

Magnetische Suszeptibilitätsmessung und ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie an einem ferromagnetischen $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4$ -Ring**

Dirk Schray, Ghulam Abbas, Yanhua Lan, Valeriu Mereacre, Alexander Sundt, Jan Dreiser, Oliver Waldmann, George E. Kostakis, Christopher E. Anson und Annie K. Powell*

In memoriam Ian J. Hewitt

Bei der Suche nach kleineren und effektiveren magnetischen Materialien hat sich die Aufmerksamkeit in letzter Zeit auf $\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{f}$ -Heterometallkomplexe gerichtet. Diese Komplexe kombinieren paramagnetische High-spin- Fe^{III} -Ionen mit stark anisotropen 4f-Ionen, und einige dieser Komplexe sind Einzelmolekülmagnete (SMMs).^[1] In den meisten der bisher beschriebenen SMMs ist die dominierende magnetische Wechselwirkung von antiferromagnetischer Natur, aber es besteht wenig Zweifel daran, dass das Design von neuartigen ferromagnetischen molekularen Materialien mit dem Ziel, molekulare Systeme mit einem großen Spin herzustellen,^[2] von äußerstem Interesse ist.^[3,4] Die Vorhersage und Charakterisierung der ferromagnetischen Wechselwirkungen in Übergangsmetallkomplexen sind mittlerweile relativ gut bekannt, das Verständnis der Wechselwirkung in Systemen mit Lanthanoidionen ist hingegen eine größere Herausforderung. Bis vor kurzem lagen nur einige magnetische Untersuchungen an Komplexen mit Lanthanoiden und Übergangsmetallen vor, weil solche Studien durch die relativ schwachen Wechselwirkungen und den großen Bahndrehimpuls der 4f-Ionen erschwert werden.^[5] Durch Kombination der Ergebnisse von magnetischen Suszeptibilitätsmessungen und Mößbauer-Spektroskopie gelang es uns, einen tieferen Einblick in die magnetischen Wechselwirkungen im ersten ferromagnetisch gekoppelten $\text{Dy}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ -Koordinationscluster zu gewinnen.

Die Reaktion von FeCl_3 , $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Triethanolamin (teaH_3) und NaN_3 im Verhältnis 2:1:3:2 in $\text{MeCN}/\text{CH}_3\text{OH}$ ergab eine rote Lösung, aus der nach drei Tagen rote Kristalle

von $[\text{Fe}_4\text{Dy}_4(\text{teaH})_8(\text{N}_3)_8(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4(\text{CH}_3\text{CN})(\text{H}_2\text{O})$ (**1**) auskristallisierten (Abbildung 1). Die Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Der Kern des Komplexes besteht aus einem leicht sattelförmigen Ring mit alternierenden Fe^{III} - und Dy^{III} -Ionen. Drei benachbarte Metallatome – $\text{Fe}(2)$, $\text{Dy}(2)$ und $\text{Fe}(3)$ – zeigen leichte Fehlordnung. (Mit den schwächer besetzten Positionen (12.3 %) weicht der Ring weniger stark von der Planarität ab; für diesen Fall wurden die Ligandenatome aber nicht berücksichtigt.) Jedes Dy^{III} -Kation ist von zwei zweifach depro-

