

Ein achtkerniger $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4]$ -3d-4f-Einzelmolekülmagnet**

Julia Rinck, Ghenadie Novitchi, Willem Van den Heuvel, Liviu Ungur, Yanhua Lan, Wolfgang Wernsdorfer, Christopher E. Anson, Liviu F. Chibotaru und Annie K. Powell*

In memoriam Ian J. Hewitt

Die Untersuchung der Synthese, Struktur und magnetischen Eigenschaften vielkerniger Koordinationscluster mit anisotropen paramagnetischen Zentren wurde seit der Entdeckung, dass sich solche Moleküle als Einzelmolekülmagnete (single-molecule magnets, SMMs) verhalten können, zu einem wichtigen Gebiet in der modernen Koordinationschemie.^[1] Ein grundlegendes Charakteristikum des SMM-Verhaltens ist das Vorhandensein einer Energiebarriere bezüglich der Reorientierung der Spins im Grundzustand, die durch einen großen (oder zumindest über null liegenden) Spingrundzustand S und eine große magnetische Anisotropie des Ising-Typs (bevorzugte Achse) mit negativem Nullfeldaufspaltungsparameter D definiert werden kann. Koordinationscluster mit Mn^{III} -Ionen bilden die größte Gruppe von SMMs, hauptsächlich aufgrund ihrer favorisierten Ising-Anisotropie. Speziell Mn_{12}Ac und ähnliche Carboxysysteme^[1,2] lieferten die ersten SMMs, während die erst kürzlich publizierte Reihe von Mn_6 -Oximen Beispiele mit den bisher höchsten Energiebarrieren enthält.^[2a] Lanthanoidionen stellen ebenfalls eine reiche Quelle hoch anisotroper Spinträger dar;^[3] daher wurde der Einbindung dieser 4f-Ionen in 3d-Systemen^[4-8] bei der Suche nach neuen SMMs in letzter Zeit viel Aufmerksamkeit gewidmet. Ursprünglich konzentrierte

sich die Arbeit dabei auf Mischungen von 4f-Ionen und Mn^{III} . Die Erfahrung zeigt aber, dass auch relativ isotrope Ionen genutzt werden können, um 3d-4f-Cluster als neuartige SMMs aufzubauen, die gegenüber den 3d-Analogen verbesserte Eigenschaften aufweisen. Hier stellen wir einen neuen SMM mit einer 4f-Quadrat- in einer 3d-Quadrat-Topologie (oder Schmetterlings-Topologie) vor. In diesem Fall führt das Mischen von hoch anisotropen 4f-Ionen (hier Dy^{III}) und isotropen 3d³-Ionen (Cr^{III}) zu einem System, in dem die 3d-Ionen die Spintopologie der 4f-Ionen festlegen, und damit zu faszinierenden magnetischen Eigenschaften.

Die Reaktion von Methylidethanolamin (H_2mdea) und NaN_3 mit Chrom(II)-chlorid in Acetonitril unter Schutzgas, gefolgt von dem Zusatz von $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Pivalinsäure (HPiv) und Dichlormethan und Exposition an Luft ergab rosa Kristalle von $[\text{Cr}_4\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{piv})_4] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**1**), das in der tetragonalen Raumgruppe $I42m$ mit $Z = 2$ kristallisiert. Der Komplex hat $\bar{4}2m$ -Lagesymmetrie, und seine Struktur ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Kern der Verbindung befindet sich ein perfektes Quadrat von vier Dy-Kationen mit $\text{Dy}\cdots\text{Dy}$ 4.0339(2) Å. Jedes Paar benachbarter Dy-Zentren wird von einem ($\mu_3\text{-OH}$)-Liganden zu einem Cr^{III} -Kation mit $\text{Cr}(1)\text{-O}(1)$ 1.970(3) Å, $\text{Dy}(1)\text{-O}(1)$ 2.407(2) Å und $\text{Cr}\cdots\text{Dy}$ 3.3333(4) Å verbrückt. Die vier Cr-Zentren sind abwechselnd ober- und unterhalb des Dy-Quadrats um 1.3998(6) Å versetzt angeordnet, sodass die Beschreibung als „Dy₄-Quadrat im Cr₄-Quadrat“ für die $\text{Cr}_4\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4$ -Einheit, wenn entlang der vierzähligen Achse nach unten betrachtet, eigentlich einem „Quadrat in einem Schmetterlingsmotiv“ entspricht. Jede Dy \cdots Dy-Ecke ist, auf der jeweils zu der ($\mu_3\text{-OH}$)-Brücke entgegengesetzten Seite des Dy₄-Quadrats, noch durch einen terminal gebundenen Azid-Liganden überbrückt. Cr(1) wird durch einen doppelt deprotonierten (mdea)²⁻-Liganden chelatisiert, wobei das Stickstoffatom in *trans*-Stellung zu dem ($\mu_3\text{-OH}$)-Liganden steht und die zwei Sauerstoffatome Brücken zu den benachbarten Dysprosiumatomen bilden. Die Koordinationsphäre des Aggregats wird durch acht Pivalatliganden vervollständigt, die *syn-syn*-Brücken zwischen den benachbarten Cr^{III}- und Dy^{III}-Zentren um die Peripherie des Komplexes bilden.

