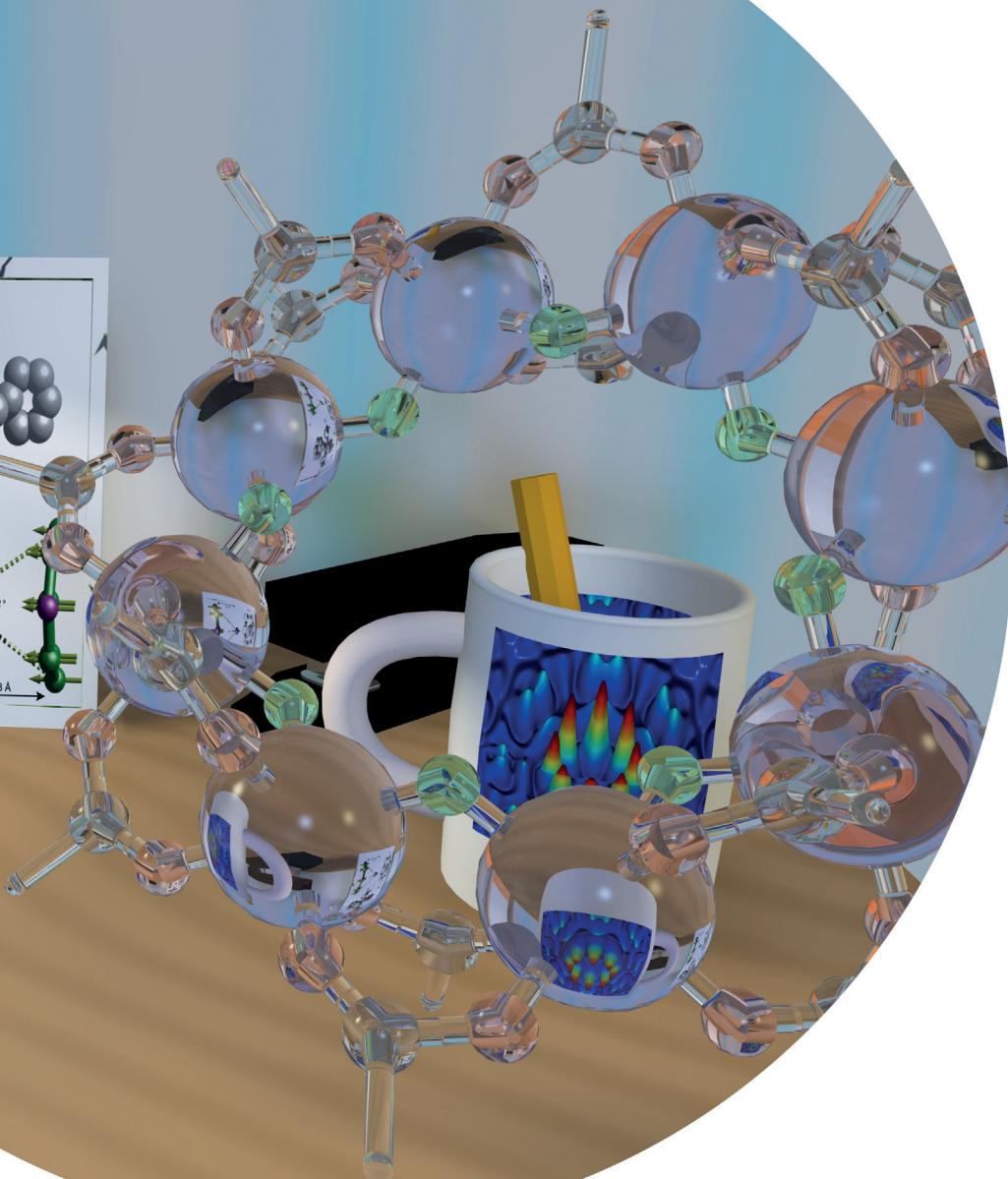
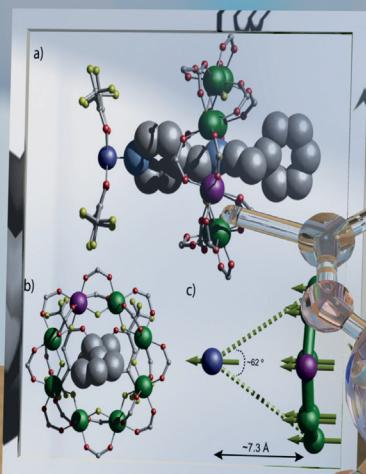


Heterometallische Ringe: physikalische Eigenschaften und Verwendung als supramolekulare Bausteine

Eric J. L. McInnes, Grigore A. Timco, George F. S. Whitehead und Richard E. P. Winpenny*

Stichwörter:

Carboxylatcluster ·
Heterometallische Ringe ·
Metallozylen ·
Molekularer Magnetismus ·
Supramolekulare Chemie



Heterometallische Ringe wurden in großer Zahl hergestellt, angefangen von den ersten Cr_7M -Ringen mit $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$, Zn^{II} und Mn^{II} bis hin zu Ringen mit vierzehn Metallen in der cyclischen Struktur. Bekannte Beispiele entweder außen durch Carboxylate oder innen durch Fluoride oder ein fünffach deprotoniertes Polyol verbrückt. Die Ringgröße wird durch Template gesteuert, z. B. durch Ammonium- oder Imidazoliumionen, Alkalimetalle oder Koordinationsverbindungen. Die Ringe können funktionalisiert werden und wirken dadurch als Liganden, sie lassen sich außerdem zum Aufbau von organisch-anorganischen Rotaxanen oder von Makromolekülen mit bis zu 200 Metallzentren verwenden. Eine Reihe von physikalischen Studien wurde an heterometallischen Ringen durchgeführt, darunter magnetische Messungen, inelastische Neutronenstreuung (einschließlich Einkristallmessungen), paramagnetische Elektronenresonanzspektroskopie (einschließlich Messungen der Phasengedächtniszonen), NMR-Spektroskopie (Lösung und Festkörper) und polarisierte Neutronenstreuung. Die Ringe sind somit ideale Modellsystem, um Einblicke in den Magnetismus bei austauschgekoppelten Systemen zu gewinnen.

1. Homometallische Ringe: eine kurze Geschichte

Physiker betrachten Moleküle ganz anders als Chemiker es tun. Dies ist z. B. beim molekularen Magnetismus leicht zu sehen: Für einen Physiker besitzt ein ideales magnetisches Molekül eine einfache Anordnung von magnetischen Zentren, sodass ein einfacher Hamiltonoperator genügt, um die magnetischen Daten zu modellieren und eine physikalische Hypothese zu überprüfen. Ein Chemiker würde hingegen versuchen, ein möglichst komplexes magnetisch Molekül mit mehreren unterschiedlichen Spinzentren herzustellen und neue Ligandenarten einzuführen, um neue Strukturtypen zu erhalten. Eine solche „barocke“ Ausgestaltung von Molekülen käme dem eher klassisch denkenden Physiker kaum in den Sinn.

Cyclische polymetallische Verbindungen mit ihrer symmetrischen Struktur sind daher Moleküle, die auch dem Physiker gefallen würden. Die erste bedeutende Studie einer solchen Verbindung betraf das Molekül $[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]_{10}$ (**1**).^[1] Dieses Molekül besitzt ein Dekagon aus Fe^{III} -Zentren, die jeweils isotrop mit $S = 5/2$ sind, und jede Kante ist durch zwei Methoxide und ein Carboxylat überbrückt. Die Austauschwechselwirkung zwischen den Fe-Zentren ist antiferromagnetisch (AF), was zu einem $S = 0$ -Grundzustand führt. Messungen der Tieftemperaturmagnetisierung zeigen Stufeneigenschaften, da sich der Spingrundzustand der Verbindung im Feld von $S = 0$ nach 1, 2 usw. verändert. Die Modellierung dieses magnetischen Verhaltens führte zu der Hypothese, dass magnetische Moleküle zur Simulation von Spinwellen geeignet sind, die zuvor für ausgedehnte Strukturen vorgeschlagen worden waren.^[1,2]

Solche einfachen und schönen Moleküle beeindrucken bis heute. Eine hervorragende Arbeit von Waldmann et al.^[3] zeigte beispielsweise, dass ein von Christou und Mitarbeitern

Aus dem Inhalt

1. Homometallische Ringe: eine kurze Geschichte	14451
2. Heterometallische Ringe: Synthese, Varianten und Strukturkontrolle	14451
3. Physikalische Studien an einzelnen heterometallischen Ringen	14461
4. Heterometallische Ringe als Lewis-Säuren	14468
5. Heterometallische Ringe als Komponenten von Hybirdrotaxanen	14469
6. Heterometallische Ringe als Liganden	14471
7. Zusammenfassung	14474

herstellter $\{\text{Fe}_{18}\}$ -Ring einen Néel-Tunneleffekt der Magnetisierung eingeht. Weitere Untersuchungen der $\{\text{Fe}_8\}$ - und $\{\text{Fe}_{18}\}$ -Ringe ergaben, dass eine Spinwellenbeschreibung auf cyclische Ringe offenbar ungeachtet ihrer Ringgröße anwendbar ist.^[4]

Einfacher herzustellen und stabiler als diese Eisenringe sind Chrom(III)-Ringe. Der achtkernige Ring $[\text{CrF}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_2]_8$ (**2**) wurde tatsächlich etwas früher als die Verbindung **1** veröffentlicht,^[5] jedoch wurden zu dieser Zeit keine detaillierten magnetischen Messungen vorgenommen. Die Verbindung enthält acht äquivalente Cr^{III} -Zentren, wobei jede Kante durch ein Fluorid und zwei Carboxylate überbrückt ist. Spätere Studien offenbarten, dass das Molekül eine ebenso faszinierende Physik wie **1** besitzt, wie beispielsweise eine gestufte Magnetisierung.^[6] Cr^{III} ist stärker anisotrop als Fe^{III} , was eine umfangreichere EPR-Spektroskopie von **2** zur Folge hat.^[6] Studien der inelastischen Neutronenstreuung an Einkristallen (INS) von **2** ermöglichten eine direkte Messung der Korrelation zwischen den Spins, ohne dass ein Spin-Hamiltonoperator benötigt wurde.^[7] Es liegt in der Einfachheit einer cyclischen Struktur, dass solche Studien möglich sind.

[*] Prof. E. J. L. McInnes, Dr. G. A. Timco, Dr. G. F. S. Whitehead, Prof. R. E. P. Winpenny
School of Chemistry and Photon Science Institute
The University of Manchester
Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)
E-Mail: richard.winpenny@manchester.ac.uk

2. Heterometallische Ringe: Synthese, Varianten und Strukturkontrolle

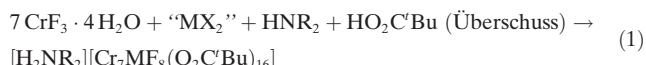
2.1. Entwurf eines heterometallischen Rings

Die Vermutung wurde angestellt, dass antiferromagnetisch gekoppelte Ringe mit einem Spingrundzustand $\neq 0$ neuartige physikalische Eigenschaften aufweisen könnten.^[8] Dies erschien als eine faszinierende Herausforderung, da bis hierhin fast alle derartigen Ringe homometallisch und geradzahlig waren. In einem geradzahligen Ring, wie etwa **2**, müsste die Hälfte der Metallzentren (an den ungeraden Positionen) „spin-up“ und die andere Hälfte (an den geraden Zentren) „spin-down“ sein; die ungeraden und geraden Untergitter heben sich also vollständig auf, und der Grundzustand ist immer null.

Es schien zwei mögliche Wege zu geben, um ein magnetisches Molekül herzustellen, an dem diese neue Theorie überprüft werden könnte. Die erste Möglichkeit wäre ein ungeradzahliger homometallischer Ring, dessen Struktur folglich nicht in zwei gleiche Untergitter aufgeteilt werden kann. Das Resultat wäre eine Spinfrustration, und falls die Spinzentren eine ungerade Elektronenzahl haben, wie beispielsweise Fe^{III} oder Cr^{III}, kann der Grundzustand nicht $S=0$ sein. Entmutigend ist jedoch, dass die Herstellung ungeradzahliger paramagnetischer Ringe alles andere als trivial ist.

Die zweite Möglichkeit wäre die Einführung eines unterschiedlichen Spinzentrums in eines der Untergitter der

Verbindung **2**. In diesem Fall heben sich die beiden Untergitter nicht vollständig auf, und der Spingrundzustand wird paramagnetisch. Es wurde rasch klar, dass diese Idee am einfachsten zu realisieren ist, indem man ein zweiwertiges Metallion, das die gleiche Koordinationsumgebung wie Cr^{III} annehmen kann, in den Ring **2** einführt und eine Quelle für ein sekundäres Ammoniumkation hinzufügt; beide Komponenten werden benötigt. Das Hinzufügen eines einzelnen zweiwertigen Ions ergibt monoanionisches $[\text{Cr}_7\text{MF}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{16}]^-$, dessen Kavität von Fluoridgruppen eingerahmt ist (Abbildung 1).^[9] Diese Kavität ist ideal geeignet, ein Kation wie etwa H₂NR₂ aufzunehmen, wobei R eine lineare Alkylgruppe wie z.B. Et oder "Pr ist. Die Reaktion ist folglich:



Die resultierende Verbindung $[\text{H}_2\text{NR}_2]\text{[Cr}_7\text{MF}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{16}]$ (**3-M**) kann von etwaig gebildetem **2** chromatographisch abgetrennt werden. Dieses Beispiel offenbart eines der zentralen Merkmale dieser Chemie, nämlich dass die Verwendung von Cr^{III} zu unreaktiven polymetallischen Käfigen führt. Dadurch ist es uns ermöglicht, eine der organischen Chemie ähnliche Chemie zu entwickeln und Techniken wie Säulenchromatographie anzuwenden. Die Tatsache, dass nur ein einzelnes Kation in die Kavität eingefügt werden kann, bedeutet, dass ein Ladungsausgleich nur bei $[\text{Cr}_7\text{M}]$ und



Eric McInnes ist seit 2007 Professor für anorganische Chemie an der University of Manchester. Er studierte an der University of Edinburgh und promovierte bei Prof. Lesley Yellowlees, danach absolvierte er ein Postdoktorat in Manchester und East Anglia. Er ist Kodirektor der EPSRC National EPR Facility und Mitglied der Manchester Molecular Magnetism Group. Seine Forschungsinteressen betreffen die Chemie und Spektroskopie der d- und f-Block-Elemente mit Schwerpunkt auf den magnetischen Eigenschaften molekulärbasierter Materialien. 2015 erhielt er die International EPR Society Medal for Chemistry.



George Whitehead studierte an der University of Manchester und promovierte dort 2013 bei Prof. Richard Winpenny im Rahmen des North West Nanoscience Doctoral Training Centre über die Synthese, Funktionalisierung und Charakterisierung von heterometallischen Pseudorotaxan- $\{\text{Cr},\text{Ni}\}$ -Assemblaten. Er wurde mit dem EPSRC Doctoral Prize ausgezeichnet und blieb weitere 10 Monate an der Universität Manchester, bevor er sich 2014 als Research Associate der Arbeitsgruppe von Prof. Matt Rosseinsky an der University of Liverpool anschloss.



Grigore Timco promovierte 1987 bei Prof. Nicolae Gerbeleu am Institute of Chemistry der Academy of Sciences of Moldova in Chisinau. Anschließend war er Senior Scientific Researcher und Coordinator of Scientific Research am gleichen Institut. Er erhielt Stipendien der Royal Society für Forschungen mit Prof. Winpenny, der Max-Planck-Gesellschaft und des DAAD (Prof. Karl Wieghardt und Dr. Eva Rentschler) sowie des Danish Natural Science Research Council (Prof. Finn Larsen). Im Mai 2003 wechselte er als Senior Researcher an die Universität Manchester, wo er seit April 2008 als Honorary Lecturer tätig ist.



Richard Winpenny studierte am Imperial College London und promovierte bei Prof. David Goodgame über Koordinationspolymere. Nach einem Postdoktorant bei Prof. John Fackler, Jr. an der Texas A&M University und Forschungen an der University of Edinburgh wechselte er im Jahr 2000 als Professor für anorganische Chemie nach Manchester. Seine Forschungen gelten dem molekularen Magnetismus. Er erhielt 2009 den Royal Society Wolfson Merit Award und 2011 die Royal Society of Chemistry Tilden Medal.

Heterometallische Ringe

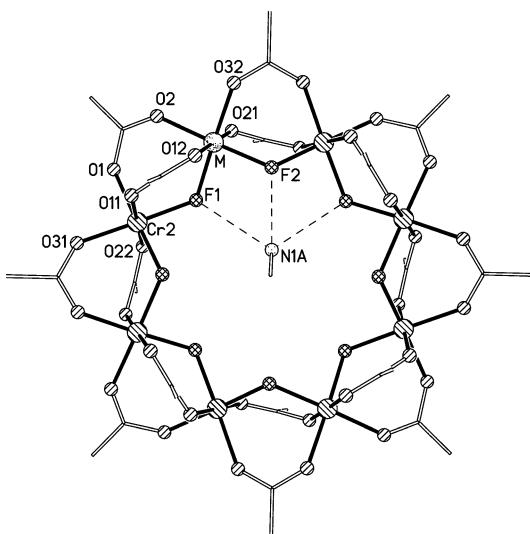


Abbildung 1. Die Struktur der Moleküle 3-M im Kristall, gezeigt mit Me₂NH₂ als Templatkation. H-Brücken dargestellt als gestrichelte Linien. Symbole: Cr, diagonal gestrichelt links nach rechts; andere M, gefleckt; F, gekreuzt; O, diagonal gestrichelt rechts nach links; C dargestellt als Linien. Me-Gruppen der Pivalate und H-Atome wurden zur Vereinfachung weggelassen.

nicht bei Cr_6M_2 erreicht wird. Die Reaktion ist daher bemerkenswert selektiv, sodass Ausbeuten von 80 % zu erzielen sind.^[9]

Das erste Ziel war es, die theoretischen physikalischen Konzepte zu überprüfen, sodass eine Serie von Verbindungen mit verschiedenen R und M hergestellt wurde. Sofort war ersichtlich, dass für R jede Art von linearer Alkylkette geeignet ist, aber andere Verbindungen resultieren, sobald eine verzweigte Alkylkette verwendet wird. Bezüglich M schien es zu genügen, dass das zweiwertige Metall eine oktaedrische Koordinationsgeometrie annehmen kann, und folglich beschrieben wir zunächst Verbindungen mit $M = \text{Ni}^{\text{II}}$ (**3-Ni**), Co^{II} (**3-Co**), Fe^{II} (**3-Fe**), Mn^{II} (**3-Mn**) und Zn^{II} (**3-Zn**).^[9] Andere zweiwertige Metalle wie Mg^{II} und Cd^{II} lassen sich ebenfalls einfügen.^[10] Demzufolge ist der Spingrundzustand in einer sehr systematischen Weise kontrollierbar. Fügen wir das zweiwertige Metallion in das ungeradzahlige Untergitter ein, erhält dieses Gitter den Spin $3 \times S_{\text{Cr}} + 1 \times S_{\text{M}}$. Das geradzahlige Untergitter hätte dann einen Spin von $4 \times S_{\text{Cr}}$. Der Grundzustand muss daher $|S_{\text{Cr}} - S_{\text{M}}|$ sein, also $S_{\text{GS}} = 1/2$ für **3-Ni**, $S_{\text{GS}} = 1$ für **3-Mn** und $S_{\text{GS}} = 3/2$ für **3-Zn**. Dass dies zutrifft, kann durch magnetische Messungen oder EPR-Spektroskopie bewiesen werden.^[9,11]

Die Strukturen der Verbindungen **3-M** ähneln der Struktur von **2**, indem jede Kante von einem Fluorid und zwei Carboxylate überbrückt ist. Eines dieser Carboxylate befindet sich in äquatorialer Position in der Ebene des Metall-Oktagons, während das zweite Carboxylat in axialer Position senkrecht zur Metallfläche steht. Beim Gang um das Metall-Oktagon befinden sich die axialen Carboxylate abwechselnd oberhalb und unterhalb der Fläche.

Abhängig vom verwendeten Lösungsmittel für die Kristallisation und dem sekundären Ammoniumtemplat kristallisiert die Verbindung in tetragonalen, orthorhombischen

oder monoklinen Raumgruppen. Einige dieser Raumgruppen haben eine vierzählige Achse, die durch das Zentrum des Rings geht, was zur Folge hat, dass das zweiwertige Metall am Ring fehlgeordnet ist. Der Fehlordnungsgrad wurde mit $[\text{H}_2\text{N}(\text{Et}_2)]^+$ als Kation nach Kristallisation der Verbindung aus Ethylacetat eingehend untersucht; diese Variante kristallisiert in $P2_1/c$ mit einem fehlgeordneten EtOAc im Kristallgitter und einem vollständigen heterometallischen Ring in der asymmetrischen Einheit.^[12]

Wie sorgfältige Verfeinerungen dieser Strukturen zeigen, sind die Heterometalle zwar am Oktagon fehlgeordnet, aber nicht gleichmäßig über die acht Zentren des Oktagons verteilt. Da ein Ammoniumkation über Wasserstoffbrücken an die verbrückenden Fluoride im Zentrum des Rings koordiniert, sollte eine Beziehung zwischen der Anordnung der Wasserstoffbrücken und der Lage des zweiwertigen Metalls bestehen. Insbesondere wird die Elektronendichte am verbrückenden F^- erhöht, wenn es an ein zweiwertiges Metall gebunden ist und deswegen leichter Wasserstoffbrücken bildet. Betrachten wir unter diesem Aspekt **3-M** ($M = Ni, Co, Fe, Mn, Cd, Zn$), so zeigt sich, dass das $[H_2NET_2]^+$ -Kation stets über drei Positionen fehlgeordnet ist. Mit den verfeinerten Lagebesetzungen des zweiwertigen Metalls ergibt sich das in Abbildung 2 gezeigte Bild.

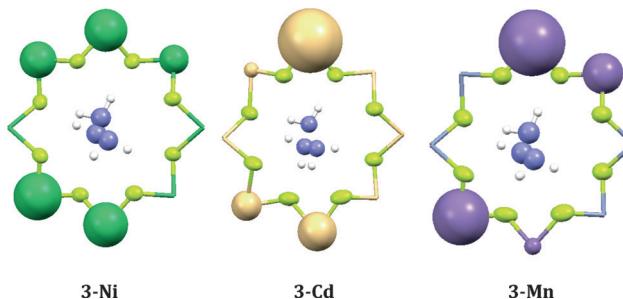


Abbildung 2. Relative Besetzung der M-Atome an den Ringpositionen, veranschaulicht durch unterschiedlich große Kugeln. Die Zentren werden im Uhrzeigersinn nummeriert, beginnend oben. Farocode: weiß H, hellblau N, hellgrün F, grün Ni, cremefarben Cd, lila Mn. Carboxylate wurden zur Vereinfachung weggelassen. Mit Genehmigung aus Lit. [2].

In allen Fällen gibt es drei Positionen am heterometallischen Ring (3, 4 und 7 in Abbildung 2), in denen das zweiwertige Metall nicht vorkommt. Für M = Ni, Co, Zn und Fe haben wir folglich eine Verteilung auf die anderen fünf Positionen. Bei den größeren zweiwertigen Ionen Cd und Mn ist die Verteilung mehr eingeschränkt, und zwar für **3-Cd**: 55% Cd in Position 1, 18% Cd in Position 5 und 10% Cd in Position 6; für **3-Mn**: 46% Mn in Position 1 und 33% Mn in Position 6.^[12] Für diese Kombination von Kation und Lösungsmittel können wir die kristallographische Fehlordnung als unvollständig bezeichnen.

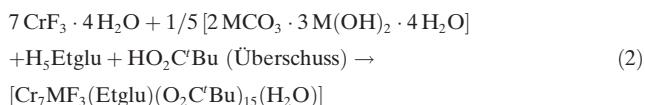
Da es sich als sehr leicht herausstellte, zwei Komponenten der Verbindung zu variieren, schien es sinnvoll zu untersuchen, wie viele andere Komponenten variiert werden könnten. Das in unseren ersten Studien eingesetzte Carboxylat war Pivalat, aber es schien keinen Grund zu geben, warum andere

Carboxylate nicht diese Struktur bilden sollten. Wie Synthesestudien rasch zeigten, konnten mindestens zwanzig andere Carboxylate in die oktametallischen Ringe eingeführt werden,^[13] angefangen von einfachen Varianten wie *tert*-Butylacetat bis hin zu Carboxylaten mit funktionellen Gruppen wie 3-Thiophencarbonsäure. Einige dieser Carboxylate konnten direkt durch Umsetzung mit Chromtrifluorid-Hydrat eingeführt werden, andere über Substitutionsreaktionen, d.h., Herstellung des Pivalats und anschließendes Erhitzen über einen längeren Zeitraum mit der zweiten Säure. Das einzige Carboxylat, an dessen Einführung in den $[\text{Cr}_7\text{Ni}]$ -Ring wir bisher scheiterten, ist Formiat.

Da wir das zweiwertige Metall variieren konnten, erschien uns dies auch für das dreiwertige Metall möglich. Die Reaktionen ausgehend von den Trifluorid-Hydraten von Eisen(III), Vanadium(III), Gallium(III), Indium(III) und Aluminium(III) ergaben durchweg $\{\text{M}^{\text{III}}_7\text{M}^{\text{II}}\}$ -Ringe.^[13,14] Die Fe^{III}- und Gruppe-13-Metallringe sind hydrolytisch instabil, und die V^{III}-Ringe sind zudem sauerstoffempfindlich. Besonders wertvoll sind die $\{\text{Ga}_7\text{Zn}\}$ -Ringe, da sie diamagnetische Metallionen enthalten^[14] und uns somit ein diamagnetisches Wirtmolekül zur Verfügung stellen, falls wir ohne intermolekulare Wechselwirkungen andere paramagnetische heterometallische Ringe untersuchen wollen.

