

# Koexistenz von Metamagnetismus und langsamer Relaxation der Magnetisierung in einem zweidimensionalen Cobalt-Thiocyanat-Koordinationsnetzwerk\*\*

S. Wöhlert, J. Boeckmann, M. Wriedt und Christian Näther\*

In den letzten Jahren wurde verstärkt nach Strategien für ein rationaleres Design von Koordinationspolymeren, Hybridverbindungen und Metall-organischen Gerüsten (MOFs) mit kooperativen magnetischen Austauschwechselwirkungen gesucht.<sup>[1]</sup> Aufgrund des großen Potenzials für mögliche Anwendungen als Speichermaterialien oder im Bereich der molekularen Elektronik sind 1D-Materialien mit großer magnetischer Anisotropie, langsamer Relaxation der Magnetisierung  $M$  sowie einer Hysterese molekularen Ursprungs, wie „Einzelkettenmagnete“ (SCMs), von besonderem Interesse.<sup>[2]</sup> Darüber hinaus haben multifunktionelle Materialien, in denen unterschiedliche physikalische Eigenschaften geschaltet oder feinjustiert werden können, ein hohes Anwendungspotenzial.<sup>[3]</sup> Hierzu zählen auch Metamagnete, in denen unter- und oberhalb einer kritischen Feldstärke  $H_C$  unterschiedliche magnetische Eigenschaften auftreten.<sup>[1c,4]</sup> Wegen starker Interketten-Wechselwirkungen zeigen diese jedoch meist oberhalb von  $H_C$  nur eine dreidimensionale Ordnung.<sup>[5]</sup> Daher sind kaum metamagnetische Koordinationsverbindungen mit einer langsamen Relaxation der Magnetisierung oberhalb von  $H_C$  bekannt.<sup>[5,6]</sup>

In eigenen Untersuchungen haben wir eine alternative Methode zur Synthese von Verbindungen mit kooperativen magnetischen Wechselwirkungen entwickelt.<sup>[7]</sup> Dabei werden Übergangsmetallkoordinationsverbindungen mit terminal gebundenen Anionen und neutralen Coliganden erhitzt, was zu einer schrittweisen Abgabe der Coliganden führt, wodurch Intermediate mit verbrückenden Anionen und somit stark veränderten magnetischen Eigenschaften entstehen.

Wir haben gefunden, dass eine große Zahl unterschiedlicher Verbindungen auf diesem Weg hergestellt und die Dimensionalität der Koordinationsnetzwerke der Intermediate leicht eingestellt werden kann.<sup>[7a,b,d,8]</sup> In diesem Zusammenhang haben wir z.B. über die gezielte Synthese einer Verbindung mit SCM-Verhalten berichtet.<sup>[9]</sup> Diese Eigenschaft tritt in der Regel nur in 1D-Koordinationsnetzwerken auf,

könnte aber auch in 2D-Netzwerken beobachtet werden, wenn die magnetischen Ketten durch Liganden getrennt sind, die keinen magnetischen Austausch vermitteln. Um dies zu prüfen, wurden Vorstufen basierend auf Cobalt(II)-thiocyanat und dem zweizähnigen Liganden 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen (bpe) hergestellt, thermisch abgebaut und die magnetischen Eigenschaften des auftretenden Intermediats untersucht.

Die Reaktion von  $\text{Co}(\text{NCS})_2$  mit bpe im Überschuss ergibt  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bpe})\cdot(\text{bpe})]_n^{[10]}$  (**1**). In dessen Kristallstruktur sind die Co-Kationen von vier bpe-Liganden und zwei terminal N-gebundenen Thiocyanatanionen oktaedrisch umgeben (Abbildung 1 oben). Die Metallkationen sind über bpe-Liganden zu Ketten verknüpft, die durch zusätzliche Coliganden zu Schichten verbunden sind. Dabei bilden sich Hohlräume, in denen weitere bpe-Liganden eingeschlossen sind. Durch geringfügig veränderte Reaktionsbedingungen konnte auch ein Hydrat der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NCS})_2\cdot(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{[10]}$  (**2**) erhalten werden, in dem die Co-Kationen von zwei bpe-Liganden, zwei Wassermolekülen und zwei terminal gebundenen Thiocyanatanionen oktaedrisch koordiniert sind (Abbildung 1 unten). Diese Komplexe werden durch O–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten verknüpft. Die Verbindungen **1** und **2** repräsentieren potenzielle Vorstufen für die Synthese von ligandenarmen Verbindungen und wurden daher thermoanalytisch untersucht.