Da die Anisotropie des Dy senkrecht zu der zweizähligen Achse liegt, die durch die beiden entsprechenden Dy-Zentren verläuft, ist die magnetische Symmetrie (C_{2v}) niedriger als die Molekülsymmetrie (D_{2d}), und die polare magnetische Punktgruppe resultiert in einer von null verschiedenen Tensorsumme der einzelnen Anisotropien. Das Produkt $\chi_M T$, aufgetragen gegen die Temperatur, ist für **1** unter einem an-

[*] J. Rinck, Dr. G. Novitchi, Dr. Y. Lan, Dr. C. E. Anson,

Prof. Dr. A. K. Powell

Institut für Anorganische Chemie

Karlsruher Institut für Technologie

Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)

Fax: (+49) 721-608-8142

E-Mail: annie.powell@kit.edu

W. Van den Heuvel, L. Ungur, Prof. Dr. L. F. Chibotaru
Division of Quantum and Physical Chemistry and
INPAC—Institute of Nanoscale Physics and Chemistry

Katholieke Universiteit Leuven

Celestijnenlaan 200F, 3001 Heverlee (Belgien)

L. Ungur

INPAC—Institute for Nanoscale Physics and Chemistry

Katholieke Universiteit Leuven

Celestijnenlaan 200F; 3001 Heverlee (Belgien)

Prof. Dr. W. Wernsdorfer

Institut Néel—CNRS, BP 166

25 Avenue des Martyrs

38042 Grenoble Cedex 9 (Frankreich)

[**] Wir danken der DFG (Centrum für Funktionelle Nanostrukturen, CFN), der EU (FP6 MAGMANet NoE), der Alexander von Humboldt-Stiftung (G.N.), der INPAC (K.U. Leuven) und dem Flemish Fund for Scientific Research (FWO) für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002690> zu finden.