2.2. Austausch des Fluorids in heterometallischen Ringen

Die Verbindungen haben daher die allgemeine Formel $[\text{H}_2\text{NR}_2][\text{M}_7\text{M}'\text{F}_8(\text{O}_2\text{CR}')_{16}]$, mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, {}^\circ\text{Pr}, {}^\circ\text{Bu} \dots {}^\circ\text{Oct}$; $\text{M} = \text{ein dreiwertiges Metall}$; $\text{M}' = \text{ein zweiwertiges Ion}$; $\text{O}_2\text{CR}' = \text{ein Carboxylat}$. Anfangs erschien es unmöglich, das Fluorid in diesen Strukturen auszutauschen, da Fluorid ein solch ungewöhnliches Ion ist. Wir fanden einen Weg, um dies zu erreichen, indem wir *N*-Ethyl-d-glucamin (H_5Etglu) der Reaktion hinzufügten.



Hierdurch entsteht eine Verbindung, in der das Polyalcoholfünffach deprotoniert ist und die fünf resultierenden Alkoxidgruppen Fluoride ersetzen und $[\text{Cr}_7\text{MF}_3(\text{Etglu})(\text{O}_2\text{C'Bu})_{15}(\text{L})]$ **4-M** liefern (Abbildung 3).^[15] Ebenso liegt eine einzähnige terminale Gruppe $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ vor, die aber leicht austauschbar ist, sodass wir für physikalische Untersuchungen normalerweise die Verbindungen mit $\text{L} = 4$ -Phenylpyridin verwendet haben.^[16] Das zweiwertige Metall M ist variierbar, und alle Verbindungen mit Ni^{II} (**4-Ni**), Mn^{II} (**4-Mn**), Zn^{II} (**4-Zn**) und Co^{II} (**4-Co**) konnten hergestellt werden. Wurde kein zweiwertiges Metall zugefügt, kristallisierte $[\text{Cr}_8\text{F}_4(\text{Etglu})(\text{O}_2\text{C'Bu})_{15}]$ aus, in welchem der terminale Ligand ein Fluorid ist.

Die Struktur von **4** basiert auf dem Etglu⁵⁻-Liganden, der chiral ist. Das Oktagon der Metallzentren ist daher viel weniger regelmäßig als in **2** oder **3-M**. Die inneren Kanten des Oktagons sind durch drei Fluoride und fünf Alkoxide über-

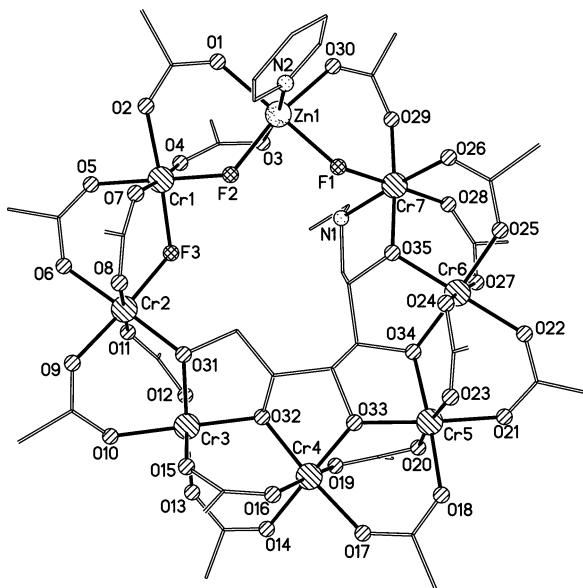


Abbildung 3. Die Struktur von **4-Zn** im Kristall, gezeigt mit einem Pyridinliganden angefügt an das zweiwertige Metallzentrum. Symbole wie in Abbildung 1. Me-Gruppen und H-Atome wurden zur Vereinfachung weggelassen.

brückt, die vom Etglu⁵⁻ stammen. Das zweiwertige Zentrum ist geordnet und an zwei verbrückende Fluoride, drei verbrückende Pivalatliganden sowie den terminalen Liganden L gebunden. Die sieben Cr^{III}-Zentren haben vier unterschiedliche Koordinationsumgebungen. Ein dem zweiwertigen Metall benachbartes Zentrum verfügt über einen koordinierten N-Donor des Etglu⁵⁻, ein verbrückendes Fluorid, ein verbrückendes Alkoxid und drei verbrückende Pivalate. Das andere Zentrum, das den M^{II}-Zentren benachbart ist, ist an zwei μ -Fluoride und vier Sauerstoffe des Pivalats gebunden. Das nächste Cr-Zentrum ist an ein einzelnes μ -Fluorid, ein einzelnes μ -Alkoxid sowie vier Pivalate gebunden, während die vier übrigen Cr^{III}-Zentren an zwei μ -Alkoxide und vier Pivalate gebunden sind. Fünf Cr-Cr-Kanten des Ringes sind durch ein einzelnes Alkoxid und zwei Pivalate überbrückt, und die Cr1-Cr2-Kante ist durch ein einzelnes Fluorid und zwei Pivalate überbrückt. Die beiden Cr-M-Kanten unterscheiden sich, indem die eine durch ein Fluorid und ein Pivalat und die andere durch ein Fluorid und zwei Pivalate überbrückt ist.

2.3. Abwandlung des Templatkations

Der Zusatz eines Amins in der Synthese von **3-M** oder **4-M** ist entscheidend für den Reaktionsverlauf; ohne diesen Zusatz ist das Hauptprodukt immer der homometallische $[\text{Cr}_8]$ -Ring **2**. Da wir ursprünglich sekundäre Amine mit linearen Alkylgruppen verwendeten, erschien es als eine naheliegende Abwandlung, verzweigte Alkylgruppen wie beispielsweise $(\text{cy}-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}$ ($\text{cy}-\text{C}_6\text{H}_{11}$ = Cyclohexyl) in Reaktion (1) anstatt ${}^\circ\text{Pr}_2\text{NH}$ einzusetzen. Dies bringt einen anderen heterometallischen Ring hervor, da der Raum innerhalb der Kavität eines oktametallischen Ringes nicht ausreicht, um

$[\text{H}_2\text{N}^+\text{Pr}_2]^+$ aufzunehmen. Stattdessen bilden sich Verbindungen der Formel $[\text{H}_2\text{N}(\text{cy-C}_6\text{H}_{11})_2][\text{Cr}_8\text{MF}_9(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{18}]$ (**5-M**), die mittels Elementaranalysen und Massenspektrometrie nachgewiesen wurden; allerdings war es mit diesem Kation nicht möglich, vollständige Kristallstrukturdatensätze für $\text{M}=\text{Ni}$ oder Co zu erhalten.^[17] Die Verwendung von ${}^t\text{Bu}^i\text{PrNH}$ als sekundäres Amin erzeugt deutlich höher aufgelöste Strukturen $[\text{H}_2\text{N}^+\text{Bu}'\text{Pr}][\text{Cr}_8\text{MF}_9(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{18}]$ (**6-M**) ($\text{M}=\text{Ni}$ oder Cd) (Abbildung 4).^[18]

Die vollständigen Strukturen von **6-M** verdeutlichen, warum es schwierig ist, große ungeradzahlige Metallringe zu erzeugen: Während sich die axialen Carboxylate in **3-M**-Verbindungen abwechselnd oberhalb und unterhalb der Ebene des Metalltagons befinden, ist dies in **6-M**-Verbindungen unmöglich, denn hier ist die Anzahl der Kanten ungeradzahlig. Um die Carboxylate aufzunehmen, muss sich die Struktur geringfügig verzerren, sodass die neun Metalle nicht mehr in einer Ebene liegen (Abbildung 4b). Für **6-Cd** stellten wir zudem fest, dass das Cd^{II} -Zentrum vollkommen geordnet ist, wobei das Ammonium merklich zu den an das Cd -Ion gebundenen Fluoridliganden verschoben ist.^[18] Bei der zu **6-Ni** führenden Umsetzung entdeckten wir außerdem als Nebenprodukt den dekametallischen Ring $[\text{H}_2\text{N}^+\text{Bu}'\text{Pr}][\text{Cr}_9\text{NiF}_{10}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{20}]$ (**7-Ni**).^[18] Dieser ist ein regelmäßiges Dekagon mit einem Fluorid und zwei Carboxylaten an jeder Kante, eines in der Ebene der Metallzentren des Rings und eines entweder oberhalb oder unterhalb der Ebene.

Diese Größenvariation in Abhängigkeit vom Amin wies darauf hin, dass viele weitere Ringe herstellbar sind. Die Erforschung dieses Gebiets ist noch lange nicht abgeschlossen, da viele unterschiedliche Template eingesetzt werden können; bisher umfassen unsere Studien nur Pivalat als Carboxylat. Die Ergebnisse für Ringe mit Nickel als zweiwertiges Metallion sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Da sekundäre Amine gut geeignet sind, erschien auch die Untersuchung primärer Amine angebracht. Tatsächlich sind diese zur Bildung von $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ -Ringen, beispielsweise $[{}^t\text{PrNH}_3^+][\text{Cr}_7\text{MF}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{16}]$ (**8-M**) geeignet. Die Verbindung mit $\text{M}=\text{Co}$ (**8-Co**) ist besonders wertvoll, da wir anhand dieses Beispiels zeigen können, dass die Strukturen in Lösung erhalten bleiben.^[19] Die schnelle Elektronenspinrelaxation des Co^{II} -Zentrums ermöglicht die Aufnahme von paramagnetisch verschobenen NMR-Spektren an diesen heterometallischen Ringen. Vergleichen wir **3-Co** mit **8-Co**, so ist der Einfluss des Ammoniumkations ersichtlich. **3-Co** besitzt eine C_2 -Symmetriechse, welche durch Co und das dazu *trans*-ständige Cr verläuft. Daher gibt es vier spezifische Kanten, die jeweils durch zwei Carboxylate überbrückt sind, einem äquatorialen und einem axialen. Das macht insgesamt acht Carboxylate. Da wir Pivalat ver-

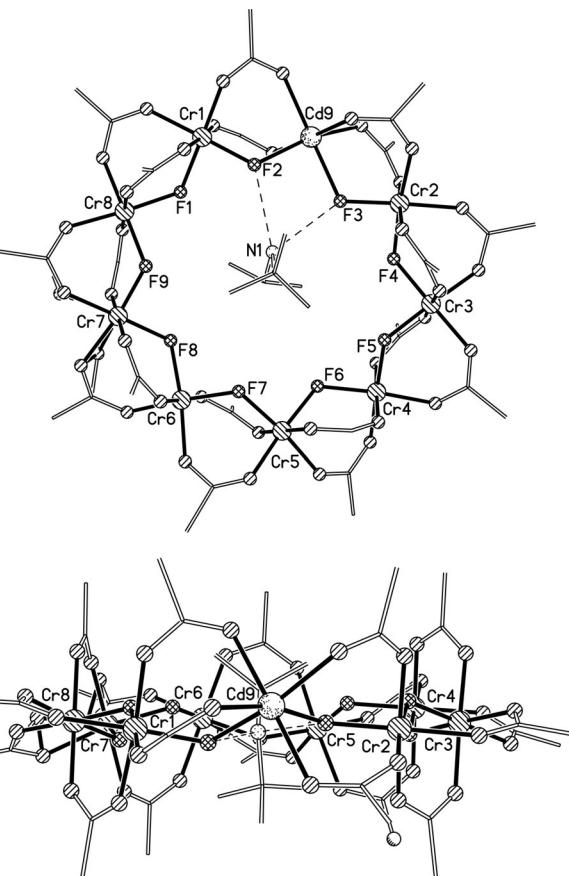


Abbildung 4. Die Struktur von **6-Cd**, dargestellt senkrecht zur Mittel-Ebene der Metallzentren (oben) und in der Ebene der Metalle (unten). Symbole wie in Abbildung 1. Me-Gruppen und H-Atome wurden zur Vereinfachung weggelassen.

wenden, haben wir neun äquivalente Protonen in jedem Carboxylat. Demzufolge sehen wir acht Peaks für die Carboxylate im Protonen-NMR-Spektrum von **3-Co**. Da **8-**

Tabelle 1: Cr_xNi_y -Ringe, die mit unterschiedlichen Templatkationen gebildet werden.

Kation ^[a]	Code	Formel des Rings	Gestalt	Kantenverbrückung
NH_2R_2	3-Ni	$[\text{Cr}_7\text{NiF}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{16}]^-$	regelmäßiges Oktagon	$8 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$\text{NH}_2\text{R}'_2$	5-Ni	$[\text{Cr}_8\text{NiF}_9(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{18}]^-$	regelmäßiges Nonagon	$9 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$\text{H}_2\text{N}^+\text{Bu}'\text{Pr}$	6-Ni	$[\text{Cr}_8\text{NiF}_9(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{18}]^-$	regelmäßiges Nonagon	$9 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$\text{H}_2\text{N}^+\text{Bu}'\text{Pr}$	7-Ni	$[\text{Cr}_9\text{NiF}_{10}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{20}]^-$	regelmäßiges Dekagon	$10 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
${}^t\text{PrNH}_3^+$	8-Ni	$[\text{Cr}_7\text{NiF}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{16}]^-$	regelmäßiges Oktagon	$8 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
Cs	9-Ni	$[\text{Cr}_7\text{NiF}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{16}]^-$	regelmäßiges Oktagon	$8 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$\text{HR}''(\text{cy-C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}$	10-Ni	$[\text{Cr}_9\text{NiF}_{12}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{18}]^-$	unregelmäßiges Dekagon	$8 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$ $2 \times (2\text{ F}, 1\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$\text{HMe}(\text{cy-C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}$	11-Ni	$[\text{Cr}_8\text{Ni}_2\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{18}]^{2-}$	unregelmäßiges Dekagon	$8 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$ $2 \times (2\text{ F}, 1\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$(\text{HIm})_2$	12-Ni	$[\text{Cr}_6\text{Ni}_2\text{F}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{20}]^{2-}$	regelmäßiges Oktagon	$8 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$(\text{HIm})_2$	13-Ni	$[\text{Cr}_8\text{Ni}_2\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{17}]^{2-}$	unregelmäßiges Nonagon	$8 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$ $1 \times (1\text{ F}, 1\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$(\text{HR}''\text{Im})_2$	14-Ni	$[\text{Cr}_8\text{Ni}_2\text{F}_{12}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{18}]^{2-}$	unregelmäßiges Dekagon	$8 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$ $2 \times (2\text{ F}, 1\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$(\text{HBzIm})_2$	15-Ni	$[\text{Cr}_7\text{Ni}_2\text{F}_9(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{18}]^{2-}$	regelmäßiges Nonagon	$9 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$
$[\text{Ni}(\text{tacn})]^{2+}$	16-Ni	$[\text{Cr}_8\text{Ni}_2\text{F}_{10}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{20}]^{2-}$	regelmäßiges Dekagon	$10 \times (1\text{ F}, 2\text{ O}_2\text{C}'\text{Bu})$

[a] R = Lineares Alkyl, R' = cy-C₆H₁₁, R'' = Me oder Et, Him = Imidazolium, BzIm = 1-Benzylimidazolium.

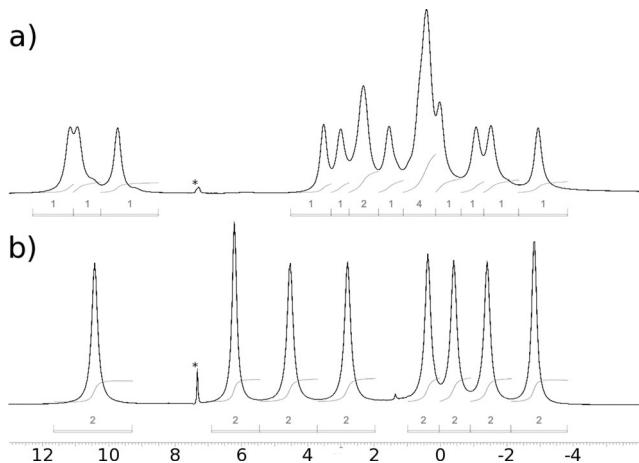


Abbildung 5. NMR-Spektren zweier $\{Cr_7Co\}$ -Ringe: a) **8-Co**; hier führt das primäre Ammoniumtemplat zu sechzehn nichtäquivalenten Pivalatgruppen. b) **9-Co**; hier erzeugt ein Caesiumkation eine zweizählige Achse, und es liegen nur acht nichtäquivalente Pivalate vor. Mit Genehmigung aus Lit. [19].

Co ein $[PrNH_3]^+$ -Kation besitzt, entfällt die C_2 -Achse, und jede Ringkante ist einzigartig: Jetzt haben wir sechzehn Carboxylate und sehen sechzehn Resonanzen im NMR-Spektrum von **8-Co** (Abbildung 5).

Es wäre reizvoll, $[NH_4]^+$ in einen Ring einzufügen und die Strukturfamilie zu komplettieren, bisher ist das aber nicht gelungen. Andere anorganische Monokationen könnten hingegen eingeführt werden, insbesondere Cs^+ und Rb^+ eignen sich gut.^[19] Die Herstellung gelingt z.B. durch Zugabe von Caesiumpivalat zur einer Lösung von **8-M**, wodurch das primäre Ammonium durch das Alkalimetallkation ersetzt wird und $[Cs][Cr_7MF_8(O_2C'Bu)_{16}]$ (**9-M**) entsteht. Für **9-Co** zeigt das 1H -NMR-Spektrum eine C_2 -Achse an, und man beobachtet acht Pivalat-Resonanzen (Abbildung 5). Damit konnten wir die Umwandlung von **8-Co** in **9-Co** mittels 1H -NMR-Spektroskopie verfolgen und nachweisen, dass sie schnell und quantitativ abläuft. Ringe wie etwa **3-Co**, die ein sekundäres Ammoniumkation enthalten, tauschen nicht mit Caesium aus.

Tertiäre Ammoniumkationen erschließen eine weitere Gruppe neuartiger Ringe, die bislang aber nur mit Ni^{II} als zweiwertigem Ion erforscht wurden. Die Einbindung von $NEt(cy-C_6H_{11})_2$ erzeugt die dekametallischen Ringe $[HNMe(cy-C_6H_{11})_2][Cr_9NiF_{12}(O_2C'Bu)_{18}]$ (**10-Ni**) (Abbildung 6),^[18] die fehlgeordnet aufgebaut sind: Acht Kanten haben eine Fluorid- und zwei Carboxylatbrücken, zwei Kanten haben zwei Fluorid- und eine Carboxylatbrücke. Diese zwei ungewöhnlichen Kanten befinden sich auf gegenüberliegenden Seiten des Rings. Das Ammoniumtemplat kann nun lediglich einen Wasserstoff für die Wasserstoffbrücke bereitstellen, der mit einem der beiden Fluoride an diesen Kanten in Wechselwirkung tritt. Das Nickel befindet sich fehlgeordnet über den vier Zentren an den beiden Kanten mit den zwei Fluoridbrücken und der Pivalatbrücke. Die Verwendung von $NMe(cy-C_6H_{11})_2$ liefert eine weitere Variante von **10-Ni** sowie außerdem eine Verbindung $[HNMe(cy-C_6H_{11})_2]_2[Cr_8Ni_2F_{12}(O_2C'Bu)_{18}]$ (**11-Ni**). In dieser befindet sich ein $[HNMe(cy-C_6H_{11})_2]^+$ -Kation als Gegenion im Gitter, das zweite da-

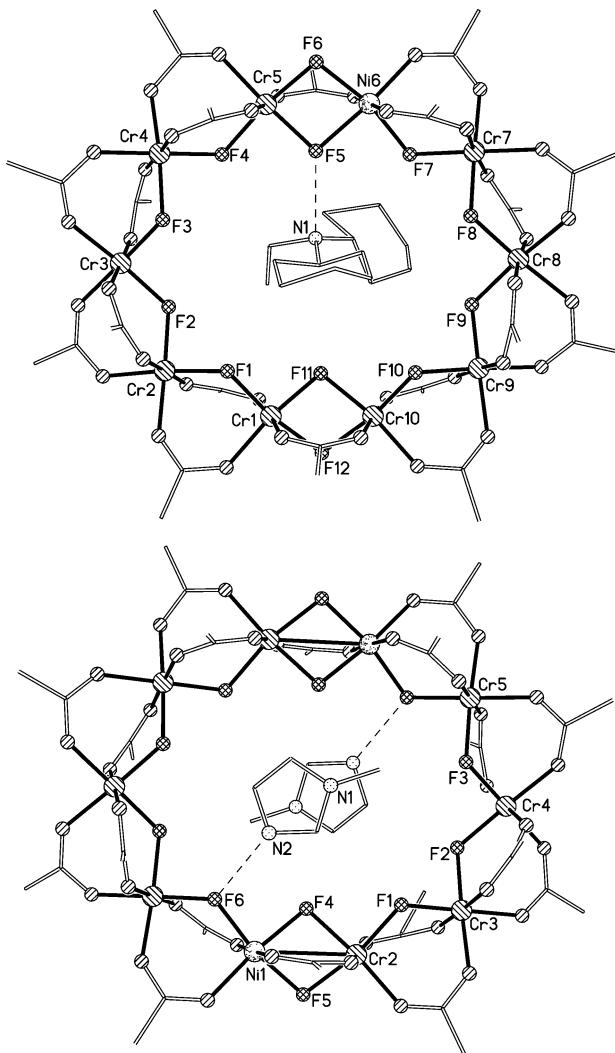


Abbildung 6. Die Strukturen der zwei dekametallischen Ringe **10-Ni** (oben) und **14-Ni** (unten). In **14-Ni** befinden sich zwei Ni-Zentren im Ring, und von den zwei möglichen Isomeren ist das zentrosymmetrische gezeigt. Symbole wie in Abbildung 1. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

gegen innerhalb eines dianionischen $[Cr_8Ni_2F_{12}(O_2C'Bu)_{18}]^{2-}$ -Rings, welcher mit dem Ring in **10-Ni** im Wesentlichen identisch ist.^[18] Die beiden mit $[HNMe(cy-C_6H_{11})_2]^+$ aufgefundenen Verbindungen sind durch fraktionierende Kristallisation einfach zu trennen.

Eine weitere Klasse von Templayen sind substituierte Imidazolium-Kationen.^[18] Mit 2,4-Dimethylimidazol ergibt sich eine weitere Variante der Struktur **3** mit einem Imidazolium-Kation. Mit anderen Imidazolen resultieren kompliziertere Strukturen, Imidazol an sich bringt zwei Verbindungen hervor: Zum einen $[HIm]_2[Cr_6Ni_2F_8(O_2C'Bu)_{20}]$ (**12-Ni**) (mit HIm = Imidazolium), in welchem sich beide Kationen im Ring befinden und so übereinander gestapelt sind, dass der Schwerpunkt des einen N-Heterocyclus 3.35 \AA über dem anderen liegt.^[18] Das dianionische $[Cr_6Ni_2F_8(O_2C'Bu)_{20}]^{2-}$ ist mit den in **3-Ni**, **8-Ni** und **9-Ni** gefundenen monoanionischen Ringen strukturell identisch. Das zweite Produkt dieser Reaktion ist $[HIm]_2[Cr_8NiF_{11}(O_2C'Bu)_{17}]$ (**13-Ni**), welches ein

Metall-Nonagon enthält, bei dem aber eine Kante durch ein einzelnes Fluorid und ein einzelnes Pivalat verbrückt ist und sich zwei terminale Fluoride an den Metallen dieser Kante befinden. Das Ni ist an dieser Kante delokalisiert.

Das eingesetzte Imidazol ist substituierbar, sodass beispielsweise *N*-Methyl- oder *N*-*n*-Butylimidazol irreguläre dekametallische Ringe erzeugen, die mit denen in **10-Ni** und **11-Ni** verwandt sind; $[HR'Im]_2[Cr_8Ni_2F_{12}(O_2C'Bu)_{18}]$ (**14-Ni**) ($R' = \text{Me}$ oder " Bu ") enthalten zwei Imidazolium-Kationen, auch hier mit einer Stapelwechselwirkung zwischen den N-Heterocyclen (Abbildung 6). Diese Ringe mit zwei zweiwertigen Ionen können Isomere mit unterschiedlich separierten Metallzentren bilden.^[18]

Mit 1-Benzylimidazol (BzIm) entsteht ein regelmäßiger Nonametallring $[BzImH]_2[Cr_7Ni_2F_9(O_2C'Bu)_{18}]$ (**15-Ni**), in dem jede Kante durch zwei Pivalate und ein Fluorid überbrückt ist. Die beiden Ni-Zentren jedoch um den Ring fehlgeordnet.^[18] Das Vorliegen von Bindungsisomeren in **15-Ni** und **12-Ni** wurde durch EPR-Spektroskopie und magnetische Studien untersucht.^[20] Bei **12-Ni** sind mindestens zwei Isomere feststellbar: eines mit beiden Nickelzentren im gleichen Untergitter (d.h. Ni an ungeradzahligen Positionen um den Ring) und eines mit den Nickelzentren in verschiedenen Untergittern (z.B. benachbart im Ring). Verbindung **15-Ni** hat einen $S=1/2$ -Grundzustand – wie für einen frustrierten Nonametallring mit ungerader Elektronenzahl zu erwarten –, und es gibt keinen überzeugenden Beweis, dass mehr als ein Isomer vorliegt.

