen Struktur lassen sich die magnetischen Eigenschaften der Preußischblau-Analoga auch elektrochemisch steuern. Preußischblau ist eine elektrochrome Verbindung,<sup>[213]</sup> und speziell FeFe-Preußischblau,

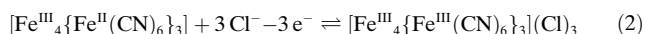
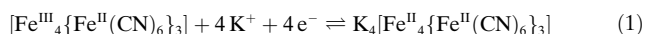


**Abbildung 24.** Photoinduzierte Spinkopplung in einem Festkörper. Die gelbe Schattierung illustriert eine mögliche Art der ferromagnetischen Spinausrichtung. Die schematisierte Struktur beruht auf der Kristallstruktur von  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Die großen Kreise stehen für Mo, die mittleren für Cu, die kleinen schwarzen Kreise für Kohlenstoff- und die kleinen grauen Kreise für Stickstoff-Atome. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [210]. Copyright 2006, The American Chemical Society.

$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , geht eine reversible Oxidation und Reduktion gemäß Gleichung (1) und (2) ein.

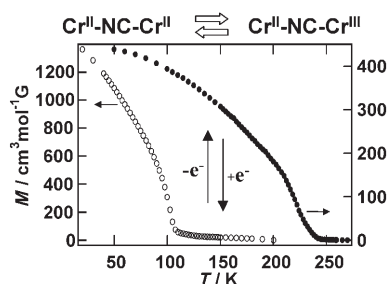


**Abbildung 25.** a) Links: Temperaturabhängige Magnetisierung von  $\text{Cs}_2[\text{Cu}^{\text{II}}_7\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_4\}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in einem Magnetfeld von 10 G vor Bestrahlung ( $\blacksquare$ ), nach Bestrahlung ( $\bullet$ ) und nach thermischer Behandlung bei 200 K ( $\Delta$ ) sowie remanente Magnetisierung nach Bestrahlung ( $\nabla$ ); rechts: magnetische Hystereseschleife bei 2 K vor Bestrahlung ( $\blacksquare$ ), nach Bestrahlung ( $\bullet$ ) und nach thermischer Behandlung bei 200 K ( $\Delta$ ). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [211]. Copyright 2005, The American Chemical Society. b) Field-cooled-Magnetisierung von  $[\{\text{Co}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})\}_2\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}\{\text{W}(\text{CN})_8\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei 10 G (links) und magnetische Hystereseschleife (rechts) bei 2 K; vor Bestrahlung ( $\blacktriangle$ ), nach Bestrahlung ( $\square$ ) und nach thermischer Behandlung bei 150 K ( $\circ$ ). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [212]. Copyright 2006, The American Chemical Society.



Die Redoxreaktion ist mit der Aufnahme bzw. Freisetzung von Ionen verbunden und geht zudem mit einem deutlichen Farbwechsel einher. Gerade letzterer Aspekt ist vielfach untersucht worden. Der Wechsel der Oxidationsstufen führt auch zu Änderungen anderer physikalischer Eigenschaften, und insbesondere die magnetischen Eigenschaften lassen sich durch elektrochemische Redoxreaktionen beeinflussen. So steigt die kritische Temperatur mit zunehmender Oxidation, da das diamagnetische  $\text{Fe}^{\text{II}}$  in paramagnetisches  $\text{Fe}^{\text{III}}$  übergeht, wodurch die magnetische Wechselwirkung verstärkt wird.<sup>[51]</sup> Bei der Reduktion sinkt dementsprechend die kritische Temperatur. Die Reduktion ist mit einer Änderung von ferro- zu paramagnetischem Verhalten verbunden.

Ein ähnlicher Übergang von Ferro- zu Paramagnetismus wird in einem NiFe-Preußischblau gefunden, und bei einem CrCr-Analogen verändert sich  $T_c$  im Bereich der Raumtemperatur (Abbildung 26).<sup>[214,215]</sup> Durch Kombination der elektrochemischen Methode mit dem photomagnetischen Verhalten lässt sich eine Schaltung zwischen drei Zuständen realisieren.<sup>[178]</sup> Im FeCo-Preußischblau lassen sich diese drei Zustände als  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{II-HS}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II-HS}}$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Co}^{\text{III-LS}}$  betrachten.<sup>[178]</sup>

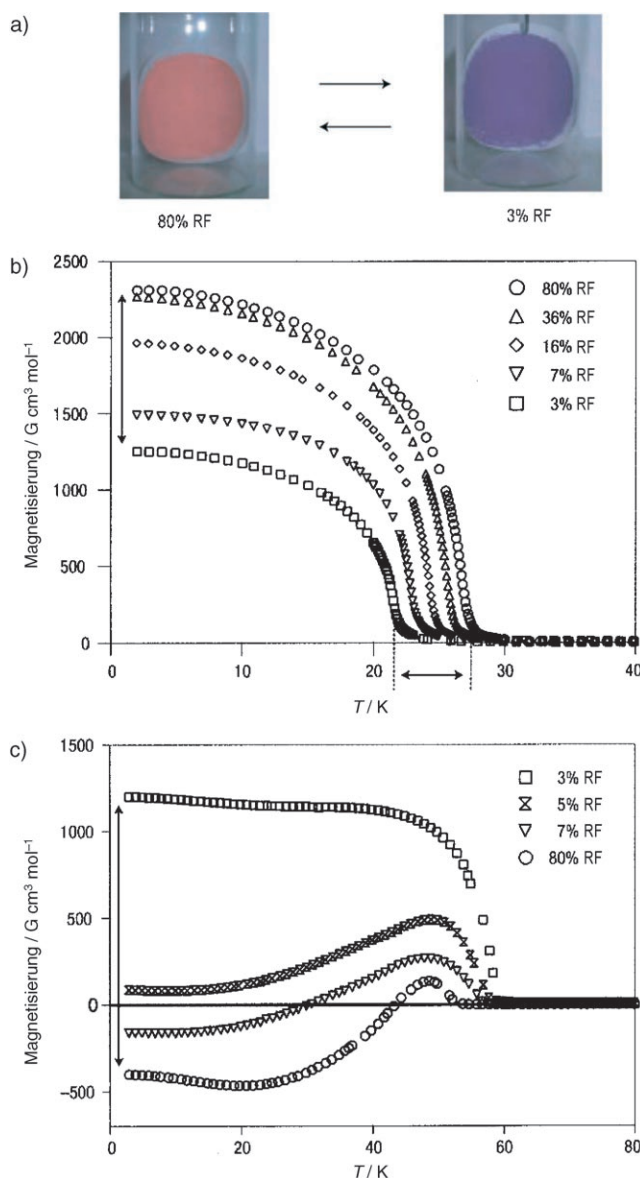


**Abbildung 26.** Elektrochemische Steuerung der magnetischen Eigenschaften eines CrCr-Analogs von Preußischblau. ○:  $\text{Cr}^{\text{II}}\text{-NC-Cr}^{\text{II}}$ -Zustand, ●:  $\text{Cr}^{\text{II}}\text{-NC-Cr}^{\text{III}}$ -Zustand. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [214]. Copyright 1996, American Association for the Advancement of Science.

#### 8.4. Chemische Steuerung der magnetischen Eigenschaften von Preußischblau-Analoga

Auch eine chemische Steuerung der magnetischen Eigenschaften von Preußischblau-Analoga konnte erreicht werden. Zum Beispiel führt der Austausch des Lösungsmittels zu einer reversiblen Farbänderung beim Komplex  $[\text{Co}^{\text{II}}_{1.5}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[216]</sup> Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde eine Änderung der Koordinationsumgebung des  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Zentrums durch Anlagerung oder Dissoziation eines Wasserliganden herangezogen. Neben der Farbänderung wird auch eine Änderung der kritischen Temperatur von 25 auf 18 K beobachtet. Auch der Heterometallkomplex  $[(\text{Co}^{\text{II}}_{0.41}\text{Mn}^{\text{II}}_{0.59})\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_{2/3}] \cdot z\text{H}_2\text{O}$  zeigt eine feuchtig-

keitsinduzierte Änderung des magnetischen Verhaltens (Abbildung 27).<sup>[217]</sup> Ferner wurde in FeCo-Analoga eine durch Kationenaustausch induzierte Phasenumwandlung beobachtet.<sup>[188]</sup> Bei all diesen Phänomenen spielen die zeolithischen Eigenschaften des Materials eine wichtige Rolle.

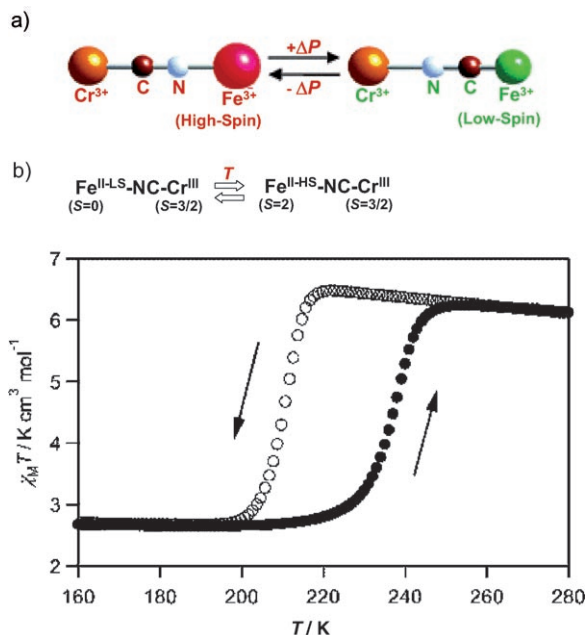


**Abbildung 27.** a) Photographische Aufnahmen des Materials  $[(\text{Co}^{\text{II}},\text{Mn}^{\text{II}}_{1-x})\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_{2/3}] \cdot z\text{H}_2\text{O}$  mit  $x=1$  bei 80% RF und 3% RF (RF = relative Feuchte).<sup>[217]</sup> b) Temperaturabhängige Magnetisierung des Materials mit  $x=1$  bei 3, 7, 16, 36 und 80% RF ( $H_0=10$  Oe). c) Temperaturabhängige Magnetisierung des Materials mit  $x=0.41$  bei 3, 5, 7 und 80% RF ( $H_0=10$  Oe). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [217]. Copyright 2004, Nature.

#### 8.5. Druckabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von Preußischblau-Analoga

Das CrFe-Analogen  $\text{K}_{0.4}[\text{Fe}_4\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}_{2.8}]\square_{1.2} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $\square$  steht für  $\{\text{Cr}(\text{CN})_6\}^{3-}$ -Leerstellen) zeigt eine druckinduzierte

Isomerisierung,<sup>[218]</sup> bei der das Cyanid-Ion um 180° rotiert, einhergehend mit einem Übergang des Fe<sup>II</sup>-Zentrums von der High-Spin(HS)- in die Low-Spin(LS)-Form (Abbildung 28a). Dabei ändert sich der Wert von  $T_c = 19$  K bei Normaldruck auf 13 K bei 1200 MPa.



**Abbildung 28.** a) Druckinduzierte Steuerung der Austauschkopplung über die Drehung des CN-Liganden in  $\text{K}_{0.4}[\text{Fe}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{2.8}]\square_{1.2} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [218]. Copyright 2005, The American Chemical Society. b) Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  in  $\text{Cs}[\{\text{Fe}^{\text{II-HS}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_{0.94}\{\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NC})_6\}_{0.06}] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  bei einem externen Magnetfeld von 5000 G; Messung im Abkühlungs- (○) und Aufheizungsmodus (●). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [219]. Copyright 2005, The American Chemical Society.

## 8.6. Spin-Crossover in CrFe-Preußischblau

Ein thermisch induzierter Spin-Crossover der Form  $\text{Fe}^{\text{II-HS}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II-LS}}$  wurde beim CrFe-Analogen  $\text{Cs}[\{\text{Fe}^{\text{II-HS}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_{0.94}\{\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NC})_6\}_{0.06}] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  beobachtet.<sup>[219]</sup> Die Übergangstemperaturen liegen bei 211 K ( $T_{1/2\downarrow}$ ) und 238 K ( $T_{1/2\uparrow}$ ) (Abbildung 28b). Der Spinübergang kann als  $\text{Cs}[\{\text{Fe}^{\text{II-HS}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_{0.94}\{\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NC})_6\}_{0.06}] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cs}[\{\text{Fe}^{\text{II-HS}}_{0.12}\text{Fe}^{\text{II-LS}}_{0.88}\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}_{0.94}\{\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NC})_6\}_{0.06}\}] \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$  formuliert werden.<sup>[219]</sup> Die Tieftemperaturphase ist ferromagnetisch und hat eine Curie-Temperatur von 9 K.