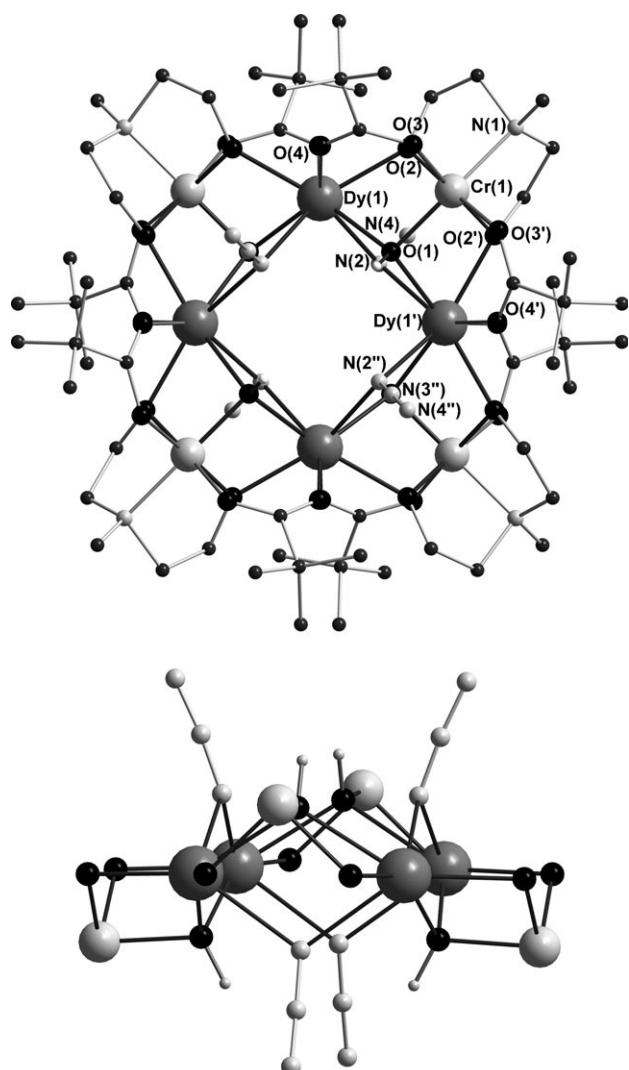


Abbildung 1. Oben: Molekülstruktur von **1** im Kristall (ohne fehlgeordnete Atomlagen und Wasserstoffatome). Unten: Die Darstellung des Kerns zeigt Abweichungen der Cr-Atome aus der Dy_4 -Ebene.

gelegten Magnetfeld von 0.1 T in Abbildung 2 gezeigt. Das Produkt χT beträgt bei Raumtemperatur $64.23 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, was mit dem für vier Cr^{III} - ($S=3/2$, $g=2$, $C=1.875 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) und vier Dy^{III} -Ionen ($S=5/2$, $L=5$, ${}^6\text{H}_{15/2}$, $g=4/3$, $C=14.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) erwarteten Wert von $64.18 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ gut übereinstimmt.^[3] Senkt man die Temperatur, so nimmt das Produkt χT bei 1000 Oe bis 80 K stetig und dann rapide ab, bis es bei 1.8 K ein Minimum von $35.9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ erreicht. Dieses Verhalten deutet auf intramolekulare antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Spinträgern hin, auf der Grundlage dieses Ergebnisses allein kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass dieses Verhalten teilweise oder vollständig von der thermischen Depopulation der angeregten Dy^{III} -Zustände (Stark-Unterzustände des ${}^6\text{H}_{15/2}$ -Zustands) stammt.^[3a] Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen zeigt einen sehr schnellen Anstieg für Felder bis 2 T, $16.4 \mu_B$ erreichend, gefolgt von einem langsameren, quasi-linearen Anstieg bis 7 T, bei dem $28.9 \mu_B$ erreicht werden (Abbildung 2, Einschub).

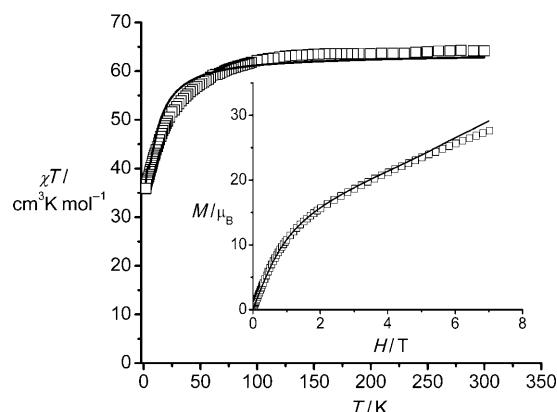


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit von χT bei einem angelegten Feld von 0.1 T für **1** (Quadrat) im Vergleich zu der mit den im Text verwendeten Parametern berechneten Abhängigkeit (Basissatz 1). Einschub: Experimentelle Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K (Quadrat) im Vergleich zur berechneten Kurve.

dung 2, Einschub). Diese Linearität bei $B > 2$ T mag eine Eigenheit der Magnetisierung des Pulvers sein, wie die Ab-initio-Rechnungen zeigen, aber die nichtüberlagerten Magnetisierungskurven bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung S1) weisen auf eine magnetische Anisotropie und/oder die Besetzung niedrig liegender angeregter Zustände hin.