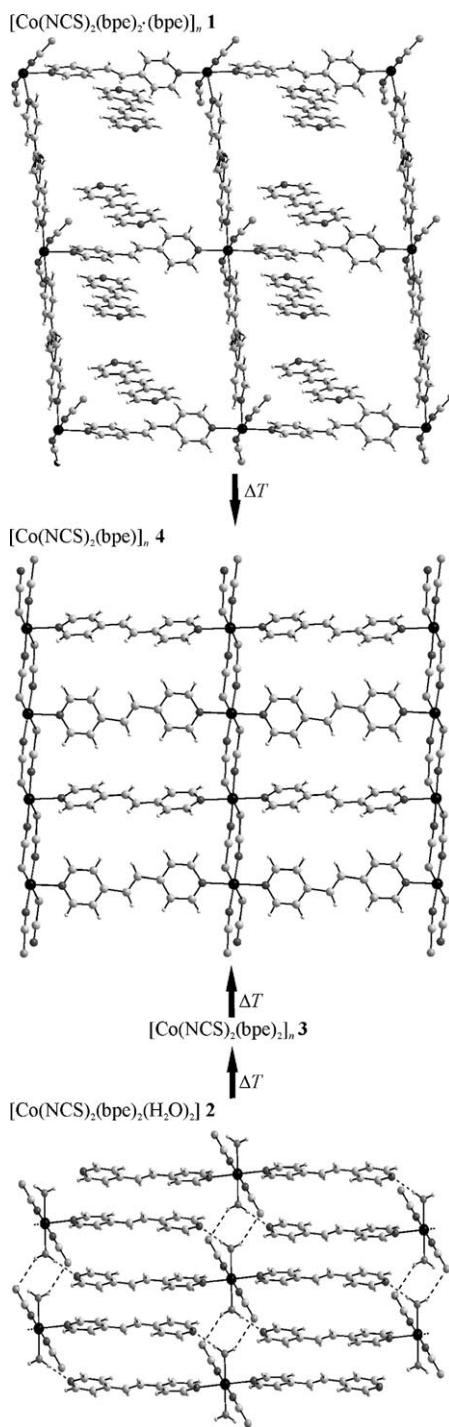
Beim Erhitzen von **1** tritt eine Massestufe auf, die mit der Bildung von  $[\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{bpe})]_n^{[10]}$  (**4**) korreliert. Wird das Hydrat **2** erhitzt, werden zwei Massestufen beobachtet, wobei zunächst das Anhydrat **3** gebildet wird und dieses sich anschließend in Verbindung **4** umwandelt (siehe die Hintergrundinformationen). Basierend auf diesen Informationen versuchten wir, Verbindung **4** in Lösung herzustellen, was unter Hydrothermalbedingungen zur Bildung von Einkristallen führte. In der Kristallstruktur von **4** sind die Co-Kationen von zwei S- und zwei N-gebundenen Thiocyanatanionen sowie zwei N-gebundenen bpe-Liganden oktaedrisch umgeben. Die Kationen sind über  $\mu$ -1,3-verbrückende Thiocyanatanionen zu Ketten verknüpft, die durch zwei N,N'-verbrückende bpe-Liganden zu Schichten verbunden sind (Abbildung 1 Mitte).

Messungen zum magnetischen Verhalten aller Verbindungen ergaben signifikante Unterschiede zwischen den ligandenreichen Vorstufen **1–3** und der ligandenarmen Verbindung **4**. In den Verbindungen **1–3** sind die Thiocyanatanionen ausschließlich terminal N-gebunden, sodass paramagnetisches Verhalten beobachtet wird (Hintergrundinformationen). Beim Abkühlen werden zunächst abnehmende, ab

[\*] Dipl.-Chem. S. Wöhlert, Dipl.-Chem. J. Boeckmann, Dr. M. Wriedt, Prof. Dr. C. Näther  
Institut für Anorganische Chemie  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel (Deutschland)  
E-Mail: cnaether@ac.uni-kiel.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG (Projekt-Nummer NA 720/3-1) und dem Land Schleswig-Holstein unterstützt. Besonderer Dank gilt Prof. Wolfgang Bensch sowie den Gutachtern für wertvolle Anregungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201007899> zu finden.