Eine weitere interessante Eigenschaft der CrFe-Analoga ist die photoinduzierte Magnetisierung.<sup>[220]</sup> Der Komplex  $[\{\text{Fe}^{\text{II-HS}}_x\text{Mn}^{\text{II-HS}}_{1-x}\}\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}]$ , in dem das ferromagnetische  $[\text{Fe}^{\text{II-HS}}_{1.5}\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}]$  und das ferrimagnetische  $[\text{Mn}^{\text{II-HS}}_{1.5}\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\}]$  im Verhältnis  $x = 0.4$  gemischt vorliegen, zeigt eine photoinduzierte Umkehrung des magnetischen Pols, was eine neue Art von photomagnetischem Effekt ist.<sup>[221,222]</sup>

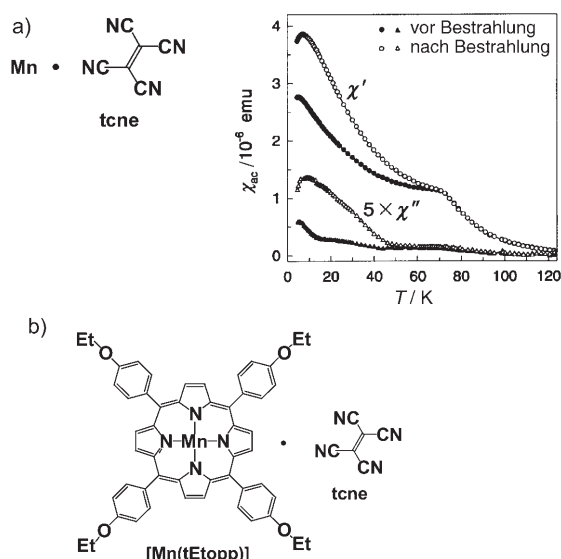
## 8.7. Multibistabilität in Preußischblau-Analoga

Durch äußere Einflüsse hervorgerufene Veränderungen der elektronischen Eigenschaften führen generell zu Änderungen mehrerer physikalischer Eigenschaften. Elektronisch abstimmbare Molekülverbindungen sind daher stets auch multifunktional. So wurden beispielsweise die dielektrischen Eigenschaften von FeMn-Preußischblau in der Hystereseschleife untersucht,<sup>[223]</sup> und es wurde gefunden, dass drei physikalische Eigenschaften – das dielektrische, das magnetische und das optische Verhalten – im Temperaturbereich der Hystereseschleife eine Bistabilität aufweisen. Eine ähnliche multiple Bistabilität wurde bezüglich der Leitfähigkeit, der magnetischen und der optischen Eigenschaften eines FeCo-Analogons gefunden.<sup>[224]</sup>

## 8.8. Photoinduzierte Magnetisierung in tcne-verbrückten molekularen Magneten

Neben den CN-verbrückten Systemen gibt es noch weitere Verbindungen mit schaltbaren magnetischen Eigenschaften. Das wichtigste Beispiel sind tcne-verbrückte molekulare Magnete (tcne = Tetracyanethylen). So zeigt der Komplex  $[\text{Mn}(\text{tcne})_x] \cdot y\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $x = 2$ ,  $y = 0.8$ ) eine photoinduzierte Magnetisierung.<sup>[225]</sup> Während die kritische Temperatur durch Bestrahlung nicht beeinflusst wird, nimmt die frequenzabhängige magnetische Suszeptibilität deutlich zu (Abbildung 29a). Es wird angenommen, dass durch die Bestrahlung die lokale Struktur modifiziert wird, wodurch sich die magnetischen Eigenschaften ändern. Anders als bei den FeCo-Analoga sind jedoch weder Ladungs- noch Spinübergänge am Photoprozess beteiligt.

Ein weiteres Beispiel sind tcne-Mn-Porphyrine, die als typische Vertreter molekularer Magnete intensiv untersucht wurden.<sup>[226,227]</sup> So wurde bei  $[\text{Mn}(\text{tEtopp})(\text{tcne})]$  (tEtopp =



**Abbildung 29.** a) Photoinduzierte Magnetisierung von  $[\text{Mn}(\text{tcne})]$ . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [225]. Copyright 2002, The American Physical Society. b) Chemische Struktur von  $[\text{Mn}(\text{tEtopp})(\text{tcne})]$ .<sup>[228]</sup>



*meso*-Tetrakis(4-ethoxyphenyl)porphyrin) eine durch UV-Licht induzierte Spinumkehr gefunden (Abbildung 29b),<sup>[228]</sup> entsprechend einer Photoumwandlung einer antiferromagnetischen Spinanordnung in eine parallele Spinanordnung.

### 8.9. Photoinduzierte Magnetisierung in CN-verbrückten Molekülclustern

Auch über photomagnetische Eigenschaften des dreikernigen Cu-Mo-Cu-Komplexes  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2][\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8] \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ <sup>[209]</sup> sowie der sechskernigen Cluster  $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Mn}(\text{bpy})_2]_4[\text{W}(\text{CN})_8]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ <sup>[229]</sup> wurde berichtet.

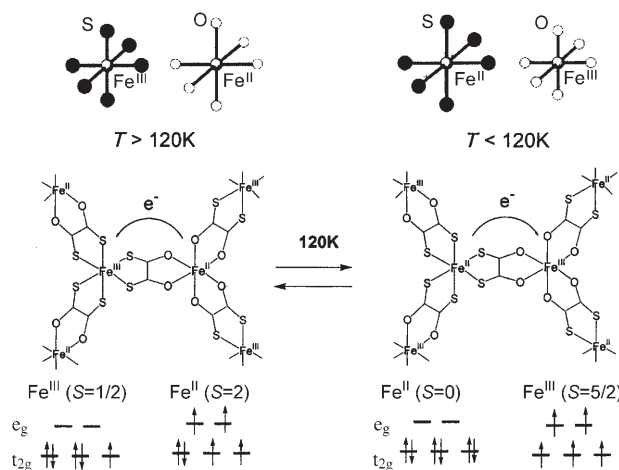
Der zweikernige 3d-4f-Komplex  $[\text{Nd}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Fe}(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit einer  $\text{Fe}^{\text{III-LS}}(t_{2g}^5e_g^0, S=1/2)$ -CN- $\text{Nd}^{\text{III}}(S=3/2)$ -Struktur zeigt photoinduzierte Magnetisierungseffekte,<sup>[230]</sup> wobei wiederum weder Ladungs- noch Spinübergänge auftreten. Die Änderung der Magnetisierung wird auf photoinduzierte Strukturänderungen zurückgeführt. Ähnliche Photoeffekte wurden bei dem verwandten Komplex  $[\text{Nd}(\text{dmf})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{Co}^{\text{III-LS}}(t_{2g}^6e_g^0, S=0)$ -CN- $\text{Nd}^{\text{III}}(S=3/2)$ -Struktur gefunden.<sup>[231]</sup> Die Relaxationstemperaturen der photoinduzierten, metastabilen Zustände betragen 50 K bzw. 40 K.

### 8.10. Schaltbare magnetische Eigenschaften in opba- und dto-verbrückten molekularen Magneten

Neben CN-Brücken sind auch Oxalate und verwandte Spezies in molekularen Magneten verwendbar, vor allem dto (1,2-Dithiooxalat) und opba (*ortho*-Phenylbis(oxamat)). Kürzlich wurde berichtet, dass einige dieser Verbindungen photoinduzierte und thermisch induzierte Änderungen der magnetischen Eigenschaften eingehen.

Ein typisches Beispiel ist der Komplex  $[\text{NBu}_4]_2[\text{Mn}_2(\text{Cu}(\text{opba})_3)_2] \cdot 6\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .<sup>[232]</sup> ESR-Messungen an diesem Mn-Cu-Cluster bei In-situ-Bestrahlung (510.5 und 578.2 nm) belegen, dass sich die magnetische Ordnung durch Licht beeinflussen lässt, was auf photoinduzierte Änderungen der Spinkorrelation zurückgeführt wird. Diese Veränderungen der magnetischen Eigenschaften konnten allerdings in SQUID-Messungen nicht detektiert werden.

Ein weiteres Beispiel für einen thermisch induzierten Ladungstransfer findet sich beim gemischtvalenten Komplex  $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  (Abbildung 30).<sup>[233–235]</sup> Dieser Fe-Komplex zeigt eine besondere Art von Phasenumwandlung erster Ordnung, in der Ladungstransfer und Spin-Crossover gekoppelt verlaufen, entsprechend einer Formulierung  $\text{Fe}^{\text{III-LS}}\text{-dto-Fe}^{\text{II-HS}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-dto-Fe}^{\text{III-HS}}$ . Nach Magnetisierungsmessungen und  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektren erfolgt die Phasenumwandlung bei 120 K mit einer Hysterese von 15 K. Die Phasenumwandlung ist entropisch bedingt: Die Spin-Entropie im  $\text{Fe}^{\text{III-LS}}\text{-dto-Fe}^{\text{II-HS}}$ -Zustand beträgt  $R\ln(2 \times 5)$  und die im  $\text{Fe}^{\text{II-LS}}\text{-dto-Fe}^{\text{III-HS}}$ -Zustand  $R\ln(1 \times 6)$  ( $R$  = Gaskonstante), entsprechend einer Differenz von  $4.25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Messungen der Wärmekapazität belegen, dass der Entropiegewinn bei der Phasenumwandlung  $9.20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  be-



**Abbildung 30.** Thermisch induzierter Ladungstransfer im gemischtvalenten Komplex  $[(n\text{-C}_3\text{H}_7)_4\text{N}][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  und Zusammenspiel von Elektronentransfer und Metall-Ligand-Bindungsängen.<sup>[233–236]</sup> Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [233]. Copyright 2001, Elsevier.

trägt.<sup>[233,236]</sup> Der Entropiegewinn aus den Gitterschwingungen sollte demnach  $4.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  betragen, was deutlich weniger ist, als man für eine Spin-Crossover-Verbindung erwarten würde.<sup>[235]</sup> Zudem zeigt diese Verbindung einen ferromagnetischen Übergang. Messungen der Field-cooled-Magnetisierung ergaben eine Übergangstemperatur der magnetischen Phase von 6.5 K.<sup>[233,237]</sup> Es wird angenommen, dass die Delokalisierung der Valenz zwischen  $\text{Fe}^{\text{II-LS}}$  und  $\text{Fe}^{\text{III-HS}}$  die ferromagnetische Anordnung hervorruft, wie es auch für den Ferromagnetismus in Preußischblau der Fall ist.<sup>[238]</sup>

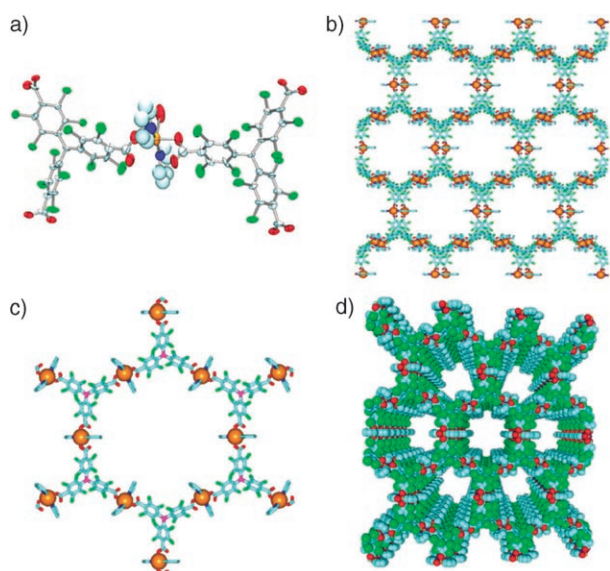
### 8.11. Steuerung magnetischer Eigenschaften durch Gastmoleküle in metallorganischen Molekülgerüsten

Abbildung 31 zeigt die Kristallstruktur des Kupferkomplexes  $[\text{Cu}_3(\text{ptmtc})_2(\text{py})_6](\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$  (ptmtc = Tris(2,3,5,6-tetrachlor-4-carboxyphenyl)methyl-Radikal), in der große Poren zu erkennen sind. Das offene metallorganische Gerüst geht lösungsmittelinduzierte Strukturänderungen ein, die auch die magnetischen Eigenschaften beeinflussen. Damit lassen sich die Gastmoleküle nutzen, um die magnetischen Eigenschaften gezielt einzustellen.<sup>[239]</sup>

### 8.12. Kompositmaterialien

Die Kombination eines zweidimensionalen molekularen Magneten mit einer photochromen Verbindung führt zu einem neuen Typ von molekularen Photomagneten. Bei Bestrahlung von  $(\text{SP})[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dto})_3]$  (SP = Spiropyran) mit UV-Licht (337 nm) erfolgt eine Strukturumwandlung des Spiropyrans von der geschlossenen in die offene Form. Die Strukturänderung bewirkt Änderungen in der Übergangstemperatur und der Koerzitivfeldstärke des Kompositmagneten.<sup>[240]</sup> Auch in  $(\text{SP})[\text{Mn}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ox})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ox = Oxalat), einem Ferromagneten mit  $T_c = 5.5 \text{ K}$ ,<sup>[241,242]</sup> ist die Photoisomerisierung des Spiropyrans mit einer Änderung der





**Abbildung 31.** Kristallstruktur von  $[\text{Cu}_3(\text{ptmtc})_2(\text{py})_6(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ . a) ORTEP-Darstellung des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Tricarboxylat-Bausteins. b) Wabenstruktur der Schichten in ABAB-Anordnung entlang der  $a$ - $b$ -Ebene. c) Hexagonale Poren mit Kohlenstoffatomen (violett) an den Eckpunkten der Sechsecke und  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen (orange) in den mittleren Abschnitten. d) Blick entlang der  $[001]$ -Richtung, der die Verteilung der Nanoporen im offenen Gerüst veranschaulicht. Cu orange, C hellblau, O rot, Cl grün, N dunkelblau. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [239]. Copyright 2003, Nature.

Hystereseschleife verbunden. Des Weiteren lassen sich die magnetischen Eigenschaften eines organisch-anorganischen Hybridsystems aus im Perovskit-Typ geschichtetem Kupferhalogenid und photochromen Diarylethenen,  $[2,2'$ -Dimethyl-3,3'-(perfluorocyclopenten-1,2'-diyl)bis(benzo- $[b]$ thiophen-6-ammonium)][ $\text{CuCl}_4$ ], durch eine photochrome Reaktion des Diarylethens variieren.<sup>[243]</sup>

Ein weiterer Typ von molekularen Photomagneten entsteht durch Kombination eines Molekülmagneten mit einem Vesikel oder einem Langmuir-Blodgett (LB)-Film.<sup>[244–246]</sup> Eine anisotrope photoinduzierte Magnetisierung wurde in Hybridfilmen bestehend aus DDAB (Dioctadecyldimethylammoniumbromid), einzelnen Nanoschichten aus Tonmineral (Montmorillonit) und  $\text{FeCo}$ -Preußischblau gefunden.<sup>[246]</sup> Dabei liegt die magnetisch leichte Achse entlang der Ebene der Filmoberfläche, während die schwere Achse senkrecht zur Oberfläche steht.