Die Relaxation der Magnetisierung wurde mit AC-Suszeptibilitätsmessungen sowohl als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen als auch als Funktion der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Abbildung S2 und S3). Verbindung **1** weist klar eine langsame Relaxation der Magnetisierung unterhalb von 5 K auf, da im DC-Nullfeld starke frequenzabhängige Signale in und außer Phase beobachtet werden. Das Maximum des phasenverschobenen Signals wurde bei 2.2 K bei einer Frequenz von 1500 Hz beobachtet. Die Form und die Frequenzabhängigkeit dieser Erscheinung weisen stark darauf hin, dass **1** ein SMM ist. Um das SMM-Verhalten zu bestätigen, wurde die Magnetisierung eines einzelnen Kristalls von **1** mit einer Mikro-SQUID-Anordnung im Bereich von 0.04–1.1 K als Funktion des angelegten Felds gemessen.^[9] Bei Messungen bei 0.04 K beobachtet man Hysteresekurven (0.2 T; Abbildung 4a).

Die AC-Suszeptibilität des Komplexes kann durch Cole-Cole-Gleichungen ausgedrückt werden^[10] (Abbildung 3, Einschub). Die beste Übereinstimmung der gleichphasigen und der phasenverschobenen Suszeptibilität konnte im Bereich 1.9–2.2 K mit $\alpha=0.42–0.5$ erreicht werden (Abbildung S3). Der relativ hohe Wert von α deutet darauf hin, dass mehr als nur ein Relaxationsprozess unter diesen Bedingungen stattfindet. AC-Suszeptibilitäten wurden auch beim Anlegen eines DC-Felds gemessen. Die Relaxation ist nahezu unverändert, was darauf hindeutet, dass der Relaxationsprozess dieses SMM, zumindest oberhalb von 1.8 K, nicht von Quanteneffekten beeinflusst wird. Die charakteristische Relaxationszeit τ des Systems wurde aus den frequenzabhängigen Daten bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 3) erhalten und folgt einem Arrhenius-Gesetz für einen ther-

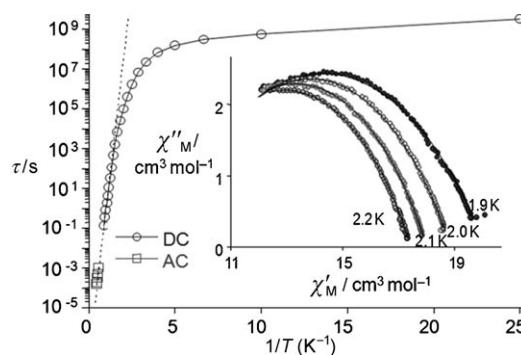


Abbildung 3. Arrhenius-Darstellung aus den Daten für AC- χ''_M und DC-Verfall (Abbildung S5) und die Cole-Cole-Auftragung ($\alpha = 0.42-0.5$) bei den angegebenen Temperaturen (siehe Einschub).

misch aktivierte Prozess mit einer Energielücke Δ von ca. 15 K und einem präexponentiellen Faktor $\tau_0 = 1.9(1) \times 10^{-7}$ s.

Ab-initio-Rechnungen für die Dysprosium- und Chromfragmente wurden mit CASSCF/CASPT2-Ansätzen, die die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigen, durchgeführt,^[11] und die magnetischen Eigenschaften wurden mit einem kürzlich von uns entwickelten Ansatz^[12] mit zwei Basissätzen simuliert (siehe die Hintergrundinformationen). Im Basissatz 1 findet man eine hohe Anisotropie für Dy^{III} mit $g_{\parallel} > 19.67$ und $g_{\perp} \approx 0$ im Grund-Kramers-Dublett. Die Richtung der Anisotropieachsen (rote gestrichelte Linie in Abbildung S8a) liegt in der Ebene senkrecht zu der zweizähligen Achse durch die entsprechenden Dysprosiumionen (Abbildung S8b).^[13] Dagegen sind die Cr^{III}-Ionen annähernd isotrop mit $g \approx 1.97$ (Tabelle S3). Das Grund-Kramers-Dublett an jedem Dysprosiumion ist um ca. 30 cm⁻¹ vom ersten angeregten (Tabelle S1) getrennt. Deshalb wird für die Beschreibung der niedrig liegenden Multipletts des gesamten Cr₄Dy₄-Komplexes angenommen, dass nur die Grund-Kramers-Dubletts eines jeden Dy^{III} an den Austauschwechselwirkungen beteiligt sind.