Eine letzte Variation des Templaats, die von uns erforscht wurde, ist die Einführung eines Metallkomplexes. Geeignet sind Komplexe des 1,4,7-Triazacyclononans (H_3tacn), und entsprechende Verbindungen wie $[\text{M}'(\text{tacn})][\text{Cr}_8\text{M}_2\text{F}_{10}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{20}]$ (**16-MM'**) lassen sich kristallisieren (Abbildung 7).^[21] Veröffentlicht ist bislang nur **16-NiNi**, weitere Vertreter sollten aber leicht zugänglich sein. Da die $[\text{Ni}(\text{tacn})_2]^{2+}$ -Einheit ein großes Dikation ist, dehnt sich der Heterometallring zu einem regelmäßigen Dekagon aus und muss zum Ladungsausgleich zwei zweiwertige Metallzentren aufnehmen. Die magnetische Tieftemperatursuszeptibilität entspricht der eines isolierten Ni^{II} -Ions; dies ist vermutlich auf das $[\text{Ni}(\text{tacn})_2]^{2+}$ -Templat zurückzuführen und legt nahe, dass der $\{\text{Cr}_8\text{Ni}_2\}$ -Ring einen $S=0$ -Grundzustand besitzt. Das wiederum müsste bedeuten, dass die beiden Ni^{II} -Ionen in der Struktur benachbart sind, da eines zum ungeraden und eines zum geraden Untergitter gehört.

Im Bestreben, noch größere Ringe herzustellen, wurde die Verbindung Cyclen (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan) eingesetzt. Statt eines Ringes kristallisierte jedoch ein S-förmiges Molekül der Formel $[\text{Ni}(\text{cyclen})_2\text{Cr}_{12}\text{NiF}_{20}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{22}]$ (**17-NiNi**) (Abbildung 8).^[21] Die beiden $\text{Ni}(\text{cyclen})$ -Einheiten befinden sich an den Endpunkten des Moleküls, das zusätzliche Ni^{II} liegt im Zentrum der S-Form. Die Bindung der beiden Cyclene lässt zwei *cis*-Positionen an den Ni-Zentren frei, sodass diese Positionen durch ein verbrückendes Pivalat und ein μ_2 -Fluorid besetzt werden. Die Cr···Cr-Kontakte sind jeweils durch ein Fluorid und zwei Carboxylate verbrückt, während die beiden zentralen Cr···Ni-Kontakte in ähnlicher Weise durch zwei Fluoride und ein Carboxylat verbrückt sind,

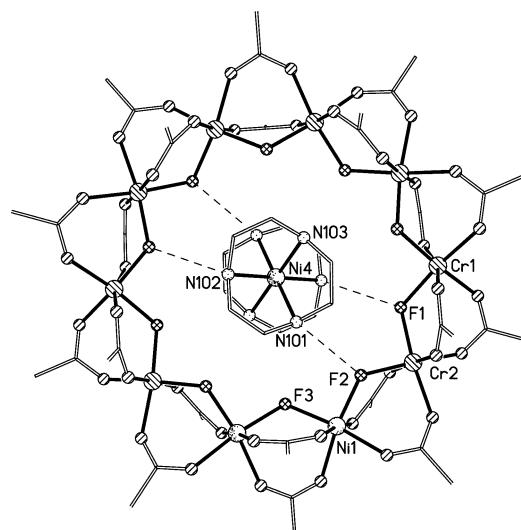


Abbildung 7. Die Struktur von **16-NiNi** im Kristall. Die beiden Ni-Zentren im Metallring befinden sich vermutlich nebeneinander, basierend auf magnetischen Daten, die auf einen $S=0$ -Grundzustand des $\{\text{Cr}_8\text{Ni}_2\}$ -Rings hindeuten. Symbole wie in Abbildung 1. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

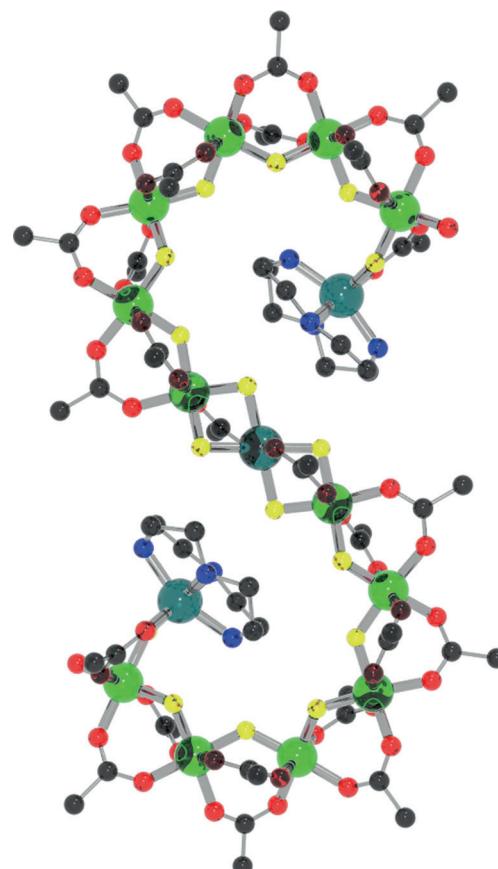


Abbildung 8. Die Struktur von **17-NiNi** im Kristall. Farbschema: Cr hellgrün, Ni dunkelgrün, F gelb, O rot, N blau, C schwarz. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

wie es in den unregelmäßigen Ringen **10-Ni**, **11-Ni** und **14-Ni** gefunden wurde.

2.4. Dikationische Ionen und unregelmäßige zweiwertige Ionen

Zweiwertige Metalle, die oktaedrische Koordinationsgeometrien annehmen, bilden leicht die Verbindungen **3-M**. Daher erschien es interessant zu untersuchen, was bei 3d-Metallen geschieht, die nicht ohne weiteres in oktaedrische Hohlräume passen. Mithilfe von VO^{2+} anstelle des zweiwertigen Metalls erzeugen wir Verbindungen, die zwei Vanadyle im Ring enthalten, dessen Größe wiederum durch die Wahl des Templaats steuerbar ist.^[17,22] Auf diese Weise erhalten wir bei sekundären Ammoniumkationen mit linearen Alkylketten $[\text{H}_2\text{NR}_2][\text{Cr}_6(\text{VO})_2\text{F}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{15}]$ (**18**) (z.B. R = Et)^[22] und mit verzweigten Ketten $[\text{H}_2\text{NR}'_2][\text{Cr}_7(\text{VO})_2\text{F}_9(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{17}]$ (**19**) (z.B. R' = Cyclohexyl) (Abbildung 9).^[17] Zunächst erscheinen diese Strukturen völlig geordnet, mit den beiden Vanadyleinheiten nebeneinander befindlich und der V···V-Kante, die durch ein einzelnes Fluorid und ein einzelnes Carboxylat überbrückt wird; die Cr···V- und Cr···Cr-Kanten sind wie in **3-M**-Verbindungen überbrückt. Das Ammonium-

Kation liegt im Zentrum der Kavität und bindet über Wasserstoffbrücken an Fluoride, die an Vanadyl gebunden sind. Wie allerdings chromatographische und kristallographische Analysen erkennen ließen, sind die Verhältnisse etwas komplizierter. Eine $(\text{CrF})^{2+}$ -Einheit hat die gleiche Ladung und eine sehr ähnliche Größe wie die $(\text{VO})^{2+}$ -Einheit, sodass die ursprünglich kristallisierten Verbindungen außerdem geringe Mengen von $[\text{H}_2\text{NR}_2][\text{Cr}_6(\text{CrF})(\text{VO})_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{15}]$ oder $[\text{H}_2\text{NR}'_2][\text{Cr}_7(\text{CrF})(\text{VO})_9(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{17}]$ enthielten.

Die Einbeziehung von Cu^{II} führt zu einer neuen Verbindungsreihe, die eine komplexere Chemie als mit anderen Metallen zeigt.^[22–25] Die Verbindung $[\text{NH}_2\text{Et}_2][\text{Cr}_7\text{CuF}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{16}]$ (**3-Cu**) ist über ein vorab gebildetes $\{\text{Cr}_7\}\text{-,Hufeisen}$ herstellbar (siehe unten).^[25] Die kristallographische Analyse dieser Verbindung deutet darauf hin, dass das Kupferion ein regelmäßiges oktaedrisches Koordinationszentrum besetzt, dagegen zeigen eingehende EPR- und INS-Untersuchungen, dass eine Jahn-Teller-Verzerrung der elektronischen Struktur vorliegt; dies bestätigt eine DFT-Rechnung, nach der die Energie der Verbindung erniedrigt wird, wenn eine Cu-F-Bindung und die dazu *trans*-ständige Cu-O-Bindung verlängert werden.

Wird die Reaktion (1) mit basischem Kupfercarbonat durchgeführt, hängt die Struktur erneut von dem beteiligten sekundären Amin und zudem von der Reaktionszeit ab. Der Einsatz von $^i\text{Pr}_2\text{NH}$ und Erhitzen über 5 h führt zu $[\text{H}_2\text{N}^i\text{Pr}_2]_2[\text{Cr}_{10}\text{Cu}_2\text{F}_{14}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{22}]$ (**20**) (Abbildung 10).^[23] Erhitzen über 24 h ergibt zwei Produkte: ein Hauptprodukt $[\text{H}_2\text{N}^i\text{Pr}_2]_2[\text{Cr}_{12}\text{Cu}_2\text{F}_{16}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{26}]$ (**21**) und ein Nebenprodukt $[\text{H}_2\text{N}^i\text{Pr}_2]_2[\text{Cr}_{11}\text{Cu}_2\text{F}_{15}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{24}]$ (**22**); diese Verbindungen sind klar verwandte, mit einer allgemeinen Formel $[\text{H}_2\text{N}^i\text{Pr}_2]_2[\text{Cr}_x\text{Cu}_2\text{F}_{x+4}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{2x+2}]$.^[24] Alle enthalten zwei fünffach koordinierte Cu^{II} -Zentren, die durch Cr-Ketten verknüpft sind: fünf Cr^{III} -Zentren in **20**, sechs Cr^{III} -Zentren in **21** und eine Mischung in **22**. Genau wie in allen bisher behandelten Verbindungen sind die Cr···Cr-Kanten durch ein Fluorid und zwei Carboxylate überbrückt. Eine Cr···Cu-Kante ist in derselben Weise, die andere hingegen mit einem Fluorid und einem einzelnen Carboxylat überbrückt. Ein Cr-Zentrum muss daher mit einer terminalen Fluoridgruppe verbunden sein, damit es sechsfach koordiniert ist. Die beiden Ammoniumkationen befinden sich im Zentrum des Moleküls, das eher einer Sanduhr-artigen Struktur als einem Ring gleicht.

Benzimidazol (Bz) erzeugt als ein weiteres cyclisches Molekül $[\text{HBz}]_2[\text{Cr}_8\text{Cu}_2\text{F}_{14}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{16}(\text{Bz})_2]$ (**23**).^[24] Hier sind die Cu^{II} -Zentren durch $\{\text{Cr}_4\}$ -Ketten verbunden, mit den üblichen Brücken an den Cr···Cr-Kanten. Die vier Cr···Cu-Kanten sind jeweils durch ein Fluorid und ein Carboxylat überbrückt, sodass an allen Cr-Zentren benachbart zu den Cu-Zentren terminale Fluoride übrig bleiben. Diese terminalen Fluoride binden über Wasserstoffbrücken an die HBz-Kationen, die sich jedoch, anders als bei allen vorangehenden cyclischen Verbindungen, außen am Ring befinden. Zwei neutrale Bz-Liganden befinden sich in der Kavität des Rings und sind jeweils über einen N-Donor an ein Kupfer-Zentrum gebunden. Die mit Kupfer(II) einhergehende Chemie ist daher vielleicht noch umfangreicher als die mit Nickel(II).

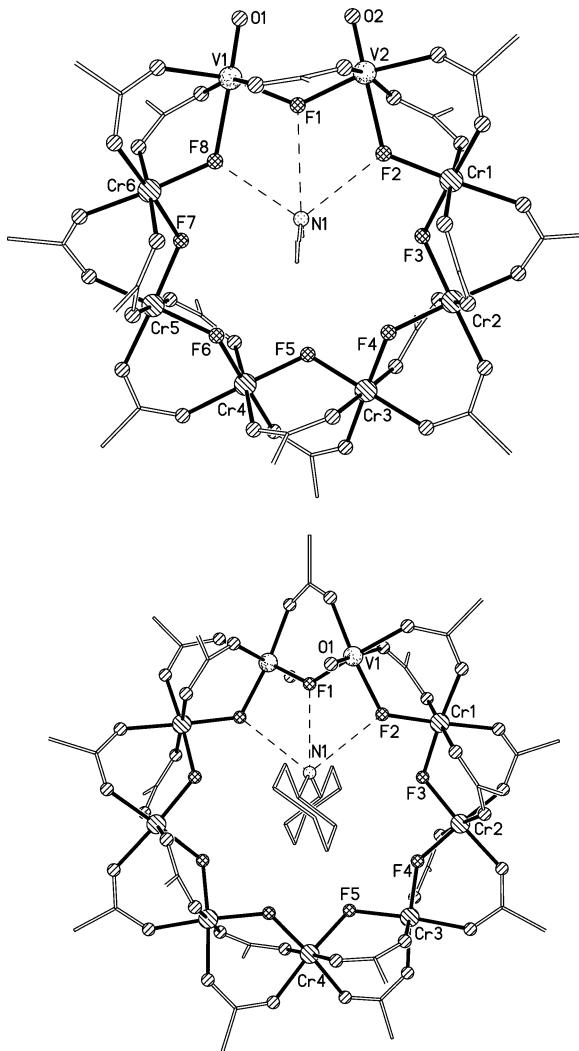


Abbildung 9. Strukturen der zwei $\{\text{Cr}_x(\text{VO})_2\}$ -Ringe **18** (oben) und **19** (unten). Symbole wie in Abbildung 1. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

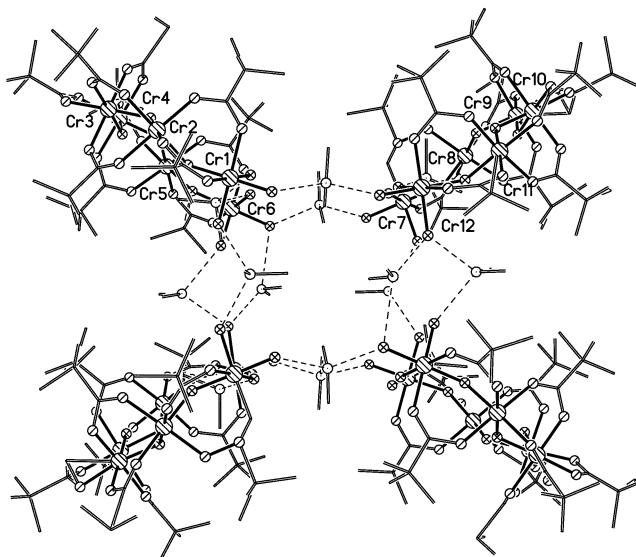
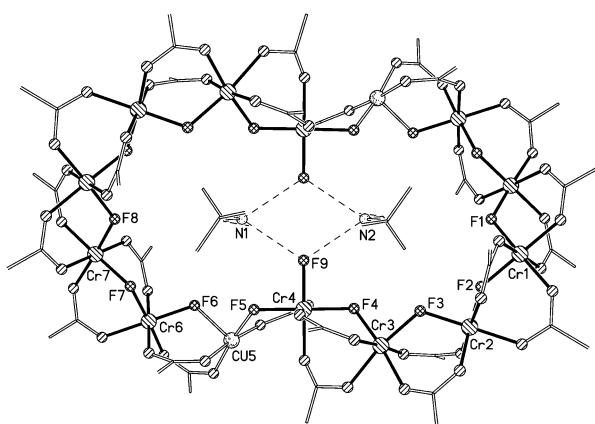
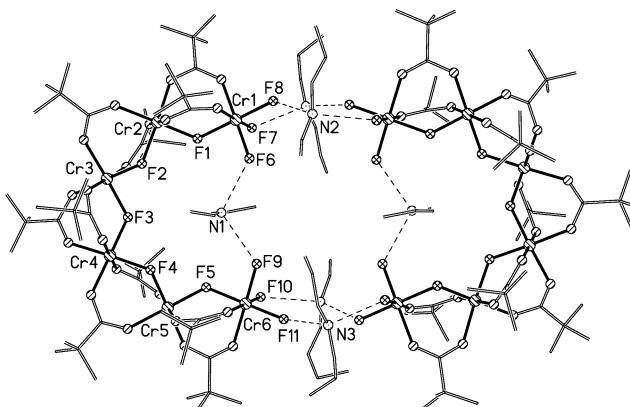
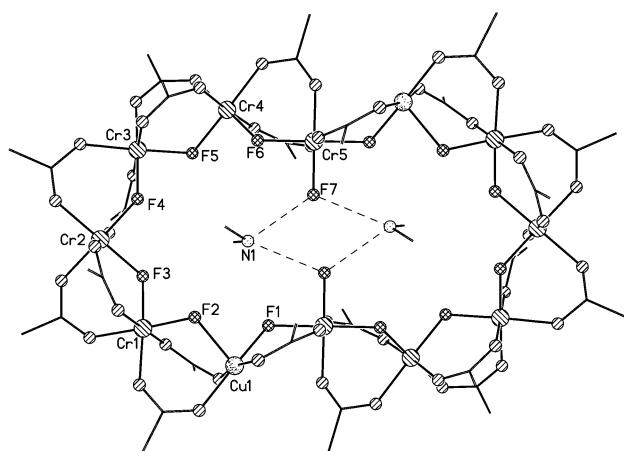


Abbildung 10. Strukturen der zwei $\{Cr_xCu_2\}$ -Ringe **20** (oben) und **21** (unten). Symbole wie in Abbildung 1. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

2.5. Hufeisen-förmige Strukturen und Komplexe

In weiteren Studien haben wir die Quelle des zweiwertigen Metalls aus der Reaktion entfernt. Das Resultat war eine neue Familie von Chromkomplexen, die ihrerseits als Reaktanten zur Herstellung neuer heterometallischer Komplexe geeignet sind. Es ist bemerkenswert, dass auch ohne das zweiwertige Metall die Zugabe eines Amins zur Reaktion ausreicht, um die Bildung der Verbindung **2** zu verhindern.

Diese erhaltenen Verbindungen haben eine Hufeisenförmige Struktur und enthalten drei bis sieben Chrom-Zentren. Die zuerst hergestellte Verbindung enthielt $^{22}Pr_2NH$ als Amin und hat die Formel $[(H_2N^{22}Pr_2)_3\{Cr_6F_{11}(O_2C'Bu)_{10}(H_2O)_2\}_2]$ (**24**) (Abbildung 11);^[22] weitere Varianten dieses Strukturtyps sind über andere sekundäre Ammoniumkationen zugänglich, die lineare Alkylketten wie beispielsweise $[H_2NEt_2]^+$ und $[H_2N^+Bu_2]^+$ tragen. Dasselbe $\{Cr_6\}$ -Hufeisen entsteht mit $[H_2NMe_2]^+$ als Kation, jedoch bildet sich hier ein Hufeisen-Tetramer: $[(H_2NMe_2)_3\{Cr_6F_{11}(O_2C'Bu)_{10}(H_2O)_{2,5,4}\}]$ (**25**).^[26] Die Verbindungen weisen die üblichen Merkmale auf; die Cr-Cr-Kontakte im Innern des Hufeisens sind durch ein Fluorid und zwei Carboxylate überbrückt, und die Koordinationsstellen der terminalen Cr-Zentren sind mit drei terminalen Fluoriden besetzt. Die Wasserstoffbrücke dieser

Abbildung 11. Strukturen der $\{Cr_6\}$ -„Hufeisen“ **24** (oben) und **25** (unten). Symbole wie in Abbildung 1. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

Fluoride zu den Ammoniumkationen bewirkt die Bildung der supramolekularen Dimere oder Tetramere. Vermutlich erlauben die geringeren sterischen Anforderungen des Methyls eine bevorzugte Bildung des Tetramers **25** gegenüber den Dimeren.

Ein Austausch des sekundären Amins führt zu weiteren Hufeisenstrukturen. So entsteht mit $[H_2N^+Pr_2]^+$ als Kation $[(H_2N^+Pr_2)_3\{Cr_7F_{12}(O_2C'Bu)_{12}(H_2O)_2\}_2]$ (**26**), welches lediglich eine etwas größere Variante von **24** ist. Mit Di-n-octylamin kann ein $\{Cr_3\}$ -Hufeisen $[(H_2N^+Oct_2)_3\{Cr_3F_8(O_2C'Bu)_4(HO_2C'Bu)_2\}]_n$ (**27**) gebildet werden, das im Kristall als eindimensionales H-gebundenes Polymer vorliegt.^[27] Die Verbindungen **24–27** sind daher offensichtlich Vertreter einer Hufeisen-Familie, deren Chromfragmente die allgemeine Formel $[Cr_xF_{x+5}(O_2C'Bu)_{2x-2}(\text{sol})_y]$ haben. Bei einer erneuten Be trachtung der cyclischen Strukturen können wir diese Hufeisenstrukturen als Ringkomponenten erkennen. Die Isolierung von **26** und seine weitere Umsetzung mit Kupfercarbonat ermöglichte uns die Herstellung von **3-Cu**. Eine Prüfung dieser Strukturen zeigt zwar, dass die isolierten $\{Cr_4\}$ -, $\{Cr_5\}$ - und $\{Cr_8\}$ -Hufeisen noch nicht hergestellt wurden, aber zum Beispiel in den Verbindungen **23**, **20** bzw. **5** enthalten sind.

Die Anwesenheit terminaler Fluoridgruppen legt nahe, dass die Hufeisen möglicherweise mit anderen Liganden umgesetzt werden oder als Liganden für fluorophile Metallionen fungieren könnten. Die Reaktion von **23** oder **24** mit einem β -Diketonat oder einem Salz eines solchen Liganden substituiert zwei der terminalen Fluoride an jedem terminalen Cr^{III}-Ion und liefert $[(\text{H}_2\text{NEt}_2)\{\text{Cr}_6\text{F}_7(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{10}(\text{hfac})_2\}]$ **28** bzw. $[(\text{H}_2\text{N}'\text{Pr}_2)\{\text{Cr}_7\text{F}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{12}(\text{hfac})_2\}]$ **29** (Hhfac = 1,1,1,5,5-Hexafluoracetylacetonat).^[28] Dies ermöglichte uns, das physikalische Verhalten der isolierten Hufeisenstrukturen zu untersuchen. Ein einzelnes Ammoniumkation bleibt im Zentrum jedes Hufeisens erhalten.

Interessanter ist die Reaktion mit s- oder f-Block-Metallkomplexen.^[27] Die Umsetzung von **24** mit Natriumazid oder Natriumisocyanat ergibt $[\{\text{CrNa}_{14}\text{F}_6(\text{H}_2\text{O})_{10}\}(\text{H}_2\text{NEt}_2)\{\text{Cr}_6\text{F}_{11}(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{12}\}_4]$ (**30**) (Abbildung 12). Diese Verbindung

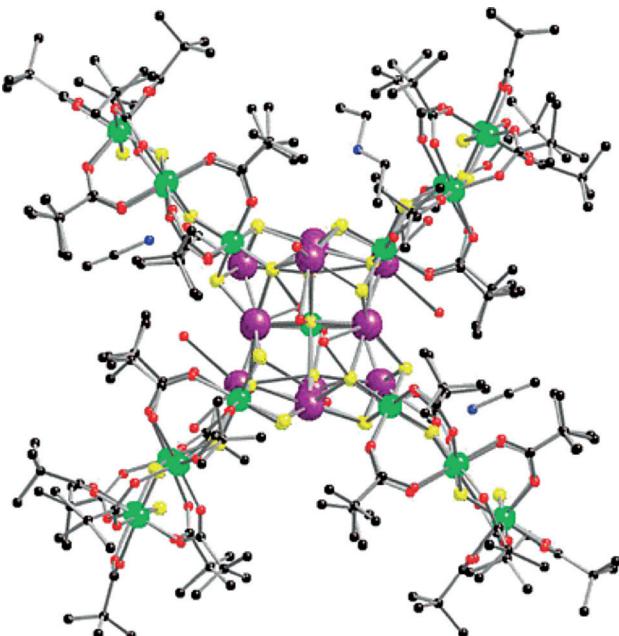
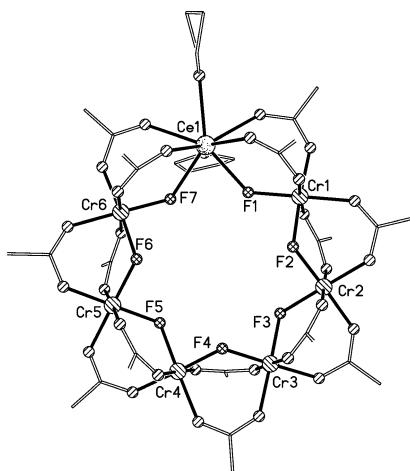


Abbildung 12. Die Struktur von **30** im Kristall. Farben wie in Abbildung 8, sowie Na violett. H-Atome wurden zur Vereinfachung weggelassen.

enthält vier $\{\text{Cr}_6\}$ -Hufeisen ohne ein Ammonium in ihren Zentren. Die Fluoride koordinieren zu einem ungewöhnlichen $\{\text{CrNa}_{14}\}$ -Käfig. Im Zentrum dieses Käfigs befindet sich eine CrF_6 -Einheit, umgeben von einem Ikosaeder aus zwölf Na^+ -Ionen; zwei weitere Natriumionen sind durch verbrückende Fluoride an den Käfig angefügt.