## 9. Spin-Crossover

Einige  $d^n$ -Ionen ( $n = 4–7$ ) der 3d-Elemente in oktaedrischer Umgebung zeigen Spin-Crossover zwischen den Low-Spin- und High-Spin-Zuständen. Derartige Spinübergänge wurde erstmals 1931 von Cambi und Szego beobachtet,<sup>[247]</sup> und seitdem sind viele Spin-Crossover-Komplexe beschrieben worden. Nicht nur in der Grundlagenforschung, sondern auch in Hinblick auf praktische Anwendungen hat dieses Phänomen viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da Verbindungen

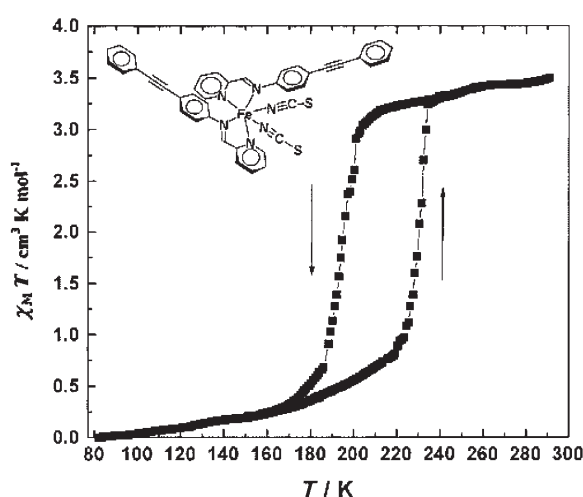
mit einem solchen bistabilen Verhalten in Speichermedien und Schaltern verwendet werden könnten. Die Zahl der Veröffentlichungen ist beträchtlich, sodass hier nur einige repräsentative Beispiele vorgestellt werden können. Wir verweisen aber auf eine Reihe neuerer Übersichtsartikel und Monographien.<sup>[7–9,28–32]</sup> Da die Steuerung des Spin-Crossover-Verhaltens von besonderer Bedeutung ist, konzentrieren wir uns auf die Entwicklung von Spin-Crossover-Komplexen mit ausgeprägter Hysterese und Übergängen bei Raumtemperatur, auf mehrstufige Umwandlungen molekularer Cluster und auf Verbindungen mit durch Licht oder Gastmoleküle steuerbaren Eigenschaften.

### 9.1. Spin-Crossover-Komplexe mit Hystereseverhalten

#### 9.1.1. Große Hystereseschleifen

Ein wichtiges Ziel bei der Entwicklung neuer Spin-Crossover-Komplexe ist die Synthese von Verbindungen mit ausgeprägten Hystereseschleifen. Grundsätzlich erfordert eine Hysterese das Auftreten kooperativer Effekte.<sup>[30]</sup> Vor allem Verbindungen mit polymeren Strukturen auf der Basis von Wasserstoffbrücken,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und koordinativen Bindungen wurden hergestellt.

Ein Beispiel ist der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex *cis*-Bis(thiocyanat)bis[ $N$ -(2'-pyridylmethyl)-4-(phenylethynyl)-anilino]-eisen(II) ( $[\text{Fe}(\text{pm-pea})(\text{NCS})_2]$ ), der  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen aufweist und eine deutliche Hysterese zeigt.<sup>[248]</sup> Wie in Abbildung 32 dargestellt ist, liegen die Übergangstemperaturen bei  $T_{1/2\downarrow} = 194 \text{ K}$  und  $T_{1/2\uparrow} = 231 \text{ K}$ , entsprechend einer Hystereseweite von fast 40 K. Die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den Phenylresten spielt dabei eine wichtige Rolle für die Induktion der großen Hystereseschleife und trägt auch zu den kooperativen Effekten bei. Eine Dotierung dieser  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verbindung mit Zn- und Ni-Ionen vergrößert die thermische Hysterese noch weiter. Die Hystereseweiten von  $[\text{Fe}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{pm-pea})(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{pm-pea})(\text{NCS})_2]$  betragen 90 bzw. 92 K.<sup>[249,250]</sup>



**Abbildung 32.** Auftragung von  $\chi_M T$  über  $T$  für  $[\text{Fe}(\text{pm-pea})(\text{NCS})_2]$  im Abkühlungs- bzw. Aufheizungsmodus. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [248]. Copyright 1997, The American Chemical Society.

Auch die Einschlussverbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{py}$  ( $\text{dpp}$  = Dipyrido[3,2-*a*:2'3'-*c*]phenazin) zeigt Spin-Crossover mit großer Hysterese ( $\Delta T_c = 40 \text{ K}$ ).<sup>[251]</sup> Ursächlich für die ausgeprägten kooperativen Effekte in diesen Systemen sind  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der Liganden mit der weiträumigen aromatischen Struktur. Ähnliche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen führen zu einer großen thermischen Hysterese in  $[\text{Fe}(\text{qsal})_2](\text{NCS})$  ( $\text{Hqsal}$  = *N*-(8-Chinoly)salicylaldimin).<sup>[252]</sup> Der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spin-Crossover-Komplex zeigt eine zweistufige Umwandlung, und die Hysteresebreite des zweiten Schritts beträgt ca. 70 K.

Ein weiteres Beispiel für Hystereseverhalten findet sich beim  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Fe}(\text{paptH})_2](\text{NO}_3)_2$  ( $\text{paptH}$  = 2-(2-Pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazol) mit einer Hysteresebreite von ca. 34 K bei  $T_{1/2\downarrow} = 229 \text{ K}$  und  $T_{1/2\uparrow} = 263 \text{ K}$ .<sup>[253]</sup>

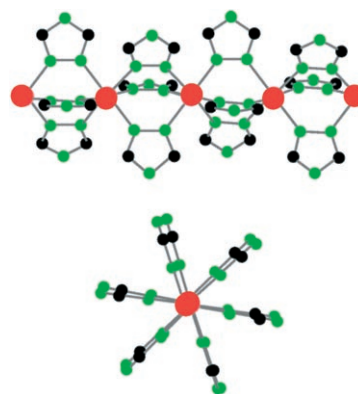
Bereits 1977 wurde eine besonders große thermische Hysterese beim  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2-pic = 2-Picolylamin) beobachtet.<sup>[254]</sup> Mit Werten von  $T_{1/2\downarrow} = 199 \text{ K}$  und  $T_{1/2\uparrow} = 290 \text{ K}$  beträgt die Hysteresebreite beachtliche 91 K. Sorai et al. haben dieses System kürzlich erneut untersucht und fanden, dass es sich um eine scheinbare Hysterese handelt, die auf der Existenz einer metastabilen LS-Phase beruht.<sup>[255]</sup>

### 9.1.2. Raumtemperatur-Hysterese

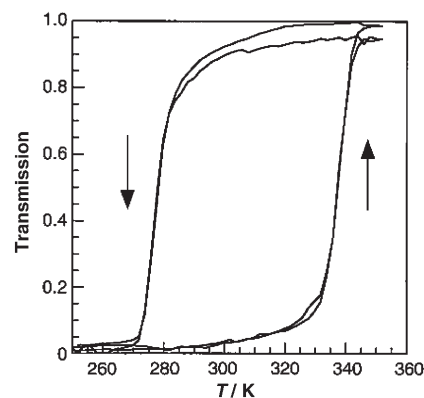
Hysterese bei Raumtemperatur wird bei einer Reihe von Spin-Crossover-Komplexen von  $\text{Fe}^{\text{II}}$  gefunden. Der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$  ( $\text{Htrz}$  = 1,2,4-*H*-Triazol) zeigt bei Zusatz geringer Mengen Wassers eine abrupte Umwandlung mit einer Hystereseschleife von 17 K ( $T_{1/2\downarrow} = 296 \text{ K}$  und  $T_{1/2\uparrow} = 313 \text{ K}$ ) knapp oberhalb der Raumtemperatur.

Bei Mischungen der  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3](\text{ClO}_4)_2$  und  $[\text{Fe}(\text{4-NH}_2\text{-trz})_3](\text{ClO}_4)_2$  (4-NH<sub>2</sub>-trz = 4-Amino-1,2,4-triazol) sinkt die Übergangstemperatur mit zunehmendem Anteil von  $[\text{Fe}(\text{4-NH}_2\text{-trz})_3]$  ab. Bei einem Mischungsverhältnis von 0.05, d.h.  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]_{3-3x}[\text{Fe}(\text{4-NH}_2\text{-trz})_3]_x(\text{ClO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.05$ ) (Abbildung 33), erfolgt die Hysterese bei Umgebungstemperatur ( $T_{1/2\downarrow} = 288 \text{ K}$  und  $T_{1/2\uparrow} = 304 \text{ K}$ ). Bei 294 K liegt die Verbindung in zwei unterschiedlichen Farben vor, je nach vorheriger Behandlung der Probe.<sup>[256]</sup> Bei Ersatz des  $\text{ClO}_4^-$  in  $[\text{Fe}(\text{4-NH}_2\text{-trz})_3](\text{ClO}_4)_2$  durch eine Mischung von  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{BF}_4^-$  im Verhältnis 0.85:0.15 zeigt die Verbindung eine Hysteresebreite von ca. 60 K im Bereich der Umgebungstemperatur (Abbildung 34).<sup>[257]</sup> Auch der verwandte Komplex  $[\text{Fe}(\text{hyptrz})_3](4\text{-Chlor-3-nitrophenylsulfonat})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{hyptrz}$  = 4-(3'-Hydroxypropyl)-1,2,4-triazol) zeigt einen Spinübergang mit ausgeprägter thermischer Hysterese von etwa 50 K, wobei der Effekt allerdings unterhalb der Raumtemperatur eintritt.<sup>[258]</sup>

Eine weiterer Komplex mit thermischer Hysterese bei Raumtemperatur ist  $[\text{Fe}(\text{pyz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ , der sich durch Dehydratisierung von  $[\text{Fe}(\text{pyz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2-3$ ) bei 430 K erhalten lässt.<sup>[259]</sup> Wie in Abbildung 35 gezeigt, umspannt die Hystereseschleife etwa 24 K.<sup>[260]</sup> Auch der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex  $\text{Li}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5-Br-thsa})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  weist eine große Hysteresebreite von 39 K im Bereich der Raumtemperatur auf ( $T_{1/2\downarrow} = 294 \text{ K}$  und  $T_{1/2\uparrow} = 333 \text{ K}$ ).<sup>[261]</sup>



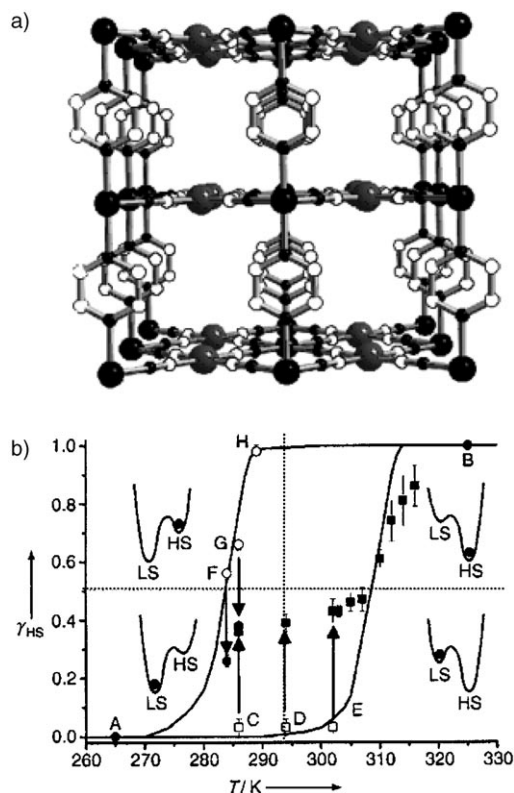
**Abbildung 33.** Struktur einer polymeren Kette von  $\{\text{Fe}(\text{4-Rtrz})_3\}$  im LS-Zustand der Spin-Crossover-Verbindung  $[\text{Fe}(\text{4-Rtrz})_3]\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (4-Rtrz = 4-R-1,2,4-Triazol; R = H oder NH<sub>2</sub>) in Ansicht senkrecht (oben) und entlang der Kette (unten) (Fe rot, N grün, C schwarz). Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [257]. Copyright 1998, American Association for the Advancement of Science.



**Abbildung 34.** Thermische Hysterese des in einem Polymer eingebetteten Komplexes  $[\text{Fe}(\text{4-NH}_2\text{-trz})_3](\text{NO}_3)_{1.7}(\text{BF}_4)_{0.3}$ , detektiert durch Transmission bei 520 nm. Die Hystereseschleife war in mehreren Dutzend Durchläufen reproduzierbar. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [257]. Copyright 1998, American Association for the Advancement of Science.