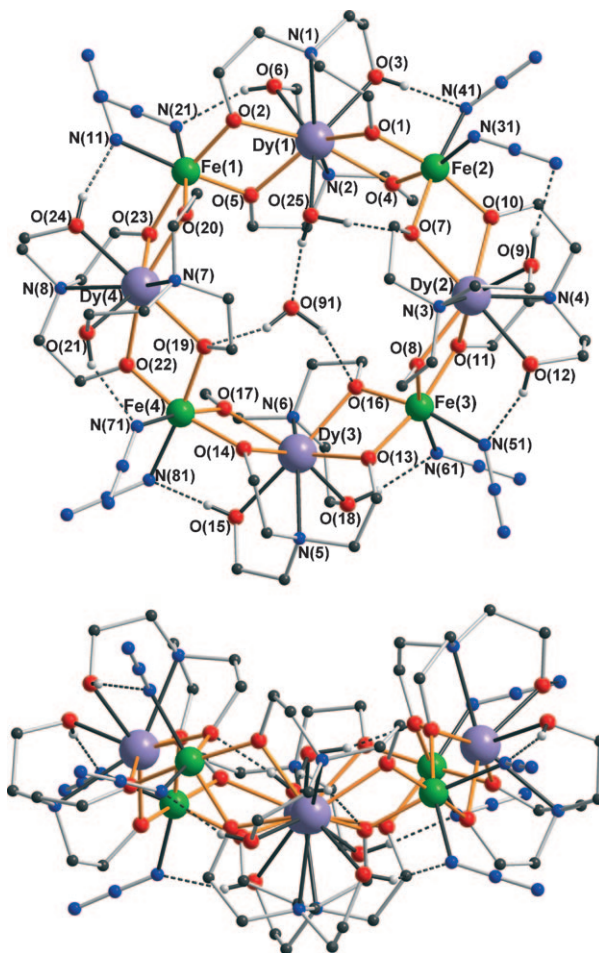


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** mit Wasserstoffbrücken (gepunktet) und der sattelförmigen Verzerrung des Kerns. MeCN -Moleküle, fehlgeordnete Atome und Methyl-Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

[*] D. Schray, Dr. G. Abbas, Dr. Y. Lan, Dr. V. Mereacre, Dr. C. E. Anson, Prof. Dr. A. K. Powell

Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie
Engesserstraße 15, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-8142
E-Mail: annie.powell@kit.edu

Dr. G. E. Kostakis
Institut für Nanotechnologie
Karlsruher Institut für Technologie
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)

A. Sundt, Dr. J. Dreiser, Prof. O. Waldmann
Physikalisches Institut, Universität Freiburg
Hermann-Herder-Straße 3, 79104 Freiburg (Deutschland)

[**] Wir danken dem DFG Center for Functional Nanostructures für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001110> zu finden.

nierten (teaH)²⁻-Chelatliganden umgeben. Die vier deprotonierten Sauerstoffatome bilden je zwei μ -Alkoxo-Doppelbrücken (Abbildung 1, orangefarbene Striche) zu den benachbarten Fe^{III}-Ionen im Ring. Durch Koordination von jeweils zwei einzahnigen Azidliganden erreichen die Eisenionen eine oktaedrische *cis*-N₂O₄-Koordinationsphäre.

Die protonierten Alkoholarme der (teaH)²⁻-Liganden koordinieren endständig zu dem entsprechenden Dy-Zentrum und bilden jeweils eine Wasserstoffbrücke zum Stickstoffatom eines Azidliganden. Für Dy(2), Dy(3) und Dy(4) vervollständigen die Sauerstoffatome der Alkoxygruppen die verzerrt quadratisch-antiprismatische N₂O₆-Koordinationsphäre. An Dy(1) ist jedoch noch zusätzlich ein Wassermolekül koordiniert. Dies führt zu einer überdacht quadratisch-antiprismatischen N₂O₇-Umgebung, und zu der ungewöhnlichen Koordinationszahl 9 für dieses Dy^{III}-Ion. O(25) bildet je eine Wasserstoffbrücke zu einem verbrückenden Sauerstoffatom, O(7), und zu einem Wassermolekül, O(91), das sich nahe des Schwerpunkts des Dy₄Fe₄-Rings befindet. Diese Wasserstoffbrücken tragen zur Stabilisierung der Ringstruktur bei.

Alle Sauerstoffbrücken haben ähnliche geometrische Parameter. Die Fe-O-Dy-Winkel liegen im Bereich von 105.60(15)–109.79(15)°, die Fe-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.954(3)–2.078(4) Å und die Dy-O-Bindungslängen im Bereich von 2.265–2.376(3) Å. Die Fe-Dy-Abstände liegen zwischen 3.4572(7) und 3.5120(10) Å. Die Dy-O-Abstände zu den protonierten Alkoxygruppen sind, wie erwartet, größer (2.401(3)–2.483(3) Å) als die Abstände zu den Sauerstoffatomen des Wassers (2.444(4) Å). Die Dy-N-Abstände liegen im Bereich von 2.574(4)–2.634(5) Å und die Fe-N-Abstände zwischen 2.088(5) und 2.208(5) Å.