Die Reaktion mit Lanthanoid-Pivalatkomplexen liefert eine Reihe von Verbindungen, die offenbar von der Größe des Lanthanoidions abhängen.^[29] So ergibt die Umsetzung von **24** mit Cerpivalat $[\text{Cr}_6\text{CeF}_7(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{14}(\text{THF})_2]$ **31** (Abbildung 13); dieser ist der zweite veröffentlichte Heptametallring,^[30] und seine Struktur ähnelt den oben beschriebenen okta-, nona- und dekametallischen Ringen. Ein Fluorid und zwei Carboxylate überbrücken jede Kante der Struktur. Das Cerzentrum ist achtfach koordiniert und an zwei THF-Moleküle gebunden, die aus dem Lösungsmittel stammen. Es

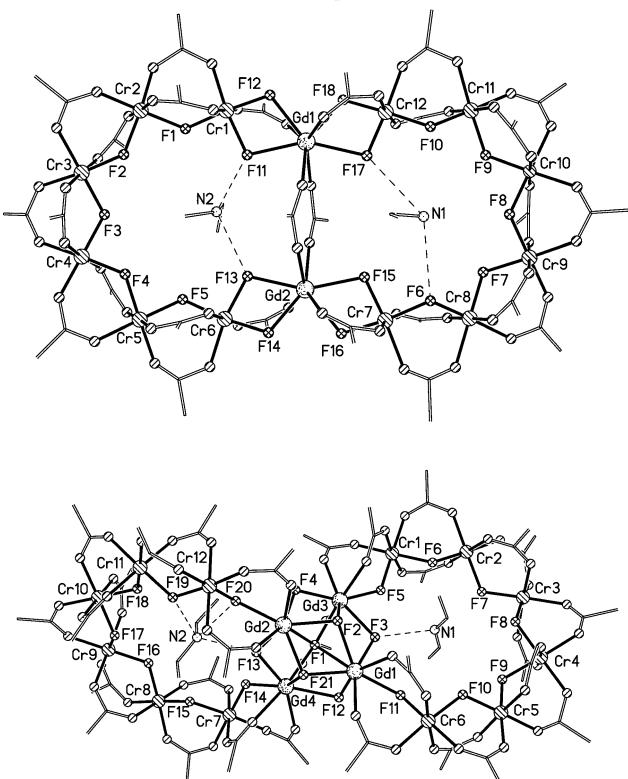


Abbildung 13. Strukturen von Lanthanoidkomplexen der $\{\text{Cr}_6\}$ -„Hufeisen“ **31** (oben), **32** (mittig) und **33** (unten). Symbole wie in Abbildung 1. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

gelang uns nicht, äquivalente Strukturen mit kleineren Lanthanoiden herzustellen.

Die Umsetzung von **24** mit Gadoliniumpivalat führt zu dem Metallbicyclus $[(\text{H}_2\text{NEt}_2)(\text{Cr}_6\text{Gd}_9(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{13})_2]$ (**32**) (Abbildung 13).^[29] Dieser kann entweder durch zwei $\{\text{Cr}_6\text{Gd}_3\}$ -Ringe beschrieben werden, die eine Gd···Gd-Kante gemeinsam haben, oder als zwei $\{\text{Cr}_6\}$ -Hufeisen, die als Liganden für ein $\{\text{Gd}_2\}$ -Dimer fungieren. Die Cr-Koordination und Verbrückung innerhalb des $\{\text{Cr}_6\}$ ist genau wie schon zuvor gesehen. Die Gd-Zentren sind achtfach koordiniert, der zentrale Gd···Gd-Kontakt ist durch zwei Pivalate überbrückt, und die Cr···Gd-Kontakte sind jeweils durch zwei Fluoride und ein Pivalat überbrückt.

Das Produkt gehört nicht zu den leicht herstellbaren Verbindungen: Erhitzen der zu **32** führenden Reaktionsmischung liefert eine ähnliche Käfigverbindung, $[(\text{Gd}_4\text{F}_7(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu}))\{(\text{H}_2\text{NEt}_2)(\text{Cr}_6\text{F}_7^-(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{14}\}](\text{33-Gd})$ (Abbildung 13). Diese Verbindung ist am besten beschreibbar als zwei $\{\text{Cr}_6\}$ -Hufeisen, die als Liganden für einen zentralen $\{\text{Gd}_4\text{F}_7\}$ -Käfig fungieren, der gewisse Analogien zur Struktur von **30** aufweist. Jedes Gd^{III} -Zentrum in **33-Gd** ist achtfach koordiniert an zwei O-Donoren von Pivalat und sechs verbrückende Fluoride. Die beiden $\{\text{Cr}_6\}$ -Hufeisen stehen nahezu orthogonal zueinander um die Zentraleinheit, anders als in **32**, in der sie koplanar sind. Isostrukturelle Verbindungen zu **33** sind herstellbar mit schwereren Lanthanoiden als Gadolinium sowie mit Yttrium, **33-Y**. Die Reaktion mit Yttrium führt das oktametallische Rad $[(\text{H}_2\text{NEt}_2)\{\text{Cr}_6\text{Y}_2\text{F}_8(\text{O}_2\text{C}'\text{Bu})_{17}(\text{H}_2\text{O})]$ (**34**)^[29] als ein zusätzliches Mitglied dieser Familie ein. Die Cr…Cr- und Cr…Y-Kanten sind von einem Fluorid und zwei Pivalaten überbrückt, während die Y…Y-Kante von einem Fluorid und drei Carboxylaten überbrückt ist. Beide Y^{III} -Zentren sind achtfach koordiniert.

Diese Strukturen mit Yttrium sind die ersten mit Gruppe-3-Elementen des Periodensystems, sodass jetzt heterometallische Ringe mit Chrom für die Vertreter aller Gruppen bis Gruppe 13 mit Ausnahme von Gruppe 4 (siehe Schema 1) sowie mit den 4f-Ionen charakterisiert sind. Die einzigen bisher nicht in diese Familie einbezogenen metallischen Elemente sind die 5d- und 5f-Metalle sowie die Metalloide der Gruppen 14 und 15.

3. Physikalische Studien an einzelnen heterometallischen Ringen

Die große Bandbreite an synthetisierten heterometallischen Ringen eröffnet die Möglichkeit einer systematischen Untersuchung der magnetischen Eigenschaften. Vorteilhaft ist außerdem, dass diese Verbindungen sehr spezifische EPR- und INS-Spektren liefern und dass sich große Einkristalle züchten lassen – die größten wiegen über 4 Gramm.

3.1. Magnetische Studien und INS-Spektroskopie von $\{\text{Cr},\text{M}\}$ -Ringen

Die magnetischen Studien der zahlreichen Vertreter der **3-M**- und **4-M**-Familien ergeben ein sehr ähnliches Verhalten dieser Verbindungen.^[9,16,20,31] Aufgrund der Vielzahl an Experimenten wurde eine große Zahl an Hamiltonoperatoren angewendet. An dieser Stelle haben wir sämtliche Ergebnisse auf einen Hamiltonoperator standardisiert, der die Austauschwechselwirkung in der Form $\hat{H} = -2JS_1S_2$ beschreibt, was bedeutet, dass ferromagnetische Wechselwirkungen ein positives Vorzeichen und antiferromagnetische Wechselwirkungen ein negatives Vorzeichen haben. Mit Ausnahme von **3-Cu**^[25] sind alle Austauschwechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn antiferromagnetisch und erzeugen einen Grundzustand, der aus der einfachen Abfolge von Spins „up“

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Na 30	Mg 3											Al 3
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
				18, 19	ALL	3, 4	3, 4	3, 4, 8, 9	3, 4 – 17	3, 20– 23	3, 4	3
Rb	Sr	Y									Cd	In
9	3	34									3, 4, 6	3
Cs	Ba	La-Lu										
		9	3	31-33								

Schema 1. Ein Periodensystem von Ringstrukturtypen.

und „down“ vorhersagbar ist. Für **3-Ni** und **4-Ni** ergibt dies einen Grundzustand von $S_{GS} = 1/2$, für **3-Mn** und **4-Mn** $S_{GS} = 1$ und für **3-Zn**, **3-Cd** und **4-Zn** $S_{GS} = 3/2$.^[9,16] Die magnetischen Daten können zur Ableitung von Austauschwechselwirkungen gefittet werden, allerdings eignet sich die INS-Spektroskopie hierzu besser.^[32] Die aus INS-Studien und magnetischen Messungen folgenden Spin-Hamiltonparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Spin-Hamiltonparameter für **3-M**- und **4-M**-Verbindungen.

Verb.	J_{CrCr} [cm ⁻¹]	J_{CrM} [cm ⁻¹]	$d_{\text{Cr}}^{[a]}$ [cm ⁻¹]	$d_{\text{M}}^{[a]}$ [cm ⁻¹]	Lit.
3-Ni	-5.87	-6.81	-0.16	-1.6	[32]
3-Zn	-5.87	-	-0.16	-	[32]
3-Mn	-5.87	-5.53	-0.16	-0.05	[32]
3-Cu	-5.91	-11.99, + 6.50	-0.14	-	[25]
3-Fe	-4.45	-4.45	n.a. ^[b]	n.a. ^[b]	[31]
4-Zn	-6.95	-	-0.12	-	[16]
4-Mn	-6.95	-4.17	-0.12	-0.01	[16]
4-Ni	-6.95	-10.43	-0.12	-2.54	[16]

[a] Axiale Einzelionen-Anisotropieparameter, abgeleitet aus INS- und EPR-Messungen. [b] Nicht angegeben.

Die Verbindung **3-Fe**, die einen $S = 1/2$ -Grundzustand hat, wurde durch temperaturvariable Suszeptibilitätsmessungen und Tieftemperatur-Magnetisierungsmessungen untersucht.^[31] Der Datenfit ist etwas anders und zieht nur eine Austauschwechselwirkung für beide J_{CrCr} - und J_{FeCr} -Wechselwirkungen heran; diese Austauschwechselwirkung wird mit -4.45 cm^{-1} angegeben. Für alle anderen **3-M**-Verbindungen hat J_{CrCr} einen übereinstimmend größeren Wert von -5.9 cm^{-1} , was wiederum bedeutet, dass J_{CrFe} deutlich kleiner als -4.45 cm^{-1} sein müsste. INS-Daten wurden für diese Verbindung nicht aufgenommen.

Für **3-Cu** ist die Werte der INS-Messungen völlig eindeutig.^[25] Die thermodynamischen Messungen allein können mit J_{CrCr} und einem einzelnen J_{CrCu} gefittet werden und führen zu einem $S = 1$ -Grundzustand. Jedoch zeigen die INS-Messungen einen niederenergetischen Peak, der nur einem Übergang von diesem Zustand in einen sehr tiefliegenden $S = 0$ -Zustand zugeordnet werden kann (Abbildung 14). Ein solcher Zustand kann nur entstehen, wenn eine sehr kleine

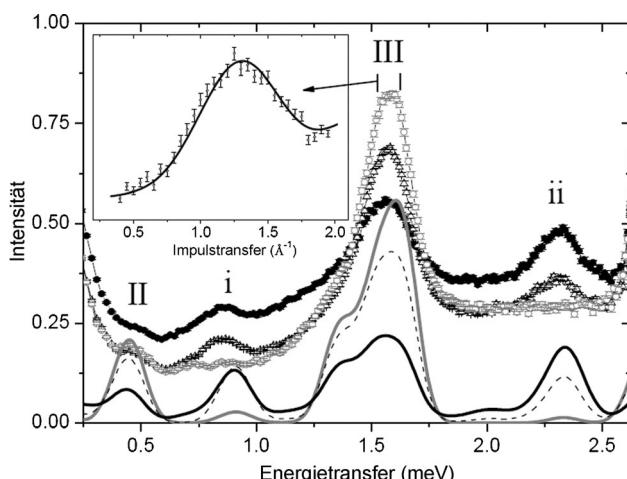


Abbildung 14. INS-Energiespektren bei 5.0 \AA von **3-Cu**, gemessen bei 1.93 K (graue, nicht ausgefüllte Kreise), 6.0 K (schwarze, nicht ausgefüllte Dreiecke) und 15.0 K (schwarze Kreise). Die ausgezogenen Linien zeigen theoretische simulierte Ergebnisse bei 1.93 K (grau), 6 K (schwarze unterbrochene Linie) und 15 K (schwarz) mithilfe der in Tabelle 2 angegebenen Parameter. Der Einschub zeigt die Q-Abhängigkeit für den 1.57 meV -Übergang (III), gemessen bei 1.93 K , in welchem die durchgezogene Linie die berechnete Q-Abhängigkeit darstellt. Mit Genehmigung aus Lit. [25].

oder eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung vorliegt. Um daher die magnetischen und der INS-Daten simultan zu fitten, wurde ein Modell mit $J_{\text{CrCr}} = -5.9 \text{ cm}^{-1}$ und zwei J_{CrCu} mit -12.0 und $+6.5 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Das Erfordernis zweier unterschiedlicher Austauschwechselwirkungen ergibt sich aus der hoch anisotropen Elektronenstruktur des Jahn-Teller-verzerrten d^9 -Ions.^[25] Diese Verzerrung ist in der Röntgenkristallstruktur nicht sichtbar, wo kein Paar von verlängerten *trans*-Bindungen beobachtet wird, wohl aber in DFT-Rechnungen: Hier offenbart sich eine niederenergetische Form, in der eine Cu-F-Bindung und die dazu *trans*-ständige Cu-O-Bindung verlängert sind.

Angesichts dieser Beobachtung überrascht es, dass für die **4-M**-Familie alle gemessenen thermodynamischen Daten – sowohl magnetische Messungen als auch Messungen der spezifischen Wärmekapazität – und INS-Spektren mit einem J_{CrCr} und einem J_{CrM} gefitett werden können.^[16] Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Man beachte insbesondere die deutlich verschiedenen Cr···M-Kanten. **4-Cu** und **4-Fe** haben wir bisher noch nicht hergestellt und untersucht, diese könnten deutliche Abweichungen zeigen.

Die Ergebnisse haben weiterführende Studien angeregt, in denen erforscht wurde, in welcher Weise die Symmetrie der heterometallischen Ringe die Spindynamik im Vergleich zu homometallischen Ringen beeinflusst. Der $\{\text{Cr}_8\}$ -Ring **2** hat eine annähernde D_{4d} -Punktsymmetrie, während ein heterometallischer Ring wie **3-M** allenfalls C_2 -symmetrisch sein kann. Dies hat wichtige Auswirkungen darauf, ob die Energieniveaus des Systems im magnetischen Wechselfeld mischen oder kreuzen können.

In torsionsmagnetometrischen Messungen von **2** bei tiefen Temperaturen sind mit steigendem Feld Stufeneigenschaften zu beobachten.^[33] Das liegt daran, dass aufgrund des

Zeeman-Effekts die Mikrozustände innerhalb des ersten angeregten $S=1$ -Zustands mit steigendem Feld aufspalten, und zwar mit fallendem $|1,-1\rangle$ (Energieniveaus werden mit $|S,m_S\rangle$ bezeichnet). In ähnlicher Weise spalten die zweiten angeregten $S=2$ -Zustände auf, wobei $|2,-2\rangle$ in der Energie doppelt so schnell abfällt wie $|1,-1\rangle$. Entsprechendes gilt für $S=3$, $S=4$ und höhere Spinzustände. Das Endresultat ist, dass bei spezifischen kritischen Feldstärken der niedrigste Energiezustand wechselt, von zuerst $|0,0\rangle$ zu $|1,-1\rangle$ dann $|2,-2\rangle$ dann $|3,-3\rangle$.^[33] Da **2** eine sehr hohe Symmetrie besitzt, gehören diese verschiedenen Zustände zu unterschiedlichen irreduziblen Darstellungen, was bedeutet, dass sie kreuzen dürfen und bei jeder kritischen Feldstärke scharfe Stufenübergänge existieren.

Die Spinniveaus der **3-M**-Verbindungen (untersucht für $M=\text{Ni}, \text{Zn}$ und Mn) spalten in vergleichbarer Weise auf, allerdings ist die Symmetrie des Moleküls viel niedriger, sodass die individuellen Spinzustände zur selben irreduziblen Darstellung gehören.^[34] Somit ist für **3-Ni** der Grundzustand zuerst $|1/2,-1/2\rangle$, wird dann $|3/2,-3/2\rangle$ und schließlich $|5/2,-5/2\rangle$. Allerdings können nun die Zustände bei kritischen Feldstärken mischen, und aus den Kreuzungen werden vermiedene Kreuzungen („avoided crossings“). Dieses Mischen führt zu einer Fluktuation des Gesamtspins des Systems an den vermiedenen Kreuzungen, was sich in den Torsionsmessungen im Auftreten von Maxima und Minima zu erkennen gibt (Abbildung 15).^[34]

Die Fähigkeit, große Kristalle dieser Verbindungsfamilie zu züchten, die 4 Gramm und mehr wiegen können, gestattet ein noch eleganteres Experiment. Einkristall-INS-Spektren von **3-Ni** wurden bei tiefer Temperatur in einem äußeren Magnetfeld von bis zu 11.5 T aufgenommen.^[35] Durch die Ausrichtung des äußeren Magnetfeldes bezüglich der Molekülenkrechten können wir die Mischung der Zustände maximieren, beispielsweise von $|1/2,-1/2\rangle$ und $|3/2,-3/2\rangle$, und anschließend das Verhalten an der vermiedenen Kreuzung untersuchen. Die Berechnung sagt voraus, dass sich die beiden Zustände verkrümmen, um ein Kreuzen zu vermeiden. Dies können wir beobachten, indem wir den INS-Übergang zwischen den Zuständen als Funktion der Feldstärke verfolgen.^[35] Die Energie des Übergangs sinkt mit fallender Energie des $|3/2,-3/2\rangle$ -Zustands, wird aber konstant, sobald wir die vermiedene Kreuzung erreichen. Somit ist die Energie der vermiedenen Kreuzung mittels INS-Spektroskopie exakt messbar (Abbildung 16). Ein derartiges Experiment wurde an einer molekularen Spezies bis dahin nicht durchgeführt.

Magnetische bzw. INS-Messungen von größeren Ringen sind noch nicht so weit fortgeschritten. An **5-Ni** durchgeföhrte Messungen^[17] liefern $J_{\text{CrCr}} = -5.28$ und $J_{\text{CrNi}} = -12.99 \text{ cm}^{-1}$. Für den Nonametallring ergibt dies einen $S=0$ -Grundzustand, der aus einer klassischen Spinbeschreibung nicht abzuleiten ist. Dies führte zur Beschreibung von **5-Ni** als einem magnetischen Möbius-Band,^[17a] in dem die Spins um den Ring herum nicht abwechselnd „up“ und „down“ angeordnet sind. INS-Messungen an **5-Zn** liefern einen sehr ähnlichen J_{CrCr} -Wert.^[17c]

Vor kurzem wurde über Studien der polarisierten Neutronenbeugung (polarised neutron diffraction, PND) an dem

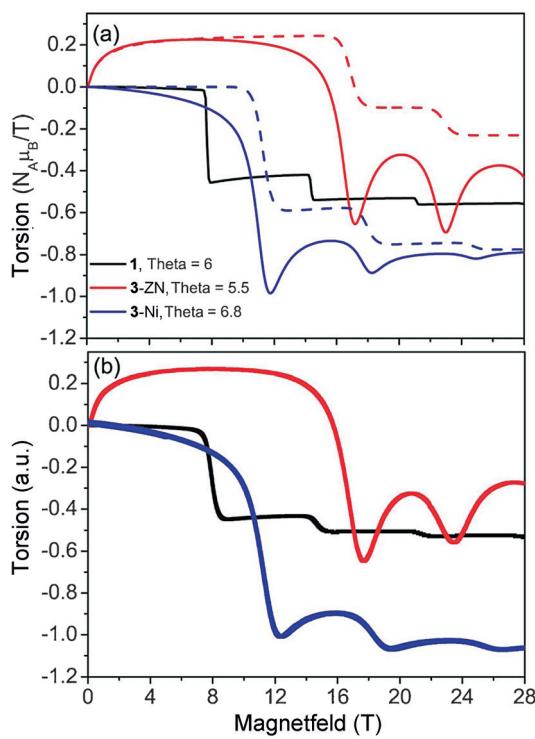


Abbildung 15. a) Durchgezogene Linien: berechnete Torsion als Funktion der Feldstärke B für **1** ($T=50$ mK), **3-Zn** und **3-Ni** ($T=400$ mK). Gestrichelte Linien: entsprechendes für **3-Zn** und **3-Ni**, S-Einmischung als null gesetzt. b) Experimentelle Ergebnisse für die gleichen Bedingungen wie in (a). Mit Genehmigung aus Lit. [33].

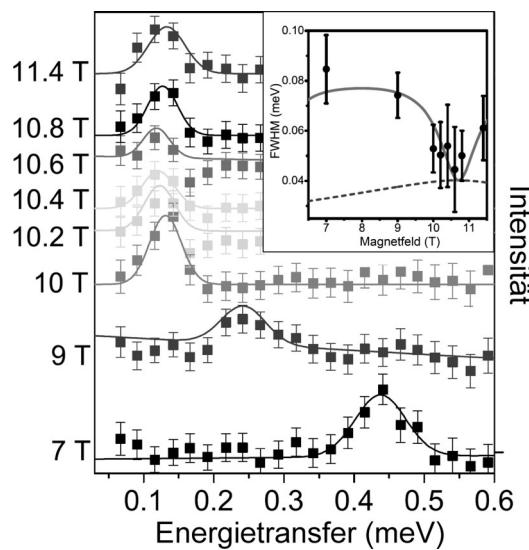


Abbildung 16. Hochauflöste INS-Daten ($\lambda = 7 \text{ \AA}$) für $\{Cr, Ni\}$ bei $T = 66$ mK und unterschiedlichen Feldern 50° zur Ringachse z. Daten sind zur besseren Übersicht vertikal versetzt, und Hintergrundkorrekturen wurden durchgeführt. Der Einschub zeigt die Abhängigkeit der Peakbreite von der Feldstärke. Die Linie ist die FWHM der Konvolution der instrumentellen Auflösungsfunktion und einer Gauß-Funktion der Standardabweichung $\sigma = \sigma_0 \delta \Delta_{AC} / \delta J$, mit $\sigma = 0.025 \text{ J}$. Die gestrichelte Linie stellt die Instrumentaluflösung dar. Mit Genehmigung aus Lit. [35].

Nonametallring **6-Cd** berichtet,^[17d] die eine direkte Messung der Spindichte an jedem Metallzentrum ermöglichen. Zur Durchführung der PND-Messungen wurden Magnetfelder von 4.6 und 9 T bei einer Temperatur von 1.8 K angewendet. Während **6-Cd** im Nullfeld einen $S=0$ -Grundzustand besitzt, ist der Grundzustand bei 4.6 T $S=1$ und bei 9 T $S=2$. Der Spin ist in diesen Zuständen nicht gleichmäßig über die acht Cr-Zentren des $\{Cr_8 Cd\}$ -Rings delokalisiert. Die beiden Cr-Zentren in Nachbarschaft zum Cd (Cr1 und Cr8) verfügen über den weitaus größten Spinanteil (0.93 μ_B bei 4.6 T und 1.59 μ_B bei 9 T).^[17d] Die Spindichten an den nächsten Cr-Zentren in der Kette (Cr2 und Cr7) hat aufgrund des antiferromagnetischen Austauschs entgegengesetztes Vorzeichen und ist viel geringer ($-0.31 \mu_B$ bei 4.6 T und $-0.55 \mu_B$ bei 9 T). Die Spindichten an den Cr3- und Cr6-Zentren wechseln danach erneut das Vorzeichen und sind von ähnlicher Größenordnung wie an Cr2 und Cr7 (0.33 μ_B bei 4.6 T und 0.69 T bei 9 T). Bei den jeweilig verwendeten Feldstärken ist fast keine Spindichte an den beiden entferntesten Zentren zum Cd festzustellen (Cr4 und Cr5). Diese Ergebnisse unterscheiden sich deutlich von den NMR-Studien an **3-Cd**, die eine einheitliche Spindichte an den Cr-Zentren des Rings anzeigen (siehe unten).

3.2. EPR-Spektroskopie von $\{Cr,M\}$ -Ringen

Die EPR-Spektren der **3-M**- und **4-M**-Verbindungen sind äußerst komplex.^[11,16] Zur Interpretation dieser Spektren müssen wir auf einen mikroskopischen Ansatz zurückgreifen; wir verwenden einen auf lokalen Spins basierenden Hamilton-Operator, der sowohl die Austauschwechselwirkung als auch die magnetische Anisotropie der einzelnen Ionen berücksichtigt, um die Spektren zu simulieren. Während wir zwangsläufig fortfahren, die Energieniveaus bezüglich der Gesamtspinquantenzahl S zu diskutieren, berücksichtigt der mikroskopische Hamiltonian-Ansatz implizit, dass anisotrope Terme aus dem Spin-Hamiltonoperator in diese Zustände einmischen können. Unsere EPR-Messungen zeigen, dass die Grundzustände normalerweise recht reine Zustände sind. Zum Beispiel besitzt **3-Ni** einen Grundzustand, der zu 99% $S=1/2$ ist – dies zum Vergleich mit dem isotropen Modell, in dem S eine exakte Quantenzahl ist.^[11] Das Ausmaß der Einmischung steigt bei den energetisch höheren angeregten Spinzuständen.