### 9.1.3. Inverse Spinübergänge mit großer Hysterese bei Raumtemperatur

Der Cobalt(II)-Komplex  $[\text{Co}(\text{C}_{16}\text{-tpy})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{C}_{16}\text{-tpy}$  = 4'-Hexadecyloxy-2,2':6',2''-terpyridin) eines Terpyridinliganden mit langen Alkylseitenketten zeigt eine große Hysterese mit einem Wechsel des Spins von  $S = 1/2$  zu  $S = 3/2$ .<sup>[44]</sup> Gemäß Abbildung 36a, die die magnetischen Eigenschaften der Verbindung zeigt, erfolgt der thermisch induzierte Spin-Crossover knapp unterhalb der Raumtemperatur mit einer Hysteresebreite von 43 K ( $T_{1/2\downarrow} = 217 \text{ K}$  und  $T_{1/2\uparrow} = 260 \text{ K}$ ). Interessant ist, dass der Übergang vom LS- zum HS-Zustand bei Abkühlung und der umgekehrte Übergang bei Erwärmung stattfindet, denn für gewöhnlich liegt die Tieftemperaturphase im LS- und die Hochtemperaturphase im HS-Zustand vor. Man spricht daher von einem inversen Spinübergang. Auch  $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{-tpy})_2](\text{BF}_4)_2$  ( $\text{C}_{14}\text{-tpy}$  = 4'-Tetradecyloxy-2,2':6',2''-terpyridin) zeigt einen inversen Spinüber-



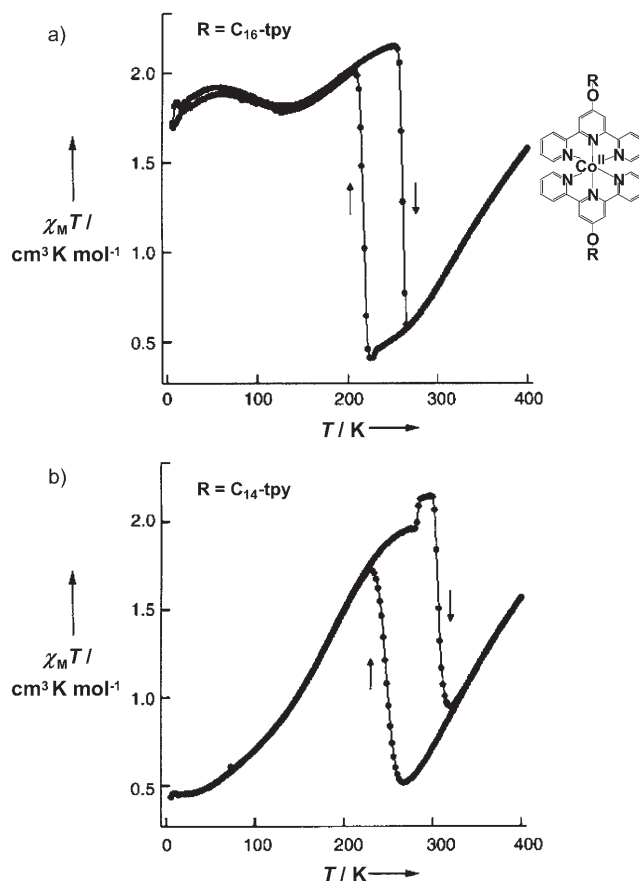
**Abbildung 35.** a) Struktur von  $[\text{Fe}(\text{pyz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]_2$ .<sup>[259,260]</sup> b) Anteil der High-Spin-Eisen(II)-Ionen vor und nach Bestrahlung mit zehn Laserpulsen an den Punkten A–H der Hystereseschleife von  $[\text{Fe}(\text{pyz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]_2$ . Es sind auch Datenpunkte gezeigt, die nach Bestrahlung am Punkt E und anschließender Erwärmung erhalten wurden. Ferner sind in jedem der vier durch gestrichelte Linien abgeteilten Quadranten die schematischen Diagramme der freien Enthalpie der LS- und HS-Zustände bei der jeweiligen Temperatur dargestellt. Abdruck aus Lit. [260].

gang, der nach Abbildung 36b bei Raumtemperatur beobachtet werden kann und eine große Hysterese aufweist ( $\Delta T = 56 \text{ K}$  bei  $T_{1/2\downarrow} = 250 \text{ K}$  und  $T_{1/2\uparrow} = 306 \text{ K}$ ). Es wird angenommen, dass die inversen Spinübergänge auf strukturellen Phasenumwandlungen beruhen, für deren Induktion die langen Alkylketten eine wesentliche Rolle spielen.

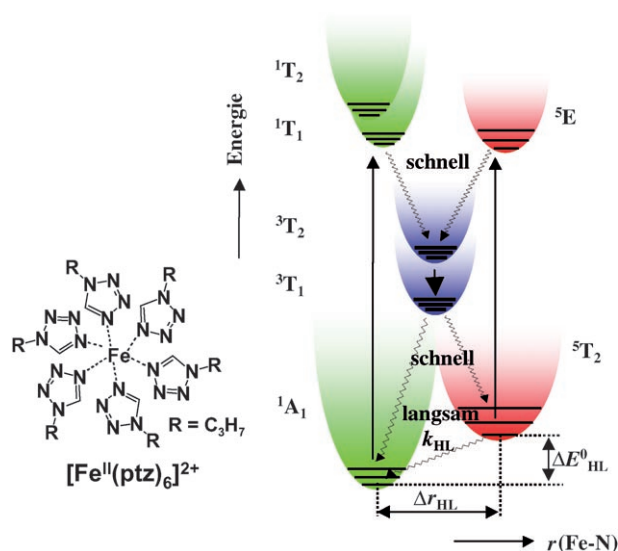
## 9.2. Photoinduzierte Phasenumwandlungen in Spin-Crossover-Komplexen

### 9.2.1. Lichtinduzierter Abfang angeregter Zustände

Einige Spin-Crossover-Komplexe zeigen als eine wichtige Eigenschaft photoinduzierte Spinübergänge, bezeichnet als „light induced excited spin state trapping“ (LIESST) (Abbildung 37). Der LIESST-Effekt wurde von Decurtins und Mitarbeitern entdeckt,<sup>[7,49]</sup> und in der Folge wurde über eine Vielzahl von  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -LIESST-Komplexen berichtet, die photoinduzierte Übergänge von LS- zu HS-Zuständen eingehen. Hauser fand zudem, dass durch Bestrahlung mit rotem Licht auch ein inverser Spinübergang induziert werden kann („inverser LIESST-Effekt“).<sup>[262]</sup> Über einen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex mit LIESST-Effekten wurde kürzlich ebenfalls berichtet.<sup>[50]</sup>



**Abbildung 36.** a) Auftragung von  $\chi_M T$  über  $T$  für  $[\text{Co}(\text{C}_{16}\text{-tpy})_2](\text{BF}_4)_2$  und Molekülstruktur von  $[\text{Co}(\text{R-tpy})_2]^{2+}$  ( $\text{R} = \text{C}_{16}$  oder  $\text{C}_{14}$ ). b) Auftragung von  $\chi_M T$  über  $T$  für  $[\text{Co}(\text{C}_{14}\text{-tpy})_2](\text{BF}_4)_2$ . Abdruck aus Lit. [44].



**Abbildung 37.** Schematische Darstellung des LIESST-Effekts und des inversen LIESST-Effekts eines  $d^6$ -Komplexes im Spin-Crossover-Bereich;<sup>[7]</sup> chemische Struktur von  $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]^{2+}$ .

Außer  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexen sind bisher keine weiteren LIESST-Verbindungen bekannt. Durch Einkristalldiffraktometrie und Raman-Streuung wurde belegt, dass sich die

Struktur eines photoinduzierten HS-Zustands von der Struktur der thermisch gebildeten HS-Form unterscheidet.<sup>[263,264]</sup> Das bedeutet, dass durch Bestrahlung mit Licht in einigen Spin-Crossover-Komplexen eine neue Phase erzeugt werden kann, die der Struktur des bei hohen Temperaturen zugänglichen HS-Zustands ähnelt, aber nicht mit ihr identisch ist.

### 9.2.2. Photoinduzierte Phasenumwandlungen in Spin-Crossover-Komplexen

Der LIESST-Effekt wird nur bei tiefen Temperaturen beobachtet.<sup>[7,265]</sup> Für die Steuerung von Spinzuständen bei höheren Temperaturen hat man eine andere Methode entwickelt, nämlich die Photoinduktion von Phasenumwandlungen. 1992 berichteten Koshihara et al. über die Induktion von Phasenumwandlungen in Poly(diacetylen)-Filmen.<sup>[266]</sup> Dieses Material geht eine Umwandlung zwischen der A- und der B-Phase ein, die sich farblich unterscheiden; hierbei kann Hystereseverhalten beobachtet werden. Durch Lichtbestrahlung des Polymers innerhalb der Hystereseschleife wird eine Umwandlung zwischen der A- und der B-Phase induziert. Der Vorgang wird als photoinduzierte Phasenumwandlung bezeichnet.

Durch Anwendung dieser Methode auf molekulare Magnete könnte eine Phasenumwandlung mit gleichzeitiger Änderung der magnetischen Eigenschaften erreicht werden. Tatsächlich wurden einige Verbindungen entdeckt, die diese Art von photoinduzierten Magnetisierungseffekten zeigen. Ein Beispiel ist  $[\text{Fe}(\text{pyz})\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$ , das durch einen einzelnen Laserpuls angeregt wurde.<sup>[260]</sup> Wie Abbildung 35b erkennen lässt, ist der bei 305 K stabile Zustand im Aufheizungsmodus die HS-Form. Durch kooperative Effekte wird das System aber im LS-Zustand gehalten, ohne sich in den stabileren HS-Zustand umzuwandeln. Durch Anregung des Komplexes bei dieser Temperatur wird die Phasenumwandlung des metastabilen LS- in den stabileren HS-Zustand induziert. Dieser Spinübergang lässt sich durch einen einzigen Puls eines Nd:YAG-Lasers (8-ns-Puls bei  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) auslösen.

Auch die inverse Phasenumwandlung kann durch Licht dieser Wellenlänge erreicht werden, wenn der HS-Zustand im Abkühlungsmodus bei 285 K präpariert wird. Bestrahlung dieser Phase mit einem Laserpuls induziert den Übergang vom HS- zum LS-Zustand. Dieser Komplex kann somit bei Raumtemperatur Spinübergänge in beide Richtungen eingehen.

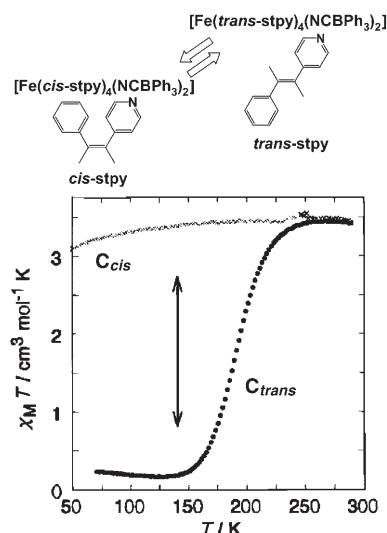
Bereits früher haben Freysza et al. berichtet, dass innerhalb der Hystereseschleife ein einzelner Laserpuls einen Spinübergang in  $[\text{Fe}(\text{pm-bia})_2(\text{NCS})_2]$  (pm-bia = *N*-2'-Pyridylmethyl-4-aminobiphenyl) hervorrufen kann.<sup>[267]</sup> Auch Liu et al. haben einen vergleichbaren photoinduzierten Spinübergang innerhalb der Hystereseschleife von  $[\text{FeL}(\text{CN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  gefunden (L ist eine makrocyclische Schiff-Base mit  $\text{N}_3\text{O}_2$ -Koordination).<sup>[268]</sup> In diesen beiden Systemen wurde nur der Übergang des LS- in den HS-Zustand beobachtet.

Diese Methode ist gut geeignet, um magnetische Eigenschaften bei höheren Temperaturen zu schalten. Ähnliche

photoinduzierte Phasenumwandlungen wurden auch im FeMn-Preußischblau,<sup>[201]</sup> in TTTA-Molekülen<sup>[165,166]</sup> und im FeCo-Preußischblau<sup>[269,270]</sup> beobachtet.