Der hohe g_{\parallel} -Wert der Dysprosiumionen ist ein Beweis für die axiale Natur der Grund-Kramers-Dubletts,^[14a] dadurch sind die Austauschwechselwirkungen zwischen den Dy^{III}-Ionen und mit benachbarten Chromionen nahe dem Ising-Typ^[14b,c] [Gl. (S1)]. Im Rahmen dieses Modells können die magnetischen Daten für Pulverproben zufriedenstellend simuliert werden (Abbildung S9). Wie auch immer kann die Erscheinung, die wie ein erweiterter Magnetisierungsschritt aussieht, in der Tieftemperaturmagnetisierungskurve (Abbildung 4b) im unteren Zweig für negative Felder und im oberen Zweig für positive Felder für keine Parameter des Ising-Modells reproduziert werden, nicht einmal unter Berücksichtigung der Heisenberg-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Cr-Ionen.

Daher wurden die Ab-initio-Rechnungen für die Dy^{III}-Fragmente mit einem erweiterten Basissatz (2 in den Hintergrundinformationen) wiederholt, und dabei waren die Grund-Kramers-Dubletts weniger anisotrop als in den vorhergehenden Rechnungen ($g_x = 1.7$, $g_y = 5.8$, $g_z = 14.4$). Die Hauptanisotropieachsen (g_z) an den Dysprosiumlagen sind in Abbildung 5 durch rote gestrichelte Linien gezeigt. Diese Empfindlichkeit des berechneten g -Faktors und der Richtungen der Anisotropieachsen (Tabelle S1) des Basissatzes

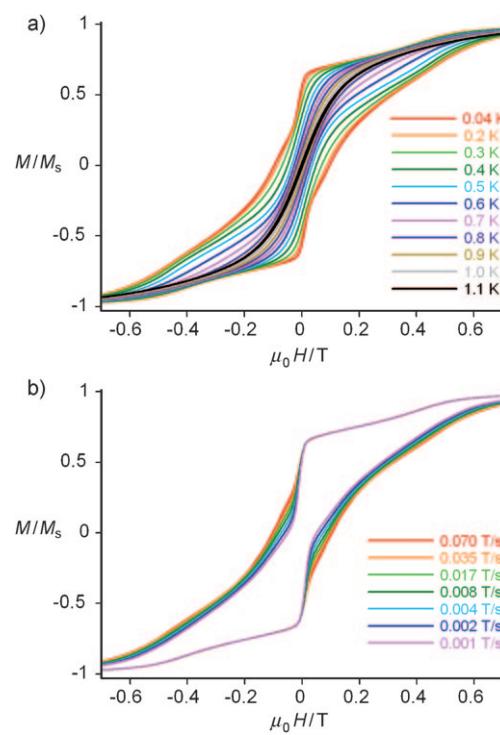


Abbildung 4. Auftragung der normalisierten Magnetisierung (M/M_s) gegen das angelegte Feld ($\mu_0 H$). Schleifen für verschiedene Temperaturen bei 0.035 T/s (a) und Feldänderungsgeschwindigkeiten bei 0.04 K (b).

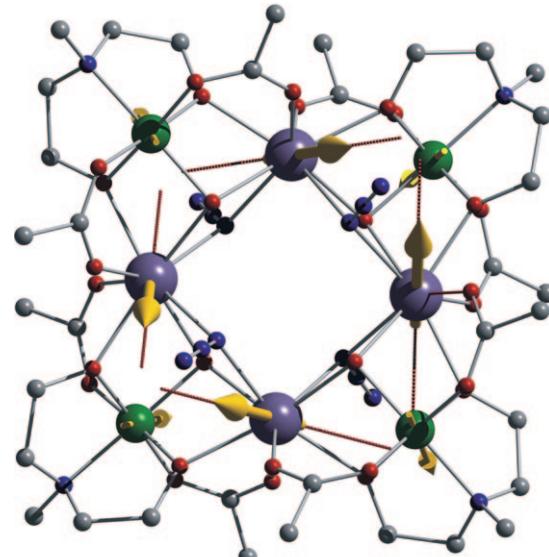


Abbildung 5. Richtung der Hauptanisotropieachsen an Dy^{III} (gestrichelte Linie) und der magnetischen Momente (Pfeile) im Grundzustand des Komplexes mit gesättigter Magnetisierung entlang der Hauptanisotropieachsen, senkrecht zur Dy₄-Ebene. Eine geringe Abweichung für die magnetischen Momente der Dy^{III}-Ionen bezüglich der entsprechenden Hauptanisotropieachsen fällt auf.

wurde für andere Dysprosiumverbindungen (z. B. Dy^{III}-Dreiecke^[12b]) nicht beobachtet und ist möglicherweise auf die in diesem Fall viel kleinere Aufspaltung der angeregten Kramers-Dubletts zurückzuführen (siehe Tabelle S1).