Der mikroskopische Hamiltonian-Ansatz verrät uns sehr viel mehr über die physikalischen Eigenschaften als der klassische Ansatz (bezeichnet als „strong exchange limit“ (SEL) oder „giant spin approximation“). Der klassische Ansatz setzt voraus, dass die Austauschwechselwirkung dominant ist und die individuellen Gesamtspinzustände unabhängig behandelt werden können. Die magnetische Anisotropie dieser Gesamtspinzustände wird dann als ein Parameter eingeführt, um die EPR-Spektren zu simulieren. Wir haben an anderer Stelle die Grenzen des SEL-Ansatzes bezüglich der Verbindungen **3-M** und **4-M** diskutiert.^[36] Allerdings bringt auch der mikroskopische Hamiltonian-Ansatz einige Probleme mit sich, vor allem bezüglich der Größe der Hamiltonian-Matrizen, die durch verschiedene mathemati-

sche Tricks lösbar sind, sowie der Symmetrie.^[11] Betreffend des Symmetrieproblems ist es für die **3-M**-Familie, bei der eine pseudo-Vierfachachse durch das Ringzentrum geht, sinnvoll, die Hauptanisotropieachse der individuellen Ionen parallel zu dieser Vierfachachse festzulegen und vorauszusetzen, dass die Anisotropieachsen dieser Ionen eine ähnliche Ausrichtung bezüglich dieser Achse haben. Die chirale **4-M**-Familie besitzt C_1 -Symmetrie, und wir müssen voraussetzen, dass alle Ionen eine gemeinsame Ausrichtung ihrer Anisotropieachsen haben;^[16] die Alternative wäre eine enorme Überparametrisierung des Problems, indem man Winkel zwischen Anisotropieachsen einführt.

Die Ergebnisse für die **3-M**- und **4-M**-Familien sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Simulationen und gemessene Spektren sind in Abbildung 17 gezeigt. Für **3-Zn** oder **4-Zn**

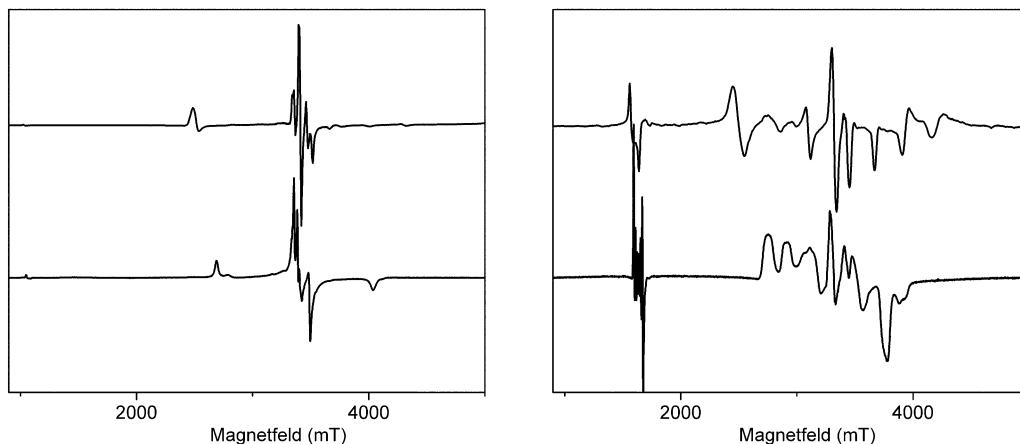


Abbildung 17. EPR-Spektren im W-Band (94 GHz) und bei 4 K von $\{Cr, Zn\}$ (links) und $\{Cr, Mn\}$ (rechts) der **3-M** (oben) und **4-M**-Familien (unten).

sehen wir bei tiefen Temperaturen Spektren der unteren drei Zustände, die wir im SEL als $S = 3/2$ -, $1/2$ - und $5/2$ -Zustände beschreiben würden. Für **3-Mn** und **4-Mn** sehen wir Spektren der $S = 1$ - und $S = 2$ -Zustände, ähnliche Spektren sehen wir auch für **3-Cu**. Für **3-Ni** und **4-Ni** sehen wir lediglich den $S = 1/2$ -Grundzustand mit schwachen Signalanteilen des ersten angeregten $S = 3/2$ -Zustands, die mit steigender Temperatur anwachsen.

Es wurde mehrfach vorgeschlagen, dass molekulare Magnete als Qubits in der Quanteninformationsverarbeitung dienen könnten.^[37–40] Ein Hauptkritikpunkt an diesem Konzept war, dass es die voraussichtlichen Kohärenzzeiten molekularer Magnete nicht in die Überlegung mit einbezieht; es wurde abgeschätzt, dass diese Kohärenzzeiten sehr kurz sind und es damit unmöglich ist, die in den Elektronenspins gespeicherte Information zu verarbeiten, bevor sie durch Dekohärenz verloren geht. Aus diesem Grund wurden die Kohärenzzeiten von **3-Ni** und **3-Mn** in verdünnten Toluollösungen mithilfe der gepulsten EPR-Spektroskopie im X-Band gemessen.^[41] Die Kohärenzzeit ist im Wesentlichen die T_2 -Relaxationszeit, welche mit einer Standard-Hahn-Echo-Im pulssequenz, $\pi/2-\tau-\pi-\tau$ -echo, messbar ist. Wie die Ergebnisse zeigen, sind die T_2 -Zeiten viel länger als vorhergesagt und können mithilfe der Chemie kontrolliert werden.

Die ausführlichste Studie wurde an Derivaten von **3-Ni** im $S = 1/2$ -Grundzustand durchgeführt.^[41,42] Zunächst wurden die Verbindungen mit Pivalat und deuteriertem Pivalat und dem gewöhnlichen Kation $[Et_2NH_2]^+$ untersucht. Wie sich zeigte, differierte T_2 um den Faktor 6 zwischen der protonierten und der deuterierten Form der Komplexe. Dies weist darauf hin, dass der Relaxationsmechanismus hauptsächlich über die Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Elektronenspin und den Protonenspins der Liganden und des Kations abläuft.

Studien an deuteriertem **9-Ni** mit einem Caesiumkation lieferten einen noch höheren T_2 -Wert von 15 μ s bei 1.5 K.^[42] Dieser Wert ist sehr viel höher als zunächst vorhergesagt und verweist darauf, dass weitere chemische Modifikationen zu noch höheren Werten führen könnten. Ein Austausch des

Pivalats gegen Adamantincarboxylat ergibt ebenfalls einen beträchtlichen Anstieg des T_2 , wenn auch weniger dramatisch als beim Wechsel zum deuterierten Pivalat, obwohl nun viel mehr 1H -Kerne vorhanden sind; die Ursache ist die Abwesenheit von Me-Gruppen, deren Rotation einen Relaxationsmechanismus bereitstellt. Ein Austausch der Me-Gruppen gegen Halogenide hat keinen sonderlich starken Effekt.^[42b] Seither haben

andere Arbeitsgruppen weitere Übergangsmetallkomplexe untersucht,^[43,44] und in einigen neueren Studien wurden diese T_2 -Werte noch übertroffen.^[45–47]

Während diese Studien ausnahmslos in verdünnter Lösung erfolgten, kann ebenso gezeigt werden, dass die heterometallischen Ringe beträchtliche Phasengedächtniszonen im festen Zustand haben.^[48] Gepulste EPR-Studien an **3-Zn**, welches in Einkristalle des diamagnetischen $[H_2NMe_2]_2[Ga_7ZnF_8(O_2CtBu)]_{16}$ dotiert wurde, ermöglichen die Untersuchung von T_2 im Festkörper sowie gesondert von T_2 für mehrere Resonanzen im $S = 3/2$ -EPR-Grundzustandsspektrum. Die Verbindungen wurden für diese Studien nicht deuteriert, sodass die gemessenen Relaxationszeiten nicht maximiert sind. Die gemessenen T_2 -Werte von 0.58 bis 0.87 μ s können mit einem Dotierungsgrad von ca. 0.3 % erreicht werden. Eine größere Verdünnung, die Vordeuterierung der Proben oder ein Austausch des Carboxylats oder des Kations würden jeweils die T_2 -Werte erhöhen.

Um den Ursprung der Dekohärenz in **3-Ni** zu verstehen, wurden gepulste Elektron-Kern-Doppelresonanz-Experimente (ENDOR)^[49] im W-Band (95 GHz) durchgeführt. Bei dieser Frequenz wurde ein T_2 -Wert von 357 ± 10 ns gefunden, sehr ähnlich zu dem im X-Band gefundenen Wert. Die beobachtete 1H -ENDOR-Struktur kann mit einem Modell ba-

sierend auf einem magnetischen dipolaren Beitrag zur Hyperfeinkopplung simuliert werden, wobei der kürzeste Abstand von H-Atomen zum nächsten Metallion in die Simulation einfließt. Das beweist, dass in dieser Struktur die Kopplung von Elektronenspins zu H-Kernen zumindest in verdünnten Lösungen den bedeutendsten Beitrag zur Dekohärenz liefert.

3.3. Festkörper-NMR-Spektroskopie von {Cr,M}-Ringen

Die **3-M**-Verbindungen enthalten mehrere Kerne, die gewöhnlich in der NMR-Spektroskopie genutzt werden, nämlich ^1H und ^{19}F . Zudem ist es bei einigen Verbindungen möglich, ^{53}Cr -NMR-Spektren im festen Zustand aufzunehmen.^[50] Diese Messungen erlauben eine andere Herangehensweise an die Physik der Verbindungen.

Der beste Startpunkt ist eine Untersuchung des ^{53}Cr -NMR-Spektrums eines Einkristalls von **3-Cd** bei 1.5 K.^[50] Entsprechend der Symmetrie von **3-Cd** gibt es vier spezifische Cr-Zentren; bezeichnet man die Cd-Position als 1, ist folglich Position 5 einzigartig, und 2 = 8, 3 = 7 und 4 = 6. Da sich das Cd im ungeraden Untergitter befindet, ist die Spindichte an den geraden Zentren in dieselbe Richtung ausgerichtet wie der Spin im Grundzustand des Moleküls ($S_{\text{GS}} = 3/2$). Die Spindichte an den drei Cr-Zentren im ungeraden Untergitter weist in die entgegengesetzte Richtung zum Spin des Grundzustands.

Drei Resonanzfrequenzen sind im ^{53}Cr -NMR-Spektrum von **3-Cd** bei Feldstärken zwischen 6 und 8 T zu beobachten (hohe Feldstärken sind notwendig, um die elektronische Spinkonfiguration einzufrieren). Eine dieser Resonanzen besitzt nur die Hälfte der Intensität der anderen und ist deswegen Cr4 zuzuordnen, dem zum Cadmium *trans*-ständigen Zentrum (siehe Abbildung 18). Die Resonanzfrequenz dieses Zentrums steigt mit der Feldstärke, und eine weitere Resonanz zeigt die gleiche Feldabhängigkeit. Diese Position ist daher den Zentren Cr2 und Cr6 zuzuordnen, also den anderen beiden Cr-Kerne im selben Untergitter. Die dritte Resonanz ist wesentlich breiter und zeigt die entgegengesetzte Feldstärkeabhängigkeit, die Resonanzfrequenz sinkt also mit steigender Feldstärke. Diese Resonanz stammt von den Cr-Kernen des geraden Untergitters.

Da die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Feldstärke vom lokalen Magnetfeld abhängt (einschließlich des Hyperfeinfeldes), können die NMR-Spektren somit zur Berechnung der lokalen Elektronenspindichte an den Cr-Zentren herangezogen werden. Für die ungeraden Zentren ergibt die Berechnung $\langle s_i \rangle = -0.77$, für die geraden Zentren $+0.96$. Die Werte stimmen gut mit denen überein, die mit dem mikroskopischen Hamiltonian-Ansatz für die gleichen Verbindungen ermittelt wurden. Die lokalen magnetischen Momente ($g\langle s_i \rangle$) nahe $2\ \mu_B$ pro Zentrum weichen erheblich von der klassischen Vorstellung eines Cr,Cd-Rings ab, in dem jedem Cr^{III}-Zentrum mit $s = 3/2$ folglich $3\ \mu_B$ pro Zentrum zukäme. Die Spindichteverteilung in **3-Cd** unterscheidet sich stark von der mittels PND untersuchten Spindichte in **6-Cd**,^[17d] wo sich nahezu die gesamte Spindichte an den beiden Cr-Zentren benachbart zum Cadmium befand.

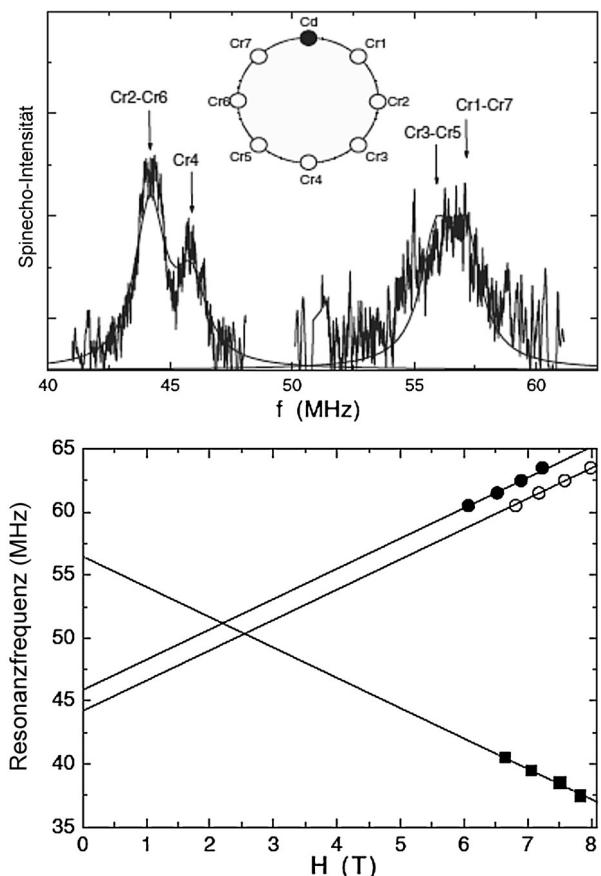


Abbildung 18. Festkörper- ^{53}Cr -NMR-Spektrum von **3-Cd**. Oben: ^{53}Cr -NMR-Spektrum normalisiert zum Nullfeld bei $T = 1.5\text{ K}$. Der Einschub zeigt das Nummerierungsschema der Cr-Zentren. Unten: ^{53}Cr -Resonanzfrequenz in einem Einkristall von **3-Cd** bei $T = 1.5\text{ K}$ als Funktion des senkrecht zur Molekülebene angelegten Magnetfeldes. Mit Genehmigung aus Lit. [50].

Vergleichbare ^{53}Cr -NMR-Untersuchungen an **3-Ni** waren weniger erfolgreich.^[51] Nur zwei Resonanzen sind sichtbar, welche die gleiche Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Magnetfeldstärke aufweisen – ein Hinweis darauf, dass sich die zugehörigen Kerne im selben Untergitter wie das Ni^{II}-Ion befinden. Die Resonanzen der Cr-Kerne im geraden Untergitter werden nicht beobachtet (sie sind bei sehr niedrigen Frequenzen zu erwarten). Die Feldstärkeabhängigkeit lässt hier nur auf $1\ \mu_B$ pro Cr^{III}-Zentrum schließen. Wie sowohl die NMR-Resultate von **3-Cd** als auch **3-Ni** zeigen, ist das vom Grundzustandsgesamtspin hervorgerufene magnetische Moment in den heterometallischen Ringen in vorhersehbarer Weise über die Metallzentren delokalisiert.

Veröffentlicht ist ferner eine an Einkristallen von **2**, **3-Ni** und **3-Cd** durchgeführte Festkörper- ^{19}F -NMR-Studie.^[52] Für **2** ist bei niedrigen Magnetfeldstärken eine einzelne schmale Resonanz bei der Larmorfrequenz von ^{19}F sichtbar, da aufgrund der Symmetrie erwartungsgemäß $\langle s_i \rangle = 0$ im $S = 0$ -Grundzustand ist und es keine Hyperfeinwechselwirkung gibt. Wird die magnetische Feldstärke parallel zur Ringebene erhöht, sind vier Resonanzen zu beobachten, da $\langle s_i \rangle$ aufgrund der steigenden Population der $M = -1$ -Komponente

des ersten angeregten $S=1$ -Zustands ungleich null wird. Die vier Signale entsprechen den magnetisch nichtäquivalenten Zentren (mit anisotropen Hyperfeinkopplungen) bei einem in der Ringebene angelegten Feld. Die Spektren von **3-Ni** und **3-Cd** sind wegen der niedrigeren Symmetrie und des von null ungleichen und ungeraden Grundzustands $\langle s_i \rangle$ sehr viel komplexer. Zum Beispiel sind ^{19}F -Kerne, die Cr-Cd- oder Cr-Cr-Kanten verbrücken, Hyperfeinfeldern durch einen bzw. zwei nächste Nachbarn ausgesetzt. Sämtliche Daten können ausgehend von den bekannten $\langle s_i \rangle$ -Verteilungen modelliert werden, um die anisotropen Hyperfeinwechselwirkungen zu bestimmen, die aus den Elektronenspindichten an Cr sowie bei **3-Ni** an Ni hervorgehen. Aufgrund dieser Faktoren sind die verschiedenen F-Zentren höchst inäquivalent, und ein Ergebnis ist, dass der Beitrag der F-Zentren zur Dekohärenz der Elektronenspins in Cr_7M relativ gering ist, da hierfür eine Äquivalenz zwischen Zentren in Kernspinübergängen benötigt wird.

3.4. Physikalische Studien an $\{\text{Cr}_x\text{Cu}_2\}$ -Ringen

Die größeren Ringe $\{\text{Cr}_{10}\text{Cu}_2\}$ (**19**) und $\{\text{Cr}_{12}\text{Cu}_2\}$ (**20**) stellen etwas andere Herausforderungen als die $\{\text{Cr}_7\text{M}\}$ -Ringe. Die Anwesenheit zweier Heterometalle an geordneten Positionen führt zu einer komplizierteren Untergitterstruktur. Zudem stellt sich die Frage, ob wir wie in **3-Cu** eine Mischung von ferro- und antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Cr- und Cu-Spinzentren erhalten. Zusammen führen diese Faktoren zu der eigenartigen Beobachtung, dass der Spingrundzustand in $\{\text{Cr}_{10}\text{Cu}_2\}$ bei einer ferromagnetischen Austauschwechselwirkung niedriger liegt als bei einem ausschließlich antiferromagnetischen Austausch.^[23]

Da die Kupferzentren in **19** durch $\{\text{Cr}_5\}$ -Ketten separiert sind, befinden sich die Kupferatome folglich an den Ringpositionen 1 und 7, also im selben Untergitter (Abbildung 19). Damit erhält das ungerade Untergitter bei ausschließlich antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen einen durch $4 \times 3/2 + 2 \times 1/2 = 7$ gegebenen Spin (Abbildung 19a). Das gerade Untergitter enthält ausschließlich Cr^{III}-Zentren, also wäre der Spin $6 \times 3/2 = 9$ und der Spingrundzustand $S=2$. Liegt jedoch eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen Kupfer und einem benachbarten Cr-Zentrum vor, verändert dies die magnetische Struktur, und der Spingrundzustand wird $S=0$ (Abbildung 19b). In **20** sind die Kupferzentren durch $\{\text{Cr}_6\}$ -Ketten separiert, sodass hier der umgekehrte Fall eintritt, da das eine Kupfer sich im ungeraden und das andere sich im geraden Untergitter befindet. Für **20** folgt somit $S_{GS}=0$ bei gänzlich antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung, während das Vorliegen eines ferromagnetischen Austauschs zu $S_{GS}=1$ führt.

Physikalischen Studien zeigen, dass dieses einfache Bild richtig ist.^[24] Zur Modellierung der magnetischen Messungen waren aufgrund der Größe der Moleküle QMC(Quantum-Monte-Carlo)-Methoden erforderlich. Allerdings erlaubte die Geschwindigkeit der QMC-Methoden eine detaillierte Untersuchung der verwendeten Parameter als mit konventionellen magnetischen Angleichsverfahren erreicht werden

a)

$^{12}\text{Cr} \downarrow$	$^1\text{Cu} \uparrow$	$^2\text{Cr} \downarrow$	$^3\text{Cr} \uparrow$	$^4\text{Cr} \downarrow$
$^{11}\text{Cr} \uparrow$				$^5\text{Cr} \uparrow$
$^{10}\text{Cr} \downarrow$	$^9\text{Cr} \uparrow$	$^8\text{Cr} \downarrow$	$^7\text{Cu} \uparrow$	$^6\text{Cr} \downarrow$

b)

The diagram shows three curved arrows labeled J_2 , J_3 , and J_1 pointing from the ^{12}Cr spin down to the ^1Cu spin up, from the ^{11}Cr spin up to the ^5Cr spin up, and from the ^{10}Cr spin down to the ^7Cu spin down respectively. Below the arrows is the same spin structure table as in part a).

$^{12}\text{Cr} \downarrow$	$^1\text{Cu} \uparrow$	$^2\text{Cr} \uparrow$	$^3\text{Cr} \downarrow$	$^4\text{Cr} \uparrow$
$^{11}\text{Cr} \uparrow$				$^5\text{Cr} \downarrow$
$^{10}\text{Cr} \downarrow$	$^9\text{Cr} \uparrow$	$^8\text{Cr} \downarrow$	$^7\text{Cu} \downarrow$	$^6\text{Cr} \uparrow$

Abbildung 19. Mögliche Spinstrukturen des Grundzustandes von **19**. a) Vollständiger, zu einem $S=2$ -Grundzustand führender antiferromagnetischer Austausch. b) Zwei ferromagnetische, zu einem $S=0$ -Grundzustand führende Cr-Cu-Austauschwechselwirkungen.

kann. Der Datenangleich ergab $J_{\text{CrCr}} = -5.14 \pm 0.35$, $J_{\text{Cr-Cu}(1)} = -18.4 \pm 4.2$, $J_{\text{Cr-Cu}(2)} = +4.1 \pm 1.4 \text{ cm}^{-1}$ für **19** und $J_{\text{CrCr}} = -5.21 \pm 0.35$, $J_{\text{Cr-Cu}(1)} = -22.6 \pm 5.6$, $J_{\text{Cr-Cu}(2)} = +1.74 \pm 3.5 \text{ cm}^{-1}$ für **20**. Es ist bemerkenswert, dass ebenso wie in **3-Cu** eine ferro- und eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen Cr und Cu zu finden ist. Bei **20** bestätigt die INS-Spektroskopie diese Spin-Hamiltonian-Parameter.^[53]

Die Kenntnis der Spin-Hamiltonian-Parameter in diesen cyclischen Systemen ermöglichte die Anwendung eines neuartigen Verfahrens zur Untersuchung molekularer Magnete. Es handelt sich um Tieftemperatur-Tunneldiodenresonator-(TDR)-Messungen,^[53,54] die direkt die phasengleiche Suszeptibilität χ' messen. Die Messungen beinhalten einer Radiofrequenzbestrahlung (15 MHz) der Probe bei $T=55 \text{ mK}$ und erfassen die Frequenzverschiebung dieser Frequenz als Funktion der angelegten Feldstärke, die von χ' abhängt. TDR-Messungen an **19** zeigen Peaks an spezifischen Werten der magnetischen Feldstärke; einige Peaks entsprechen den Stufen, die bei **1** und **2** mit der Torsionsmagnetometrie festgestellt wurden.^[1,6] Während die Torsionsmagnetometrie nur Peaks für Grundzustandsübergänge aufzeigt, d.h. solche bei kritischen Feldstärken, bei denen sich der Grundzustandsspin des Moleküls verändert, liefern die TDR-Messungen Peaks bei Niveauübergängen zwischen angeregten Zuständen (Abbildung 20).^[53,54] Solche Übergänge zwischen Anregungszuständen sollten keinen Einfluss auf die feldabhängige Änderung der Magnetisierung haben, sind aber im TDR-Spektrum deutlich zu sehen. Dies liegt vermutlich daran, dass TDR die dynamische Suszeptibilität von Verbindungen misst und somit Eigenschaften aufzeigt, die mit statischen Messungen nicht zu beobachten sind. Nach unserer Kenntnis

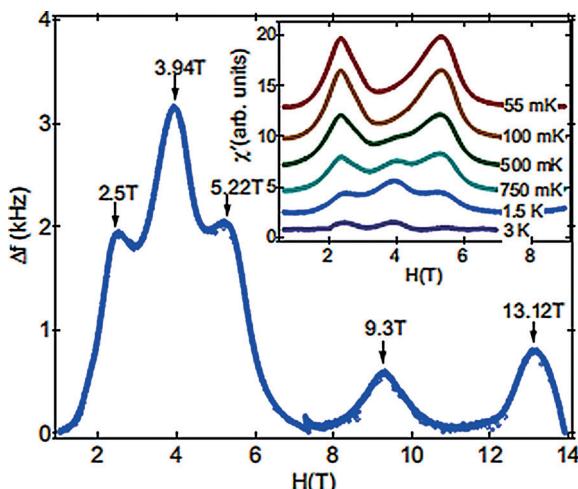


Abbildung 20. TDR-Messungen an **19** nach Hintergrundsubtraktion bei $T=1.5\text{ K}$. Die Feldstärken der beobachteten Peaks sind mit Pfeilen markiert. Die Peaks bei 2.5, 5.22 und 13.12 T sind Grundzustandsübergänge; die Peaks bei 3.94 und 9.3 T sind Übergänge zwischen angeregten Zuständen. Einschub: TDR-Signale nach Hintergrundsubtraktion bei den angegebenen Temperaturen. Mit Genehmigung aus Lit. [53].

wurde das Verfahren sonst nicht bei magnetischen Molekülen eingesetzt.