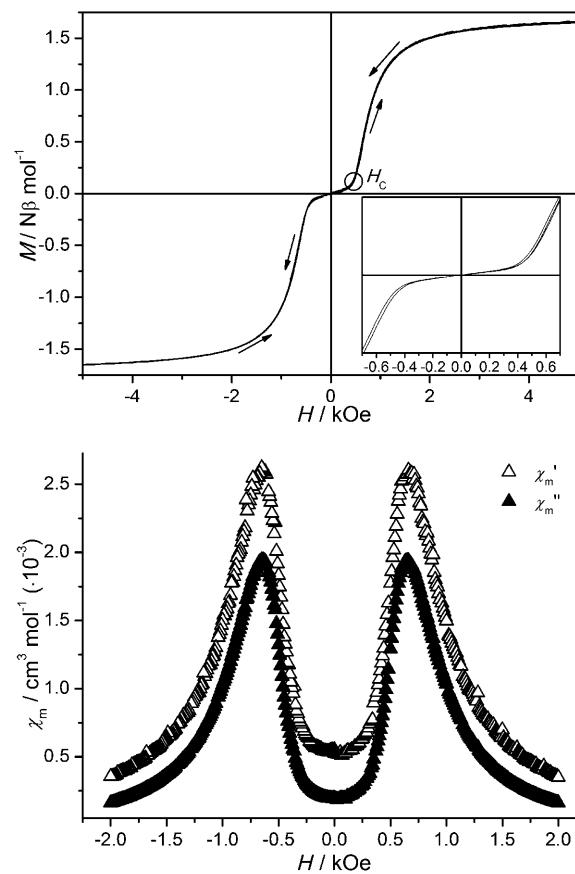


**Abbildung 1.** Strukturänderungen bei der Umwandlung von **1** und **2** in **4**. Die Reaktion von **2** zu **4** erfolgt über das Anhydrat **3** als Zwischenprodukt, in dem die Thiocyanatanionen ebenfalls N-terminal gebunden sein müssen.

ca. 25 K zunehmende  $\chi_m T$ -Werte gefunden, die bei ca. 4 K erneut abfallen. Ein geringfügiger magnetischer Austausch, z. B. über die bpe-Liganden, kann daher nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz hierzu wird für **4** bei  $H_{DC}=1$  kOe ferromagnetische Kopplung zwischen benachbarten Co-Zentren

beobachtet (DC: Gleichstrom). Darüber hinaus tritt in der Hysteresekurve überraschend eine Stufe auf, die auf metamagnetisches Verhalten hinweist (Abbildung 2).<sup>[4]</sup> Messun-



**Abbildung 2.** Hysteresekurve für **4** bei 2 K (oben) und feldabhängige  $\chi_m'$ - und  $\chi_m''$ -Kurven bei 5000 Hz und 2.9 K (unten).

gen bei  $H_{DC}=0.1$  kOe zeigen dann antiferromagnetisches (AF) Verhalten (Abbildung 3). Zusätzlich durchgeführte feldabhängige AC-Messungen bei einem externen statischen Feld ( $H_{DC}=\pm 2$  kOe,  $H_{AC}=10$  Oe; AC: Wechselstrom) ergeben einen Übergang von antiferromagnetischem zu ferromagnetischem Verhalten bei  $H > H_C$  (Abbildung 2). Zusätzlich wurden ZFC-FC-, DC- und AC-Messungen bei einem angelegten statischen Feld von  $H_{DC}=1$  kOe durchgeführt (Hintergrundinformationen; ZFC-FC: Abkühlen ohne äußeres Magnetfeld, Erwärmen im äußeren Magnetfeld, erneutes Abkühlen im äußeren Magnetfeld). Dabei werden breite und frequenzabhängige Maxima in den  $\chi_m'-T$ - und  $\chi_m''-T$ -Kurven beobachtet, was auf eine langsame Relaxation der Magnetisierung hinweist (Abbildung 4). Die Auswertung der experimentellen Daten liefert einen Mydosh-Parameter von  $\phi=0.16$ , der hervorragend mit einem superparamagnetischen Verhalten übereinstimmt und eine langsame Relaxation der Magnetisierung beweist (Hintergrundinformationen).<sup>[11]</sup>

Eine Modellierung der  $\chi_m''-T$ -Daten mit dem Arrhenius-Gesetz liefert eine effektive Energiebarriere  $-U_{eff}/k_B$  von 52.9 K und einen präexponentiellen Faktor  $\tau_0$  von  $7.84 \times$