DC-Suszeptibilitätsmessungen für **1** wurden in einem Temperaturbereich von 1.8 bis 300 K bei einer Feldstärke von 0.1 T durchgeführt (Abbildung 2 a). Der Wert 72.4 cm³Kmol für χT bei 300 K stimmt mit dem erwarteten Wert für vier Fe^{III}- ($g=2$, $S=5/2$, $C=4.375$ cm³Kmol⁻¹) und vier Dy^{III}-Ionen überein ($g=4/3$, $S=5/2$, $L=5$, $J=15/2$, $C=14.17$ cm³Kmol⁻¹). Mit abnehmender Temperatur nimmt das Produkt χT zunächst von Raumtemperatur bis 60 K leicht ab, steigt dann kontinuierlich bis zum Maximalwert von 161.2 cm³Kmol⁻¹ bei 3 K an, und fällt bei weiterem Abkühlen auf 146.1 cm³Kmol⁻¹ bei 1.8 K. Dieses Verhalten weist auf dominierende ferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb des Komplexes hin, die stark genug sind, um auch durch die Depopulierung der angeregten Dy^{III}-Zustände bei tiefen Temperaturen nicht verdeckt zu werden. Der Abfall von χT bei tiefen Temperaturen resultiert wahrscheinlich aus der magnetischen Anisotropie und/oder einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Molekülen, wobei es jedoch keine offensichtlichen Wechselwirkungspfade zwischen den Molekülen gibt.

Die Magnetisierung bei tiefen Temperaturen steigt bei kleinen Feldstärken zunächst schnell und danach etwas langsamer an und erreicht bei 7 T den Wert 38.6 μ_B , ohne klar in Sättigung zu gehen (Abbildung 2 b). Der schnelle Anstieg der Magnetisierung unterhalb von 5 K bei kleinen Feldstärken spricht ebenfalls für ferromagnetische Wechselwirkungen. Der Verlauf der Magnetisierung bei hohen Feldstärken

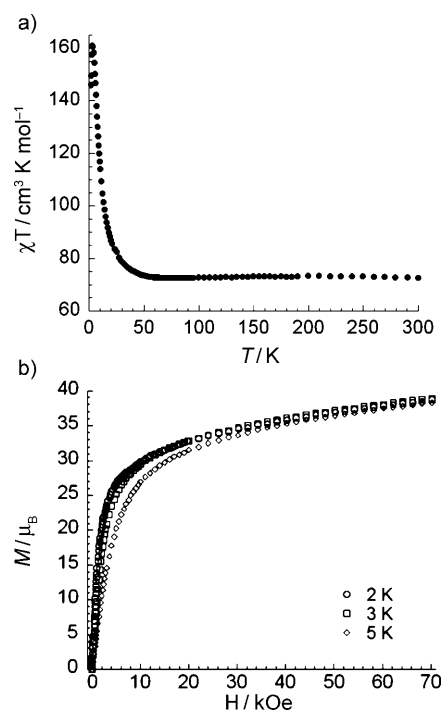


Abbildung 2. a) $\chi_M T$ als Funktion von T für **1** bei einem DC-Feld von 0.1 T. b) M als Funktion von H bei unterschiedlichen Temperaturen.

deutet zudem auf eine erhebliche magnetische Anisotropie hin. Die Auftragungen von M gegen H/T bei unterschiedlichen Feldstärken, die ohne Anisotropie auf eine gemeinsame Kurve fallen sollten, liefert einen weiteren überzeugenden Anhaltspunkt für eine magnetische Anisotropie.

Die AC-Suszeptibilität wurde als Funktion der Temperatur und der Frequenz gemessen. Die Daten zeigen, dass **1** unterhalb von 4 K starke frequenzabhängige „In-phase“- sowie „Out-of-phase“-Signale hat, welche auf eine langsame Relaxation der Magnetisierung hinweisen (Abbildung S2 und S3 in den Hintergrundinformationen). Das Maximum der „Out-of-phase“-Signale liegt bei 2.8 K bei einer Frequenz von 1500 Hz. Die aus den frequenz- und temperaturabhängigen AC-Daten bestimmte Relaxationszeit folgt einem Arrhenius-Gesetz mit $\Delta = 30.5$ K und einem präexponentiellen Faktor τ_0 von 2.0×10^{-9} s (Abbildung S4). Um festzustellen, ob die Relaxationszeit durch Quantentunneln beeinflusst ist, wurde die Frequenzabhängigkeit der AC-Suszeptibilität in einem DC-Feld bei 1.8 K gemessen (Abbildung S5). Unterhalb einer Feldstärke von 1000 Oe bleibt die Relaxationsrate annähernd konstant, was darauf hinweist, dass in **1**, zumindest oberhalb von 1.8 K, kein Quantentunneln stattfindet.