3.5. Abscheidung von $\{\text{Cr},\text{Ni}\}$ -Ringen auf Oberflächen

Studien an molekularen Magneten, die auf Oberflächen abgeschieden wurden, sind ein wichtiges Forschungsthema.^[55–58] Nach allgemeiner Auffassung erfordern mögliche Anwendungen solcher Systeme die Fähigkeit, einzelne Moleküle zu adressieren, wahrscheinlich mit einer Art von Rastertunnelmikroskopie. Die heterometallischen Ringe **3-Ni** sind für derartige Studien ideal, weil sie nicht nur stabil und gut löslich sind, sondern auch hohe Dampfdrücke aufweisen – sie können also gut sublimiert werden. Zudem ermöglicht die Anwesenheit zweier unterschiedlicher Metallelemente sensitive Messungen, z.B. des magnetischen Röntgenzirkardichroismus (XMCD). Die Ringe können somit aus der Lösung oder Gasphase abgeschieden und ihre magnetischen Eigenschaften durch XMCD untersucht werden.

Es ist möglich, die **3-Ni**-Struktur mit chemischen Gruppen zu funktionalisieren, die an spezifische Oberflächen binden. Vier Derivate wurden aus THF-Lösung auf Gold abgeschieden und untersucht,^[59] darunter $[\text{NH}_2\text{Pr}_2][\text{Cr}_7\text{NiF}_8(3\text{-tpc})_{16}]$ (**3-Ni-tpc**), das 3-Thiophencarboxylat (3-tpc) anstelle von Pivalat enthält. Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und XMCD an Mehrfachschichten und Submonolagen ergaben, dass die Verbindungen das gleiche Cr:Ni-Verhältnis wie die Vorstufen aufweisen, was auf eine unversehrte Abscheidung der Moleküle hinweist. Es gibt aber auch Hinweise auf das Vorhandensein weiterer schwefelhaltiger Moleküle, vermutlich Thiophen, das aus der Zersetzung des Liganden hervorgehen sollte. In der am besten untersuchten Probe **3-Ni-tpc** waren die magnetischen Austauschwechselwirkungen kleiner, insbesondere wurde für den magnetischen Austausch

zwischen Cr^{III} und Ni^{II} ein Drittel des Wertes einer Bulkprobe bestimmt. Weiterführende Studien sind erforderlich, um festzustellen, ob dieser geringere Wert von einer Verzerrung des Moleküls oder von irgendeiner Art von Wechselwirkung mit der Oberfläche stammt.

Während Thiole auf Gold abgeschieden werden können, gelingt durch Anfügen langer Alkylketten auch eine Abscheidung auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG).^[60] Mehrere Verbindungen $[\text{NH}_2\text{Pr}_2][\text{Cr}_7\text{NiF}_8(\text{O}_2\text{CR})_{16}]$ mit $\text{R}=\text{CH}(\text{Et})(\text{C}_5\text{H}_{11})$, $\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_{19})(\text{C}_7\text{H}_{15})$ oder $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{-O-Ph}$ wurden hergestellt. Die Abscheidung aus einer 10^{-4} M Lösung in Toluol lieferte erneut Submonolagen. Mit *ortho*-Phenoxybenzoat modifizierte Ringe zeigen eine stärkere Neigung zur Bildung von 3D-Aggregaten, vermutlich aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Liganden. XPS-Experimente beweisen, dass die Ringe beim Abscheideprozess intakt bleiben. Eine festere Bindung an die Oberfläche lässt sich durch Funktionalisierung der Oberfläche mit einer anionischen selbstorganisierten Monoschicht erreichen. Der Ring wird hierzu mit einem einzelnen zwittrionischen Carboxylat funktionalisiert, einem Betain, wodurch er zunächst neutral wird; mit dem zentralen Dipropylammoniumkation wird die gesamte Anordnung zum Kation, das gut an die anionische Oberflächenschicht bindet.^[60]

Der Stammring **3-Ni** kann unversehrt auf Goldoberflächen sublimiert werden.^[61] Auf Au(111) bilden sich geordnete Monoschichten, die ein Fischgrätenmuster aufweisen, das die Struktur der unterliegenden Goldoberfläche widerspiegelt (Abbildung 21). XPS zeigt erneut, dass die Moleküle unversehrt sublimiert werden. Anders als bei der Flüssigphasenabscheidung gibt es keinen Hinweis auf zusätzliche schwefelhaltige Moleküle, weshalb dieses Verfahren für die Abscheidung dieser großen polymetallischen Verbindungen vorzuziehen ist.

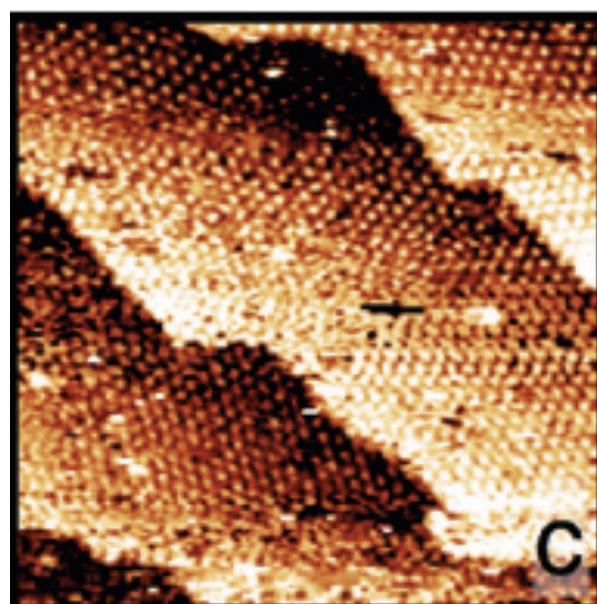


Abbildung 21. STM-Bild einer selbstorganisierten Monoschicht von **3-Ni** auf einer reinen Au^{III} -Oberfläche.

4. Heterometallische Ringe als Lewis-Säuren

Die **4-M**-Verbindungen enthalten einen an das M^{II} -Zentrum gebundenen, einzelnen einzähnigen Liganden. Bei zunächst hergestellten Ringen handelt es sich bei diesem Liganden um Wasser, das leicht auszutauschen ist. Typischerweise wurde 4-Phenylpyridin eingeführt, um stabile Ringe herzustellen, an denen eingehende physikalische Studien durchgeführt werden können. Es ist außerdem möglich, den einzähnigen Liganden durch ein Diimin zu ersetzen, wodurch zwei Ringe miteinander verknüpft werden und ein Supramolekül mit einer abstimmbaren Qubit-Wechselwirkung resultiert.^[15, 62–65]

Dieses wurde mit einer Reihe von Diiminen realisiert,^[62, 63] um die Wechselwirkung zwischen den **4-Ni**-Ringen zu untersuchen (Abbildung 22), darunter Pyrazin, 4,4'-Bi-

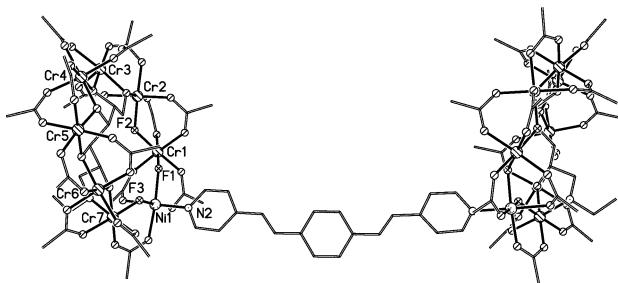


Abbildung 22. Die Struktur eines Dimers aus **4-Ni**-Ringen mit Bis-1,4-(4-pyridylvinyl)benzol als Linker. Symbole wie in Abbildung 1. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

pyridyl (PyPy), 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyridin,^[63] *trans*-1,2-Dipyridylethen (PyMe₂PyMe₂), 3,8-Phenanthrolin (phen),^[63] 1,2-Dipyridylethen (Py-CH=CH-Py), 1,2-Dipyridylethan (Py-CH₂-CH₂-Py), Dipyridylacetylen (Py-C≡C-Py), *meso*- α , β -Bispyridylglycol (Py-CH(OH)-CH(OH)-Py), 4,4'-Azopyridin (Py-N=N-Py), 1,4-Dipyridylbenzol (Py-Bz-Py), 3,6-Dipyridyl-s-tetrazen (Py-Tz-Py) und Bis-1,4-(4-pyridylvinyl)benzol (Py-CH=CH-Bz-CH=CH-Py). Ebenfalls untersucht wurden 4,4'-Bis-3,5-dimethylpyrazol (PzPz) und 4-(1-H-Pyrazol-4-yl)pyridin (PzPy),^[63] die fünfgliedrige Heterocyclen enthalten. Wie die Ergebnisse zeigen, kann die Ring···Ring-Wechselwirkung durch den Abstand,^[62] die Planarität der Diiminbrücke^[63] und die Art des Heterocyclus kontrolliert werden. Weil die Austauschwechselwirkung für herkömmliche magnetische Messungen zu klein ist, wurden Continuous-Wave(CW)-EPR-Spektroskopie und magnetische Messungen bei sehr tiefen Temperaturen eingesetzt.^[64]

Der Abstand ist die am einfachsten zu untersuchende Eigenschaft.^[62] Pyrazin liefert die kürzeste Verknüpfung mit einem Ni···Ni-Kontakt in $[(\text{4-Ni})_2\text{-Pyrazin}]$ von 7.0 Å. Für sechsgliedrige Heterocyclen liegen die nächstkürzeren Verknüpfungen in $[(\text{4-Ni})_2\text{-PyPy}]$, $[(\text{4-Ni})_2\text{-PyMe}_2\text{PyMe}_2]$ und $[(\text{4-Ni})_2\text{-phen}]$ vor, mit einem Ni···Ni-Kontakt von ungefähr 11.2 Å. In $[(\text{4-Ni})_2\text{-Py-CHCH-Py}]$ ist der Abstand mit 11.4 Å länger, bei allen anderen noch länger, etwa 15.2 Å in $[(\text{4-Ni})_2\text{-Tz-Py}]$.

Die magnetische Austauschwechselwirkung von $[(\text{4-Ni})_2\text{-Pyrazin}]$ kann direkt durch Magnetisierungsmessungen bei 40 mK bestimmt werden und beträgt etwa -0.7 cm^{-1} . Bei $[(\text{4-Ni})_2\text{-PyPy}]$ fällt der gemessene Wert auf -0.11 cm^{-1} , bei $[(\text{4-Ni})_2\text{-Py-CHCH-Py}]$ noch ein wenig weiter auf -0.10 cm^{-1} . Keine Wechselwirkung wird laut Tieftemperaturmagnetisierung für $[(\text{4-Ni})_2\text{-Py-Tz-Py}]$ gemessen. CW-EPR-Messungen stützen diese direkten Messungen; während die Austauschwechselwirkung schwach und antiferromagnetisch ist, haben die supramolekularen Dimere der heterometallischen Ringe einen $S=0$ -Grundzustand sowie nahe $S=1$ -Anregungszustände. Die Nullfeldaufspaltung der $S=1(D_{S=1})$ -Zustände kann in unmittelbare Beziehung zur Größe der magnetischen Austauschwechselwirkung gesetzt werden.

Die EPR-Messungen ermöglichen es uns, den Einfluss des Torsionswinkels des Diimin-Linkers zu untersuchen. Ist **4-Ni** durch phen verbunden, resultiert ein weitgehend flaches Dimer. Mit PyPy beträgt der Torsionswinkel zwischen den beiden Pyridinringen ungefähr 41°, bei PyMe₂PyMe₂ 82°. Die EPR-Messungen zeigen einen Gang des $D_{S=1}$ -Wertes von $+0.017 \text{ cm}^{-1}$ für $[(\text{4-Ni})_2\text{-phen}]$ über $+0.013 \text{ cm}^{-1}$ für $[(\text{4-Ni})_2\text{-PyPy}]$ zu $<0.001 \text{ cm}^{-1}$ für $[(\text{4-Ni})_2\text{-PyMe}_2\text{PyMe}_2]$.^[63] Dies legt nahe, dass die von uns mithilfe der Tieftemperaturmagnetisierung und der CW-ESR-Spektroskopie gemessene Austauschwechselwirkung über eine bedeutende Superaustauschkomponente verfügt, d.h., der Austausch wird durch die delokalisierten π -Elektronen des Diimin-Linkers vermittelt. DFT-Rechnungen, in denen der Torsionswinkel systematisch verändert wurde, lassen erkennen, dass die magnetische Kopplung zwischen den Ringen einer \cos^2 -Abhängigkeit bezüglich des Torsionswinkels folgt. Vergleichbares wurde für den Ladungstransport durch aromatische Gruppen veröffentlicht.^[65]

Weitere Beweise für die Bedeutung des Superaustauschs durch den organischen Linker stammen aus Messungen an Verbindungen mit pentacyclischem Linker, $[(\text{4-Ni})_2\text{-PzPz}]$ und $[(\text{4-Ni})_2\text{-PzPy}]$.^[62, 63] In beiden Fällen ist $D_{S=1}$ durch CW-EPR-Spektroskopie nicht festzustellen, was bedeutet, dass der Parameter $<0.001 \text{ cm}^{-1}$ ist. Eine einfache Darstellung basierend auf der Regel der alternierenden Spins an fünfgliedrigen Heterocyclen kann erklären, warum kein Superaustausch an diesen beiden letzten Dimeren zu beobachten ist.

Die obigen Studien zeigen, dass wir die Ring-Ring-Wechselwirkung ziemlich präzise abstimmen können. Dieses Ergebnis ist äußerst wichtig für das Vorhaben, derartige Ringe als Qubits einzusetzen. Die jüngsten Arbeiten konzentrierten sich auf die Kohärenzzeiten von Ringen,^[41–47] jedoch ist die mit der Ring-Ring-Wechselwirkung verbundene Zeitskala ebenso entscheidend.^[66] Die zur Ausführung eines Zwei-Qubit-Gatters notwendige Zeit (die Gatterzeit) ist umgekehrt proportional zur Stärke der magnetischen Wechselwirkung. Damit ein Quantencomputer funktionieren kann, müssen wir diesen Wert exakt steuern: Er sollte sehr viel kürzer als die Kohärenzzeit sein, da Manipulationen ausgeführt sein müssen, bevor die Information durch Dekohärenz verloren geht. Dagegen sollte er länger sein als die zur Spinmanipulation notwendige Zeit. Da wir zur Spinmanipu-

Heterometallische Ringe

lation die gepulste EPR-Spektroskopie einsetzen, beträgt diese Zeit bei kommerziellen Spektrometern ungefähr 10 ns.

Betrachten wir als Beispiel $[(\mathbf{4-Ni})_2\text{-PyPy}]$. Die Kopplung von -0.11 cm^{-1} ergibt umgerechnet eine Gatterzeit von 0.25 ns;^[62] die Kopplung stark genug, dass wir einzelne Qubits nicht separat von der Manipulation des Dimers manipulieren können. Aus diesem Grund wurden weitere Linker entwickelt, um die **4-Ni**-Ringe weiter zu trennen. Die Messung solcher Wechselwirkungen erfordert ein als Elektron-Elektron-Doppelresonanz (double electron-electron resonance, DEER) bezeichnetes gepulstes EPR-Verfahren, das in der Strukturbiologie häufig genutzt wird, um Abstände zwischen Radikalen zu untersuchen. Hier ist der Abstand bekannt, und es ist die Größenordnung der Wechselwirkung, die von Bedeutung ist.

Um die Wechselwirkung systematisch zu variieren, verwendeten wir Boronsäure-verkapselfte Clathrochelatkomplexe, welche von Severin und Mitarbeiter synthetisiert wurden.^[67] Diese Verbindungen enthalten ein oder zwei Low-Spin- Fe^{II} -Ionen innerhalb der Brücke, und wir können den $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ -Abstand von 18.9 Å im kürzesten Fall zu 27.1 Å und schließlich 30.7 Å systematisch variieren (Abbildung 23).^[66] Für sämtliche dieser drei Verbindungen zeigt die CW-EPR-Spektroskopie keinen Hinweis auf eine Kopplung. Mithilfe der gepulsten EPR-Spektroskopie können wir jedoch die Kohärenzzeit für jede **4-Ni**-Einheit bestimmen und dann die Zwei-Qubit-Gatterzeit durch DEER-Spektroskopie messen. Die nicht optimierte Kohärenzzeit beträgt in allen Fällen etwa 600 ns. Im Fall des längsten Linkers ist die Zwei-Qubit-Gatterzeit 550 ns; diese Zeit ist zu lang, da sie sich der Kohärenzzeit nähert. Beim kürzesten Linker beträgt die Zwei-Qubit-Gatterzeit 157 ns und ist erheblich kürzer als die Kohärenzzeit. Mithilfe der supramolekularen Chemie gelingt somit eine Anpassung der Gatterzeit, die in $[(\mathbf{4-Ni})_2\text{-PyPy}]$ viel zu kurz, mit dem längsten Clathrochelat-Linker zu lang und schließlich genau passend ist. Andere Methoden des Quanten-Computing verfügen nicht über die Fähigkeit, sowohl die Kohärenz- als auch die Gatterzeiten zu steuern.

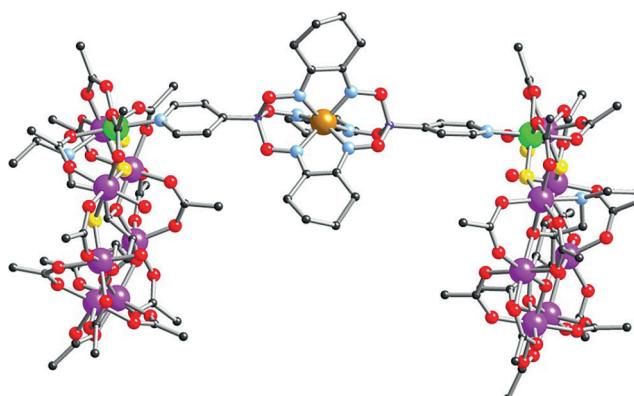


Abbildung 23. Die Struktur von zwei **4-Ni**-Ringen mit einem Clathrochelat mit Low-Spin- Fe^{II} als Linker. Der $\text{Ni}\cdots\text{Ni}$ -Abstand beträgt 1.9 nm. Farben: Cr violett, Ni grün, F gelb, N blau, O rot, B dunkelviolett, C schwarz. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

Während die Fähigkeit zur Bildung von Ring-Dimeren zur Steuerung von Qubit-Wechselwirkungen genutzt wurde, bleiben andere Aspekte dieser Chemie bislang ungenutzt. Die **4-M**-Ringe binden gut an pyridinbasierte Liganden, sodass andere Polypyridyl-Liganden zur Herstellung größerer Anordnungen genutzt werden könnten. Das einzige veröffentlichte Beispiel betrifft den Einsatz von 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin als Brücke, um die herum vier **4-Ni**-Ringe einfach angefügt werden können (Abbildung 24).^[15] Bisher wurden keine physikalischen Studien dieses größeren Vier-Qubit-Ensembles veröffentlicht.

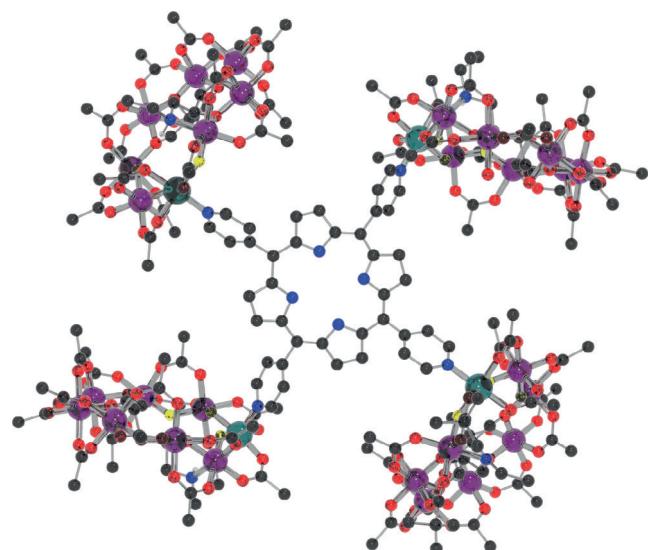


Abbildung 24. Die Struktur von vier **4-Ni**-Ringen, angefügt an 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin. Farben wie in Abbildung 23. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

5. Heterometallische Ringe als Komponenten von Hybridrotaxanen

Durch das Vorliegen des Ammonium-Templatkations ähneln diese Strukturen in gewisser Hinsicht den Rotaxanen, und so war es relativ unkompliziert, Pseudo[3]rotaxane mithilfe einfacher Diamine wie beispielsweise 1,8-Diaminoctan herzustellen.^[68] Etwas aufwändiger Pseudo[3]rotaxane lassen sich mit $[\text{EtNH}_2\text{CH}_2\text{-py}]^+$ als Templat erzeugen; die Pyridingruppe des Templat kann als Ligand fungieren und z.B. an $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{C}\text{Bu})_4]$ -Verbindungen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$) binden.^[68]

Das erste organisch-anorganische Hybridrotaxan wurde von Leigh und Mitarbeitern synthetisiert und enthielt eine komplexere organische Fadenkomponente.^[69] Zwei Fadenkomponenten wurden untersucht: eine mit einem einzelnen protonierbaren Aminzentrum, die andere mit zwei Aminen. Nach Umsetzung mit hydratisiertem Chromtrifluorid und einem Dicobalt(II)-Komplex konnten ein [2]Rotaxan der ersten Fadenkomponente sowie [2]- und [3]Rotaxane der zweiten Fadenkomponente erzeugt werden. Durch Herstellung der Cr,Co-Ringe war es möglich, die Dynamik des Moleküls in Lösung durch NMR-Spektroskopie zu untersu-

chen. Für [2]Rotaxane mit zwei Ammoniumpositionen zeigte sich, dass der Cr₇Co-Ring mit einer Frequenz von etwa 1.2 s⁻¹ zwischen den beiden Positionen pendelt, während die Drehung der Ringe um die Fadenkomponenten in allen Fällen extrem schnell ist.^[69]

Die Flexibilität dieser Chemie ermöglicht die Herstellung eines [4]Rotaxan mithilfe der Diamin-Fadenkomponente. Kupfercarbonat wurde als Quelle des zweiwertigen Metalls eingesetzt, und man erhielt zwei Cr₁₀Cu₂-Ringe, die sich um zwei organische Fäden anordnen (Abbildung 25). Die Ringe

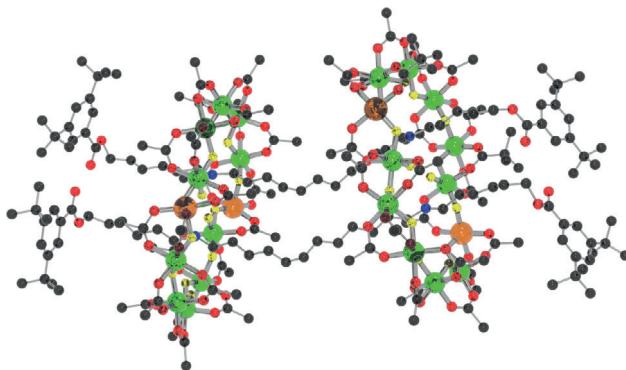


Abbildung 25. Die Struktur eines [4]Rotaxans, das zwei durch organische Fäden verbundene {Cr₁₀Cu₂} -Ringe enthält. Farben wie in Abbildung 8 sowie Cu orange. H-Atome wurden zur Vereinfachung weggelassen.

ähneln stark den Ringen in Verbindung 19. Das [4]Rotaxan entstand in 37 % Ausbeute, was für solche verzahnte Strukturen ungewöhnlich hoch ist.^[69] Weitere Studien betreffen die Steigerung der Ausbeute der [2]Rotaxane und die Aufklärung ihres Bildungmechanismus.^[70]

Die mögliche Herstellung von [3]Rotaxanen versetzt uns in die Lage, auch die Wechselwirkung von 3-Ni-Ringen zu untersuchen, zwischen denen keine direkte kovalente Bindung vorliegt.^[66] Dies schließt jede Möglichkeit eines Super austauschs als Weg einer magnetischen Wechselwirkung aus, der offensichtlich in den oben diskutierten Dimeren von 4-Ni-Ringen von Bedeutung ist. Um eine starre Struktur zu gewährleisten, trägt die erste konzipierte Fadenkomponente drei Phenylgruppen zwischen den Ammoniumzentren, [RCH₂CH₂NHCH₂(C₆H₄)₃CH₂NHCH₂CH₂R] (R = Ph oder iPr). Die um diese Fadenkomponente aufgebauten [3]Rotaxane haben Ring···Ring-Abstände von 16.4 Å. Durch die einfache Herstellung der [3]Rotaxane konnten wir Carboxylate in die 3-Ni-Ringe einfügen, welche die Kohärenzzeiten erhöhten. Deuterierte Pivalinsäure oder 1-Adamantancarboxylat als Ligand in [Cr₇NiF₈(O₂CR)₁₆]⁻-Ringen führten zu Supramolekülen mit Spinkohärenzzeiten von 2400–3300 ns und einer Gatterzeit von ca. 80 ns.^[66] Ein derartiges System ist ein ausgezeichneter Kandidat, um einfache Algorithmen auszuführen, da die Gatterzeit länger ist als die Zeit zur Manipulation eines Spins, während die Kohärenzzeiten vierzigmal länger sind. Auf diese Weise ermöglicht uns die Chemie, sowohl die Kohärenz- als auch unabhängig davon die

Gatterzeiten zu steuern, was in anderen Implementierungen ein schwieriger Aspekt ist.