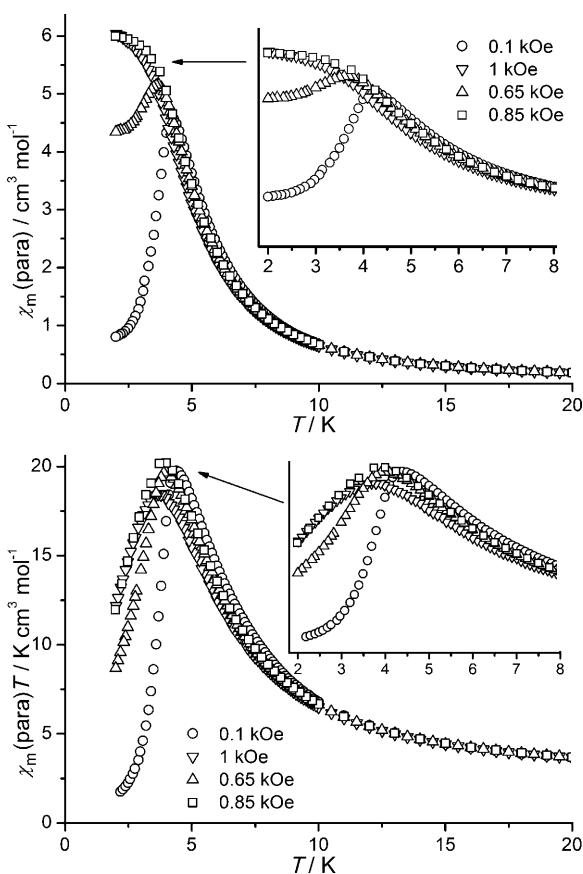


Abbildung 3.  $\chi_m$ -T- (oben) und  $\chi_m$ -T-T-Kurven (unten) von 4 bei 2–20 K für verschiedene Feldstärken; para: paramagnetisch.

$10^{-13}$  s. Zur Bestimmung der Verteilung der Relaxationszeiten wurde zusätzlich die isotherme Frequenzabhängigkeit von  $\chi_m'$  und  $\chi_m''$  bei 2.5 K untersucht. Die Cole-Cole-Auftragung von  $\chi_m''$  gegen  $\chi_m'$  kann mit einem allgemeinen Debye-Modell im Bereich von 50–10000 Hz modelliert werden, wobei ein Cole-Exponent von  $\alpha = 0.05$  erhalten wird, der auf eine unendlich schmale Verteilung der Relaxationszeit und nur einen einzigen Relaxationsmechanismus hindeutet (Hintergrundinformationen).<sup>[12]</sup> Zusätzlich wurden AC-Messungen unterhalb von  $H_C$  durchgeführt, die überraschenderweise Maxima im Imaginärteil der AC-Suszeptibilität ergaben, die frequenzabhängig verschoben sind, was mit reinem AF-Verhalten unvereinbar ist. Dies zeigt, dass die langsame Relaxation der Magnetisierung unterhalb von  $H_C$  nicht vollständig durch die AF-Ordnung unterdrückt wird.

Wir haben somit gezeigt, dass thermische Abbaureaktionen geeigneter Vorstufen eine vielversprechende Methode zur Entdeckung und Herstellung von Verbindungen mit kondensierten Netzwerken und modifizierten magnetischen Eigenschaften sind. Außerdem kann durch geeignete Wahl der Vorstufen die Dimensionalität der Koordinationsnetzwerke in den Intermediaten gezielt eingestellt werden. Dabei führt die Verwendung von Vorstufen mit einzähnigen Coliganden und kleinen anionischen Liganden gezielt zu Kettenstrukturen, die vielversprechende Kandidaten z.B. für SCM-Verhalten sind. Allerdings kann, wie hier vorgestellt, eine langsame Relaxation der Magnetisierung auch in 2D-