Abbildung 3 zeigt die normierte Magnetisierung einer polykristallinen Probe von **1** als Funktion des angelegten Magnetfelds bei zwei verschiedenen Temperaturen und einer Sweep-Rate von 0.46 Ts⁻¹. Die Magnetisierung der Probe weist bei 1.4 K eine deutliche Hysterese auf, die bei 6.8 K verschwindet. Die Hysterese hängt stark von der Sweep-Rate ab (Abbildung S6). Die Koerzitivfeldstärken bei 1.4 K sind 90 mT bei 0.46 Ts⁻¹, 40 mT bei 0.1 Ts⁻¹ und 10 mT bei 0.01 Ts⁻¹. Zusammen betrachtet bestätigen diese Daten, dass **1** ein SMM ist.

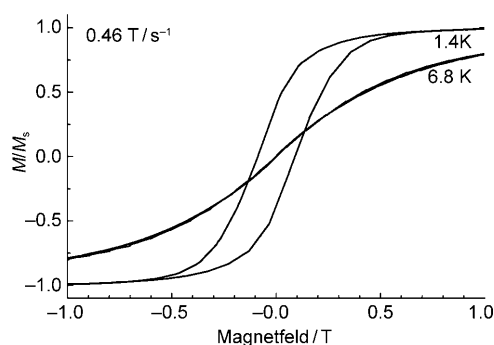


Abbildung 3. Normierte Magnetisierung M/M_s als Funktion des angelegten DC-Magnetfelds für eine polykristalline Probe von **1** bei unterschiedlichen Temperaturen und einer Sweep-Rate von 0.46 T s^{-1} .

Das Mößbauer-Spektrum einer pulverisierten Probe von **1** weist zwischen 280 K und 160 K zwei Quadrupol-Dubletts in Form zweier breiter und asymmetrischer Peaks auf. Oberhalb von 20 K ist keine durch interne Magnetfelder verursachte Dipolaufspaltung zu beobachten. Bei 20 K zeigt das Mößbauer-Spektrum sowohl ein Dublett als auch einen breiten Peak in der Mitte des Spektrums. Dies ist charakteristisch für eine mittlere Relaxationsrate. Bei 3 K beobachtet man ein Spektrum aus sechs Absorptionslinien mit klar ausgeprägter magnetischer Aufspaltung. Dies weist darauf hin, dass die Spinrelaxation bei dieser Temperatur langsamer als die Mößbauer-Zeitskala ist.

Das Spektrum wurde mit einem Sextett angepasst. (Die Linien sind aufgrund der leicht unterschiedlichen lokalen Symmetrien und des magnetischen Hyperfeinfelds der vier Fe^{III} -Ionen etwas verbreitert; Parameter siehe Tabelle S2.) Der Winkel ϕ zwischen dem internen Magnetfeld B_{int} und der Hauptachse des elektrischen Feldgradienten lässt sich mit $\varepsilon = \frac{1}{2}\Delta E_Q(3\cos^2\phi - 1)$ berechnen, wobei ε die Quadrupolver-schiebung und ΔE_Q die Quadrupolaufspaltung in Spektren von magnetisch geordneten bzw. ungeordneten Proben bedeutet. Da sich ΔE_Q für tiefe Temperaturen einem konstanten Wert nähert,^[6] lässt sich der Durchschnittswert für ϕ zu 87.5° berechnen.

Der Typ der magnetischen Ordnung lässt sich für eine polykristalline Probe durch Messung in einem externen Feld bestimmen. Für eine ferromagnetische Probe erwartet man eine Ausrichtung der magnetischen Momente entlang des externen Felds B_{ext} bei gleichzeitiger Rotation des inneren Felds, was zu einer verringerten Hyperfeinaufspaltung führt. Im Mößbauer-Spektrum bei 3 K und einem externen Feld von 3 oder 5 T (Abbildung 4) erkennt man keine zusätzliche magnetische Aufspaltung. Die Positionen der Peaks sind leicht nach innen verschoben, d. h. das Hyperfeinfeld ist etwas verkleinert (Tabelle S2). Die Richtung der Fe^{III} -Spins relativ zum angelegten Feld lässt sich auch aus dem Verhältnis der Intensitäten des zweiten und fünften Peaks im Vergleich zu den anderen ableiten. Das Verhältnis der Intensitäten wird durch den Winkel θ zwischen $B_{\text{eff}} = B_{\text{int}} + B_{\text{ext}}$ und den einfallenden γ -Strahlen bestimmt. Im vorliegenden Fall zeigen die Intensitäten der mittleren Linien nur kleine Veränderungen, die einer Änderung des Winkels θ von 61.2 auf 63.8° entspricht, d. h., das effektive Feld neigt sich nur leicht in

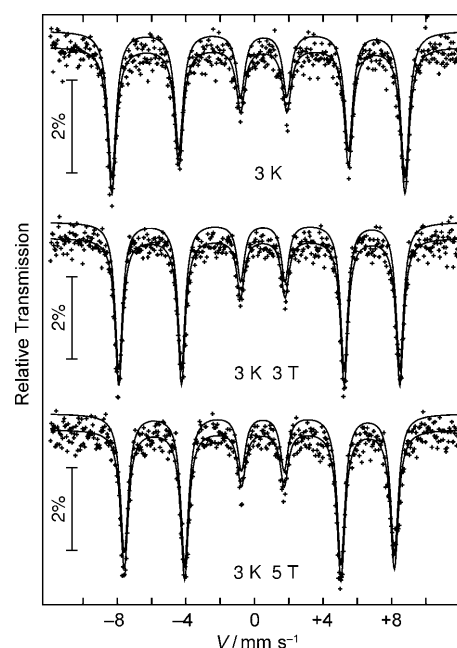


Abbildung 4. ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren für **1** bei 3 K ohne Feld und in einem Magnetfeld von 3 T bzw. 5 T. Das Feld wurde senkrecht zur Richtung der γ -Strahlen angelegt.

Richtung des angelegten Feldes (also senkrecht zur Richtung der γ -Strahlung). Alle Beobachtungen zeigen eindeutig, dass sich die magnetischen Momente der Fe^{III} -Ionen nur schwer in Richtung des angelegten Felds ausrichten lassen. Um dies dennoch zu erreichen, wird für **1** anscheinend ein Magnetfeld über 5 T benötigt. Ein solches Verhalten erwartet man bei einem System mit großer magnetischer Anisotropie. Das angelegte Feld von einigen Tesla ist definitiv zu schwach, um die Dy^{III} -Momente signifikant aus der Richtung der lokalen Quantisierungsachsen herauszudrehen. Dies impliziert, dass die beobachtete Steifigkeit der Fe^{III} -Momente gegenüber Verdrehung aus der Wechselwirkung der Fe^{III} - und Dy^{III} -Ionen resultiert. Aus der Tatsache, dass ein High-spin- Fe^{III} -Ion relativ isotrop ist, lässt sich schließen, dass der Hauptbeitrag zur magnetischen Anisotropie von den Dy^{III} -Ionen stammt und diese auch die weichen Achsen der Magnetisierung bestimmen sollten.

Zusammenfassend wurde eine kombinierte Studie unter Einbeziehung von magnetischen Messungen und Mößbauer-Spektroskopie an einem ferromagnetisch gekoppelten Fe-Dy-Koordinationscluster durchgeführt. Die Anwendung dieser beiden sich ergänzenden Methoden ermöglichte es, ein vollständigeres Bild der magnetischen Eigenschaften solcher Verbindungen zu erlangen. Die vorhandene magnetische Anisotropie verlangsamt die Relaxation der Magnetisierung erheblich, sodass ein SMM-Verhalten resultiert. Die aus den AC-Suszeptibilitätsdaten erhaltene Energiebarriere Δ zur Umkehr der Magnetisierung beträgt 30.5 K, die zugehörige Relaxationszeit $\tau_0 = 2.0 \times 10^{-9} \text{ s}$. Weitere Untersuchungen an analogen Verbindungen mit diamagnetischen, isotropen und anderen anisotropen Lanthanoiden sind in Arbeit.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.07 g, 0.25 mmol), FeCl_3 (0.08 g, 0.50 mmol) und NaN_3 (0.034 g, 0.50 mmol) in MeOH (10 mL) wurde innerhalb von 20 Minuten eine Lösung aus Triethanolamin (0.111 g, 0.74 mmol) in MeCN (20 mL) tropfenweise zugegeben. Die Lösung wurde eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und in einem verschlossenen Glas stehengelassen. Nach drei Tagen wurden orangefarbene nadelförmige Kristalle von **1** erhalten (42 % Ausbeute). Die Lösung wurde filtriert und die Kristalle mit MeCN gewaschen. C,H,N-Analyse (%) für $\text{Dy}_4\text{Fe}_4\text{C}_{48}\text{H}_{108}\text{N}_{32}\text{O}_{26}$ (entspricht dem Verlust aller MeCN-Moleküle): ber.: C 23.62, H 4.54, N 18.36; gef.: C 23.77, H 4.53, N 17.88. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3414 (w), 2075 (s), 2037 (w), 1630 (s), 1419 (m), 1384 (s), 1285 (w), 1063 (m), 1025 (w), 897 (s), 743 (w), 645 (w), 548 (w), 472 cm^{-1} (w).

Die Kristallstruktur von **1** wurde bei 100 K auf einem Bruker-SMART-Apex-Diffraktometer gemessen. Strahlungsquelle war eine Molybdänanode mit Graphitmonochromator. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung auf F^2 mit SHELXTL.^[7] **1:** $\text{C}_{56}\text{H}_{120}\text{Dy}_4\text{Fe}_4\text{N}_{32}\text{O}_{26}$ (2587.28 g mol^{-1}); monoklin, $P2_1/n$, $a = 23.9061(9)$, $b = 14.7796(6)$, $c = 26.4396(10)$ Å, $\beta = 97.121(1)^\circ$, $V = 9269.7(6)$ Å³, $T = 100$ K, $Z = 4$, $\rho_c = 1.854$ g cm^{-3} , $F(000) = 5136$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.876$ mm^{-1} . 63408 Reflexe, 21040 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0385$), Verfeinerung (1202 Parameter) bis $wR_2 = 0.0975$, $S = 1.032$ (alle Daten), $R_1 = 0.0390$ (17543 Daten mit $I > 2\sigma(I)$), größte Restelektronendichte + 2.54/−1.24 e Å^{−3}.

Drei Metallatome – Fe(2), Dy(2) und Fe(3) – zeigen leichte Fehlordnung und wurden als Atompaaire im Verhältnis 87.7 % zu 12.3 % verfeinert. Die Ligandenatome der 12.3 % fehlgeordneten Metallatome wurden nicht berücksichtigt. CCDC-767230 enthält die

ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 23. Februar 2010

Online veröffentlicht am 16. Juni 2010

Stichwörter: Einzelmolekülmagnete · Eisen · Lanthanoide · Magnetische Eigenschaften · Mößbauer-Spektroskopie

- [1] a) G. Abbas, Y. Lan, V. Mereacre, W. Wernsdorfer, R. Clérac, G. Buth, M. T. Sougrati, F. Grandjean, G. J. Long, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9345, zit. Lit.; b) M. N. Akhtar, V. Mereacre, G. Novitchi, J.-P. Tucheagues, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7278.
- [2] D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 635, zit. Lit.
- [3] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [4] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834.
- [5] a) C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369, zit. Lit.; b) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328, zit. Lit..
- [6] G. J. Long, F. Grandjean in *Supermagnets, Hard Magnetic Materials* (Hrsg.: G. J. Long, F. Grandjean), Kluwer Academic, Dordrecht, **1991**, S. 355.
- [7] G. M. Sheldrick, SHELXTL 6.12, Bruker AXS Inc., 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719–1173, USA **2003**.