### 9.2.3. Ligandeninduzierte Spinübergänge

Eine weitere Methode zur Steuerung von Spinübergängen bei relativ hohen Temperaturen beruht auf ligandeninduzierten Spinübergängen.<sup>[271,272]</sup> Abbildung 38 zeigt als Beispiel



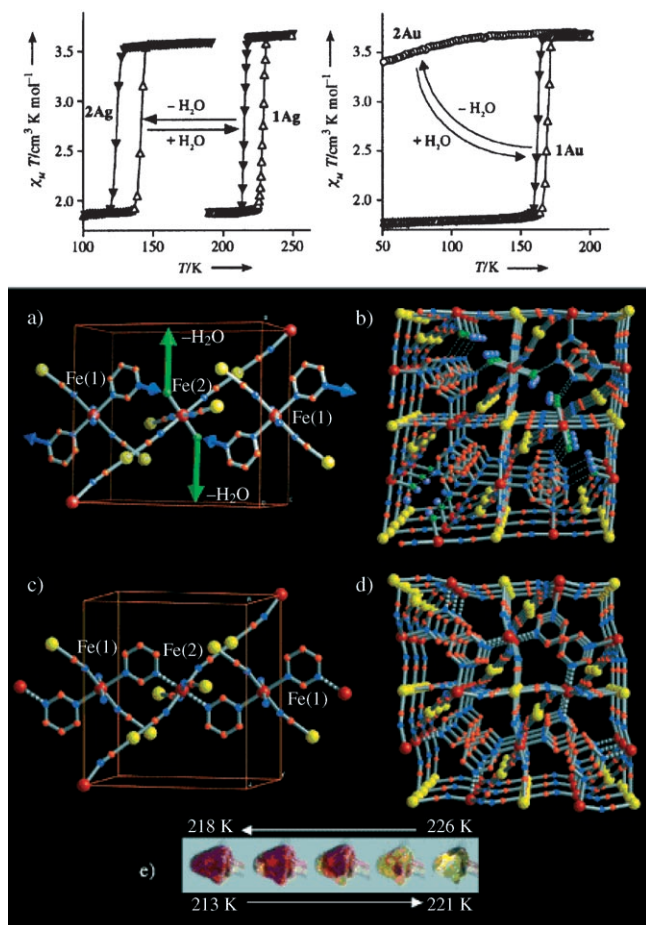
**Abbildung 38.** Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  für die  $C_{trans}$ - und  $C_{cis}$ -Formen von  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ . Bei 140 K sollte die photoinduzierte  $C_{cis} \rightleftharpoons C_{trans}$ -Umwandlung zu einem HS-LS-Crossover des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  führen. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [273]. Copyright 1996, The American Chemical Society.

den  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$  (*trans-stpy* = *trans*-1-Phenyl-2-(4-pyridyl)ethen), der einen Spinübergang bei 190 K aufweist, während die *cis*-Form,  $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ , bei allen Temperaturen im HS-Zustand vorliegt. Bei Bestrahlung lässt sich eine Photoisomerisierung des stpy-Liganden erreichen, die das Ligandenfeld des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexes so beeinflusst, dass ein Spin-Crossover des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ions erfolgt.<sup>[273]</sup> Auch bei Spin-Crossover-Komplexen von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  wurden derartige ligandeninduzierte Spinübergänge beobachtet.<sup>[274]</sup>

### 9.3. Steuerung des Spin-Crossover durch Gastmoleküle in offenen metallorganischen Gerüststrukturen

Ein durch Gastmoleküle hervorgerufener Schaltprozess innerhalb der Hystereseschleife wurde in den Spin-Crossover-Koordinationspolymeren  $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1Ag**)  $\rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})\{\text{Ag}(\text{CN})_2\}]_2$  (**2Ag**) und  $[\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1Au**)  $\rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{pmd})(\text{H}_2\text{O})\{\text{Au}(\text{CN})_2\}]_2$  (**2Au**) (pmd = Pyrimidin) gefunden.<sup>[31,275]</sup> Wie in Abbildung 39 gezeigt, ändern sich die magnetischen Eigenschaften

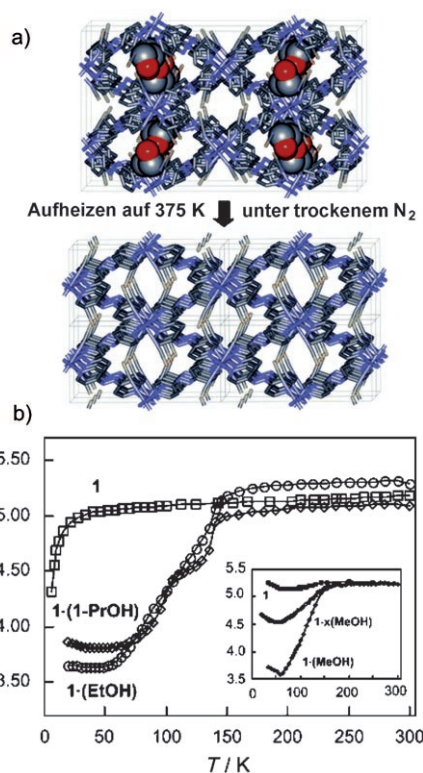




**Abbildung 39.** Oben: Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$ .<sup>[275]</sup> Unten: Elementarzelle von **1Ag** mit Darstellung der verschiedenen Netzwerke. a) Die Pfeile an den nichtkoordinierenden Stickstoffatomen (blau) und den koordinierten Wassermolekülen (grün) deuten die topologischen Strukturumwandlungen in der Festphase an. b) Perspektivische Ansicht der drei Netzwerke entlang [001] zur Verdeutlichung der Wasserstoffbrücken (pmd)N...H<sub>2</sub>O. c) Elementarzelle von **2Au**; dargestellt ist, wie die verbrückenden pmd-Liganden zur Bildung kontinuierlicher Ketten führen (gestreifte Bindungen markieren die nach Dehydratisierung neu gebildeten koordinativen Bindungen). d) Perspektivische Ansicht des neu gebildeten 3D-Netzwerks von **2Au**. e) Photographische Aufnahmen, die den Farbwechsel eines Einkristalls von **1Ag** im Bereich der Übergangsregion zeigen (gelbe und tiefröte Farben entsprechen den High- bzw. Low-Spin-Zuständen). Abdruck aus Lit. [275].

bei Abgabe des Kristallwassers. Eine Rietveld-Analyse belegt, dass hierbei eine strukturelle Umwandlung von drei sich durchdringenden Netzen in ein einziges dreidimensionales Netz stattfindet.

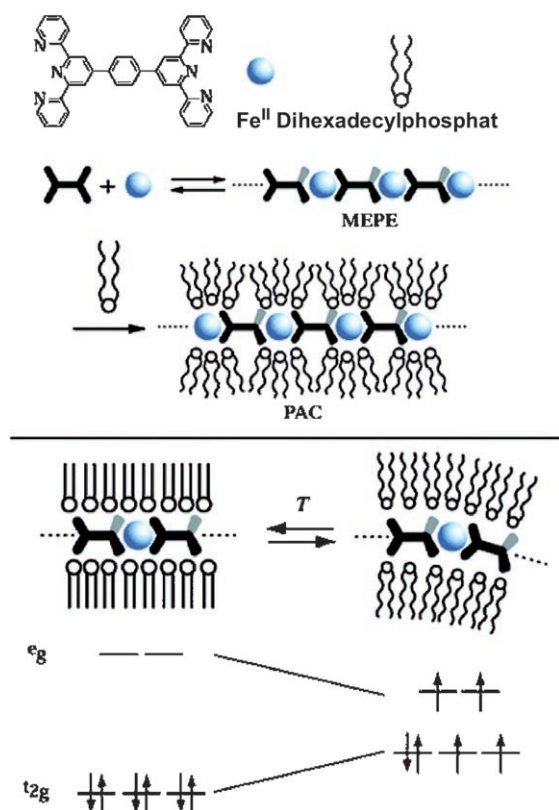
Ein gastabhängiger Spin-Crossover wurde auch im nanoporösen Gerüst  $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4] \cdot (\text{Guest})$  beobachtet (azpy = *trans*-4,4'-Azopyridin).<sup>[276]</sup> Der Spin-Crossover wird hier von Änderungen der lokalen Geometrie der Eisen(II)-Zentren bei Aufnahme und Abgabe des Gastmoleküls beeinflusst. So zeigt  $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4]$  ohne Gastmolekül keinen Spin-Crossover, während nach Aufnahme eines Gastmoleküls Spin-Crossover eintritt (Abbildung 40).



**Abbildung 40.** a) Kristallstrukturen von  $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4] \cdot (\text{EtOH})$  bei 150 K und 375 K. Die Gerüstatome sind als Stäbchen und die Atome des Gastmoleküls (Ethanol) als Kugeln dargestellt.<sup>[276]</sup> b) Magnetische Eigenschaften von  $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4] \cdot x(\text{Guest})$ . Das Spin-Crossover-Verhalten wird durch die Gastmoleküle stark beeinflusst. Der Einschub zeigt die Effekte bei teilweiser oder vollständiger Entfernung des Methanols aus  $[\text{Fe}_2(\text{azpy})_4(\text{NCS})_4] \cdot (\text{MeOH})$ . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [276]. Copyright 2002, American Association for the Advancement of Science.

#### 9.4. Steuerung des Spin-Crossover durch Modifikation von Liganden mit Alkylresten

Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung magnetischer Eigenschaften von Spin-Crossover-Komplexen beruht auf der Modifikation von Liganden mit Alkylketten.<sup>[277–281]</sup> Galyametdinov et al. gaben das erste Beispiel für die Koexistenz von flüssigkristallinen Eigenschaften und thermischen Spinübergängen in einem  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplex mit *N*-Alkyloxysalicylidenyl-*N'*-ethyl-*N*-ethylendiamin als Ligand.<sup>[277]</sup> Ein durch eine Phasenumwandlung induzierter Spinübergang wurde auch in selbstorganisierten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexen gefunden.<sup>[278,279]</sup> Bodenthin et al. schlugen vor, dass die Phasenumwandlung mechanische Spannungen in die Koordinationssphäre des  $\text{Fe}^{\text{II}}$  bringt, was dann zu einem Übergang vom LS- in den HS-Zustand führt (Abbildung 41).<sup>[279]</sup> Kürzlich wurden auch dendrimere  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplexe vom Typ  $[(\text{Gn}-\text{trz})\text{Fe}]$  (*Gn*-*trz*: *trz* = Triazol; *n* = Generationszahl 0–2) mit Spin-Crossover-Verhalten synthetisiert (Abbildung 42).<sup>[281]</sup> Die Temperatur des Spin-Crossover ( $T_c = 335 \rightarrow 315 \rightarrow 300 \text{ K}$ ) sinkt mit ansteigender Generationszahl des Dendrimers ( $n = 0 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ ).



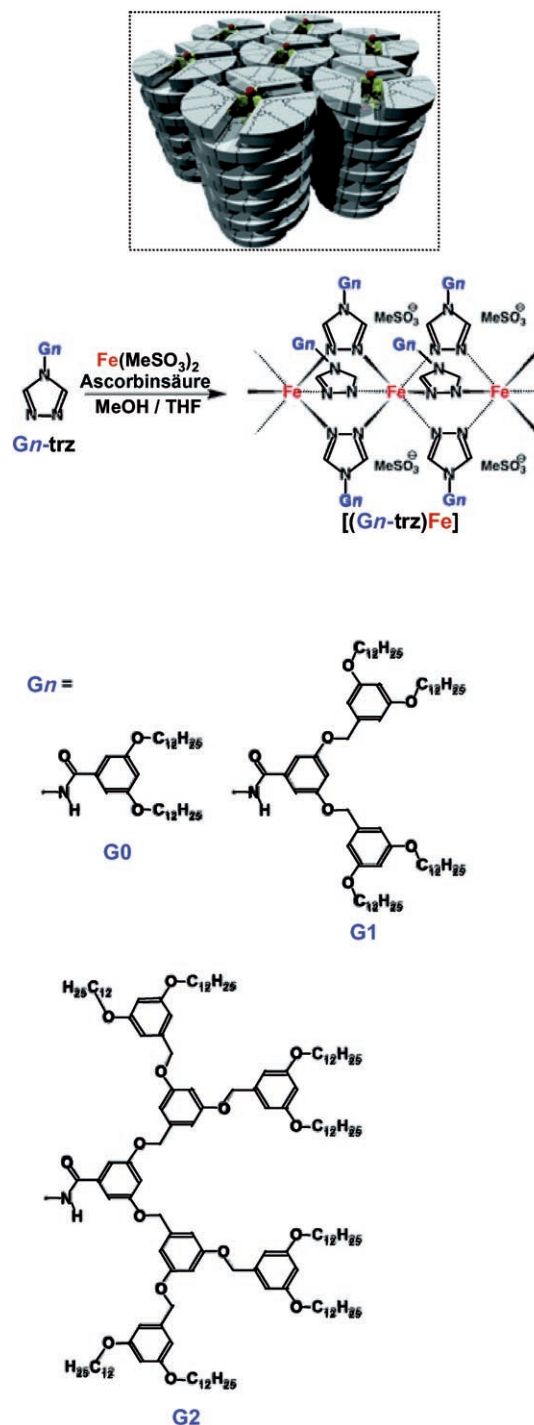
**Abbildung 41.** Oben: Selbstorganisation von ditopischen Bis(terpyridin)-Liganden und Eisenacetat in wässriger Lösung führt zur Bildung eines supramolekularen Metallopolyelektrolyten (MEPE). Die anschließende Selbstorganisation des MEPE und des Dihexadecylphosphats liefert einen Polyelektrolyt-Amphiphil-Komplex (PAC).<sup>[279]</sup> Unten: Schmelzen der Alkylketten in der amphiphilen Mesophase bewirkt einen Spinübergang vom diamagnetischen LS-Zustand in die paramagnetische HS-Form. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [279]. Copyright 2005, The American Chemical Society.

### 9.5. Mehrstufige Übergänge in Spin-Crossover-Clustern

Die Entwicklung molekularer Cluster mit mehr als einem Metallatom ist ein interessantes Forschungsgebiet, da elektronische, magnetische und elastische Wechselwirkungen zu ungewöhnlichem Spinverhalten führen können.