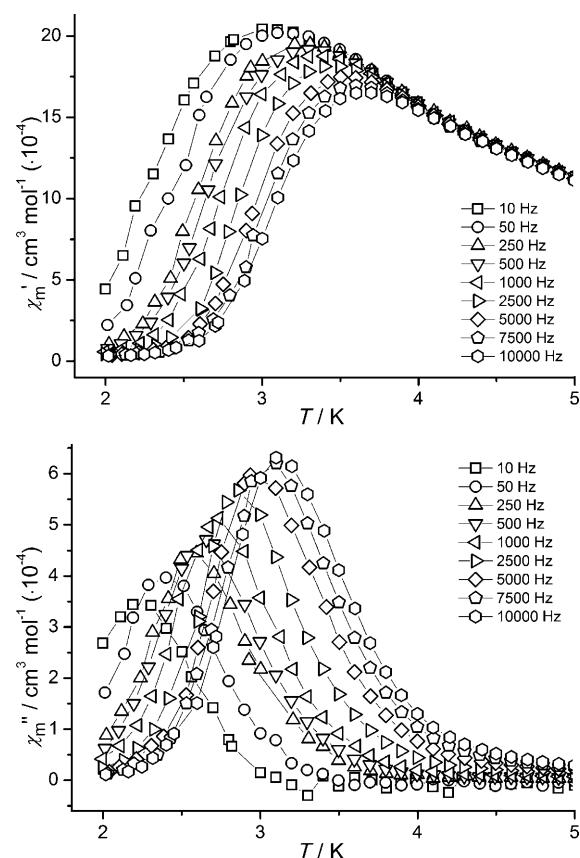


Abbildung 4.  $\chi_m'$ -T- (oben) und  $\chi_m''$ -T-Kurven (unten) für 4 bei  $H_{DC} = 1$  kOe und  $H_{AC} = 4$  Oe.

Koordinationspolymeren beobachtet werden. Daher bietet unser Ansatz eine Möglichkeit für die rationale Synthese einer Vielzahl von Verbindungen mit potenziell interessanten magnetischen Eigenschaften. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die Kombination aus Metamagnet und langsamer Relaxation der Magnetisierung ein sehr seltenes Phänomen ist und unseres Wissens noch nie zuvor in Thiocyanat-Koordinationsverbindungen beobachtet wurde.

Eingegangen am 14. Dezember 2010  
Online veröffentlicht am 10. Juni 2011

**Stichwörter:** Cobalt · Magnetisierungsrelaxation · Metamagnetismus · Strukturaufklärung · Thiocyanate

- [1] a) M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353; b) D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2713; c) H. Tian, Q.-X. Jia, E.-Q. Gao, Q.-L. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5349; d) Y.-Z. Zheng, M. Speldrich, H. Schilder, X.-M. Chen, P. Kögerler, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10827.
- [2] a) C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac in *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*, Vol. 122 (Hrsg.: R. Winpenny), Springer, Berlin, **2006**, S. 163; b) R. Georges, J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curély, M. Drillon in *Magnetism: Molecules to Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 1; c) H. L. Sun, Z. M. Wang, S. Gao, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1081; d) M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789.

- [3] a) N. Motokawa, S. Matsunaga, S. Takaishi, H. Miyasaka, M. Yamashita, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11943; b) J. A. R. Navarro, E. Barea, A. Rodriguez-Dieguez, J. M. Salas, C. O. Ania, J. B. Parra, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3978; c) W. W. Sun, C. Y. Tian, X. H. Jing, Y. Q. Wang, E. Q. Gao, *Chem. Commun.* **2009**, 4741.
- [4] a) R. Fu, S. Hu, X. Wu, *Dalton Trans.* **2009**, 9843; b) M.-H. Zeng, Y.-L. Zhou, W.-X. Zhang, M. Du, H.-L. Sun, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *10*, 20; c) D. Zhang, H. Wang, Y. Chen, Z.-H. Ni, L. Tian, J. Jiang, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11215.
- [5] Y.-Z. Zheng, W. Xue, M.-L. Tong, X.-M. Chen, F. Grandjean, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4077.
- [6] V. Costa, R. Lescouëzec, J. Vaissermann, P. Herson, Y. Journaux, M. H. Araujo, J. M. Clemente-Juan, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3912.
- [7] a) M. Wriedt, C. Näther, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 886; b) M. Wriedt, C. Näther, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4707; c) M. Wriedt, S. Sellmer, C. Näther, *Dalton Trans.* **2009**, 7975; d) M. Wriedt, S. Sellmer, C. Näther, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6896.
- [8] C. Näther, M. Wriedt, I. Jeß, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2391.
- [9] J. Boeckmann, C. Näther, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 11019.
- [10] CCDC 803979 (**1**), 803976 (**2**) und 803978 (**4**) enthalten 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [11] a) Z. He, Z.-M. Wang, S. Gao, C.-H. Yan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6694; b) N. Ishii, Y. Okamura, S. Chiba, T. Nogami, T. Ishida, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *130*, 24; c) H.-L. Sun, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1757.
- [12] a) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14987; b) C. Dekker, A. F. M. Arts, H. W. de Wijn, A. J. van Duyneveldt, J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 11243; c) L. M. Toma, R. Lescouëzec, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, J. Vaissermann, J. Cano, R. Carrasco, W. Wernsdorfer, F. Lloret, M. Julve, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4842.