Die hieraus erhaltene geringere axiale Anisotropie der Grund-Kramers-Dubletts am Ort der Dysprosiumionen impliziert eine viel allgemeinere Form anisotroper Austauschwechselwirkung und nicht mehr nur einen Austausch vom Ising-Typ für die Dy-Cr- und Cr-Cr-Paare. Die anisotropen Wechselwirkungen wurden nach dem Lines-Modell^[12] behandelt, unter Berücksichtigung eines Austauschparameters für jedes gekoppelte Paar von Metallatomen (J_1 , J_2 und J_3 für Dy-Cr, Dy-Dy bzw. Cr-Cr-Paare). Abbildung 2 zeigt die berechneten χT - und $M(H)$ -Werte für ein Pulver mit $J_1 = -4.5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 5.0 \text{ cm}^{-1}$ und $J_3 = -0.55 \text{ cm}^{-1}$, in dem für jedes Dy^{III}-Ion $S = 1/2$ gilt. Es ist ersichtlich, dass die Rechnungen den starken Anstieg und das Fehlen der Sättigung der Magnetisierung bis $H = 7 \text{ T}$ wiedergeben. Zusätzlich beweisen die Rechnungen, dass das lineare Verhalten von $M(H)$ bei $H > 1 \text{ T}$ nur für ein Pulver, jedoch nicht für Einkristalle auftritt.

Abbildung 6b zeigt die berechnete Magnetisierung als Funktion des angelegten Felds in der Richtung der S_4 -Achsen des Komplexes (Z). Die in Abbildung 4b auftretende Besonderheit bei $T = 0.04 \text{ K}$, die wie eine erweiterte Magnetisierungsstufe aussieht, wird qualitativ wiedergegeben. Rechnungen bei $T = 0 \text{ K}$ (schwarze Linie in Abbildung 6b) zeigen die für diese Besonderheit entscheidende Magnetisierungsstufe, die auf eine Kreuzung von Grundzuständen bei $H = 0.5 \text{ T}$ (Pfeil in Abbildung 6a) zurückzuführen ist. Das letzte Charakteristikum ist eigentlich eine vermiedene Kreuzung, die stärker wird (und die Magnetisierungsstufe in Abbildung 6b mehr ausgestreckt), wenn das angelegte Feld nicht

parallel zu der Hauptanisotropieachse Z läuft, was der Fall ist, wenn die Probe nicht perfekt ausgerichtet ist.

Es sollte berücksichtigt werden, dass der für die Simulation verwendete Satz von Austauschparametern nicht der einzige mögliche ist. Abbildung S10 und S11 zeigen ähnliche Simulationen für kleinere Austauschparameter. Hier liegt die Amplitude der Magnetisierungsstufe der stufenartigen Erscheinung (Abbildung S11b) näher an den experimentellen Werten (Abbildung 4b). Der Anstieg der Amplitude ist auf mehrere unterdrückte Kreuzungen zurückzuführen, die nun im Grundzustand auftreten (Abbildung S11a). Der Grund für das Auftreten einer oder mehrerer Kreuzungen des Grundzustands innerhalb eines schmalen Intervalls von Feldern sind frustrierte Austauschwechselwirkungen zwischen den Dy-Cr- und Cr-Cr-Paaren, die durch die ausgewählten Austauschparameter ermöglicht werden. Die Unabhängigkeit des unteren Zweigs der Magnetisierungskurven für negative Felder (oberer Zweig für positive Felder) von der Frequenzabhängigkeit ist auf die relativ große Menge an vermiedenen Kreuzungen von Ausgangszuständen zurückzuführen (Abbildung 4b). Dagegen wird das Kreuzen der niedrigsten Zustände im Nullpunkt (Abbildung 6b, Einschub) praktisch nicht verhindert. Der Grundzustand des Komplexes ist ein Ising-Dublett bestehend aus zwei Energieniveaus, die zu den irreduziblen Darstellungen A_1 und A_2 der D_{2d} -Gruppe gehören und nach unseren Rechnungen durch eine Tunnellücke von $1.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ getrennt sind.^[15] Die entsprechenden Tunnelzustände sind gerade und ungerade Kombinationen der zwei Komponenten des Kramers-Dubletts (Abbildung 5) und der Zeitumkehrkomponente. Des Weiteren wurde der g -Tensor mit diesen Werten als sehr anisotrop berechnet ($g_z = 34.5$ und $g_{\perp} = 0 (< 1.0 \times 10^{-13})$). Folglich sind die transversalen Komponenten des Magnetfelds, die im Kristall vorhanden sind, für die Reorientierung der Magnetisierung nicht effizient. Dies kann mit der Situation in dem $\text{Co}^{II}_3\text{Co}^{III}_4$ -Rad verglichen werden, in dem $g_{\perp} > 0.1$ ist,^[12a] was erklärt, weshalb dieses kein SMM ist. Diese zwei Faktoren stimmen mit dem für **1** beobachteten SMM-Verhalten überein.

Zusammenfassend wurde der erste Cr-Dy-Einzelmolekülmagnet mit einer Energiebarriere zur Spinreorientierung von 15 K synthetisiert. Die Anisotropie in diesem achtkernigen Komplex, durch die das SMM-Verhalten hervorgerufen wird, ist von axialem Typ und auf die starke magnetische Anisotropie der vier Dy^{III}-Atome zurückzuführen. Erwähnenswert ist hier das Vorhandensein konkurrierender Dy-Cr-, Dy-Dy- und Cr-Cr-Austauschwechselwirkungen, die für die Spinstruktur maßgeblich sind. Diese Wechselwirkungen führen zu tief liegenden Austauschmultipletts im Energiespektrum und vermiedenen Kreuzungen von Energieniveaus. Diese führen zu Magnetisierungsstufen und zu einer Hysterese, die von der Änderungsgeschwindigkeit der Feldstärke abhängt.

Experimentelles

Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{63}\text{H}_{126}\text{Cl}_6\text{Cr}_4\text{Dy}_4\text{N}_{16}\text{O}_{28}$, $2626.50 \text{ g mol}^{-1}$, rosafarbene Blöcke, tetragonal, $I\bar{4}2m$, $T = 100 \text{ K}$, $a = 19.3300(8)$, $c = 13.6488(11) \text{ Å}$, $V = 5099.9(5) \text{ Å}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.710 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 2604$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.530 \text{ mm}^{-1}$. 17801 Daten

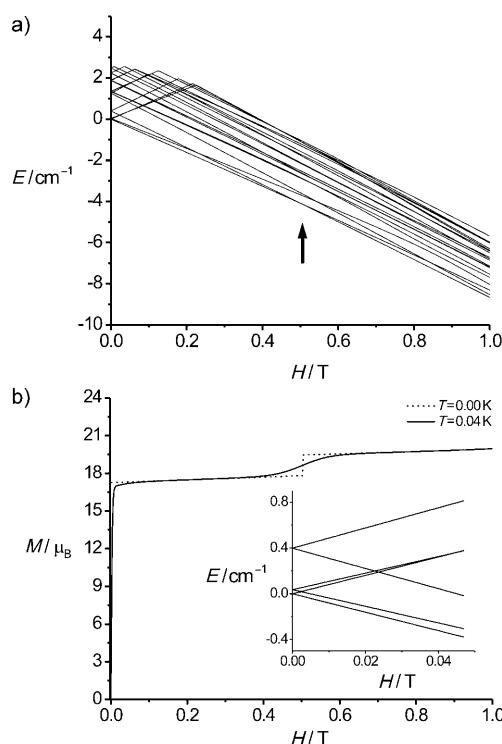


Abbildung 6. Entwicklung der niedrigsten Energieniveaus (a) und der molaren Magnetisierung (b) mit dem magnetischen Feld entlang der Hauptanisotropieachse von **1**. Der Einschub in (b) zeigt eine Vergrößerung des Diagramms (a) nahe dem Grundzustand.

gemessen, 3088 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0174$); $wR_2 = 0.0462$, $S = 1.052$ (alle Daten, 192 Parameter, 21 Einschränkungen), $R_1 = 0.0178$ (3025 Daten mit $I > 2\sigma(I)$), Restelektronendichte $+0.74/-0.52 \text{ e Å}^{-3}$. CCDC-749296 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. Für weitere Details siehe Hintergrundinformation.