Die Fadenkomponenten der Rotaxane können ebenfalls funktionalisiert werden, sodass die Hybridrotaxane als Liganden dienen können. Um dieses Prinzip zu demonstrieren, wurden Fadenkomponenten mit Pyridingruppen als Stopper synthetisiert, darunter [{Py(CH₂)_nNH(CH₂)₁₀NH(CH₂)_nPy}] (n = 1 oder 2).^[71] Durch Umsetzung mit mono- oder dimetallischen Kupferkomplexen, wie z.B. Cu(hfac)₂ oder [Cu₂(O₂C'Bu)₄], können 1D-Koordinationspolymere synthetisiert werden, die [3]Rotaxane als Strukturelement aufweisen (Abbildung 26). Dies ist etwas verschieden zu den metallor-

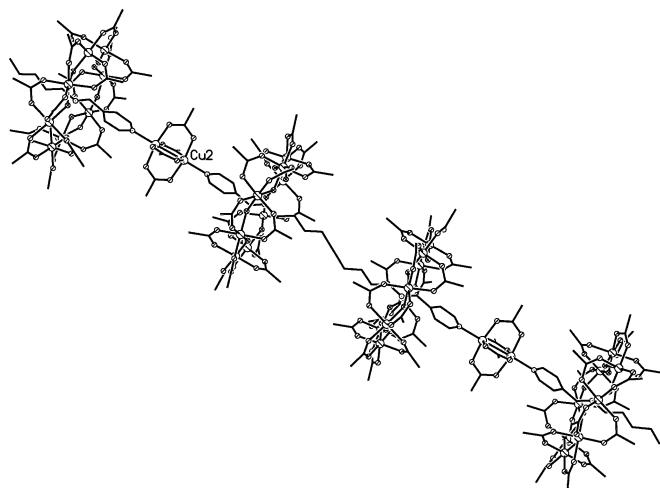


Abbildung 26. Ein Polymer aus [3]Rotaxanen basierend auf 3-Ni und [Cu₂(O₂C'Bu)₄] als Linker. Symbole wie in Abbildung 1. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

ganischen Rotaxan-Gittern, die von Loeb und Mitarbeitern beschrieben wurden.^[72] Die 1D-Koordinationspolymere nähern sich der strukturellen Komplexität, die nach einem Vorschlag von Santini et al. benötigt wird, um 1D-Ensembles von molekularen Magneten als Quantensimulatoren einzusetzen.^[73]

Es war ferner möglich, [n]Rotaxane auf Oberflächen abzuscheiden.^[74] Sowohl [2]- und [3]Rotaxane binden an Goldoberflächen, wobei die Funktionalisierung der Rotaxane beeinflussen kann, wie der Komplex an die Oberfläche bindet. Eine Charakterisierung durch XPS- und STM-Messungen beweist, dass die Verbindungen intakt bleiben, und verweist außerdem darauf, dass [2]Rotaxane, deren Ringe durch eine an den organischen Faden angefügte Schwefelgruppe an die Oberfläche binden, stabilere Oberflächenschichten bilden als die einfachen Ringe.^[59]

Vor kurzem wurde eine etwas komplexere verzahnte Struktur veröffentlicht, eine organisch-anorganische „Daisy Chain“ („Gänseblümchenkette“).^[75] Rein organische „Daisy Chains“ hatten Stoddart und Mitarbeiter Ende der 90er Jahre veröffentlicht.^[76] Die Strukturen entstehen, wenn die Fadenkomponente des einen Rotaxans an den Ring eines benachbarten Rotaxans bindet. Hier wurde eine Fadenkomponente mit einer endständigen Pyridingruppe verwendet, mit dem

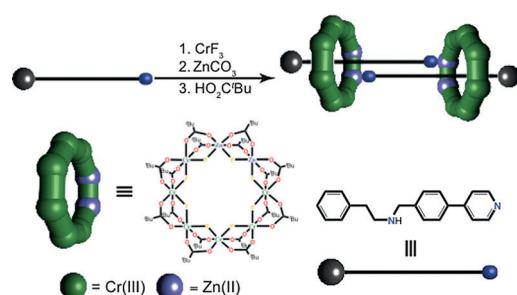


Abbildung 27. Bildung der organisch-anorganischen „Daisy Chain“ 35. Mit Genehmigung aus Lit. [75].

Ziel, ein [2]Rotaxan mit einem {Cr₇Zn}-Ring herzustellen. Stattdessen bildet sich eine „Daisy Chain“, in der das Pyridin an ein Zn^{II}-Zentrum eines benachbarten Rings bindet (Abbildung 27). Das Resultat ist eine Verbindung [Cr₆Zn₂(μ-F)₈(O₂C'Bu)₁₅(Py-C₆H₄-CH₂-NH₂-C₂H₄-Ph)₂] (35), in der eines der beiden Zn-Zentren fünffach koordiniert und an den Pyridyldonor der Fadenkomponente gebunden ist. Das andere Zn-Zentrum ist um den Ring fehlgeordnet und liefert, wie in analoger Weise bei **12-Ni** festgestellt, mindestens zwei Isomere.^[20]

[2]Rotaxane und [3]Rotaxane mit Fadenkomponenten mit Pyridin-Stopfern können auch als Liganden für monometallische Kupferzentren dienen und ergeben diskrete Moleküle anstelle von 1D-Polymeren.^[77] Mit [Cu(hfac)₂] kann ein einzelnes [2]Rotaxan koordinieren, und man erhält [[Cu(hfac)₂][PyCH₂NH₂CH₂CH₂Ph][Cr₇NiF₈(O₂C'Bu)₁₆]] (36), dagegen reagiert Cu(NO₃)₂·3H₂O zu [Cu(NO₃)₂(Me₂CO)][[PyCH₂NH₂CH₂CH₂Et][Cr₇NiF₈(O₂C'Bu)₁₆]]₂ (37). Die EPR-Spektren dieser Verbindungen sind sehr gut interpretierbar, da die Differenz der g-Werte zwischen den beiden Spin-1/2-Zentren (Cu^{II} und Cr₇Ni) zu einer Zeeman-Energie führt, die größer als die Spin-Spin-Wechselwirkung ist. Die Bindung eines [2]Rotaxans an ein Kupfer führt somit zu einem AB-Spinsystem, während aus der Bindung zweier [2]Rotaxane an ein Kupfer ein AB₂-Spinsystem resultiert (Abbildung 28). Das Ergebnis sind Spektren mit einer Feinstruktur, die ähnlich wie in der NMR-Spektroskopie aufgelöst ist.^[77]

6. Heterometallische Ringe als Liganden

Der nächste Entwicklungsschritt in der Chemie der heterometallischen Ringe war die Einbindung funktioneller Gruppen in die Carboxylatliganden, wodurch diese als Liganden für andere Metallkomplexe fungieren können.^[78–82] Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität von Komplexen des dreiwertigen Chroms gegenüber denen der

zweiwertigen Metalle gelingt dies bemerkenswert gut. Zum Beispiel tauscht Cr³⁺ Wasserliganden ungefähr 10¹⁰-mal langsamer aus als Ni²⁺.^[83] Das bedeutet, dass jede Substitutionsreaktion unter Beteiligung der Carboxylate an den Außenseiten der heterometallischen Ringe an den Cr···M-Kanten und nicht an den Cr···Cr-Kanten stattfinden wird. Da an diesen Kanten vier Carboxylate sind, ist es möglich, bis zu vier Carboxylate zu ersetzen und die entstehenden Produkte in einigen Fällen zu trennen.

Eine solche zuerst angestrebte Chemie betraf die Aufnahme von Isonicotinat (O₂C-Py) als funktionalisiertes Carboxylat.^[78–80] Die Reaktion von Isonicotinsäure mit [R₂NH₂][Cr₇NiF₈(O₂C'Bu)₁₆] in einem schwach polaren Lösungsmittel erzeugt Verbindungen der Formel [R₂NH₂][Cr₇NiF₈(O₂C'Bu)_{16-x}(O₂C-Py)_x] (mit x = 0, 1, 2, 3, 4). Die unterschiedlich substituierten Verbindungen sind auftrennbar, im Fall der disubstituierten Verbindungen lassen sich sogar Isomere durch Chromatographie trennen.

Die beste Ausbeute wird für x = 1 festgestellt, das ist die monosubstituierte Verbindung (**3-Ni-Py**), in der sich das Isonicotinat senkrecht zur Ebene des {Cr₇Ni}-Rings befindet.

Zwei **3-Ni-Py**-Moleküle können sich zu einem monometallischen Cu²⁺-Komplex verbinden und ein Supramolekül mit einer *trans*-Anordnung der **3-Ni-Py**-Liganden aufbauen (Abbildung 29 a).^[75] Es verfügt über drei schwach wechselwirkende S = 1/2-Gruppen, was an den gut aufgelösten Q-Band-EPR-Spektren erkennbar ist: Die Kopplung dreier S = 1/2-Zentren ergibt zwei Spindoublets und ein Spinquartett, sodass Merkmale aufgrund dieser Spinnmultipletts jeweils sichtbar sind (Abbildung 29 b). Ein derartiges Spinsystem lässt sich in unterschiedlicher Weise parametrisieren; die gründlichste Simulation berücksichtigt alle siebzehn paramagnetischen Zentren des Systems. Man erhält eine isotrope Austauschwechselwirkung zwischen dem Cu²⁺ und den Ringen von +0.15 cm⁻¹ bei einer anisotropen Austauschwechselwirkung von +0.01 cm⁻¹. Sind zwei **3-Ni-Py**-Mole-

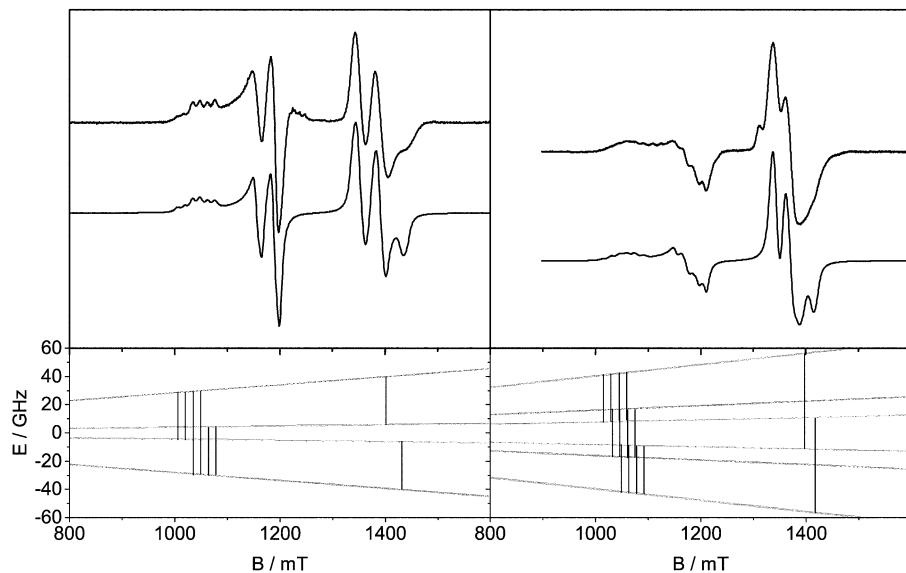


Abbildung 28. Q-Band-EPR-Spektren von **36** (links) und **37** (rechts); experimentelle Spektren oben, Simulationen darunter und Energieniveaus unten angegeben. Mit Genehmigung aus Lit. [77].

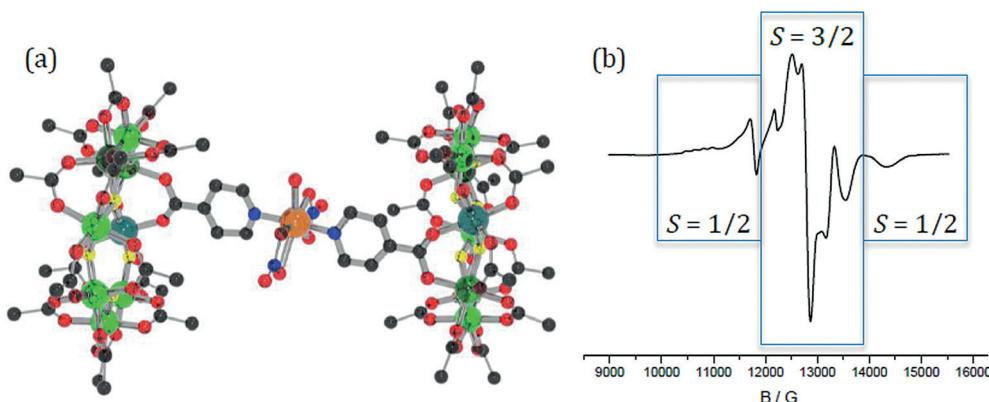


Abbildung 29. a) Struktur von $[3\text{-Ni-Py}]_2(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{Aceton}))$. Farben wie in Abbildung 25. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen. b) Q-Band-EPR-Spektrum von $[3\text{-Ni-Py}]_2(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{Aceton}))$ als Pulver, aufgenommen bei 4.2 K. Die Signalmerkmale sind den angegebenen Spinzuständen zugeordnet.

serstoffbrücken zwischen zwei Phthalatgruppen. Um diesen substituierten Ring als Liganden einzusetzen, ist es am besten, die Carbonsäure mithilfe von Piperidin oder Tetramethylpiperidin zu deprotonieren. Dies erzeugt ein Salz, in dem das Piperidiniumkation an der H-Bindung beteiligt ist. Die Salze reagieren problemlos mit entweder Kupfer(II)- oder Zink(II)-perchlorat und liefern Verbindungen, in denen ein tetrametallischer

küle zu einem dimetallischen Kupferkomplex verbunden, in dem eine starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Kupferzentren vorliegt, sind im CW-EPR-Spektrum keine Anzeichen einer Austauschwechselwirkung sichtbar.^[78] Dies legt einen möglichen Umschaltmechanismus zwischen Fällen mit einer diamagnetischen und einer paramagnetischen Brücke nahe.

In weiterführenden Studien wurden Supramoleküle berechnet, in denen zwei **3-Ni-Py**-Moleküle an Ni^{2+} -Komplexe binden.^[79] Sowohl *cis*- als auch *trans*-Isomere werden in diesem Fall gefunden. Auch andere Strukturmerkmale lassen sich auf subtile Weise modifizieren: Beispielsweise können Pyradizin-4-carboxylate anstelle von Isonicotinat eingesetzt werden, während die elektronische Struktur des Ni-Zentrums durch unterschiedliche β -Diketonate variiert werden kann. Diese Fähigkeit, die Wechselwirkung zwischen Spinzentren exakt zu kontrollieren, ist ein wichtiger Aspekt. Berechnungen zufolge besitzen diese Verbindungen die richtigen Charakteristika, um als Komponenten von Quantensimulatoren zu dienen.^[73]

Das Pyridin in **3-Ni-Py** kann ebenfalls als ein Ligand für tri-, hexa- und dodekametallische Käfigkomplexe fungieren (Abbildung 30).^[80] Unverändert ist in allen Fällen der $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ -Ring von **3-Ni** sowie ebenso die polymetallischen Käfige, an die der substituierte Ring bindet. Die resultierenden Moleküle eröffnen einen Zugang zu sehr großen heterometallischen Käfigkomplexen, wie etwa der Komplex des an einen $\{\text{Ni}_{12}\}$ -Ring gebundenen **3-Ni-Py**, der sechzig Metallzentren enthält (Abbildung 30). Das Ausmaß der Kontrolle, welches bei der Synthese dieser großen heterometallischen Käfige erreicht wird, ist bemerkenswert. In dem Molekül liegt eine schwache magnetische Wechselwirkung zwischen dem **3-Ni**-Ring mit $S = 1/2$ und dem $\{\text{Ni}_{12}\}$ -Ring mit Grundzustand $S = 12$ vor.

Der nächste veröffentlichte monosubstituierte Komplex resultierte aus der Einführung von Isophthalsäure, in analoger Weise zu Isonicotinat.^[81] Die Verbindung $[\text{Pr}_2\text{NH}_2][\text{Cr}_7\text{NiF}_8(\text{O}_2\text{C}\text{Bu})_{15}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})]$ (**3-Ni-CO₂H**) fällt in mäßiger Ausbeute an (26%) und bildet starke Was-

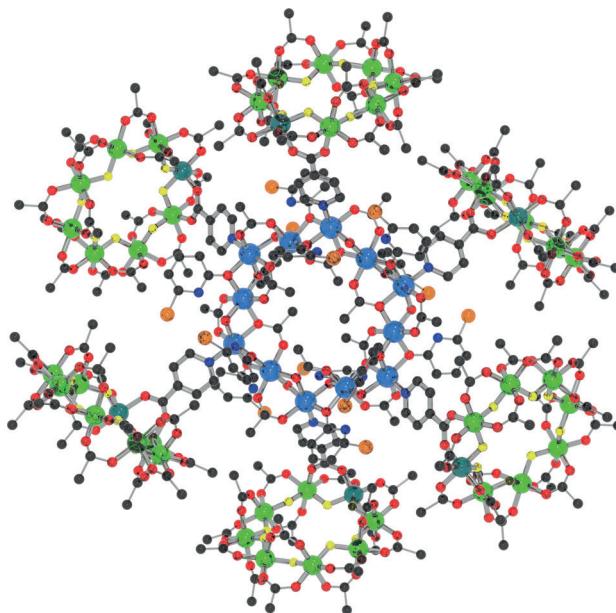


Abbildung 30. Ein $\{\text{Ni}_{12}\}$ -Ring, umgeben von sechs **3-Ni-Py**-Liganden. Farben wie in Abbildung 8, sowie zentrale Ni-Ionen hellblau, Cl orange. H-Atome und Me-Gruppen wurden zur Vereinfachung weggelassen.

Kupfer- oder Zink-Kern an die **3-Ni-CO₂⁻**-Liganden bindet. In den Kupferkomplexen bilden die vier Kupfer(II)-Zentren ein Quadrat mit vier **3-Ni-CO₂⁻**-Liganden, die an die vier Kanten binden (Abbildung 31). Im Zinkkomplex ist ein oxozentrierter Zn_4 -Tetraeder durch sechs jeweils an einer Kante angeordneten **3-Ni-CO₂⁻**-Gruppen stabilisiert,^[81] entsprechend der Struktur von Zinkoxyacetat. Die monosubstituierten Ringe verhalten sich wie sterisch anspruchsvolle, äußerst gut lösliche Varianten der einfachen Pyridin- oder Carboxylatliganden.

Ferner untersucht wurden zwei Isomere des disubstituierten Isonicotinattrings.^[71,82] Das erste trägt die beiden Isonicotinate an benachbarten Kanten des Rings, oberhalb und unterhalb der $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ -Ebene angeordnet. Diese Verbindung

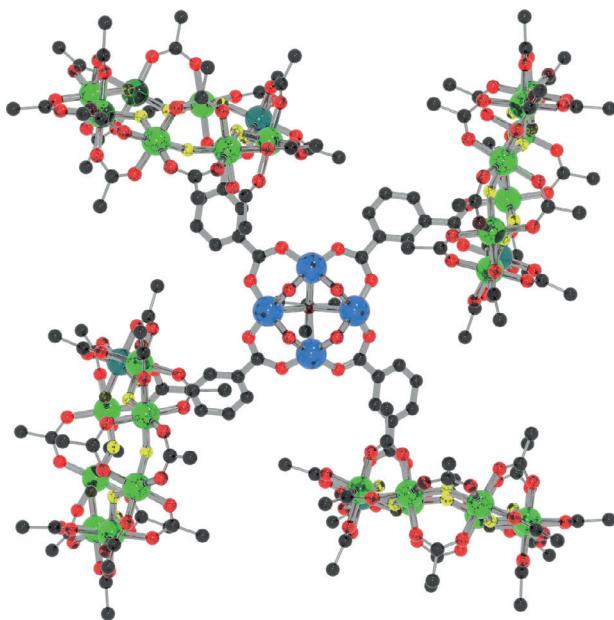


Abbildung 31. Ein $\{Cu_4\}$ -Quadrat, koordiniert mit vier 3-Ni- CO_2^- -Liganden. Farben wie in Abbildung 8, sowie Cu hellblau.

weist daher einige Ähnlichkeiten zu 4,4'-Bipyridyl auf und bildet einfache 1D-Polymeren entweder mit monometallischen Komplexen oder dimetallischen $[Cu_2(O_2CtBu)_4]$ -Einheiten.^[71] Mit einem oxozentrierten Metalldreieck wie beispielsweise $[Fe_2CoO(O_2C'Bu)_6]$ kann der disubstituierte Ring ein poröses 3D-Koordinationspolymer bilden (Abbildung 32). Die Struktur ist ein 10,3b-Netz, wie es vorherzusehen war für einen sperrigen linearen Linker zwischen triangulären Knotenpunkten.^[82] Das 10,3b-Netz ist wechselseitig verzahnt und besitzt umfangreiche Solvenshohlräume im Gitter – etwa 50% des Kristalls bestehen aus fehlgeordnetem Lösungsmittel.

Beim zweiten untersuchten Isomer befinden sich beide Isonicotinate an derselben Kante des $\{Cr_7Ni\}$ -Rings.^[71] Die Reaktion dieses Isomers mit Kupfer(II)-nitrat erzeugt ein 1D-Polymer, das aber eine komplexere Struktur aufweist (Abbildung 33). In dieser wechseln Quadrate, aufgebaut aus zwei Cu^{2+} -Zentren und zwei Ringen, mit einzelnen Kupferzentren ab. An den einzelnen Kupferzentren sind diese Ringe *trans*-ständig und die verbleibenden Koordinationszentren durch Nitrate besetzt. Innerhalb der Quadrate binden drei Pyridine an jedes Kupferzentrum. Diese ersten Ergebnisse deuten darauf hin, dass sehr interessante Koordinationspolymere aus einer Umsetzung dieser disubstituierten Ringe mit geeigneten Metallknotenpunkten hervorgehen könnten.

Eine weitere Entwicklung beruht auf der Ausführung organischer Reaktionen an funktionellen Gruppen, die an **3-Ni** gebunden sind.^[84] Das Konzept ist an die von Stang und Fujita entwickelten Pd-Kapseln angelehnt^[85] und nutzt einen **3-Ni** enthaltenden Liganden, von dem ausgehend eine Pd-Kapsel erzeugt wird. Zuerst wird 4'-Hydroxy-4'-biphenylcarbonsäure an einer Kante des **3-Ni** angebracht und anschließend eine

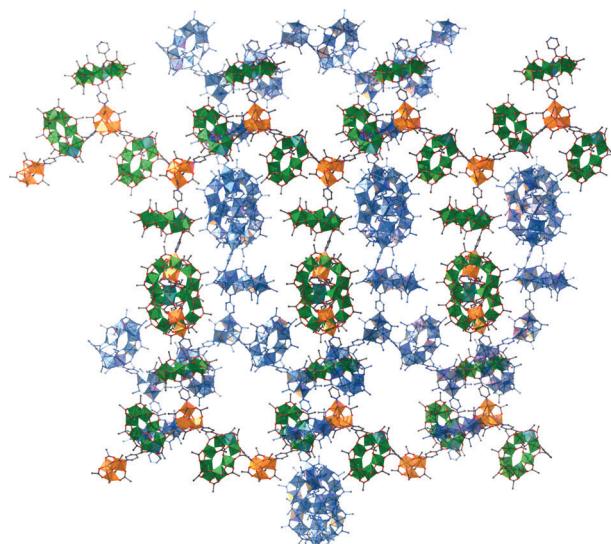


Abbildung 32. Ein interpenetrierendes (10,3b)-Netz, erzeugt durch die Reaktion eines Diisonicotinat-substituierten $\{Cr_7Ni\}$ -Rings mit einem oxozentrierten Dreieck-Komponente $[Fe_2CoO(O_2C'Bu)_6]$. Ein Netz ist blau dargestellt, im zweiten Netz ist der Ring grün und das oxozentrierte Dreieck ist orange.

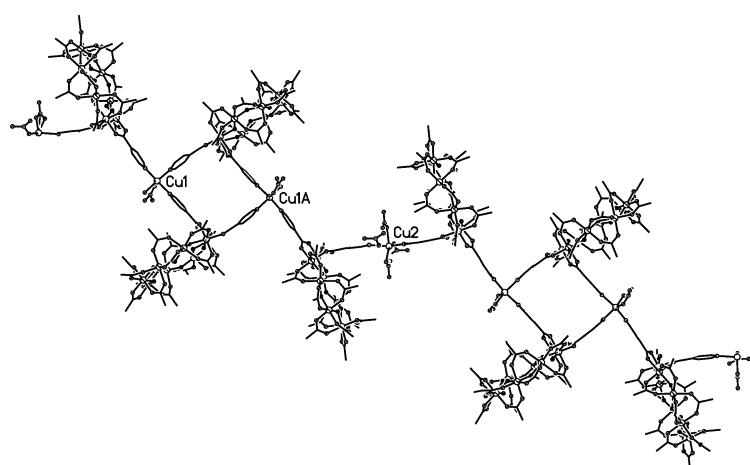


Abbildung 33. Die Struktur eines 1D-Polymeren, erzeugt aus einem Diisonicotinat-substituierten Ring und monometallischen Kupferknotenpunkten.