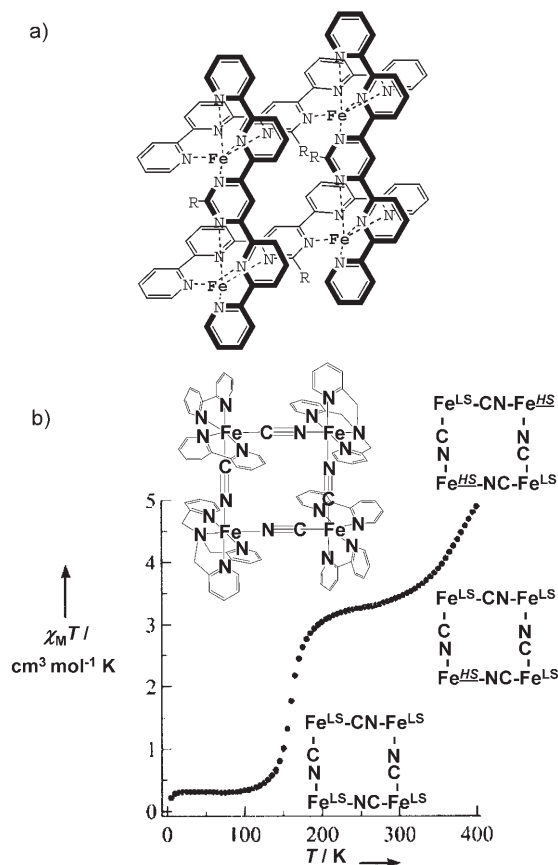
Der zweikernige  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}(\text{bpy})\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}]$  ( $\text{bt} = 2,2'$ -Bithiazolin;  $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyrimidin) geht einen zweistufigen Spinübergang ein,<sup>[282]</sup> der als  $\text{HS-HS} \rightleftharpoons \text{HS-LS} \rightleftharpoons \text{LS-LS}$  formuliert werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass die antiferromagnetischen elastischen Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ionen eine wichtige Rolle bei diesem Phänomen spielen. Wegen der antiferromagnetischen Wechselwirkungen beträgt der Spingrundzustand der  $[\{\text{Fe}^{\text{II-HS}}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}(\text{bpy})\{\text{Fe}^{\text{II-HS}}(\text{bt})(\text{NCS})_2\}]$ -Spezies  $S = 0$ . Dieser zweikernige  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex ist eine ungewöhnliche Verbindung, bei der Spin-Crossover und magnetische Wechselwirkungen kombiniert sind.

Ferner wurden beim vierkernigen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Fe}_4\text{L}_4](\text{ClO}_4)_8$  ( $\text{L} = 4,6$ -Bis( $2,2''$ -bipyrid-6'-yl)-2-phenyl-pyrimidin) (Abbildung 43 a) mit einer  $[2 \times 2]$ -Gitterstruktur durch Temperaturwechsel hervorgerufene Spinübergänge der Form HS-



**Abbildung 42.** Synthese von  $[(\text{Gn-trz})\text{Fe}]$  ( $n = 0-2$ ). Einschub: Struktur eines Spin-Crossover-Dendrimers. Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [281]. Copyright 2005, The American Chemical Society.

$\text{HS-HS-LS} \rightleftharpoons \text{HS-HS-LS-LS} \rightleftharpoons \text{HS-LS-LS-LS}$  gefunden.<sup>[283]</sup> Diese Umwandlungen lassen sich ebenso durch Bestrahlung oder Druck erreichen. Schließlich wurde im quadratischen  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4(\mu\text{-CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$  eine zweistufige Umwandlung beobachtet.<sup>[284]</sup> Wie in Abbildung 43 b gezeigt, geht eines der an tpa koordinierten Fe-Ionen bei 160 K einen Spinübergang ein, während das verbleibende Fe-Ion diesen Übergang erst bei Erwärmen auf 300 K eingeht.



**Abbildung 43.** a) Molekülstruktur von  $[\text{Fe}_4\text{L}_4](\text{ClO}_4)_8$ .<sup>[283]</sup> b) Molekülstruktur von  $[\text{Fe}^{\text{II}}_4(\mu\text{-CN})_4(\text{bpy})_4(\text{tpa})_2](\text{PF}_6)_4$  und Auftragung von  $\chi_M T$  über  $T$ . Abdruck aus Lit. [284].

Eine Reihe weiterer interessanter Phänomene wurde in jüngster Zeit beobachtet, wobei insbesondere die Entwicklung multifunktionaler Materialien mit einer Kombination von Spin-Crossover und Leitfähigkeit oder dielektrischen Eigenschaften viel Aufmerksamkeit gefunden hat.<sup>[285,286]</sup> Ausführlichere Darstellungen finden sich in einem neueren Übersichtsartikel.<sup>[9]</sup>

## 10. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben jüngste Fortschritte bei der Entwicklung schaltbarer Moleküle beschrieben. Bestrahlung, elektrochemische Redoxreaktionen, die Aufnahme oder Abgabe von Ionen und Gastmolekülen sowie externer Druck lassen sich zur Steuerung der magnetischen Eigenschaften zahlreicher Materialien nutzen. Zu diesem Zweck können Ligandenfelder, intermolekulare Wechselwirkungen (z. B.  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken), Molekülstrukturen (z. B. poröse Netze) und die Energien der Grenzorbitale in gewünschter Weise eingestellt werden. Mit diesen Konzepten ist die Synthese neuer Verbindungen mit dynamischen Eigenschaften möglich, auch wenn einige Entdeckungen weiterhin dem Zufall zu verdanken sein werden.

Eine wichtige Rolle bei vielen Schaltphänomenen spielen Strukturänderungen, deren Bandbreite von Änderungen der

Ligand-Metall-Abstände über Jahn-Teller-Verzerrungen bis hin zu Wechseln zwischen planaren und tetraedrischen Strukturen reicht. Diese Veränderungen gehen in die Entropieterme ein, was zu der Möglichkeit führt, entropiegetriebene Phasenumwandlungen zu induzieren. Auch die Relaxation metastabiler Zustände in die Grundzustände kann durch große Strukturänderungen wirksam unterbunden werden, wie es bei vielen Spin-Crossover-Komplexen der Fall ist. Damit eine Verbindung Schaltphänomene zeigen kann, muss sie energetisch nahe liegende Zustände aufweisen.

Der gezielte Entwurf schaltbarer magnetischer Moleküle gewinnt zunehmend an Bedeutung. Eine besondere Herausforderung für die Zukunft betrifft die Steuerung magnetischer Eigenschaften durch Licht. Die meisten photoschaltbaren magnetischen Materialien arbeiten noch unterhalb der Temperatur flüssigen Stickstoffs, und es wird wesentlich sein, in den Bereich der Raumtemperatur zu gelangen. Photochrome Verbindungen weisen selbst bei Raumtemperatur noch Bistabilität auf, sodass sich eine Möglichkeit bietet, metastabile Zustände von Molekülverbindungen bei Raumtemperatur abzufangen. Insbesondere Diarylethene zeigen reversible Photoisomerisierungen über viele Zyklen hinweg.<sup>[287]</sup> Auch die Entwicklung von Raumtemperatur-Photomagneten könnte also möglich sein. Tatsächlich konnte der metastabile Zustand eines Kupferkomplexes im Bereich der Raumtemperatur abgefangen werden,<sup>[108]</sup> und auch ligandinduzierter Spin-Crossover wurde bei Raumtemperatur beobachtet.<sup>[272]</sup>

Eine weitere Methode zur Steuerung magnetischer Eigenschaften bei Raumtemperatur beruht auf photoinduzierten Phasenumwandlungen. Ein wichtiger Aspekt ist dabei, dass im Falle von Phasenumwandlungen ein Schwellenverhalten auftreten kann, sodass die Umwandlung erst bei einer bestimmten Strahlungsintensität erfolgt. Ein generelles Problem bei der Photosteuerung mit photochromen Verbindungen ist der mögliche Verlust gespeicherter Informationen durch Streulicht aus der Umgebung, was im Falle photoinduzierter Phasenumwandlungen vermieden werden könnte. Die Untersuchung photoinduzierter Phasenumwandlungen bei zugleich großer Hystereseweite ist daher ein zentrales Thema künftiger Forschungen.

Ebenfalls reizvoll ist die Entwicklung neuer Verbindungen, in denen photoschaltbare Eigenschaften und magnetisches Einzelmolekülverhalten (oder Einzelkettenverhalten) kombiniert sind.<sup>[127]</sup> Bei makroskopischen Magneten ist es nicht möglich, den Flächenbedarf eines einzelnen Speichersegments unter einige Nanometer zu reduzieren, während mit Einzelmolekülmagneten Speicherflächen dieser Größenordnung zugänglich sind.

Ein weiteres Thema ist die Synthese von Molekülclustern mit abrupten Übergängen und Hystereseverhalten. Einzelmolekülmagnete zeigen Hysteresen in den  $M$ - $H$ -Auftragungen, und es wäre aus konzeptioneller Sicht sehr attraktiv, auch Einzelcluster mit  $M$ - $H$ -Hysteresen zu entwickeln.

Ein weiteres wichtiges Arbeitsgebiet ist die elektrische Steuerung magnetischer Eigenschaften. Aus dem Bereich der Spinelektronik kennt man das Phänomen der strominduzierten Polumkehr,<sup>[288]</sup> doch sind derartige Effekte auf molekularer Ebene noch unbekannt. Daher scheint es lohnend, die



Kombination von magnetischem Verhalten und Leitfähigkeitseigenschaften bei molekularen Verbindungen zu untersuchen. Auch die Kombination oder Koexistenz photomagnetischer und supraleitender Materialien erscheint interessant, da Magnetismus und Supraleitfähigkeit normalerweise inkompatibel sind.

Neben der Herstellung neuer Verbindungen ist es unerlässlich, auch Techniken für die Implementierung schaltbarer Molekülmagnete in reale Speichermedien sowie für ihre Adressierung zu entwickeln. So arbeiten viele Gruppen an der Synthese neuer Moleküle mit möglichen Anwendungen in molekularen Funktionseinheiten, doch nur wenige Studien befassen sich mit der Anordnung und Adressierung solcher Moleküle auf der Nanometerskala.<sup>[289]</sup>

## Abkürzungen

bdt	1,3,2-Benzodithiazolyl
bpy	2,2'-Bipyridin
5-Br-thsa	5-Bromsalicylaldehydthiosemicarbazon
bt	2,2'-Bithiazolin
CA	p-Chloranil
cat-N-bq	2-(2-Hydroxy-3,5-di- <i>tert</i> -butylphenylimino)-4,6-di- <i>tert</i> -butylcyclohexa-3,5-dienon dianionisches Semichinonat von cat-N-bq
cat-N-sq	dianionisches Semichinonat von cat-N-bq
CBDTA	Cyan-funktionalisiertes Benzodithiazolyl
Cl <sub>4</sub> cat	Tetrachlorocatechol
Cl <sub>4</sub> sq	Tetrachlorsemichinonat
cth	<i>dl</i> -5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
3,5-dbc	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2-catechol
3,6-dbc	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2-catechol
dbcat	3,5-dbc oder 3,6-dbc
3,5-dbsq	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2-semichinonat
3,6-dbsq	3,6-Di- <i>tert</i> -butyl-1,2-semichinonat
dbsq	3,5-dbsq oder 3,6-dbsq
dbq	3,5-dbc, 3,5-dbsq, 3,6-dbc oder 3,6-dbsq
dhbq	2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon
dmf	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dpa	2,2'-Dipyridylamin
dpp	Dipyrido[3,2- <i>a</i> :2':3'- <i>c</i> ]phenazin
dto	1,2-Dithiooxalat
Htr	1,2,4-1 <i>H</i> -Triazol
hyptr	4-(3'-Hydroxypropyl)-1,2,4-triazol
mm	1-Methyl-2-(methylthiomethyl)-1 <i>H</i> -benzimidazol
mnt	Malonitrildithiolat
4-NH <sub>2</sub> -tr	4-Amino-1,2,4-triazol
npbifc	Dineopentylbisferrocen
opba	<i>ortho</i> -Phenylbis(oxamat)
ox	Oxalat
papth	2-(2-Pyridylamino)-4-(2-pyridyl)thiazol
pda	<i>para</i> -Phenylenediamin
PDTA	1,3,2-Dithiazolo[4,5- <i>b</i> ]pyrazin-2-yl
phen	Phenanthrolin
phencat	9,10-Phenanthrendiolat
phensq	9,10-Phenanthrensemichinonat
phendiox	phencat oder phensq

2-pic	2-Picolylamin
pmd	Pyrimidin
pm-pea	<i>N</i> -(2'-Pyridylmethyl)-4-(phenylethynyl)anilin
ptz	1-Propyltetrazol
py	Pyridin
Py(Bn) <sub>2</sub>	<i>N,N</i> -Bis(benzyl)- <i>N</i> -[(2-pyridyl)methyl]amin
py <sub>2</sub> O	2,2'-Bis(pyridyl)ether
pyz	Pyrazin
R <sup>Bn</sup> Py	1-(4'- <i>R</i> -Benzyl)pyridinium
R <sup>Bn</sup> PyNH <sub>2</sub>	1-(4'- <i>R</i> '-Benzyl)-4-aminopyridinium
sp	Spiropyran
tcne	Tetracyanethylen
tcnq	Tetracyanquinodimethan
TDP-DTA	1,2,5-Thiadiazolo[3,4- <i>b</i> ]-1,3,2-dithiazolo[3,4- <i>b</i> ]pyrazin-2-yl
tEtopp	<i>meso</i> -Tetrakis(4-ethoxyphenyl)porphyrin
tmeda	<i>N,N,N,N</i> '-Tetramethylethylenediamin
tmpda	<i>N,N,N,N</i> '-Tetramethylpropylenediamin
tmphen	3,4,7,8-Tetramethyl-1,10-phenanthrolin
tpa	Tris(2-pyridylmethyl)amin
tpy	2,2':6',2''-Terpyridin
trans-stpy	<i>trans</i> -Form von 1-Phenyl-2-(4-pyridyl)ethen
tr	Triazol
TTF	Tetrathiafulvalen
TTTA	1,3,5-Trithia-2,4,6-triazapentalenyl

Wir danken Prof. A. Fujishima (KAST), Prof. K. Hashimoto (Universität Tokio) und Prof. T. Iyoda (Tokyo Institute of Technology) sowie allen unseren Mitarbeitern für Vorschläge zum Manuskript. Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (417) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur unterstützt.

Eingegangen am 2. Juni 2006  
Übersetzt von Dr. Detlef Schröder, Prag

- J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, 252, 1415–1417.
- S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdager, *Nature* **1995**, 378, 701–703.
- M. Kinoshita, P. Turek, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, Y. Nakazawa, M. Ishikawa, M. Takahashi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, *Chem. Lett.* **1991**, 1225–1228.
- R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 365, 141–143.
- D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 278–309; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268–297.
- A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M. G. Pini, M. A. Novak, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1810–1813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1760–1763.
- P. Gülich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109–2141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2024–2054.
- P. Gülich, Y. Garcia, T. Woike, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 839–879.
- J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.



- [10] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216–217, 99–125.
- [11] D. A. Shultz, *Comments Inorg. Chem.* **2002**, 23, 1–21.
- [12] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 827–835.
- [13] K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1999**, 357, 2977–3003.
- [14] A. J. Epstein, *MRS Bull.* **2003**, 28, 492–499.
- [15] O. Sato, *J. Photochem. Photobiol. C* **2004**, 5, 203–223.
- [16] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 45–87.
- [17] P. Gülich, A. Dei, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2852–2857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2734–2736.
- [18] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 415–433.
- [19] C. G. Pierpont, A. S. Attia, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2001**, 66, 33–51.
- [20] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2957–2971.
- [21] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 272, 704–705.
- [22] M. Verdager, *Science* **1996**, 272, 698–699.
- [23] S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. C* **2001**, 2, 71–88.
- [24] D. A. Pejaković, J. L. Manson, C. Kitamura, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, 374, 289–302.
- [25] A. Dei, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1184–1187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1160–1163.
- [26] P. Gülich, *Struct. Bonding (Berlin)* **1981**, 44, 83–195.
- [27] E. König, G. Ritter, S. K. Kulshreshtha, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 219–234.
- [28] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [29] P. Gülich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419–427.
- [30] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Munoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 121–141.
- [31] T. Glaser, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5846–5848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5668–5670.
- [32] *Topics In Current Chemistry, Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III*, Vol. 233–235 (Hrsg.: P. Gülich, H. A. Goodwin), Springer, Berlin, **2004**.
- [33] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4951–4957.
- [34] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8221–8229.
- [35] O.-S. Jung, D. H. Jo, Y.-A. Li, B. J. Conklin, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 19–24.
- [36] O. Cador, A. Dei, C. Sangregorio, *Chem. Commun.* **2004**, 652–653.
- [37] A. Caneschi, A. Dei, F. Fabrizi de Biani, P. Gülich, V. Ksenofontov, G. Levchenko, A. Hoefer, F. Renz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3926–3930.
- [38] S. H. Bodnara, A. Caneschi, A. Dei, D. A. Shultz, L. Sorace, *Chem. Commun.* **2001**, 2150–2151.
- [39] A. Caneschi, A. Cornia, A. Dei, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3419–3421.
- [40] O. Cador, F. Chabre, A. Dei, C. Sangregorio, J. V. Slagereen, M. G. F. Vaz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6432–6440.
- [41] J. Tao, H. Maruyama, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1790–1791.
- [42] E. Evangelio, D. R. Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2957–2971.
- [43] D. A. Shultz, *Magnetism: Molecules to Materials II* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 281–306.
- [44] S. Hayami, Y. Shigeyoshi, M. Akita, K. Inoue, K. Kato, K. Osaka, M. Takata, R. Kawajiri, T. Mitani, Y. Maeda, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4977–4981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4899–4903.
- [45] D. M. Adams, B. Li, J. D. Simon, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1580–1582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1481–1483.
- [46] D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11515–11528.
- [47] A. Bencini, A. Caneschi, C. Carbonera, A. Dei, D. Gatteschi, R. Righini, C. Sangregorio, J. V. Slagereen, *J. Mol. Struct.* **2003**, 656, 141–154.
- [48] P. L. Gentili, L. Bussotti, R. Righini, A. Beni, L. Bogani, A. Dei, *Chem. Phys.* **2005**, 314, 9–17.
- [49] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Kohler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 1–4.
- [50] S. Hayami, Z.-Z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7126–7127.
- [51] O. Sato, S. Hayami, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 443–470.
- [52] O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Seki, R. Nakajima, A. Fujishima, *Chem. Lett.* **2001**, 874–875.
- [53] O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, R. Nakajima, A. Fujishima, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 169–174.
- [54] O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, R. Nakajima, K. Seki, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, 149, 111–114.
- [55] O. Sato, S. Hayami, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, R. Nakajima, A. Fujishima, *Phase Transitions* **2002**, 75, 779–785.
- [56] F. Varret, M. Nogues, A. Goujon, *Magn. Mol. Mater.* **2001**, 257–295.
- [57] A. Cui, K. Takahashi, A. Fujishima, O. Sato, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 161, 243–246.
- [58] A. Cui, K. Takahashi, A. Fujishima, O. Sato, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 167, 69–73.
- [59] T. Yokoyama, K. Okamoto, K. Nagai, T. Ohta, S. Hayami, Z.-Z. Gu, R. Nakajima, O. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 345, 272–276.
- [60] C. Carbonera, A. Dei, J. F. Letard, C. Sangregorio, L. Sorace, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3198–3200; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3136–3138.
- [61] O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2229–2230.
- [62] G. A. Abakumov, V. I. Nevodchikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1982**, 266, 1407–1410.
- [63] C. W. Lange, M. Foldeaki, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4220–4222.
- [64] C. G. Pierpont, *Proc. Indiana Acad. Sci.* **2002**, 114, 247–254.
- [65] D. Ruiz, J. Yoo, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Chem. Commun.* **1998**, 2089–2090.
- [66] D. Ruiz-Molina, J. Veciana, K. Wurst, D. N. Hendrickson, C. Rovira, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 617–619.
- [67] D. Ruiz-Molina, K. Wurst, D. N. Hendrickson, C. Rovira, J. Veciana, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 347–351.
- [68] M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, B. J. Fitzgerald, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3961–3963.
- [69] A. S. Attia, O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 226, 91–98.
- [70] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1172–1179.
- [71] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6184–6187.
- [72] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3051–3056.
- [73] A. Caneschi, A. Dei, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3220–3222; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3005–3007.
- [74] N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, H.-L. Sun, F. Pan, S. Gao, P. Banerjee, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9714–9722.
- [75] G. Speier, Z. Tyeklar, P. Toth, E. Speier, S. Tisza, A. Rockenbauer, A. M. Whalen, N. Alkire, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5653–5659.
- [76] J. Rall, M. Wanner, M. Albrecht, F. M. Hornung, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2802–2809.

- [77] W. Kaim, M. Wanner, A. Knodler, S. Zalis, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 163–172.
- [78] S. Ye, B. Sarkar, M. Niemeyer, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4735–4738.
- [79] M. S. Dooley, M. A. McGuirl, D. E. Brown, P. N. Turowski, W. S. McIntire, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, 349, 262–264.
- [80] N. Shaikh, S. Goswami, A. Panja, X.-Y. Wang, S. Gao, R. J. Butcher, P. Banerjee, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5908–5918.
- [81] I. Ratera, D. Ruiz-Molina, F. Renz, J. Ensling, K. Wurst, C. Rovira, P. Gülich, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1462–1463.
- [82] D. Dolphin, T. Niem, R. H. Felton, I. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 5288–5290.
- [83] J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2201–2206.
- [84] Y. Shimazaki, F. Tani, K. Fukui, Y. Naruta, O. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10512–10513.
- [85] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6461–6463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6301–6303.
- [86] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3420–3426.
- [87] G. A. Abakumov, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, 278, 641–645.
- [88] G. A. Abakumov, G. A. Razuvaev, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 485–494.
- [89] M. Mitsumi, H. Goto, S. Umebayashi, Y. Ozawa, M. Kobayashi, T. Yokoyama, H. Tanaka, S.-I. Kuroda, K. Toriumi, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4236–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4164–4168.
- [90] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, J. R. Galan-Mascaros, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6222–6223.
- [91] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Güdel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6766–6779.
- [92] N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 678–684.
- [93] O. Sato, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 692–700.
- [94] Y. Umezono, W. Fujita, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1084–1085.
- [95] J. B. Torrance, J. E. Vazquez, J. J. Mayerle, V. Y. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 46, 253–257.
- [96] J. B. Torrance, A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail, S. J. LaPlaca, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 47, 1747–1750.
- [97] S. Aoki, T. Nakayama, A. Miura, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 626–629.
- [98] P. García, S. Dohaoui, P. Fertey, E. Wenger, C. Lecomte, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 104115.
- [99] S. Koshihara, Y. Takahashi, H. Sakai, Y. Tokura, T. Luty, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 2592–2600.
- [100] H. Okamoto, Y. Ishige, S. Tanaka, H. Kishida, S. Iwai, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 165202.
- [101] E. Collet, M. B.-L. Cointe, H. Cailleau, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, 75, 011002.
- [102] T. Mitani, G. Saito, Y. Tokura, T. Koda, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 842–845.
- [103] S. Horiuchi, Y. Okimoto, R. Kumai, Y. Tokura, *Science* **2003**, 299, 229–232.
- [104] T. Mochida, K. Takazawa, M. Takahashi, M. Takeda, Y. Nishio, M. Sato, K. Kajita, H. Mori, M. M. Matsushita, T. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2005**, 74, 2214–2216.
- [105] T. Mochida, S. Yamazaki, S. Suzuki, S. Shimizu, H. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76, 2321–2328.
- [106] S. Nishida, Y. Morita, K. Fukui, K. Sato, D. Shiomi, T. Takui, K. Nakasuji, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7443–7446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7277–7280.
- [107] J. Zhang, M. M. Matsushita, X. X. Kong, J. Abe, T. Iyoda, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12105–12106.
- [108] J. M. Herrera, V. Marvaud, M. Verdaguer, J. Marrot, M. Kalisz, C. Mathoniere, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5584–5587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5468–5471.
- [109] U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, *Z. Phys. A* **1977**, 280, 17–25.
- [110] T. Woike, W. Krasser, P. S. Bechthold, S. Haussuhl, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 1767–1770.
- [111] M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2669–2678.
- [112] Z.-Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 18289–18291.
- [113] Z.-Z. Gu, O. Sato, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1092–1097.
- [114] K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, 1, 235–238.
- [115] E. Wasserman, R. W. Murray, W. A. Yager, A. M. Trozzolo, G. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5076–5078.
- [116] T. Takui, K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 19, 120–124.
- [117] T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6449–6450.
- [118] T. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 368–371.
- [119] Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2147–2156.
- [120] H. Iwamura, *Pure. Appl. Chem.* **1986**, 58, 187–196.
- [121] H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 346–351.
- [122] Y. Teki, T. Takui, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3722–3723.
- [123] N. Koga, S. Karasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 1384–1400.
- [124] Y. Sano, M. Tanaka, N. Koga, K. Matsuda, H. Iwamura, P. Rabu, M. Drillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8246–8252.
- [125] S. Karasawa, M. Tanaka, N. Koga, H. Iwamura, *Chem. Commun.* **1997**, 1359–1360.
- [126] S. Karasawa, H. Kumada, N. Koga, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9685–9686.
- [127] S. Karasawa, G. Zhou, H. Morikawa, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13676–13677.
- [128] S. Karasawa, Y. Sano, T. Akita, N. Koga, T. Itoh, H. Iwamura, P. Rabu, M. Drillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10080–10087.
- [129] S. Nakatsuji, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 348–353.
- [130] K. Tanaka, F. Toda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2000**, 873–874.
- [131] L. Xu, T. Sugiyama, H. Huang, Z. Song, J. Meng, T. Matsuura, *Chem. Commun.* **2002**, 2328–2329.
- [132] T. Hayashi, K. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 565–566.
- [133] B. M. Monroe, G. C. Weed, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 435–448.
- [134] M. Kawano, T. Sano, J. Abe, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8106–8107.
- [135] H. Kurata, T. Tanaka, M. Oda, *Chem. Lett.* **1999**, 749–750.
- [136] H. Kurata, Y. Takehara, T. Kawase, M. Oda, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 538–539.
- [137] K. Hamachi, K. Matsuda, T. Itoh, H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 2937–2943.
- [138] K. Matsuda, M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. C* **2004**, 5, 169–182.
- [139] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7195–7201.
- [140] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8309–8310.
- [141] K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9896–9897.
- [142] K. Matsuda, M. Irie, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3466–3473.
- [143] K. Matsuda, M. Matsuo, S. Mizoguti, K. Higashiguchi, M. Irie, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11218–11225.
- [144] N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13344–13353.

- [145] I. Ratera, D. R. Molina, J. V. Gancedo, K. Wurst, N. Daro, J.-F. Létard, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 933–936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 919–922.
- [146] A. Ito, Y. Nakano, M. Urabe, T. Kato, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2948–2953.
- [147] C. Corvaja, M. Maggini, M. Prato, G. Scorrano, M. Venzin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8857–8858.
- [148] K. Ishii, J. Fujisawa, Y. Ohba, S. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13079–13080.
- [149] N. Mizuochi, Y. Ohba, S. Yamauchi, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7749–7752.
- [150] Y. Teki, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2299–2308.
- [151] Y. Teki, S. Miyamoto, K. Iimura, M. Nakatsuji, Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 984–985.
- [152] K. Itoh, *Pure. Appl. Chem.* **1978**, 1251–1259.
- [153] Y. Teki, S. Nakajima, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1500–1501.
- [154] Y. Teki, S. Miyamoto, M. Nakatsuji, Y. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 294–305.
- [155] R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 3528–3532.
- [156] G. T. Pott, F. V. Bruggen, J. Kommandeur, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 408–413.
- [157] J. G. Vegter, T. Hibma, J. Kommandeur, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 427–429.
- [158] W. Fujita, K. Awaga, *Science* **1999**, *286*, 261–263.
- [159] J. L. Brusso, O. P. Clements, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. F. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8256–8265.
- [160] J. L. Brusso, O. P. Clements, R. C. Haddon, M. E. Itkis, A. A. Leitch, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. F. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14692–14693.
- [161] T. M. Barclay, A. W. Cordes, N. A. George, R. C. Haddon, M. E. Itkis, M. S. Mashuta, R. T. Oakley, G. W. Patenaude, R. W. Reed, J. F. Richardson, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 352–360.
- [162] A. Alberola, R. J. Collis, S. M. Humphrey, R. J. Less, J. M. Rawson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1903–1905.
- [163] W. Fujita, K. Awaga, Y. Nakazawa, K. Saito, M. Sorai, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *352*, 348–352.
- [164] K. Awaga, T. Tanaka, T. Shirai, M. Fujimori, Y. Suzuki, H. Yoshikawa, W. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 25–34.
- [165] H. Matsuzaki, W. Fujita, K. Awaga, H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 017403.
- [166] J. Takeda, M. Imae, O. Hanada, S. Kurita, M. Furuya, K. Ohno, T. Kodaira, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 456–462.
- [167] J. Xie, X. Ren, Y. Song, W. Zhang, W. Liu, C. He, Q. Meng, *Chem. Commun.* **2002**, 2346–2347.
- [168] X. Ren, Q. Meng, Y. Song, C. Lu, C. Hu, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5686–5692.
- [169] C. Ni, D. Dang, Y. Li, S. Gao, Z. Ni, Z. Tian, Q. Meng, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 100–105.
- [170] C. Ni, Y. Li, D. Dang, Z. Ni, Z. Tian, Z. Yuan, Q. Meng, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 105–108.
- [171] X. M. Ren, S. Nishihara, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2229–2234.
- [172] M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Science* **2002**, *296*, 1443–1445.
- [173] S. K. Pal, M. E. Itkis, F. S. Tham, R. W. Reed, R. T. Oakley, R. C. Haddon, *Science* **2005**, *309*, 281–284.
- [174] R. M. Bozorth, H. J. Williams, D. E. Walsh, *Phys. Rev.* **1956**, *103*, 572–578.
- [175] A. N. Holden, B. T. Matthias, P. W. Anderson, H. W. Lewis, *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1463–1463.
- [176] S. H. Holmes, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5593–5594.
- [177] O. Hatlevik, W. E. Buschmann, J. Zhang, J. L. Manson, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 914–918.
- [178] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L11–L13.
- [179] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4405–4412.
- [180] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, M. Verdager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6648–6652.
- [181] C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Bleuzen, M.-A. Arrio, P. Saintavit, C. Lomenech, V. Escax, F. Baudet, E. Dartyge, J.-J. Gallet, M. Verdager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6653–6658.
- [182] V. Escax, A. Bleuzen, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, A. Goujon, F. Varret, M. Verdager, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12536–12543.
- [183] F. Varret, H. Constant-Machado, J. L. Dormann, A. Goujon, J. Jeftic, M. Nogues, A. Bousseksou, S. Klokishner, A. Dorbecq, M. Verdager, *Hyperfine Interact.* **1998**, *113*, 37–46.
- [184] A. Goujon, O. Roubeau, F. Varret, A. Dolbecq, A. Bleuzen, M. Verdager, *Eur. Phys. J. B* **2000**, *14*, 115–124.
- [185] A. Goujon, F. Varret, V. Escax, A. Bleuzen, M. Verdager, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1339–1345.
- [186] A. Goujon, F. Varret, V. Escax, A. Bleuzen, M. Verdager, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1347–1354.
- [187] D. A. Pejakovic, J. L. Manson, J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 6028–6030.
- [188] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3903–3905.
- [189] N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *344*, 95–100.
- [190] A. Bleuzen, V. Escax, A. Ferrier, F. Villain, M. Verdager, P. Munsch, J.-P. Iti, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3814–3817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3728–3731.
- [191] V. Ksenofontov, G. Levchenko, S. Reiman, P. Gütllich, A. Bleuzen, V. Escax, M. Verdager, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 024415.
- [192] D. A. Pejakovic, J. L. Manson, J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 4457–4457.
- [193] D. A. Pejaković, J. L. Manson, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1994–1997.
- [194] S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1830–1840.
- [195] S. Ohkoshi, H. Tokoro, M. Utsunomiya, M. Mizuno, M. Abe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2423–2425.
- [196] H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1245–1247.
- [197] H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Matsuda, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5231–5236.
- [198] S. Ohkoshi, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 81–84.
- [199] K. Kato, Y. Moritomo, M. Takata, M. Sakata, M. Umekawa, N. Hamada, S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 255502.
- [200] Y. Moritomo, M. Hanawa, Y. Ohishi, K. Kato, M. Takata, A. Kuriki, E. Nishibori, M. Sakata, S. Ohkoshi, H. Tokoro, K. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 4106–4112.
- [201] H. Tokoro, T. Matsuda, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 508–510.
- [202] S. Margadonna, K. Prassides, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6476–6479; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6316–6319.
- [203] P. Przychodzeń, T. Korzeniak, R. Podgajny, B. Sieklucka, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2234–2260.
- [204] Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhang, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2002**, 832–833.
- [205] Y. Arimoto, S. Ohkoshi, Z. J. Zhang, H. Seino, Y. Mizobe, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9240–9241.
- [206] S. Ohkoshi, N. Machida, Y. Abe, Z. J. Zhang, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2001**, 312–313.
- [207] S. Ohkoshi, N. Machida, Z. J. Zhang, K. Hashimoto, *Synth. Met.* **2001**, *122*, 523–527.



- [208] G. Rombaut, C. Mathonière, P. Guionneau, S. Golhen, L. Ouahab, M. Verelst, P. Lecante, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 326, 27–36.
- [209] G. Rombaut, M. Verelst, S. Golhen, L. Ouahab, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1151–1159.
- [210] S. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathonière, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. Cartier dit Moulin, F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 270–277.
- [211] T. Hozumi, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3864–3869.
- [212] S.-I. Ohkoshi, S. Ikeda, T. Hozumi, T. Kashiwagi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5320–5321.
- [213] K. Itaya, I. Uchida, V. D. Neff, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 162–168.
- [214] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, 271, 49–51.
- [215] O. Sato, Z.-Z. Gu, H. Etoh, J. Ichiiyanagi, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1997**, 37–38.
- [216] Y. Sato, S. Ohkoshi, K. Arai, M. Tozawa, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14590–14595.
- [217] S. Ohkoshi, K. Arai, Y. Sato, K. Hashimoto, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 857–861.
- [218] E. Coronado, M. Gimenez-Lopez, G. Levchenko, F. Romero, V. Garcia-Baonza, A. Milner, M. Paz-Pasternak, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4580–4581.
- [219] W. Kosaka, K. Nomura, K. Hashimoto, S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8590–8591.
- [220] S. Ohkoshi, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 473, 245–249.
- [221] S. Ohkoshi, S. Yorozu, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 1040–1042.
- [222] S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10591–10597.
- [223] S. Ohkoshi, T. Nuida, T. Matsuda, H. Tokoro, K. Hashimoto, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3291–3295.
- [224] O. Sato, T. Kawakami, M. Kimura, S. Hishiya, S. Kubo, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13176–13177.
- [225] D. A. Pejaković, C. Kitamura, J. S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 057202.
- [226] J. Zhang, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gülich, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 676–679; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 657–660.
- [227] E. J. Brandon, C. Kollmar, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1822–1826.
- [228] K. Nagai, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Solid State Commun.* **1997**, 102, 809–812.
- [229] C. Mathonière, R. Podgajny, P. Guionneau, C. Labrugere, B. Sieklucka, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 442–449.
- [230] G. Li, T. Akitsu, O. Sato, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12396–12397.
- [231] G. Li, T. Akitsu, O. Sato, Y. Einaga, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 3835–3838.
- [232] M. D. Sastry, M. K. Bhide, R. M. Kadam, S. A. Chavan, J. V. Yakhmi, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 301, 385–388.
- [233] N. Kojima, W. Aoki, M. Itoi, Y. Ono, M. Seto, Y. Kobayashi, Y. Maeda, *Solid State Commun.* **2001**, 120, 165–170.
- [234] N. Kojima, W. Aoki, M. Seto, Y. Kobayashi, Y. Maeda, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1796–1797.
- [235] M. Itoi, A. Taira, M. Enomoto, N. Matsushita, N. Kojima, Y. Kobayashi, K. Asai, K. Koyama, T. Nakano, Y. Uwatoko, J. Yamaura, *Solid State Commun.* **2004**, 130, 415–420.
- [236] T. Nakamoto, Y. Miyazaki, M. Itoi, Y. Ono, N. Kojima, M. Sorai, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4852–4855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4716–4719.
- [237] M. Itoi, M. Enomoto, N. Kojima, *J. Magn. Mater.* **2004**, 272–276, 1093–1094.
- [238] B. Mayoh, P. Day, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1483–1486.
- [239] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, K. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 190–195.
- [240] I. Kashima, M. Okubo, Y. Ono, M. Itoi, N. Kida, M. Hikita, M. Enomoto, N. Kojima, *Synth. Met.* **2005**, 153, 473–476.
- [241] S. Bénard, E. Rivière, P. Yu, K. Nakatani, F. Delouis, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 159–162.
- [242] K. Nakatani, P. Yu, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1411–1413.
- [243] M. Okubo, M. Enomoto, N. Kojima, *Synth. Met.* **2005**, 152, 461–464.
- [244] Y. Einaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 361–372.
- [245] Y. Einaga, O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3745–3750.
- [246] T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16065–16073.
- [247] L. Cambi, L. Szego, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, 64, 2591–2598.
- [248] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10861–10862.
- [249] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Letard, J.-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 115–120.
- [250] H. Daubric, C. Cantin, C. Thomas, J. Kliava, J.-F. Létard, O. Kahn, *Chem. Phys.* **1999**, 244, 75–88.
- [251] Z. J. Zhong, J.-Q. Tao, Z. Yu, C.-Y. Dun, Y.-J. Liu, X.-Z. You, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 327–328.
- [252] S. Hayami, Z.-Z. Gu, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11644–11650.
- [253] G. Ritter, E. König, W. Irler, H. A. Goodwin, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 224–228.
- [254] M. Sorai, J. Ensling, K. M. Hasselbach, P. Gülich, *Chem. Phys.* **1977**, 20, 197–208.
- [255] T. Nakamoto, A. Bhattacharjee, M. Sorai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 921–932.
- [256] J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Grolière, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9810–9811.
- [257] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44–48.
- [258] Y. Garcia, J. Moscovici, A. Michalowicz, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Bravic, D. Chasseau, P. Gülich, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4992–5000.
- [259] V. Niel, J. M. Martinez-Agudo, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3838–3839.
- [260] S. Bonhommeau, G. Molnar, A. Galet, A. Zwick, J. A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4137–4141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4069–4073.
- [261] S. Floquet, M. L. Boillot, E. Riviere, F. Varret, K. Boukheddaden, D. Morineau, P. Negrier, *New J. Chem.* **2003**, 27, 341–348.
- [262] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 124, 543–548.
- [263] M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 194–195.
- [264] T. Tayagaki, K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 2886–2889.
- [265] S. Hayami, Z.-Z. Gu, Y. Einaga, Y. Kobayashi, Y. Ishikawa, Y. Yamada, A. Fujishima, O. Sato, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3240–3242.
- [266] S. Koshihara, Y. Tokura, K. Takeda, T. Koda, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 1148–1151.
- [267] E. Freysza, S. Montanta, S. Letarda, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 394, 318–323.
- [268] H.-W. Liu, A. Fujishima, O. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 122511.
- [269] N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* **2002**, 486–487.



- [270] H. W. Liu, K. Matsuda, Z.-Z. Gu, K. Takahashi, A. L. Cui, R. Nakajima, A. Fujishima, O. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 167403.
- [271] M. L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 261–276.
- [272] M. L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J. Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 179–183.
- [273] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audiere, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975–3980.
- [274] A. Sour, M.-L. Boillot, E. Riviere, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2117–2119.
- [275] V. Niel, A. L. Thompson, M. C. Munoz, A. Galet, A. E. Goeta, J. A. Real, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3890–3893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3760–3763.
- [276] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762–1765.
- [277] Y. Galyametdinov, V. Ksenofontov, A. Prosvirin, I. Ovchinnikov, G. Ivanova, P. Güttlich, W. Haase, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4399–4401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4269–4271.
- [278] T. Fujigaya, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14690–14691.
- [279] Y. Bodenthin, U. Pietsch, H. Möhwald, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3110–3114.
- [280] D. L. Reger, J. R. Gardinier, W. R. Gemmill, M. D. Smith, A. M. Shahin, G. J. Long, L. Rebbouh, F. Grandjean, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2303–2316.
- [281] T. Fujigaya, D.-L. Jiang, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5484–5489.
- [282] J. F. Létard, J. A. Real, N. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10630–10631.
- [283] E. Breuning, M. Ruben, J. M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Güttlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563–2566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504–2507.
- [284] M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6642–6645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6484–6487.
- [285] S. Dorbes, L. Valade, J. A. Real, C. Faulmann, *Chem. Commun.* **2005**, 69–70.
- [286] S. Bonhommeau, T. Guillon, L. M. L. Daku, P. Demont, J. S. Costa, J.-F. Letard, G. Molnar, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1655–1659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1625–1629.
- [287] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [288] E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, R. A. Buhrman, *Science* **1999**, *285*, 867–870.
- [289] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759–760.