Magnetische Messungen wurden mit einem Quantum-Design SQUID-Magnetometer MPMS-XL zwischen 1.8 und 300 K im Gleichstromfeld (DC) von 0 bis 7 T aufgenommen. Die Messungen wurden an einer polykristallinen Probe von 8.6 mg verteilt in 5.8 mg Apiezofett durchgeführt. Suszeptibilitätsmessungen unter Wechselspannung (AC) wurden durch Anlegen eines oszillierenden Felds von 3 Oe und Frequenzen von 1 bis 1500 Hz erhalten. $M\text{-}H$ -Messungen wurden bei 100 K durchgeführt, um das Vorliegen ferromagnetischer Verunreinigungen auszuschließen. Die magnetischen Messdaten wurden für den Probenhalter und für diamagnetische Beiträge korrigiert.

Eingegangen am 4. Mai 2010

Online veröffentlicht am 2. September 2010

Stichwörter: Anisotropie · Chrom · Einzelmolekülmagnete · Lanthanoide · Magnetische Eigenschaften

- [1] a) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268; b) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66.
- [2] a) T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2042; b) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6694; c) T. C. Stamatatos, K. A. Abboud, W. Wernsdorfer, G. Christou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 902; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 884.
- [3] a) D. Gatteschi, C. Benelli, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369; b) R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 2328.
- [4] a) G. Novitchi, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, J.-P. Costes, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1642–1647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1614–1619; b) J.-P. Costes, F. Dahan, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5; c) F. Mori, T. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, H. Nojiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1440; d) S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 420; e) C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J.-F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4775; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4659; f) G. Novitchi, J.-P. Costes, J.-P. Tuchagues, L. Vendier, W. Wernsdorfer, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 197.
- [5] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, J. J. Vittal, A. Houri, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4918.
- [6] V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, J. J. Vittal, A. Houri, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1148.
- [7] a) M. Ferbinteanu, T. Kajiwara, K.-Y. Choi, H. Nojiri, A. Nakamoto, N. Kojima, F. Cimpoesu, Y. Fujimura, S. Takaishi, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9008; b) M. Murugesu, A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2006**, *25*, 613; c) F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1602.
- [8] a) V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, G. Filoti, J. J. Bartolomé, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9248; b) V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 707; c) M. N. Akhtar, Y. Lan, V. Mereacre, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1698; d) C. Zaleski, E. Deperman, J. Kampf, M. Kirk, V. Pecoraro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3912; e) A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15648; f) A. Mishra, W. Wernsdorfer, S. Parsons, G. Christou, E. Brechin, *Chem. Commun.* **2005**, 2086.
- [9] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* **2001**, *118*, 99.
- [10] a) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**; b) K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- [11] G. Karlström, R. Lindh, P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P. O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpennig, P. Neogrády, L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *28*, 222.
- [12] a) L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmoll, G. Pilet, D. Luneau, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12445–12455; b) L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1224–1230.
- [13] Weil sich jedes Dysprosiumion auf einer C_2 -Achse befindet, kann die Hauptmagnetisierungsachse entweder parallel zu dieser Drehachse oder senkrecht dazu liegen.
- [14] a) W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru, unveröffentlichte Ergebnisse; b) A. Soncini, L. F. Chibotaru, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 220406; c) D. Visinescu, A. M. Madalan, M. Andruh, C. Duhaion, J.-P. Sutter, L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11808.
- [15] Dieselbe Situation (mit einem kleineren Tunnelabstand) findet sich in Mn_{12}Ac . Die A_1 - und A_2 -Tunnelzustände entstehen aus den $M = \pm 10$ -Zuständen, was einer gesättigten Magnetisierung entlang der S_4 -Anisotropieachse entspricht.^[1a] Ising-Dubletts mit Tunnelaufspaltung wurden auch für stark anisotrope molekulare Räder beobachtet.^[1b]