Folge von organischen Reaktionen ausgeführt, die eine Variante mit einem weiträumigen, terminalen Dipyridyl-Liganden liefern (Abbildung 34 a). Die schließlich entstehende Verbindung $[^3Pr_2NH_2][Cr_7NiF_8(O_2C'Bu)_{15}(O_2C-C_6H_4-C_6H_4-OC(O)-3,5-C_6H_3(C\equiv C-Py)_2]} (3-Ni-Py_2)$ kann in die supramolekulare Kapsel $[Pd_{12}(3-Ni-Py_2)_{24}]$ überführt werden (Abbildung 34 b). Diese enthält über 200 Metallzentren und hat einen Durchmesser von über 8 nm, wie durch eine Vielzahl von Techniken wie diffusionsgeordnete NMR-Spektroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung bestätigt wurde. Damit gehört es zu den größten bekannten Molekülen.^[84] Interessanterweise liegen die gemessenen T_2 -Werte von **3-Ni-Py₂** und $[Pd_{12}(3-Ni-Py_2)_{24}]$ mit 410 bzw. 350 ns in der gleichen Größeordnung. Das weist darauf hin, dass die Vereinigung mehrerer Spinzentren in einer starren Kapsel keinen nach-

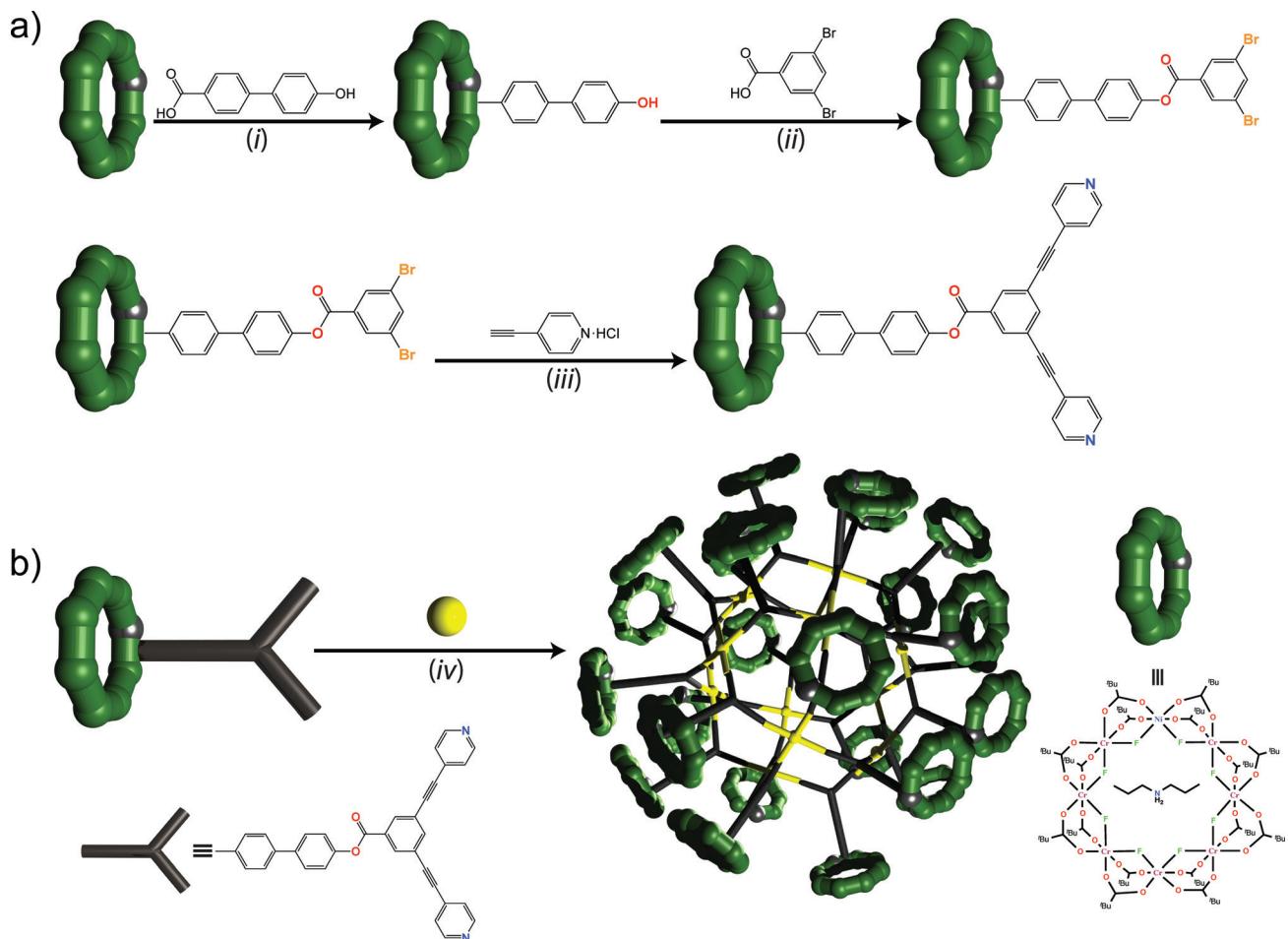


Abbildung 34. a) Syntheseschritte zu 3-Ni-Py₂. b) Selbstorganisation der supramolekularen 8 nm großen Käfigverbindung [Pd₁₂(3-Ni-Py)₂₄]. Mit Genehmigung aus Lit. [84].

teiligen Effekt auf die Phasengedächtniszeit hat. Als ein wichtiges Ergebnis folgt zudem, dass Moleküle, die mehrere schwach wechselwirkende Spins enthalten, nicht unter größeren Dekohärenzeffekten leiden und somit Anwendungspotential in der Quantentechnologie besitzen.

7. Zusammenfassung

Während physikalische Studien an einzelnen heterometallischen Ringen mittlerweile sehr umfangreich sind und die nötige Chemie zur Synthese von Ringen unterschiedlicher Größe und Gestalt gut verstanden ist, steht die Chemie und Physik der Assemblierung solcher Ringe erst am Anfang. Einzelne Ringe haben sich als ausgezeichnete Studienobjekte erwiesen, z.B. in Magnetisierungsstudien, der EPR-Spektroskopie und der inelastischen Neutronenstreuung. Auf Grundlage dieser Studien konnten wir Modelle für den Magnetismus überprüfen, z.B. den Grenzfall der starken Austauschwechselwirkung, und sie offenbarten ferner neue physikalische Eigenschaften, wie etwa Fluktuationen des Gesamtspins am „Avoided Crossing“. Diese Erkenntnisse sind unverzichtbar, um die Physik der ausgedehnten molekularen

Anordnungen zu verstehen, die derzeit synthetisiert werden. Ein wesentlicher Aspekt ist die Fähigkeit der Chemie, große symmetrische Käfigkomplexe als Bausteine für noch größere Einheiten verwenden zu können.

Einige zukünftige Entwicklungen sind vorhersehbar. Zunächst wird das Vorhaben, derartige Spinsysteme in der Quanteninformationsverarbeitung zu nutzen, die Lösung einer Vielzahl weiterer Probleme erfordern. Die nächste entscheidende Herausforderung ist die Ausführung eines einfachen Algorithmus; die oben beschriebenen Experimente mittels gepulster EPR-Spektroskopie^[66] zeigen, dass die Gatterzeit bei Dimeren heterometallischer Ringe im richtigen Bereich liegt, um 2-Qubit-Gates auszuführen. Der nächste entscheidende Schritt, den Takui und Mitarbeiter mit organischen Radikalen realisiert haben, ist die Durchführung eines CNOT-Gates.^[86] Die Existenz von {Ga₇Zn}-Ringen, die als diamagnetische Wirtssysteme fungieren, sollte die Untersuchung ausgerichteter Einkristalle ermöglichen, wie es bereits an einzelnen Ringen gezeigt wurde.^[48] Analoge Studien an Ringdimeren werden anspruchsvoll sein, da die {Ga₇Zn}-Ringe reaktiver als {Cr₇M}-Ringe sind.

Der Anwendung neuer chemischer Reaktionen scheinen wenig Grenzen gesetzt zu sein. Der entscheidende Faktor ist

die Löslichkeit und Stabilität der beteiligten Verbindungen. Die Anwesenheit von sechzehn *tert*-Butylgruppen in den **3-M**-Verbindungen bedingt eine hohe Löslichkeit in wenig polaren organischen Lösungsmitteln. Das erschließt jegliche bindungsbildenden Reaktionen, wie wir sie von organischen Molekülen her kennen, allerdings mit der Einschränkung, dass die Ringe in Gegenwart von protischen Molekülen und Basen instabil sind. Auch hier sind Reaktionen zwar möglich, wenn auch mit geringeren Ausbeuten. Bereits hergestellt wurden mit Ringen versehene 1D-Koordinationspolymere und metallorganische 3D-Gerüstverbindungen,^[71,81] und diese Systeme können leicht extrapoliert werden. Vielleicht noch spannender ist der 8 nm große „Käfig aus Käfigen“ [$\text{[Pd}_{12}\text{(3-Ni-Py)}_2\text{]}_{24}$], den wir kürzlich veröffentlicht haben. Es ist ein riesiges Molekül und scheint in Toluollösung monodispersiert vorzuliegen.^[84] Mithilfe der entwickelten Strategie, welche zu diesem Nanoobjekt führte, planen wir noch größere Moleküle.

Danksagung

Wir danken den vielen Kollegen und Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe, die zu diesen Studien beigetragen haben, und die zu zahlreich sind, um sie hier alle namentlich zu nennen. Unsere Studien wurden durch das EPSRC (GR/57396/01, GR/T28652, EP/D05138X, EP/H011714, EP/J009377/1, EP/L018470/1, EP/K039547/1) und den National EPR Facility and Service finanziell gefördert. Einige der Mitarbeiter, die zu diesen Arbeiten beigetragen haben, wurden im Rahmen des EPSRC Centre for Doctoral Training „NoWNANO“ ausgebildet. Wir danken ferner der European Commission für ihre Unterstützung durch ein Marie-Curie-Stipendium und ein FET-OPEN-Projekt sowie ILL und der Royal Society. R.E.P.W. dankt der Royal Society für einen Wolfson Merit Award.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14244–14269
Angew. Chem. **2015**, *127*, 14450–14477

- [1] K. L. Taft, C. D. Delfs, G. C. Papaefthymiou, S. Foner, D. Gatteschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 823–832.
- [2] a) J. Schnack, M. Luban, *Phys. Rev. B* **2000**, *63*, 014418; b) O. Waldmann, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 024424.
- [3] O. Waldmann, T. C. Stamatatos, G. Christou, H. U. Güdel, I. Sheikin, H. Mutka, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *102*, 157202.
- [4] a) J. Dreiser, O. Waldmann, C. Dobe, G. Carver, S. T. Ochsenbein, A. Sieber, H. U. Güdel, J. van Duijn, J. Taylor, A. Podlesnyak, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 024408; b) J. Ummethum, J. Nehrkorn, S. Mukherjee, N. B. Ivanov, S. Stuiber, Th. Strässle, P. L. W. Tregenna-Piggott, H. Mutka, G. Christou, O. Waldmann, J. Schnack, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 104403.
- [5] N. V. Gerbeleu, Yu. T. Struchkov, G. A. Timco, A. S. Batsanov, K. M. Indrichan, G. A. Popovich, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1990**, *313*, 1459–1462.
- [6] J. van Slageren, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. A. Smith, M. Hellier, R. E. P. Winpenny, A. Cornia, A.-L. Barra, A. G. M. Jansen, G. A. Timco, E. Rentschler, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 277–285.
- [7] M. L. Baker, T. Guidi, S. Carretta, H. Mutka, G. Timco, E. J. L. McInnes, G. Moretti, R. E. P. Winpenny, P. Santini, *Nat. Phys.* **2012**, *8*, 906–911.
- [8] F. Meier, D. Loss, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 224411.
- [9] F. K. Larsen, E. J. L. McInnes, H. El Mkami, J. Overgaard, S. Piligkos, G. Rajaraman, E. Rentschler, A. A. Smith, G. M. Smith, V. Boote, M. Jennings, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 101–105; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 105–109.
- [10] M. Affronte, S. Carretta, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2007**, 1789–1797.
- [11] a) S. Piligkos, E. Bill, D. Collison, E. J. L. McInnes, G. A. Timco, H. Weihe, R. E. P. Winpenny, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 760–761; b) S. Piligkos, H. Weihe, E. Bill, F. Neese, H. El Mkami, G. M. Smith, D. Collison, G. Rajaraman, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, E. J. L. McInnes, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3152–3167.
- [12] F. K. Larsen, J. Overgaard, M. Christensen, G. J. McIntyre, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2014**, *70*, 932–941.
- [13] R. H. Laye, F. K. Larsen, J. Overgaard, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, E. Rentschler, V. Sanchez, H. U. Güdel, O. Waldmann, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2005**, 1125–1127.
- [14] E. C. Sañudo, C. A. Muryn, M. A. Hellier, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2007**, 801–803.
- [15] G. A. Timco, E. J. L. McInnes, R. G. Pritchard, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9681–9684; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9827–9830.
- [16] E. Garlatti, M. A. Albring, M. L. Baker, R. J. Docherty, V. G. Sakai, H. Mutka, T. Guidi, G. F. S. Whitehead, R. G. Pritchard, G. A. Timco, F. Tuna, G. Moretti, S. Carretta, P. Santini, G. Lorusso, M. Affronte, E. J. L. McInnes, D. Collison, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9763–9772.
- [17] a) O. Cador, D. Gatteschi, R. Sessoli, F. K. Larsen, J. Overgaard, A.-L. Barra, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5196–5200; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5308–5312; b) M. L. Baker, O. Waldmann, S. Piligkos, R. Bircher, O. Cador, S. Carretta, D. Collison, F. Fernandez-Alonso, E. J. L. McInnes, H. Mutka, A. Podlesnyak, F. Tuna, S. Ochsenbein, R. Sessoli, A. Sieber, G. A. Timco, H. Weihe, H. U. Güdel, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 064405; c) A. Bianchi, S. Carretta, P. Santini, G. Moretti, T. Guidi, Y. Qiu, J. R. D. Copley, G. Timco, C. Muryn, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 144422; d) T. Guidi, B. Gillon, S. A. Mason, E. Garlatti, S. Carretta, P. Santini, A. Stunault, R. Caciuffo, J. van Slageren, B. Klemke, A. Cousson, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Nat. Commun.* **2015**, im Druck.
- [18] G. A. Timco, A. S. Batsanov, F. K. Larsen, C. A. Muryn, J. Overgaard, S. J. Teat, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2005**, 3649–3651.
- [19] T. B. Faust, P. G. Heath, C. A. Muryn, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6258–6260.
- [20] A. B. Boeer, D. Collison, C. A. Muryn, G. A. Timco, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13150–13160.
- [21] S. L. Heath, R. H. Laye, C. A. Muryn, R. Sessoli, R. Shaw, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6132–6135; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6258–6261.
- [22] F. K. Larsen, J. Overgaard, S. Parsons, E. Rentschler, G. A. Timco, A. A. Smith, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5978–5981; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6160–6163.
- [23] M. Shanmugam, L. P. Englehardt, F. K. Larsen, M. Luban, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, J. Overgaard, E. Rentschler, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8267–8275.
- [24] L. P. Engelhardt, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, G. A. Timco, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 924–927; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 938–941.
- [25] M. L. Baker, S. Piligkos, A. Bianchi, S. Carretta, D. Collison, J. J. W. McDouall, E. J. L. McInnes, H. Mutka, G. A. Timco, F.

- Tuna, P. Vadivelu, H. Weihe, H. U. Güdel, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8533–8539.
- [26] S. T. Ochsenbein, F. Tuna, M. Rancan, R. S. G. Davies, C. A. Muryn, O. Waldmann, R. Bircher, A. Sieber, G. Carver, H. Mutka, F. Fernandez-Alonso, A. Podlesnyak, L. P. Engelhardt, G. A. Timco, H. U. Güdel, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5144–5158.
- [27] M. Rancan, G. N. Newton, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, G. A. Timco, L. Cronin, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2008**, 1560–1562.
- [28] M. L. Baker, A. Bianchi, S. Carretta, D. Collison, R. Docherty, E. J. L. McInnes, A. McRobbie, C. A. Muryn, H. Mutka, S. Piligkos, M. Rancan, P. Santini, G. A. Timco, P. L. W. Tregenna-Piggott, F. Tuna, H. U. Güdel, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2725–2734.
- [29] A. McRobbie, A. R. Sarwar, S. Yeninas, H. Nowell, M. L. Baker, D. Allan, M. Luban, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, R. Prozorov, G. A. Timco, F. Tuna, G. F. S. Whitehead, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6251–6253.
- [30] M. N. N. Hoshino, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15100–15101.
- [31] H. Amiri, A. Lascialfari, Y. Furukawa, F. Borsa, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 144421.
- [32] R. Caciuffo, T. Guidi, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, C. Mondelli, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 174407.
- [33] M. Affronte, T. Guidi, R. Caciuffo, S. Carretta, G. Amoretti, J. Hinderer, I. Sheikin, A. J. M. Jansen, A. A. Smith, R. E. P. Winpenny, J. van Slageren, D. Gatteschi, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 104403.
- [34] S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, M. Affronte, A. Ghirri, I. Sheikin, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 060403.
- [35] S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, T. Guidi, J. R. D. Copley, Y. Qiu, R. Caciuffo, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 167401.
- [36] G. A. Timco, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1796–1806.
- [37] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789.
- [38] F. Meier, J. Levy, D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 047901.
- [39] F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 207208.
- [40] J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. Loss, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 312–317.
- [41] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 057201.
- [42] a) C. J. Wedge, R. E. George, G. A. Timco, F. Tuna, S. Rigby, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, S. J. Blundell, A. Ardavan, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 107204; b) D. Kaminski, A. L. Webber, C. J. Wedge, J. Liu, G. A. Timco, I. J. Vitorica-Yrezabal, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, A. Ardavan, *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 184419.
- [43] C. Schlegel, J. van Slageren, M. Manoli, E. K. Brechin, M. Dressel, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 147203.
- [44] S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller, B. Barbara, *Nature* **2008**, *453*, 203–206.
- [45] M. Warner, S. Din, I. S. Tupitsyn, G. W. Morley, A. M. Stoneham, J. A. Gardner, Z. Wu, A. J. Fisher, S. Heutz, C. W. M. Kay, G. Aepli, *Nature* **2013**, *503*, 504–508.
- [46] K. Bader, D. Dengler, S. Lenz, B. Endeward, S. D. Jiang, P. Neugebauer, J. van Slageren, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5304.
- [47] M. J. Graham, J. M. Zadrozny, M. Shiddiq, J. S. Anderson, M. S. Fataftah, S. Hill, D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7623–7626.
- [48] F. Moro, D. Kaminski, F. Tuna, G. F. S. Whitehead, G. A. Timco, D. Collison, R. E. P. Winpenny, A. Ardavan, E. J. L. McInnes, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 91–93.
- [49] C. Schlegel, J. van Slageren, G. Timco, R. E. P. Winpenny, M. Dressel, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 134407.
- [50] E. Micotti, Y. Furukawa, A. Lascialfari, F. Borsa, S. Carretta, A. Cornia, M. H. Julien, M. Horvatic, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 267204.
- [51] C. M. Casadei, L. Bordonali, Y. Furukawa, F. Borsa, E. Garlatti, A. Lascialfari, S. Carretta, S. Sanna, G. Timco, R. E. P. Winpenny, *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 406002.
- [52] L. Bordonali, E. Garlatti, C. M. Casadei, Y. Furukawa, A. Lascialfari, S. Carretta, F. Troiani, G. Timco, R. E. P. Winpenny, F. Borsa, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 144306.
- [53] C. Martin, L. Engelhardt, M. L. Baker, G. A. Timco, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, P. L. W. Tregenna-Piggott, M. Luban, R. Prozorov, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 100407.
- [54] L. Engelhardt, C. Martin, R. Prozorov, M. Luban, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 014404.
- [55] M. Mannini, F. Pineider, C. Danielle, F. Totti, L. Sorace, P. Sainctavit, M. A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia, R. Sessoli, *Nature* **2010**, *468*, 417–421.
- [56] a) A. L. Rizzini, C. Krull, T. Balashov, J. Kavich, A. Mugarza, P. Miedema, P. Thakur, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, S. Stepanow, P. Gambardella, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 177205; b) D. Klar, A. Candini, L. Joly, S. Klyatskaya, B. Krumme, P. Ohresser, J. P. Kappler, M. Ruben, H. Wende, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 10686–10689.
- [57] T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, Y. F. Zhang, N. Lorente, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 217.
- [58] V. A. Milway, S. M. T. Abedin, V. Niel, T. L. Kelly, L. N. Dawe, S. K. Dey, D. W. Thompson, D. O. Miller, M. S. Alam, P. Müller, L. K. Thompson, *Dalton Trans.* **2006**, 2835–2851.
- [59] V. Corradini, F. Moro, R. Biagi, V. De Renzi, U. del Pennino, V. Bellini, S. Carretta, P. Santini, V. A. Milway, G. Timco, R. E. P. Winpenny, M. Affronte, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 144419.
- [60] A. Ghirri, V. Corradini, C. Cervetti, A. Candini, U. del Pennino, G. A. Timco, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, R. E. P. Winpenny, M. Affronte, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1552–1560.
- [61] A. Ghirri, V. Corradini, V. Bellini, R. Biagi, U. del Pennino, V. De Renzi, J. Cezar, C. Muryn, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, M. Affronte, *ACS Nano* **2011**, *5*, 7090–7099.
- [62] T. B. Faust, V. Bellini, A. Candini, S. Carretta, G. Lorusso, D. R. Allan, L. Carthy, D. Collison, R. J. Docherty, J. Kenyon, J. Machin, E. J. L. McInnes, C. A. Muryn, H. Nowell, R. G. Pritchard, S. J. Teat, G. A. Timco, F. Tuna, G. F. S. Whitehead, W. Wernsdorfer, M. Affronte, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14020–14030.
- [63] T. B. Faust, F. Tuna, G. A. Timco, M. Affronte, V. Bellini, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13626–13631.
- [64] A. Candini, G. Lorusso, F. Troiani, A. Ghirri, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, C. Muryn, F. Tuna, G. Timco, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, W. Wernsdorfer, M. Affronte, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *104*, 037203.
- [65] V. Bellini, G. Lorusso, A. Candini, W. Wernsdorfer, T. B. Faust, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, M. Affronte, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 227205.
- [66] A. Ardavan, A. Bowen, A. Fernandez, A. Fielding, D. Kaminski, F. Moro, C. A. Muryn, M. D. Wise, A. Ruggi, E. J. L. McInnes, K. Severin, G. A. Timco, C. R. Timmel, F. Tuna, G. F. S. Whitehead, R. E. P. Winpenny, arXiv: 1510.01694. *NPJ Quantum Information*, accepted.
- [67] M. D. Wise, A. Ruggi, M. Pascu, R. Scopelliti, K. Severin, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1658–1662.
- [68] M. Affronte, I. Casson, M. Evangelisti, A. Candini, S. Carretta, C. A. Muryn, S. J. Teat, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P.

- Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6496–6500; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6654–6658.
- [69] C.-F. Lee, D. A. Leigh, R. G. Pritchard, D. Schultz, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Nature* **2009**, *458*, 314–318.
- [70] B. Ballesteros, T. B. Faust, C. F. Lee, D. A. Leigh, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, D. Schultz, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15435–15444.
- [71] G. F. S. Whitehead, B. Cross, L. Carthy, V. A. Milway, H. Rath, A. Fernandez, S. L. Heath, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7195–7197.
- [72] S. J. Loeb, *Chem. Commun.* **2005**, 1511–1518.
- [73] P. Santini, S. Carretta, F. Troiani, G. Amoretti, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 230502.
- [74] H. Rath, G. A. Timco, V. Corradini, A. Ghirri, U. del Pennino, A. Fernandez, R. G. Pritchard, C. A. Muryn, M. Affronte, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3404–3406.
- [75] A. Fernandez, E. M. Pineda, J. Ferrando-Soria, E. J. L. McInnes, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11126.
- [76] P. R. Ashton, I. Baxter, S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1294; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1344.
- [77] A. Fernandez, E. M. Pineda, C. A. Muryn, S. Sproules, F. Moro, G. A. Timco, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10858; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11008.
- [78] G. A. Timco, S. Carretta, F. Troiani, F. Tuna, R. G. Pritchard, E. J. L. McInnes, A. Ghirri, A. Candini, P. Santini, G. Amoretti, M. Affronte, R. E. P. Winpenny, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 173–178.
- [79] A. Chiesa, G. F. S. Whitehead, S. Carretta, L. Carthy, G. A. Timco, S. J. Teat, G. Amoretti, E. Pavarini, R. E. P. Winpenny, P. Santini, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7423.
- [80] G. F. S. Whitehead, F. Moro, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, S. J. Teat, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9932–9935; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10116–10119.
- [81] G. F. S. Whitehead, J. Ferrando-Soria, L. G. Christie, N. F. Chilton, G. A. Timco, F. Moro, R. E. P. Winpenny, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 235–239.
- [82] G. F. S. Whitehead, S. J. Teat, K. J. Gagnon, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3533–3536.
- [83] S. F. Lincoln, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 523–545.
- [84] J. Ferrando-Soria, A. Fernandez, E. M. Pineda, S. A. Varey, R. W. Adams, I. J. Vitorica-Yrezabal, F. Tuna, G. A. Timco, C. A. Muryn, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7644.
- [85] a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853; b) S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972; c) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 371.
- [86] S. Nakazawa, S. Nishida, T. Ise, T. Yoshino, N. R. Mori, D. Rahimi, K. Sato, Y. Morita, K. Toyota, D. Shiomi, M. Kitagawa, H. Hara, P. Carl, P. Höfer, T. Takui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9860; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9998.

Eingegangen am 13. April 2015

Online veröffentlicht am 13. Oktober 2015

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel