

Modellkomplexe
zur Untersuchung der Radikal-
Metall-Wechselwirkung innerhalb des
wasseroxidierenden Zentrums im
Photosystem II

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Christian Elpelt
geboren in Wiesbaden

Mainz, 2008

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Ich widme diese Arbeit meiner Mutter.

1	Einleitung	8
2	Grundlagen des Magnetismus.....	13
3	Das Nitronyl Nitroxid Radikal.....	27
4	Verwendete Ligandensysteme	33
5	Komplexe mit dem Liganden Hbpm	38
5.1	Manganhaltige Komplexe	38
5.2	Eisenhaltige Komplexe	69
5.3	Nickelhaltige Komplexe	74
6	Komplexe mit dem Liganden Hbp ^t Bp	81
6.1	Manganhaltige Komplexe	81
6.2	Eisenhaltige Komplexe	84
7	Komplexe mit dem Liganden H ₂ bpbmp	88
7.1	Manganhaltige Komplexe	88
7.2	Eisenhaltige Komplexe	103
8	Komplexe mit dem Liganden H ₃ bbmp	110
8.1	Manganhaltige Komplexe	110
8.2	Eisenhaltige Komplexe	113
9	Komplexe mit dem Liganden Hbpbmp.....	120
9.1	Manganhaltige Komplexe	120
10	Weitere Radikalsynthesen.....	128
10.1	p-NIT-bor.....	128
10.2	p-IN-bz.....	129
10.3	p-NIT-sulf.....	130
10.4	p-NIT-phos	132
11	Diskussion und Ausblick.....	134
12	Projekt an der Universität von Barcelona	139
12.1	$\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})-(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}^{[139]}$	141
12.2	$[\text{Cu}_2(\mu\text{-MedapO})(\mu_2\text{-3,5-Mepz})(3,5\text{-Mepz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$	153
13	Apparativer Teil	159
14	Präparativer Teil.....	162
14.1	Ligandensynthesen	162
14.2	Mangan(III)salzsynthesen.....	183
14.3	Komplexsynthesen	185
15	Anhang.....	203
15.1	Kristalldaten.....	203
15.2	Literaturverzeichnis	210

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
B3	<i>Becke's</i> Austausch-Funktional
bdapOH	1,3-Bis(amino)-2-propanol
bdmapOH	1,3-Bis(dimethylamino)-2-propanol
Bpa	Bis-pyridin-2-ylmethyl-amin
bz	Benzoat
C	<i>Curie</i> -Konstante
CV	Cyclovoltammetrie
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
EPR	Elektronen Paramagnetische Resonanz
ESI	Electrospray Ionisation
fc	Ferrocen
g	g-Faktor
H ₃ bbpmp	2,6-Bis-[[2-(2-hydroxy-benzyl)-pyridin-2-ylmethyl-amino]-methyl]-4-methyl-phenol
H ₂ bbpmp	2-[(Bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-6-[[2-(2-hydroxy-benzyl)-pyridin-2-ylmethyl-amino]-methyl]-4-methyl-phenol
Hbpmp	2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol
Hbppbmp	2-[(Benzyl-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-6-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol
Hbp ^t Bp	2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4- <i>tert.</i> -butyl-phenol
hfac	Hexafluoroacetylacetonat
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IN	4,4,5,5-Tetramethyl-4,5-dihydro-imidazol-1-oxid
IR	Infrarot
J	magnetischer Austauschparameter
LYP	<i>Lee-Yang-Parr's</i> Korrelationsfunktional
M	Molekulargewicht
MedapOH	N-Methyl-1,3-diamino-2-propanol
3,5-Mepz	3,5-Dimethylpyrazol
MI	Molekulares Ion
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometer
NIT	Nitronyl Nitroxid = 4,4,5,5-Tetramethyl-3-oxy-imidazolidin-1-oxid

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OEC	Oxygen Evolving Complex
Pba	Benzyl-pyridin-2-ylmethyl-amin
Pheo	Phäophytin
p-IN-bz	<i>para</i> -benzoatsubstituiertes IN
p-NIT-bor	<i>para</i> -phenylboronsäuresubstituiertes NIT
p-NIT-bz	<i>para</i> -benzoatsubstituiertes NIT
p-NIT-phos	<i>para</i> -phenylphosphonatsubstituiertes NIT
p-NIT-sulf	<i>para</i> -phenylsulfonatsubstituiertes NIT
p-NO ₂ -bz	<i>para</i> -Nitrobenzoat
Ppa	2-{{(Pyridin-2-ylmethyl)-amino}-methyl}-phenol
ppm	Parts Per Million
PS I	Photosystem I
PS II	Photosystem II
p-Tol-sulf	<i>para</i> -Toluolsulfonat
Q _A	Plastochinon A
Q _B	Plastochinon B
OAc	Acetat
r	Radius
s	Elektronenspin
S	Gesamtelektronenspin
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T	absolute Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
v	Geschwindigkeit
Y	Tyrosin
z	Ladung
\vec{B}	magnetische Induktion bzw. Kraftflussdichte
$E / E_n / e$	Energie
E°	Oxidationspotential
h_{ab}	Resonanzintegral
\vec{H}	Magnetfeld
\hat{H}_{HDVV}	<i>Heisenberg-Dirac-Van-Vleck</i> Operator
\hat{H}_{ZE}	<i>Zeeman</i> -Operator

K_{ab}	Austauschintegral
l	Bahndrehimpuls; Kernspin
m_l	magnetische Kernspinquantenzahl
m_s	magnetische Spinquantenzahl
\vec{M}	Magnetisierung
N_A	<i>Avogadro</i> -Konstante
\hat{S}	Spinoperator
S_{ab}	Überlappungsintegral
δ	Deformationsschwingung; Isomerieverschiebung; chemische Verschiebung
Δ	Quadrupolaufspaltung
ε	Extinktionskoeffizient
Θ	<i>Weiss</i> -Konstante bzw. <i>Curie</i> -Temperatur
μ_0	magnetische Feldkonstante im Vakuum
μ_B	<i>Bohrsches</i> Magneton
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment
μ_n	mikroskopische Magnetisierung
μ_r	relative Permeabilität
ν	Streckschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
χ_{dia}	diamagnetische Suszeptibilität
χ_g	spezifische- bzw. Grammsuszeptibilität
χ_M oder nur χ	molare Suszeptibilität
χ_{para}	paramagnetische Suszeptibilität
χ_V	Volumensuszeptibilität

1 Einleitung

Übergangsmetalle, insbesondere der 3d-Reihe, bilden die reaktiven Zentren einiger Enzyme und stellen somit die Reaktionsräume dar, in welchen biochemische Prozesse stattfinden. Gerade die Eigenschaften der 3d-Metalle, verschiedene Oxidationszahlen anzunehmen, der Übergang der Elektronenkonfiguration von high-spin zu low-spin und eine von der Oxidationsstufe abhängige variable Anzahl an Liganden zu binden, ermöglichen verschiedenste Katalyse-Prozesse. Eine dieser Reaktionen stellt die Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff in der Photosynthese dar, wodurch der heutige hohe Gehalt an Sauerstoff in der Atmosphäre, und damit auch unsere Existenz, überhaupt erst möglich wurde. Grüne Pflanzen, Algen und Cyanobakterien sind zu der Photosynthese befähigt, ein Prozess an dessen Anfang die Absorption von Licht durch Chlorophyllmoleküle in der Thylakoidmembran der Chloroplasten steht. Hierdurch gelangt die so genannte Chlorophyllgruppe P680 in einen elektronisch angeregten Zustand, von wo aus im Photosystem II (PS II) eine Elektronenkaskade erfolgt.^[1] Das aktivierte P680 ($P680^*$) überträgt im Picosekundenbereich ein Elektron auf den Cofaktor Phäophytin (Pheo) ($P680^{*+}Pheo^{\cdot-}$), von wo aus ein Elektron ebenfalls im Picosekundenbereich auf den Cofaktor Plastochinon A (Q_A) übergeht ($P680^{*+}PheoQ_A^{\cdot-}$). Im Nanosekundenbereich gelangt anschließend das Chlorophyll P680 in den Grundzustand zurück, indem ein Elektron von einem Tyrosin (Y) einer benachbarten Proteinkette (Z) entzogen wird ($Yz^+P680PheoQ_A^{\cdot-}$). Das deprotonierte Tyrosin schließt seine Elektronenlücke nach einigen Millisekunden durch Elektronen- und Protonenabstraktion von einem vierkernigen Mangancluster. Das Plastochinon A gibt wiederum ein Elektron an ein Plastochinon B (Q_B) ab, welches nach zweimaliger Durchführung dieser Elektronenkaskade als Q_B^{2-} von der Membran freigegeben wird und im Photosystem I (PS I) mit Cytochrom b_6f einen Elektronenakzeptor findet. Der vierkernige Mangancluster wird anschließend von Wasser reduziert und stellt somit den „oxygen-evolving complex“ (OEC) dar, eben jenen Ort im PS II, an dem molekularer Sauerstoff entsteht. Außer molekularem Sauerstoff werden Protonen und Elektronen gebildet. Die Elektronen schließen die Elektronenlücke im PS I, die Protonen erzeugen einen pH-Gradienten und tragen damit wesentlich zur Funktionsweise der ATP-Synthetase und der CO_2 -Fixierung bei.

Die katalytische Reaktion der Sauerstoffbildung im OEC kann mittels eines Zyklus beschrieben werden. In diesem Kok-Zyklus wird von einem Kreisprozess ausgegangen, der fünf Stufen (S_0 bis S_4) durchläuft.^[2] Die schrittweise Oxidation des Manganclusters erfolgt jeweils durch Abgabe eines Elektrons an ein Tyrosinradikal (Y_z^{\bullet}), welches durch Elektronenabgabe an ein zuvor oxidiertes Chlorophyllmolekül entstanden ist.

Manganatome zusammen mit dem für die Aktivität des OEC notwendigen Calcium und weiteren drei Sauerstoffatomen einen würfelförmigen Cluster, der zu einem weiteren außerhalb des Würfels stehenden Manganzentralion durch ein Sauerstoffatom μ -oxo verbrückt ist. Für die Art und Weise der Sauerstoffbrücke gibt es zwei Modelle, wobei im ersteren ein Sauerstoffatom von einer Ecke des Mn_3CaO_4 -Würfels eine μ_4 -oxo Brücke zu dem außerhalb liegenden Manganzentrum ausbildet^[6, 10], im zweiten Modell dagegen ein Sauerstoffatom außerhalb des Mn_3CaO_4 -Würfels das außerhalb liegende Manganatom über eine μ_2 -oxo Brücke mit dem im Würfel liegenden verbindet.^[11]

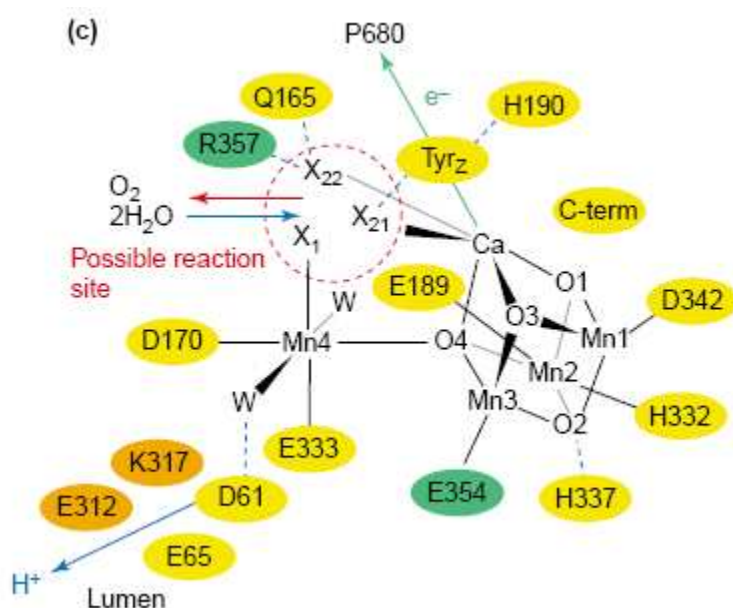


Abbildung 2: Vorschlag der Struktur des OEC, welche die μ_4 -oxo Brücke enthält^[11]

Über die elektronische Struktur der Manganatome besteht ebenfalls Uneinigkeit. In der S_0 Stufe wird ein $\text{Mn}_4(\text{III},\text{III},\text{III},\text{IV})$ Cluster favorisiert, in der daraus folgenden S_2 -Stufe entsprechend ein $\text{Mn}_4(\text{III},\text{IV},\text{IV},\text{IV})$ Cluster.^[12, 13]

Entsprechend der beiden möglichen Arten von oxo-Brücken zwischen dem außen stehenden Manganatom und einem Mangan innerhalb des Mn_3CaO_4 -Würfels gibt es zwei Modelle für einen Reaktionsmechanismus.^[11]

Nach dem ersten Modell sind zwei Wassermoleküle, die als Substrat für die Bildung des molekularen Sauerstoffs dienen, an das Calciumion und an das aus dem Würfel herausragende Manganion koordiniert. Dieses Manganion wird im Reaktionszyklus ausgehend von der Oxidationsstufe +II zur Oxidationsstufe +V oxidiert, so dass der nach Deprotonierung aus dem Wasserliganden hervorgehende Oxoligand, sehr elektrophil wird.

So kann das an das Calciumion koordinierte Wassermolekül nukleophil angreifen. Hierbei entsteht eine O-O Bindung. Von den restlichen drei Manganzentralionen scheinen zwei nicht redoxaktiv zu sein. Das dritte Manganzentralion wird von der Oxidationsstufe +III in der Stufe S_0 auf die Oxidationsstufe +IV in der Stufe S_4 oxidiert.

Im zweiten Modell mit der μ_2 -oxo Brücke wird im Mn_3CaO_4 -Würfel an Stelle von einem oxo-Liganden von einem OH^\ominus -Liganden ausgegangen. Dieser Hydroxoligand ersetzt das calciumgebundene Wassermolekül im ersteren Modell. Er wird deprotoniert und reagiert mit einem an das außenstehende Manganzentralion gebundenen Wasserliganden unter Ausbildung einer O-O Bindung.

Auch an diesen strukturellen Vorschlägen bestehen Zweifel, da sich herausstellte, dass die intensive Röntgenstrahlung eines Diffraktometers die Struktur des Mangan-Clusters verändern, und zudem Manganionen auf die Oxidationsstufe +II reduzieren kann.^[14] Besser sollten demnach mittels extended edge x-ray absorption fine structure (EXAFS) Experimenten die Abstände zwischen den Metallionen bestimmt, und durch deren Kombination mit den Elektronendichtekarten aus Kristallstrukturbestimmungen des PS II neue Modelle für die Struktur des OEC gewonnen werden. Bei neuen Vorschlägen für die Struktur des Mangan-Clusters handelt es sich im Vergleich zu vorher eher um eine 3+1 Anordnung der Manganionen, als um einen Würfel.^[14-16] Die Lage des Calciumions und der Aminosäuregruppen variiert hierbei stark je nach Modell-Rechnung.

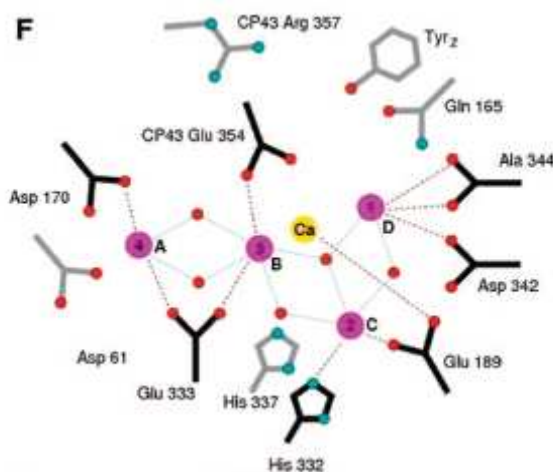


Abbildung 3: Vorschlag einer 3+1 Anordnung der Manganionen im OEC^[17]

Über die genaue Aufgabe des redoxaktiven Tyrosins kann zurzeit nur spekuliert werden. Ursprünglich sollte es nur den Elektronentransport vom Mangancluster zu einem oxidierten Chlorophyllmolekül gewährleisten, aber schon früh wurde vermutet, dass es eine größere Rolle spielen kann.^[18] Um der genauen Funktion des Tyrosinradikals auf die Spur zu

kommen, kann sich der Elektronen Paramagnetischen Resonanz (EPR) – Spektroskopie bedient werden, welche auf die Umgebung von paramagnetischen Zentren schließen lässt. Bisher wurden von allen Stufen des Kok-Zyklus EPR-Spektren aufgenommen, mit Ausnahme der äußerst kurzlebigen Stufe S_4 . Das bekannteste EPR-Signal gehört zu der S_2 Stufe.^[18] Die S_2 Stufe kann stabilisiert werden indem Calcium- oder Chloridionen dem PS II vorenthalten werden. In diesem Fall findet keine weitere Reaktion im Kok-Zyklus statt, er bleibt auf der Stufe S_2 stehen. Diese Stufe hat einen resultierenden Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$, und zeigt bei $g = 2$ ein stark verbreitertes Signal, welches aufgrund der 20 Linien durch Hyperfeinwechselwirkungen zwischen den Manganzentren und dem Tyrosinradikal auch „Multiliniensignal“ genannt wird. Dieses Signal lässt sich durch die Annahme einer starken antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den vier Manganzentren (drei mal $Mn(IV)$ und ein mal $Mn(III)$)^[12] inklusive einer schwachen Wechselwirkungen zwischen dem Spin der S_2 Stufe des Manganclusters und dem Tyrosinradikal $Y_2\bullet$ interpretieren. Diese schwache magnetische Wechselwirkung über eine recht große Distanz ($8,2 - 8,9 \text{ \AA}$)^[19] lässt vermuten, dass das Tyrosinradikal einen Einfluss auf die Reaktivität des OEC ausübt, und dass es nicht nur über dipolare Wechselwirkungen als ein Elektronenakzeptor dient, sondern auch einen Einfluss auf die Reaktivität des Mangan-Clusters besitzt. Durch Simulationen dieses EPR-Spektrums konnte sogar gezeigt werden, dass weder reine dipolare-, noch reine Austauschwechselwirkungen das Spektrum ausreichend beschreiben können.^[19]

Ziel der aktuellen Forschung in diesem Kontext ist es, neben einer besseren Lösung für die Struktur des Mangan-Clusters, zu zeigen, in wie weit der Tyrosinradikalligand Einfluss auf die Reaktivität des vierkernigen Mangan-Clusters nehmen kann.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, stabile Radikale als Brückenliganden in zweikernigen Mangankomplexen zu verwenden, und deren magnetische Austauschwechselwirkung zu untersuchen. Zweikernige heterovalente Mangankomplexe können verwendet werden, da sie antiferromagnetisch gekoppelt, wie auch der OEC in der S_2 Stufe, einen Gesamtspin von $S = \frac{1}{2}$ aufweisen, und außerdem auch im OEC des PS II wohl nur zwei Manganionen an den Redoxschritten beteiligt sind.^[20] Weiterhin wird mit einem zweikernigen System das einfachste Modell verwendet, dessen magnetischer Austausch durch den Radikalliganden gestört wird. Diese Störung gilt es auszuwerten und, wenn möglich, mit der Koordinationsumgebung in eine Korrelation zu bringen.

Außer Manganionen werden auch Eisen- und Nickelionen eingesetzt, da über die Wechselwirkung des Radikals zu diesen Metallionen ebenfalls neue Erkenntnisse über die Natur und Größe der magnetischen Kopplung zwischen Metallionen und radikalischen Liganden erhalten werden können.

2 Grundlagen des Magnetismus

Um die magnetischen Messungen der Suszeptibilität von Übergangsmetallkomplexen verstehen und auswerten zu können, muss sich mit den Grundlagen des Magnetismus, sowohl auf makroskopischem als auch auf quantenmechanischem Niveau beschäftigt werden. Die in diesem Kapitel enthaltenen Gleichungen und theoretischen Grundlagen stammen aus dem Büchern von H. Lueken^[21], O. Kahn^[22] oder J. Huheey, E. Keiter und R. Keiter^[23]

Ein Magnetfeld \vec{H} entsteht aufgrund sich bewogender Ladung, wie zum Beispiel beim Durchfluss von elektrischem Strom durch eine zylinderförmige materiefreie Spule. Die Magnetfeldstärke $|\vec{H}|$ kann demnach ebenfalls über den elektrischen Strom definiert werden:

$$|\vec{H}| = \frac{ni}{d}$$

In dieser Formel stellt n die Anzahl der Windungen der Spule, d deren Länge und i die Stromstärke dar. Um die Wirkung eines Magnetfeldes beschreiben zu können, wird die zum Magnetfeld \vec{H} proportionale magnetische Induktion bzw. Kraftflussdichte \vec{B} eingeführt:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$$

Die magnetische Feldkonstante im Vakuum wird hierbei mit μ_0 abgekürzt. Befindet sich ein Körper in einem homogenen Magnetfeld, so ist die magnetische Flussdichte in der Probe von der magnetischen Flussdichte außerhalb der Probe verschieden:

$$\vec{B}_{\text{innen}} = \mu_r \vec{B}_{\text{außen}}$$

Hierbei ist μ_r die relative Permeabilität, welche die magnetische Durchlässigkeit einer Substanz angibt. Diamagnetische Stoffe haben in einem homogenen Magnetfeld im Inneren der Probe eine geringere magnetische Flussdichte als außerhalb. Bei paramagnetischen Substanzen dreht sich dieser Sachverhalt um.

Die Magnetisierung \vec{M} der Probe hat demnach eine Veränderung der magnetischen Flussdichte \vec{B} zur Folge:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$$

Eine weitere Größe zur Beschreibung magnetischer Eigenschaften ist die magnetische Suszeptibilität (Durchlässigkeit) χ .

Die Volumensuszeptibilität χ_v gibt den proportionalen Zusammenhang zwischen der äußeren magnetischen Feldstärke \vec{H} und der Magnetisierung \vec{M} wieder:

$$\vec{M} = \chi_v \vec{H}_{\text{au\ss}en}$$

Daraus folgt für die magnetische Flussdichte \vec{B}

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_v) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad ,$$

worin der Term $1 + \chi_v$ einen weiteren Ausdruck für die relative Permeabilität darstellt. Der Term $\mu_0 \mu_r$ wird dagegen nur Permeabilität genannt. Aus der Volumensuszeptibilität χ_v kann über die Dichte ρ der Substanz die spezifische- oder Grammsuszeptibilität χ_g gewonnen werden:

$$\chi_g = \frac{\chi_v}{\rho}$$

Durch Multiplikation mit der Molmasse wird daraus die molare Suszeptibilität χ_M erhalten:

$$\chi_M = \chi_g M$$

Für diamagnetische Substanzen gilt:

$$\mu_r < 1 \quad \text{und} \quad \chi_v < 0.$$

Entsprechend gilt für paramagnetische Substanzen:

$$\mu_r > 1 \quad \text{und} \quad \chi_v > 0.$$

Die Suszeptibilität eines Moleküls setzt sich additiv aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Anteil zusammen,

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}}$$

wobei sich der temperatur- und feldunabhängige diamagnetische Anteil aus empirischen Einzelwerten, den so genannten *Pascalschen* Konstanten, der beteiligten Atome und Bindungen des Moleküls beschreiben lässt:

$$\chi_{\text{dia}} = \sum \chi_{\text{Atom}} + \sum \chi_{\text{Bindung}}$$

Da sich χ_{dia} und χ_{para} im Vorzeichen unterscheiden ist die gemessene Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen etwas kleiner als die wirkliche paramagnetische Suszeptibilität. Die paramagnetische molare Suszeptibilität liegt in einer Größenordnung von 10^{-2} bis $10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, die diamagnetische molare Suszeptibilität ist dagegen vom Betrag wesentlich kleiner (-10^{-4} bis $-10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Wird eine diamagnetische Substanz, die nur über gepaarte Elektronen verfügt, in ein magnetisches Feld gebracht, so resultiert aufgrund der Elektronenbewegung nach der *Lenz*schen Regel ein Magnetfeld, das dem angelegten Feld entgegengerichtet ist. Dieser Effekt ist eine universelle Eigenschaft der Materie, da alle Verbindungen gepaarte Elektronen enthalten. Eine diamagnetische Substanz wird von einem äußeren Magnetfeld schwach abgestoßen.

Ein anderer Sachverhalt stellt sich bei paramagnetischen Verbindungen dar, also solchen Substanzen, die über ungepaarte Elektronen verfügen. Die Spin- und Bahnbewegungen der ungepaarten Elektronen verursachen ein permanentes magnetisches Moment, das sich parallel zur Richtung eines äußeren Magnetfeldes ausrichtet. Da der paramagnetische Effekt viel stärker ist als der diamagnetische, dominiert dieser, so dass selbst Substanzen, die nur über ein ungepaartes Elektron verfügen, von einem äußeren Magnetfeld angezogen werden. Der paramagnetische Effekt kann nur bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes beobachtet werden. In dessen Abwesenheit verteilen sich die einzelnen Elektronenmomente durch die thermische Bewegung rein statistisch in alle Richtungen, so dass kein makroskopisches magnetisches Moment zu beobachten ist. Beim Anlegen eines äußeren Feldes kommt es zur Konkurrenz zwischen ausrichtender Wirkung des magnetischen Feldes und statistischer Verteilung durch die thermische Bewegung. Aus diesem Grund wird der paramagnetische Effekt mit steigender Temperatur kleiner.

Die Abhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität von der Temperatur kann durch das *Curie*-Gesetz näherungsweise für magnetisch verdünnte Substanzen im schwachen Magnetfeld und bei nicht zu tiefen Temperaturen beschrieben werden. Magnetische Verdünnung bedeutet, dass die einzelnen Spinzentren isoliert vorliegen und sich nicht gegenseitig beeinflussen können. Das Magnetfeld darf nicht zu groß sein, da sonst eine magnetische Sättigung des Materials erfolgt, und die Magnetisierung einen konstanten Wert erreicht. In nachfolgender Gleichung stellt C die *Curie*-Konstante dar.

$$\chi_{\text{para}} = \frac{C}{T}$$

Bei Substanzen, die nicht magnetisch verdünnt sind, können die magnetischen Momente miteinander koppeln. Dieses Phänomen wird als magnetischer Austausch bezeichnet.

Diese Stoffe befolgen für schwache intermolekulare Wechselwirkungen eine Temperaturabhängigkeit, die nach dem *Curie-Weiss* Gesetz gegeben ist.

$$\chi_{para} = \frac{C}{(T - \Theta)}$$

Die paramagnetische *Curie*-Temperatur Θ , auch *Weiss*-Konstante genannt, kann sowohl positiv, als auch negativ sein. Sie drückt die gegenseitige Beeinflussung der magnetischen Dipole verschiedener magnetischer Zentren zueinander aus. Eine negative *Weiss*-Konstante zeigt eine antiferromagnetische Wechselwirkung der Spinzentren an, eine positive *Weiss*-Konstante dagegen eine ferromagnetische.

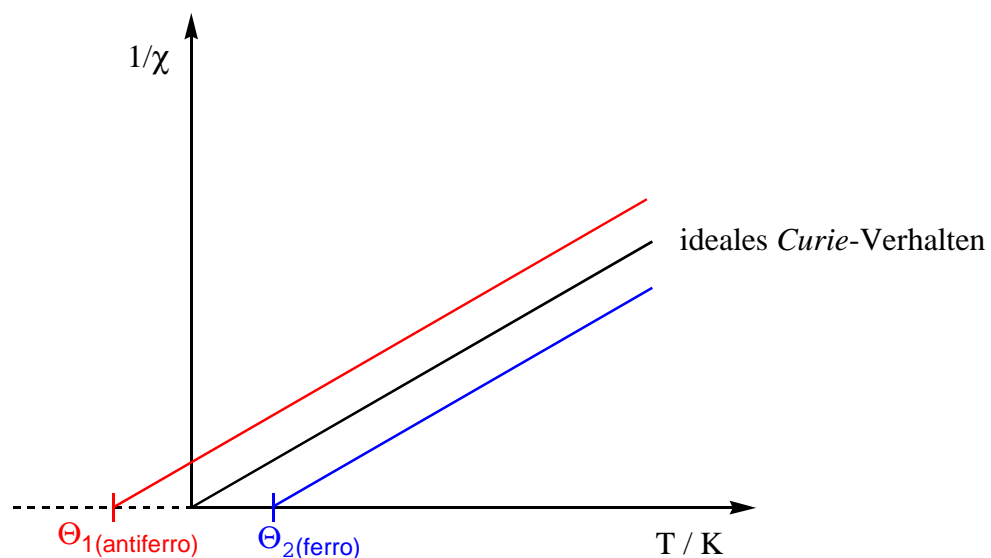


Abbildung 4: *Curie*-, und *Curie-Weiss*-Verhalten

Für den Fall, dass die einzelnen paramagnetischen Zentren sich gegenseitig beeinflussen, gibt es den ferromagnetischen und den antiferromagnetischen Fall. Im ersteren richten sich die Spinzentren unterhalb der *Curie*-Temperatur parallel zueinander aus. An diesem Punkt steigt die Suszeptibilität sprunghaft an. Oberhalb der *Curie*-Temperatur ist die thermische Energie höher als die intermolekulare Wechselwirkung der Spinzentren, weshalb ein Ferromagnet oberhalb der *Curie*-Temperatur nur noch paramagnetisches Verhalten aufzeigt. Im zweiten Fall einer antiferromagnetischen Kopplung der Spinzentren, richten sich die Spins unterhalb der *Néel*-Temperatur antiparallel zueinander aus. Hierdurch verringert sich die Suszeptibilität unterhalb dieser Temperatur, oberhalb zeigt eine solche Substanz paramagnetisches Verhalten.

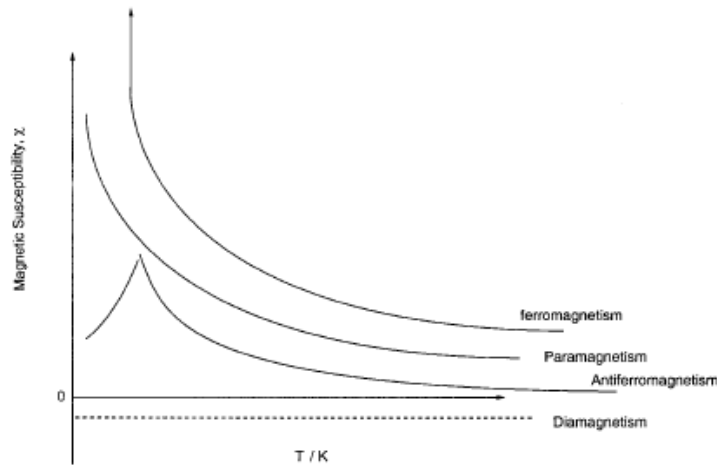


Abbildung 5: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verschiedener magnetischer Materialien^[24]

Da es sich bei den in dieser Arbeit betrachteten magnetischen Wechselwirkung um Kopplungen von Spins einzelner Atome handelt, wird an dieser Stelle die quantenmechanische Beschreibung des Magnetismus eingeführt, um die zuvor makroskopische Beschreibung des Magnetismus auch auf einzelne spintragende Zentren übertragen zu können.

Ausgehend von der Beschreibung der Magnetisierung aus der klassischen Mechanik, die besagt, dass die Magnetisierung eine durch ein Magnetfeld hervorgerufene Änderung der Energie einer Probe darstellt

$$\vec{M} = -\partial E / \partial \vec{H}$$

kann für die quantenmechanische Beschreibung gefolgert werden, dass für jedes einzelne der n Energieniveaus eine mikroskopische Magnetisierung $\vec{\mu}_n$ aufgrund der Auswirkung des Magnetfeldes erfolgt.

$$\vec{\mu}_n = -\partial E_n / \partial \vec{H}$$

Die makroskopische molare Magnetisierung \vec{M} wird demnach durch Aufsummierung der mikroskopischen Magnetisierungen erhalten, die nach der Boltzmann-Verteilung gewichtet wird.

$$\vec{M} = \frac{N_A \sum_n (-\partial E_n / \partial \vec{H}) \exp(-E_n / k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n / k_B T)}$$

Diese Gleichung ist allgemein gültig, aber oft schwer anzuwenden, da die Energieniveaus für die besetzten Zustände in Abhängigkeit vom Magnetfeld bekannt sein müssen.

Van Vleck stellte sich diesem Problem indem er einige Vereinfachungen vornahm. Zuerst entwickelte er die Energieniveaus nach einer *Taylor-Reihe*:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\vec{H} + E_n^{(2)}\vec{H}^2 + \dots$$

$E_n^{(0)}$ stellt die Energie der Niveaus n ohne Magnetfeld dar, während $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ die *Zeeman-Koeffizienten* erster und zweiter Ordnung sind. Hieraus folgt für die mikroskopische Magnetisierung jedes Niveaus:

$$\bar{\mu}_n = -\partial E_n / \partial \vec{H} = -E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)}\vec{H} + \dots$$

Die zweite Vereinfachung sagt aus, dass der Quotient $\vec{H}/k_B T$ viel kleiner als eins sein soll ($\vec{H}/k_B T \ll 1$), oder anders ausgedrückt, dass das Magnetfeld nicht zu groß, und die absolute Temperatur nicht zu klein sein darf. Hieraus folgt:

$$\exp(-E_n/k_B T) = \exp(-E_n^{(0)}/k_B T) \left(1 - E_n^{(1)}\vec{H}/k_B T\right)$$

Aus diesen beiden Vereinfachungen erhält man für die makroskopische Magnetisierung:

$$\vec{M} = \frac{N_A \sum_n \left(-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)}\vec{H}\right) \left(1 - E_n^{(1)}\vec{H}/k_B T\right) \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}{\sum_n \left(1 - E_n^{(1)}\vec{H}/k_B T\right) \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}$$

Als dritte Vereinfachung wird ein Null-Feld, also $\vec{H} = 0$ und $\vec{M} = 0$, angenommen, wodurch sich obige Gleichung zu

$$0 = \sum_n E_n^{(1)} \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)$$

vereinfacht. Diese Gleichung oben eingesetzt, und die Magnetisierung durch die Suszeptibilität ausgedrückt, liefert schließlich die *Van-Vleck-Gleichung*:

$$\chi = \frac{N_A \sum_n \left(E_n^{(1)2}/k_B T - 2E_n^{(2)}\right) \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/k_B T)}$$

Um die *Van-Vleck-Gleichung* anzuwenden, müssen die Energieniveaus ohne Magnetfeld und die *Zeeman-Koeffizienten* erster und zweiter Ordnung bekannt sein. Nach der Störungsrechnung lassen sich die *Zeeman-Koeffizienten* wie folgt ausdrücken:

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{H}_{ZE} | n \rangle \quad E_n^{(2)} = \sum_m \frac{\langle n | \hat{H}_{ZE} | m \rangle^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}$$

Die Summe im Ausdruck für den zweiten *Zeeman*-Koeffizienten läuft über die Zustände $E_m^{(0)} \neq E_n^{(0)}$. Der *Zeeman*-Operator, welcher die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und dem Elektronendrehimpuls beschreibt, ist gegeben als:

$$\hat{H}_{ZE} = \mu_B \sum_i (l_i + g s_i) \cdot \vec{H}$$

l_i ist der Bahndrehimpuls des Elektrons i , und s_i der Spin des Elektrons i .

Außer den drei zuvor gemachten Annahmen zur Herleitung der *Van-Vleck*-Gleichung, muss zu deren Anwendung noch beachtet werden, dass sie nur in dem Magnetfeldbereich, welcher linear mit der Magnetisierung der Probe zusammenhängt, die Suszeptibilität liefert. Demnach verschwinden die *Zeeman*-Koeffizienten zweiter Ordnung aus der Gleichung.

$$\chi = \frac{N_A \sum_n E_n^{(1)2} \exp(-E_n^{(0)} / k_B T)}{k_B T \sum_n \exp(-E_n^{(0)} / k_B T)}$$

Wenn der Beitrag des Bahndrehimpulses der Elektronen vernachlässigt wird („spin-only“-Fall), ergeben sich die Energien für Zustände der *Zeeman*-Aufspaltung wie folgt:

$$E_n = m_s g \mu_B \vec{H}$$

In dieser Gleichung ist m_s die magnetische Spinquantenzahl, g der g -Faktor, und μ_B ist das *Bohrsche* Magneton. Unter der weiteren Annahme, dass der Grundzustand von den angeregten Zuständen wohl separiert ist ($E_n^{(0)} = 0$) folgt für die Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B T} S(S+1)$$

Damit ist eine quantenmechanische Herleitung des *Curie*-Gesetzes erfolgt, mit

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1) \quad .$$

Das mikroskopische magnetische Moment eines Moleküls oder Atoms wird das effektive magnetische Moment, angegeben als Vielfaches von *Bohr*-Magnetonen, μ_{eff} genannt.

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{S(S+1)} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2}} \sqrt{\chi T} = 2,83 \sqrt{\chi T}$$

Das effektive magnetische Moment μ_{eff} , unter Vernachlässigung der Bahndrehimpulsbeiträge, ist das „spin-only“ magnetische Moment. Ebenso kann ein „spin-only“ Wert für das Produkt aus der magnetischen Suszeptibilität und der absoluten Temperatur angegeben werden. Für diese nur noch von der Gesamtspinquantenzahl abhängige Größe sind mit einem g-Faktor von $g = 2$ in nachfolgender Tabelle die typischen „spin-only“-Werte aufgelistet.

Tabelle 1: Spin-only Werte

S	$\chi T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$	μ_{eff} / μ_B
1/2	0,375	1,73
1	1,000	2,83
3/2	1,876	3,87
2	3,001	4,90
5/2	4,377	5,92

Für Spinzentren mit den Elektronenkonfigurationen $3d^1$ bis $3d^5$ gilt annähernd reiner Spinmagnetismus, bei den Elektronenkonfigurationen $3d^6$ bis $3d^9$ werden durch zunehmende Spin-Bahn-Kopplung größerer Werte erreicht.

Liegen mindestens zwei Spinzentren vor, welche, außer mit dem Magnetfeld, auch miteinander in Wechselwirkung treten, so kann zwischen dipolarer Spin-Spin-Wechselwirkung und elektrostatischer Wechselwirkung unterschieden werden. Erstere ist eine magnetische Wechselwirkung, welche durch den Raum mit starker Abstandsabhängigkeit geschieht ($\sim r^{-3}$) und daher von recht kleiner Größenordnung ist (kleiner als 1 cm^{-1}). Die elektrostatische Wechselwirkung verläuft dagegen durch Bindungen und ist meist von größerer Stärke ($1 - 200 \text{ cm}^{-1}$). Innerhalb der elektrostatischen Wechselwirkung kann zwischen direktem Austausch und Superaustausch unterschieden werden. Der direkte Austausch beschreibt die elektronische Wechselwirkung durch direkte Überlappung von Metall-d-Orbitalen, während der Superaustausch die Wechselwirkung zweier Metall-d-Orbitale über Orbitale eines Brückenliganden beschreibt. Dieser Austausch kann entweder mit paralleler Ausrichtung der Spins in den Metall-d-Orbitalen ferromagnetisch oder mit antiparalleler Ausrichtung antiferromagnetisch erfolgen.

Einen empirischen Operator für die Wechselwirkung zwischen ungepaarten Elektronen stellt der *Heisenberg-Dirac-Van-Vleck-Operator* dar:

$$\hat{H}_{HDVV} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

\hat{S}_i und \hat{S}_j sind die Spinoperatoren beider Spinzentren und J_{ij} ist der Austauschparameter. Liegt eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung vor, so ist $J < 0$. Für den Fall einer ferromagnetischen Austauschwechselwirkung ist $J > 0$.

Das Produkt der Spinoperatoren kann zu einem Gesamtspinoperator zusammengefasst werden:

$$\hat{S}_{tot}^2 = (\hat{S}_i + \hat{S}_j)^2 = \hat{S}_i^2 + \hat{S}_j^2 + 2\hat{S}_i\hat{S}_j$$

Daraus folgt:

$$\hat{S}_i\hat{S}_j = 1/2(\hat{S}_{tot}^2 - \hat{S}_i^2 - \hat{S}_j^2)$$

Aus dem Eigenwert $\hat{S}^2 = S(S+1)$ folgt für die Energie:

$$E_{tot} = -J_{ij} [S_{tot}(S_{tot} + 1) - S_i(S_i + 1) - S_j(S_j + 1)]$$

Für den einfachsten Fall zweier gekoppelter Spinzentren mit einem Spin von $s_i = s_j = 1/2$ folgt mit dieser Gleichung für den Singulettzustand mit $S_{tot} = 0$ eine Energie von $E_S = 3J/2$, Für den Triplettzustand mit $S_{tot} = 1$ wird eine Energie von $E_T = -J/2$ erhalten. Die Differenz zwischen Triplett- und Singulettzustand beträgt $\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J$. Diese beiden Energien beschreiben einen Triplettgrundzustand und einen angeregten Singulettzustand. Für einen Singulettgrundzustand werden von beiden Energien die Vorzeichen vertauscht, so dass die Energie für den Zustand mit gepaarten Elektronen abgesenkt, und für den Zustand mit ungepaarten Elektronen erhöht wird.

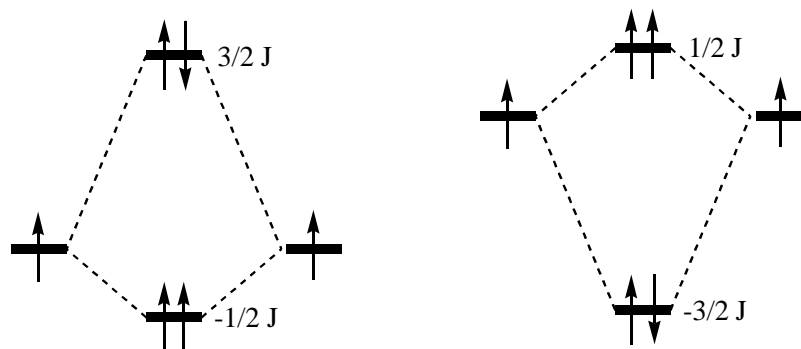


Abbildung 6: Energetische Aufspaltung zwischen Grund- und angeregtem Zustand für zwei wechselwirkende Elektronen

Allgemein gilt für die Differenz zwischen einem Zustand S_{tot} und dem nächst höheren $S_{tot}+1$ der Zusammenhang:

$$\Delta E = -2J(S_{tot} + 1)$$

Um die Größe der magnetischen Austauschwechselwirkung bestimmen zu können, kann eine Messung der magnetischen Suszeptibilität, z.B. mit einem SQUID-Magnetometer erfolgen. Wie mit einer Auftragung von z.B. χT gegen T aus diesen experimentellen Werten die Größe von J bestimmt werden kann, soll an einem dinuklearen Komplex mit den Spins $s_A = s_B = 1/2$ gezeigt werden. Angenommen wird hierbei ein Singulettgrundzustand, dessen *Zeeman*-Aufspaltung im folgenden Diagramm dargestellt ist.

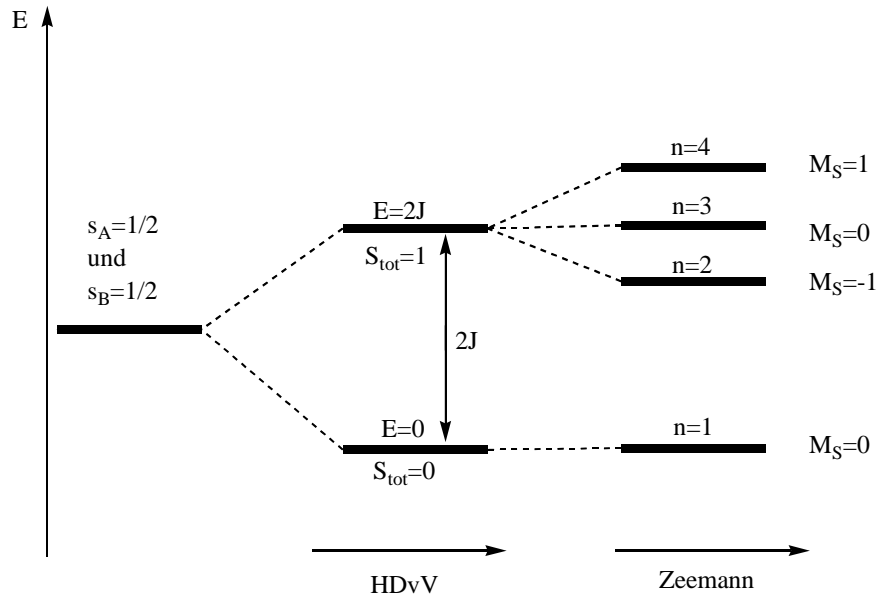


Abbildung 7: Aufspaltung der elektronischen Zustände für einen Zweikern mit je $s = 1/2$

Wie in der Abbildung 7 zu sehen ist existieren 4 Energieniveaus, die in der *Van-Vleck*-Gleichung berücksichtigt werden müssen. In Tabelle 2 sind die Werte für die Energieniveaus angegeben. Bei $E^{(0)}$ ist noch kein Magnetfeld angelegt, und die Werte für $E^{(1)}$ sind mit $M_S g \mu_B$ angegeben.

Tabelle 2: Energieniveaus für einen Zweikern mit je $s = 1/2$

Zustand	$E^{(0)}$	$E^{(1)}$
4	$-2J$	$g\mu_B$
3	$-2J$	0
2	$-2J$	$-g\mu_B$
1	0	0

Werden diese Werte in die *Van-Vleck*-Gleichung eingesetzt, so folgt die *Bleaney-Bowers*-Gleichung für dieses System:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{2 \exp(2J / k_B T)}{1 + 3 \exp(2J / k_B T)}$$

Diese Gleichung enthält außer dem experimentell bestimmten χ nur noch den g-Faktor und den Austauschwechselwirkungsparameter J als unbekannte Größen. Werden diese beiden Werte innerhalb der Gleichung so angepasst, dass ein Kurvenverlauf in der gewählten Auftragung entsteht, der dem experimentellen überlagert ist, dann ist ein mögliches Wertepaar für g und J gefunden worden.

Werden die Spins der beteiligten Spinzentren größer, so folgt auch eine längere Gleichung für die entsprechende *Bleaney-Bowers*-Gleichung, da wesentlich mehr Zustände berücksichtigt werden müssen. Als Beispiel sei noch die in dieser Arbeit häufig verwendete *Bleaney-Bowers*-Gleichung für einen Zweikern mit Spinzentren von je $s = 5/2$ aufgeführt.

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_b^2}{k_B T} \frac{2 \exp(2J/k_B T) + 10 \exp(6J/k_B T) + 28 \exp(12J/k_B T) + 60 \exp(20J/k_B T) + 110 \exp(30J/k_B T)}{1 + 3 \exp(2J/k_B T) + 5 \exp(6J/k_B T) + 7 \exp(12J/k_B T) + 9 \exp(20J/k_B T) + 11 \exp(30J/k_B T)}$$

Die Aufspaltung der elektronischen Zustände für einen solchen Zweikern mit antiferromagnetisch gekoppeltem Grundzustand ist in der nachfolgenden Abbildung, inklusive der Energieniveaus durch die *Zeeman*-Aufspaltung, zu sehen.

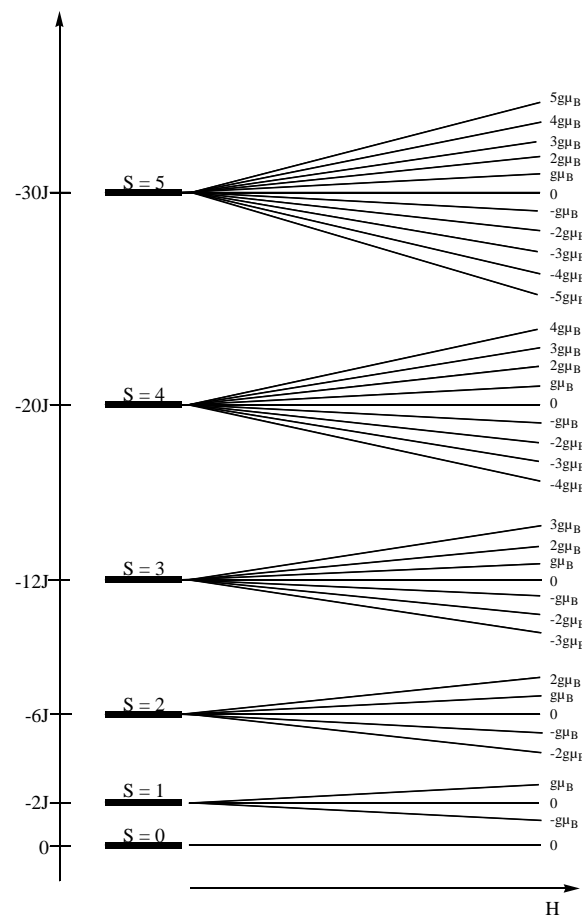


Abbildung 8: Aufspaltung der elektronischen Zustände für einen Zweikern mit je $s = 5/2$

Eine Vorhersage des Vorzeichens der magnetischen Austauschwechselwirkung kann aufgrund von Symmetriebetrachtungen der beteiligten einfachbesetzten Metall-d-Orbitale gemacht werden. Nach den *Goodenough*^[25]-*Kanamori*^[26]-Regeln liegt eine antiferromagnetische Wechselwirkung vor, wenn eine Überlappung zwischen den einfach besetzten Orbitalen beider spintragenden Übergangsmetallzentren A und B mit einem Überlappungsintegral von $S_{ab} \neq 0$ besteht. Stehen die beteiligten Orbitale dagegen orthogonal zueinander, so dass ein Überlappungsintegral von $S_{ab} = 0$ resultiert, so ist eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung zu beobachten. Somit ist die Art der magnetischen Wechselwirkung abhängig von dem Abstand und dem Winkel, den die spintragenden Zentren mit der Brücke einschließen. Eine ferromagnetische Austauschwechselwirkung kann im Fall von $S_{ab} \neq 0$ auftreten, wenn die Wechselwirkung zwischen einem einfach besetzten Orbital des einen Metallzentrums mit einem leeren Orbital des anderen stattfindet. Diese überlappenden Orbitale werden bereits von *Ginsberg*^[27] magnetische Orbitale genannt und werden durch Überlappung der einfachbesetzten magnetischen d-Orbitale mit s- und p-Orbitalen des Brückenliganden gebildet. Diese Orbitale sind dann nicht mehr lokalisierte Metall-d-Orbitale, sondern anti-bindende Orbitale, welche sowohl das Metallatom, als auch das Brückenatom umgeben.^[27] Spins zweier solcher delokalierter magnetischer Orbitale von verschiedenen Metallzentren können auf zwei Weisen wechselwirken. Entweder sie überlappen und die Spins koppeln antiparallel, oder sie stehen orthogonal zueinander und es kommt zu einer parallelen Spinkopplung. Wichtig ist hierbei, dass der Beitrag der antiferromagnetischen Ausrichtung der Spins von einer vierfach größeren Größenordnung ist, als der Betrag der ferromagnetischen Kopplung. Wenn es demnach unter den beteiligten magnetischen Orbitalen sowohl zu Orbitalüberlappungen mit positivem Überlappungsintegral, als auch zu orthogonalen Ausrichtungen kommt, dann liegt mit großer Wahrscheinlichkeit ein antiferromagnetisch gekoppelter Grundzustand vor.

Eine Weiterentwicklung der magnetischen Orbitale durch *Kahn*,^[28] beschreibt diese als einfach besetzte Molekülorbitale für jedes Fragment eines bimetallichen Systems und den zur Überlappung geeigneten Orbitalen der umgebenden Brückenliganden. Die graphische Darstellung erfolgt durch das magnetische Metall-d-Orbital, welches durch eine Linie mit dem zur Verbrückung geeigneten Brückenligandorbital verbunden ist.

Als Beispiel ist ein Cu(II)-Zweikern aufgeführt, in dem die Kupferionen jeweils durch *Jahn-Teller*-Einfluss (Streckung) verzerrt oktaedrisch koordiniert vorliegen. Demnach befindet sich das einzelne ungepaarte Elektron jeweils im d_z^2 -Orbital. Als Brückenligand soll ein Halogenid, z.B. ein Chloridion, fungieren, welches p-Orbitale für die Verbrückung zur Verfügung stellt. Die Wechselwirkung zwischen den Kupferionen soll dabei über jeweils die y-Achse

erfolgen. Ein für die Verbrückung geeignetes Brückenligand-Orbital ist das p_y -Orbital. Im Fall eines 90° Winkels zwischen $\text{Cu}_A\text{-Cl-Cu}_B$ resultiert ein Überlappungsintegral von $S_{ab} = 0$, wodurch die Spins an beiden Kupferionen parallel zueinander ausgerichtet sind. Im Fall eines 180° Winkels resultiert dagegen ein Überlappungsintegral von $S_{ab} \neq 0$, und damit eine antiferromagnetische Spinkopplung.

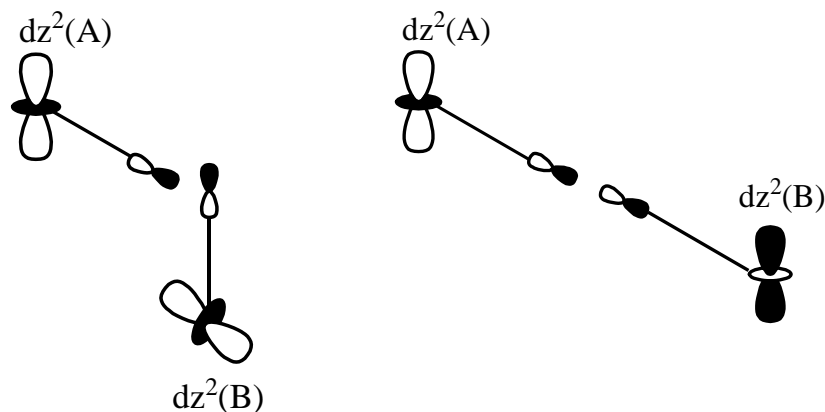


Abbildung 9: magnetische Orbitale für die Kupfer(II)-Cl-Kupfer(II) Brücke bei 90° und 180°

Wahrscheinlich ist damit ein Vorzeichenwechsel des magnetischen Austauschs bei einem Winkel nahe 90° . Tatsächlich wird durch *Hatfield* und *Hodgson*^[29] für zweikernige Kupfer(II)-komplexe mit doppelter Hydroxoverbrückung bei einem Winkel von $97,6^\circ$ der Übergang von antiferromagnetischer zu ferromagnetischer Spinwechselwirkung gefunden.

Liegen Metallionen mit mehr ungepaarten Elektronen vor, so gibt es mehr Möglichkeiten magnetische Orbitale zu bilden, wodurch sich auch die Wahrscheinlichkeit eines positiven Orbitalüberlapps vergrößert.

In dem *Kahn-Modell*^[22] setzt sich die magnetische Austauschwechselwirkung aus einem ferromagnetisch bestimmten und einem antiferromagnetisch bestimmten Anteil zusammen:

$$J = J_F + J_{AF} = K_{ab} + 2h_{ab}S_{ab}$$

J_F ist positiv und stabilisiert die parallele Spinkopplung, J_{AF} ist negativ und stabilisiert die antiparallele Ausrichtung der Spins. K_{ab} ist das positive Zweielektronen-Austauschintegral, h_{ab} das negative Einelektronen-Resonanzintegral und S_{ab} das positive Überlappungsintegral. Da $K_{ab} \ll 2h_{ab}S_{ab}$ gilt, liegt nur dann ein ferromagnetisch gekoppelter Grundzustand vor, wenn das Überlappungsintegral Null wird, oder nahe bei Null liegt, so dass der antiferromagnetische Term kompensiert wird.

In einem anderen Ansatz zur Beschreibung der Spinkopplung nach *Hay*, *Thibeault* und *Hoffmann*^[30] werden orthogonalisierte magnetische Orbitale verwendet:

$$\phi'_a = \sqrt{1/2}(\phi_1 + \phi_2) \quad \text{und} \quad \phi'_b = \sqrt{1/2}(\phi_1 - \phi_2)$$

ϕ_1 und ϕ_2 lassen sich aus den beiden höchsten besetzten Molekülorbitalen der dinuklearen Einheit ableiten. Die magnetische Austauschwechselwirkung wird durch folgenden Term gegeben:

$$J = K'_{ab} - 1/2 \frac{(e_1 - e_2)^2}{2J_{aa} - J_{ab}}$$

K'_{ab} stellt das positive Zweielektronen-Austauschintegral dar, e_1 und e_2 sind die Energien der Molekülorbitale ϕ_1 und ϕ_2 im Tripletzustand. J_{aa} ist das Zweielektronen-Einzentren-Coulombintegral und J_{ab} das Zweielektronen-Zweizentren-Coulombintegral. Nach dieser Formel wird das Vorzeichen der magnetischen Austauschwechselwirkung durch die Energiedifferenz der magnetischen Orbitale bestimmt. Sind e_1 und e_2 entartet, so erfolgt eine ferromagnetische Kopplung der Spins, ist eine Aufspaltung der Energien vorhanden, so gibt es einen antiferromagnetisch gekoppelten Grundzustand.

Somit lassen sich sowohl durch Symmetrie-, als auch durch energetische Betrachtungen Voraussagen über das Vorzeichen und die Größe der magnetischen Wechselwirkung treffen.

Ist für eine zweifach verbrückte dinukleare Einheit mit jeweils den gleichen Brückenliganden ein Trend zwischen Bindungswinkel der Metallionen am Brückenliganden, und der Stärke der magnetischen Kopplung gefunden, so kann es bei Austausch eines Brückenliganden gegen einen andersartigen zu zwei Fällen kommen. Falls der neue Brückenligand durch seinen Einfluss des HOMOs den energetisch tiefer liegenden Zustand e_1 stabilisiert, und damit den Abstand zwischen Singulett- und Triplettenenergie verkleinert, so ist die gefundene magnetische Wechselwirkung kleiner, als sie für den ursprünglichen verbrückten Komplex wäre. In diesem Fall „ergänzen“ sich beide Liganden nicht in ihrer Wirkung und man spricht von dem „counter complementarity“ Effekt. Für den Fall, dass der Beitrag des HOMOs des neuen Liganden mit dem energetisch höher liegenden Zustand der Energie e_2 beimischt, so erhöht sich dessen Energie, und die Liganden „ergänzen“ sich. Dieser Fall wird „complementarity“ Effekt genannt.

3 Das Nitronyl Nitroxid Radikal

Als Brückenligand wurden in dieser Arbeit bisher nur kleine einatomige Moleküle mit vollständig gefüllter Elektronenschale berücksichtigt. Werden diese durch größere Moleküle, die über mehrere Atome verfügen, ersetzt, so können gewisse Nachteile erfolgen. Zum Einen steigt durch die größeren Brückenliganden der diamagnetische Anteil der magnetischen Suszeptibilität, und zum Anderen ist die Elektronendichte in den verbrückenden Orbitalen durch den Einfluss der daran gebundenen Atome oder Molekülgruppen oft geringer als im einatomigen Fall. Durch die Verwendung eines Radikals als Brückenligand folgt durch die Einführung eines weiteren Spinzentrum eine gewisse Kompensierung des zugefügten diamagnetischen Anteils der magnetischen Suszeptibilität. Außerdem kann durch die Anwesenheit eines verbrückenden radikalischen Liganden die Wahrscheinlichkeit eines ferromagnetisch gekoppelten Grundzustandes erhöht werden.

Ein ferromagnetischer Austausch kann nur durch Wechselwirkung symmetrisch nicht verwandter Orbitale, durch Variation des Winkels der Brücke zwischen beiden Metallzentren, oder durch die Einführung sich nicht kompensierender verschieden großer Spins erhalten werden. Dieser letzte Fall kann durch Austausch einer diamagnetischen Brücke durch eine spintragende verwirklicht werden. So kann in der Abbildung 10 gesehen werden, dass im Fall einer starken antiferromagnetischen Wechselwirkung über das Radikal ein ferromagnetischer Grundzustand erhalten wird.

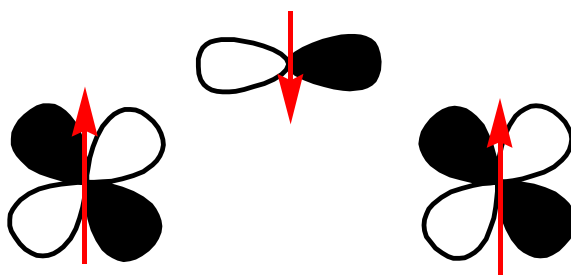


Abbildung 10: Ferromagnetische Wechselwirkung durch einen starken Austausch über ein Radikal

In diesem Fall ist die Spindichte an der koordinierenden Stelle des Radikals so groß, dass eine starke Wechselwirkung mit den magnetischen Orbitalen des Metalls erfolgen kann. Die Spins der Metallionen stehen dann zwangsläufig parallel, was einen ferromagnetisch gekoppelten Grundzustand bewirkt. Ist die Spindichte an der koordinierenden Stelle des Radikals jedoch sehr klein, dann wird es wahrscheinlich wie ein diamagnetischer Brückenligand wirken, wobei aber als Gesamtspin für das Molekül der Spin des Radikals resultiert.

Die erste Synthese des mit NIT abgekürzten Nitronyl Nitroxids (4,4,5,5-Tetramethyl-3-oximidazolidin-1-oxid) gelingt *Ullman*^[31-33] im Jahr 1968. Seine Stabilität verdankt das Radikal der Delokalisation des freien Elektrons, welches sich zu gleichen Teilen in der ONCNO-Einheit des Fünfrings aufhält.

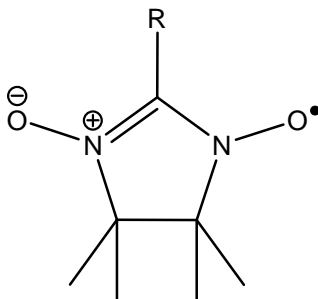


Abbildung 11: Zentraleinheit des Nitronyl Nitroxid Radikals

Als Substituent für R in Abbildung 11 sind bereits eine große Anzahl an verschiedenen Gruppen bekannt, wie zum Beispiel verschieden substituierte Pyridine, oder Phenylgruppen.^[34, 35] In den ersten Synthesen von Komplexen mit Nitronyl Nitroxiden stellt der Substituent am Radikal zunächst nur eine Art von nicht koordinierendem räumlichem Platzhalter dar, der die Anlagerung der einzelnen Moleküle beim Kristallisieren mit weiteren Spinzentren (3d-Übergangsmetalle) beeinflusst. Die angestrebte magnetische Wechselwirkung zwischen dem Radikal und den Metallionen soll dabei durch eine Koordination über die NO-Gruppe erfolgen. Allerdings stellt sich schnell heraus, dass die Elektronendichte am Sauerstoff so gering ist, dass nur extrem elektronenarme Metallionen koordiniert werden können. Um die Metallzentren so elektronenarm wie möglich zu machen, wird häufig Hexafluoroacetylacetonat (hfac) als Hilfsligand verwendet. Mit hfac als elektronenziehendem Hilfsligand und durch NO-Koordination auf das Metallion sind bisher Komplexe bekannt, die von einem Einkern^[36-39], über einen Zweikern^[38, 40-42], bis hin zu Ketten^[43-51] oder sogar Rädern^[52, 53] reichen. Die magnetischen Wechselwirkungen sind zumeist antiferromagnetischer Natur. Ferromagnetische Wechselwirkungen treten in spinfrustrierten Systemen auf, und sind von sehr geringer Größenordnung.^[37, 43, 48, 52, 54]

Eine neue Idee ist es, am Substituenten selbst eine koordinierende Gruppe einzufügen, auf welcher sich ebenfalls Spindichte befinden soll. Phenolate^[55-57], Benzoate^[58, 59] und Phenylboronate^[60] stellen solche in der Literatur bekannte koordinierende Gruppen am Nitronyl Nitroxid dar.

Mit DFT-Rechnung auf B3LYP-Niveau an Phenolaten^[55] und Benzoaten^[58] werden geringe Spindichten an den koordinierenden Atomen erhalten.

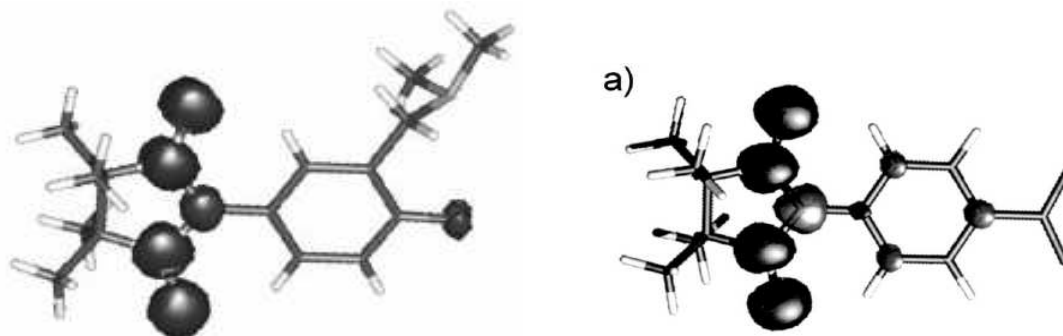


Abbildung 12: Spindichteverteilung an phenolat- (links) und carboxylatsubstituierten (rechts) NIT Radikalen

Aufgrund der geringen Spindichte an dem Phenolat bzw. der fast nicht vorhandenen Spindichte am Carboxylat sind keine großen magnetischen Austauschwechselwirkungen über das Radikal zu erwarten. Für phenolatverbrückte Kupfer(II)-Komplexe können schwache magnetische Wechselwirkungen von $-2,9 \text{ cm}^{-1}$ bis $2,6 \text{ cm}^{-1}$ aus Suszeptibilitätsmessungen simuliert werden.^[55] Mit dem carboxylatsubstituierten Radikal werden kleine (1 cm^{-1})^[59] bis vernachlässigbar kleine Wechselwirkungen gefunden.^[58]

Errechnete Spindichten für phenylphosphonat- oder phenylboronatverbrückte Komplexe sind dagegen wesentlich größer.^[61] In der Abbildung 13 ist zu sehen, dass die Spindichte im phosphonatsubstituierten Nitronyl Nitroxid bereits über die Hälfte auf der koordinierenden Gruppe liegt. Im boronatsubstituierten Fall liegt die Spindichte sogar fast ausschließlich auf den Sauerstoffatomen der Boronatgruppe.



Abbildung 13: Spindichteverteilung an phenylphosphonat- (links) und phenylboronat-substituierten (rechts) Radikalen

Dennoch ist am bisher einzigen Beispiel eines boronatkoordinierten NIT-verbrückten Komplexes kein wesentlicher magnetischer Austausch (-1 cm^{-1}) über das Radikal zu beobachten.^[60] Dieses Ergebnis stellt die Zuverlässigkeit der bisher durchgeführten DFT-Berechnungen an Nitronyl Nitroxiden infrage. Daher besteht noch weiterhin die Motivation mit gut koordinierenden benzoatsubstituierten Nitronyl Nitroxiden Komplexe zu synthetisieren und deren magnetische Eigenschaften zu untersuchen.

Die Synthese des *para*-benzoatsubstituierten Nitronyl Nitroxids (p-NIT-bz) ist in nachfolgender Abbildung schematisch dargestellt:

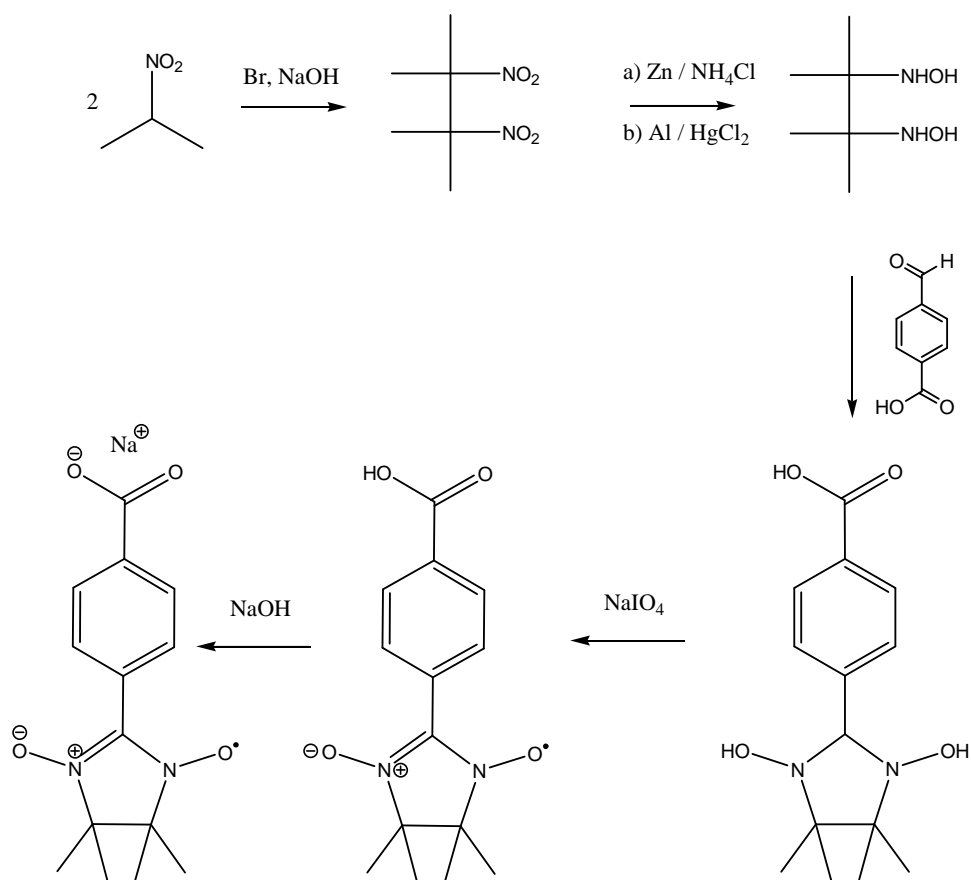


Abbildung 14: Syntheseweg des *para*-benzoatsubstituierten Nitronyl Nitroxids (p-NIT-bz)

Der erste Reaktionsschritt gelingt nach der Vorschrift von Sayre.^[62] Das gelb-braune Produkt wird beim Waschen mit eiskaltem Ethanol und anschließend mit ebenfalls kaltem Wasser farblos. Die Ausbeute beträgt hierbei bis zu 72 %.

Der klassische Schritt der Reduktion der Dinitrokomponente zum Bishydroxylamin verläuft über die *Lamchen* und *Mittag* Methode.^[63] Hier wird das Bishydroxylamin durch Zinkzugabe zu einer 50 %ig wässrigen ethanolischen Lösung des Edukts gewonnen. Die Literaturausbeute von 50 % der Theorie kann in der eigenen Durchführung allerdings nicht erreicht werden. Da die fehlende Reproduzierbarkeit und weit streuende Ausbeuten ein generelles Problem dieser Stufe darstellen, beschäftigte sich *Hirel* et al.^[64] damit ausführlich. In dieser Veröffentlichung werden reproduzierbare Ausbeuten möglich, indem das Lösungsmittel von Ethanol nach Tetrahydrofuran, und die Stöchiometrie geändert werden. Nach Route A wird das Zinkpulver in eine Lösung aus Edukt und Ammoniumchlorid in Tetrahydrofuran gegeben, nach Route B wird das Zinkpulver in einer Lösung aus Dinitrokomponente in Tetrahydrofuran und Wasser suspendiert, und dann das gelöste Ammoniumchlorid hinzugefügt. Nach Route

A kann bei eigener Durchführung einmalig eine Ausbeute von 44 % erzielt werden, jedoch ist die Synthese nicht reproduzierbar. Eine weitere Methode zur Reduktion der Dinitroverbindung wird von *Shimono et al.*^[65] und *Harada et al.*^[66] beschrieben. Darin wird mit Aluminiumfolie und Quecksilber(II)chlorid in Tetrahydrofuran ein Amalgam gebildet, das in Gegenwart von etwas Wasser reduzierend wirkt. Über diesen Reaktionsweg können reproduzierbar die besten Ausbeuten gemacht werden. Mit dieser Reaktion werden stets über 50 % Ausbeute erreicht, wobei der Maximalwert bei 58 % liegt.

Die Kondensation des Aldehyds an die Bishydroxylaminverbindung erfolgt zu 63 % nach der Vorschrift von *Ullman et al.*^[33] Während der Reaktion fällt das Kondensationsprodukt bereits in Lösung aus.

Die Synthese des Radikals wird ebenfalls von *Ullman et al.*^[33] berichtet, wobei auf die Reaktion mit Natriumperodat nicht ausführlich eingegangen wird. Die Oxidation zum Radikal findet in dieser Vorschrift entweder mit Bleidioxid oder Mangandioxid statt. Für die Reaktion mit Natriumperodat wird das Dihydroxyimidazolidin in Methanol gelöst und eine wässrige Lösung von Natriumperodat hinzu gegeben, wobei sofort eine intensive Blaufärbung eintritt. Das Produkt wird mit Chloroform extrahiert, und anschließend über pH-Wert-Änderungen mehrmals in die organische oder wässrige Phase überführt und somit aufgereinigt. Durch Überführen in n-Hexan kann das Radikal zu 66 % ausgefällt werden.

Bevor das Radikal zur Komplexsynthese eingesetzt werden kann, wird es durch Zugabe einer Base deprotoniert und als Natriumsalz isoliert, wodurch die Komplexsynthese ohne Basenzusatz durchgeführt werden kann. Zur Synthese des Natriumsalzes wird ein leichter Überschuss von Natriumhydroxid zu einer wässrigen Suspension der Carbonsäure gegeben, wobei sich eine Lösung bildet. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wird der Rückstand mit Aceton gewaschen, wobei die unreaktierte Anteil der Carbonsäure in Lösung geht, das Natriumsalz jedoch nicht, und somit aufgereinigt werden kann. Nach dem Abfiltrieren beträgt die Ausbeute 89 %.

Im Cyclovoltammogramm des Natriumsalzes des *para*-carboxyphenylsubstituierten NIT-Radikals (Na p-NIT-bz) kann ein redox-reversibler Elektronenübergang bei einer Spannung von 0,34 V, gegen Ferrocen als internen Standard gemessen, gesehen werden. Bei diesem Übergang handelt es sich um einen bereits in der Literatur^[60] erwähnten Einelektronenübergang von $[N-O]^{\bullet}$ zu $[N=O]^+$ am Radikal.

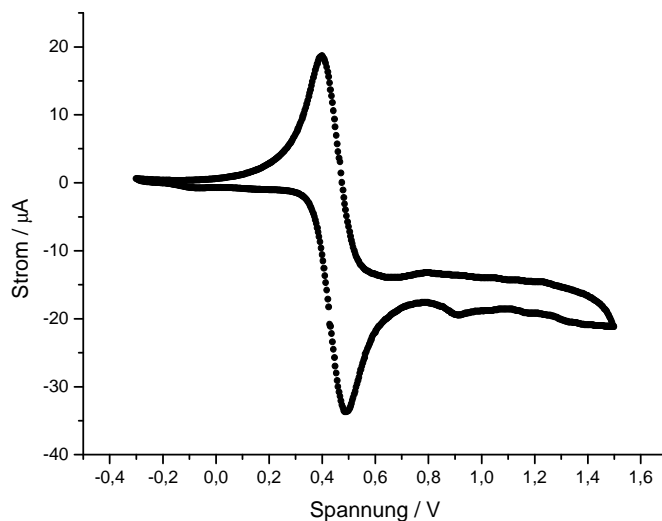


Abbildung 15: Cyclovoltammogramm von Na p-NIT-bz

Da der redox-reversible Elektronenübergang am Radikal sehr deutlich mit der Cyclovoltammetrie zu sehen ist, stellt diese Methode eine Sonde dar, um radikalverbrückte Komplexe zu untersuchen. Anhand der Größe der metallzentrierten Elektronenübergänge im Komplex kann durch Vergleich mit der Bande für den Radikalliganden darauf geschlossen werden, ob es sich um einen verbrückenden Radikalliganden oder um zwei verbrückende Liganden im Komplex handelt.

4 Verwendete Ligandensysteme

Zur verbrückenden Koordination des Radikals an zwei Metallionen, müssen diese durch einen weiteren Liganden bereits in einer wohl definierten Umgebung vorliegen, wobei sie nicht koordinativ gesättigt sein dürfen.

Hierfür werden vier siebenzählige Liganden und ein sechszähliger Ligand verwendet, welche über zwei Koordinationstaschen verfügen, die jeweils zwei bis drei Bindungen zu einem Metallion ausbilden. Die Seitentaschen bestehen aus aminomethyl-verbundenen Pyridin- oder Phenolatenheiten. Als zusätzliche Koordinationsstelle agiert ein Phenolatsauerstoff, der beide Zentralionen verbrückt. An diese zweikernigen Komplexe können nachfolgend ein bis zwei Radikalliganden binden, wobei die Zentralionen dann fünf- oder sechsfach koordiniert vorliegen.

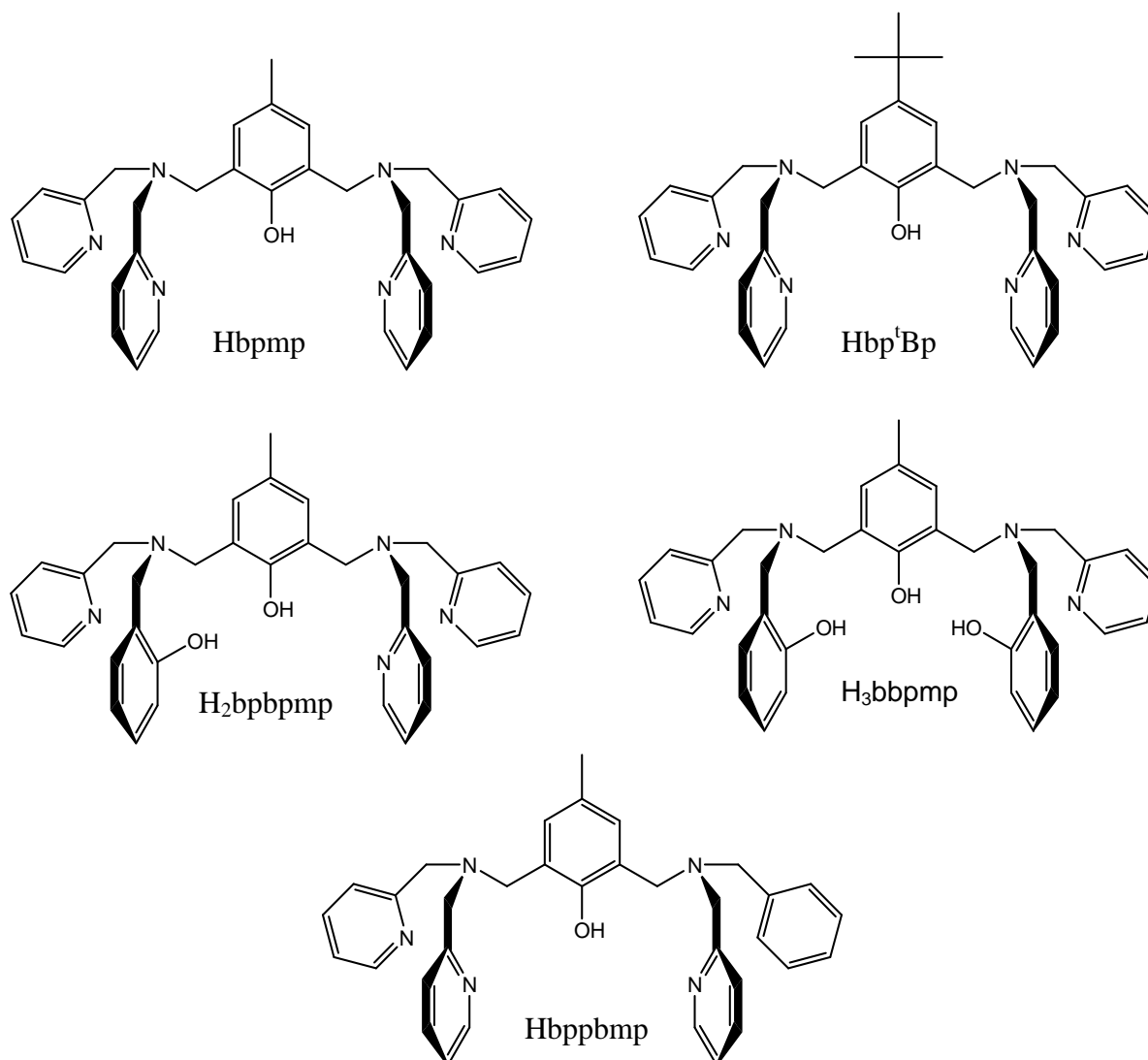


Abbildung 16: Die fünf verwendeten Ligandensysteme

Bei dem Liganden Hbpmp handelt es sich um einen symmetrischen Liganden, der zur Koordination eine negative Ladung durch Abspaltung des Phenolwasserstoffs mitbringt. Dieser Ligand ist in der Literatur bisher am ausführlichsten erfasst. Es sind Strukturen von Komplexen mit den Metallionen $\text{Co}_2(\text{III,III})$ ^[67, 68], $\text{Cu}_2(\text{II,II})$ ^[69-72], $\text{Cu}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ ^[73, 74], $\text{Fe}_2(\text{II,II})$ ^[75, 76], $\text{Fe}_2(\text{II,III})$ ^[74, 77-81], $\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ ^[82], $\text{Mn}_2(\text{II,II})$ ^[83-85], $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ ^[86-88], $\text{Ni}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ ^[89], $\text{Ni}_2(\text{II,II})$ ^[90] und $\text{Zn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ ^[74, 80, 91] bekannt. Bei den Brückenliganden handelt es sich fast ausschließlich um Carboxylatliganden, wobei die am häufigsten benutzten Liganden Acetat, Benzoat und Propionat sind. Mit Ausnahme der kupfer- und zinkhaltigen Komplexe werden zweikernige Komplexe erhalten, deren Metallzentren eine schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkung eingehen, welche in der Größenordnung von -1 cm^{-1} bis $-6,3 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Bei den kupferhaltigen Komplexen ist diese Wechselwirkung stärker, und reicht im hydroxyverbrückten Komplex bis zu -112 cm^{-1} . Aufgrund der schwachen magnetischen Wechselwirkung eignen sich mangan- und eisenhaltige Komplexe mit dem Liganden Hbpmp besonders gut, um eine zusätzliche Wechselwirkung über einen radikalischen Brückenliganden zu untersuchen.

Der Ligand H_2bbpmp unterscheidet sich von dem Liganden Hbpmp durch den Austausch einer Pyridineinheit in einer Koordinationstasche durch eine Phenoleinheit. Hierdurch wird der Ligand unsymmetrisch und besitzt nach zweifacher Deprotonierung im Komplex eine zweifach negative Ladung. Hierdurch wird vor allem in dinuklearen Mangankomplexen mit zweifacher Carboxylatverbrückung eine heterovalente $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ -Spezies gegenüber der homovalenten $\text{Mn}_2(\text{II,II})$ -Spezies stabilisiert.

Strukturell aufgeklärt sind bisher erst wenige Komplexe mit den Zentralionenpaaren $\text{Cu}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ ^[92], $\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ ^[93], $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ ^[94] und $\text{Zn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ ^[95], die jeweils zweifach acetatverbrückt sind. Ein heterovalenter $\text{Fe}_2(\text{II,III})$ -Komplex, ebenfalls zweifach acetatverbrückt, wird von *Karsten et al.*^[93] im Jahr 2002 als zur Publikation eingereicht beschrieben, jedoch kann eine solche Veröffentlichung nicht gefunden werden.

Die magnetische Wechselwirkung ist nur von den $\text{Cu}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ und $\text{Mn}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ Komplexen untersucht worden. Im ersten Fall liegt die Wechselwirkung bei $-0,6 \text{ cm}^{-1}$, im manganhaltigen Komplex bei $-6,8 \text{ cm}^{-1}$.

Wird eine weitere Pyridineinheit durch eine Phenoleinheit ersetzt, so wird der symmetrische Ligand H_3bbpmp erhalten. Dieser Ligand stabilisiert durch seine im Komplex vorliegende dreifach negative Ladung hohe Oxidationsstufen an den Metallzentren. Von diesem Liganden sind bisher nur Strukturen von Komplexen mit den Zentralionen $\text{Fe}_2(\text{III,III})$ ^[96-99] und $\text{Zn}_2(\text{II,II})$ ^[100] bekannt. Als Brückenliganden sind hierbei das Acetation, Hydroxydionen und

Sulfationen beschrieben. Der acetatverbrückte $\text{Fe}_2(\text{III},\text{III})$ Komplex zeigt eine magnetische Austauschwechselwirkung von $-6,0 \text{ cm}^{-1}$.

Der Ligand Hbpbmp unterscheidet sich von den bisher erwähnten Liganden darin, dass er, außer seinem unsymmetrischen Aufbau, auch eine verschiedene Anzahl an Koordinationsstellen für jede Koordinationstasche aufweist. Durch die Einführung einer nicht-koordinierenden Phenylgruppe auf nur einer Seite des Liganden, werden koordinierte Zentralionen unsymmetrisch gebunden. Die fehlende Koordinationsstelle wird durch koordinierendes Lösungsmittel ausgeglichen. In der Literatur sind $\text{Fe}_2(\text{II},\text{III})$ ^[101], $\text{Mn}_2(\text{II},\text{II})$ und $\text{Mn}_2(\text{II},\text{III})$ Komplexe^[102] beschrieben, in welchen durch ein Molekül Wasser oder Methanol die Koordinationssphäre des Zentralions gesättigt wird. Die magnetische Austauschwechselwirkung beträgt für alle Komplexe $-4,2$ bis $-4,4 \text{ cm}^{-1}$.

Im Liganden Hbp^tBp ist im Vergleich zu dem Liganden Hbpm die Methylgruppe, *para*-ständig zum verbrückenden Phenolatsauerstoff, durch eine *tert.*-Butylgruppe ersetzt. Hierdurch wird erhofft, dass die Komplexe besser kristallisieren. Strukturell sind nur zwei Komplexe mit diesem Liganden bekannt, die zweifach carboxylatverbrückt sind. Hierbei handelt es sich um jeweils acetatverbrückte $\text{Fe}_2(\text{II},\text{III})$ ^[103] und $\text{Cu}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})$ ^[104] Komplexe. Die magnetische Austauschwechselwirkung zwischen beiden Spinzentren im heterovalenten Eisenkomplex beträgt -4 cm^{-1} .

In allen bisher veröffentlichten mangan- eisen- oder nickelhaltigen carboxylatverbrückten Komplexen mit den selbst verwendeten Liganden, ist der Betrag der magnetischen Austauschwechselwirkung zwischen den Spinzentren immer recht klein, und immer antiferromagnetischer Natur. Demnach wird erwartet, dass in p-NIT-bz-verbrückten Komplexen die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren in einer ähnlichen Größenordnung liegen wird. Da diese magnetische Wechselwirkung nicht sehr groß ist, sollte eine magnetische Störung durch einen radikalischen Brückenliganden auf diese Wechselwirkung gut zu beobachten sein.

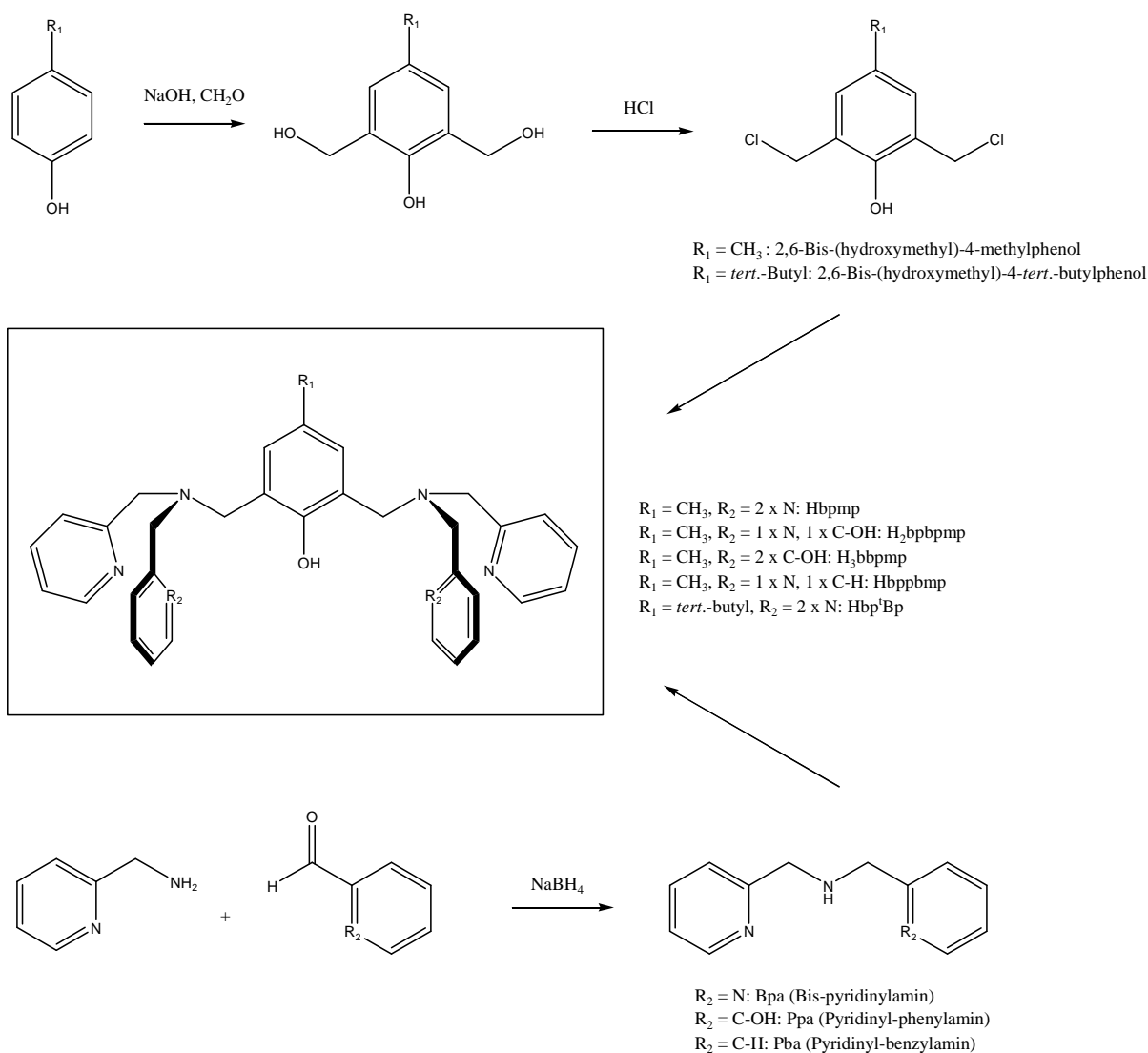


Abbildung 17: Syntheseweg für die Liganden

Die Synthese des 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-methylphenol gelingt nach der Vorschrift von *Ullmann*^[105] mit Formaldehyd in basischer wässriger Lösung. Die Literaturausbeute von 91 % konnte in keinem Fall erzielt werden, die maximale Ausbeute liegt bei 30 %.

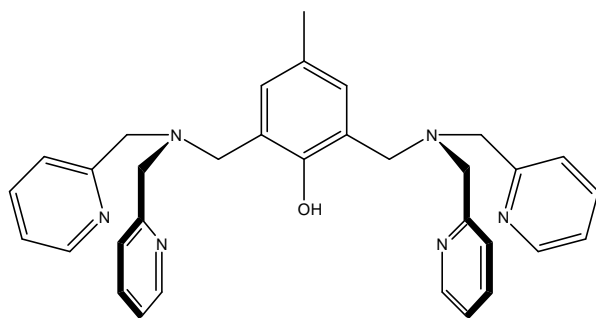
Die anschließende Chlorierung gelingt sowohl mit Thionylchlorid^[106], als auch mit halbkonzentrierter Salzsäure in einem Zweiphasengemisch mit Dichlormethan.^[107] Im zweiten Fall wird mit kürzerer Reaktionsdauer eine bessere Ausbeute erzielt. Nach nur einer Stunde Reaktionszeit können 88 % chloriertes Produkt gewonnen werden.

Für die Synthese der Pyridylamine empfiehlt es sich das Zwischenprodukt (Imin) nicht zu isolieren, sondern dieses direkt durch Zugabe von Natriumborhydrid zu reduzieren. Nach der Literaturvorschrift^[108] können alle Pyridylamine mit einer Ausbeute von 84 % bis 89 %

erhalten werden. Die gelb bis orangefarbenen Öle kristallisieren jeweils nach einigen Tagen bzw. Wochen.

Die Substitution der Pyridylamine an das 2,6-Bis-(chloromehtyl)-4-methylphenol gelingt nach einer Vorschrift von *Borovik et al.*^[80] durch Zutropfen des Pyridylamins mit Triethylamin in THF zu einer Lösung des Chloromethylphenols in THF. Das Zutropfen erfolgt unter Inertgasatmosphäre und Kühlen mit einem Eisbad. Wichtig ist bei der Aufarbeitung des Produktes nicht mit Natriumsulfat, sondern mit Magnesiumsulfat zu trocknen. Durch das Verwenden von Natriumsulfat wird vermutlich ein Natriumion in einer Koordinationstasche eingelagert, was durch eine unsymmetrische Aufspaltung der Signale im ¹H NMR Spektrum des Liganden erkannt werden kann. Wird Magnesiumsulfat verwendet, entsteht der Ligand ohne eingelagerte Metallionen. Werden zwei gleiche Pyridylamine verwendet, so gibt es nur ein Produkt, welches nicht mit Kieselgel säulenchromatographisch aufgereinigt werden muss. Die Ausbeuten liegen bei 48 % bis 59 %. Im Fall der Synthese eines unsymmetrischen Liganden, fallen auch je zwei symmetrische Liganden als Nebenprodukt an, von welchen chromatographisch getrennt werden muss. Nach einer Säulenchromatographie mit Kieselgel liegt die Ausbeute für einen unsymmetrischen Liganden bei etwa 25 %, die Ausbeute für einen als Nebenprodukt anfallenden symmetrischen Liganden bei etwa 15 %.

5 Komplexe mit dem Liganden Hbpmp



5.1 Manganhaltige Komplexe

5.1.1 $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Um die Reaktivität des Ligandensystems zu verstehen und die Größe der Austauschwechselwirkung zwischen den Metallzentren bestimmen zu können, wird zuerst ein diamagnetischer Brückenligand eingesetzt. Hierbei handelt es sich um das Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure, welche durch ihre elektronegative Nitrogruppe in *para*-Stellung zur Carboxylatgruppe ähnliche elektronische Eigenschaften wie das *para*-benzoatsubstituierte Radikal (p-NIT-bz) hat.

Synthese und Struktur

Die Synthese des homovalenten Mangan(II,II)-Komplexes gelingt aus einer methanolischen Lösung des Liganden mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, der das Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure hinzugefügt wird. Der nach wenigen Minuten entstehende Niederschlag ist der Komplex, welcher durch langsames Einengen aus Acetonitril kristallisiert.

Der heterovalente *para*-nitrobenzoatverbrückte Mangan(II,III)-Komplex kann durch Reaktion des Liganden Hbpmp mit $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{dmsO})_6](\text{ClO}_4)_3$ und dem Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure in Methanol synthetisiert werden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Waschen des Rückstandes mit Wasser wird ein braunes Pulver erhalten.

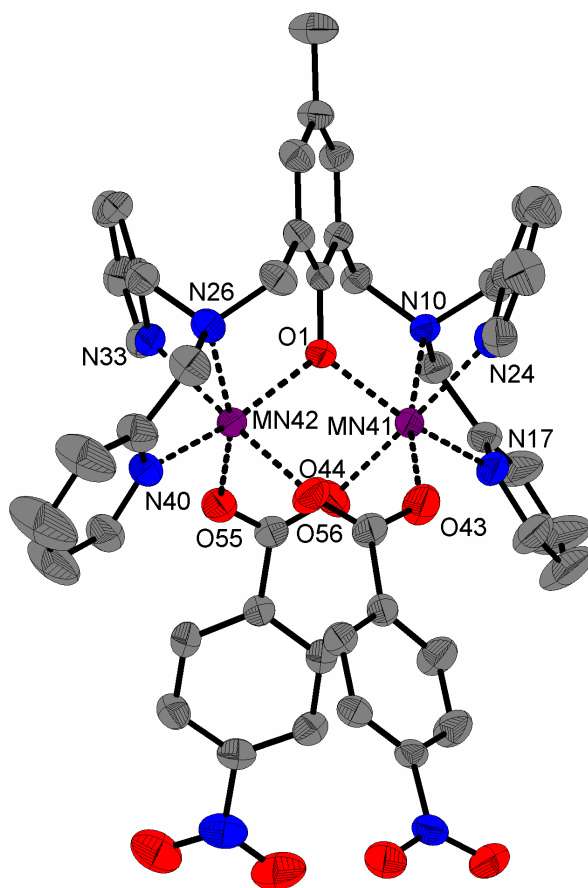


Abbildung 18: Molekülstruktur des Kations von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpm})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

In der abgebildeten Molekülstruktur des homovalenten Komplexes ist zu sehen, dass beide Manganeionen durch das Alkoholatation des Liganden bpm^- und zwei der *para*-Nitrobenzoatliganden verbrückt werden. Des Weiteren dienen die drei Stickstoffatome der beiden Koordinationstaschen jeweils als koordinierende Gruppen. Somit liegen beide Manganzentralionen jeweils sechsfach koordiniert vor.

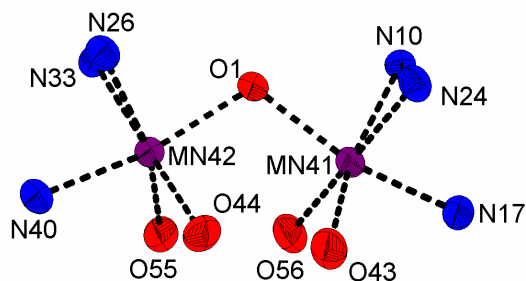


Abbildung 19: Koordinationsgeometrie der Zentralionen in $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpm})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Die Koordinationsgeometrie der Metallionen kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Der Winkel zwischen den beiden Manganeionen an dem Phenolatsauerstoff beträgt $110,31(7)^\circ$.

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
O1 – Mn42	2,093(2)	O1 – Mn41	2,120(2)
N33 – Mn42	2,290(2)	N24 – Mn41	2,245(2)
N26 – Mn42	2,328(2)	N10 – Mn41	2,300(2)
N40 – Mn42	2,224(2)	N17 – Mn41	2,291(2)
O55 – Mn42	2,115(2)	O56 – Mn41	2,160(2)
O44 – Mn42	2,191(2)	O43 – Mn41	2,084(2)

Obwohl es sich um einen symmetrischen Liganden handelt, sind die Bindungen zwischen den Manganzentren und äquivalenten Donoratomen nicht gleich lang. Die Bindungslängen vergleichbarer Bindungen weichen um 0,027 Å bis 0,067 Å voneinander ab. Die mittlere Bindungslänge zu den Benzoatsauerstoffen beträgt für Mn42 2,153 Å, für Mn41 2,122 Å. Die Pyridinstickstoffatome weisen zu Mn42 eine mittlere Bindungslänge von 2,257 Å auf, für Mn41 beträgt diese 2,268 Å. Alle Bindungslängen liegen in einem für Mangan(II)-Ionen normalen Bereich. Im Vergleich hierzu ist der zweifach acetatverbrückte Komplex $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)$ genannt^[84], in dem die äquivalenten Bindungen vom Liganden zu den Metallzentren ebenfalls nicht gleich lang sind. Die mittleren Bindungslängen für die Mangan-Carboxylatbindungen liegen bei 2,127 Å bzw. 2,131 Å, hingegen für die Mangan-Pyridinylbindungen bei 2,281 Å bzw. 2,309 Å. Auch die Bindungen des verbrückenden Phenolatsauerstoffatoms zu beiden Manganzentralionen sind mit 2,103 Å bzw. 2,117 Å nicht gleich lang. Diese leicht unsymmetrische Koordination der Manganionen ist für das Ligandensystem bpmp^- charakteristisch und zeigt sich in der leicht verzerrten oktaedrischen Koordinationsgeometrie der Zentralionen.

Elektrochemie

Im Cyclovoltammogramm des homovalenten Komplexes sind zwei redox-reversible Übergänge zu sehen, die nach Vergleich mit der Literatur^[86] den Ein-Elektronenübergängen $\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{III,III})$ zugeordnet werden können. Gegen Ferrocen, als internen Standard gemessen, liegen die Potentiale der Redoxprozesse bei 0,19 V ($\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III})$) bzw. bei 0,75 V ($\text{Mn}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{III,III})$). Der im schwach positiven Potentialbereich liegende Übergang von der Manganspezies $\text{Mn}_2(\text{II,II})$ zu $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ bestätigt, dass Komplexe in beiden Oxidationsstufen synthetisch zugänglich sind.

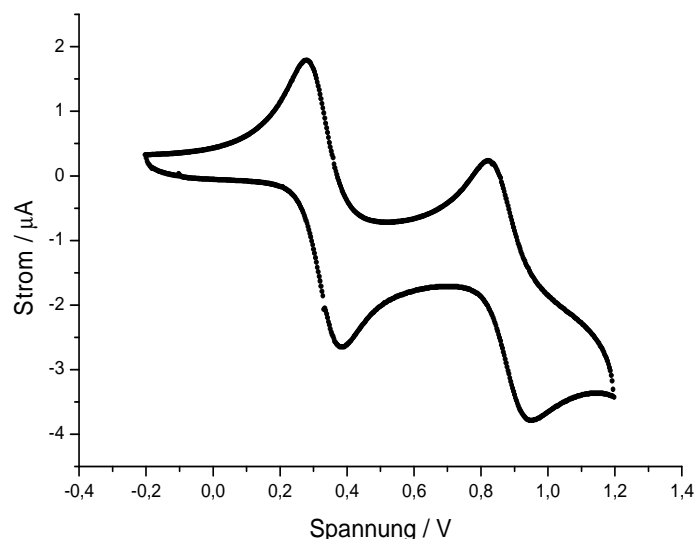


Abbildung 20: Cyclovoltammogramm von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Magnetische Suszeptibilität

Werden von beiden Komplexen Messungen mit dem SQUID-Magnetometer in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K bei einem Magnetfeld von 0,1 T durchgeführt, so ist in der Auftragung von χT gegen T jeweils am gegen tiefe Temperaturen abfallenden Kurvenverlauf die antiferromagnetische Kopplung der Spinzentren innerhalb der Probe deutlich zu sehen.

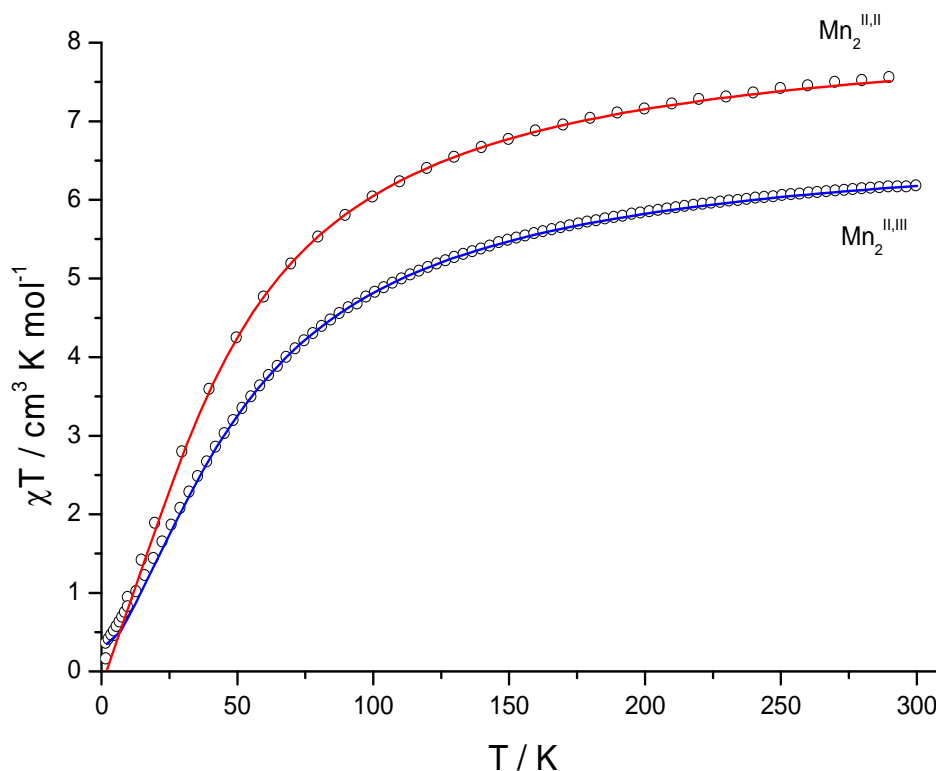


Abbildung 21: Experimentelle Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bei hohen Temperaturen sind sowohl der Grund- (antiferromagnetische Kopplung der Spinzentren), als auch angeregte Zustände thermisch nach einer Boltzmann-Verteilung populiert. Wird die Temperatur erniedrigt, werden die angeregten Zustände entvölkert, wobei die thermische Energie und die Energie der Spinwechselwirkung in Konkurrenz zueinander stehen. Mit einer durch Simulation der Messkurve erhaltenen Kopplungskonstante J kann die Größe der Aufspaltung der energetischen Zustände, und damit auch die Größe der Stabilisierung des Grundzustandes bestimmt werden.

Für die Messung der Suszeptibilität des Komplexes $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigt der Abfall der Kurve bei tiefen Temperaturen auf einen Wert von $\chi T = 0$ den magnetischen Grundzustand mit einem Gesamtspin von $S = 0$ an.

Wird eine Simulation der Suszeptibilitätsmessung mit einem g -Faktor von 1,95 und einer magnetischen Kopplung von $-3,3 \text{ cm}^{-1}$ über die experimentelle Kurve gelegt, so wird der Kurvenverlauf der Messung wiedergegeben. Die Simulation erfolgt durch Anwendung der *Bleaney-Bowers* Gleichung für ein System, bestehend aus 2 Spinzentren mit einem Spin von jeweils $5/2$. Der g -Faktor liegt in dieser Simulation etwas zu tief, da dieser für ein d^5 high-spin System, durch die gleichförmige Elektronenverteilung und durch die vernachlässigbare Spin-Bahn-Kopplung für Mangan(II)-Ionen, nahe dem g -Faktor des freien Elektrons bei 2,0 liegen müsste. Die Erklärung für den zu tiefen g -Faktor sollte in einer diamagnetischen Verunreinigung oder in einem Wägefehler der Probe liegen, wodurch mit der angenommenen Molmasse die Kurve zu flach verläuft, und nicht den zu erwartenden spin-only Wert von 8,75 erreicht. Nur durch einen g -Faktor kleiner als 2,00 kann für ein solches Spin-System eine Simulation erfolgen, welche die Messergebnisse widerspiegelt.

Im heterovalenten Mangankomplex $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen die Messpunkte der Suszeptibilitätsmessung in der Auftragung von χT gegen T entsprechend des kleineren Spins am Mangan(III)-Ion gegen hohe Temperaturen etwas tiefer. Der Kurvenverlauf kann mit den g -Faktoren $g_1 = 2,00$ (fix) für Mangan(II) und $g_2 = 1,87$ für Mangan(III), sowie der magnetischen Wechselwirkung von $-4,6 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den Metallzentren wiedergegeben werden. Diese Wechselwirkung ist etwas größer als im homovalenten Mangankomplex, was auf die kürzeren Bindungen des Mangan(III)-Ions und die dadurch vorhandene größere räumliche Nähe zwischen den Spinzentren zurückzuführen ist. Der Abfall der Messwerte gegen tiefe Temperaturen läuft gegen einen χT Wert von $0,375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, was einem System mit dem magnetischen Grundzustand von $S = \frac{1}{2}$ entspricht.

5.1.2 $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Synthese

Die Synthese des radikalverbrückten homovalenten Mangan(II,II)-Komplexes erfolgt in einer methanolischen Lösung des Liganden mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, der das Natriumsalz von p-NIT-bz hinzugefügt wird. Da das Produkt weiterhin in Methanol löslich ist, wird ein Überschuss an Natriumtetraphenylborat in Methanol hinzugegeben, wobei der Komplex als blauer Feststoff ausfällt.

Der heterovalente Mangan(II,III)-Komplex kann synthetisiert werden, indem nach Zugabe von $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Hbpm und Na p-NIT-bz zu Methanol, ein Überschuss an Natriumperchlorat hinzugegeben wird. Die blaue Lösung wird filtriert, bis zur Trockene eingengt, und der Rückstand zum Teil mit Chloroform aufgenommen. Nach erneutem Einengen bis zur Trockene wird der heterovalente radikalverbrückte Komplex als blauer Rückstand erhalten.

Die Existenz dieser Komplexe kann mit einem ESI-Massenspektrum bewiesen werden, worin jeweils ein einfach geladenes Ion der Zusammensetzung $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]^+$ zu sehen ist. Für den gemischtvalenten Komplex wird nur die reduzierte homovalente Form dieses Komplexes detektiert, da der Komplex bei der Ionisierung reduziert wird. In den Massenspektren beider Komplexe sind Signale, die vom Molekularen Ion (MI) um -16 bzw. $2 \times -16 \text{ m/z}$ abweichen, zu sehen. Die Massensignale lassen sich durch die Abspaltung eines Sauerstoffatoms von den Radikalliganden, durch Einfluss der Ionisierung innerhalb des Massenspektrometers, erklären.

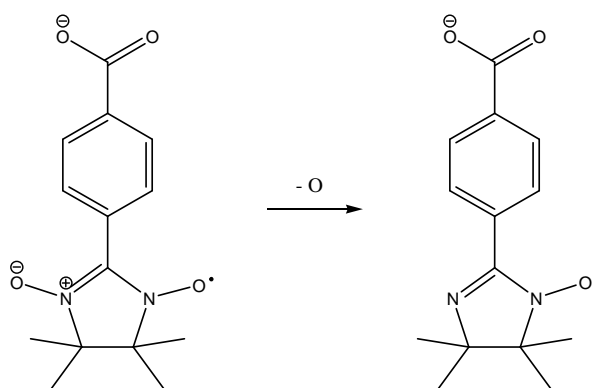


Abbildung 22: Abspaltung eines Sauerstoffatoms vom Radikalliganden im Massenspektrometer

Elektrochemie

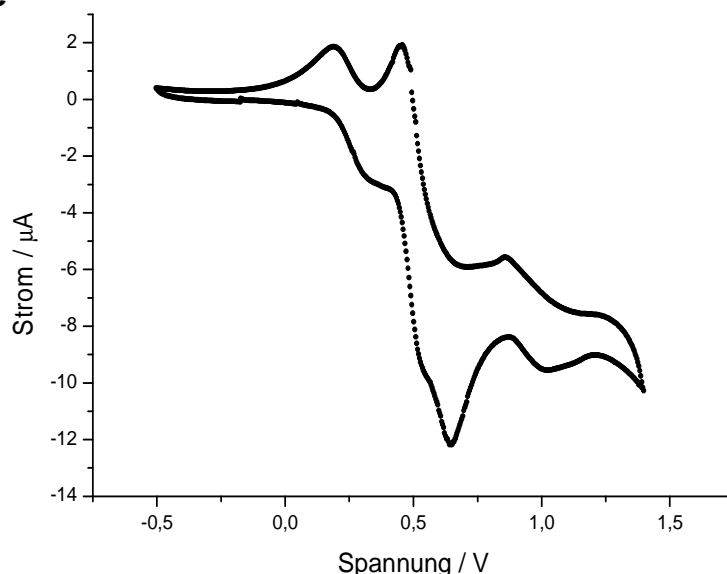


Abbildung 23: Cyclovoltammogramm von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Abbildung 23 zeigt das Cyclovoltammogramm des homovalenten Komplexes. Dargestellt sind zwei gleich große redox-reversible Signale, die den Ein-Elektronenübergängen $\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{III,III})$ zugeordnet werden. Gegen Ferrocen gemessen liegen die Potentiale der Redoxprozesse bei 0,14 V ($\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III})$) bzw. bei 0,81 V ($\text{Mn}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{III,III})$). Ein weiterer, ungefähr doppelt so großer, ebenfalls redox-reversibler Elektronenübergang mit jeweils einer Schulter liegt bei gemittelt 0,40 V (0,37 V und 0,44 V). Hierbei handelt es sich um übereinander liegende Ein-Elektronenübergänge an den Radikal-Brückenliganden. Da beide Radikale bei etwa gleichem Potential einen Übergang zeigen, erscheint im Vergleich zu den metallzentrierten Ein-Elektronenübergängen ein Signal mit doppelt so großer Intensität. Die Schulter am radikalzentrierten Übergang lässt sich erklären, wenn der Komplex, ähnlich wie im *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex, eine leicht unsymmetrische Koordinationsumgebung der Zentralionen aufweist, wodurch beide Radikalliganden über verschieden lange Bindungen zu den Mangan(II)-Ionen verfügen. Dadurch sollte sich das elektrische Potential für einen Redoxübergang an beiden Radikalliganden leicht unterscheiden. Der radikalzentrierte Übergang wird auch von *Marlin* et al.^[60] an einem zweikernigen einfach verbrückten Mangankomplex ($\text{Mn}_2(\text{III,IV})$) bei 0,40 V gegen fc^+/fc beobachtet. Dieser Elektronenübergang wird dem redox-reversiblen Übergang von $[\text{N-O}]^{\bullet}$ zu $[\text{N=O}]^+$ am Radikalliganden zugeschrieben.

Elektronenanregungsspektroskopie

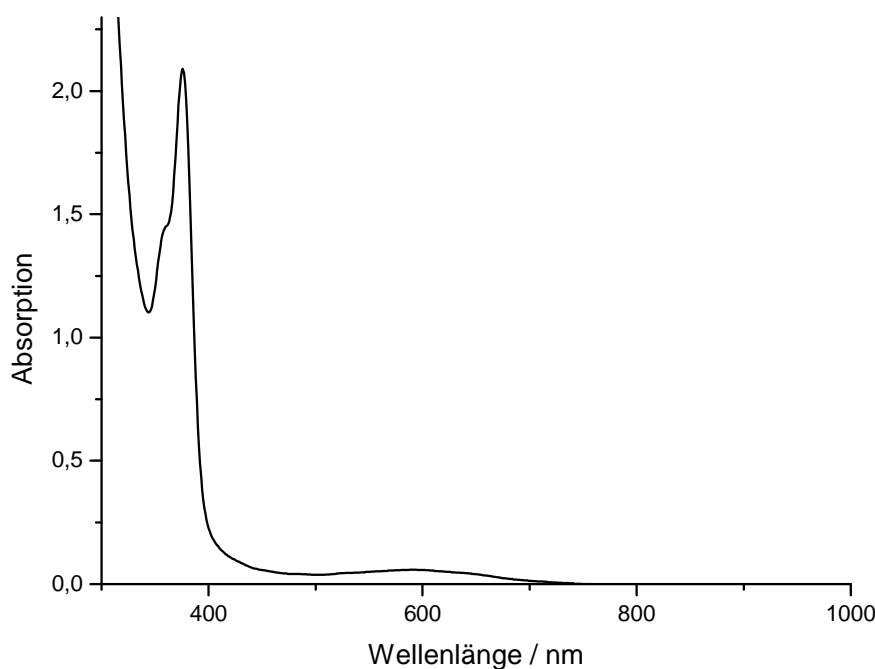


Abbildung 24: UV-Vis Spektrum von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

In Abbildung 24 ist das UV-Vis Spektrum des homovalenten Komplexes dargestellt. Die Messung erfolgt an einer Lösung des Komplexes in Acetonitril mit einer Konzentration von $1,9 \cdot 10^{-4}$ mol/L in einer Küvette mit der Schichtdicke von 1 cm. Es ist eine schwache Absorption bei einer Wellenlänge von 592 nm zu sehen, welche einem $n\pi^*$ Elektronenübergang entspricht. Dieser *Laporte*-verbotene Übergang hat einen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 305 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und ist für die intensive blaue Farbe des Komplexes verantwortlich. Der $\pi\pi^*$ Übergang der NO Gruppe des Radikals liegt bei 375 nm und ist mit einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 10903 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ wesentlich intensiver. Ähnliche Lagen für Elektronenanregungen sind in der Dissertation von *U. Schatzschneider*^[61] am freien NIT-phenolat Radikal zu sehen.

Für die heterovalente Probe ist nach *Diril et al.*^[88] eine intensive Ligand-Metall Charge-Transfer (LMCT) Bande, durch Elektronenübergang von der Phenoxogruppe des Liganden auf das Mangan(III)-Ion bei einer Wellenlänge von 360 – 400 nm zu erwarten. Außerdem sollten *Laporte*-verbotene d-d-Übergänge im Mangan(III)-Ion bei Wellenlängen von 590-630 und 450-480 nm auftreten. Doch genau in diesen Wellenlängenbereichen treten auch die Übergänge des Radikalliganden auf, wodurch die UV-Vis Spektren beider Proben auf den ersten Blick identisch aussehen. Bei einer starken Vergrößerung sind bei 485 und 528 nm weitere Elektronenanregungen im heterovalenten Komplex zu sehen, die Elektronenübergängen unter Beteiligung des Mangan(III)-Ions zugeordnet werden. Die Extinktionskoeffizienten liegen bei $\epsilon = 237 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bzw. bei $\epsilon = 242 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

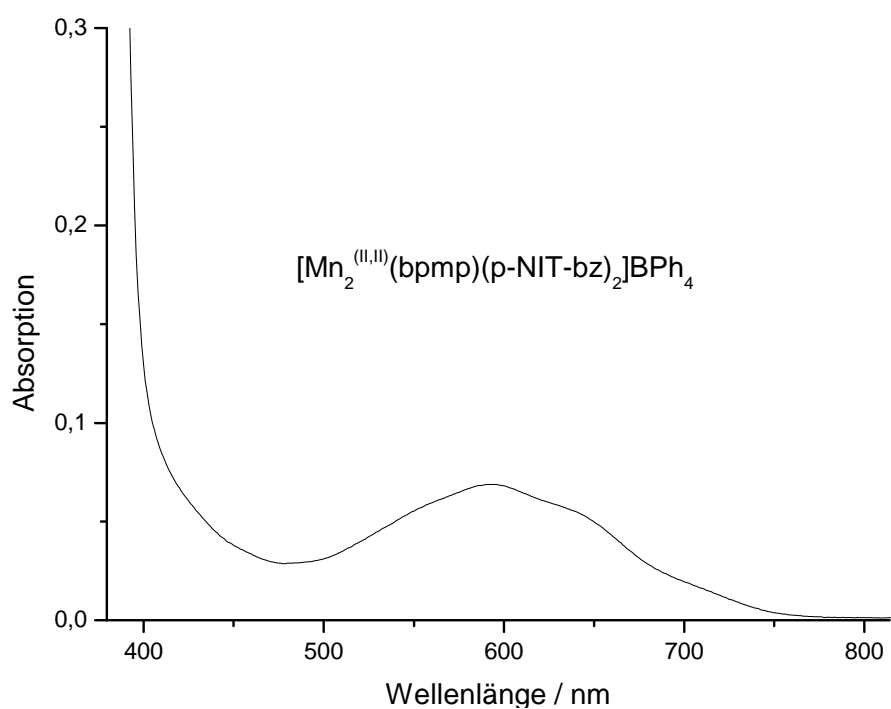


Abbildung 25: Vergrößerte Darstellung des UV-Vis Spektrums von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

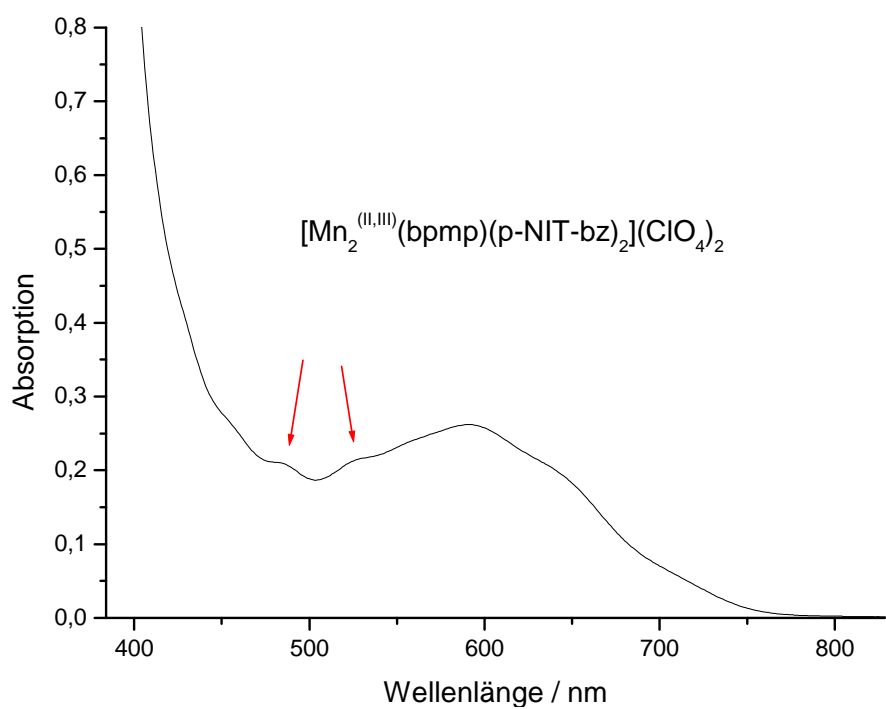


Abbildung 26: Vergrößerte Darstellung des UV-Vis Spektrums von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$

Magnetische Suszeptibilität

Die magnetische Messung der Suszeptibilität mit dem SQUID Magnetometer für den homovalenten radikalverbrückten Komplex zeigt in der Auftragung χT vs. T einen gegen tiefe Temperaturen abfallenden Kurvenverlauf, welcher die antiferromagnetische Wechselwirkung der Spinzentren anzeigt. Da durch die beiden paramagnetischen verbrückenden Liganden ein mit insgesamt vier Spinzentren spinfrustriertes System vorliegt, kann der Zustand $S = 0$ nicht einfach erreicht werden.

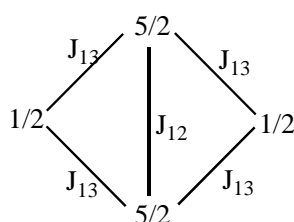


Abbildung 27: Spinkopplungsschema für $[\text{Mn}_2^{\text{II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Durch die vorliegende Anordnung der Spinzentren gibt es nicht die Möglichkeit, dass sich alle Spins durch antiferromagnetische Wechselwirkung gegeneinander ausrichten. Wenn die dominierende Wechselwirkung als J_{12} angenommen wird, und sich die Spins der beiden Metallzentren antiparallel zueinander stellen, dann kann sich der Spin eines Radikalliganden nur zu dem Spin eines der beiden Manganionen antiparallel stellen, zum anderen Spin steht es dann parallel.

Wird eine dominierende Kopplung der Spins zwischen den Radikalen und den Metallzentren (J_{13}) angenommen, dann stehen die Spins der beiden Manganionen parallel zueinander. Aus diesem Grund bezeichnet man ein solches System, in dem nicht alle Spins miteinander antiferromagnetisch koppeln können, als spinfrustriert.

Der Kurvenverlauf zeigt einen minimalen χT -Wert bei 2 K von $0,61 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, der nahe dem Wert von $0,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ liegt, welcher durch zwei nicht-wechselwirkende Spinzentren von je $S = \frac{1}{2}$ erhalten wird. Demnach sollten sich die Spins der beiden Metallzentren durch antiferromagnetische Wechselwirkung zu $S = 0$ addieren, wodurch zwei nicht wechselwirkende Spinzentren mit jeweils $S = \frac{1}{2}$ resultieren und den Spingrundzustand beschreiben.

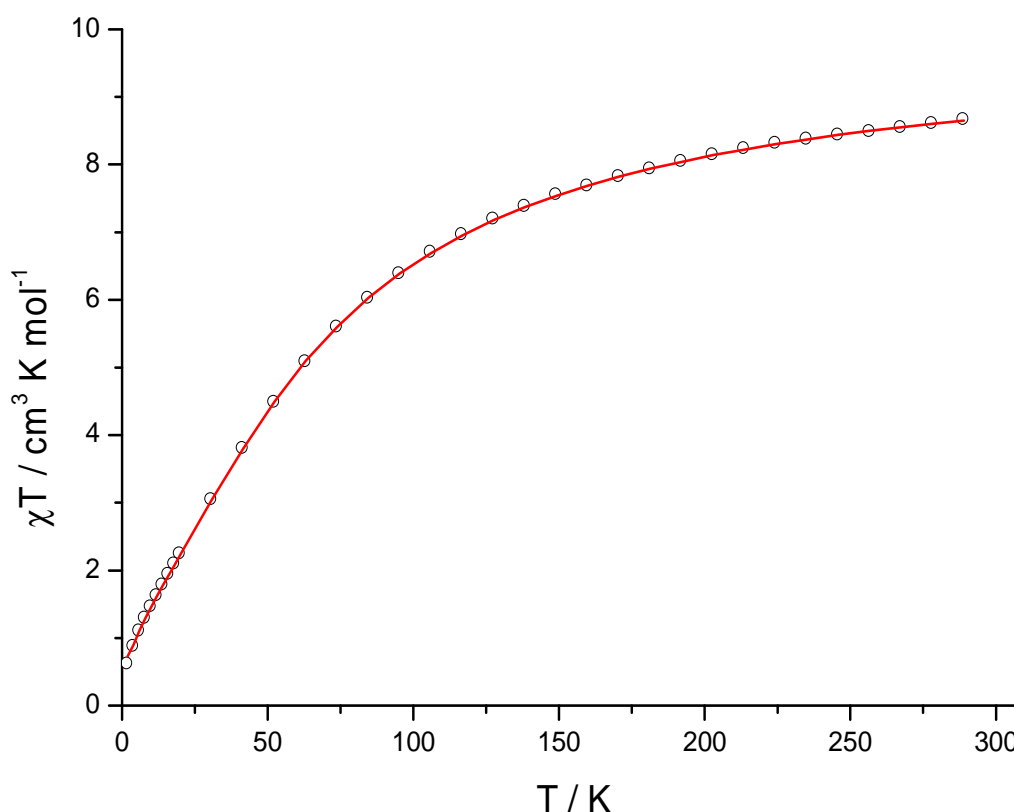


Abbildung 28: Experimentelle Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Eine Simulation der Messung mit dem Computerprogramm *JuIX* liefert je nach Startwert der Parameter verschiedene Ergebnisse. Dieser für spinfrustrierte Systeme typische Sachverhalt kann in Abbildung 29 in der Darstellung der 2D Fehlerfläche der Simulation der Suszeptibilitätsmessung gesehen werden. In einer Abbildung der 2D Fehlerfläche ist die Korrelation zwischen zwei simulierten Parametern über einen größeren Variationsbereich anhand von iso-energetischen Linien zu sehen. Je wahrscheinlicher ein Wertepaar ist, desto mehr iso-energetische Linien sind an dieser Stelle abgebildet. Wie zu sehen ist, liefert eine Kopplung, in diesem Fall J_{12} zwischen beiden Metallzentren, recht scharfe Werte zwischen -4 cm^{-1} und -6 cm^{-1} , wobei die andere Kopplung nicht genau definiert ist. Energetische Minima für die J_{13} -Kopplung zwischen Metallionen und Radikalbrücke können der Abbildung 29 zufolge zwischen 5 cm^{-1} und -5 cm^{-1} liegen. Die engsten iso-energetischen Linien für die Wertepaare für J_{12} (zwischen beiden Metallzentren) und J_{13} (zwischen Mangan(II) und Radikalliganden), die einem energetischen Minimum entsprechen, liegen bei Werten von $J_{12} \approx -6 \text{ cm}^{-1}$ und $J_{13} \approx 3 \text{ cm}^{-1}$, sowie $J_{12} \approx -5 \text{ cm}^{-1}$ und $J_{13} \approx 0 \text{ cm}^{-1}$, als auch $J_{12} \approx -3,5 \text{ cm}^{-1}$ und $J_{13} \approx -5 \text{ cm}^{-1}$. Da in der 2D Fehlerfläche bei J_{13} -Werten gegen Null eine iso-energetische Linie mehr vorhanden ist als bei den anderen Minima, beinhaltet das wohl wahrscheinlichste Minimum eine schwache Wechselwirkung über die Radikal-Brückenliganden, so wie es die DFT-Rechnung des Radikalliganden voraus sagt. Durch eine Simulation wird eine

magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Metallzentren von $-4,9 \text{ cm}^{-1}$, und zwischen Metall und Radikalligand von $0,9 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Die Radikal-Metall-Wechselwirkung ist wesentlich kleiner und mit großer Unsicherheit zu betrachten. Der g-Faktor für die beiden Mangan(II)-Ionen liegt bei dieser Simulation bei $g = 2,04$.

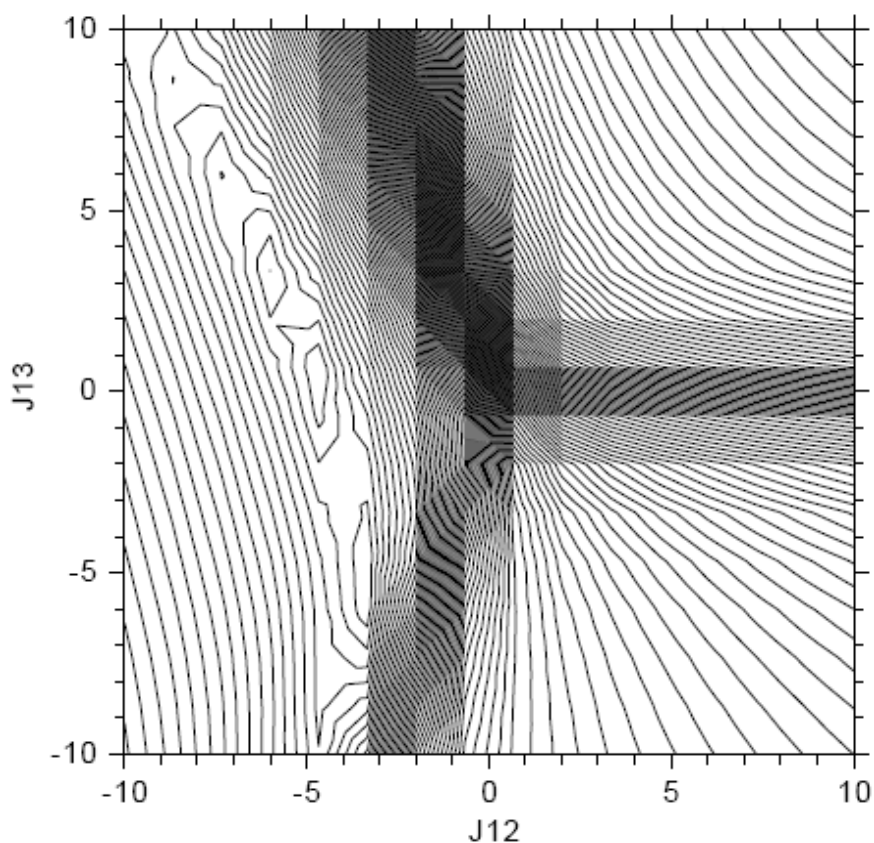


Abbildung 29: 2D Fehlerfläche der Simulation der magnetischen Messung von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Ebenfalls mit der Software *JuIX* kann das Energieniveaudiagramm auf Grundlage der Simulation der Suszeptibilitätsmessung berechnet werden. In Abbildung 30 ist der Grundzustand als Triplettzustand zu erkennen, dessen dreifache Entartung im Magnetfeld aufgehoben wird.

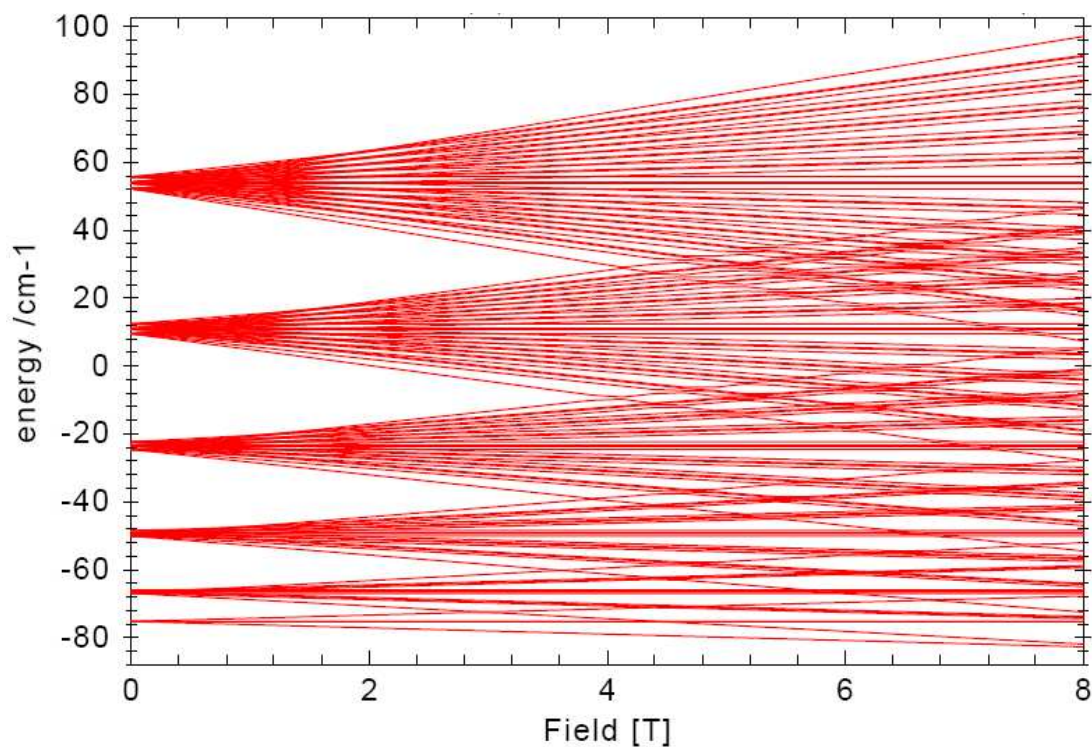


Abbildung 30: Energieniveaudiagramm von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Für den heterovalenten Mangan(II,III)-Komplex kann mit der Auftragung von χT gegen T ebenfalls eine antiferromagnetische Wechselwirkung innerhalb des Komplexes durch einen gegen tiefe Temperaturen abfallenden Kurvenverlauf gezeigt werden.

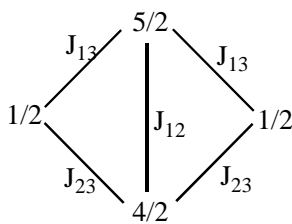


Abbildung 31: Spinkopplungsschema für $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$

Auch dieser Komplex kann keinen Spingrundzustand von $S = 0$ erreichen. Die beiden Mangan(II)- und Mangan(III)-Ionen koppeln untereinander zu einem effektiven Spin von $S = \frac{1}{2}$, welcher wiederum mit den beiden Radikalen in Wechselwirkung tritt.

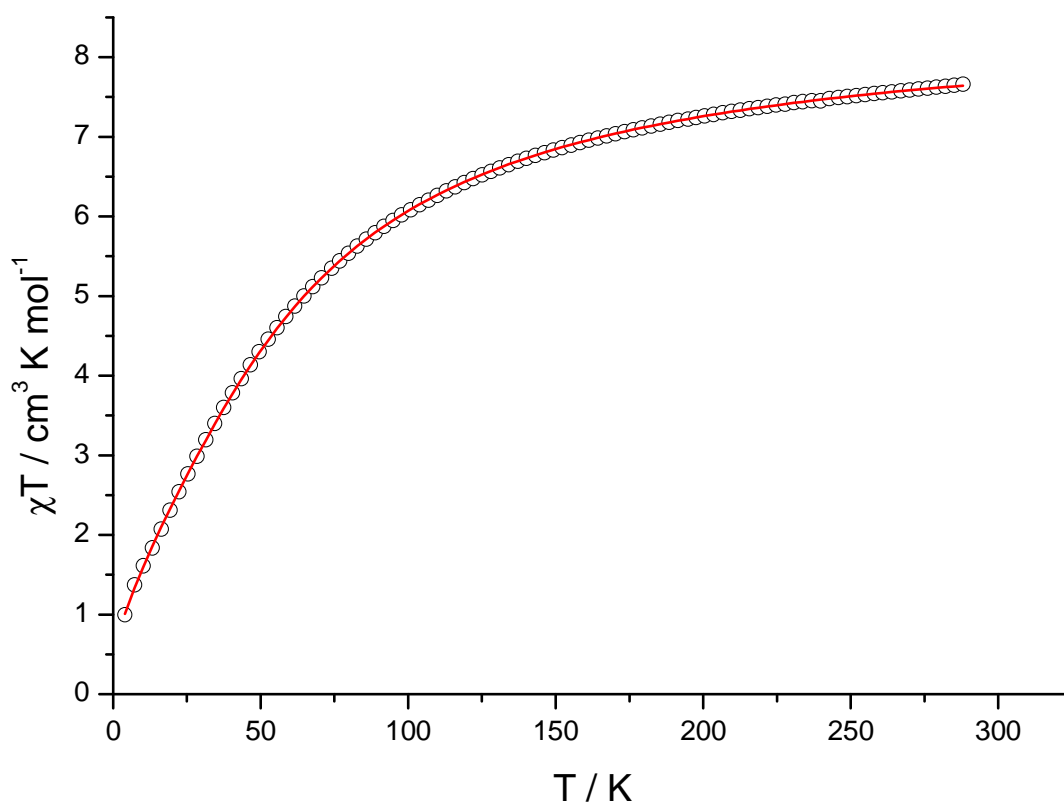


Abbildung 32: Experimentelle Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Durch den kleineren Spin am Manganzentralion mit der Oxidationszahl +III, liegen die Messwerte gegen hohe Temperaturen im Vergleich zu dem homovalenten Mangan(II,II)-Komplex tiefer. Eine Simulation der Messung mit dem Computerprogramm *JuIX* liefert als Ergebnis für die Kopplung zwischen den beiden Manganzentralionen den Wert von $-5,7 \text{ cm}^{-1}$. Die Austauschwechselwirkung zwischen dem Mangan(II)-Ion und den beiden Radikalen ist mit $1,6 \text{ cm}^{-1}$ im ferromagnetischen Bereich und von kleinerer Größe. Das Mangan(III)-Ion koppelt ebenfalls ferromagnetisch mit den beiden Radikalliganden, in diesem Fall aber etwas stärker mit $4,7 \text{ cm}^{-1}$. Die g-Faktoren für beide Radikalliganden und das Mangan(II)-Ion werden fest auf 2,00 eingestellt, der g-Faktor des Mangan(III)-Ions wird mit der Simulation auf 2,12 bestimmt.

Wird die 3D-Fehlerfläche der Korrelation zwischen der Kopplung zwischen beiden Manganionen (J_{12}) mit der Kopplung zwischen dem Mangan(II)-Ion und den Radikalliganden (J_{13}) betrachtet, so ist die starke Korrelation der Wertepaare zu erkennen.

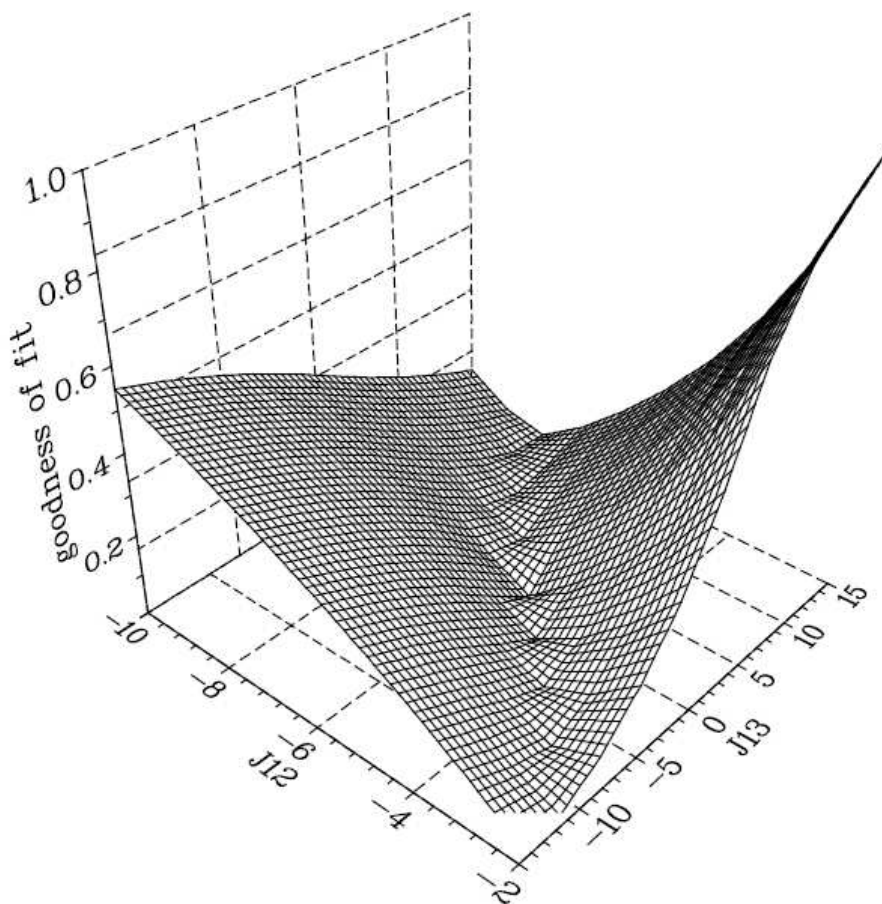


Abbildung 33: 3D Fehlerfläche der Simulation der magnetischen Messung von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$

Zu sehen ist in der Abbildung 33 eine Reihe von energetischen Minima, die jeweils ein mögliches Wertepaar der beiden magnetischen Kopplungen angeben, mit denen die experimentelle Kurve wiedergegeben werden kann. Das energetische Minimum liegt hierbei bei den zuvor genannten Werten von $-5,7 \text{ cm}^{-1}$ für die intermetallische Kopplung, und bei $1,6 \text{ cm}^{-1}$ für die Wechselwirkung unter Beteiligung der Radikalliganden.

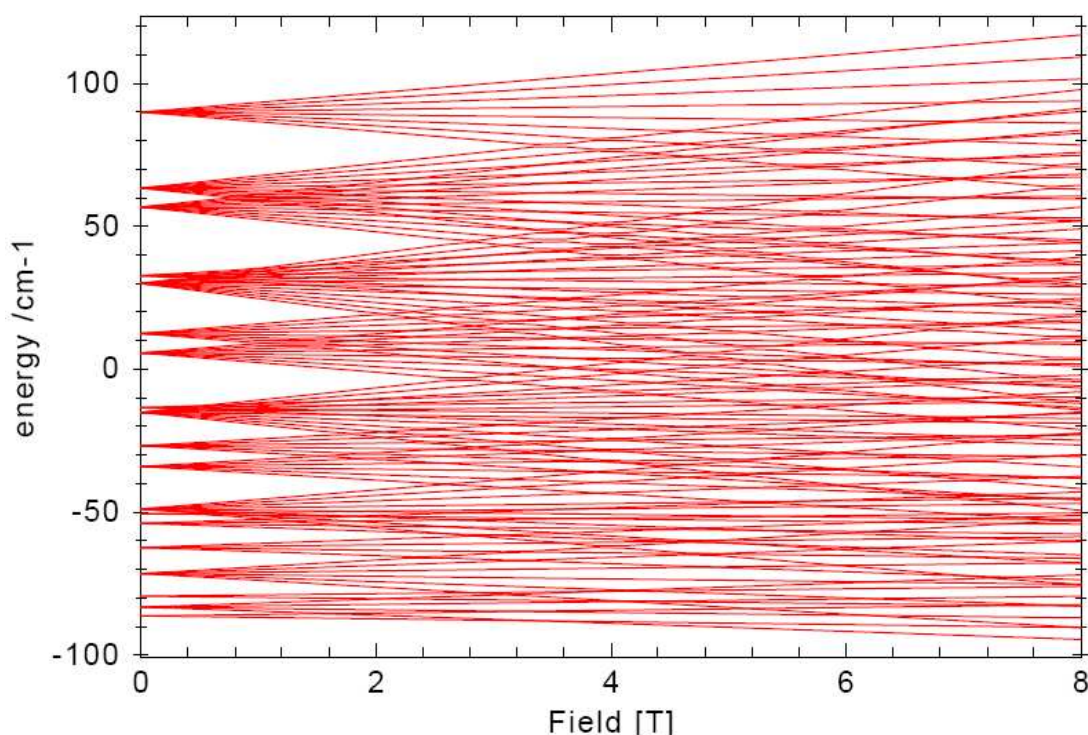


Abbildung 34: Energieniveaudiagramm von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$

Das Energieniveaudiagramm des heterovalenten Komplexes zeigt als energetisch tiefsten Zustand einen Tripletzustand an, und nur $1,1 \text{ cm}^{-1}$ erhöht einen Quintettzustand. Demnach kann der kleinste gemessene χT -Wert von $1,01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ in Abbildung 32 damit erklärt werden, dass der Quintettzustand bei einer Temperatur von 2 K noch ausreichend populiert ist. Dadurch wird in der magnetischen Messung mit dem SQUID-Magnetometer bei einer Temperatur von 2 K ein χT -Wert größer als $0,375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, welcher einen isolierten Tripletzustand beschreibt, erhalten.

EPR-Spektroskopie

Das X-Band EPR-Spektrum des homovalenten radikalverbrückten $\text{Mn}_2(\text{II,II})$ -Komplexes, aufgenommen bei 10 K und einer angelegten Frequenz von 9,769 GHz, zeigt zwei Signale. Der wesentlich intensivere Übergang erscheint bei einem g-Faktor von 2,008, ein schwächerer Übergang bei einem g-Faktor von 3,93. Das Signal mit dem g-Faktor von 2,008 wird dem Elektronenspin am Radikal zugeordnet. Das Signal bei einem g-Faktor von $g = 3,93$ ist das Halbfeldsignal des Tripletgrundzustandes, welcher mit den Kernspins beider Manganionen koppelt. Die Mangan(II)-Ionen liefern selbst kein Signal, da sie antiferromagnetisch gekoppelt einen effektiven Spin von $S = 0$ besitzen.

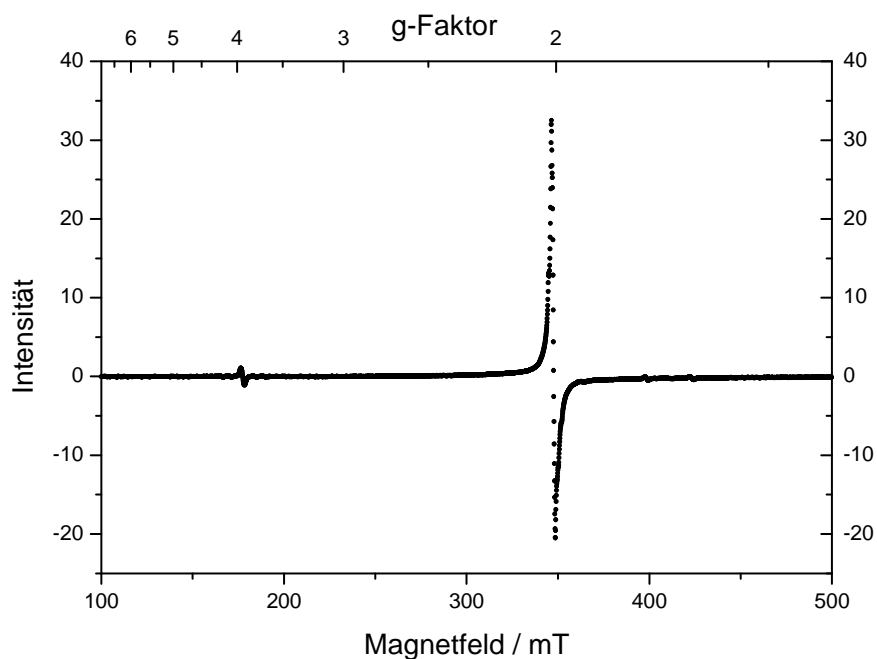


Abbildung 35: EPR-Spektrum von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Wird in einem kleineren Magnetfeldbereich um das intensivere Signal gemessen, so kann dieses besser aufgelöst werden. In der Abbildung 36 ist die Anisotropie des g-Faktors und des A-Tensors, sowie ansatzweise die Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Elektronenspin mit dem Kernspin der benachbarten Stickstoffatome zu sehen.

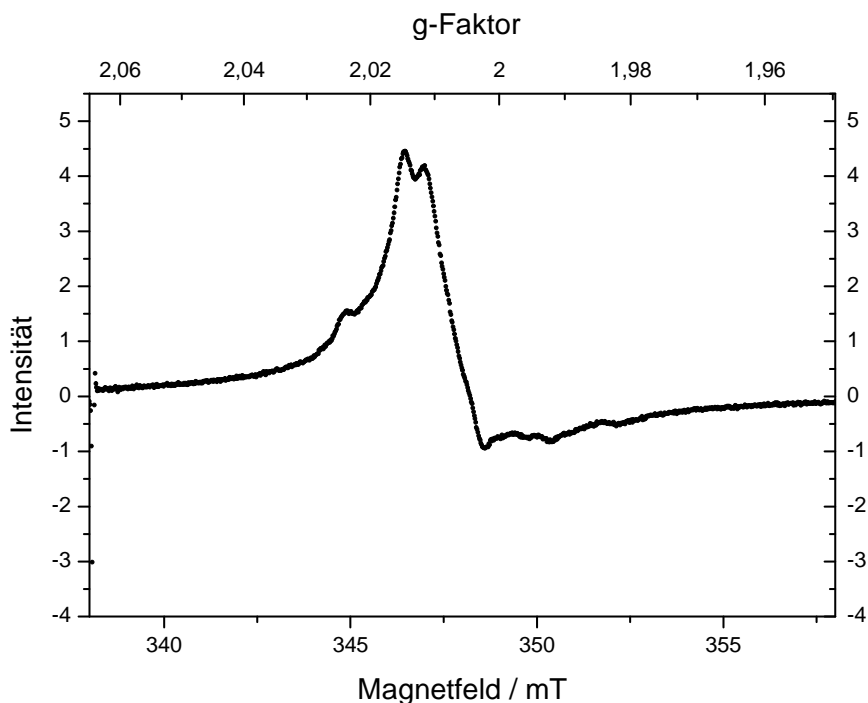


Abbildung 36: Um den g-Faktor $g = 2$ besser aufgelöstes EPR-Spektrum von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Im Vergleich zu einem publizierten EPR-Spektrum von einem freien p-NIT-phenolat bei 10 K sind gewisse Ähnlichkeiten zu erkennen.^[55] In diesem Vergleichsspektrum ist das Nitronyl Nitroxid ebenfalls in fester Matrix vermessen worden, und durch Simulation des EPR-Spektrums werden die anisotropen g-Faktoren von $g_{xx} = 2,0120$, $g_{yy} = 2,0105$ und $g_{zz} = 2,0030$ erhalten. Die Werte für die Hyperfeinwechselwirkung liegen bei $A_{xx} = -4,5$ G, $A_{yy} = -4,5$ G und $A_{zz} = 19,5$ G. Durch Vergleich des EPR-Spektrums mit der Simulation des Literaturspektrums ist zu sehen, dass die Übergänge bei gleichen Magnetfeldern liegen, aber deren Form verschieden sind.

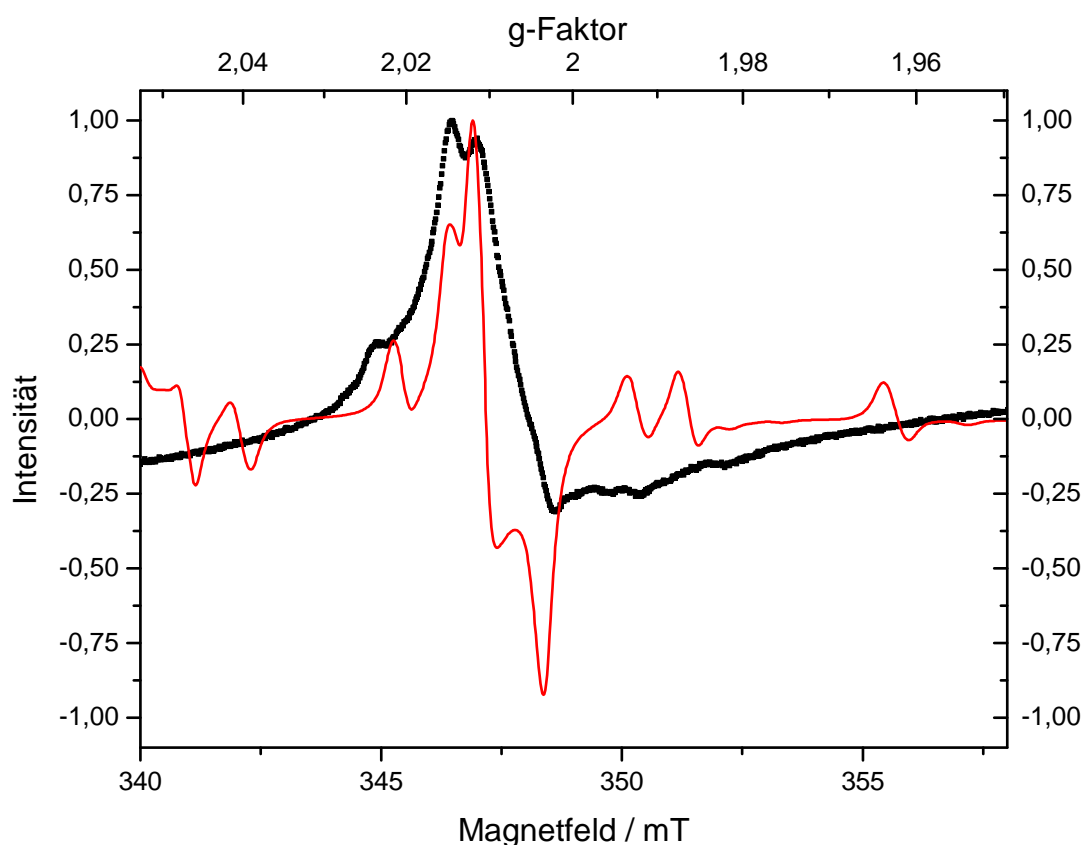


Abbildung 37: EPR-Spektrum und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Die durchgezogene rote Linie stellt die Simulation mit einer Linienbreite von 0,40 G dar, in welcher die fünf Übergänge mit dem typischen Kurvenverlauf für eine anisotrope Verteilung der Elektronendichte in den Orbitalen des ungepaarten Elektrons des NIT-Radikals zu sehen sind. Die Veränderung des EPR-Spektrums im Vergleich zum Literaturspektrum ist wohl auf Sättigungseffekte bei der Messung der gefrorenen Probe zurückzuführen, wodurch die Hyperfeinwechselwirkung nicht mehr gut zu sehen ist.

Wird das Energieschema der Aufspaltung der Elektronenspin- und Kernspinzustände in Abbildung 38 betrachtet, so kann das Auftreten der fünf Übergänge erklärt werden. Jeder Zustand des Elektronenspins erfährt mit den Kernspins beider Stickstoffatome eine Wechselwirkung, so dass zehn energetisch verschiedene Zustände daraus resultieren, von denen die Zustände mit dem Kernspin von $m_l = 0$ dreifach, und die mit den Kernspins von $m_l = +/-1$ jeweils zweifach entartet sind.

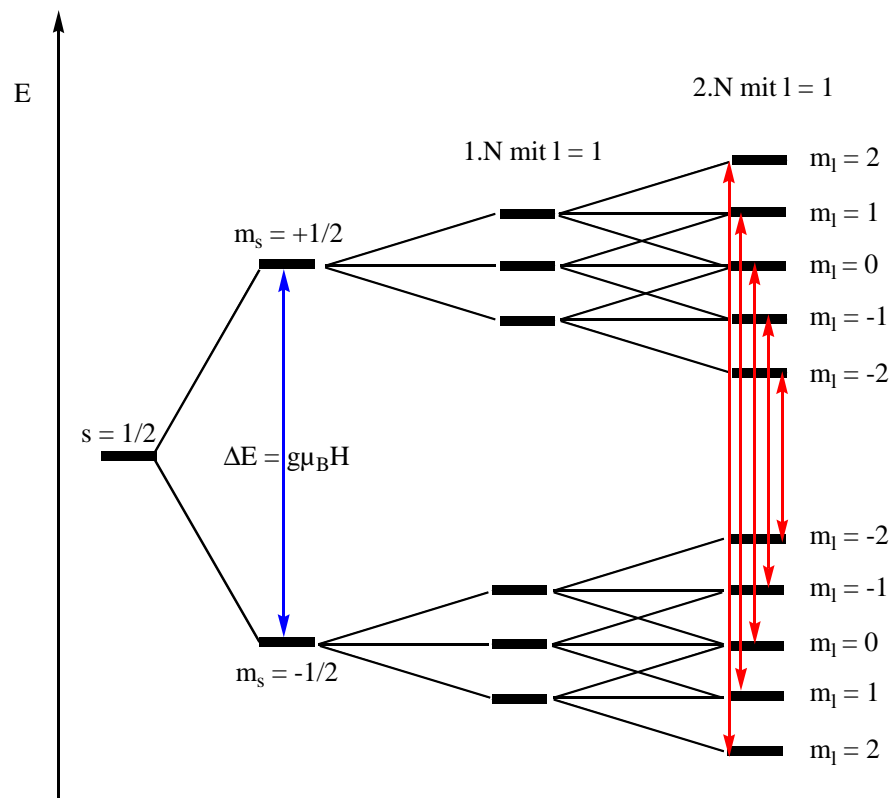


Abbildung 38: Elektronenübergänge im EPR-Spektrum des NIT-Radikals

Die Auswahlregeln für die Elektronenspinübergänge der EPR-Spektroskopie sagen aus, dass sich die Elektronenspinquantenzahl um den Betrag Eins ändern ($\Delta m_s = +/- 1$), und dass die Kernspinquantenzahl gleich bleiben muss ($\Delta m_l = 0$). Die roten Pfeile in Abbildung 38 stellen die fünf möglichen Übergänge dar. Durch die fünf Linien im EPR-Spektrum ist gezeigt, dass sich das freie Elektron im Radikal an beiden Stickstoffatomen aufhält und somit über die ONCNO-Einheit des Fünfrings verteilt vorliegt.

Ein besser aufgelöstes EPR-Spektrum um die Umgebung eines g -Faktors von $g = 4$ wurde leider nicht gemessen. Durch Vergrößerung dieses Bereiches aus dem in Abbildung 35 gezeigten Spektrum kann das Signal noch ausreichend aufgelöst betrachtet werden.

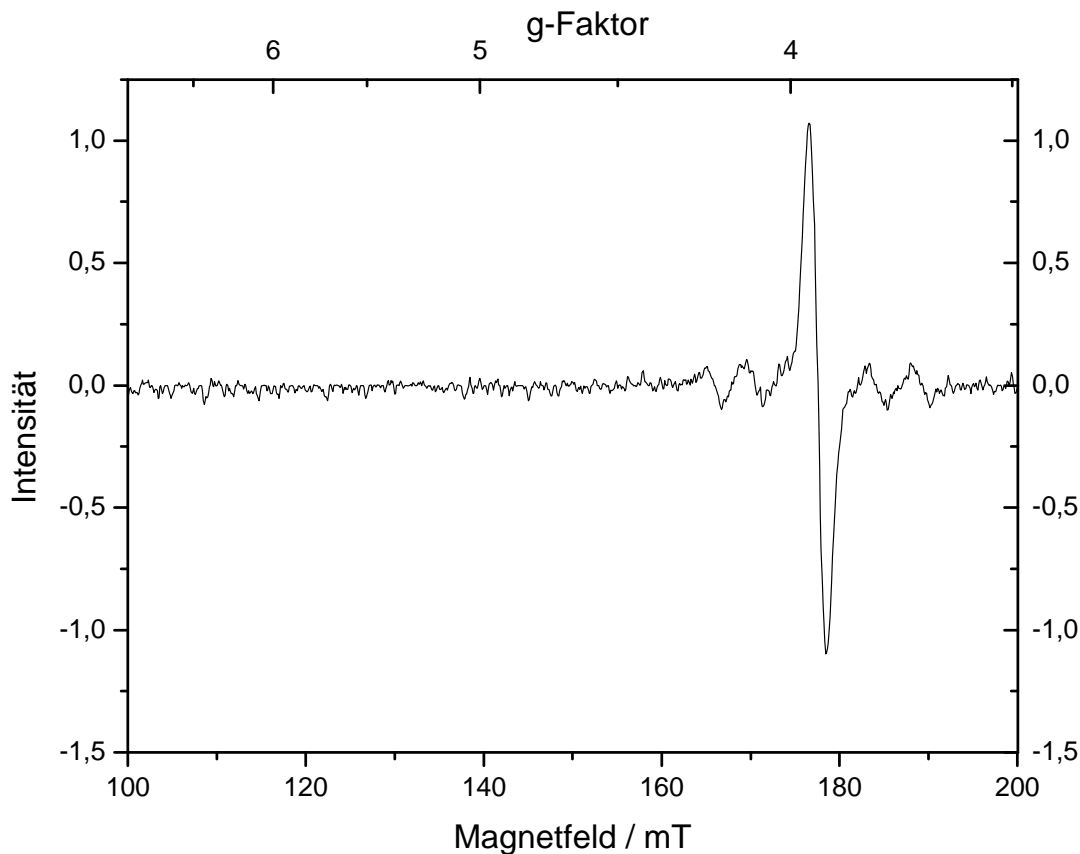


Abbildung 39: Vergrößerung des EPR-Spektrum von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpm})_2(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Zu sehen sind mindestens fünf Linien mit einem mittleren g -Faktor von 3,93, die aus der Hyperfeinwechselwirkung des Triplettgrundzustandes mit den Kernspins von $m_I = 5/2$ der beiden Manganionen resultieren.

Bei diesem Halbfeldsignal handelt es sich um einen „verbotenen“ Übergang, wodurch sich die schwache Intensität erklären lässt. Die Auswahlregeln für Übergänge des Elektronenspins sagen aus, dass sich die Spinquantenzahl m_s um ± 1 ändern muss. Wenn gleichzeitig ein Triplettgrundzustand und eine Nullfeldaufspaltung vorliegen, kann auch der „verbotene“ Übergang mit einer Veränderung der Elektronenspinquantenzahl um $\Delta m_s = \pm 2$ gesehen werden. Durch die Nullfeldaufspaltung ist bereits bei Abwesenheit eines Magnetfeldes die Entartung der Elektronenspinzustände aufgehoben. Die Zustände mit dem gleichen Betrag der Elektronenspinquantenzahl sind noch entartet, unterscheiden sich aber in ihrer Energie

von den übrigen Zuständen. Bei einem Triplettzustand bedeutet das die Anwesenheit von zwei Energieniveaus mit den Spinquantenzahlen von $m_s = 0$ und von $m_s = \pm 1$. In Abbildung 40 sind die Aufhebung der Entartung des $m_s = \pm 1$ Zustandes im Magnetfeld und mögliche Elektronenspinübergänge dargestellt. Zu sehen ist, dass der Zustand mit $m_s = 1$ im kleinen Magnetfeld der nächst höhere Zustand zu $m_s = -1$ ist. Durch den „verbotenen“ Übergang zwischen diesen beiden Zuständen mit der Differenz $\Delta m_s = \pm 2$ kann das schwache Signal bei $g = 3,93$ erklärt werden.

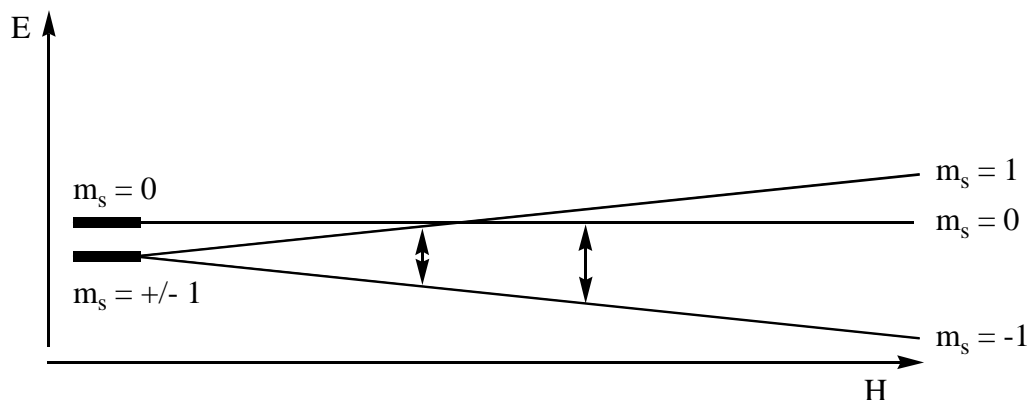


Abbildung 40: Dargestellte EPR-Übergänge eines Triplettzustandes mit Nullfeldaufspaltung

Aus der Hyperfeinwechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin von $m_l = 5/2$ der beiden Manganionen folgt eine weitere Aufspaltung der Linien. Insgesamt spaltet sich jeder Elektronenspinzustand in 36 weitere Linien auf, die je nach Hyperfeinwechselwirkung der Manganionen verschieden häufig entartet sein können. Wenn beide Manganionen eine identische Hyperfeinwechselwirkung mit dem Triplettzustand eingehen, dann spaltet sich jeder m_s -Zustand in elf weitere Linien auf. In diesem Fall wären auch elf Linien im EPR-Spektrum zu beobachten. Das in Abbildung 39 dargestellte EPR-Spektrum lässt sich besser durch die Hyperfeinwechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin von nur einem Manganion erklären, wodurch sechs Übergänge im EPR-Spektrum erscheinen.

X-Band EPR Spektren des heterovalenten Mangan(II,III)-Komplexes konnten nur noch an einem Gerät, welches mit Stickstoffkühlung betrieben werden kann, bei Raumtemperatur und 103 K gemessen werden. Das Raumtemperaturspektrum zeigt das Fünfliniensignal des Radikals bei einem mittleren isotropen g-Faktor von $g = 2,000$. Die Form dieses Signals erscheint wesentlich besser aufgelöst als in den EPR-Spektren bei 10 - 20 K. Auch hier ist eine Anisotropie der A-Tensoren zu sehen. Eine Simulation, in Abbildung 41 durch die rote Linie dargestellt, gibt mit dem g-Faktor von 2,0002 und den A-Tensoren $A_1 = A_2 = -0,70$ G und $A_3 = 0,70$ G bei einer Linienbreite von 0,78 G die Messung recht gut wieder. Bei Kühlung auf 103 K wird das Signal verrauscht, aufgeweitet und leicht zu einem kleineren g-Faktor ($g =$

1,993) verschoben. Ob bei dieser Temperatur bereits eine Kopplung des Mangan(II,III)-Kerns, mit einem effektiven Spin von $S = \frac{1}{2}$, mit den Kernspins der Manganatome einen Beitrag zur Veränderung des Spektrums gegenüber dem Raumtemperaturspektrum leistet ist ungewiss. Eine Messung bei tieferen Temperaturen war vor der Fertigstellung dieser Arbeit nicht mehr möglich.

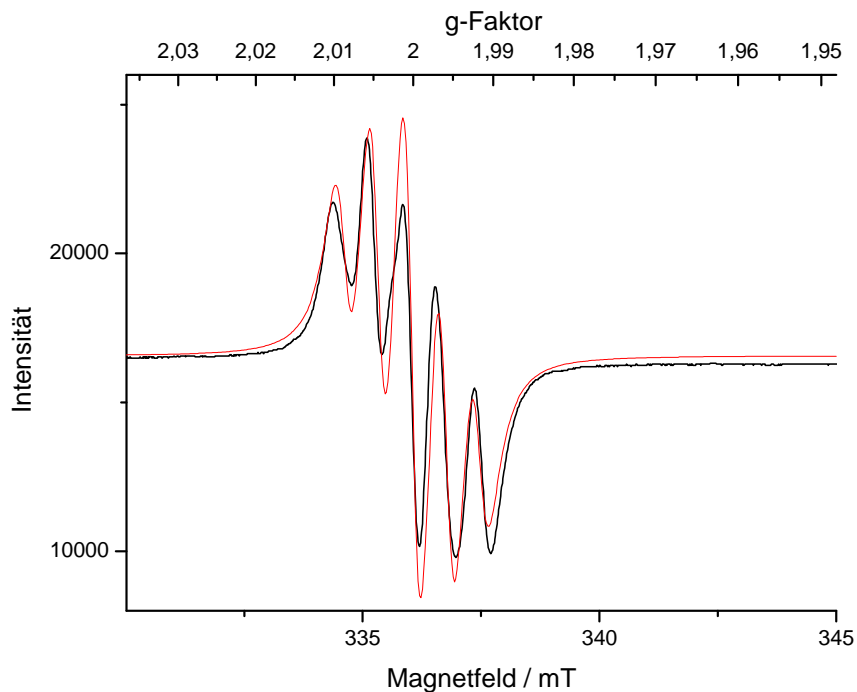


Abbildung 41: EPR-Spektrum und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpm})(\text{p-NIT-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$ bei Raumtemperatur

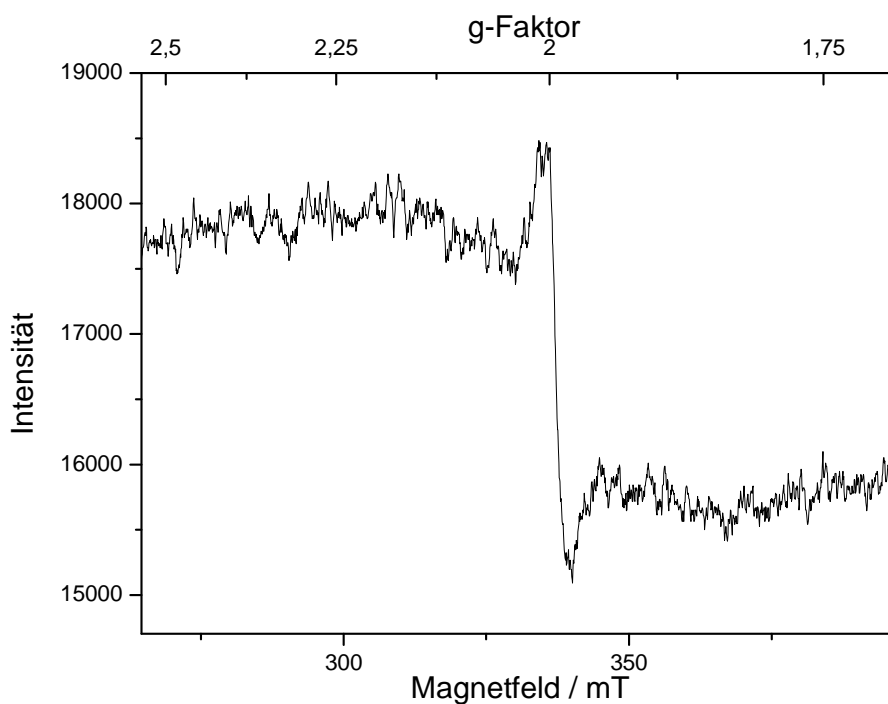


Abbildung 42: EPR-Spektrum von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpm})(\text{p-NIT-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$ bei 103 K

5.1.3 $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-Tol-sulf})_2]\text{ClO}_4$

Da die koordinierende funktionelle Gruppe am phenylsubstituierten Nitronyl Nitroxid verändert werden kann, erscheint es interessant weitere Brückenliganden mit einer anderen koordinierenden Gruppe als der Carboxylatgruppe zu verwenden. Als Beispiel einer Sulfonatgruppe wird das *para*-Toluolsulfonat eingesetzt.

Synthese und Struktur

Der sulfonatverbrückte Komplex wird durch Reaktion des Liganden Hbpmp mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und dem Natriumsalz der *para*-Toluolsulfonsäure in Methanol hergestellt. Der entstehende Niederschlag ist der Komplex, welcher durch langsames Einengen aus Acetonitril kristallisiert.

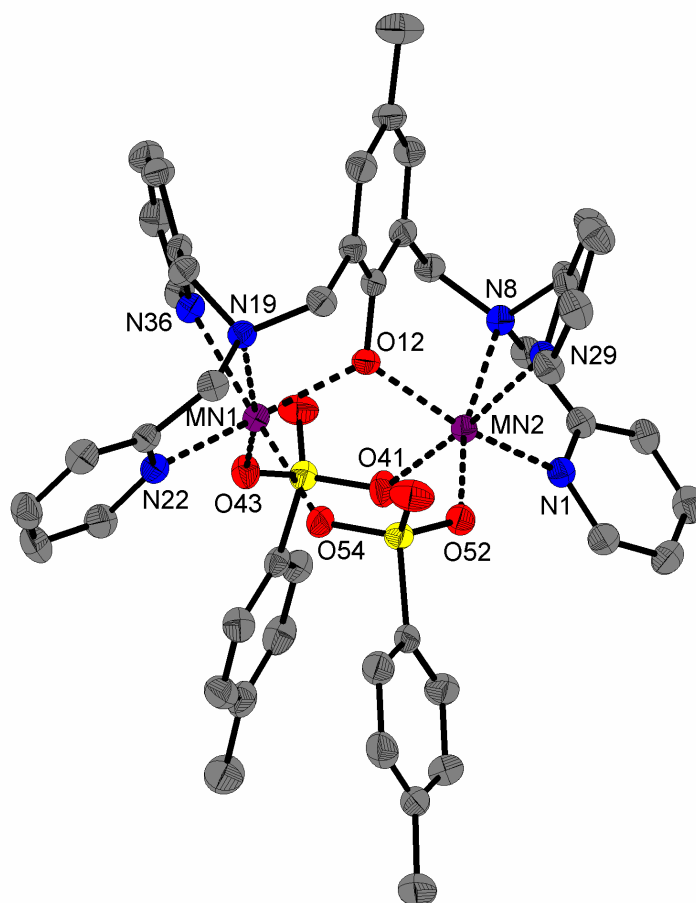


Abbildung 43: Molekülstruktur des Kations von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-Tol-sulf})_2]\text{ClO}_4$

In der abgebildeten Struktur des Molekülkations sind beide Manganionen durch das Alkoholat des Liganden bpmp^- und durch zwei *p*-Toluolsulfonate verbrückt. Des Weiteren

dienen jeweils die drei Stickstoffatome der beiden Koordinationstaschen als koordinierende Gruppen, so dass beide Manganzentralionen jeweils sechsfach koordiniert vorliegen.

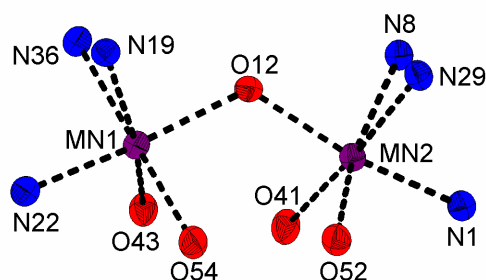


Abbildung 44: Darstellung der Koordinationsgeometrie der Zentralionen in $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(p\text{-Tol-sulf})_2]\text{ClO}_4$

Die Koordinationsgeometrie der Metallionen ist ein verzerrtes Oktaeder. Der Winkel zwischen den beiden Manganonien an dem verbrückenden Phenolatsauerstoff beträgt $120,30(7)^\circ$:

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(p\text{-Tol-sulf})_2]\text{ClO}_4$

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
O12 – Mn1	2,116(2)	O12 – Mn2	2,117(2)
N19 – Mn1	2,310(2)	N8 – Mn2	2,298(2)
N22 – Mn1	2,260(2)	N1 – Mn2	2,250(2)
N36 – Mn1	2,299(2)	N29 – Mn2	2,299(2)
O43 – Mn1	2,142(2)	O41 – Mn2	2,252(2)
O54 – Mn1	2,256(2)	O52 – Mn2	2,138(2)

O12 ist der Phenolatsauerstoff, die vier anderen Sauerstoffatome stammen von den *para*-Toluolsulfonatbrückenliganden. N19 und N8 sind die aliphatischen Stickstoffatome, an welche jeweils zwei 2-Methylpyridine gebunden sind. Die restlichen vier Stickstoffatome gehören zu den Pyridineinheiten des Liganden.

An den angegebenen Bindungslängen ist zu sehen, dass die Bindungen zwischen den Manganzentren und äquivalenten Donoratomen fast gleich lang sind. Die größte Differenz in der Bindungslänge zweier äquivalent koordinierender Donoratome zu einem Mangan(II)-Ion beträgt $0,008 \text{ \AA}$ außerhalb des angegebenen Fehlers. Die Mittlere Bindungslänge zu den Sulfonatsauerstoffen beträgt bei Mn1 $2,199 \text{ \AA}$, bei Mn2 $2,195 \text{ \AA}$. Die Pyridinstickstoffatome weisen zu Mn1 eine mittlere Bindungslänge von $2,280 \text{ \AA}$ auf, bei Mn2 beträgt diese $2,274 \text{ \AA}$. Alle Bindungslängen liegen in einem Bereich, der für dative Bindungen zu Mangan(II) charakteristisch ist.

Im Vergleich zu der Molekülstruktur des Komplexkations $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]^+$ sind die Stickstoff-Mangan-Bindungen alle von einer ähnlichen Länge. Unterschiede gibt es in der Länge der Sauerstoff-Mangan-Bindungen, die im sulfonatverbrückten Komplex alle etwas länger sind. Ähnlich wie im carboxylatverbrückten Komplex bildet jeder Sulfonatligand eine etwas längere und eine etwas kürzere dative Bindung aus. Die mittlere Bindungslänge der kürzeren dativen Carboxylatbindung beträgt 2,100 Å, die längere dagegen im Mittel 2,176 Å. Damit sind diese um 0,040 Å bzw. um 0,078 Å kürzer als die dativen Sulfonatbindungen. Ein Grund für diesen Unterschied kann in der koordinierenden Gruppe gefunden werden. Da die Sulfonatgruppe im Vergleich zur Carboxylatgruppe ein Sauerstoffatom mehr besitzt, ist diese Gruppe sterisch anspruchsvoller. Um genügend Raum für eine zweifache Koordination an die Manganionen zu schaffen wird im sulfonatverbrückten Komplex der Winkel zwischen beiden Manganionen am verbrückenden Phenolatsauerstoff um 10° vergrößert. Durch diesen zusätzlichen Raum können beide Brückenliganden an beide Manganionen binden und haben in der Koordinationssphäre der Zentralionen mehr Raum zur Verfügung als die Carboxylatliganden im *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex. Durch diesen mehr vorhandenen Raum können auch die Sauerstoff-Mangan-Bindungen etwas länger sein.

Elektrochemie

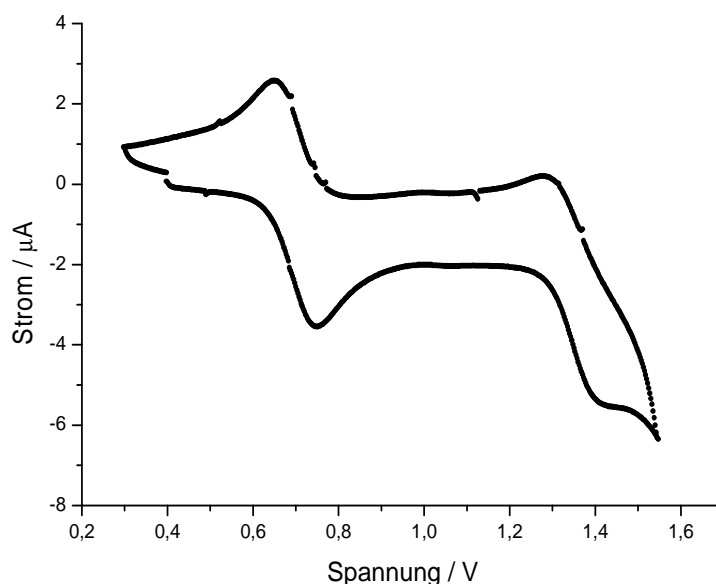


Abbildung 45: Cyclovoltammogramm von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-Tol-sulf})_2]\text{ClO}_4$

Das Cyclovoltammogramm des sulfonatverbrückten Komplexes weist zwei Elektronenübergänge auf, von denen der bei 0,43 V redox-reversibel erscheint. Diesem Potential wird der Ein-Elektronenübergang $\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III})$ zugeordnet. Der Übergang bei einem Potential von 1,1 V stellt den Ein-Elektronenübergang $\text{Mn}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{III,III})$ dar. Weil nicht in beide Potentialrichtungen gleich viel Strom fließt, handelt es sich um einen quasi

redox-reversiblen Übergang. Dies bedeutet, dass die Oxidationsstufe bei einem Potential größer als 1,1 V nicht so stabil wie bei einem Potential von kleiner 1,1 V ist. Demnach reagiert Substanz während der Messung ab, und nur ein kleiner Teil von dem was elektrochemisch gebildet wurde, kann zurückreagieren.

Magnetische Suszeptibilität

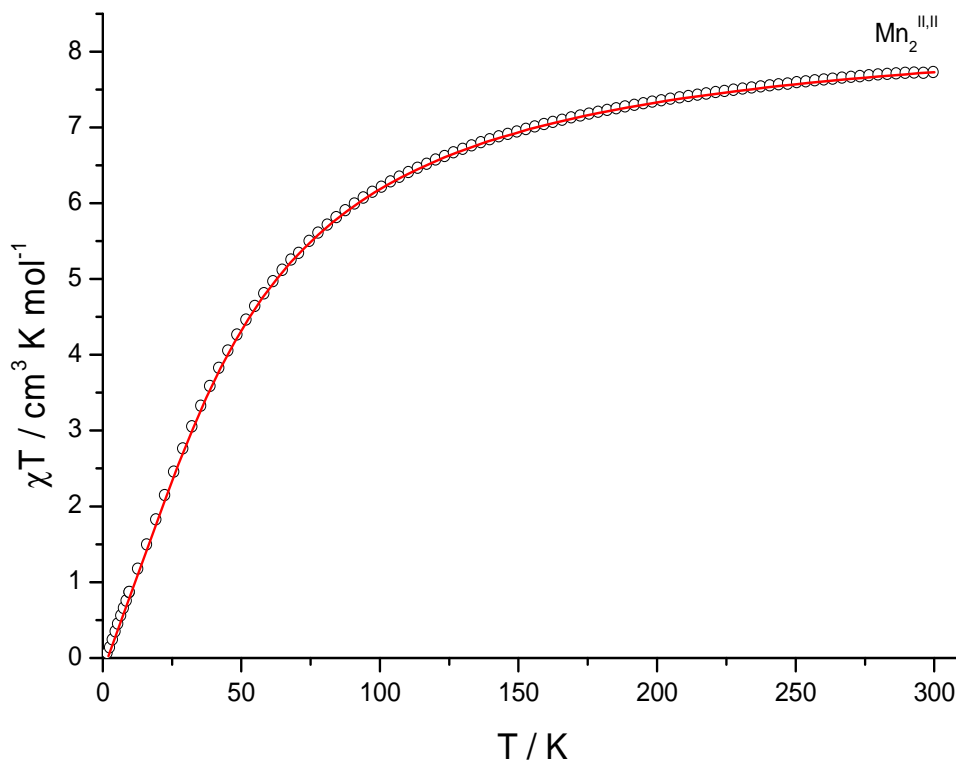


Abbildung 46: Experimentelle Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bmp})(\text{p-Tol-sulf})_2]\text{ClO}_4$

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigt für diesen Komplex anhand der Auftragung von χT gegen T eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Mangan(II)-Zentren an. Bei 300 K wird ein χT -Wert von $7,72 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bestimmt, der noch unterhalb dem Wert für zwei nicht wechselwirkende Spinzentren mit jeweils $S = 5/2$ liegt. Gegen tiefe Temperaturen ist ein Abfall des Kurvenverlaufs zu sehen, der bis zu einem Wert von $\chi T = 0,05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von 2 K führt. Dieser Kurvenverlauf kann gut angenähert werden, indem in einer Simulation der g-Faktor von $g = 1,97$ und eine magnetische Austauschwechselwirkung von $-3,4 \text{ cm}^{-1}$ angenommen werden. Der Spingrundzustand beträgt gemäß der antiferromagnetischen Kopplung zwischen beiden Mangan(II)-Ionen $S = 0$, welcher einem χT -Wert von Null entspricht.

Die magnetische Austauschwechselwirkung zwischen beiden Mangan(II)-Ionen ist in diesem Komplex von ähnlicher Größe wie in den carboxylatverbrückten Mangan(II,II)-Komplexen.

5.1.4 Korrelation zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften

Mit dem Liganden Hbpmmp ist es gelungen diverse zweikernige Mangankomplexe zu synthetisieren, die sich im Brückenliganden oder in der Oxidationsstufe unterscheiden.

Das primäre Ziel ist es, die Manganzentralionen mit dem *para*-benzoatsubstituierten paramagnetischen Nitronyl Nitroxid (p-NIT-bz) zu verbrücken, um so die magnetische Wechselwirkung zwischen den Spins der Metallionen und des Radikalliganden zu untersuchen. Da zuerst sowohl ein Eindruck über die Komplexbildung, als auch über die Zusammensetzung dieser Mangankomplexe mit dem Liganden Hbpmmp, sowie über die Größe der magnetischen Austauschwechselwirkung ohne Beteiligung eines radikalischen Brückenliganden gewonnen werden soll, wird zuerst *para*-Nitrobenzoat als Brückenligand verwendet. Das *para*-Nitrobenzoat kann mit seiner elektronenziehenden Nitrogruppe in *para*-Stellung die NIT-Gruppe im p-NIT-bz simulieren, und somit Komplexe mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften darstellen.

Es ist leider nicht gelungen p-NIT-bz verbrückte Komplexe in einer solchen Art und Weise zu kristallisieren, dass für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Die erfolgreiche Synthese eines *para*-toluolsulfonatverbrückten Komplexes lässt hoffen, dass auch p-NIT-sulfonatverbrückte Komplexe erstellt werden können.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse der CV- und SQUID-Messungen von Mangankomplexen mit Hbpmmp

Komplex	E°_1 / V	E°_2 / V	g_1	G_2	J / cm^{-1}	Winkel M-O-M / °
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{p-Tol-sulf})_2$	0,43	1,10	1,97	1,97	-3,4	120,30(7)
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{p-NIT-bz})_2$	0,14	0,81	2,04	2,04	-4,9	
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{p-NIT-bz})_2$			2,00	2,12	-5,7	
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$	0,19	0,75	1,95	1,95	-3,3	110,31(7)
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$			1,87	2,00	-4,6	
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{bz})_2$	0,11	0,71	2,00 ^[86]	2,00 ^[86]	-5,5 ^[86]	
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{bz})_2$			2,00 ^[86]	2,00 ^[86]	-6,3 ^[86]	116,6(5) ^[86]
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{OAc})_2$	0,07 ^[88]	0,60 ^[88]	2,00 ^[86]	2,00 ^[86]	-4,9 ^[86]	107,9(1) ^[84]
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{OAc})_2$			2,00 ^[86]	2,00 ^[86]	-6,1 ^[86]	114,4(2) ^[88]

An den Potentialen für die Reduktion bzw. Oxidation der Mangankomplexe ist ein deutlicher Trend zu sehen, der sich mit elektronischen Effekten erklären lässt. Brückenliganden mit elektronenschiebenden Gruppen (Acetat, Benzoat) zeigen niedrige Potentiale für eine Oxidation von $\text{Mn}_2^{\text{II,II}} \rightarrow \text{Mn}_2^{\text{II,III}}$ und $\text{Mn}_2^{\text{II,III}} \rightarrow \text{Mn}_2^{\text{III,III}}$. Die elektronenziehenden Gruppen (p-Nitrobenzoat, p-NIT-benzoat und p-Toluolsulfonat) zeigen hier die größten Potentiale. Demnach ist es energetisch aufwendiger Elektronen aus einem Metallorbital zu entfernen, und dieses damit zu oxidieren, wenn ein elektronenziehender Brückenligand an das Metall bindet. Durch einen elektronenziehenden Substituent wird die Elektronendichte am Metall erniedrigt, und die resultierende Elektronendichte erfährt eine größere Anziehung durch den positiv geladenen Atomkern. Für elektronenschiebende Liganden erhöht sich die Elektronendichte am Mangan(II)-Ion, wodurch es leichter wird, Elektronen zu entfernen, da sich nun eine schwächere effektive Kernladung pro Elektron auswirkt.

Die magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Metallzentren sind in allen Komplexen schwach antiferromagnetisch. Da die Größe des magnetischen Austauschs von der Überlappung der beteiligten magnetischen Orbitale und somit von deren Winkel zueinander abhängt, ist eine Elektronendichte-, Abstands- und Winkelabhängigkeit zu diskutieren.

Allerdings ist eine Diskussion über einen vorliegenden Trend schwer zu begründen, da alle magnetischen Austauschwechselwirkungen von recht kleiner Größenordnung sind, und die Werte für alle Verbindungen sehr nahe beieinander liegen.

Zur Winkelabhängigkeit fällt auf, dass bei den homovalenten Mangan(II,II)-Komplexen ein größerer Bindungswinkel zwischen beiden Metallen am Phenolatsauerstoff des Liganden bpmp^- ebenfalls eine kleinere magnetische Austauschwechselwirkung zur Folge hat. Dieser Trend ist schwer zu diskutieren, da nicht viele Molekülstrukturen entsprechender Mangan-komplexe vorliegen. Außerdem fällt auf, dass durch Erhöhung der Oxidationsstufe an einem Manganion die magnetische Austauschwechselwirkung zunimmt. Dieser Trend kann durch die kürzeren Bindungen im Komplex und einem damit verbesserten magnetischen Austausch erklärt werden.

Der Pfad der magnetischen Wechselwirkung läuft aufgrund des kürzeren Weges nicht über die Carboxylatbrücke, sondern über das verbrückende Phenolat. In den beiden strukturell beschriebenen homovalenten Mangan(II,II)-Komplexen beträgt die mittlere Bindungslänge des Phenolatsauerstoffs zu beiden Manganzentralionen im *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex 2,106(2) Å, und im Fall des acetatverbrückten Komplexes 2,11(3) Å. Damit haben in beiden Komplexen die Mangan-Phenolatsauerstoffbindungen innerhalb des Fehlers praktisch die gleiche Länge. Der Unterschied der magnetischen Wechselwirkung der Mangan(II)-Ionen in beiden Komplexen von $-3,3 \text{ cm}^{-1}$ (*para*-nitrobenzoatverbrückt) und $-4,9 \text{ cm}^{-1}$ (acetatverbrückt) könnte demnach auf elektronischen Eigenschaften und dem Unterschied im Winkel der Phenolatbrücke beruhen, welche im acetatverbrückten Fall mit $107,9(1)^\circ$ etwa $2,5^\circ$ kleiner ist.

Allerdings wird den elektronischen Effekten und dem Winkel der Brücke zwischen den beiden Manganzentralionen an dem Phenolatsauerstoff in diesem Fall keine große Bedeutung in der Diskussion über die Größe der magnetischen Wechselwirkung beigemessen. Das wird deutlich wenn der radikalverbrückte homovalente Mangankomplex mit seinen Eigenschaften diskutiert und mit den beiden strukturell charakterisierten Komplexen verglichen wird. So liegt das Potential der ersten Oxidation von der Mn(II,II) Stufe im homovalenten radikalverbrückten Komplex zu der Mn(II,III) Spezies (0,14 V) zwischen den Potentialen der *para*-nitrobenzoat- (0,19 V) und acetatverbrückten (0,07 V) Komplexe, hierbei aber näher an der Potentiallage des *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplexes. Daher sollten die elektronischen Eigenschaften dieses Komplexes zu denen des *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplexes ähnlich sein. Für die mittlere Länge der Bindungen zwischen den Manganzentralionen und dem Phenolatsauerstoff wird eine ähnliche Länge wie in den beiden bekannten Molekülstrukturen erwartet. Die magnetische Austauschwechselwirkung im homovalenten radikalverbrückten Komplex liegt dagegen aber mit $-4,9 \text{ cm}^{-1}$ um $1,6 \text{ cm}^{-1}$ stärker im antiferromagnetischen Bereich als im *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex, und hat damit die gleiche Größe wie die magnetische Wechselwirkung im acetatverbrückten Komplex. Also ähnelt der radikalverbrückte homovalente Mangankomplex in den Redox-eigenschaften mehr dem *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex, zeigt aber eine fast identische magnetische Wechselwirkung zwischen den Manganionen wie im acetatverbrückten Komplex.

Wenn berücksichtigt wird, dass der g-Faktor in der Simulation der magnetischen Messung der Suszeptibilität des *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplexes etwas zu klein ist, muss auch der erhaltene Wert dieser magnetischen Austauschwechselwirkung kritisch hinterfragt werden, wodurch dieser leicht abweichen kann. Sollte die Größe dieser magnetischen Kopplung etwa -5 cm^{-1} (wie im Komplex mit dem später erwähnten Liganden Hbp^tBp) sein, dann ist allein die Bindungslänge der Phenolat-Metall-Bindung für die Größe der Wechsel-

wirkung entscheidend, da selbst über verschiedene Bindungswinkel die gleiche magnetische Kopplung erhalten wird.

Die geringe Abhängigkeit der magnetischen Wechselwirkung von dem Bindungswinkel kann dadurch erklärt werden, dass alle fünf d-Orbitale einfach besetzt sind, und somit magnetische Orbitale darstellen. Daher gibt es viele mögliche Überlappungen, die selbst bei einer Veränderung des Bindungswinkels noch einen positiven Überlapp und damit eine antiferromagnetische Kopplung zur Folge haben.

In den strukturell charakterisierten heterovalenten Mangankomplexen betragen die mittleren Bindungslängen zwischen dem Phenolatsauerstoff und den Manganzentralionen innerhalb des Fehlers ebenfalls die gleiche Länge. Im benzoatverbrückten Fall sind es 2,0445(10) Å, im acetatverbrückten Fall 2,048(4) Å. Damit sind die Bindungen etwa 0,06 Å kürzer als in den homovalenten Mangankomplexen. Die fast gleiche Größe der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Manganzentralionen von $-6,1 \text{ cm}^{-1}$ und $-6,3 \text{ cm}^{-1}$ kann über die ähnlich lange Bindung zwischen dem verbrückenden Phenolatsauerstoffatom und den Manganzentralionen erklärt werden. Die Differenz von $2,2^\circ$ im Winkel der Brücke scheint demnach keinen großen Unterschied hinsichtlich der Größe der Austauschwechselwirkung zu machen. Zusätzlich besitzen beide Brückenliganden ähnliche elektronische Eigenschaften, was an ähnlichen Potentialen für die metallzentrierte Oxidation bzw. Reduktion erkannt werden kann. Somit scheint die um etwa 1 cm^{-1} stärkere antiferromagnetische Austauschwechselwirkung in den heterovalenten Mangan(II,III)-Komplexen, bezüglich der homovalenten Mangan(II,II)-Komplexe, an dem kürzeren Wechselwirkungspfad zu liegen. Somit kann auch die um $0,8 \text{ cm}^{-1}$ stärker antiferromagnetische Kopplung des heterovalenten radikalverbrückten Komplexes im Vergleich zu dem homovalenten radikalverbrückten Mangan(II,II)-Komplex über die kürzeren Bindungen und dem daraus resultierenden kürzeren Kopplungspfad erklärt werden.

In nachfolgender Tabelle sind beide Bindungslängen zwischen beiden Manganzentralionen und dem verbrückenden Phenolatsauerstoff aufsummiert, um die gesamte Länge des magnetischen Austauschpfades zu zeigen.

Tabelle 6: Korrelation zwischen der Länge des Wechselwirkungspfades und der magnetischen Wechselwirkung

Komplex	Austauschpfad / Å	J / cm ⁻¹
Mn ^{II,II} (p-Tol-sulf) ₂	4,233(4)	-3,4
Mn ^{II,II} (p-NO ₂ -bz) ₂	4,213(2)	-3,3
Mn ^{II,III} (bz) ₂	4,089(19) ^[86]	-6,3 ^[86]
Mn ^{II,II} (OAc) ₂	4,220(6) ^[84]	-4,9 ^[86]
Mn ^{II,III} (OAc) ₂	4,096(8) ^[88]	-6,1 ^[86]

Wird der Wert der magnetischen Wechselwirkung im homovalenten *para*-nitrobenzoatverbrückten Mangankomplex angezweifelt, so hat der bisher nicht diskutierte homovalente *para*-toluolsulfonatverbrückte Komplex mit dem längsten Kopplungspfad auch die kleinste magnetische Wechselwirkung zwischen den Mangan-Ionen aufzuweisen. Generell folgt aus einem kurzen Austauschpfad eine größere magnetische Wechselwirkung, aus einem längeren Austauschpfad eine schwächere.

5.2 Eisenhaltige Komplexe

5.2.1 $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/4 \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

Synthese

Die Synthese des *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplexes gelingt durch Reaktion des Liganden Hbpmp mit $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und dem Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure in Methanol. Nach Rühren für 2 Stunden wird filtriert, und das Filtrat zur Trockene eingedunstet. Der Rückstand wird mit Chloroform gewaschen und anschließend getrocknet.

Die Messwerte der Elementaranalyse passen nicht mit den berechneten Werten überein, allerdings stimmt das Verhältnis von C / H / N. Demnach ist eine Verunreinigung vorhanden, die weder Kohlenstoff-, noch Wasserstoff-, noch Stickstoffatome enthält. Das könnte z.B. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ sein, da sich die Elementaranalyse mit der Zusammensetzung $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/4 \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ beschreiben lässt.

Elektrochemie

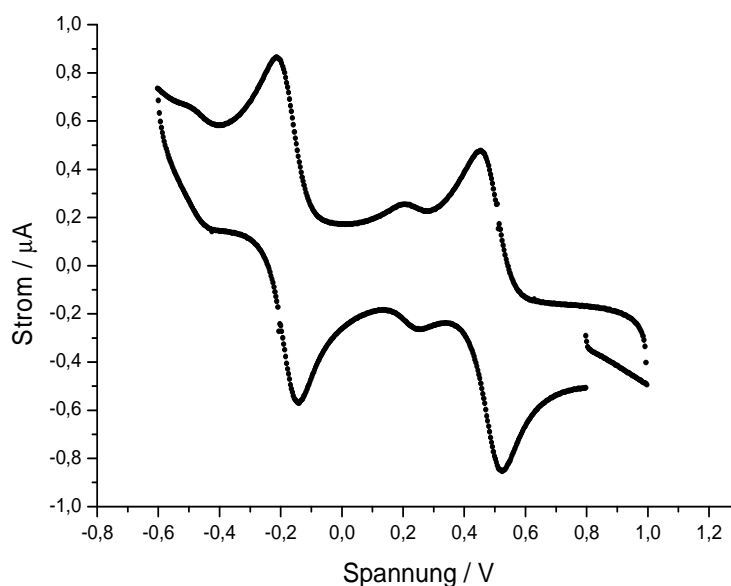


Abbildung 47: Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1/4 \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

Das Cyclovoltammogramm in Abbildung 47 zeigt zwei redox-reversible Übergänge, die den metallzentrierten Ein-Elektronenübergängen $\text{Fe}_2(\text{II},\text{II}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{II},\text{III}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{III},\text{III})$ zugeordnet werden können.^[74] Gegen Ferrocen, als internen Standard gemessen, liegen die Potentiale der Redoxprozesse bei -0,26 V ($\text{Fe}_2(\text{II},\text{II}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{II},\text{III})$) bzw. bei 0,41 V ($\text{Fe}_2(\text{II},\text{III}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{III},\text{III})$). Durch das negative Potential für den Übergang von $\text{Fe}_2(\text{II},\text{II})$ zu $\text{Fe}_2(\text{II},\text{III})$ ist die Oxidationsstufe $\text{Fe}_2(\text{II},\text{II})$ nicht beständig. Damit lässt sich erklären, warum bei einem Ansatz unter Verwendung von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ kein $\text{Fe}_2(\text{II},\text{II})$ -Komplex entsteht, sondern ebenfalls der $\text{Fe}_2(\text{II},\text{III})$ -Komplex. Ein wesentlich kleinerer Elektronenübergang bei einem Potential von etwa 0,2 V wird der Verunreinigung $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ zugeordnet, und stellt die Reaktion von Fe(II) nach Fe(III) dar.

In nachfolgender Tabelle sind der synthetisierte Eisenkomplex und weitere in der Literatur beschriebene Eisen-Komplexe mit Hbpmp als Ligand mit ihren Potentiallagen der Redoxübergänge aufgelistet.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Ergebnisse der CV-Messungen von Eisenkomplexen mit dem Liganden Hbpmp

Komplex	E°_1 / V	E°_2 / V
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$	-0,26	0,46
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{OOC-C}_6\text{H}_{13})_2$ ^[77]	-0,40	0,34
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{OOC-Ph-Ph})_2$ ^[78]	-0,50	0,18
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{OOC-C}_3\text{H}_6\text{-Ph})_2$ ^[81]	-0,44	0,29
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{OOC-Ph-OMe})_2$ ^[81]	-0,41	0,27
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{OOC-C}_2\text{H}_5)_2$ ^[74]	-0,36	0,35
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{OOC-C}_6\text{H}_5)_2$ ^[74]	-0,29	0,40

Die Redoxpotentiale sind in der Literatur jeweils als Potential gegen eine Standard Kalomel Elektrode (SCE) gemessen angegeben und damit nicht mit einer Messung gegen einen internen Ferrocenstandard vergleichbar. In zwei Literaturstellen^[78, 81] ist die Berechnung des in der Literatur angegebenen Potentials wie folgt beschrieben:

$E = \text{Erhaltenes Potential des Komplexes} - \text{Erhaltenes Potential für Ferrocen} + 0,0739\text{V}$
(Potential von Ferrocen gegen Ag/Ag^+) + 0,272V (Potential von SCE gegen Ag/Ag^+).

Demnach sollte durch Subtraktion von 0,346V von dem angegebenen Wert das Potential gegen Ferrocen gemessen erhalten werden, wenn mit einer Ag/AgCl Elektrode gemessen wurde. Diese Werte sind in der Tabelle 7 angegeben.

Erneut fällt auf, dass mit dem stark elektronenziehenden Ligand *para*-Nitrobenzoat die jeweils größten Potentiale für eine Oxidation gemessen werden. Die übrigen Chelatliganden in Tabelle 7 zeichnen sich eher durch eine elektronenschiebende Wirkung aus, wodurch geringere Potentiale gemessen werden.

Magnetische Suszeptibilität

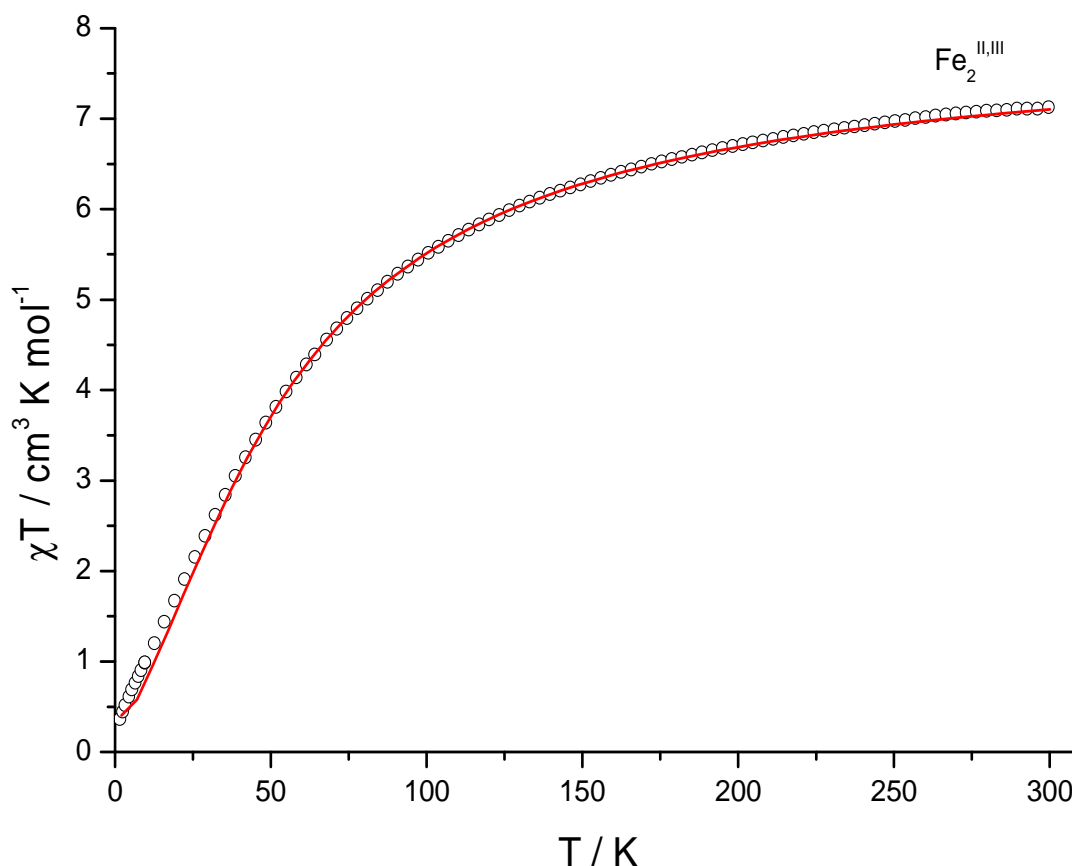


Abbildung 48: Experimentelle Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpm})_2(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \frac{1}{4} \text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

Die Messung der magnetische Suszeptibilität zeigt in der Auftragung von χT gegen T die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Spinzentren der Probe. Mit den g -Faktoren $g_1 = 2,14$ für das Zentralion $\text{Fe}(\text{II})$, $g_2 = 2,06$ für $\text{Fe}(\text{III})$ und einer magnetischen Austauschwechselwirkung von $-4,8 \text{ cm}^{-1}$ kann der Verlauf der Messkurve simuliert werden. Bei dieser Simulation wird eine paramagnetische Verunreinigung von 5 % der eingewogenen Masse mit einem Spin von $S = 5/2$ angenommen. Entsprechend der verschiedenen Spins der beiden Eisen-Ionen wird kein Spingrundzustand von Null, sondern von $S = 1/2$ erreicht, der einem χT -Wert von $0,375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ entspricht.

In zwei weiteren heterovalenten Eisenkomplexen mit dem Liganden Hbpmp, deren Molekülstruktur und magnetische Wechselwirkung bekannt sind, werden die Metallionen mit je zwei Heptansäureanionen^[77] bzw. mit zwei 4-Biphenylcarbonsäureanionen^[78] verbrückt.

Für beide Komplexe sind die Kristallstrukturuntersuchungen bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Bei dieser Temperatur ist in beiden Komplexen keine Lokalisation der Valenzen an den Eisenionen zu beobachten. Da nur die Länge einer der beiden Phenolat-Eisenbindungen angegeben ist, wird vermutet, dass beide Eisenionen über gleiche Bindungslängen verfügen, und dass durch Verdopplung dieser Bindung die Länge des Fe-O-Fe Pfades bestimmt werden kann.

Tabelle 8: In der Literatur bekannte Eisenkomplexe mit Hbpmp und deren strukturelle und magnetische Eigenschaften

Komplex	Fe-O-Fe / Å	J / cm ⁻¹
Fe ^{II,III} (p-NO ₂ -bz) ₂		-4,8
Fe ^{II,III} (OOC-C ₆ H ₁₃) ₂ ^[77]	4,052(10)	-0,9
Fe ^{II,III} (OOC-Ph-Ph) ₂ ^[78]	3,994(12)	-1,98

Eine Verkürzung des Eisen-Sauerstoff-Eisen-Kopplungspfades um etwa 0,06 Å bewirkt eine Verstärkung der magnetischen Wechselwirkung um 1 cm⁻¹, so wie es auch für die Mangankomplexe zu beobachten ist. Es kann vermutet werden, dass diese Bindungslängen im *para*-nitrobenzoatverbrückten Eisenkomplex kürzer sind, da eine stärker antiferromagnetische Wechselwirkung beobachtet werden kann.

Mößbauerspektroskopie

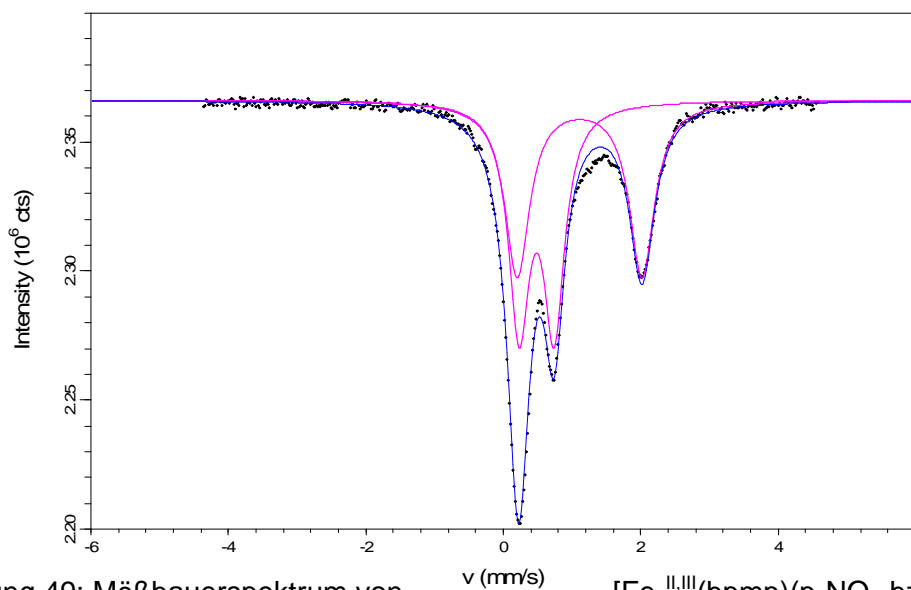


Abbildung 49: Mößbauerspektrum von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$

Im Mößbauerspektrum sind zwei Eisenspezies im Verhältnis 1:1 zu erkennen. Dublett 1 beschreibt einen Eisen(II) high-spin-Zustand mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 1,111$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1,815$ mm/s. Ein Eisen(III)-Ion im high-spin Zustand kann dem Dublett 2 mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0,485$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0,510$ mm/s zugeordnet werden.

Tabelle 9: Messdaten des Mößbauerspektrums von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$ bei einer Temperatur von 100K

	δ / mm/s	Δ / mm/s	Linienbreite / mm/s	Speziesanteil / %
Dublett 1	1,111	1,815	0,221	48,5
Dublett 2	0,485	0,510	0,185	51,5

5.3 Nickelhaltige Komplexe

5.3.1 $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Synthese

Der radikalverbrückte Nickelkomplex kann aus einer Lösung des Liganden Hbpmmp in Methanol, zu welcher das Nickelsalz $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und das Natriumsalz des Radikals jeweils in Methanol hinzugegeben werden, synthetisiert werden. Nach der Zugabe von einem Überschuss Natriumtetraphenylborat bildet sich sofort ein blauer Niederschlag, der das Produkt darstellt.

Elektrochemie

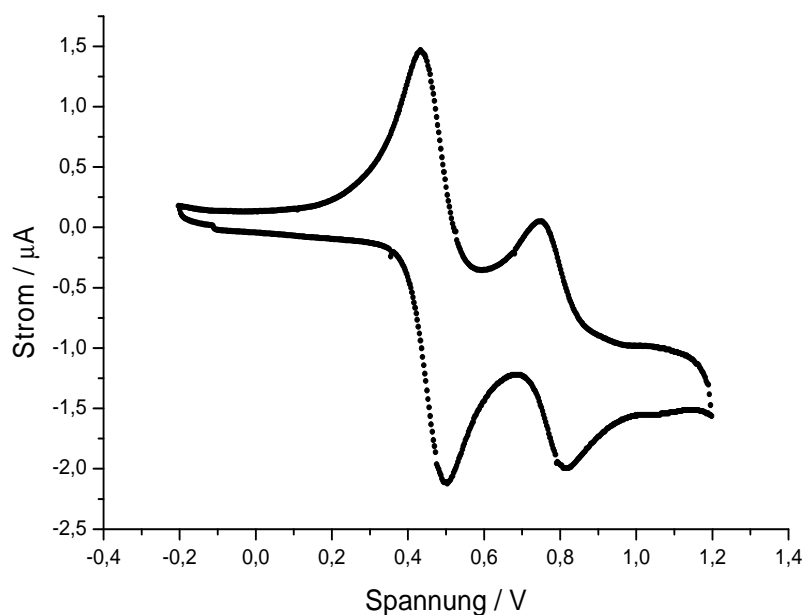


Abbildung 50: Cyclovoltammogramm von $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Für den Komplex $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$ kann in seinem Cyclovoltammogramm ein redox-reversibler metallzentrierter Elektronenübergang beobachtet werden, dessen Potential, gegen Ferrocen gemessen, bei 0,67 V liegt. Dieser Elektronenübergang wird der Redoxreaktion zwischen $\text{Ni}_2(\text{II,II})$ und $\text{Ni}_2(\text{II,III})$ zugeordnet. Diesem Ein-Elektronenübergang steht ein doppelt so großer Elektronenübergang bei 0,35 V gegenüber, der ebenfalls redox-reversibel erscheint. Wie schon bei dem radikalverbrückten Mangankomplex (0,40 V) kann der doppelt so große Elektronenübergang durch die radikalligandzentrierte Elektronenübertragung $[\text{N-O}] \rightleftharpoons [\text{N=O}]^+$ erklärt werden.^[60] Da in diesem Komplex beide Radikal-

liganden bei einem Potential von 0,35 V reagieren, werden bei diesem Potential insgesamt zwei Elektronen übertragen. Dadurch ist das Signal dieser Reaktion doppelt so groß wie für den metallzentrierten Elektronenübergang.

Magnetische Suszeptibilität

Das Kopplungsschema zwischen den Spinzentren kann durch zwei Kopplungskonstanten J_{12} und J_{13} beschrieben werden. J_{12} stellt hierbei die Kopplung zwischen den Metallzentren dar, J_{13} beschreibt die Wechselwirkung zwischen Radikalligand und Metallzentrum. Auch in diesem Beispiel liegt ein spinfrustriertes System vor.

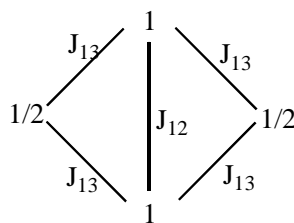


Abbildung 51: Kopplungsschema in $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

In der Auftragung des Produktes aus χT gegen T ist in einem großen Temperaturbereich ein recht konstanter Wert des Produktes aus χT zu sehen, der dem Wert von $2,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für ungekoppelte Spins von zweimal $S = 1$ und zweimal $S = 1/2$ entspricht. Erst bei tiefen Temperaturen wird ein Abfall der Kurve beobachtet, was auf eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung schließen lässt. Werden die Messdaten durch eine Simulation angenähert, so sind viele verschiedene Wertepaare für die Kopplung zwischen den Metallzentren J_{12} , und zwischen Metallion und Radikal J_{13} denkbar.

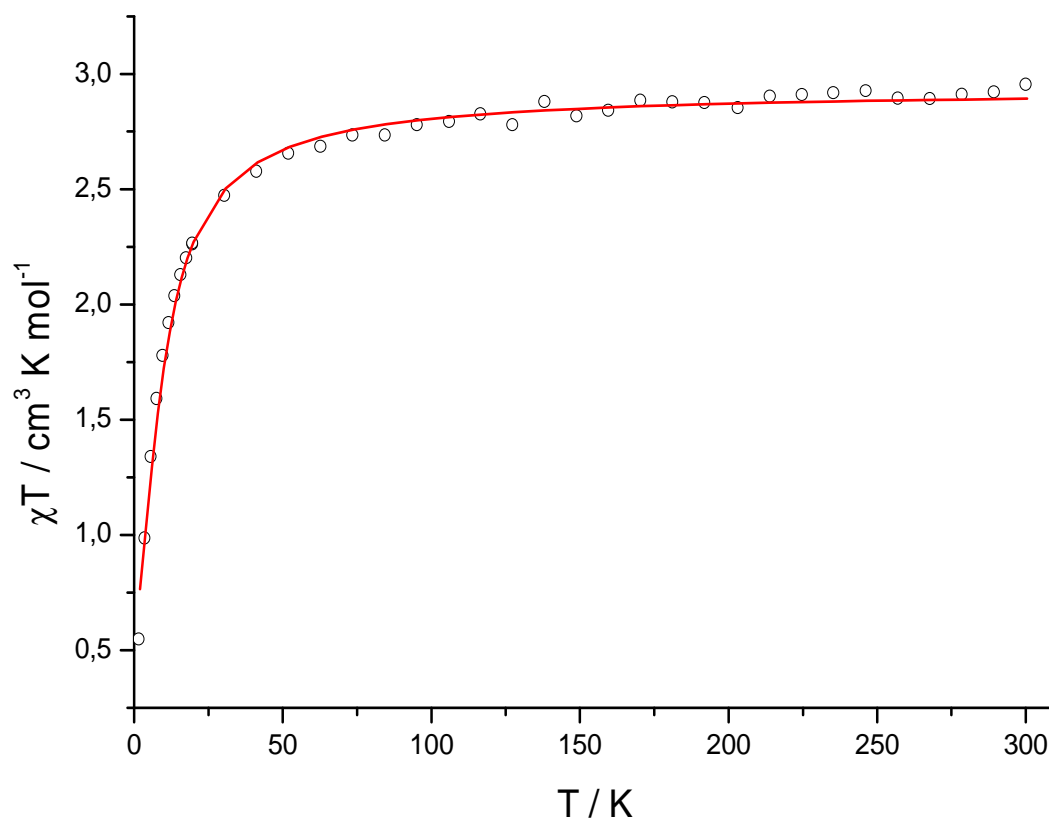


Abbildung 52: Experimentelle Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

In den Darstellungen der 2D und 3D Fehleroberfläche in Abbildung 53 ist deutlich eine starke Korrelation der Kopplungskonstanten mit verschiedenen möglichen Wertepaaren für J_{12} , der Nickel(II)-Nickel(II)-Wechselwirkung, und für J_{13} , der Nickel(II)-Radikal-Wechselwirkung zu sehen. Je besser ein Wertepaar für die Simulation der Messung geeignet ist, desto enger schließen sich in der 2D Darstellung die iso-energetischen Linien um das Feld. In einer 3D Darstellung werden diese Stellen als Minima gezeigt. Anders als in der Berechnung für den homovalenten manganhaltigen radikalverbrückten Komplex sind in diesem Fall beide Kopplungen undefiniert. In dem manganhaltigen Komplex ist eine Kopplung recht konstant, während die andere in einem Bereich von etwa 10 cm^{-1} ein energetisches Minimum aufweist. In diesem nickelhaltigen Komplex dagegen weisen beide Kopplungen eine gewisse lineare Abhängigkeit auf. Des Weiteren ist in dieser Abbildung zu sehen, dass die energetischen Minima gegen große antiferromagnetische Wechselwirkungen für J_{12} und große ferromagnetische Wechselwirkungen für J_{13} langsam verschwinden. Da in der Literatur bereits ein zweikerniger Nickel(II)-Komplex mit dem Liganden Hbpmp und einer zweifachen Acetatbrücke^[90] bekannt ist, und dieser eine schwache antiferromagnetische Kopplung der Spins der Metallionen von $-2,3 \text{ cm}^{-1}$ aufweist (bei einem g-Faktor von $g = 2,31$), wird eine magnetische Austauschwechselwirkung mit ähnlicher Größe erwartet.

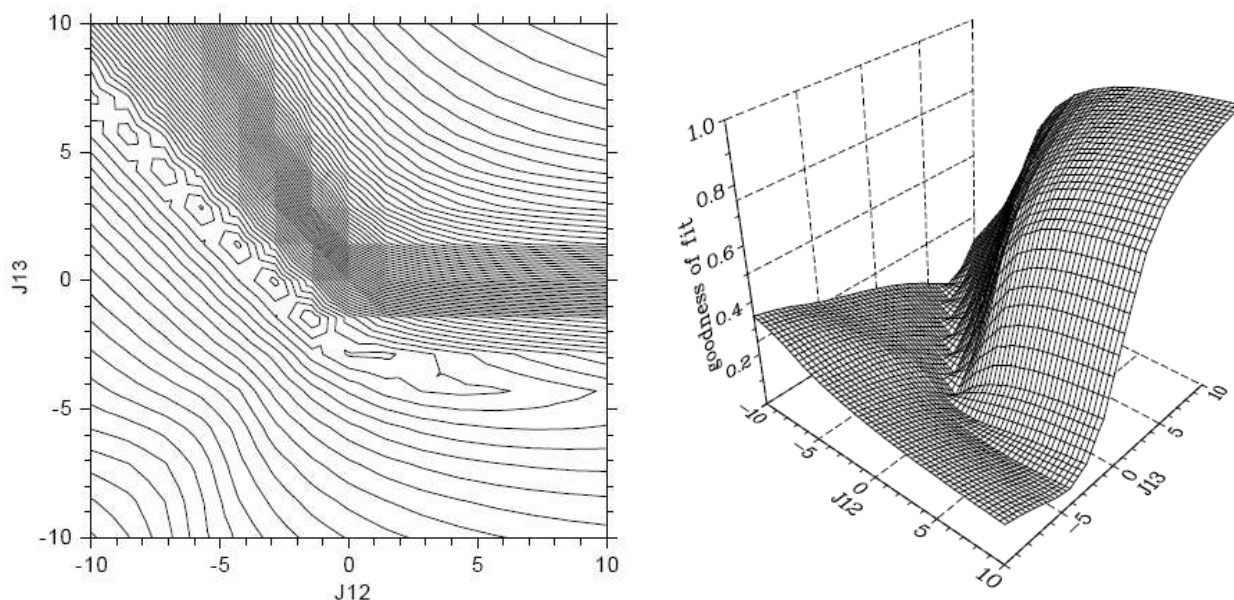


Abbildung 53: 2D und 3D Fehlerfläche der Simulation der magnetischen Messung von $[\text{Ni}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Eine gute Übereinstimmung der schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Metallzentren mit dem oben genannten Literaturwert für ein acetatverbrücktes System wird bei einer Wechselwirkung von $J_{12} \approx -3 \text{ cm}^{-1}$ oder bei $J_{12} \approx -1,5 \text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 53 gesehen. Die Wechselwirkung über den Radikalliganden wäre im ersten Fall im schwach antiferromagnetischen Bereich minimal größer als 0 cm^{-1} und liegt im zweiten Fall bei etwa $-1,5 \text{ cm}^{-1}$. Damit ist sie genau so groß wie die magnetische Wechselwirkung zwischen beiden Metall-Ionen. Wird die Kurvenanpassung bei einer Kopplung zwischen den Metallionen bei -6 cm^{-1} gestartet, so wird das energetische Minimum bei $J_{12} = -1,5 \text{ cm}^{-1}$ und $J_{13} = -1,5 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Der g-Faktor der Nickel(II)-Ionen beträgt hierbei $g = 2,10$, der g-Faktor der Radikalliganden wird fix auf $2,00$ gesetzt.

Tabelle 10: Magnetische Wechselwirkungen in ausgewählten Mangan- und Nickelkomplexen

Komplex	J / cm^{-1}	$J_{\text{M-Rad}} / \text{cm}^{-1}$
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{OAc})_2$	$-4,9^{[86]}$	
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{OAc})_2$	$-6,1^{[86]}$	
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{p-NIT-bz})_2$	$-4,9$	$0,9$
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{p-NIT-bz})_2$	$-5,7$	$1,6$ und $4,7$
$\text{Ni}^{\text{II,II}}(\text{OAc})_2$	$-2,3^{[90]}$	
$\text{Ni}^{\text{II,II}}(\text{p-NIT-bz})_2$	$-1,5$	$-1,5$

Auffällig ist, dass sowohl für die homovalenten manganhaltigen, als auch für die nickelhaltigen Komplexen die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Zentralionen im radikalverbrückten- und im acetatverbrückten Fall jeweils ähnlich groß sind. Dies deutet erneut darauf hin, dass die Länge des Wechselwirkungspfades über den Phenolatsauerstoff des Liganden die Größe der magnetischen Kopplung bestimmt.

Anders als in den radikalverbrückten Mangankomplexen sind im Nickelkomplex die magnetischen Kopplungen zwischen den Nickel(II)-Ionen und zwischen Nickel(II)-Ion und den Radikalliganden gleich groß. In den manganhaltigen Komplexen ist die magnetische Wechselwirkung zwischen den Manganzentralionen und dem radikalischen Brückenligand jeweils kleiner als die Kopplung zwischen den beiden Manganionen. Außerdem können die Messungen der Suszeptibilität jeweils besser simuliert werden, wenn die Kopplungen zwischen Metallion und Radikal ein anderes Vorzeichen haben, als zwischen beiden Metallionen. Im Nickelkomplex ist das Vorzeichen beider Kopplungen gleich.

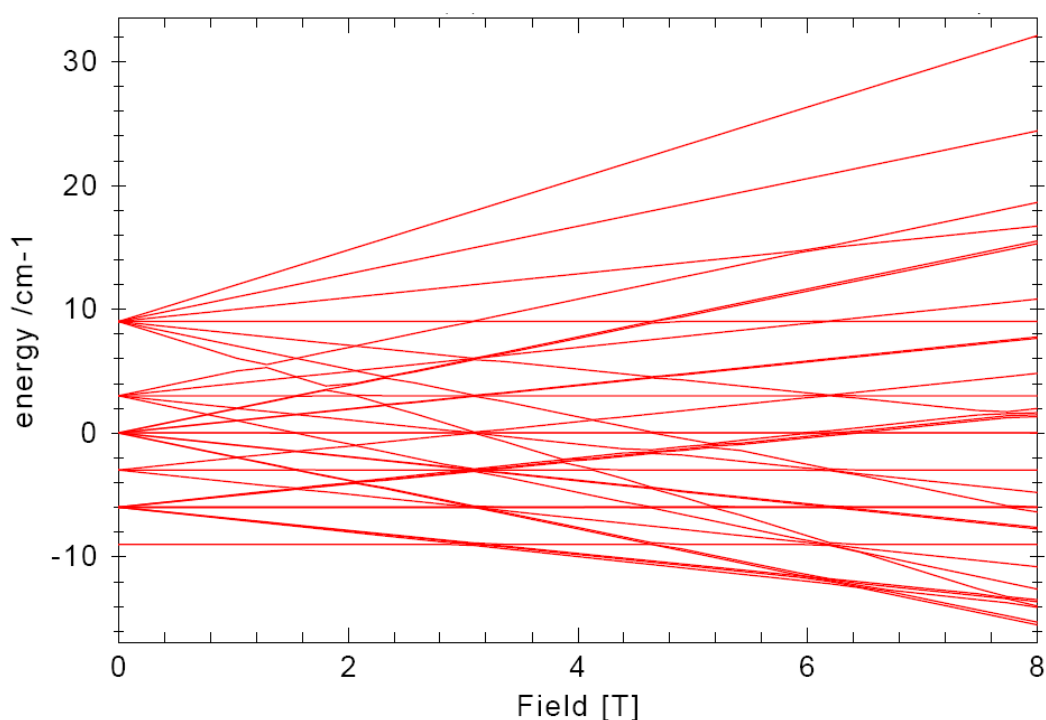


Abbildung 54: Energieniveaudiagramm von $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Im Energieniveaudiagramm des Komplexes $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$ ist deutlich ein diamagnetischer Grundzustand zu erkennen. Etwa 3 cm^{-1} erhöht liegt ein erster angeregter Triplettzustand und weitere 3 cm^{-1} darüber ein zweiter angeregter Triplettzustand. Durch die kleinen energetischen Abstände lässt sich die schwache Kopplung zwischen den Spinzentren erklären.

EPR-Spektroskopie

Das EPR-Spektrum des homovalenten Nickel(II)-Komplexes zeigt ein sehr intensives Signal, das, vermutlich aufgrund einer schlechten Basislinie bei der Messung, keine positive Intensität aufweist. Dieses Signal wird den schwach koppelnden Nickel(II)-Ionen zugeschrieben, die wiederum mit den Radikalliganden in Wechselwirkung treten. Der g-Faktor dieses Signals liegt zwischen 2,3 und 2,5. Ein zweites schmaleres Signal bei einem g-Faktor von etwa 2,0 zeigt die Anwesenheit des Radikalliganden auf.

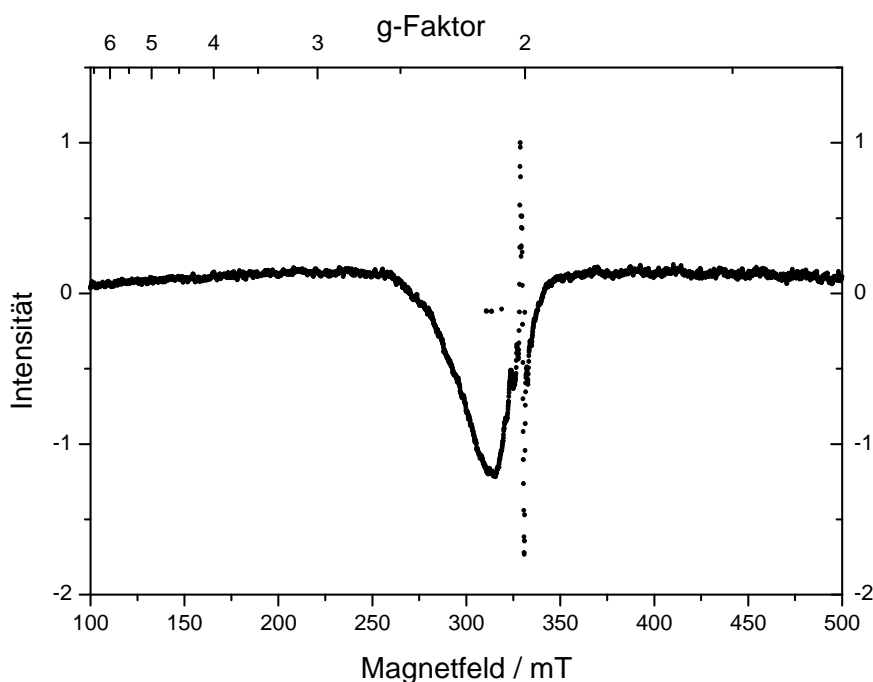


Abbildung 55: EPR-Spektrum von $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpm})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

Wird in einem kleineren Magnetfeldbereich das EPR-Spektrum gemessen, so ist auch in diesem Fall bei einem gemittelten g-Faktor von $g = 2,008$ deutlich die Anisotropie des g-Faktors und des A-Tensors zu sehen. Ebenfalls ist die Aufspaltung des Signals in fünf Linien durch Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernspins der beiden benachbarten Stickstoffatome zu erkennen.

Im Vergleich zu dem EPR-Spektrum des homovalenten radikalverbrückten Mangan(II,II)-Komplexes, zeigt das EPR-Spektrum des Nickel(II,II)-Komplexes eine wesentlich bessere Auflösung der einzelnen Linien. Folglich die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspins deutlich sichtbar. Die Überlagerung der Simulation mit einer Linienbreite von 0,45 G und der experimentellen Messkurve ist ebenfalls wesentlich deckungsgleicher als im vorherigen Beispiel des homovalenten Mangan(II,II)-Komplexes.

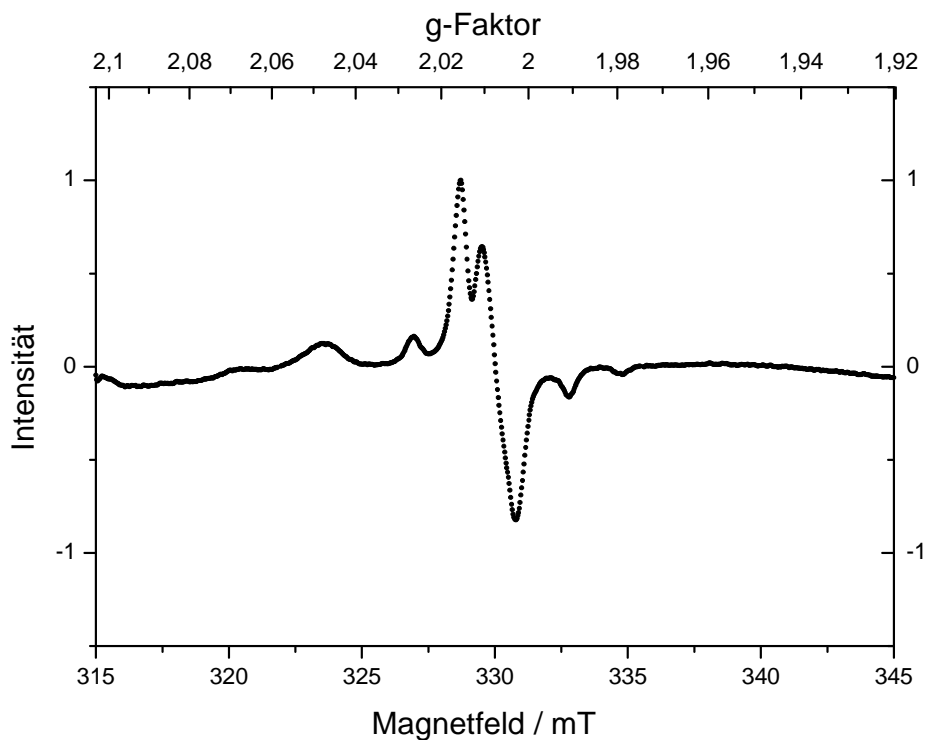


Abbildung 56: Um den g-Faktor $g = 2$ besser aufgelöstes EPR-Spektrum von $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

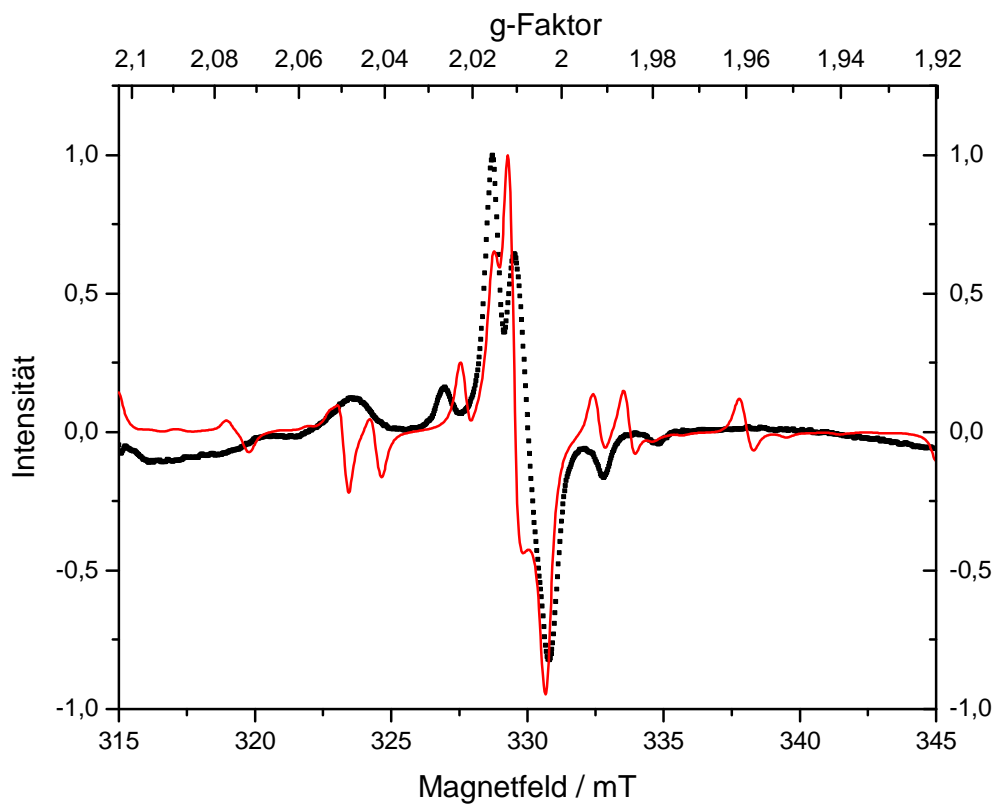
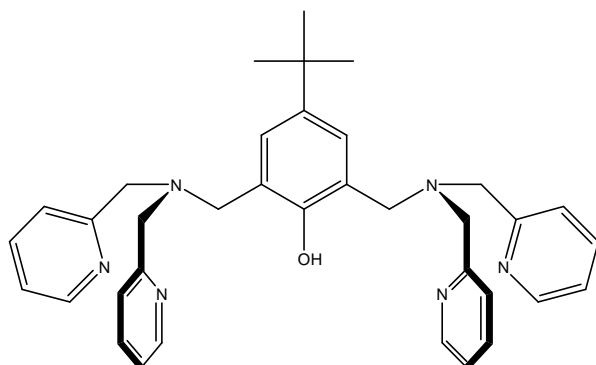


Abbildung 57: EPR-Spektrum und Simulation von $[\text{Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{BPh}_4$

6 Komplexe mit dem Liganden HbptBp



Dieser Ligand unterscheidet sich von dem vorherigen Liganden Hbpmmp durch Austausch der Methylgruppe im Ligandenrückgrad durch eine tertiäre Butylgruppe. Hierdurch wird erhofft, ein besseres Kristallisationsverhalten der Komplexe zu erzielen.

6.1 Manganhaltige Komplexe

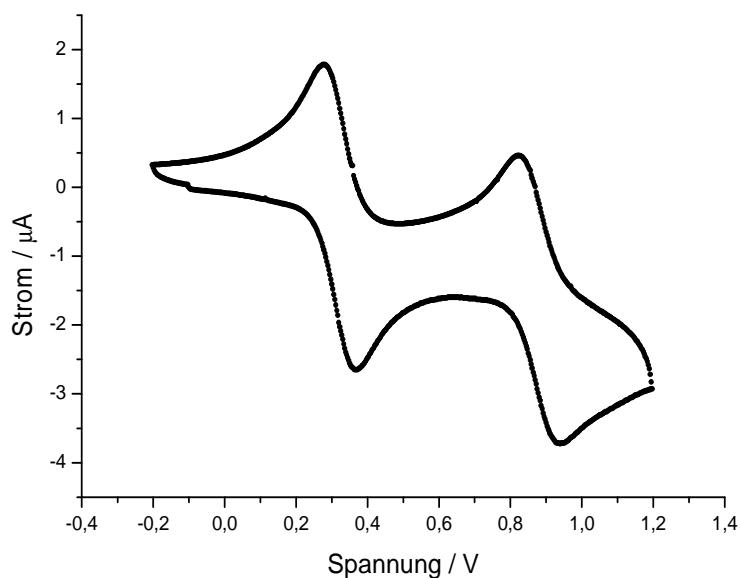
6.1.1 $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bp}^t\text{Bp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Synthese

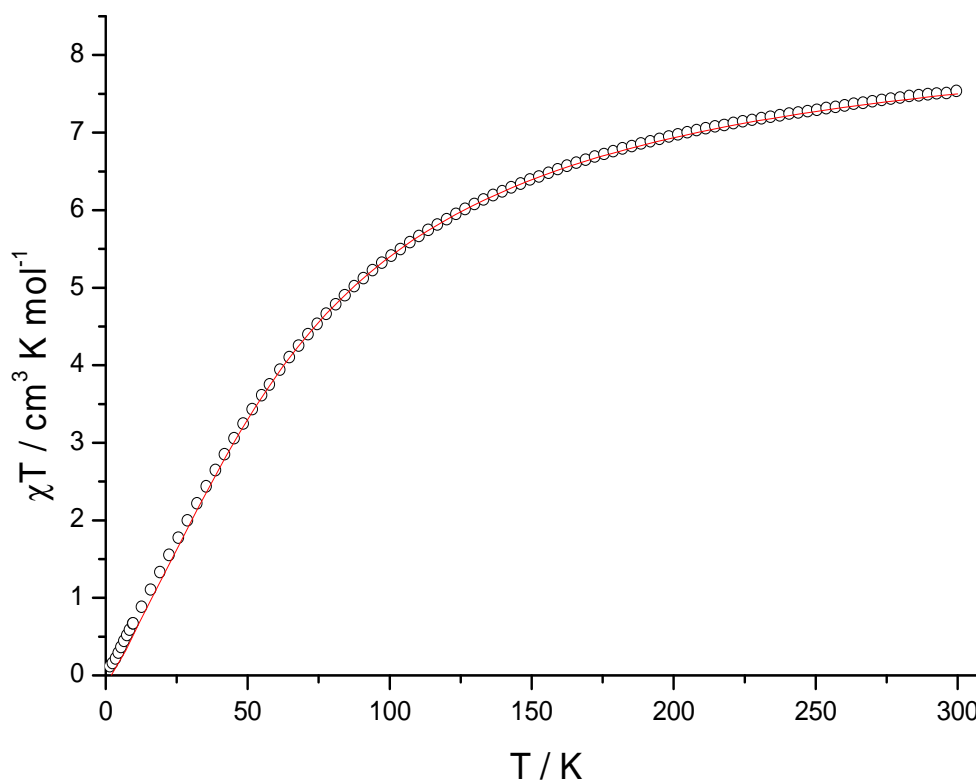
Dieser Komplex kann durch Lösen des Liganden HbptBp, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und dem Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure in Methanol hergestellt werden. Der entstehende gelbe Niederschlag ist der Komplex, welcher durch Filtrieren isoliert werden kann.

Elektrochemie

Im Cyclovoltammogramm des *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplexes sind zwei redox-reversible Elektronenübergänge zu sehen. Sie werden den Ein-Elektronenübergängen $\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III})$ und $\text{Mn}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{III,III})$ zugeordnet und besitzen, gegen Ferrocen als internen Standard, die Potentiale von $E_1^\circ = 0,19 \text{ V}$ und $E_2^\circ = 0,74 \text{ V}$. Damit sind die Potentiale im Vergleich mit dem Liganden Hbpmmp praktisch unverändert. Der *para*-nitrobenzoatverbrückte Komplex mit dem Liganden Hbpmmp zeigt ein identisches Redoxpotential für den Übergang von $\text{Mn}_2(\text{II,II})$ zu $\text{Mn}_2(\text{II,III})$, und einen um nur 0,01 V abweichenden Übergang von $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ zu $\text{Mn}_2(\text{III,III})$.

Abbildung 58: Cyclovoltammogramm von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bp}^4\text{Bp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Magnetische Suszeptibilität

Abbildung 59: Experimentelle Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bp}^4\text{Bp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die in einer magnetischen Messung mit einem SQUID Magnetometer erhaltene Suszeptibilität zeigt in der Auftragung von χT gegen T die antiferromagnetische Wechselwirkung der beiden Spinzentren im Komplex. Eine Simulation der experimentellen Werte, durch Anwendung der *Bleaney-Bowers* Gleichung für einen Zweikern mit einem Spin von jeweils

$S = 5/2$, liefert einen g-Faktor von $g = 1,99$ und eine magnetische Austauschwechselwirkung von $-4,8 \text{ cm}^{-1}$. Der Spingrundzustand beträgt $S = 0$, welcher einem χT -Wert von Null entspricht. Die magnetische Messung der Suszeptibilität unterscheidet sich von der mit dem homovalenten *para*-nitrobenzoatverbrückten Mangan-Komplex mit dem Liganden Hbpmp, in welcher ein g-Faktor von $g = 1,95$ und eine magnetische Austauschwechselwirkung von $-3,3 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Da die elektrochemisch bestimmten Messwerte beider Mangankomplexe mit den Liganden Hbpmp und Hbp^tBp identisch sind, kann daraus geschlossen werden, dass die *tert.*-Butylgruppe im Ligandenrückgrad keinen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes ausübt. Dadurch ergibt sich die Vermutung, dass die magnetische Wechselwirkung ebenfalls gleich sein sollte. Da für den homovalenten *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex mit dem Liganden Hbpmp die magnetische Messung der Suszeptibilität aufgrund des zu geringen g-Faktors nicht genau simuliert werden konnte, könnte an deren Stelle die Messung des äquivalenten Komplexes mit dem Liganden Hbp^tBp berücksichtigt werden. In der Simulation der magnetischen Suszeptibilitätsmessung dieses Komplexes wird ein g-Faktor von 1,99 und eine magnetische Wechselwirkung zwischen den Mangan(II)-Ionen von $-4,8 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Dieser Wert der antiferromagnetischen Wechselwirkung passt gut zu den bereits diskutierten Werten weiterer manganhaltiger Komplexe mit dem Liganden Hbpmp. In nachfolgender Tabelle wird der Wert der magnetischen Wechselwirkung innerhalb des Hbp^tBp Komplexes auf den Hbpmp Komplex übertragen.

Tabelle 11: Bereinigte Korrelation zwischen der Länge des Wechselwirkungspfades und der magnetischen Wechselwirkung

Komplex	Austauschpfad / Å	J / cm^{-1}
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{p-Tol-sulf})_2$	4,233(4)	-3,4
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$	4,213(2)	-4,8
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{bz})_2$	4,089(19) ^[86]	-6,3 ^[86]
$\text{Mn}^{\text{II,II}}(\text{OAc})_2$	4,220(6) ^[84]	-4,9 ^[86]
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{OAc})_2$	4,096(8) ^[88]	-6,1 ^[86]

Anhand dieser Tabelle ist der Zusammenhang zwischen der Länge des Wechselwirkungspfades und der Größe der magnetischen Wechselwirkung deutlich zu sehen.

6.2 Eisenhaltige Komplexe

6.2.1 $[\text{Fe}^{\text{II,III}}_2(\text{bp}^t\text{Bp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Synthese

Die Synthese gelingt aus einer methanolischen Lösung des Liganden mit $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, der das Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure hinzugefügt wird. Nach Rühren über zwei Stunden wird filtriert, und das Filtrat zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen, filtriert und erneut eingengt, wobei ein dunkelgrün-gräuliches Pulver erhalten wird.

Elektrochemie

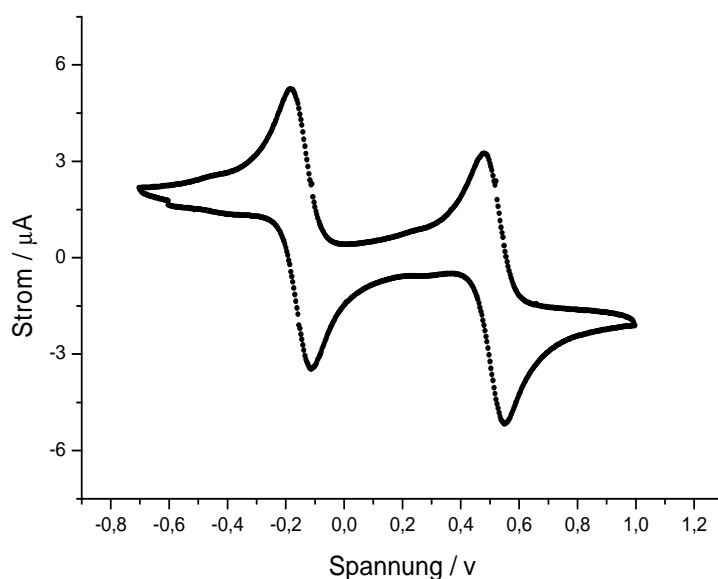


Abbildung 60: Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bp}^t\text{Bp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$

In Abbildung 60 sind im Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bp}^t\text{Bp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2$ zwei redox-reversible Elektronenübergänge an den Eisenzentralionen zu erkennen, welche den Prozessen $\text{Fe}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{II,III})$ und $\text{Fe}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{III,III})$ zugeordnet werden. Die Potentiale für die Elektronenübergänge liegen, jeweils gegen Ferrocen gemessen, bei $E_1^\circ = -0,27 \text{ V}$ und $E_2^\circ = 0,39 \text{ V}$. Durch den negativen Wert des ersten Redoxpotentials wird deutlich, dass die Eisen(II,II)-Spezies an Luftsauerstoff nicht stabil ist.

Im Vergleich zu dem Eisen(II,III)-Komplex mit dem Liganden Hbpmp liegen die Redoxübergänge zwischen den Eisenoxidationsstufen $\text{Fe}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{III,III})$ (-0,26 V gegen -0,27 V bzw. 0,41 V gegen 0,39 V) bei sehr ähnlichen Potentialen.

Magnetische Suszeptibilität

Die Abbildung 61 zeigt die magnetische Messung der Suszeptibilität anhand der Auftragung von χT gegen T. Bei hohen Temperaturen wird bei einem noch leicht ansteigenden Kurvenverlauf ein maximaler χT -Wert von $6,83 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ gesehen, der sehr nahe an dem Wert von $7,38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für zwei nicht wechselwirkende Spinzentren mit den Spins von $s_1 = 5/2$ und $s_2 = 4/2$ liegt. Gegen tiefe Temperaturen fällt der Kurvenverlauf ab, wodurch die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Spinzentren erkannt werden kann. Eine gute Annäherung an die experimentellen Werte wird durch eine Simulation mit den g-Faktoren $g_1 = 2,09$ für das Zentralion Fe(II), $g_2 = 2,00$ (fix) für das Metallion Fe(III) und einer magnetischen Kopplungskonstanten von $-5,0 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Entsprechend der verschiedenen Spins der beiden Eisen-Ionen wird kein Spingrundzustand von Null, sondern von $S = 1/2$ erreicht, der einem χT -Wert von $0,375$ entspricht

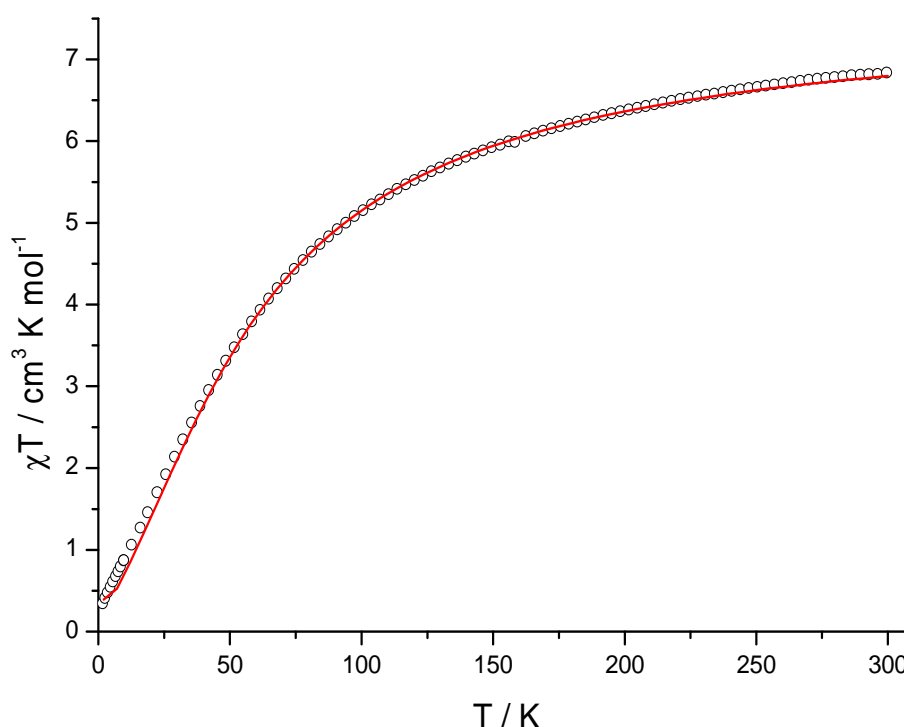


Abbildung 61: Experimentelle Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bp}^{\text{I}}\text{Bp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Auch der simulierte Wert für die magnetische Austauschwechselwirkung von $J = -5,0 \text{ cm}^{-1}$ zeigt eine große Ähnlichkeit zu dem entsprechenden Wert ($J = -4,8 \text{ cm}^{-1}$) für den Eisenkomplex mit dem Liganden Hbpmp.

Tabelle 12: Vergleich der elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften ausgewählter, mit p-NO₂-bz verbrückter, Eisenkomplexe

	Fe ₂ (II,III)(bpmp)	Fe ₂ (II,III)(bp ^t Bp)
E ¹ / V	-0,26	-0,27
E ² / V	0,41	0,39
J / cm ⁻¹	-4,8	-5,0

Die elektrochemischen und magnetischen Eigenschaften der heterovalenten Eisen(II,III)-Komplexe mit den Liganden Hbpmp und Hbp^tBp liefern, wie bei den Mangankomplexen, ähnliche Ergebnisse. Daher wird angenommen, dass die magnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren in gleichartig verbrückten Komplexen mit den Liganden Hbpmp und Hbp^tBp identisch ist.

Mößbauerspektroskopie

Im Mößbauerspektrum sind zwei Eisenspezies im Verhältnis 1:1 zu erkennen. Dublett 1 beschreibt einen Eisen(II) high-spin-Zustand mit einer Isomerierschiebung von $\delta = 1,124$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2,662$ mm/s. Ein Eisen(III)-Ion im high-spin-Zustand kann dem Dublett 2 zugeordnet werden. Dieses zweite Dublett besitzt eine Isomerierschiebung von $\delta = 0,468$ mm/s und eine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 0,427$ mm/s.

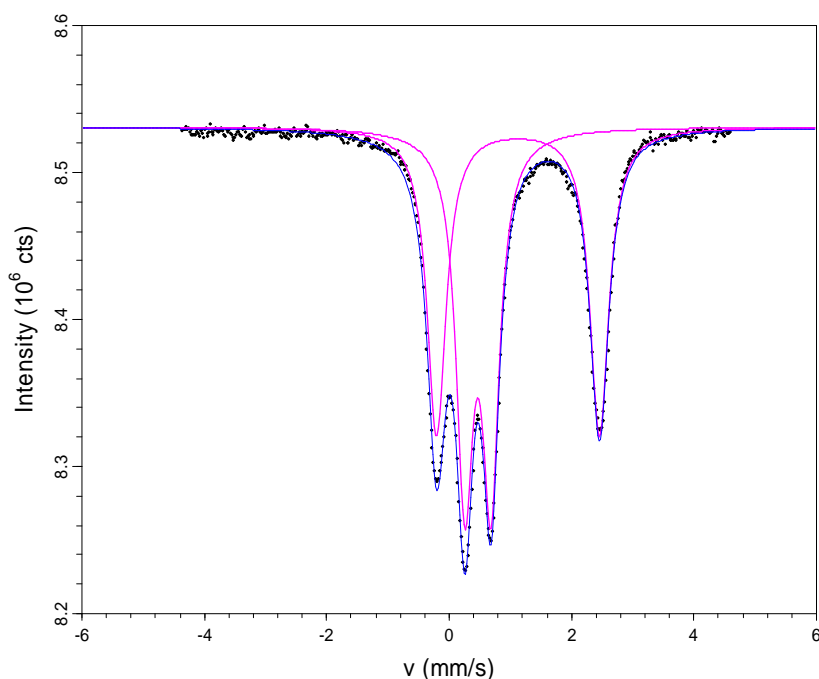
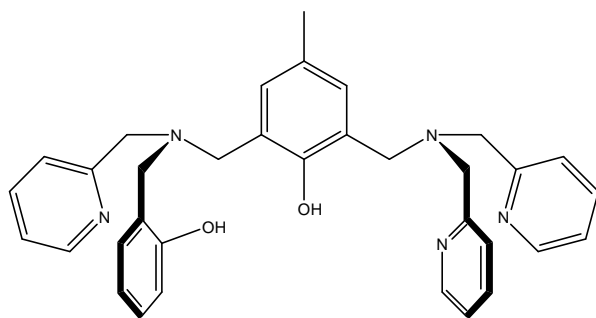


Abbildung 62: Mößbauerspektrum von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bp}^i\text{Bp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 13: Messdaten des Mößbauerspektrums von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bptBp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei einer Temperatur von 100K

	$\delta / \text{mm/s}$	$\Delta / \text{mm/s}$	Linienbreite / mm/s	Speziesanteil / %
Dublett 1	1,124	2,662	0,188	49,3
Dublett 2	0,468	0,427	0,168	50,7

7 Komplexe mit dem Liganden H₂bpbpmp



Dieser unsymmetrische Ligand besitzt zwei verschiedene Koordinationstaschen, die sich in der Stabilisierung der Ladung des darin koordinierten Metallions unterscheiden. Somit sollten mit diesem Ligand gemischtvalente Komplexe hergestellt werden können, in denen die Valenzen der Metallionen lokalisiert vorliegen. Da die Bindungslängen zu beiden koordinierten Metallionen verschieden sind, ergeben sich in der Gesamtlänge des Kopplungspfades Unterschiede zu den bisher untersuchten Komplexen. Dadurch sollten sich weitere Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und der Größe der magnetischen Austauschwechselwirkung innerhalb der Komplexe erschließen.

7.1 Manganhaltige Komplexe

7.1.1 [Mn₂^{II,III}(bpbpmp)(*p*-NO₂-bz)₂][ClO₄ • 2 H₂O]

Synthese und Struktur

Dieser Komplex kann hergestellt werden, indem zu einer methanolischen Lösung des Liganden H₂bpbpmp nacheinander [Mn(dmsO)₆](ClO₄)₃ und das Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure hinzugefügt werden. Nach Rühren für zwei Stunden wird ein brauner Niederschlag abfiltriert. Durch Lösen in Aceton und langsames Aufkonzentrieren durch Abdiffundieren des Lösungsmittels, können Einkristalle gewonnen werden, die zwei Moleküle Aceton pro Komplex enthalten.

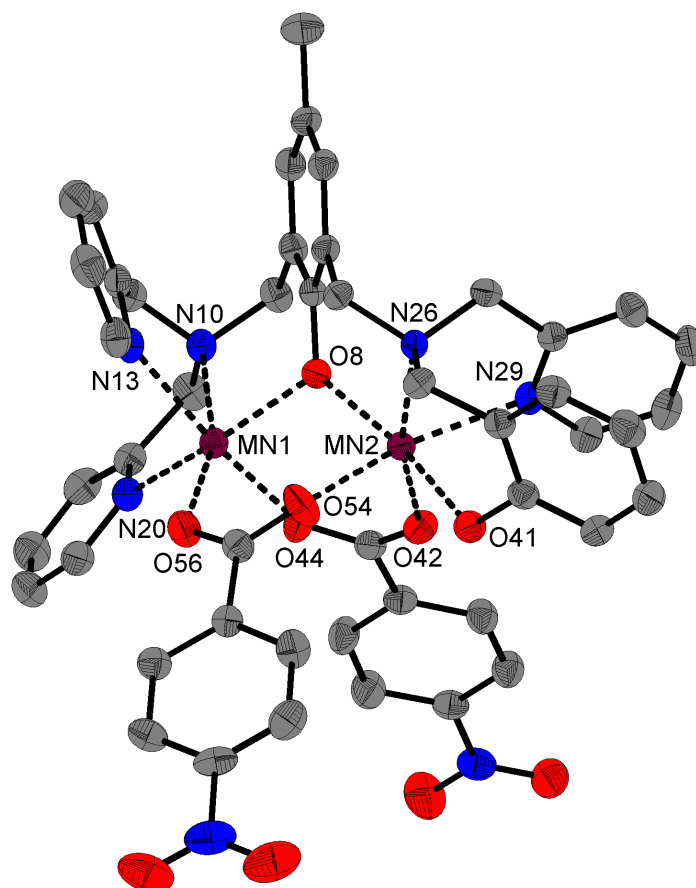


Abbildung 63: Molekülstruktur des Kations von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

In der abgebildeten Molekülstruktur ist erkennbar, dass beide Manganionen durch das Phenolat des Liganden bpbmp^{2-} und zwei *para*-Nitrobenzoatmoleküle verbrückt sind. Das Manganzentrum Mn1 wird von der Bis-(2-methylpyridin)amino-Koordinationsstasche dreifach gebunden, das andere Manganion Mn2 ist von der unsymmetrischen Koordinationsstasche, in der durch das Phenolation ein weiteres Sauerstoffdonoratom und eine negative Ladung hinzukommen, ebenfalls dreifach gebunden. Die Koordinationsphären der beiden Zentralionen sind durch jeweils sechsfache Koordination abgesättigt.

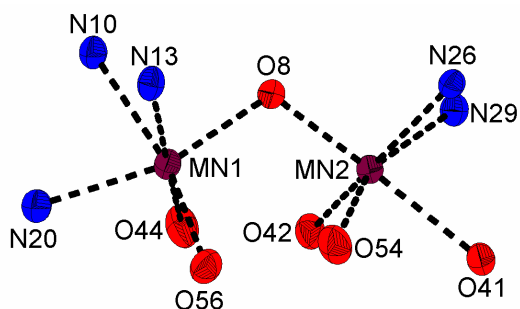


Abbildung 64: Darstellung der Koordinationsgeometrie der Zentralionen in $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Die Koordinationsgeometrie der Metallionen kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Der Winkel zwischen den beiden Manganionen an dem Phenolatsauerstoff beträgt 111,25(10)°.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
O8 – Mn1	2,132(2)	O8 – Mn2	2,097(2)
N13 – Mn1	2,275(3)	N29 – Mn2	2,269(3)
N10 – Mn1	2,334(3)	N26 – Mn2	2,297(3)
N20 – Mn1	2,276(3)	O41 – Mn2	2,355(2)
O56 – Mn1	2,141(2)	O54 – Mn2	2,140(2)
O44 – Mn1	2,152(2)	O42 – Mn2	2,121(2)

O8 ist der Phenolatsauerstoff, die vier Sauerstoffatome O42, O44, O54 und O56 stammen von den *para*-Nitrobenzoatbrückenliganden. N10 und N26 sind die aliphatischen Stickstoffatome, an welche die 2-Methylpyridine bzw. das 2-Methylphenolat gebunden sind. Die restlichen drei Stickstoffatome gehören zu den Pyridineinheiten des Liganden, das Sauerstoffatom O41 wiederum zum Phenolat der unsymmetrischen Koordinationstasche.

An den angegebenen Bindungslängen ist zu sehen, dass die Bindungen an beiden Manganzentralionen ähnliche Längen aufweisen. Die größte Differenz der Bindungslänge zwischen den Manganionen und einem äquivalenten Donoratom beträgt 0,037 Å. Die Bindungen zwischen dem Zentralion Mn2 und den Donoratomen (Ausnahme ist die Bindung zu O41) sind alle etwas kürzer (0,001 Å bis zu 0,037 Å) als die Bindungen unter Beteiligung des Zentralions Mn1. Die mittlere Bindungslänge zu den Carboxylatsauerstoffen beträgt bei Mn1 2,147 Å und bei Mn2 2,131 Å. Die Pyridinstickstoffatome weisen zu Mn1 eine mittlere Bindungslänge von 2,276 Å auf, wohingegen die Länge der einen äquivalenten Bindung bei Mn2 2,269 Å beträgt. Das Manganion Mn1 weist eine mittlere Bindungslänge zu allen sechs Bindungspartnern von 2,218 Å auf, welche sich von der mittleren Bindungslänge des Manganions Mn2 von 2,213 Å kaum unterscheidet. Für eine feste Zuordnung der verschiedenen Oxidationsstufen reicht die Differenz der Bindungslängen nicht aus, wodurch beide Manganionen besser mit der nicht unterscheidbaren Oxidationsstufe von +II/2 beschrieben werden. Folglich reicht die Temperatur von 193 K, bei welcher die Molekülstruktur ermittelt wurde, aus, um den Elektronentransfer zwischen beiden Manganionen zu gewährleisten.

Auffällig ist die extrem lange Mangan-Sauerstoff Bindung in der unsymmetrischen Koordinationstasche zwischen dem Manganzentralion Mn2 und dem Phenolatsauerstoffatom O41. Bis auf diese Bindung weisen alle Manganbindungen in dieser Koordinationstasche im Vergleich zu den äquivalenten Bindungen in der symmetrischen Koordinationstasche eine kleinere Bindungslänge auf. Bei der Mn2–O41- Bindung handelt es sich allerdings um die längste Bindung in der gesamten Koordinationsumgebung beider Manganionen. Eine feste Zuordnung der Oxidationsstufe +III an dieses Manganion Mn2 könnte diese lange Bindung durch eine *Jahn-Teller* Verzerrung erklären. Demnach sollte jedoch auch die entgegen gesetzte Bindung verlängert sein. Das ist wiederum nicht der Fall, weil diese Bindung zwischen den Atomen Mn2 und O8 die kürzeste aller Koordinationsbindung, unter Berücksichtigung beider Manganzentralionen, ist. Folglich kann diese ungewöhnlich lange Mangan-Sauerstoffbindung nur aufgrund des Einflusses einer unsymmetrischen Koordinationsumgebung vorliegen.

Im Vergleich zu der Molekülstruktur des homovalenten Mangan(II,II)-Komplexes mit dem Liganden Hbpmmp zeigen die dativen Bindungen eine ähnliche Länge. Die mittleren Mangan-Carboxylatbindungen sind innerhalb des Fehlers identisch (Unterschied von 0,001 Å), wie auch die mittlere Bindungslänge zwischen den aliphatischen Stickstoffatomen und den Manganionen (Unterschied 0,002 Å). Die größte Differenz zeigt die mittlere Bindungslänge zwischen den Manganionen und den Pyridinstickstoffatomen, die im heterovalenten Komplex um 0,01 Å länger ist. Die mittleren Bindungslängen beider Manganionen zu allen sechs Bindungspartnern liegen im homovalenten Komplex bei 2,207 Å, für das Manganion Mn42, und bei 2,200 Å für das Manganion Mn41. Damit weist der niedriger oxidierte Komplex sogar eine minimal größere mittlere Bindungslänge der koordinativen Bindungen auf.

Tabelle 15: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in hetero- und homovalentem Mangankomplexen

Bindung	Bindungslängen / Å			
	homovalent		heterovalent	
	Mn41	Mn42	Mn1	Mn2
Mn-O (phenolat)	2,120(2)	2,093(2)	2,132(2)	2,097(2)
Mn-O (carboxyl.1)	2,160(2)	2,191(2)	2,152(2)	2,140(2)
Mn-O (carboxyl.2)	2,084(2)	2,115(2)	2,141(2)	2,121(2)
Mn-N (aliphat.)	2,300(2)	2,328(2)	2,334(3)	2,297(3)
Mn-N (pyridin1)	2,245(2)	2,290(2)	2,275(3)	2,269(3)
Mn-N (pyridin2)	2,291(2)	2,224(2)	2,276(3)	/
Mn-O (unsym.)	/	/	/	2,355(2)

Elektrochemie

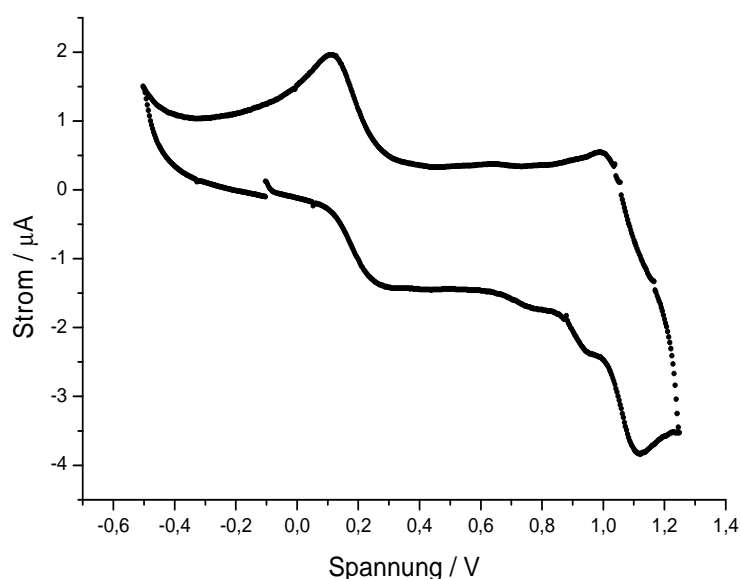


Abbildung 65: Cyclovoltammogramm von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Für den Komplex $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$ weist das Cyclovoltammogramm zwei Redoxübergänge auf, die den Ein-Elektronenreaktionen $\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{III,III})$ zugeordnet werden. Gegen Ferrocen als internen Standard liegen die Potentiale der Redoxprozesse bei -0,30 V ($\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III})$) bzw. bei 0,57 V ($\text{Mn}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{III,III})$). Beide Redoxreaktionen werden als quasi-redoxreversibel eingestuft, da das Cyclovoltammogramm für beide Übergänge keinen identischen Stromfluss unter den Spitzenpotentialen in beide Richtungen zeigt. Durch den Elektronenübergang von Mangan(II) zu Mangan(III) bei einem negativen Potential ist ersichtlich, dass dieser Komplex unter Luftsauerstoff nicht als Mangan(II,II)-Komplex vorliegen kann, sondern sofort zu dem Mangan(II,III)-Komplex oxidiert wird. Im Vergleich zur Literatur mit einem acetatverbrückten Komplex^[94], dessen Redoxübergänge bei den Potentialen von -0,445 V und 0,520 V liegen, sind die hier gemessenen Übergänge leicht zu höheren Werten verschoben, so wie es bereits mit p-NO₂-bz verbrückten Komplexen für den symmetrischen Liganden Hbpmp beobachtet und diskutiert wurde. Im Komplex mit dem symmetrischen Ligand Hbpmp liegen die Potentiale für die Elektronenübergänge bei 0,19 V und 0,75 V. Die Differenz dieser beiden Werte ist mit 0,56 V wesentlich geringer als die Differenz der entsprechenden Potentiale für die Elektronenübergänge im unsymmetrischen Komplex mit dem Liganden H₂bpmp. Hier liegt diese Differenz bei 0,87 V, wodurch die größere Stabilität der gemischtvalenten Mangan(II,III)-Spezies verdeutlicht wird.

Magnetische Suszeptibilität

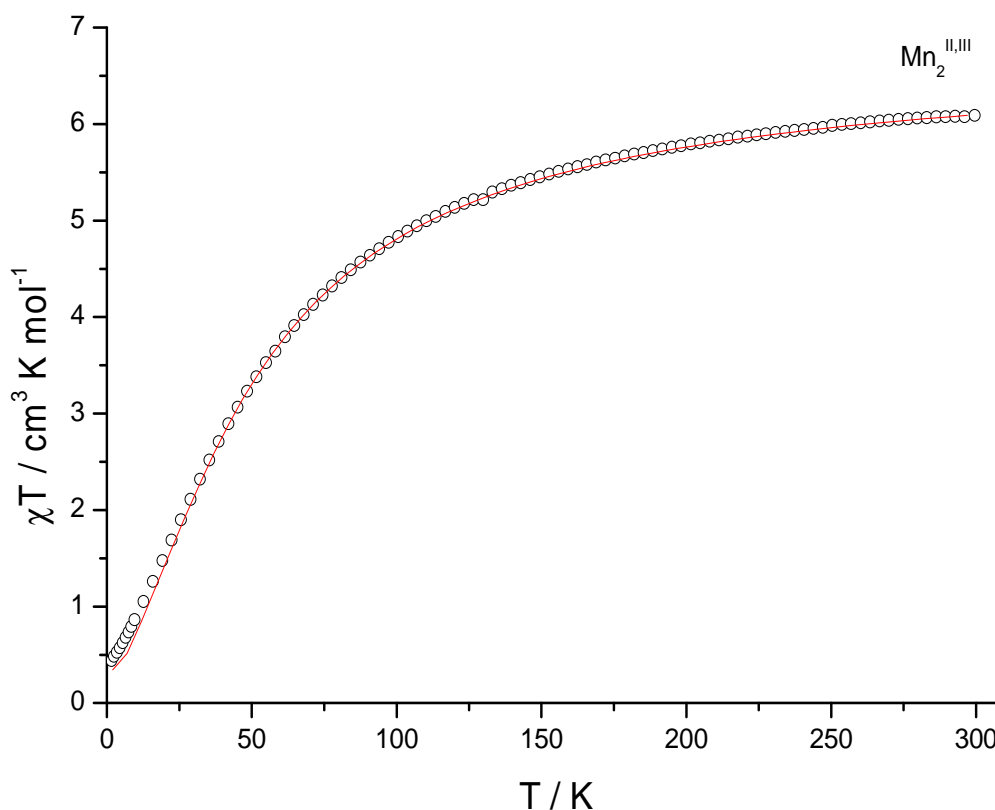


Abbildung 66: Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 66 anhand der Auftragung von χT gegen T dargestellt. Am gegen tiefe Temperaturen abfallenden Kurvenverlauf kann die antiferromagnetische Kopplung zwischen den Spinzentren erkannt werden. Eine gute Annäherung an die experimentellen Werte wird durch eine Simulation mit den g -Faktoren $g_1 = 1,84$ für das Zentralion Mn(III) , $g_2 = 2,00$ (fix) für Mn(II) und einer magnetischen Austauschwechselwirkung von $-4,4 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Entsprechend der verschiedenen Spins der beiden Mangan-Ionen wird kein Spingrundzustand von Null, sondern von $S = \frac{1}{2}$ erreicht, der einem χT -Wert von $0,375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ entspricht.

Wird erneut diskutiert, dass die Größe dieser magnetischen Austauschwechselwirkung hauptsächlich durch den Wechselwirkungspfad über der Phenolatbrücke bestimmt ist, so fällt auf, dass sich die Messwerte dieses heterovalenten Mangan(II,III)-Komplexes nahtlos in die zuvor erstellte Korrelationstabelle einfügen lassen. Dieser Komplex zeigt den bisher zweitlängsten Austauschpfad, welcher die zweitkleinste magnetische Kopplung der Spinzentren bedingt.

Tabelle 16: Korrelation zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften ausgesuchter manganhaltiger Komplexe

Komplex	Austauschpfad / Å	J / cm ⁻¹
Mn ^{II,III} (bpmp)(p-Tol-sulf) ₂	4,233(4)	-3,4
Mn ^{II,III} (bpbmp)(p-NO ₂ -bz) ₂	4,229(4)	-4,4
Mn ^{II,III} (bpmp)(OAc) ₂	4,220(6) ^[84]	-4,9 ^[86]
Mn ^{II,III} (bpmp) (p-NO ₂ -bz) ₂	4,213(2)	-4,8
Mn ^{II,III} (bpmp) (OAc) ₂	4,096(8) ^[88]	-6,1 ^[86]
Mn ^{II,III} (bpmp) (bz) ₂	4,089(19) ^[86]	-6,3 ^[86]

7.1.2 [Mn₂^{II,III}(bpbpmp)(p-NIT-bz)₂]ClO₄ • 2 H₂O

Synthese

Die Synthese dieses radikalverbrückten heterovalenten Mangan(II,III)-Komplexes gelingt aus einer Suspension des Liganden H₂bpbpmp mit Mn(ClO₄)₂ • 6 H₂O in Ethanol. Nach der Zugabe des Natriumsalzes der *para*-NIT-benzoesäure kann durch wenige Milliliter Wasser alles gelöst werden. Nach zweistündigem Rühren wird filtriert, und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, wobei ein dunkelbraunes Pulver erhalten wird.

Elektrochemie

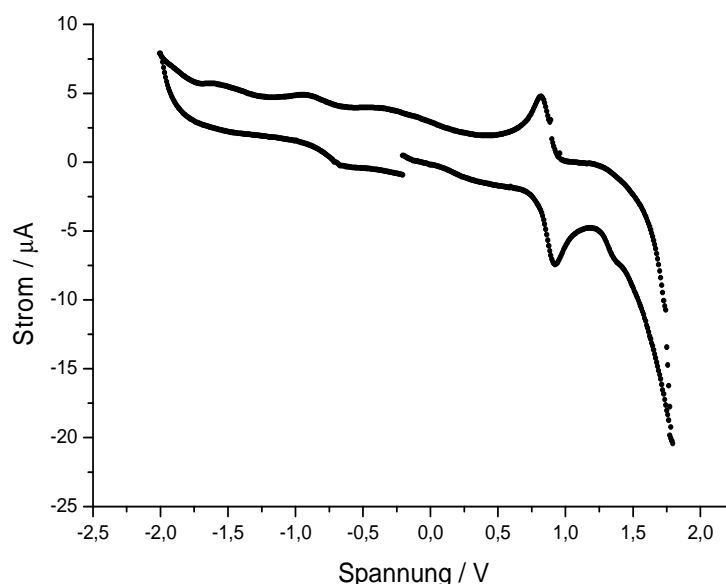


Abbildung 67: Cyclovoltammogramm von [Mn₂^{II,III}(bpbpmp)(p-NIT-bz)₂]ClO₄

Im Cyclovoltammogramm des Komplexes [Mn₂^{II,III}(bpbpmp)(p-NIT-bz)₂]ClO₄ kann ein redox-reversibler Elektronenübergang bei 0,38 V gegen Ferrocen beobachtet werden, der den Redoxprozess $[N=O]^- \rightleftharpoons [N=O]^+$ an beiden Radikalliganden darstellt. Bei etwas größerem Potential, bei 0,88 V gegen Ferrocen, ist ein redox-irreversibler Elektronenübergang zu sehen, bei dem es sich um den Elektronenübergang von Mn₂(II,III) nach Mn₂(III,III) handelt. Ein weiterer Elektronenübergang, der nicht komplett redox-reversibel zu sein scheint, liegt bei einem stark negativen Potential. Dieser Elektronenübergang stellt die Redox-Reaktion von Mn₂(II,II) nach Mn₂(II,III) dar, und liegt bei -1,26 V gegen Ferrocen als internen Standard. Das Redoxpotential für den internen Ferrocen-Standard liegt in dieser Messung bei 0,50 V,

wodurch die Potentiale in den dargestellten Cyclovoltammogrammen weit entfernt von ihren erwähnten Werten erscheinen.

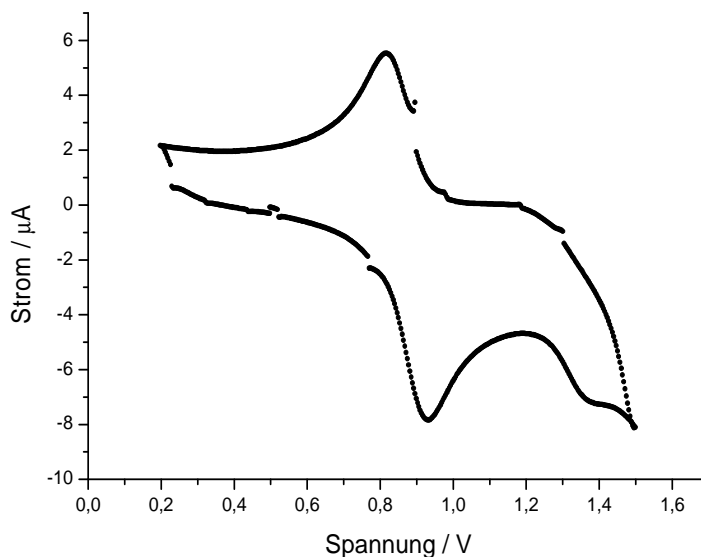


Abbildung 68: Ausschnitt aus dem positiven Potentialbereich des Cyclovoltammogramms von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{ClO}_4$

Im Ausschnitt aus dem positiven Potentialbereich des Cyclovoltammogramms ist der redox-irreversible Übergang von Mangan(II,III) nach Mangan (III,III) gut zu sehen. Dieser ist etwa nur halb so intensiv, wie der abgebildete redox-reversible Elektronenübergang am Radikalliganden, da dieses radikalzentrierte Signal den Übergang von insgesamt zwei Elektronen aufzeigt. Im folgenden abgebildeten Ausschnitt aus dem negativen Potentialbereich des Cyclovoltammogramms ist der Elektronentransfer von Mangan(II,II) nach Mangan(II,III) gut zu erkennen. Auch dieser Prozess verursacht einen kleineren Stromfluss, als der radikaligandzentrierte. Aufgrund der Form des Kurvenverlaufs für den Oxidationsprozess handelt es sich nicht um einen redox-reversiblen, sondern um einen quasi redox-reversiblen Prozess, dessen Signalstärke im Cyclovoltammogramm wegen der kurzen Lebenszeit der Mangan(II,II)-Spezies stark von der Messgeschwindigkeit abhängt.

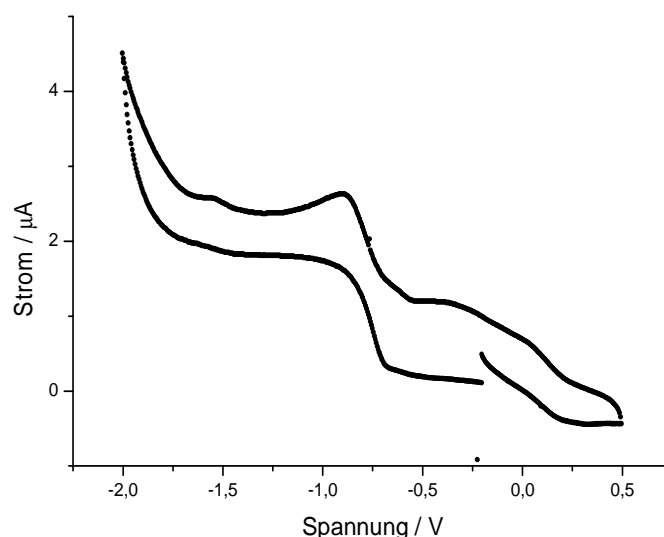


Abbildung 69: Ausschnitt aus dem negativen Potentialbereich des Cyclovoltammogramms von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{ClO}_4$

Die manganhaltigen Komplexe mit dem Liganden H₂bpmp können, entgegen Komplexen mit dem Liganden Hbpmp, nur in einer Oxidationsstufe, nämlich heterovalent als Mangan(II,III)-Komplex, isoliert werden. Durch die zusätzliche negative Ladung im koordinierenden Liganden wird die Oxidationsstufe Mn₂(II,II) so instabil, dass das Potential für den Übergang $\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III})$ wesentlich negativer wird, als in Komplexen mit dem Liganden Hbpmp, und ein negatives Vorzeichen bekommt. Das Cyclovoltammogramm des radikalverbrückten Komplexes zeigt den redox-reversiblen radikalzentrierten Übergang bei 0,38 V, der auch in dem radikalverbrückten Komplex mit dem Liganden Hbpmp (0,40 V) gesehen wird. Der Elektronenübergang von der Mn₂(II,II) Stufe zu Mn₂(II,III) liegt im radikalverbrückten Komplex bei -1,26 V, und damit 1,4 V niedriger als im homovalenten radikalverbrückten Komplex mit dem Liganden Hbpmp. Die metallzentrierten Übergänge liegen jeweils weiter auseinander als in Komplexen mit dem Liganden Hbpmp, wodurch die Stabilisierung der heterovalente Oxidationsstufe des Mangans angezeigt wird.

Tabelle 17: Redoxpotentiale für metallzentrierte Reaktionen in ausgewählten Mangan-Komplexen mit den Liganden Hbpmp und H₂bpmp

Komplex	Hbpmp		H ₂ bpmp	
	E° ₁	E° ₂	E° ₁	E° ₂
Mn ₂ (p-NO ₂ -bz) ₂	0,19V	0,75V	-0,30V	0,57V
Mn ₂ (p-NIT-bz) ₂	0,14V	0,81V	-1,26V	0,88V

Magnetische Suszeptibilität

Der Auswertung der Messung mit dem SQUID-Magnetometer liegt folgendes Spinkopplungssystem zugrunde.

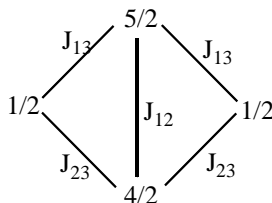


Abbildung 70: Spinkopplungsschema für [Mn₂^{II,III}(bpbmp)(p-NIT-bz)₂]ClO₄ • 2 H₂O

Für die Messung der magnetischen Suszeptibilität wird in der Auftragung χT gegen T ein gegen tiefe Temperaturen abfallender Kurvenverlauf beobachtet, der die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Spinzentren zeigt.

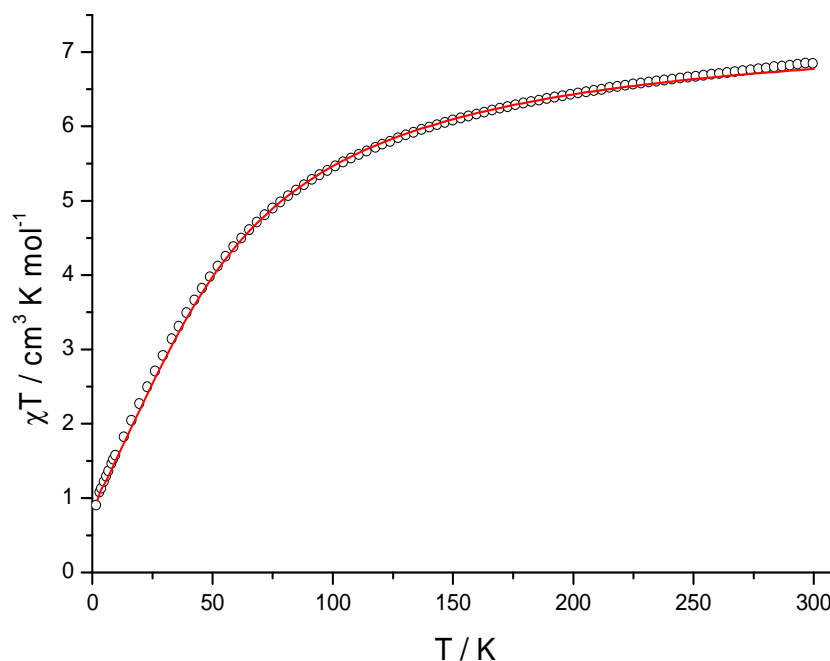


Abbildung 71: Suszeptibilitätsmessung und Simulation von [Mn₂^{II,III}(bpbmp)(p-NIT-bz)₂]ClO₄ • 2 H₂O

Wie in der Abbildung 72 zu sehen ist, gibt es keine starke Korrelation zwischen der magnetischen Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren J_{12} , und der Wechselwirkung zwischen Metallion und Radikalligand (J_{13} und J_{23}). Die Kopplung zwischen den Manganionen (J_{12}) kann der Abbildung zufolge zwischen -3 cm^{-1} und -7 cm^{-1} betragen, die Wechselwirkung zwischen Manganionen und Radikal ist dagegen nicht genau festgelegt.

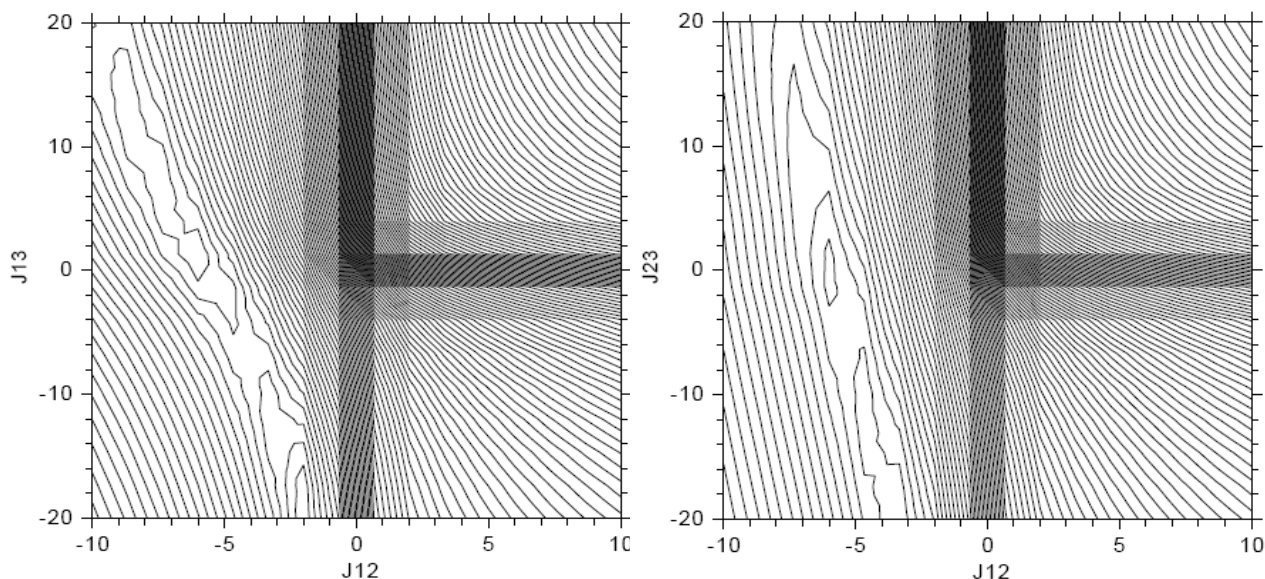


Abbildung 72: 2D Fehlerfläche der Simulation der magnetischen Messung von
 $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{ClO}_4$

Da der *para*-nitrobenzoatverbrückte Komplex eine magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Manganionen von $J = -4,4 \text{ cm}^{-1}$ aufweist, wird die Spinkopplung in diesem Komplex in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Wird die Kurvenanpassung mit dem Computerprogramm *JuIX* bei $-4,4 \text{ cm}^{-1}$ gestartet, so wird eine magnetische Austauschwechselwirkung zwischen beiden Manganionen von $-4,6 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Die Wechselwirkung zwischen dem Mangan(II)-Ion und dem Radikal liegt bei $-0,2 \text{ cm}^{-1}$, für die magnetische Austauschwechselwirkung zwischen dem Mangan(III)-Ion und dem Radikal wird mit dieser Simulation ein Wert von $-0,03 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Beide Kopplungen unter Beteiligung der Radikalliganden sind mit einer großen Unsicherheit belastet und kaum unterscheidbar. Die *g*-Faktoren der beiden Radikale und des Mangan(II)-Ions werden für die Simulation jeweils mit $g_2 = 2,00$ festgesetzt und nicht variiert, für das Mangan(III)-Ion wird ein *g*-Faktor von $g_1 = 1,77$ bestimmt.

Tabelle 18: Messdaten aus den Suszeptibilitätsmessungen für Mangan-Komplexe mit dem Liganden H₂bpbmp

Komplex	<i>g</i> -Faktoren	J / cm^{-1}
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$	2,00 und 1,84	-4,4
$\text{Mn}^{\text{II,III}}(\text{p-NIT-bz})_2$	2,00 und 1,77	-4,6

Die Tabelle 18 zeigt die Daten aus den simulierten Suszeptibilitätsmessungen der manganhaltigen Komplexe mit dem unsymmetrischen Liganden H₂bpbmp. Die *g*-Faktoren für Mangan(III)-Ionen liegen in beiden Fällen zu tief, aber dennoch ist eine ähnlich große

antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Manganionen zu sehen. Wie auch zuvor für die Komplexe mit dem Liganden Hbpmp diskutiert, hängt die Größe der magnetischen Wechselwirkung stark von der Länge des Wechselwirkungspfades über die Phenolatbrücke ab. Da in diesen beiden heterovalenten Komplexen fast identische Kopplungskonstanten simuliert werden, wird auch in diesen Komplexen der Kopplungspfad über das Phenolatsauerstoffatom ähnlich lang sein.

Tabelle 19: Länge der Wechselwirkungspfade in ausgewählten Komplexen mit den Liganden Hbpmp und H₂bpmp

Komplex	Austauschpfad / Å	J / cm ⁻¹
Mn ^{II,II} (bpmp)(p-NO ₂ -bz) ₂	4,213(2)	-4,8
Mn ^{II,III} (bpmp)(p-NO ₂ -bz) ₂	4,229(4)	-4,4
Mn ^{II,II} (bpmp)(p-NIT-bz) ₂		-4,9
Mn ^{II,III} (bpmp)(p-NIT-bz) ₂		-5,7
Mn ^{II,III} (bpmp)(p-NIT-bz) ₂		-4,6

In den Mangankomplexen mit dem symmetrischen Liganden Hbpmp und Hbp⁴Bp liegen die Kopplungskonstanten im Fall homovalenter Manganzentralionen bei etwa -5 cm⁻¹, im gemischtvalenten Fall bei einem etwas höheren Betrag von ungefähr -6 cm⁻¹. Für den unsymmetrischen Liganden H₂bpmp werden im Fall heterovalenter Mangankomplexe ähnliche Kopplungskonstanten wie in den homovalenten symmetrischen Komplexen gemessen. Der Grund hierfür liegt in einer ähnlichen mittleren Bindungslänge der Zentralionen zu ihren Bindungspartnern, so wie es für die beiden strukturell charakterisierten Mangan-Komplexe bereits aufgezeigt wurde. Demnach sollte auch die Länge des Kopplungspfades zwischen beiden Manganzentralionen über das verbrückende Phenolat in dem symmetrischen homovalenten radikalverbrückten Komplex im Vergleich zu dem unsymmetrisch heterovalenten radikalverbrückten Komplex ähnlich lang sein.

Mit den aus der Simulation der Suszeptibilitätsmessung erhaltenen Werten für die magnetischen Austauschwechselwirkungen und die g-Faktoren, kann mit dem Computerprogramm *JuIX* das Energieniveaudiagramm erstellt werden. Darin ist in Abbildung 73 kein wohl separierter Grundzustand zu sehen. Bei tiefster Energie befindet sich ein Dublettzustand, der durch antiferromagnetische Anordnung der Spins der beiden Radikalliganden mit dem effektiven Spin des Mangandimeren beschrieben werden kann. Etwa 1 cm⁻¹ erhöht liegt der erste angeregte Zustand, dessen Multiplizität selbst bei Vergrößerung des Energieniveaudiagramms nicht genau zu erkennen ist. Dieser angeregte Zustand besteht

aus mindestens fünf Linien, die aber nicht äquidistant zueinander sind. Möglich sind ein weiterer Dublett- und ein Quintettzustand, die sich energetisch kaum unterscheiden.

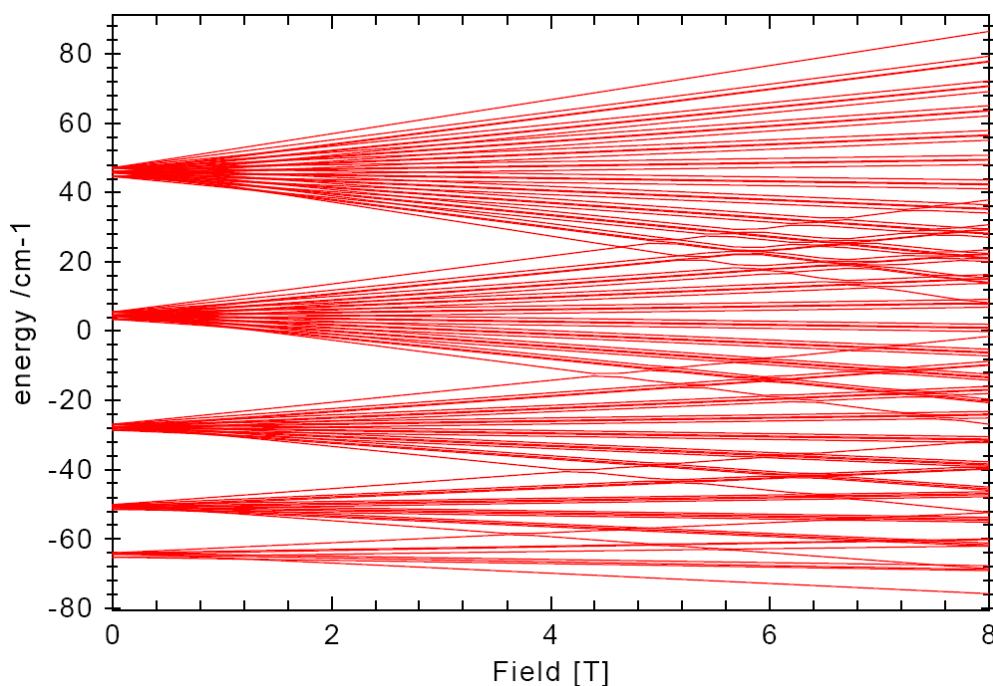
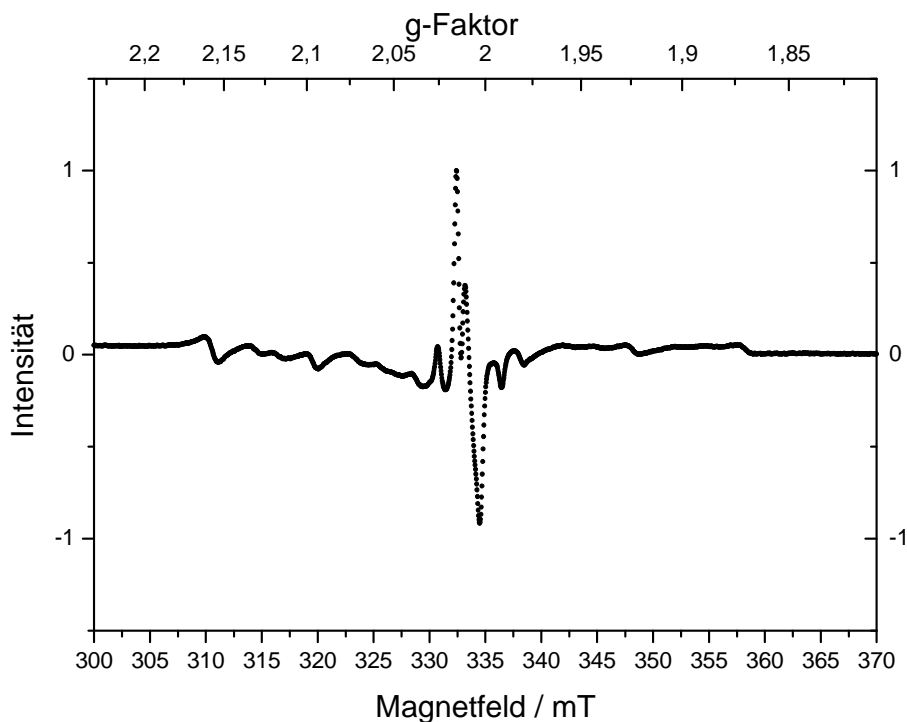


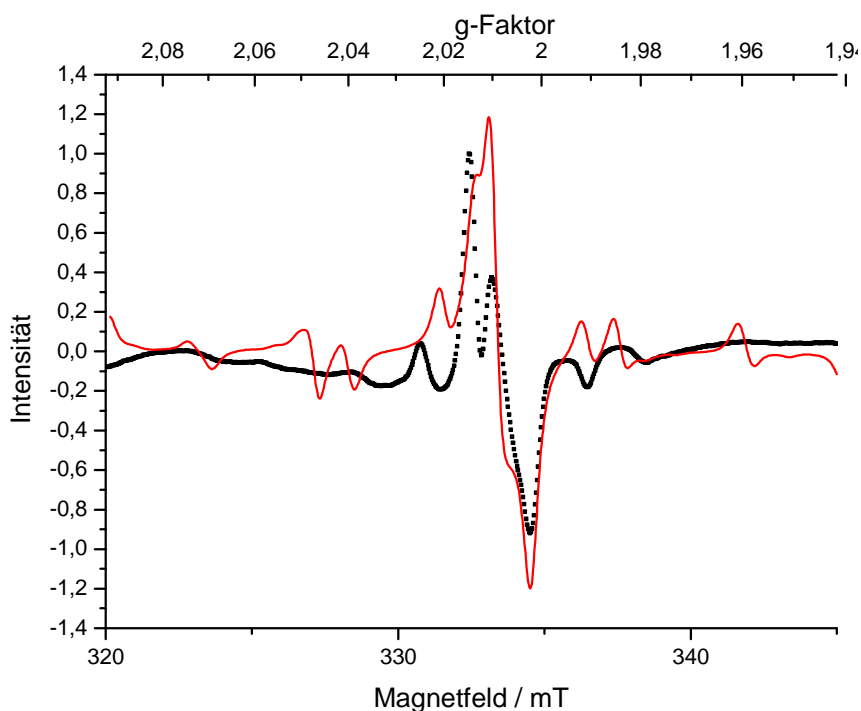
Abbildung 73: Energieniveaudiagramm $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{ClO}_4$

EPR-Spektroskopie

Das EPR-Spektrum dieses heterovalenten Mangan(II,III)-Komplexes zeigt das intensive fünffach aufgespaltete Signal des Nitronyl Nitroxids bei einem mittleren g-Faktor von $g = 2,008$. Dieses Signal wird von einem Multiliniensignal umgeben, welches die Hyperfeinwechselwirkung des antiferromagnetisch gekoppelten $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ -Kerns ($S = \frac{1}{2}$) mit den Kernspins von $m_I = 5/2$ beider Manganionen zeigt. Dieses Signal ähnelt den winkelabhängig an einem durch Reduktion des PS II erhaltenen Mangan(II,III)-Dimeren gemessenen EPR-Signalen von Hanley et al.^[109]. Hierin sind jeweils eine Vielzahl von Linien in einem Magnetfeldbereich von etwa 300 bis 400 mT zu sehen.

Abbildung 74: EPR Spektrum von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{ClO}_4$

Durch gleichzeitige Auftragung der experimentellen EPR-Messung und einer Simulation mit einer Linienbreite von 0,57 G und den anisotropen Parametern von $g_{xx} = 2,0120$, $g_{yy} = 2,0105$ und $g_{zz} = 2,0030$ für den g-Faktor, sowie den Tensoren $A_{xx} = -4,5$ G, $A_{yy} = -4,5$ G und $A_{zz} = 19$ G für die Hyperfeinwechselwirkung, kann eine große Ähnlichkeit zwischen beiden Kurvenverläufen gesehen werden.

Abbildung 75: EPR Spektrum und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NIT-bz})_2]\text{ClO}_4$

7.2 Eisenhaltige Komplexe

7.2.1 [Fe₂^{II,III}(bpbmpmp)(p-NO₂-bz)₂]ClO₄ • H₂O

Synthese und Struktur

Der heterovalente Eisen(II,III)-Komplex wird durch Reaktion des Liganden H₂bpbmpmp mit Fe(ClO₄)₂ • 6 H₂O und dem Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure in Methanol hergestellt. Nach Rühren über Nacht wird ein dunkel-violetter Niederschlag abfiltriert. Für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignete Kristalle können durch langsames Aufkonzentrieren einer Acetonlösung durch Diffusion in Hexan erhalten werden.

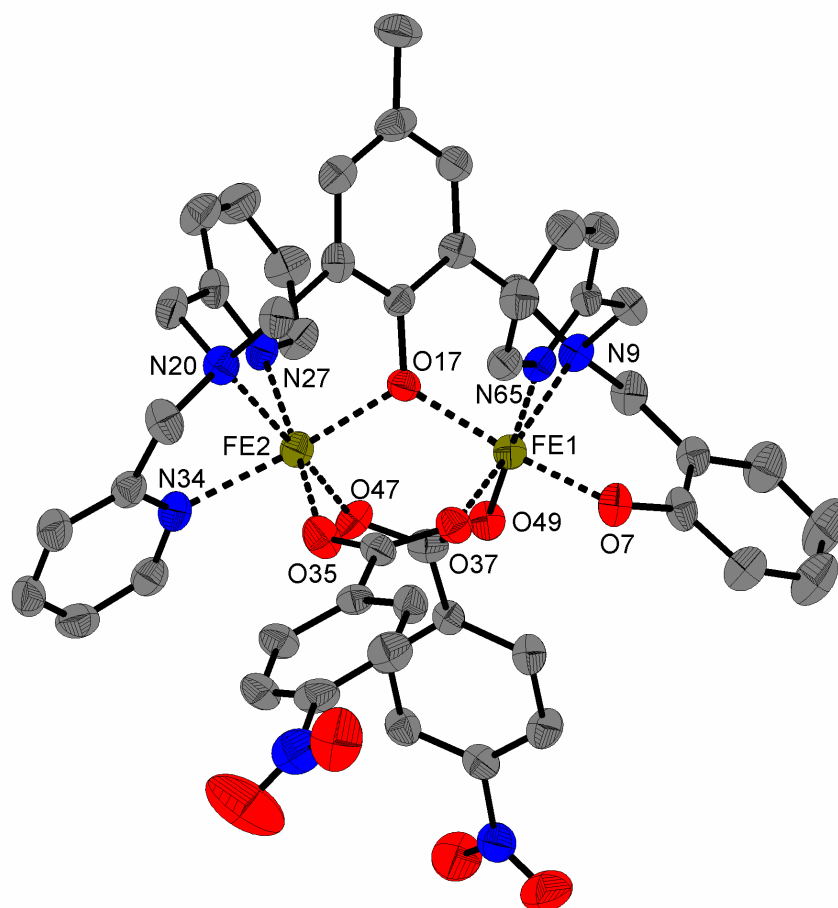


Abbildung 76: Molekülstruktur des Kations von [Fe₂^{II,III}(bpbmpmp)(p-NO₂-bz)₂]ClO₄

In der abgebildeten Molekülstruktur sind beide Eisenionen durch den Phenolatsauerstoff des Liganden bpbmpmp²⁻ und durch zwei *para*-Nitrobenzoatliganden verbrückt. Das Eisenzentralion Fe2 ist von der Bis-(2-Methylpyridin)amino-Koordinationstasche dreifach gebunden, das andere Eisenion Fe1 ist von der unsymmetrischen Koordinationstasche, in der durch das

Phenolation ein weiteres Sauerstoffdonoratom und eine negative Ladung hinzukommen, ebenfalls dreifach gebunden. Insgesamt liegen beide Metallionen sechsfach koordiniert vor.

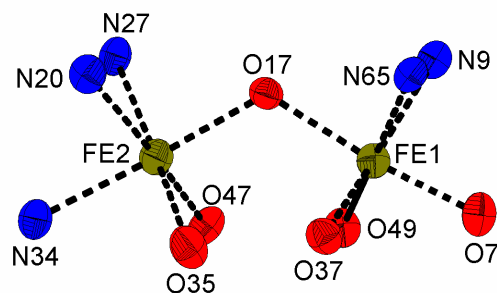


Abbildung 77: Darstellung der Koordinationsgeometrie der Zentralionen in $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Die Koordinationsgeometrie der Metallionen ist verzerrt oktaedrisch. Der Winkel zwischen den beiden Manganionen an dem Phenolatsauerstoff beträgt $118,36(12)^\circ$.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
O17 – Fe2	2,072(3)	O17 – Fe1	2,022(3)
N27 – Fe2	2,144(3)	N65 – Fe1	2,133(3)
N20 – Fe2	2,231(3)	N9 – Fe1	2,211(3)
N34 – Fe2	2,180(3)	O7 – Fe1	1,881(3)
O47 – Fe2	2,056(3)	O49 – Fe1	2,003(3)
O35 – Fe2	2,119(3)	O37 – Fe1	2,008(3)

O17 ist der Phenolatsauerstoff, die vier Sauerstoffatome O35, O37, O47 und O49 stammen von den *para*-Nitrobenzoatbrückenliganden. N20 und N9 sind die aliphatischen Stickstoffatome, an welche die 2-Methylpyridine bzw. das 2-Methylphenolat gebunden sind. Die restlichen drei Stickstoffatome gehören zu den Pyridineinheiten des Liganden, das Sauerstoffatom O7 zum Phenolat der unsymmetrischen Koordinationstasche. An den angegebenen Bindungslängen ist zu sehen, dass die Bindungen zwischen dem Eisenion Fe2 und den Donoratomen länger sind als die Bindungen zwischen dem Eisenatom Fe1 und äquivalenten Donoratomen. Die Differenz ist an den Bindungen der Carboxylatsauerstoffatome zu den Eisenzentralionen mit $0,053 \text{ \AA}$ und $0,111 \text{ \AA}$ am größten. Die Stickstoffdonoratome gehen um $0,011 \text{ \AA}$ bis $0,050 \text{ \AA}$ kürzere Bindungen zu den Eisenatom Fe1 ein. Die mittlere Bindungslänge zu den Carboxylatsauerstoffen beträgt bei Fe2 $2,088 \text{ \AA}$, bei Fe1 $2,006 \text{ \AA}$. Die Pyridinstickstoffatome weisen zu Fe2 eine mittlere Bindungslänge von $2,162 \text{ \AA}$ auf, für das Eisenion Fe1 wird hingegen eine Länge der einen äquivalenten Bindung von

2,133 Å bestimmt. Interessanterweise stellt die koordinative Bindung zwischen dem Eisenion Fe1 und dem Phenolatsauerstoff O7 der unsymmetrischen Koordinationstasche die im gesamten Komplex kürzeste dative Bindung dar. Im äquivalenten heterovalenten Komplex mit Mangan als Zentralionen ist genau diese Bindung die längste koordinative Bindung. Unter Berücksichtigung aller koordinativen Bindungen beträgt die durchschnittliche Bindungslänge des Fe1-Ions 2,043 Å, für das Fe2-Ion dagegen 2,134 Å. Somit kann die Oxidationsstufe +III eindeutig dem Eisenion Fe1 zugeordnet werden kann.

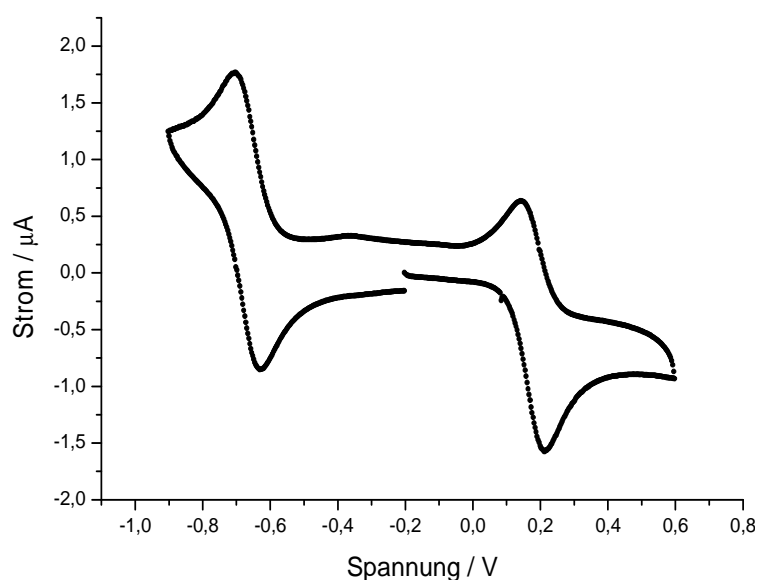
Tabelle 21: Vergleich der Eisen(III)-Bindungslängen in diversen Komplexen mit dem Liganden H₂bpbmp

Bindung	Bindungslänge / Å			
	Cu(II)Fe(III) ^[92]	Mn(II)Fe(III) ^[93]	Zn(II)Fe(III) ^[95]	Fe(II)Fe(III)
Fe(III)-O (phenolat)	2,035(3)	2,010(2)	2,006(3)	2,022(3)
Fe(III)-N (aliph.)	2,235(4)	2,215(3)	2,214(3)	2,211(3)
Fe(III)-N (pyridin)	2,183(4)	2,181(3)	2,182(3)	2,133(3)
Fe(III)-O (carboxyl.1)	1,954(3)	1,974(3)	1,967(3)	2,003(3)
Fe(III)-O (carboxyl.2)	2,021(3)	2,037(3)	2,034(3)	2,008(3)
Fe(III)-O (unsym.)	1,902(3)	1,882(2)	1,890(3)	1,881(3)

Wie in der Tabelle 21 zu sehen ist, liegen die Bindungslängen des Eisenions in der unsymmetrischen Koordinationstasche in vergleichbaren Längen wie in verschiedenen publizierten heterometallischen acetatverbrückten M(II)Fe(III)-Komplexen. Demnach liegen bei einer Temperatur von 193 K, das ist die Temperatur der Röntgenstrukturuntersuchung, lokalisierte Valenzen an den Eisenionen vor.

Elektrochemie

Im Cyclovoltammogramm sind zwei redox-reversible Übergänge zu erkennen, die den Ein-Elektronenübergängen $\text{Fe}_2(\text{II},\text{II}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{II},\text{III}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{III},\text{III})$ zugeordnet werden. Gegen Ferrocen, als internen Standard gemessen, liegen die Potentiale der Redoxprozesse bei -0,75 V ($\text{Fe}_2(\text{II},\text{II}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{II},\text{III})$) bzw. bei 0,09 V ($\text{Fe}_2(\text{II},\text{III}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{III},\text{III})$).

Abbildung 78: Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$ Tabelle 22: Redoxpotentiale für ausgewählte Eisen-Komplexe mit den Liganden Hbpmp, Hbp^tBp und H2bpbmp

Komplex	Hbpmp		Hbp ^t Bp		H2bpbmp	
	E° ₁	E° ₂	E° ₁	E° ₂	E° ₁	E° ₂
Fe ₂ (p-NO ₂ -bz) ₂	-0,26V	0,41V	-0,27V	0,39V	-0,75V	0,09V

Wie in Tabelle 22 ersichtlich ist, liegen die Redoxpotentiale für eisenzentrierte Elektronenübertragungen für den Komplex mit dem unsymmetrischen Liganden, der eine negative Ladung mehr trägt, um 0,3 V bis 0,5 V tiefer, als in den Komplexen mit den symmetrischen Liganden Hbpmp und Hbp^tBp. Die recht tiefe Potentiallage für den zweiten Elektronentransfer lässt im unsymmetrischen Komplex vermuten, dass auch der homovalente Fe₂(III,III)-Komplex synthetisch zugänglich sein sollte. Die beiden symmetrischen Liganden haben untereinander, wie bereits diskutiert, sehr ähnliche Potentiallagen für Redoxprozesse an den Eisenionen.

Magnetische Suszeptibilität

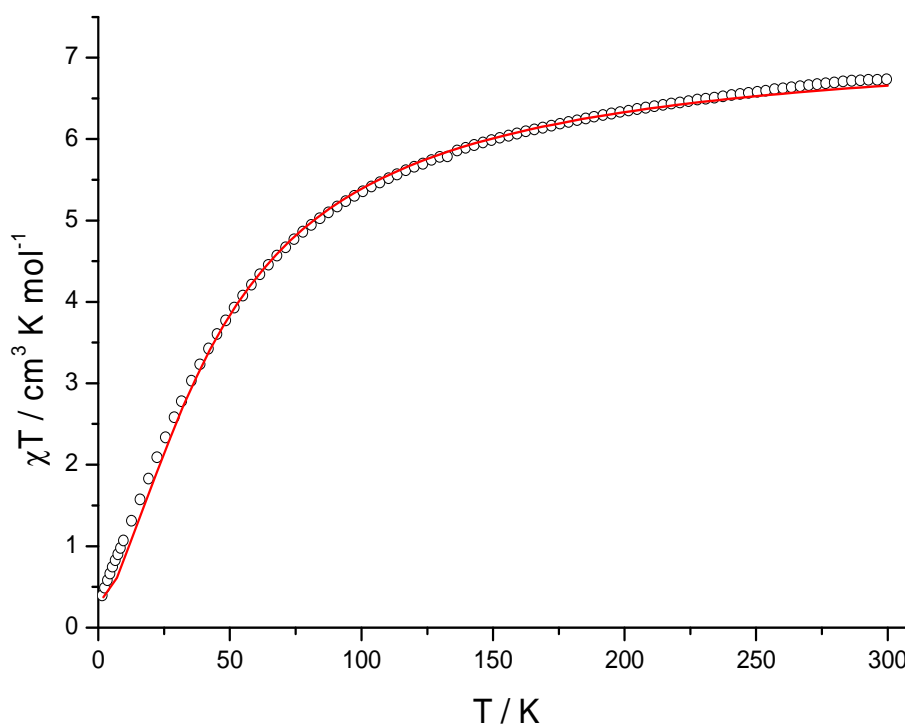


Abbildung 79: Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Der gegen tiefe Temperaturen abfallende Kurvenverlauf der Auftragung von χT gegen T in der Abbildung 79 kann mit einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Spinzentren gedeutet werden. Durch Anwenden der *Bleaney-Bowers* Gleichung für ein System, bestehend aus zwei paramagnetischen Zentren mit den Spins von $s_1 = 5/2$ und $s_2 = 4/2$, kann eine Simulation mit den g -Faktoren $g_1 = 1,98$ für das Zentralion Fe(II) und $g_2 = 2,00$ (fix) für das Metallion Fe(III), sowie einer magnetischen Austauschwechselwirkung von $-3,9 \text{ cm}^{-1}$ erfolgen, die den Kurvenverlauf wiedergibt. Entsprechend der verschiedenen Spins der beiden Eisenionen wird kein Spingrundzustand von Null, sondern von $S = 1/2$ erreicht, der einem χT -Wert von $0,375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ entspricht.

Tabelle 23: : Messdaten aus den Suszeptibilitätsmessungen für ausgewählte Eisen(II,III) Komplexe mit den Liganden Hbpmp, Hbp^tBp und H₂bpmp

Komplex	Austauschpfad / Å	J / cm^{-1}
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(p\text{NO}_2\text{-bz})_2$		-4,8
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{bp}^t\text{Bp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2$		-5,0
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2$	4,094(6)	-3,9

Die Daten aus den Suszeptibilitätsmessungen der beiden Eisen(II,III)-Komplexe mit den symmetrischen Liganden Hbpmp und HbpⁱBp zeigen sehr ähnliche Werte für die magnetische Austauschwechselwirkung. In dem Komplex mit dem unsymmetrischen Liganden H₂bpbpm wird dagegen eine niedrigere magnetische Kopplung erhalten.

Wie das Beispiel des heterovalenten Mangankomplexes zeigt, ist die Länge des Kopplungspfad in den unsymmetrischen Komplexen mit denen der homovalenten symmetrischen Komplexe vergleichbar. Demnach sollte sich der unsymmetrische Eisenkomplex ähnlich verhalten und ebenfalls kleinere magnetische Wechselwirkungen als die heterovalenten symmetrischen Komplexe liefern.

Mößbauerspektroskopie

Im Mößbauerspektrum sind zwei Eisenspezies im Verhältnis 1:1 zu erkennen. Dublett 1 beschreibt einen Eisen(III) high-spin-Zustand mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0,464$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1,264$ mm/s. Das Dublett 2 kann einem Eisen(II) high-spin-Zustand mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 1,227$ mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2,417$ mm/s zugeordnet werden.

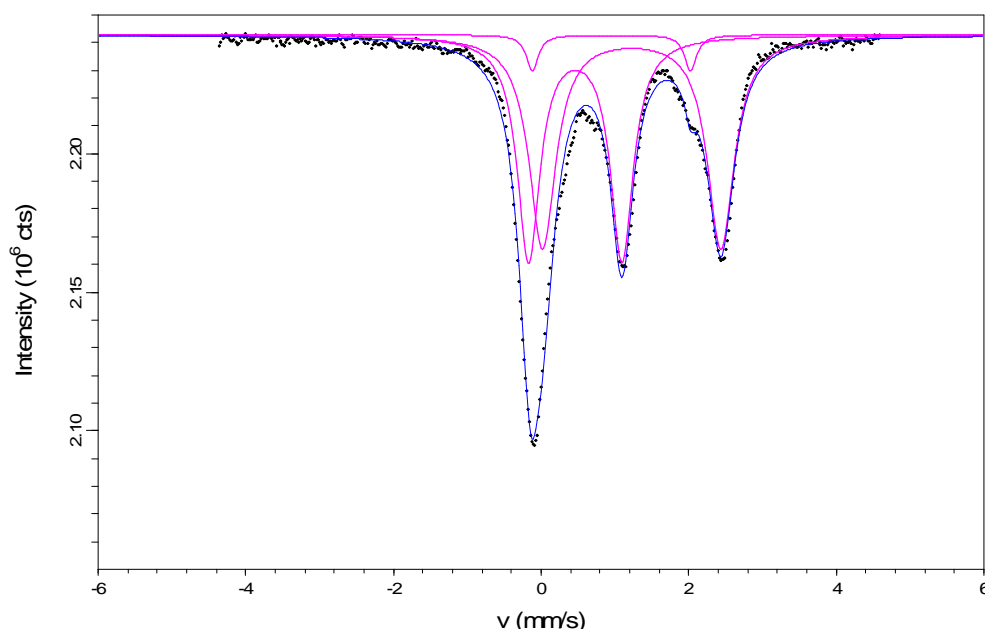


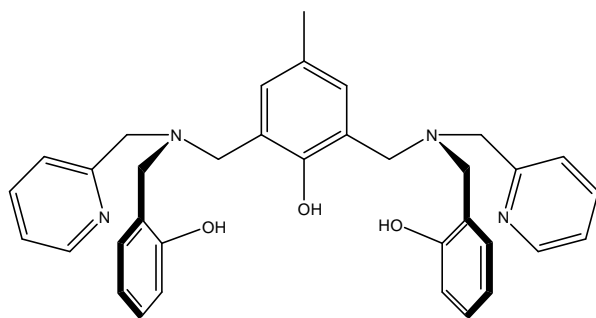
Abbildung 80: Mößbauerspektrum von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbpm})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 24: Messdaten des Mößbauerspektrums von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 100 K

	δ / mm/s	Δ / mm/s	Linienbreite / mm/s	Speziesanteil / %
Dublett 1	0,464	1,264	0,186	45,2
Dublett 2	1,227	2,417	0,220	50,9
Dublett 3	0,953	2,143	0,097	3,8

Im Mößbauerspektrum kann eindeutig die Lokalisation der Valenzen an den Eisenionen gesehen werden. Die Temperatur der Mößbauermessung liegt mit 100 K um 93 K tiefer, als die Temperatur der Röntgenmessung, so dass durch das Mößbauerexperiment weniger thermische Energie für den intermolekularen Elektronenübergang zwischen den Eisenionen vorhanden ist als in der Röntgenstrukturbestimmung. Somit ist auch das Auffinden zwei unterschiedlicher Valenzen wahrscheinlicher.

8 Komplexe mit dem Liganden H₃bbpmp



Der Ligand H₃bbpmp besitzt zwei gleiche, aber in sich unsymmetrische, Koordinations-taschen und kann durch seine insgesamt drei Phenolgruppen hohe Ladungen an den koordinierten Zentralionen stabilisieren. Die beiden Koordinationstaschen unterscheiden sich von denen des symmetrischen Liganden Hbpmp, wodurch in Komplexen andere Bindungslängen und demnach auch verschiedene Beträge der magnetischen Austauschwechselwirkung erwartet werden.

8.1 Manganhaltige Komplexe

8.1.1 [Mn₂^{III,III}(bbpmp)(p-NO₂-bz)](ClO₄)₂ • H₂O

Synthese

Die Synthese erfolgt aus einer Suspension des Liganden H₃bbpmp in Methanol, welcher Mn(ClO₄)₂ • 6 H₂O, das Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure und Natriumperchlorat hinzugefügt werden. Da das Produkt in Methanol löslich ist, wird nach Rühren für zwei Stunden das Lösungsmittel destillativ entfernt, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, filtriert und bis zur Trockene eingengt. Hierbei wird ein dunkelbraunes Pulver erhalten.

Dieser Komplex scheint nach Auswertung der Elementaranalyse und des ESI-Massenspektrums nur über einen verbrückenden Carboxylatliganden zu verfügen. Dies geschieht, um die Oxidationszahlen an den Manganzentralionen von jeweils +III zu stabilisieren. Eine andere Möglichkeit der Stabilisierung dieser Oxidationsstufe könnte mit zwei Carboxylatliganden und nur einem Gegenion erfolgen, was in diesem Fall aber nicht zu beobachten ist.

Elektrochemie

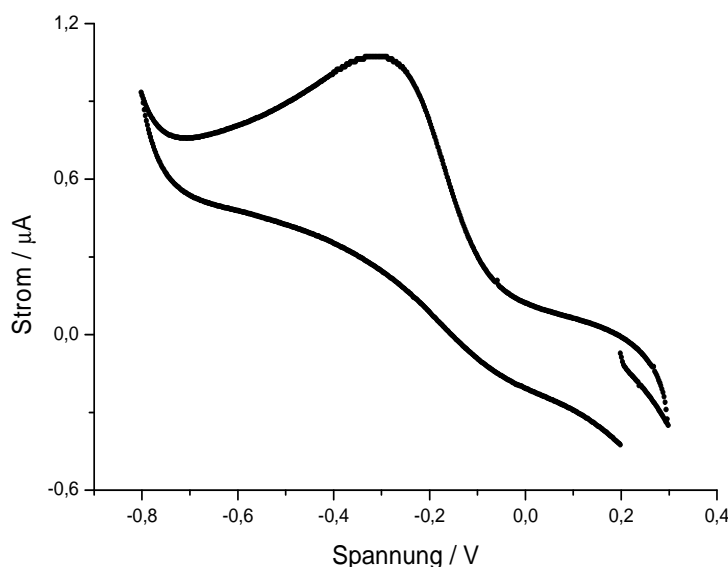


Abbildung 81: Cyclovoltammogramm von $[\text{Mn}_2^{\text{III,III}}(\text{bbpm})(\text{p-NO}_2\text{-bz})](\text{ClO}_4)_2$

Im Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Mn}_2^{\text{III,III}}(\text{bbpm})(\text{p-NO}_2\text{-bz})](\text{ClO}_4)_2$ ist nur ein redox-irreversibler Übergang für eine Reduktion bei einer Potentiallage von $E^\circ = -0,43 \text{ V}$ zu sehen. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um den Ein-Elektronenübergang von Mangan(III,III) zu Mangan(II,III) handelt. Durch die drei negativen Ladungen im Komplex kann demnach keine andere Oxidationsstufe am Mangan stabilisiert werden außer $\text{Mn}_2(\text{III,III})$.

Magnetische Suszeptibilität

In Abbildung 82 ist die Messung der magnetischen Suszeptibilität des Komplexes $[\text{Mn}_2^{\text{III,III}}(\text{bbpm})(\text{p-NO}_2\text{-bz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ anhand der Auftragung von χT gegen T dargestellt. Am gegen tiefe Temperaturen abfallenden Kurvenverlauf kann die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Spinzentren gesehen werden. Eine Simulation der experimentell ermittelten Kurve erfolgt mit einem g-Faktor von $g = 1,92$ und einer magnetischen Wechselwirkung von $-6,2 \text{ cm}^{-1}$. Da die Messkurve bei tiefen Temperaturen nicht auf einen χT -Wert von Null abfällt, wird eine paramagnetische Verunreinigung angenommen. Sie ist in den durch Simulation erhaltenen Werten bereits eingerechnet und beträgt 4,4 % der eingewogenen Masse. Der Spin der Verunreinigung beträgt in der Simulation $S = 5/2$, da für die Komplexsynthese ein Mangan(II)-Salz eingesetzt wird, welches erst im Komplex zu Mangan(III) oxidiert wird.

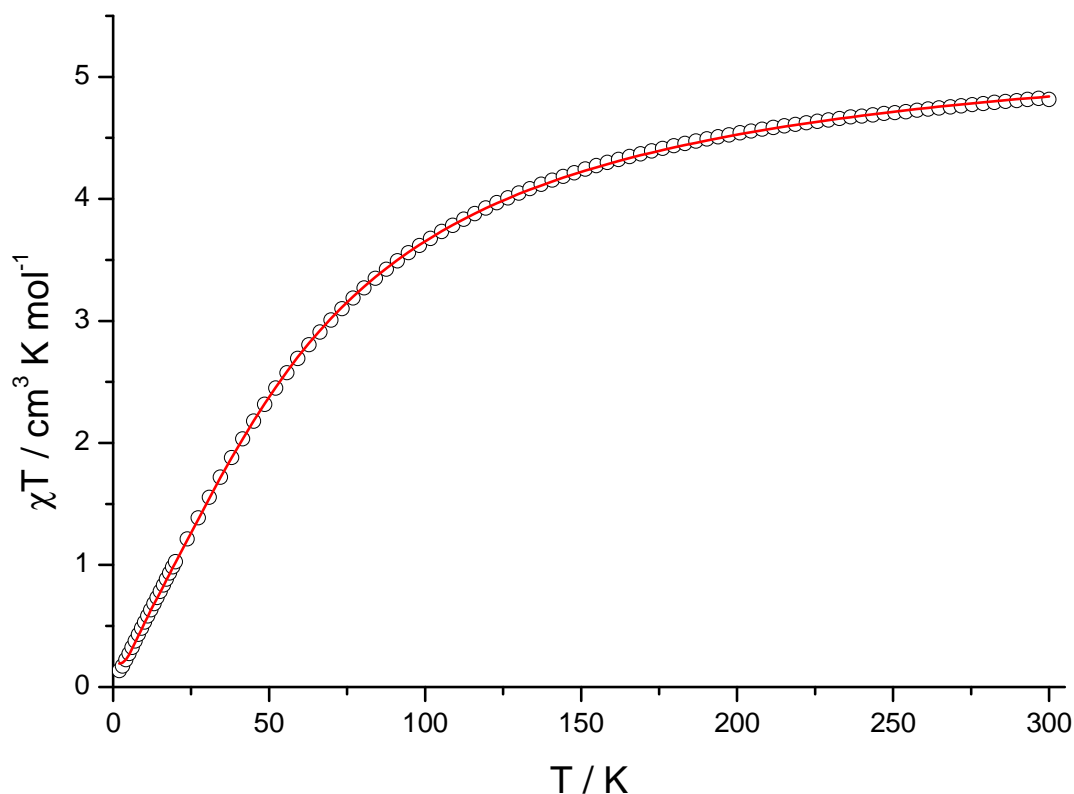


Abbildung 82: Suszeptibilitätsmessung und Simulation von
 $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

In der nachfolgenden Tabelle 25 ist ersichtlich, dass die Größe der magnetischen Wechselwirkung von ähnlicher Größe wie im heterovalenten radikalverbrückten Mangan-komplex mit dem Liganden Hbpmp ist. Demnach sollte auch die Länge des Austauschpfades einen vergleichbaren Betrag haben.

Tabelle 25: Magnetische Eigenschaften und Länge der Wechselwirkungspfade in ausgewählten Mangan-Komplexen mit den Liganden Hbpmp, H₂bpmp und H₃bbpmp

Komplex	Austauschpfad / Å	J / cm ⁻¹
Mn ^{II,II} (bpmp)(p-NO ₂ -bz) ₂	4,213(2)	-4,8
Mn ^{II,III} (bpmp)(p-NO ₂ -bz) ₂	4,229(4)	-4,4
Mn ^{III,III} (bbmp)(p-NO ₂ -bz)		-6,2
Mn ^{II,II} (bpmp)(p-NIT-bz) ₂		-4,9
Mn ^{II,III} (bpmp)(p-NIT-bz) ₂		-5,7
Mn ^{II,III} (bpmp)(p-NIT-bz) ₂		-4,6

8.2 Eisenhaltige Komplexe

8.2.1 $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbpmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Synthese und Struktur

Dieser Komplex kann durch Zugabe von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und dem Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure zu einer Suspension des Liganden H₃bbpmp in Methanol synthetisiert werden. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelblau und nach Rühren über Nacht wird ein Niederschlag abfiltriert. Durch langsames Aufkonzentrieren einer Acetonlösung entstehen Kristalle.

Die Elementaranalyse wurde von einer nicht-kristallinen Probe durchgeführt, in welcher das Verhältnis von C / H / N mit dem zu erwarteten identisch ist. Die gefundenen Werte sind alle zu gering, so dass eine Verunreinigung vorhanden ist, welche weder Kohlenstoff-, noch Wasserstoff-, noch Stickstoffatome beinhaltet. Hierbei kann es sich zum Beispiel um noch vorhandenes $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ handeln.

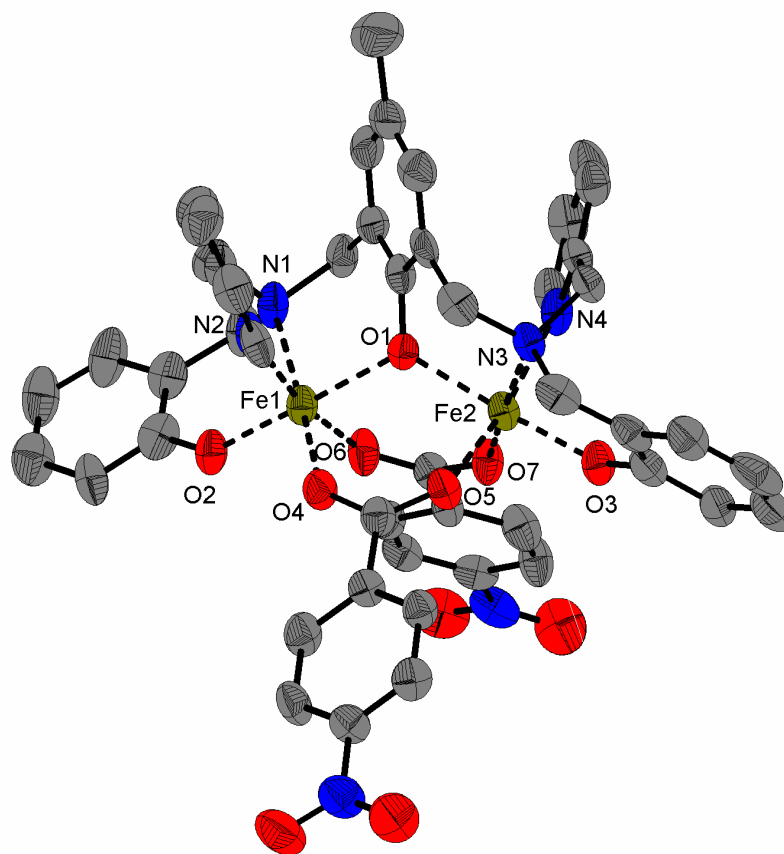


Abbildung 83: Molekülstruktur des Kations von $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbmpmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Wie in der Molekülstruktur in Abbildung 83 zu sehen ist, werden die beiden Eisenionen durch das Phenolation des Liganden bbpmp³⁻ und durch zwei *para*-Nitrobenzoatliganden verbrückt. Des Weiteren dienen jeweils die zwei Stickstoffatome und die Phenolatsauerstoffatome der beiden Seitentaschen als koordinierende Atome. Somit liegen beide Eisenzentralionen jeweils sechsfach koordiniert vor.

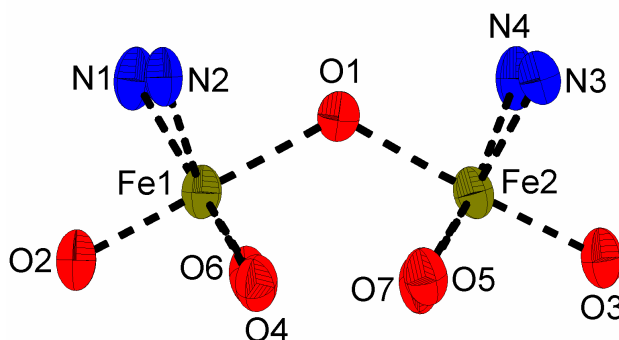


Abbildung 84: Koordinationsgeometrie der Zentralionen in $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbmpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Die Koordinationsgeometrie der Metallionen kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Der Winkel zwischen den beiden Eisenionen an dem Phenolatsauerstoff beträgt $121,7(2)^\circ$:

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen in $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbmpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
O1 – Fe1	2,074(4)	O1 – Fe2	2,053(4)
N1 – Fe1	2,172(5)	N3 – Fe2	2,188(5)
N2 – Fe1	2,138(5)	N4 – Fe2	2,164(5)
O2 – Fe1	1,888(6)	O3 – Fe2	1,902(5)
O4 – Fe1	1,994(5)	O5 – Fe2	2,030(5)
O6 – Fe1	2,025(5)	O7 – Fe2	1,995(5)

Das Eisenatom Fe1 wird durch das Alkoholatsauerstoffatom O1 des Liganden bbpmp³⁻ gebunden, welches gleichzeitig das Eisenatom Fe1 mit dem Eisenatom Fe2 verbrückt. Die Stickstoffatome N1 und N3 sind die aliphatischen Stickstoffe aus den beiden Seitentaschen des symmetrischen Liganden. Die Pyridinstickstoffe aus diesem Liganden stellen die Atome N2 und N4 dar. Die Sauerstoffatome O2 und O3 sind die Phenolatsauerstoffatome der Koordinationstaschen und die Atome O4 bis O7 stammen von den verbrückenden *para*-Nitrobenzoatmolekülen.

Die Bindungslängen zwischen den Eisenzentralionen und den koordinierenden Atomen sind für beide Zentralionen und den äquivalenten Bindungspartnern in dem symmetrischen Liganden ungefähr gleich lang. Die mittlere Bindungslänge zu den Benzoatsauerstoffen beträgt für Fe1 2,010 Å, für Fe2 2,013 Å. Das Pyridinstickstoffatom N1 weist zu Fe1 innerhalb des kleinsten Fehlerintervalls eine um nur 0,006 Å kürzere Bindung auf, als das entsprechende Pyridinstickstoffatom N2 zu Fe2. Bei den Bindungen zwischen den Eisenatomen und den Phenolatsauerstoffen der beiden Seitentaschen beträgt diese Differenz nur 0,003 Å. Etwas größere Unterschiede in der Bindungslänge von Eisenatomen zu den äquivalenten Bindungspartnern bestehen in den Bindungen zu dem Phenolatsauerstoffatom, welches beide Metallzentren mit verbrückt, mit 0,013 Å, und in den Bindungen der aliphatischen Stickstoffatome zu den Eisenatomen mit 0,016 Å. Alle Bindungslängen liegen in einem für Fe(III) normalen Bereich.

Im Vergleich zu der Molekülstruktur von $[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)$ sind die Bindungen zwischen dem Eisenzentralion in der identischen Seitentasche in derselben Größenordnung wie in diesem in Abbildung 76 dargestellten Molekül.

Der in der Literatur^[98] strukturell erfasste acetatverbrückte $\text{Fe}_2(\text{III,III})$ -Komplex zeigt generell ähnliche Bindungslängen zu den Zentralionen, wobei in diesem Komplex die äquivalenten Bindungen beider Koordinationstaschen im Rahmen des Messfehlers identisch sind. In dem *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex sind gerade die äquivalenten Donorbindungen, welche von den Stickstoffatomen ausgehen, nicht von identischer Länge. Auch das verbrückende Phenolatsauerstoffatom zeigt hierbei nicht die gleiche Bindungslänge zu beiden Eisenionen.

Der Bindungswinkel zwischen beiden Eisenzentralionen an dem Phenolatsauerstoff ist mit $118,3(4)^\circ$ um $3,4^\circ$ kleiner als im *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex.

Elektrochemie

Das Cyclovoltammogramm der Verbindung $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ weist zwei Elektronenübergänge auf. Die Potentiallagen (gegen Ferrocen gemessen) der Elektronenübergänge können nach Vergleich mit der Literatur jeweils als quasi-reversibel eingestuft und folgenden metallzentrierten Redoxprozessen zugeordnet werden:



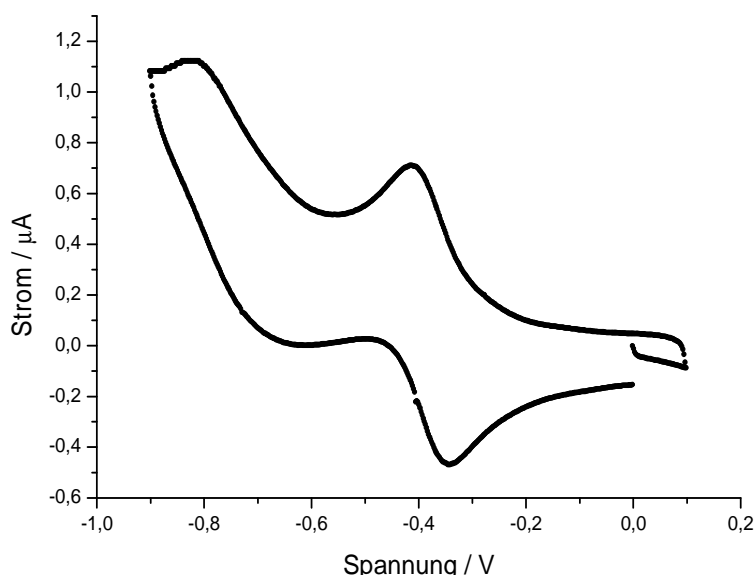


Abbildung 85: Cyclovoltammogramm von $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

In der Literatur^[97, 98] ist ein zweifach acetatverbrückter Di-Eisen-Komplex erfasst, dessen Potentiale für die entsprechenden Elektronenübergänge bei $E^\circ_1 = -1,15 \text{ V}$, bzw. $E^\circ_2 = -0,57 \text{ V}$ liegen. Die Verschiebung der Potentiale zu positiveren Werten für den *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex kann, wie bereits bei den Komplexen mit dem Ligandensystem Hbpmp, auf die elektronischen Eigenschaften des Brückenliganden zurückgeführt werden.

Durch die negative Lage der Potentiale beider Redoxübergänge lässt sich zum Einen die Stabilität der $\text{Fe}_2(\text{III,III})$ -Spezies und zum Anderen die Instabilität der reduzierten Stufen unter einer oxidierenden Atmosphäre erklären.

Magnetische Suszeptibilität

Die antiferromagnetische Kopplung der Eisenzentren im Komplexes $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kann in der Auftragung χT gegen T , anhand des gegen tiefe Temperaturen abfallenden Kurvenverlaufs, deutlich gesehen werden. Der Abfall der Kurve auf einen Wert von $\chi T = 0$ zeigt den Grundzustand mit einem Gesamtspin von $S = 0$ an.

Wird eine Simulation der Suszeptibilitätsmessung mit einem g -Faktor von 1,98 und einer magnetischen Kopplung von $-6,9 \text{ cm}^{-1}$ über die experimentelle Kurve gelegt, so wird der Kurvenverlauf der Messung wiedergegeben. Die Simulation erfolgt durch Anwenden der *Bleaney-Bowers* Gleichung für ein System, bestehend aus 2 Spinzentren mit einem Spin von jeweils 2,5.

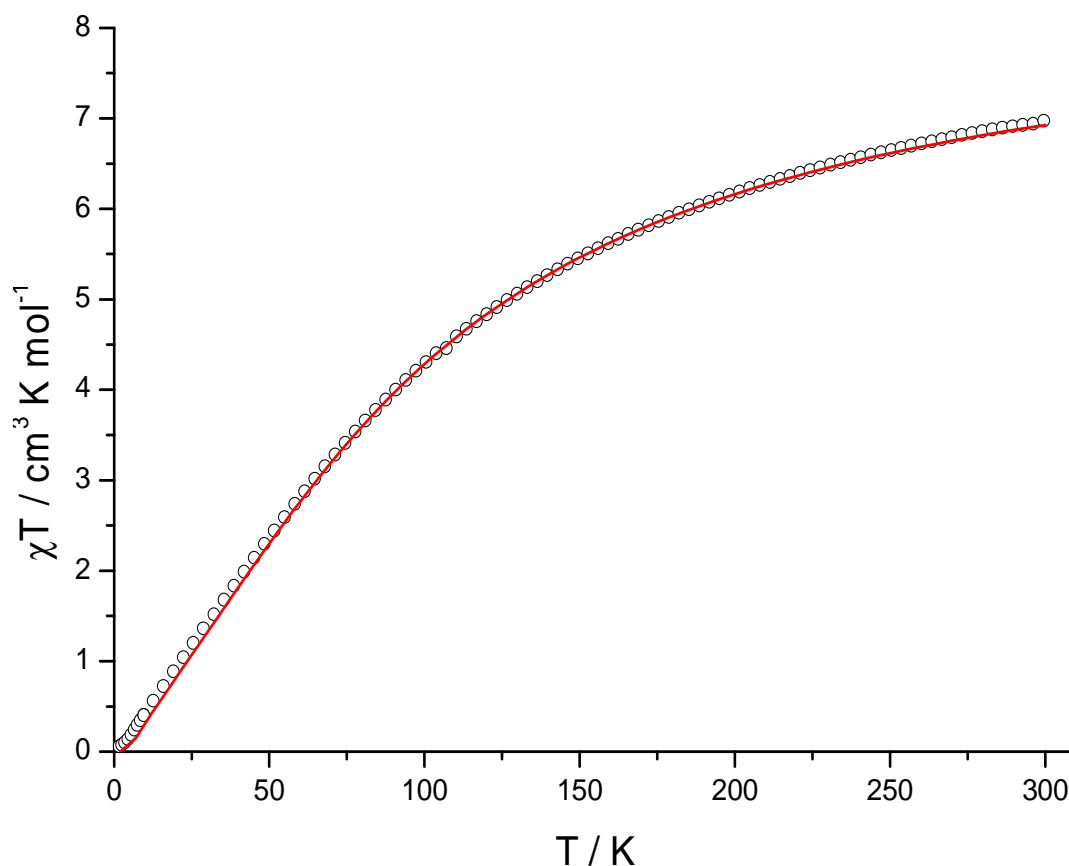


Abbildung 86: Experimentelle Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Wie zuvor die Mangankomplexe, zeigt auch der Eisenkomplex mit dem Liganden H₃bbpmp im Vergleich zu den anderen diskutierten Komplexen eine größere magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Zentralionen. Im Fall der Mangankomplexe war der Betrag so groß wie in den Komplexen mit der bisher größten bekannten Wechselwirkung. Bei den Eisenkomplexen eines solchen Ligandensystems wird der bisher größte bekannte Wert für die magnetische Austauschwechselwirkung übertroffen.

Tabelle 27: Messdaten aus den Suszeptibilitätsmessungen und Strukturaufklärung für ausgewählte Eisen-Komplexe

Komplex	Austauschpfad / Å	J / cm ⁻¹	Fe-O-Fe / °
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{pNO}_2\text{-bz})_2$		-4,8	
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{bp}^t\text{Bp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$		-5,0	
$\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{bbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$	4,094(6)	-3,9	118,36(12)
$\text{Fe}^{\text{III,III}}(\text{bbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$	4,127(8)	-6,9	121,7(2)
$\text{Fe}^{\text{III,III}}(\text{bbpmp})(\text{OAc})_2$	4,110(16) ^[98]	-6,0 ^[98]	118,3(4) ^[98]

Ein Trend für die Größe der magnetischen Austauschwechselwirkung ist hier nicht zu erkennen. Die stärkere magnetische Austauschwechselwirkung in den Eisen(III,III)-Komplexen kann durch ein zusätzliches einfachbesetztes Orbital an den Eisenionen erklärt werden, wodurch es eine größere Möglichkeit gibt, mit den magnetischen Orbitalen des anderen Eisenions zu überlappen. In beiden bbpmp³⁻-haltigen Komplexen erfahren die Eisenionen in dem Komplex mit dem längeren Kopplungspfad die größere magnetische Wechselwirkung. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den bisher gemachten Feststellungen. Dieser Unterschied kann durch eine größere Abhängigkeit der magnetischen Austauschwechselwirkung von dem Winkel zwischen beiden Eisenionen am Phenolat-sauerstoff des Liganden hervorgerufen werden.

Mößbauerspektroskopie

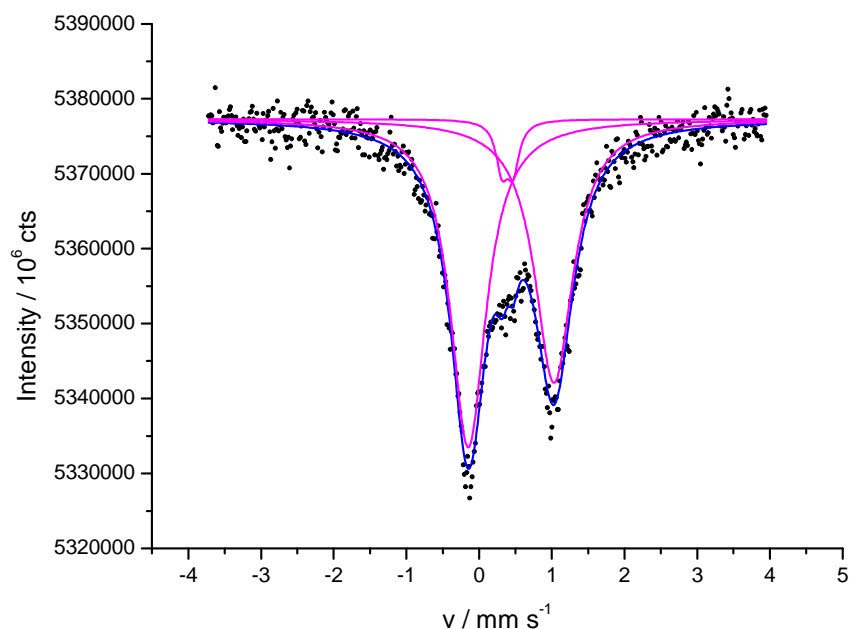


Abbildung 87: Mößbauerspektrum von $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

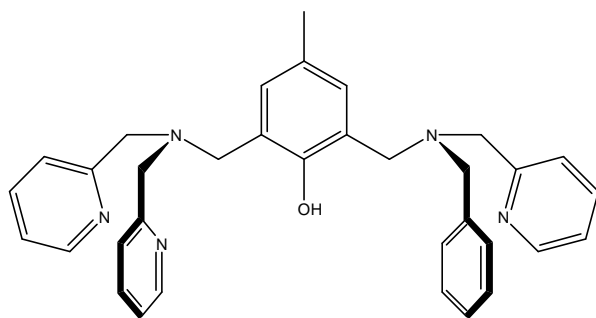
Tabelle 28: Messdaten des Mößbauerspektrums von $[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 100 K

	$\delta / \text{mm/s}$	$\Delta / \text{mm/s}$	Linienbreite / mm/s	Speziesanteil / %
Dublett 1	-0,15	zu gering	0,30	51
Dublett 2	1,03	zu gering	0,32	44
Dublett 3	0,39	zu gering	0,10	5

Das Mößbauerspektrum aus Abbildung 87 wird mit Hilfe von drei linienverbreiterten Dubletts angenähert. Die extreme Linienverbreiterung von Dublett 1 und Dublett 2 (ohne Verbreiterung: 0,097 mm/s), lassen keine Aussage über eine theoretische Quadrupol-aufspaltung zu (Werte kleiner als 0,0001 mm/s). Erwartet wird nur ein Signal für die beiden gleichwertigen Eisen(III)-Ionen im Komplex, welches durch das Dublett 2 bei einer Isomerieverschiebung von 1,03 mm/s dargestellt wird. Das intensivere Dublett 1 bei einer Isomerieverschiebung von -0,15 mm/s kann durch Vergleich mit Literaturspektren der Ausgangsverbindung $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ zugeordnet werden. Die dritte Eisenspezies wurde nicht näher in Betracht gezogen. Warum die Ausgangsverbindung in diesem Mößbauerspektrum mit einem größeren Anteil gefunden wird als der eigentliche Komplex, ist unklar. Dass sich in der pulverförmigen Probe eine Verunreinigung, bei der es sich um $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ handeln könnte, befindet, ist bereits mit der Elementaranalyse diskutiert wurden. Allerdings kann der Anteil des Eisen(III)perchlorates nicht so hoch sein.

Die Auftragung als Absorptionsspektrum zeigt, dass eine Absorption von weniger als 1% der eingestrahlten γ -Quanten erfolgt. Dies ist auf den geringen Eisenanteil der Probe und die geringe Probeneinwaage (60 mg) zurückzuführen. In Anbetracht dieses niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses sind keine weiteren Aussagen möglich.

9 Komplexe mit dem Liganden Hbppbmp



Dieser unsymmetrische Ligand verfügt über insgesamt nur sechs Koordinationsstellen, wodurch nach zusätzlicher zweifacher Verbrückung durch Carboxylatliganden ein Zentralion ungesättigt gebunden vorliegt. Diese freie Koordinationsstelle kann durch ein koordinierendes Lösungsmittelmolekül besetzt werden. Den Einfluss dieser unsymmetrischen Koordination in einer Koordinationstasche auf die Länge des Austauschpfades zwischen beiden Zentralionen und der daraus resultierenden magnetischen Austauschwechselwirkung gilt es mit den anderen Liganden zu vergleichen.

9.1 Manganhaltige Komplexe

9.1.1 $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bppbmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Synthese

Die Synthese dieses Komplexes gelingt in einer methanolischen Lösung des Liganden Hbppbmp mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, der das Natriumsalz der *para*-Nitrobenzoesäure hinzugefügt wird. Es wird für zwei Stunden gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert, der das Produkt darstellt.

Elektrochemie

Das Cyclovoltammogramm des Komplexes $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bppbmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ zeigt zwei Elektronenübergänge, die, gegen Ferrocen als internen Standard, bei den Potentiallagen $E_1^\circ = 0,19 \text{ V}$ und $E_2^\circ = 0,88 \text{ V}$ liegen. Diese Übergänge werden den Ein-Elektronenprozessen von $\text{Mn}_2(\text{II,II}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{II,III})$ und $\text{Mn}_2(\text{II,III}) \rightleftharpoons \text{Mn}_2(\text{III,III})$ zugeordnet. Der erste

Prozess bei 0,19 V wird als redox-reversibel angesehen, da sich unter beiden Spitzenpotentialen die gleiche Fläche befindet. Beim zweiten Elektronenübergang verursacht die Oxidation einen größeren Stromfluss als die zugehörige Reduktion, weshalb dieser Übergang als quasi redox-reversibel betrachtet wird.

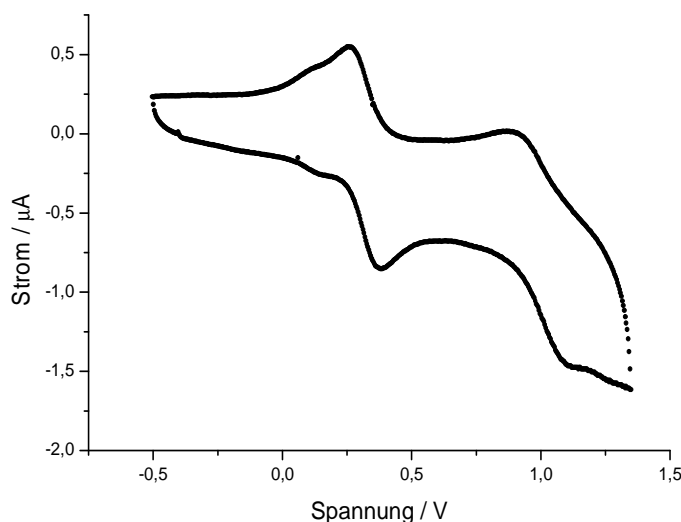


Abbildung 88: Cyclovoltammogramm von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bppbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$

Tabelle 29: Redoxpotentiale für ausgewählte *para*-nitrobenzoatverbrückte Mangankomplexe

Ligand	Komplex	E°_1 / V	E°_2 / V
Hbpmp	$\text{Mn}_2(\text{II,II})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$	0,19	0,75
Hbppbmp	$\text{Mn}_2(\text{II,II})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2$	0,19	0,88

Im Vergleich zu dem symmetrischen Liganden Hbpmp liegt das Potential für die Oxidation des Manganzweikerns $\text{Mn}_2(\text{II,II})$ zu $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ bei einem identischen Wert von 0,19 V. Das Potential für den zweiten Übergang liegt im unsymmetrischen Komplex mit dem Liganden Hbppbmp dagegen um 0,13 V höher. Demnach erfährt eine gemischtvalente Oxidationsstufe eine Stabilisierung gegenüber dem symmetrischen Komplex, so wie es schon für Komplexe mit dem unsymmetrischen Liganden H_2bppbmp beobachtet wurde.

Magnetische Suszeptibilität

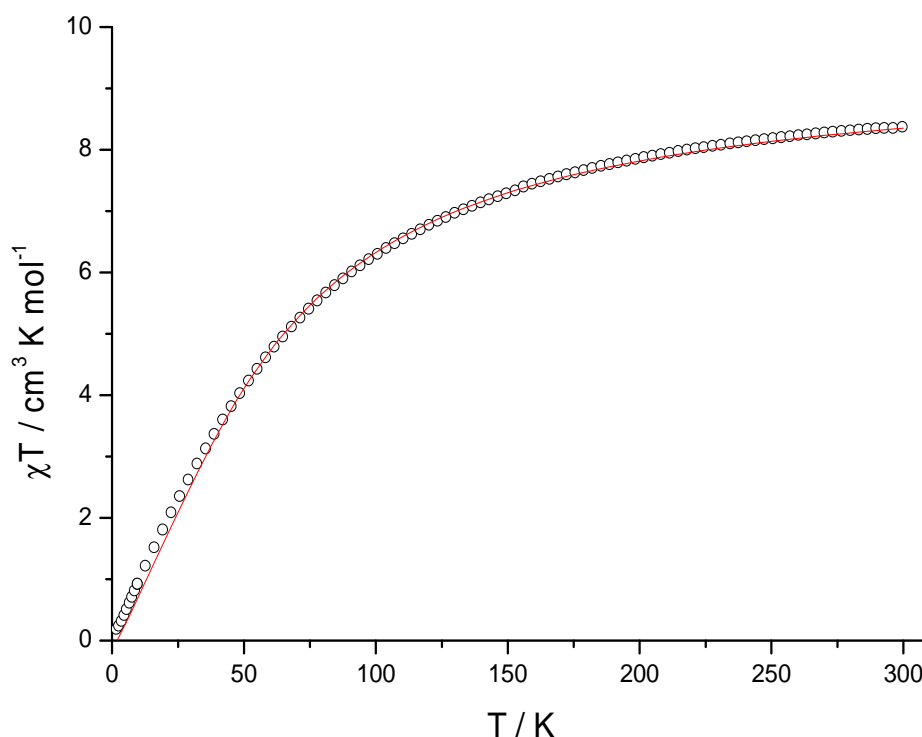


Abbildung 89: Suszeptibilitätsmessung und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bppbmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die magnetische Messung der Suszeptibilität des Komplexes $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bppbmp})(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist in Abbildung 89 durch die Auftragung von χT gegen T dargestellt. Der eine antiferromagnetische Wechselwirkung beschreibende Kurvenverlauf kann mit einem g -Faktor von $g = 2,08$ und einer magnetischen Austauschwechselwirkung von $-4,1 \text{ cm}^{-1}$ simuliert werden. Der Spingrundzustand beträgt $S = 0$, welcher einem χT -Wert von Null entspricht.

In der Literatur^[102] sind Komplexe mit diesem Ligandensystem bekannt, wobei Acetat-, oder Benzoationen als Brückenliganden verwendet werden. Durch die freie Koordinationsstelle in der unsymmetrischen Koordinationstasche des Liganden kann ein Lösungsmittelmolekül an ein Zentralion binden. Je nach Anzahl der Gegenionen können die Oxidationsstufen $\text{Mn}_2(\text{II,II})$ und $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ stabilisiert werden. Im Fall des erhaltenen *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplexes wird daher vermutet, dass die freie Koordinationsstelle durch eines der beiden Wassermoleküle besetzt wird, welche in der Elementaranalyse gefunden werden. In Tabelle 30 ist zu sehen, dass der durch Simulation der Suszeptibilität erhaltene Wert für den *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex von der Größenordnung gut zu den aus der Literatur bekannten Werten passt.

Tabelle 30: Vergleich der magnetischen Eigenschaften mit aus der Literatur bekannten Komplexen

Komplex	Austauschpfad / Å	Mn-O-Mn / °	J / cm ⁻¹
Mn ^{II,II} (bppbmp)(p-NO ₂ -bz) ₂ (H ₂ O)			-4,1
Mn ^{II,II} (bppbmp)(bz) ₂ (H ₂ O)	4,190(13) ^[102]	110,6(3) ^[102]	-4,4 ^[102]
Mn ^{II,II} (bppbmp)(OAc) ₂ (MeOH)	4,2119(14) ^[102]	108,70(30) ^[102]	-4,3 ^[102]
Mn ^{II,III} (bppbmp)(OAc) ₂ (H ₂ O)	4,1175(30) ^[102]	115,59(7) ^[102]	-4,3 ^[102]

Wie in Tabelle 30 verdeutlicht wird, ist die magnetische Wechselwirkung zwischen den Mangan-Ionen in allen bisher magnetisch untersuchten Komplexen mit dem Liganden Hbppbmp sehr ähnlich. Es gibt keinen Unterschied der magnetischen Kopplung zwischen heterovalenten und homovalenten Komplexen, auch wenn der heterovalente Komplex den kürzesten Kopplungspfad hat. Eine Erklärung hierfür kann in der starken Jahn-Teller-Stauchung des heterovalenten Komplexes liegen. Die Jahn-Teller-Achse beinhaltet den verbrückenden Phenolatsauerstoff, wodurch in diese Richtung auch die räumliche Lage des d_{z^2} -Orbitals festgelegt ist. Eine Stauchung dieser Bindung bedeutet eine energetische Anhebung dieses Orbitals, wodurch es weniger populiert wird. Daher ist die antiferromagnetisch bestimmte Kopplung dieses Orbitals mit den Orbitalen mit z-Charakter des anderen Mangan(II)-Ions gehindert, und die magnetische Austauschwechselwirkung erscheint kleiner als erwartet.

9.1.2 $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bppbmp})(\text{bz})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Synthese

Der benzoatverbückte Mangan(II,II)-Komplex kann durch Reaktion des Liganden Hbppbmp mit $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und dem Natriumsalz der Benzoesäure in Methanol synthetisiert werden. Es wird für zwei Stunden gerührt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Hierbei handelt es sich um das Produkt.

Elektrochemie

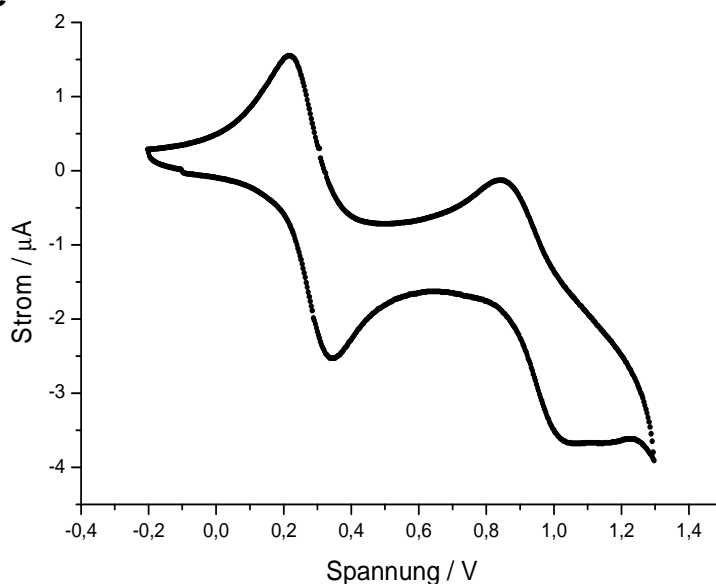


Abbildung 90: Cyclovoltammogramm von $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bppbmp})(\text{bz})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Für den Komplex $[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bppbmp})(\text{bz})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ können in seinem Cyclovoltammogramm zwei redox-reversible Übergänge gesehen werden, die bei den Potentiallagen von 0,14 V und 0,81 V, jeweils gegen Ferrocen gemessen, liegen. Diese Elektronenübergänge entsprechen den Redoxreaktionen zwischen $\text{Mn}_2(\text{II,II})$ und $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ bei 0,14 V und zwischen $\text{Mn}_2(\text{II,III})$ und $\text{Mn}_2(\text{III,III})$ bei 0,81 V.

Tabelle 31: Redoxpotentiale für ausgewählte benzoatverbrückte Mangankomplexe

Ligand	Komplex	E°_1 / V	E°_2 / V
Hbpm	$\text{Mn}_2(\text{II,II})(\text{bz})_2$	0,11	0,71
Hbppbmp	$\text{Mn}_2(\text{II,II})(\text{bz})_2$	0,14	0,81

Im Vergleich zu dem Cyclovoltammogramm des Mangankomplexes mit dem symmetrischen Liganden Hbpmmp, liegt das Potential für die Oxidation der $Mn_2(II,II)$ Spezies um ein Elektron auf die $Mn_2(II,III)$ -Stufe bei einem vergleichbaren Wert. Die Potentiallage für die zweite Oxidation auf die $Mn_2(III,III)$ -Stufe ist in diesem Komplex um 0,1 V gegenüber dem symmetrischen Komplex erhöht. Das kann ebenfalls für den *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex mit dem Liganden Hbppbmp beobachtet werden kann. Da die Oxidationsstufe $Mn_2(II,III)$ in einem um 0,1 V vergrößerten Potentialbereich stabil vorliegt, kann damit die größere Stabilität dieser Oxidationsstufe gegenüber Komplexen mit dem symmetrischen Liganden Hbpmmp gezeigt werden.

Bei *Dubois et al.*^[102] sind auch durch Cyclovoltammetrie erhaltene Potentiale für den Übergang von Elektronen angegeben. Allerdings sind die Werte nicht gegen Ferrocen als internen Standard gemessen. Werden nun die Literaturwerte mit der eigenen Messung verglichen, so fällt auf, dass das Potential für den ersten Oxidationsschritt um 0,62 V, das für den zweiten Oxidationsschritt um 0,58 V höher liegt. Werden von den Literaturwerten eines acetatverbrückten Komplexes in der gleichen Veröffentlichung die gemittelten 0,6 V subtrahiert, so sollten sich Potentiale erhalten lassen, die zum Vergleich geeignet sind.

Tabelle 32: Redoxpotentiale für ausgewählte Mangankomplexe mit den Liganden Hbpmmp und Hbppbmp

Ligand	Komplex	E°_1 / V	E°_2 / V
Hbppbmp	$Mn^{II,III}(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2(H_2O)$	0,19	0,88
Hbppbmp	$Mn^{II,III}(bz)_2(H_2O)$	0,14	0,81
Hbppbmp	$Mn^{II,III}(OAc)_2(H_2O)$	0,10	0,77
Hbpmmp	$Mn^{II,III}(p\text{-NO}_2\text{-bz})_2$	0,19	0,81
Hbpmmp	$Mn^{II,III}(bz)_2$	0,11	0,71
Hbpmmp	$Mn^{II,III}(OAc)_2$	0,07	0,60

Auch für den acetatverbrückten Komplex ist zu sehen, dass das Potential für die erste Oxidation mit demjenigen im bpmmp⁻ haltigen Komplex vergleichbar ist. Das Potential für die zweite Oxidation liegt erneut höher, in diesem Fall um 0,17 V.

Magnetische Suszeptibilität

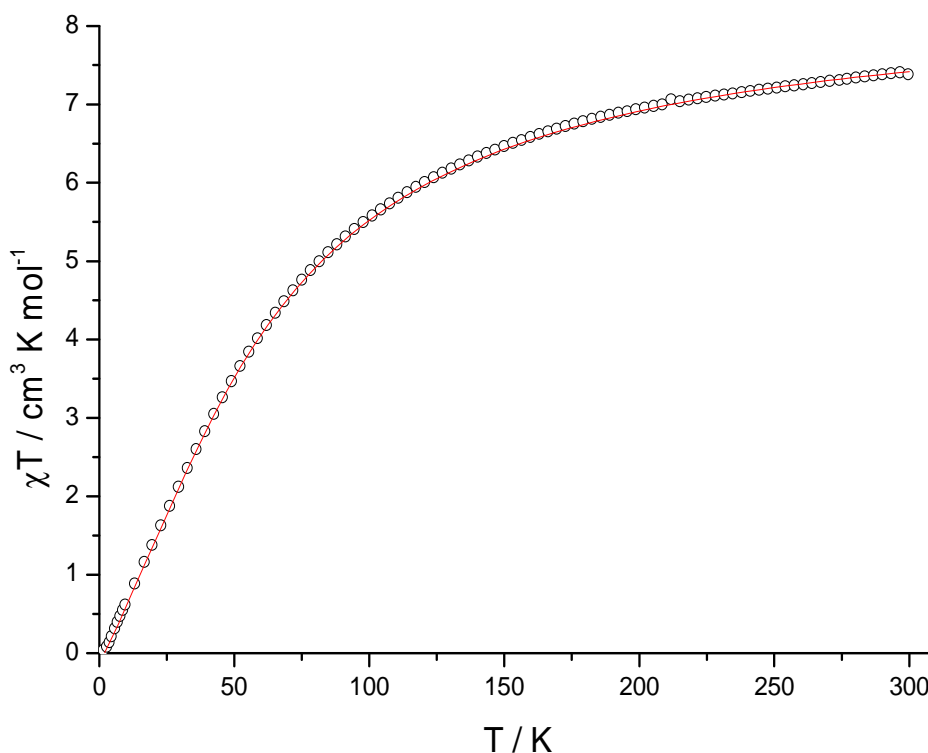


Abbildung 91: Magnetische Messung der Suszeptibilität und Simulation von $[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bppbmp})(\text{bz})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Anhand der gegen tiefe Temperaturen abfallenden Werte für das Produkt aus χT , kann die antiferromagnetische Wechselwirkung der Manganzentren gezeigt werden. Der Kurvenverlauf in der Auftragung von χT gegen T aus der experimentell bestimmten magnetischen Suszeptibilität kann mit einem g -Faktor von $g = 1,97$ und einer magnetischen Austauschwechselwirkung von $-4,4 \text{ cm}^{-1}$ simuliert werden. Der Spingrundzustand beträgt $S = 0$, welcher einem χT -Wert von Null entspricht.

Da der erhaltene Wert der magnetischen Wechselwirkung exakt mit dem aus der Literatur^[102] übereinstimmt, ist anzunehmen, dass es sich um den gleichen Komplex handelt und ebenfalls ein Wassermolekül als Ligand anwesend ist, um die Koordinationssphäre des Mangans in der unsymmetrischen Koordinationstasche zu sättigen. Der literaturbekannte Komplex hat einen Mn-O-Mn Bindungswinkel von $110,6(3)^\circ$ und einen Austauschpfad zwischen beiden Mangan(II)-Ionen über die Phenolatbrücke von insgesamt $4,190(13) \text{ \AA}$.

Tabelle 33: Korrelation zwischen der Länge des Austauschpfades und der Größe der magnetischen Austauschwechselwirkung für carboxylatverbrückte Mangankomplexe

Komplex	Austauschpfad / Å	Mn-O-Mn / °	J / cm ⁻¹
Mn ₂ (II,II)(bppbmp)(p-NO ₂ -bz) ₂	4,229(4)	111,25(10)	-4,4
Mn ₂ (II,II)(bpmp)(OAc) ₂	4,220(6) ^[84]	107,9(1) ^[84]	-4,9 ^[86]
Mn ₂ (II,II)(bpmp)(p-NO ₂ -bz) ₂	4,213(4)	110,31(7)	-4,8
Mn ₂ (II,II)(bppbmp)(OAc) ₂	4,2119(14) ^[102]	108,70(30) ^[102]	-4,3 ^[102]
Mn ₂ (II,II)(bppbmp)(bz) ₂	4,190(13) ^[102]	110,6(3) ^[102]	-4,4 ^[102]
Mn ₂ (II,III)(bpmp)(OAc) ₂	4,096(8) ^[88]	114,4(2) ^[88]	-6,1 ^[86]
Mn ₂ (II,III)(bpmp)(bz) ₂	4,089(19) ^[86]	116,6(5) ^[86]	-6,3 ^[86]

In der Tabelle 33 sind die aufgeführten Komplexe nach der Länge des Austauschpfades sortiert. Noch immer fällt auf, dass ein langer Austauschpfad eine schwache magnetische Austauschwechselwirkung bedingt, und ein kurzer Kopplungspfad eine starke magnetische Austauschwechselwirkung hervorruft. Die Komplexe mit dem unsymmetrischen, sechszähligen Liganden Hbppbmp verhalten sich bezüglich dieses Trends etwas verschieden, da sie eine mittelgroße Länge des Kopplungspfades, aber dennoch die kürzesten Austauschwechselwirkungen besitzen. Ein Einfluss des Winkels am verbrückenden Phenolatsauerstoff scheint keinen Einfluss auf die Austauschwechselwirkung auszuüben, da sowohl Komplexe mit größeren, als auch mit kleineren Winkeln in der Tabelle aufgelistet sind und diese Komplexe jeweils eine größere Austauschwechselwirkung zeigen. Es fällt jedoch auf, dass die Länge des Kopplungspfades in beiden Komplexen mit dem Liganden Hbppbmp stark voneinander abweicht. Die Differenz in der Länge des Kopplungspfades beträgt 0,0219 Å, wohingegen diese Differenz bei vergleichbaren acetat- und benzoatverbrückten Mangan(II,III)-Komplexen nur 0,01 Å beträgt. Demnach scheint sich das zusätzlich gebundene, und in beiden Fällen verschiedene, Lösungsmittelmolekül stark auf die Koordinationsgeometrie auszuwirken und die Komplexe untereinander nicht mehr vergleichbar zu machen. Die bisher strukturell charakterisierten Mangan(II,II)-Komplexe zeigen eine magnetische Austauschwechselwirkung mit einer Größe zwischen -4,4 und -4,9 cm⁻¹, die beiden Komplexe mit dem Liganden Hbppbmp dagegen eine magnetische Kopplung von -4,3 und -4,4 cm⁻¹. Damit ist der Unterschied in die Kopplungskonstanten zu anderen Mangan(II,II)-Komplexen nicht sehr groß.

10 Weitere Radikalsynthesen

10.1 p-NIT-bor

Die Synthese des *para*-phenylboronsäuresubstituierten NIT Radikals (p-NIT-bor) ist bereits aus der Literatur bekannt.^[110] Genau so wie das benzoatsubstituierte NIT Radikal wird auch dieses Radikal durch Reaktion von 2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan mit einer *para*-Formylphenylkomponente gebildet. Das entstehende Imidazol kann mit Natriumperodat zum Radikal oxidiert werden.

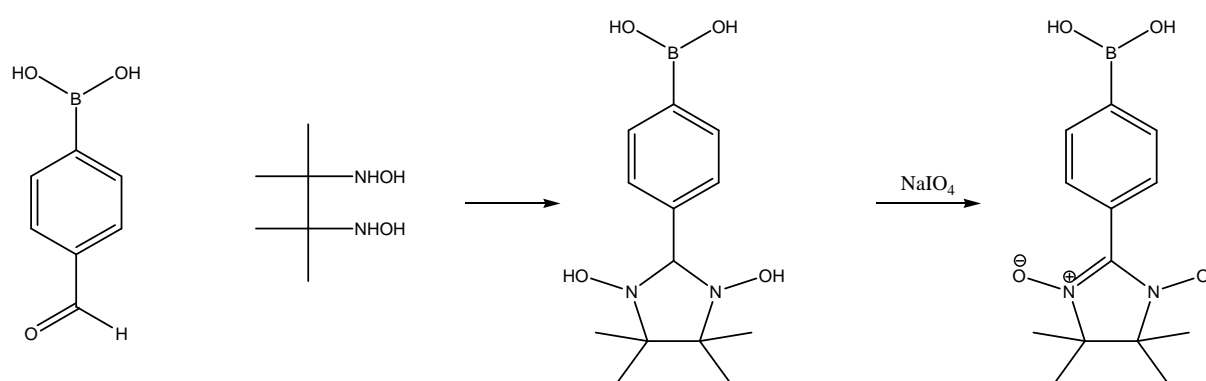


Abbildung 92: Syntheseweg zum p-NIT-bor

Anders als bei der Synthese von p-NIT-bz kann das p-NIT-bor bei seiner Synthese nicht durch Überführen in wässrige und organische Phasen, durch Protonierung und Deprotonierung, aufgereinigt werden. Die deprotonierte Form der Boronsäure ist nicht stabil und reagiert schnell ab. Daher muss auf einer Kieselgelsäule chromatographisch aufgereinigt werden, wobei eine große Fraktion des Produktes auf der Säule verloren geht. Die Literaturausbeute von 11 % kann nur leicht auf 18 % gesteigert werden.

Da die Synthese des p-NIT-bor sehr verlustreich ist, wird zuerst versucht Metallionen in Komplexen mit den bekannten Liganden mit der Phenylboronsäure zu verbrücken, da diese kommerziell erhältlich ist.

Leider ist es nie gelungen weder die Phenylboronsäure, noch das p-NIT-bor zusammen mit einem der fünf Liganden an Übergangsmetalle zu koordinieren. Die durchgeführten Syntheseveruche beinhalten Reaktionsführungen ohne und mit diversen Basenzusätzen, wie Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Pyridin oder Ammoniaklösung. Des Weiteren werden verschiedene Reaktionstemperaturen (von Raumtemperatur bis Kühlung

mit einem Aceton-Trockeneis-Bad) verwendet. Wenn Niederschläge erzielt werden, handelt es sich jeweils um unidentifizierbare Substanzen, welche nicht kristallisieren und in ESI-Massenspektren nicht die gewünschten Signale zeigen.

Es ist in der Literatur nur ein einziger Komplex bekannt, in dem p-NIT-bor zwei Metallionen verbrückt.^[60] In diesem Komplex ist der Abstand der beiden Manganionen mit 2,57 Å recht klein im Vergleich zu den Metall-Metall-Abständen, welche in den fünf untersuchten Ligandensystemen gefunden werden. Hier sind diese Abstände immer größer als 3,4 Å. Außerdem ist in dem bekannten p-NIT-bor verbrückten Komplex die Oxidationsstufe der Manganzentralionen mit jeweils +IV höher als sie mit den fünf Ligandensystemen erreicht werden kann. Daher sind die hier verwendeten Ligandensysteme vermutlich nicht geeignet, um p-NIT-bor als verbrückenden Liganden zur Koordination zu bringen.

10.2 p-IN-bz

Das Radikal p-NIT-bz kann leicht von einer blauen in eine rote Form überführt werden. Dabei wird ein Sauerstoffatom der ONCNO Einheit des Fünfrings abgespalten und ein Iminonitroxid (IN) wird gebildet. Diese Reaktion kann in ESI-Massenspektren beobachtet werden, worin häufig Fragmente des molekularen Ions minus dem Masse- zu Ladungsverhältnis von 16 m/z gesehen werden. Auf synthetischem Weg kann das Radikal erzeugt werden, wenn die Kondensation mit dem Bishydroxylamin bei höherer Temperatur (etwa 70°C) oder die Oxidation zum p-NIT-bz Radikal mit zu starker Säurezugabe verläuft.^[64, 111] So wird zum Teil bei geplanten p-NIT-bz Synthesen durch zu starkes Ansäuern anstelle des p-NIT-bz das p-IN-bz erhalten.

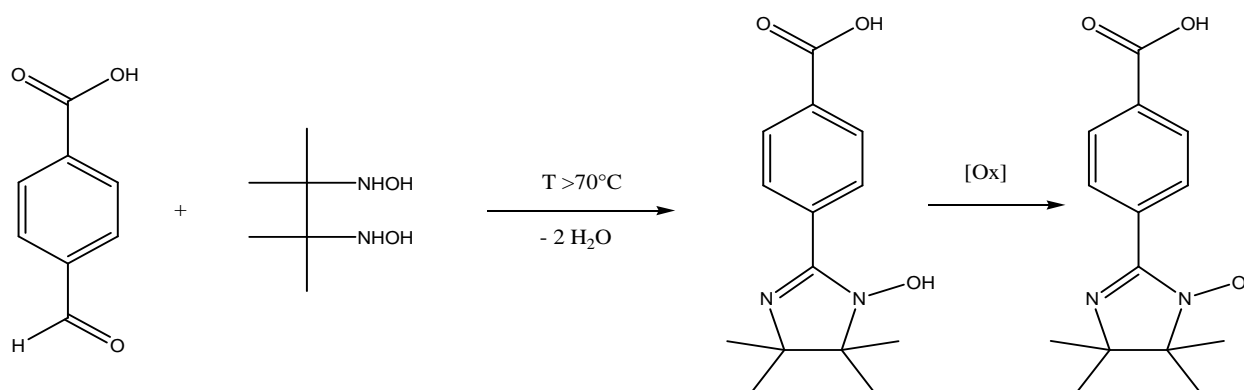


Abbildung 93: Synthese des Radikals p-IN-bz

Unter Verwendung dieses p-IN-bz Radikals konnten keine Komplexe in genügend reiner Form erhalten werden.

10.3 p-NIT-sulf

Ein *para*-phenylsulfonsäuresubstituiertes NIT Radikal (p-NIT-sulf) ist in der Literatur bisher nicht bekannt. Ein gewählter Syntheseweg sollte zum Natriumsalz der *para*-Formylphenylsulfonsäure führen, welche anschließend mit dem Bishydroxylamin zum Imidazol kondensiert werden soll. Da die Sulfonsäure selbst eine starke Säure darstellt, ist die Synthese des Natriumsalzes geplant, damit nicht analog der *para*-benzoesäuresubstituierten Radikale eine Iminonitroxidvariante der Sulfonsäure entsteht.

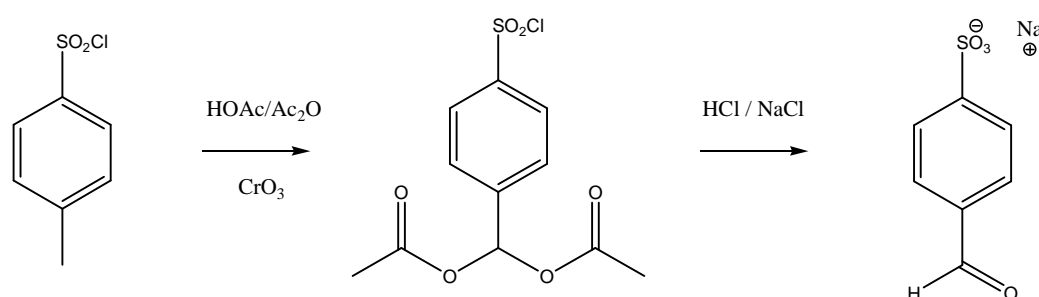


Abbildung 94: Syntheseweg zum Natriumsalz der *para*-Formylphenylsulfonsäure

Der erste Schritt der Acylierung der Methylgruppe des *para*-Toluolsulfonsäurechlorids mit Zusatz von Chrom(VI)oxid als Oxidationsmittel ist in der Literatur beschrieben.^[112-114] Allerdings kann die dort erwähnte Ausbeute nicht erreicht werden. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass in der Literatur gepulvertes Chrom(VI)oxid eingesetzt wird, während hier Chrom(VI)oxid Presslinge verwendet werden, welche sich schlechter und langsamer im Lösungsmittel auflösen. Die saure Hydrolyse zum Aldehyd mit anschließender Fällung des Produktes durch Zusatz gesättigter wässriger Kochsalzlösung funktioniert wie in der Literatur beschrieben.^[113] Die erfolgreiche Synthese dieser Verbindung kann mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Der Natriumgehalt kann mit der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestätigt werden.

Die Reaktion dieser Aldehydkomponente mit dem Bishydroxylamin blieb bisher ohne Erfolg. In dem Reaktionsgemisch können mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie weder Edukte noch das gewünschte Produkt identifiziert werden. Ein durch Li et al.^[115] vorgeschlagener Mechanismus könnte NMR-Signale und Massenpeaks erklären.

Durch *Hirel* et al.^[64] ist bereits bekannt, dass das 2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan durch Zugabe von Säure zum Oxim zersetzt wird.

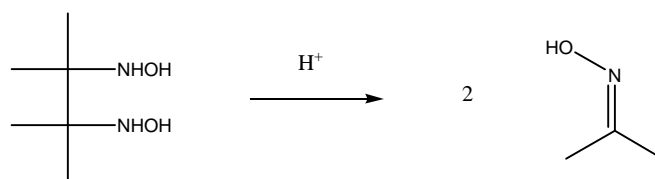


Abbildung 95: Zersetzung des Bishydroxylamins in saurer Lösung

Im nächsten Reaktionsschritt kann dieses Oxim mit dem Aldehyd nach einem von *Li* et al.^[115] beschriebenen Mechanismus reagieren, indem die C=O und C=N Bindungen gebrochen und wieder neu gebildet werden.

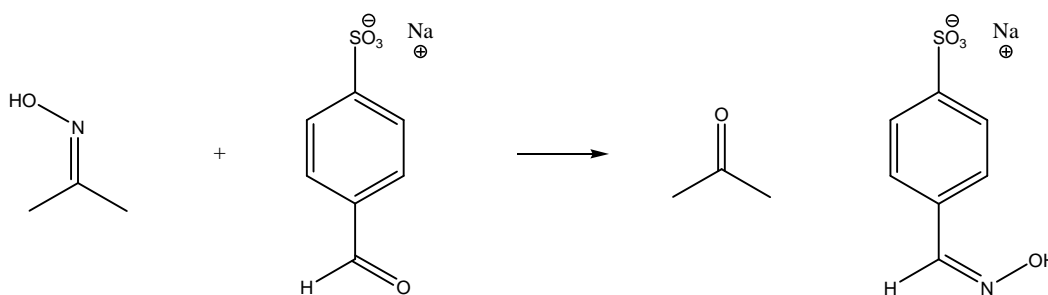


Abbildung 96: Vermutliche Reaktion zwischen Oxim und Aldehyd

Das entstandene Oxim kann anschließend mit dem Lösungsmittel Methanol reagieren, wodurch das in Abbildung 97 gezeigte Produkt entsteht.

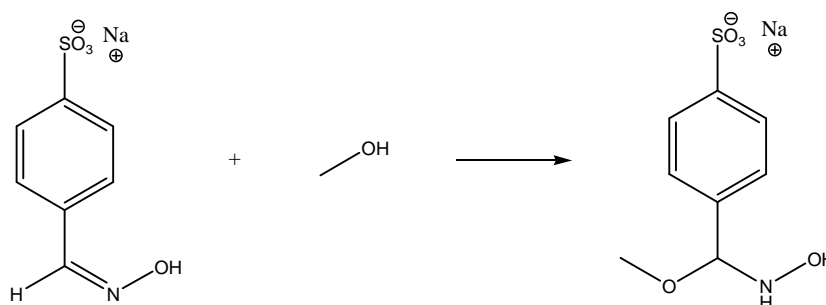


Abbildung 97: Vermutliches Produkt der Synthese zwischen Bishydroxylamin und *para*-Formylphenylsulfonsäure

Dieses Produkt kann im reproduzierbaren ^1H NMR Spektrum ein Proton mit dem Integral von 1 bei 5,37 ppm erklären. Das Signal im ^1H NMR Spektrum bei 3,31 ppm zeigt ein zu großes Integral, um von der Methoxygruppe zu stammen, allerdings könnte es dort auch von Methanol überlagert sein, welches als Lösungsmittel der Reaktion verwendet wird. Signale im ^1H NMR Spektrum für Methylgruppen sind nicht zu sehen, ebenso fehlen diese im ^{13}C NMR Spektrum. Das gesamte ^{13}C NMR Spektrum kann über die Signale bei 143,3 ppm (C *para* zur Sulfonsäuregruppe), 138,7 ppm (C-SO₃H), 124,7 ppm (C *meta* zur Sulfonsäuregruppe), 123,8 ppm (C *ortho* zur Sulfonsäuregruppe), 100,9 ppm (C phenyl) und 50,1 ppm (CH₃-O) mit diesem Produkt erklärt werden. Das Massenspektrum (FD) in Methanol zeigt Signale, welche durch ein Masse- zu Ladungsverhältnis von 254 m/z voneinander getrennt sind; 255,02 g/mol ist die Masse des in Abbildung 97 gezeigten Produkts.

Allerdings wird selbst bei Basenzugabe zu einer Lösung des *para*-Formylphenylsulfonsäuresalzes und anschließender Reaktion mit der Bishydroxylkomponente das gleiche Produkt wie oben beschrieben erhalten.

10.4 p-NIT-phos

Die Synthese des *para*-phenylphosphonsäuresubstituierten NIT Radikals (p-NIT-phos), ausgehend vom 4-Brombenzaldehyd, ist ausführlich in der Dissertation von *U. Schatzschneider*^[61] diskutiert.

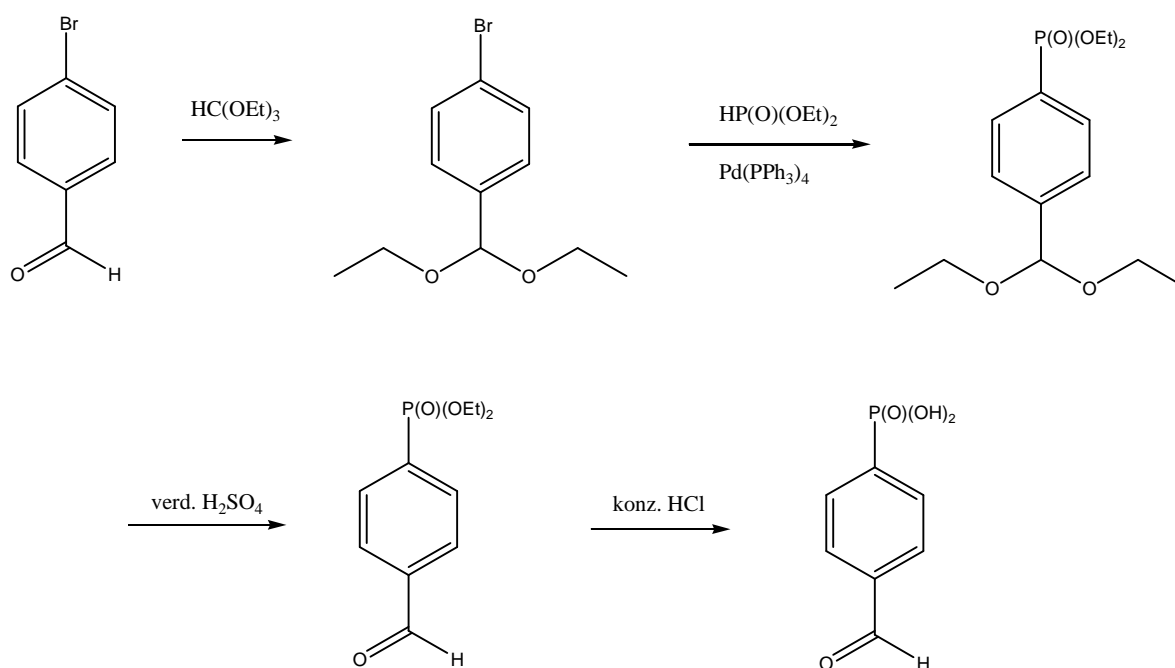


Abbildung 98: Synthese zur *para*-Formylphenylphosphonsäure

Freundlicherweise wurde mir ausreichend *para*-Formylphenylphosphonsäure durch einen Arbeitskreiskollegen zur Verfügung gestellt, der selbst an den verbrückenden Eigenschaften dieses Liganden interessiert ist, und ihn deshalb in großen Mengen synthetisiert.

Die Reaktion des Aldehyds mit dem 2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan erfolgt gemäß der Dissertation von *U. Schatzschneider*^[61] durch Zugabe von 1 molarer Natriumhydroxidlösung zu beiden Reaktanten im Lösungsmittelgemisch Methanol / Wasser (2:1), wodurch beides erst in Lösung geht. Ohne aufzureinigen wird direkt Blei(IV)oxid als Oxidationsmittel zugesetzt und über Nacht gerührt. Die entstehende dunkelblaue Lösung wird durch Celite filtriert und anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. An dieser Stelle verfärbt sich das Produkt reproduzierbar nach braun, so dass kein p-NIT-phos gewonnen werden konnte.

11 Diskussion und Ausblick

Es ist gelungen mit fünf verwendeten Ligandensystemen zweikernige Komplexe mit Mangan-, Eisen-, oder Nickelionen zu bilden, die durch zusätzliche Carboxylatliganden verbrückt werden. Als diamagnetischer Carboxylatligand wird *para*-Nitrobenzoat verwendet, um einen ersten Eindruck über die Komplexbildungsreaktionen mit den Ligandensystemen, und Kenntnis über die Größe der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Metallzentren zu erhalten. Die Zentralionen sind bis auf eine Ausnahme in allen Komplexen sechsfach koordiniert. Nur in dem manganhaltigen Komplex mit dem Liganden H₃bbpmp liegt eine fünffach Koordination der Mangan(III)-Ionen vor. Alle magnetischen Wechselwirkungen sind schwach antiferromagnetischer Natur und liegen im Bereich von $-3,4 \text{ cm}^{-1}$ bis $-6,9 \text{ cm}^{-1}$. Die Verbrückung durch paramagnetische *para*-benzoatsubstituierte Nitronyl-Nitroxidliganden (p-NIT-bz) kann in vier Komplexen erfolgreich beobachtet werden, auch wenn keine für die Strukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten. Die Analyse der radikalverbrückten Komplexe erfolgt durch die Elementaranalyse, die ESI-Massenspektrometrie, die Cyclovoltammetrie, die Infrarotspektroskopie, die EPR-Spektroskopie und Messungen der magnetischen Suszeptibilität. Da der p-NIT-bz Ligand eindeutige Signale in der Infrarotspektroskopie, Cyclovoltammetrie und der EPR-Spektroskopie liefert, kann seine Anwesenheit bestätigt werden. Durch die Ergebnisse aus der Elementaranalyse und der Massenspektrometrie erfolgt die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der Komplexe, und mit diesem Molekulargewicht die Auswertung der Suszeptibilitätsmessungen. Da ohne die Kenntnis von der Molekülstruktur keine Bindungslängen und -winkel bekannt sind, kann für die radikalverbrückten Komplexe keine Korrelation zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften gefunden werden. Diese Korrelation ist für diamagnetische Mangankomplexe erkennbar, da in diesen Komplexen die magnetische Wechselwirkung, scheinbar unabhängig vom Winkel der Verbrückung, nur von der Mn-O Bindungslänge und somit von der Gesamtlänge des Wechselwirkungspfades der Mn – O – Mn Einheit abhängig ist. Je kürzer der Kopplungspfad, desto größer ist die magnetische Wechselwirkung. Dieser lineare Zusammenhang für Mangan-Komplexe kann in Abbildung 99 gesehen werden, worin auch Daten aus Struktur-, und Suszeptibilitätsbestimmungen von in der Literatur erwähnten acetatverbrückten Mangan(II,II) - und Mangan(II,III)-Komplexen^[84, 87] und einem benzoatverbrückten Mangan(II,III)-Komplex^[86] mit dem Liganden Hbpmp verwendet werden. Die Länge des Kopplungspfades von $4,213 \text{ \AA}$ aus dem *para*-nitrobenzoatverbrückten Mangan(II,II) Komplex mit dem Liganden Hbpmp, wird der Kopplungskonstanten für den äquivalenten Komplex mit dem Liganden Hbp^tBp zugeordnet, da der Messung der Suszeptibilität an diesem Komplex eine größere Genauigkeit beigemessen wird. Der Punkt mit der niedrigsten magnetischen Wechselwirkung von $-4,4 \text{ cm}^{-1}$ gehört zu dem *para*-nitrobenzoatverbrückten

Mangan(II,III)-Komplex mit dem Liganden H_2bpbmp , welcher den längsten Wechselwirkungspfad über das Phenolatsauerstoffatom von 4,229 Å besitzt. Ein solcher Trend für die strukturell und magnetisch charakterisierten Eisenkomplexe kann nicht diskutiert werden, da es hierfür nicht genügend vollständig charakterisierte Komplexe gibt. Auffällig ist aber ein ähnliches Verhältnis der Größe der magnetischen Austauschwechselwirkung unter den Eisenkomplexen. Genau wie für die Mangankomplexe besitzen die Eisenkomplexe mit den Liganden $Hbpmp$ und Hbp^tBp eine vergleichbare magnetische Kopplung zwischen den Eisenionen. Komplexe mit dem Liganden H_2bpbmp in gleicher Oxidationsstufe zeigen, wie auch für die Mangananaloga, eine kleinere magnetische Austauschwechselwirkung. Für die acetat- und *para*-nitrobenzoatverbrückten homovalenten Eisen(III,III)-Komplexe mit dem symmetrischen Liganden H_3bbmp sind sowohl die Längen des Kopplungspfade, als auch die Beträge der magnetischen Austauschwechselwirkung größer als in den charakterisierten heterovalenten Eisen(II,III)-Komplexen. Der Grund hierfür liegt in einem zusätzlichen magnetischen Orbital, welches den antiferromagnetischen Beitrag der Kopplung durch zusätzliche Orbitalüberlappung erhöht.

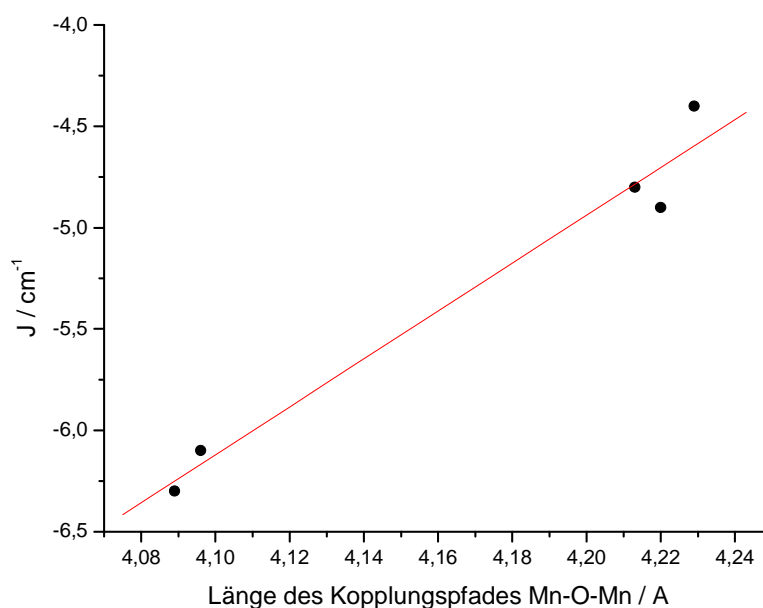


Abbildung 99: Linearer Zusammenhang zwischen magnetischer Wechselwirkung und Länge des Kopplungspfad in Mangan-Carboxylat-Komplexen

In den radikalverbrückten Mangankomplexen verhält sich die Größe der magnetischen Austauschwechselwirkung zwischen den Mangan-Ionen über die Phenolatbrücke identisch zu den diamagnetisch verbrückten Komplexen: Die größte Wechselwirkung wird in dem heterovalenten Mangan(II,III)-Komplex mit dem Liganden $Hbpmp$ ($-5,7 \text{ cm}^{-1}$) erhalten, danach folgen der homovalente Mangan(II,II)-Komplex mit dem Liganden $Hbpmp$ ($-4,9 \text{ cm}^{-1}$) und dann der heterovalente Mangan(II,III)-Komplex mit dem unsymmetrischen Liganden H_2bpbmp ($-4,6 \text{ cm}^{-1}$). Demnach sollte die Länge des Wechselwirkungspfad über die

Phenolatbrücke in etwa die gleiche Länge haben, wie in den strukturell charakterisierten diamagnetisch verbrückten Komplexen. Der Betrag der magnetischen Wechselwirkung zwischen den Radikalliganden und den Mangan-Ionen ist stets kleiner als die Wechselwirkung zwischen den Metallzentren, und in jedem Komplex verschieden. In beiden radikalverbrückten Mangan-Komplexen mit dem symmetrischen Liganden Hbpmp kann die Suszeptibilitätsmessung durch ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen Metallzentren und Radikalliganden simuliert werden. Im homovalenten Mangan(II,II)-Komplex beträgt diese Wechselwirkung $0,9 \text{ cm}^{-1}$. Im heterovalenten Mangan(II,III)-Komplex koppeln Mangan(II) und die Radikale mit $1,6 \text{ cm}^{-1}$, Mangan(III) und die Radikale wiederum mit $4,7 \text{ cm}^{-1}$. Die große Mangan(III)-Radikal-Wechselwirkung im heterovalenten Komplex kann damit erklärt werden, dass die dativen Bindungen der Carboxylatliganden zu dem Mangan(III)-Ion kürzer sind, und somit auch dieser Wechselwirkungspfad kürzer wird. Die längsten Carboxylat-Mangan-Bindungen werden in dem *para*-nitrobenzoatverbrückten Komplex mit dem unsymmetrischen Liganden H₂bpmp gemessen. Daher verwundert es nicht, dass die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Radikalliganden und den Mangan-Ionen in dem radikalverbrückten heterovalenten Mangan(II,III)-Komplex mit dem unsymmetrischen Liganden H₂bpmp am kleinsten sind. Auffällig ist jedoch, dass beide Mangan-Radikal-Wechselwirkungen, ebenso wie die Mangan-Mangan-Wechselwirkung, antiferromagnetisch sind. In diesem Komplex beträgt die Kopplung zwischen dem Mangan(II)-Ion und den Radikalen $-0,2 \text{ cm}^{-1}$, und zwischen dem Mangan(III)-Ion und den Radikalen lediglich $-0,03 \text{ cm}^{-1}$. Schon in der vorherigen Diskussion der Messergebnisse ist aufgefallen, dass die Bindungslängen von Mangankomplexen mit gleicher Oxidationsstufe und gleichem Liganden, unabhängig vom Brückenliganden, ungefähr gleich lang sind. Werden für die strukturell charakterisierten acetatverbrückten Komplexe die Carboxylat-Mangan-Bindungslängen als ungefähr gleich lang wie in den entsprechenden radikalverbrückten Komplexen in gleicher Oxidationsstufe angenommen, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dieser Bindungslänge in den acetatverbrückten Komplexen und der magnetischen Wechselwirkung in den radikalverbrückten Komplexen, der in Abbildung 100 zu sehen ist.

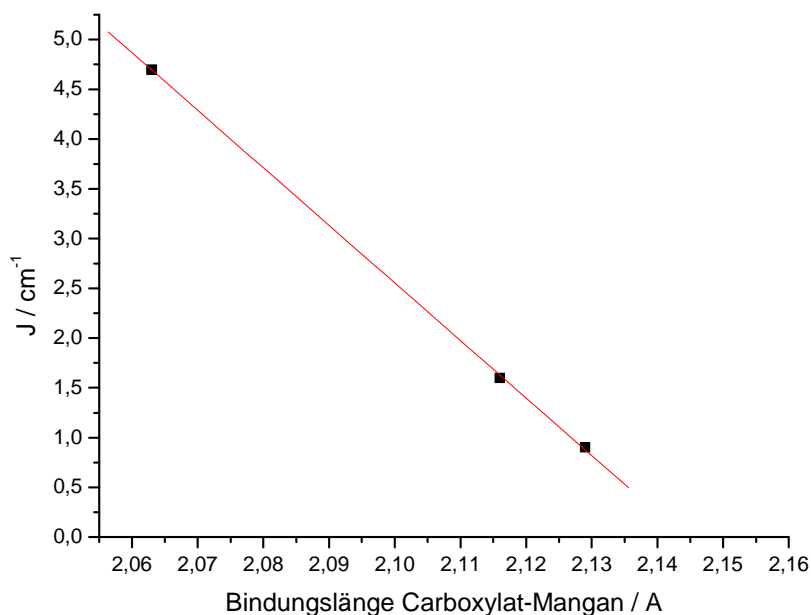


Abbildung 100: Linearer Zusammenhang zwischen magnetischer Wechselwirkung und Länge der Carboxylat-Mangan-Bindung in Komplexen mit dem Liganden Hbpmp

Eingetragen ist in dieser Abbildung die durchschnittliche Bindungslänge des homovalenten acetatverbrückten Mangan(II,II)-Komplexes mit dem Liganden Hbpmp von 2,129 Å.^[84] Beide Mangan(II)-Ionen haben in diesem Komplex eine sehr ähnliche Koordinationsumgebung. Für den heterovalenten Mangan(II,III)-Komplex sind die Positionen der Mangan(II)- und Mangan(III)-Ionen eindeutig festgelegt. Das Mangan(II)-Ion hat zu den Carboxylatsauerstoffen eine mittlere Bindungslänge von 2,116 Å, das Mangan(III)-Ion dagegen eine mittlere Bindungslänge von 2,063 Å.^[87] Wird die lineare Ausgleichsgerade aus Abbildung 100 fortgeführt, so werden ab einer Bindungslänge von 2,144 Å keine positiven magnetischen Wechselwirkungen mehr erhalten. Im *para*-nitrobenzoatverbrückten Mangan(II,III)-Komplex mit dem Liganden H₂bpbpmp betragen die mittleren Carboxylat-Mangan-Bindungen 2,147(2) und 2,139(2) Å, die jeweils sehr nahe an der durch Extrapolation erhaltenen Bindungslänge für eine magnetische Wechselwirkung von 0 cm⁻¹ liegen. Die im heterovalenten Mangan(II,III)-Komplex mit dem unsymmetrischen Liganden H₂bpbpmp beobachteten sehr schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Radikalliganden und den Mangan-Ionen werden demnach aufgrund der langen Mangan-Carboxylat-Bindungen gegen Null gehen. Ob diese Wechselwirkungen sehr schwach antiferromagnetisch oder ferromagnetisch sind, spielt dabei keine große Rolle, da in dieser kleinen Größenordnung eine Simulation kaum zwischen ferro- oder antiferromagnetischen Wechselwirkungen unterscheiden kann.

Für den radikalverbrückten Nickel(II,II)-Komplex mit dem symmetrischen Liganden Hbpmp wird zwischen den Nickel(II)-Ionen und den Radikalliganden eine magnetische Austausch-

wechselwirkung von $-1,5 \text{ cm}^{-1}$ erhalten, welche die gleiche Größe hat, wie die Kopplung zwischen den beiden Nickel(II)-Ionen untereinander (ebenfalls $-1,5 \text{ cm}^{-1}$). Da dem Nickel(II)-Ion im Vergleich zu den Mangan(II)-, oder Mangan(III)-Ionen nur die d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitale als magnetische Orbitale zur Verfügung stehen, kann die magnetische Wechselwirkung im Nickel(II,II)-Komplex nicht mit denjenigen in den radikalverbrückten Mangankomplexen verglichen werden.

Allen radikalverbrückten Komplexen ist die jeweils geringere Metall-Radikal-Wechselwirkung gemeinsam, die von der Metall-Metall Wechselwirkung dominiert wird. Nur im Nickel(II,II)-Komplex sind beide Wechselwirkung von der gleichen Größe. Dies bestätigt die DFT-Rechnung, wonach auf den koordinierenden Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppe der *para*-benzoatsubstituierten NIT-Radikale kaum Spindichte liegt. Um die magnetische Wechselwirkung zwischen den Radikalliganden und den Metall-Ionen zu vergrößern, muss demnach eine andere koordinierende funktionelle Gruppe verwendet werden, da Carboxylatgruppen in keinem der bekannten Komplexe zu einer Metall-Radikal-Wechselwirkung führt, welche die Metall-Metall-Wechselwirkung im gleichen Komplex dominiert. Ein aussichtsreicher Kandidat ist das *para*-phenylphosphonsäuresubstituierte NIT-Radikal (*p*-NIT-phos), für welches eine sehr hohe Spindichte an den zur Koordination befähigten Sauerstoffatomen berechnet wird. Auch sind von einem solchen Radikalliganden Natriumsalze synthetisierbar, wodurch sich die Probleme wie mit dem *p*-NIT-bor umgehen lassen sollten. Sicherlich ist das Radikal *p*-NIT-bor auch ein sehr interessanter Brückenligand, allerdings muss hierfür erst ein passendes Ligandensystem gefunden werden, das die Metall-Ionen genügend dicht beisammen hält. Für beide substituierten NIT-Radikale muss das verwendete Ligandensystem eine hohe Oxidationsstufe der Metall-Ionen stabilisieren können, da jeder koordinierte Radikalligand mit zwei negativen Ladungen zur Gesamtladung des Komplexes beiträgt. Eisen(III,III), Mangan(III,III) oder Mangan(III,IV) sind sicherlich passende Metallionenpaare für zweikernige Komplexe, welche ein- bis zweimal von einem *p*-NIT-phos oder *p*-NIT-bor Liganden verbrückt werden können.

Die Synthese eines *p*-NIT-sulf Radikals ist weiterhin sehr interessant, da es noch nie synthetisiert wurde, aber gleichzeitig in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, dass Sulfonsäuren gute Brückenliganden darstellen. Vielleicht könnte, analog der *p*-NIT-phos Synthese,^[61] eine *in situ* Oxidation des Kondensationsproduktes in basischer Lösung mit Blei(IV)oxid eine erfolgreiche Synthese gewährleisten.

12 Projekt an der Universität von Barcelona

In zweikernigen Kupfer(II) Komplexen, in denen die Cu^{2+} -Ionen durch zwei Hydroxid- oder Alkoxidsauerstoffatome verbrückt sind, hängen die Größe und das Vorzeichen von J , der magnetischen Austauschwechselwirkung, hauptsächlich vom Cu-O-Cu Winkel der Brücke ab. In einer mittlerweile klassischen Publikation von *Hatfield* und *Hodgson*^[29] wird ein linearer Zusammenhang für verbrückte zweikernige $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}]^{2+}$ Verbindungen zwischen der experimentell ermittelten Austauschwechselwirkung und dem Cu-O-Cu Bindungswinkel (θ) angegeben. Zweikernige Verbindungen mit einem Winkel θ größer als $97,6^\circ$ zeigen eine antiferromagnetische Kopplung der Spins, eine ferromagnetische Kopplung wird dem gegenüber erreicht wenn der Winkel θ kleiner als $97,6^\circ$ ist. Für θ größer als $97,6^\circ$ steigt der Betrag der magnetischen Wechselwirkung ($|J|$) mit ansteigendem Winkel an. In verschiedenen verbrückten zweikernigen Kupfer(II) Systemen, worin eine Hydroxo- oder Alkoxobrücke gegen eine syn-syn Carboxylatbrücke ausgetauscht wird, kann eine Verringerung des Betrages von $|J|$ im Vergleich zu den zweifach hydroxo- oder alkoxyverbrückten Komplexen mit dem gleichen Cu-O-Cu Winkel beobachtet werden.^[116] Dieser Effekt wird „Orbital Counter-Complementarity Phänomen“ genannt.^[22] In verschiedenen verbrückten dinuklearen Kupferkomplexen konnten positive Werte der magnetischen Wechselwirkung sogar bei Cu-O-Cu Winkel zwischen $110\text{-}107^\circ$ beobachtet werden.^[117-120] In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung^[121] wird das Phänomen der „Counter-Complementarity“ anhand einer Serie von vier strukturell verwandten zweikernigen $[\text{Cu}_2\text{L}[\mu_2\text{-acetato}]]^{2+}$ Einheiten untersucht. Der Ligand L ist hierbei entweder μ -bdmapO oder μ -bdapO (bdmapOH = 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanol und bdapOH = 1,3-bis(amino)-2-propanol).

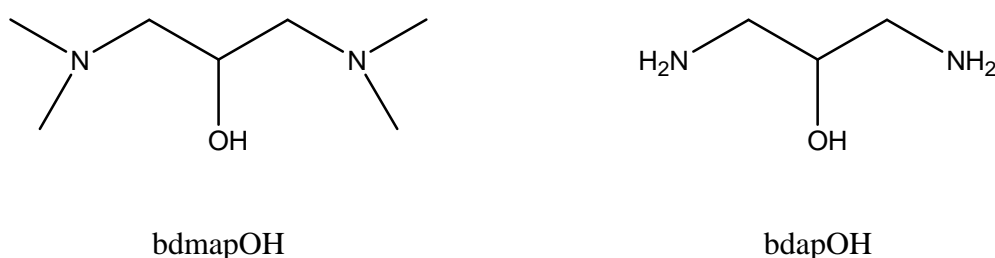


Abbildung 101: Die Liganden bdmapOH und bdapOH

Beide anionische Liganden verfügen über zwei N-Donoratome und eine Alkoxoeinheit und können somit als Brücke zwischen zwei oder drei Kationen fungieren. Beide Liganden wurden bereits ausgiebig verwendet, um mehrkernige Verbindungen zu erhalten.^[122-138]

Die Koordinationsweise der Liganden in der zweikernigen Einheit $[\text{Cu}_2\text{L}(\mu_2\text{-acetato})]^{2+}$ ist in Abbildung 102 dargestellt.

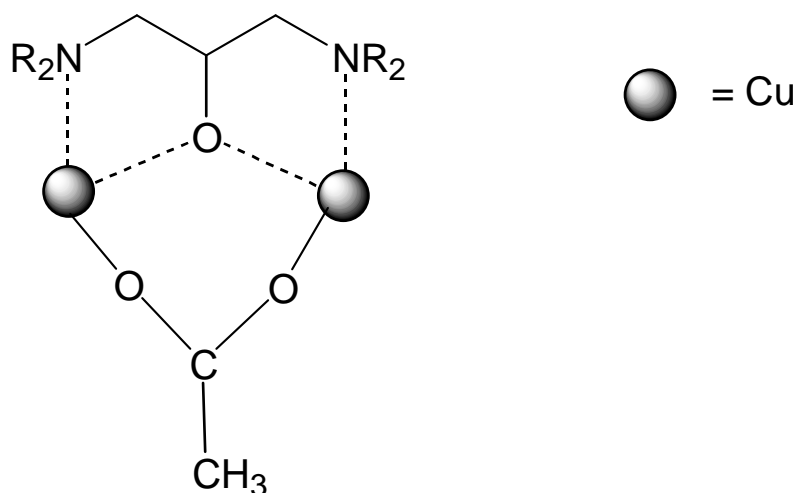
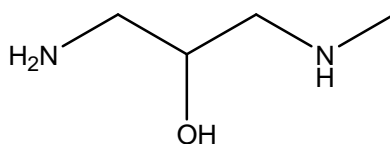


Abbildung 102: Die zweikernige Einheit $[\text{Cu}_2\text{L}(\mu_2\text{-acetato})]^{2+}$

Die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Kupferzentren in den genannten vier zweikernigen Komplexen liegen in einem Bereich von $|J| = 109 - 144 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte sind kleiner als es nach ihrem großen Cu-O-Cu Winkel, im Bereich von $130,8 - 133,7^\circ$, zu erwarten wäre. In ähnlichen mehrkernigen, nur alkoxoverbrückten Verbindungen werden mit diesen Brückenwinkeln antiferromagnetische Austauschwechselwirkung um -200 cm^{-1} gemessen.^[137, 138] Die Verringerung des Betrages der magnetischen Kopplung ist verknüpft mit dem „Counter-Complementarity Phänomen“.^[121]

Um die Studien an mehrkernigen Kupfer(II)-Verbindungen, erhalten aus Reaktion mit Aminoalkoholen, fortzusetzen, wird der Ligand N-Methyl-1,3-diamino-2-propanol (MedapOH) verwendet, mit dem Ziel den Effekt des „Counter-Complementarity Phänomens“ anhand weiterer möglicher struktureller Daten zu untersuchen.



MedapOH

Abbildung 103: Der Ligand MedapOH

12.1 $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})\text{-}(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}^{[139]}$

Es ist gelungen durch die Reaktion von Kupfer(II)acetat mit dem Aminoalkohol (MedapOH) und Natriumazid eine neue zweidimensionale Verbindung mit der Formel $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}$ zu isolieren, und strukturell mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Trotz seiner 2D Struktur kann der Komplex aus magnetischer Sichtweise als eine zweikernige $[\text{Cu}_2\text{L}(\mu_2\text{-acetato})]^{2+}$ Einheit aufgefasst werden. Die magnetischen Messungen zeigen für diesen Komplex, anders als bei der zuvor erwähnten Serie von vier strukturverwandten Komplexen, eine ferromagnetische Wechselwirkung von $J = +26,5 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den Spinzentren. Dieses Verhalten kann mittels theoretischer Berechnungen mit DFT Methoden bekräftigt werden.

Synthese

Der Ligand MedapOH wird nach der Literaturmethode hergestellt^[140, 141]

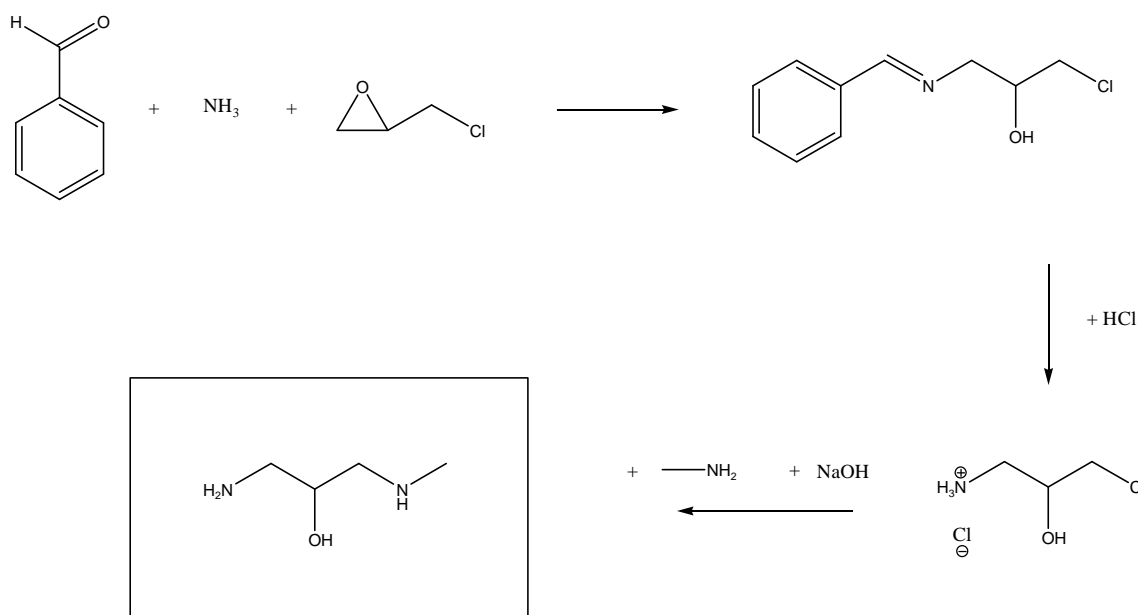


Abbildung 104: Syntheseweg für den Liganden MedapOH

Die Synthese der Verbindung $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})\text{-}(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}$ gelingt durch Zugabe von MedapOH in Methanol zu einer methanolischen Lösung von Kupfer(II)acetat Monohydrat und anschließender Zugabe von Natriumazid in Methanol. Langsames Verdampfen des Lösungsmittels lässt grüne Kristalle entstehen.

Struktur

Die Struktur von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})-(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}$ besteht aus neutralen alternierenden eindimensionalen Ketten mit der Sequenz $[\text{Cu}(1)-(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{-Cu}(1)-(\text{MedapO/acetat})\text{-Cu}(2)-(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{-Cu}(2)]$. Jede dinukleare Einheit $[\text{Cu}(1)\text{-Cu}(2)]$ ist durch lange Cu-N(azido) Bindungen mit ähnlichen dinuklearen Einheiten einer benachbarten Kette verbunden, wodurch sich ein zweidimensionales Netzwerk ausbildet.

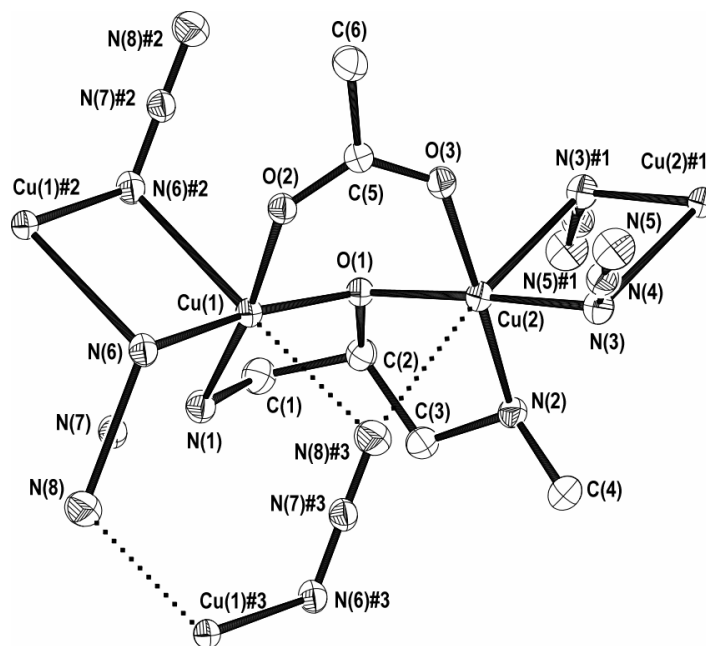


Abbildung 105: Darstellung der asymmetrischen Einheit des Komplexes

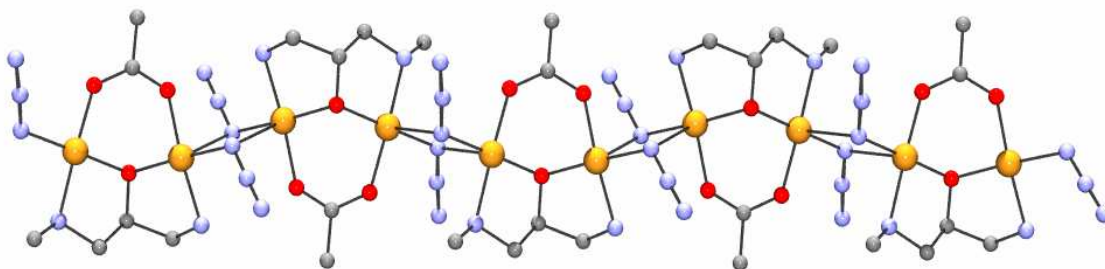


Abbildung 106: Darstellung der alternierenden Kette

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel

Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
Cu(1)-O(1)	1.937(3)	Cu(2)-O(1)	1.950(3)
Cu(1)-O(2)	1.963(3)	Cu(2)-O(3)	1.962(3)
Cu(1)-N(6)	2.007(3)	Cu(2)-N(3)	1.979(3)
Cu(1)-N(1)	2.049(3)	Cu(2)-N(2)	2.046(3)
Cu(1)-N(6)#2	2.583(4)	Cu(2)-N(3)#1	2.596(4)
Cu(1)-N(8)#3	2.858(5)	Cu(2)-N(8)#3	2.929(5)
Cu(1)···Cu(2)	3.192(2)	Cu(2)···Cu(2)#1	3.378(3)
Cu(1)···Cu(1)#2	3.337(3)	Cu(2)···Cu(1)#3	6.664(5)
Cu(1)···Cu(1)#3	5.284(4)		
Bindungswinkel	/ °	Bindungswinkel	/ °
O(1)-Cu(1)-O(2)	94.9(1)	O(1)-Cu(2)-O(3)	91.9(1)
O(1)-Cu(1)-N(1)	86.3(1)	O(1)-Cu(2)-N(2)	84.7(1)
O(1)-Cu(1)-N(6)	172.3(1)	O(1)-Cu(2)-N(3)	177.3(1)
O(1)-Cu(1)-N(6)#2	99.9(1)	O(1)-Cu(2)-N(3)#1	96.6(1)
O(1)-Cu(1)-N(8)#3	85.7(1)	O(1)-Cu(2)-N(8)#3	83.5(1)
O(2)-Cu(1)-N(1)	171.5(1)	O(3)-Cu(2)-N(2)	176.3(1)
O(2)-Cu(1)-N(6)	87.4(1)	O(3)-Cu(2)-N(3)	89.4(1)
O(2)-Cu(1)-N(6)#2	84.5(1)	O(3)-Cu(2)-N(3)#1	91.6(1)
O(2)-Cu(1)-N(8)#3	88.3(1)	O(3)-Cu(2)-N(8)#3	96.5(1)
N(1)-Cu(1)-N(6)	92.6(1)	N(2)-Cu(2)-N(3)	94.1(1)
N(1)-Cu(1)-N(6)#2	87.0(1)	N(2)-Cu(2)-N(3)#1	87.5(1)
N(1)-Cu(1)-N(8)#3	100.2(1)	N(2)-Cu(2)-N(8)#3	84.4(1)
N(6)-Cu(1)-N(6)#2	87.6(1)	N(3)-Cu(2)-N(3)#1	85.79(13)
N(6)-Cu(1)-N(8)#3	86.9(1)	N(3)-Cu(2)-N(8)#3	93.94(14)
N(6)#2-Cu(1)-(N8)#3	171.2(1)	N(3)#1-Cu(2)-N(8)#3	171.9(1)
Cu(1)-N(6)-N(7)	119.4(3)	Cu(2)-N(3)-N(4)	122.0(3)
Cu(1)-N(6)-Cu(1)#2	92.4(1)	Cu(2)-N(3)-Cu(2)#1	94.2(1)
Cu(1)#2-N(6)-N(7)	113.9(3)	Cu(2)#1-N(3)-N(4)	112.1(3)
Cu(1)#3-N(8)-N(7)	111.3(3)	Cu(2)#3-N(8)-N(7)	144.6(4)
Cu(1)#3-N(8)-Cu(2)#3	66.9(1)	Cu(1)-O(1)-Cu(2)	110.4(1)
N(6)-N(7)-N(8)	178.4(4)	N(3)-N(4)-N(5)	174.8(4)

Die Abstände zwischen Cu(1) und N(8)#3 bzw. zwischen Cu(2) und N(8)# sind 2,858(5) bzw. 2,929(5) Å. Die Koordination der Azidoliganden kann als $\mu_{-1,1,3,3}$ beschrieben werden. Die kürzesten Cu-Cu Abstände sind 3,192(2), 3,337(3), 3,378(3), 5,284(4) und 6,664(5) Å bezüglich einer Einheit aus einer Medap/OAc-, zwei di- $\mu_{1,1}$ -azid- und zwei mono- $\mu_{1,1,3,3}$ -azid-Brücken. In jeder $[\text{Cu}(1)\text{-(MedapO/OAc)-Cu}(2)]^{2+}$ Einheit sind die Kupferionen durch ein Sauerstoffatom des μ -MedapO Liganden und einem μ -syn-syn-Acetat verbrückt. Die Koordinationssphäre der Cu(1) und Cu(2) Zentren kann als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Die äquatoriale Ebene um Cu(1) wird durch die Atome O(1), N(1) (je MedapO), O(2) (Acetat) und N(6) (Azid) geformt. Die axialen Positionen sind durch die Atome N(6)#2 und

N(8)#3 zweier verbrückender Azidoliganden besetzt. Um Cu(2) wird die äquatoriale Ebene durch die Atome O(1), N(2) (je MedapO), O(3) (Acetat) und N(3) (Azid) gebildet. Die axialen Positionen nehmen die Atome N(3)#1 und N(8)#3 ein. Der Winkel zwischen Cu(1) und Cu(2) an dem Sauerstoffatom O(1) ist mit $110,4(1)^\circ$ recht klein im Vergleich zu ähnlichen Fragmenten, welche in der Literatur erwähnt werden.^[119, 133, 135, 136] Der Winkel zwischen den benachbarten äquatorialen Ebenen O(1)-O(3)-N(3)-N(2) und O(1)-O(2)-N(6)-N(1) liegt bei $62,9^\circ$.

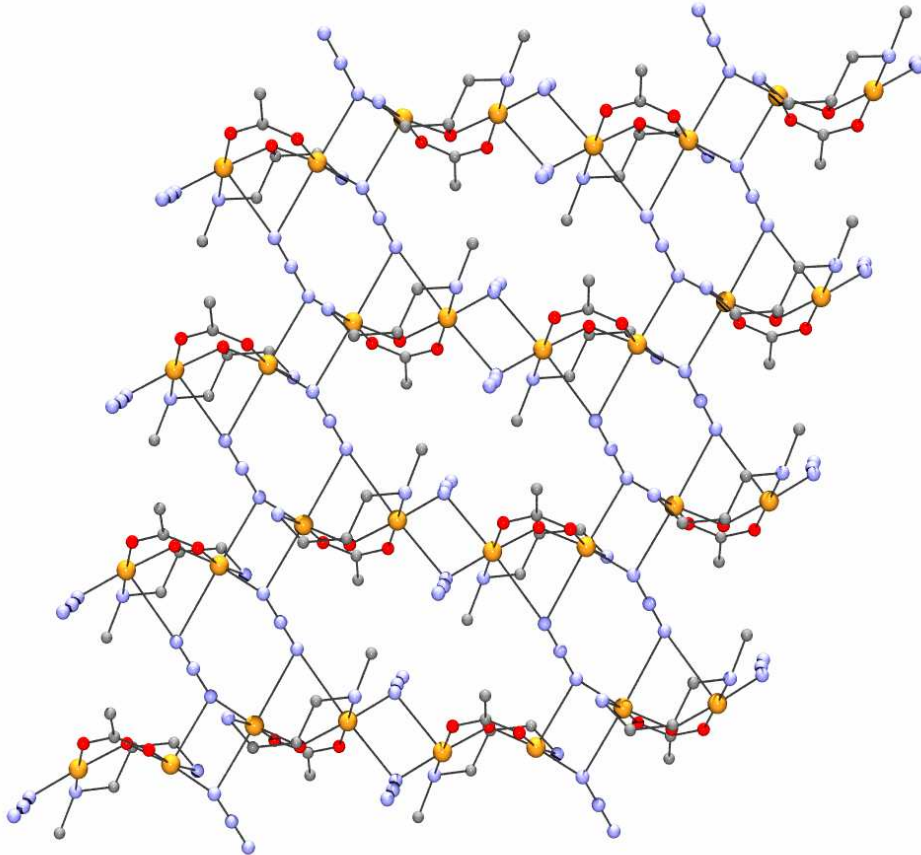


Abbildung 107: Zweidimensionale Anordnung über lange Cu-N(azido) Bindungen

Magnetische Suszeptibilität

Das magnetische Verhalten von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})-(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}$ ist in der Abbildung 108 für den Kupferzweikern in der Auftragung von χT gegen T zu sehen.

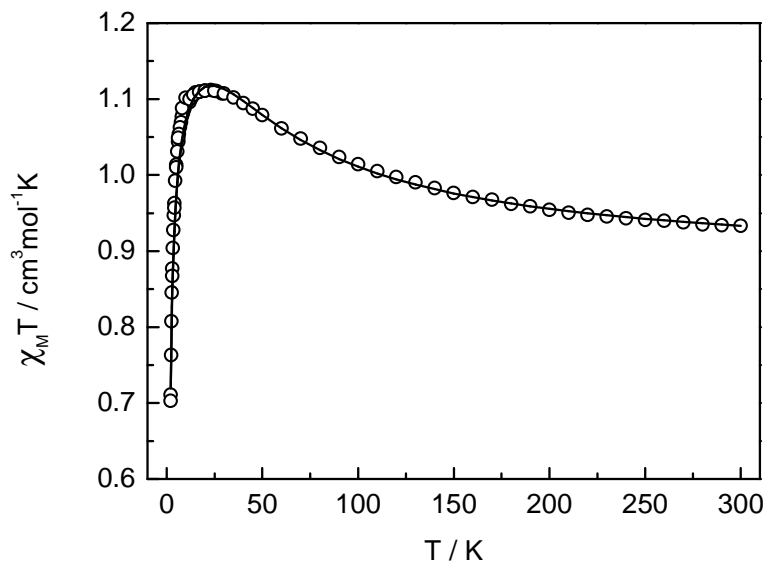


Abbildung 108: Magnetische Suszeptibilität und Simulation für $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})-(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}$

Bei Raumtemperatur beträgt der χT -Wert $0,933 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Das liegt nahe am erwarteten Wert für zwei ungekoppelte Kupfer(II)-Ionen mit einem g-Faktor von $g = 2,23$. Das Produkt aus χT nimmt mit tiefer werdender Temperatur leicht zu und erfährt einen Maximalwert von $1,112 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von ungefähr 20 K. Unterhalb dieser Temperatur fällt der χT -Wert auf $0,702 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 2 K ab. Die Form der Kurve zeigt eine dominierende ferromagnetische Austauschwechselwirkung bis 20 K an.

Wie in Abbildung 107 gesehen werden kann, besteht die Struktur von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})-(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}$ aus Kupferionen, welche durch MedapO, Acetat- und Azidoliganden so verknüpft sind, dass eine 2D Verbindung erhalten wird. Um das magnetische Verhalten interpretieren zu können wird angenommen, dass die Beiträge der schwachen axialen Wechselwirkungen durch die Azidbrücken aufgrund der langen $\text{Cu}(1)\text{-N}(8)\#3$ und $\text{Cu}(2)\text{-N}(8)\#3$ Abstände ($2,858(5)$ und $2,929(5) \text{ \AA}$) vernachlässigbar sind. Das System kann daher in vereinfachter Form wie eine alternierende Kette von Kupfer(II)-Atomen behandelt werden (Abbildung 106). Entlang der Kette müssen zwei verschiedene Kopplungskonstanten J_1 und J_2 in Betracht gezogen werden. J_1 steht für die magnetische Wechselwirkung über die MedapO/Acetat-Brücke, J_2 für die Wechselwirkung über die di- $\mu_{1,1}$ -Azid-Brücke.

Um die Kopplungskonstanten J_1 und J_2 bestimmen zu können, wird eine Simulation der Messkurve der magnetischen Suszeptibilität, basierend auf dem Wechselwirkungsmuster aus Abbildung 109, mit dem Computerprogramm *CLUMAG* durchgeführt. Hierbei wird angenommen, dass ein 12-Ring mit Spinzentren von je $s = \frac{1}{2}$ das magnetische Verhalten der Kette zufrieden stellend widerspiegeln kann.^[142, 143]

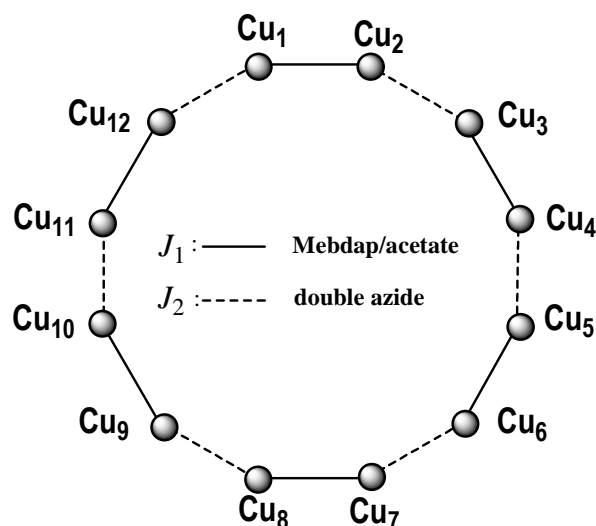


Abbildung 109: Vereinfachtes Modell für die Wechselwirkung in der Kette

Der Hamiltonoperator \hat{H} ist gegeben durch:

$$\hat{H} = -2J_1(S_1S_2 + S_3S_4 + S_5S_6 + S_7S_8 + S_9S_{10} + S_{11}S_{12}) - 2J_2(S_2S_3 + S_4S_5 + S_6S_7 + S_8S_9 + S_{10}S_{11} + S_{12}S_1)$$

Die beste Simulation wird mit den Parametern $J_1 = +26,5 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -0,95 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2,17$ erhalten. Wird in Betracht gezogen, dass der Wert für J_2 relativ niedrig ist, so kann gefolgert werden, dass das magnetische Verhalten hauptsächlich durch die stärkere Wechselwirkung J_1 dominiert wird. Der geringe Betrag für J_2 kann mit der di- $\mu_{1,1}$ -Azid-Brücke, aufgrund der langen Cu(1)-N(6)#2 und Cu(2)-N(3)#1 Abstände (2,583(4) und 2,596(4) Å), in Zusammenhang gebracht werden. Diese Betrachtungsweise reduziert das System auf magnetisch isolierte zweikernige Einheiten in der Verbindung.

Um diese Möglichkeit zu überprüfen werden die experimentellen magnetischen Daten erneut simuliert, dieses Mal durch Verwendung der *Bleaney-Bowers* Gleichung für ein isotrop gekoppeltes Paar von $s = \frac{1}{2}$ Ionen. Zusammen mit einem zusätzlichen Korrekturterm χ_{MF} , mit z als der Anzahl nächster Nachbarn, werden die Parameter $J_1 = +25,4 \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = -0,48 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 2,17$ erhalten.

$$\chi_{MF} = \frac{\chi}{1 - \chi \left(\frac{2zJ'}{Ng^2\mu_B^2} \right)}$$

Somit ist der Betrag für die magnetische Wechselwirkung sehr ähnlich zu dem vorher bestimmten Wert, was wiederum bestätigt, dass der Komplex $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})-(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}$ vom magnetischen Standpunkt aus bis 20 K als dinukleare Einheit betrachtet werden kann. Der Abfall von χT , beobachtet bei tiefen Temperaturen, kann durch eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Dimeren und/oder die Anwesenheit einer Nullfeldaufspaltung des Grundzustandes erklärt werden.

DFT Rechnung

Im Gegensatz zu einer Serie antiferromagnetisch gekoppelter Komplexe^[121] zeigt der hier beschriebene Komplex eine ferromagnetische Wechselwirkung, trotz ähnlicher struktureller Einheit $[\text{Cu}_2\text{L}(\mu_2\text{-Acetato})]^{2+}$. Mit dem Ziel diesen Unterschied zu begründen werden theoretische Berechnungen auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Benutzt werden hierbei die karthischen Koordinaten eines tetranuklearen Modells, basierend auf der Kristallstruktur von $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})-(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n(\text{MeOH})_n\}$. Abbildung 110 zeigt die tetranukleare Einheit, die als Modell dient, um beide möglichen Kopplungen J_1 und J_2 bestimmen zu können.

DFT Berechnungen liefern folgendes Ergebnis: $J_1 = +29,1 \text{ cm}^{-1}$ und $J_2 = -0,5 \text{ cm}^{-1}$, welche zu den zuvor bestimmten Werten recht ähnlich sind ($J_1 = +26,5 \text{ cm}^{-1}$ und $J_2 = -0,95 \text{ cm}^{-1}$). Die Details bezüglich der DFT Rechnung sind im Abschnitt der „Berechnungsmethode“ angegeben.

Um den Wechselwirkungsmechanismus durch jeden einzelnen Brückenliganden zu verstehen, werden die verschiedenen Kopplungskonstanten J_1 und J_2 separat berechnet. Hierzu werden zwei dinukleare Modelle berücksichtigt: (a) J_1 in $[\text{Cu}(\text{MedapO}/\text{Acetat})\text{-Cu}]$; in diesem Fall sollte J_1 das Resultat aus den beiden Beiträgen der Alkoxobrücke des Aminoalkoholliganden und dem Acetatliganden sein. (b) J_1 in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})-(\text{MedapO})\text{-Cu}(\text{H}_2\text{O})]$, worin der Acetatligand durch Wassermoleküle ausgetauscht wird; in diesem Fall gibt es nur den

Wechselwirkungspfad über die Alkoxobrücke. (c) J_2 in $[\text{Cu}-(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2\text{-Cu}]$, worin die Kopplungskonstante J_2 das Resultat des Beitrages eines doppelten asymmetrischen end-on Azidliganden sein sollte.

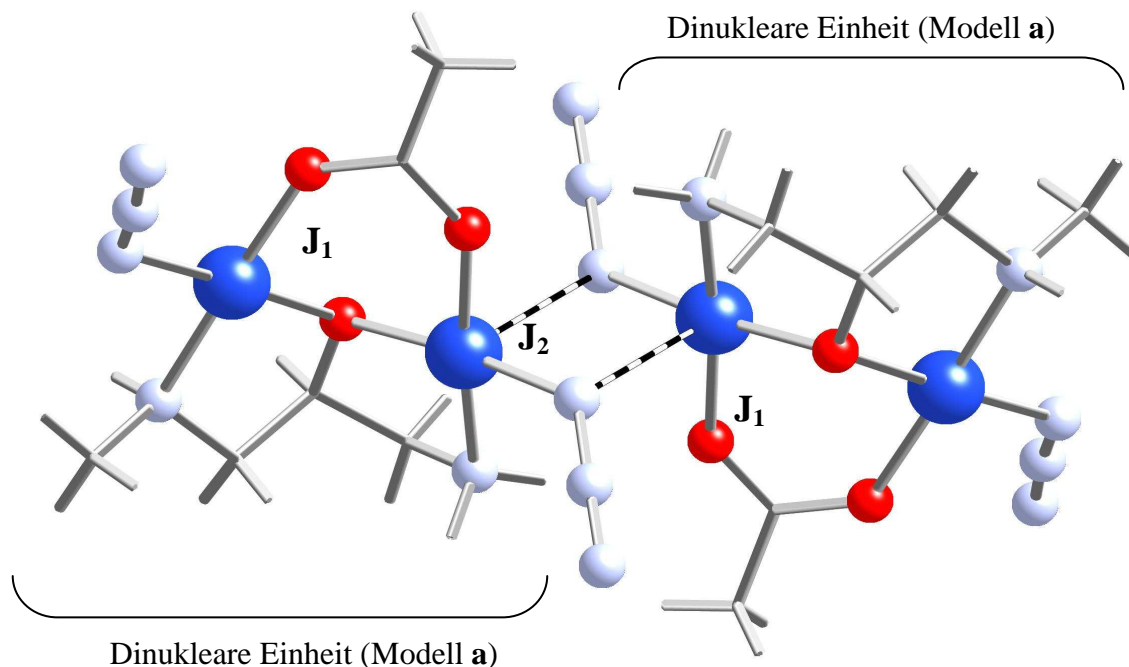


Abbildung 110: Tetranukleare Einheit für DFT Berechnungen

Die berechnete Austauschwechselwirkung durch DFT Rechnung für das Modelle (a) ist $J_1 = +26 \text{ cm}^{-1}$, und für das Modell (b) $J_1 = -13 \text{ cm}^{-1}$. Der unterschiedliche Wert für J_1 in beiden Modellen kann interpretiert werden, wenn die *Hay-Thibeault-Hoffmann* Gleichung^[30] berücksichtigt wird. Hierin ist die Kopplungskonstante gegeben durch

$$J = K'_{ab} - 1/2 \frac{(e_1 - e_2)^2}{2J_{aa} - J_{ab}} = J_F + J_{AF}$$

so dass der antiferromagnetische Term J_{AF} im Modell (a) wahrscheinlich kleiner ist als in Modell (b). Grund dafür ist wohl die Berücksichtigung des relativ kleinen Cu-O-Cu Winkels von $110,4^\circ$, im Vergleich zu ähnlichen antiferromagnetisch gekoppelten Komplexen ($130,8$ bis $138,9^\circ$).^[121, 137] In diesem Fall scheint der erste Term, K'_{ab} , zu dominieren und einen positiven Wert der Kopplung von $+26 \text{ cm}^{-1}$ ($+29,1 \text{ cm}^{-1}$ im tetranuklearen Modell) zu liefern. Im Modell (b) scheint jedenfalls der zweite Term zu dominieren, was zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung von -13 cm^{-1} führt. Dieses Ergebnis kann durch

Bestimmung der Energielücke zwischen den einfach besetzten Molekülorbitalen (SOMO) in den Modellen (a) und (b) illustriert werden.

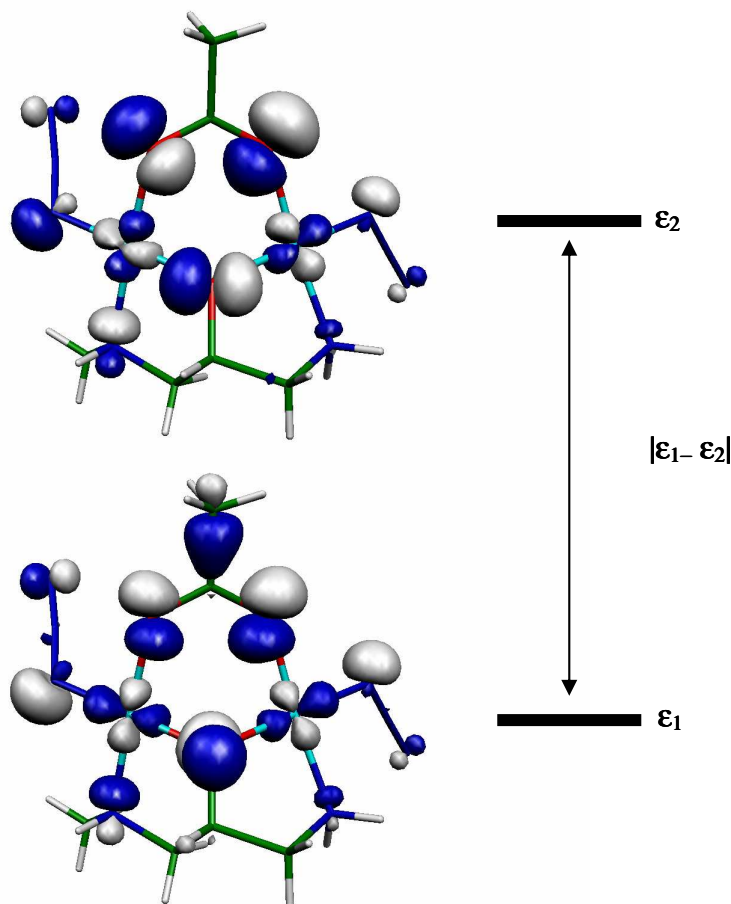


Abbildung 111: Darstellung der beiden SOMOs für Modell (a). Das Orbital mit höherer Energie ist oberhalb abgebildet.

Die Anwesenheit aller Brückenliganden verringert sich die Energielücke $\|\epsilon_1 - \epsilon_2\|$ von 0,007 au in Modell (b) zu 0,005 au in Modell (a). Der Grund hierfür liegt in der „Counter-Complementarity“^[117, 144, 145] der verbrückenden Liganden. Demnach ist die Ursache für die ferromagnetische Wechselwirkung J_1 die Summe aus zwei Begebenheiten: (1) der kleine Cu-O-Cu Winkel von $110,4^\circ$ an der Alkoxobrücke und (2) der „Counter-Complementarity“ Effekt der Acetatbrücke.

Die magnetische Wechselwirkung durch einen doppelten asymmetrischen end-on Azidliganden ist normalerweise klein und kann ferromagnetischer oder auch antiferromagnetischer Natur sein.^[146] In Modell (c) stimmt die berechnete antiferromagnetische Wechselwirkung von $J_2 = -0,5 \text{ cm}^{-1}$ mit früheren theoretischen Berechnungen an $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ asymmetrischen Doppelbrücken mit einer langen Cu-N Bindung überein.^[146]

Die Analyse der Spindichteverteilung in dem tetranuklearen Modell zeigt die Vormachtstellung eines Spin-Delokalisationsmechanismus an den koordinierenden Atomen zu den Kupferionen.

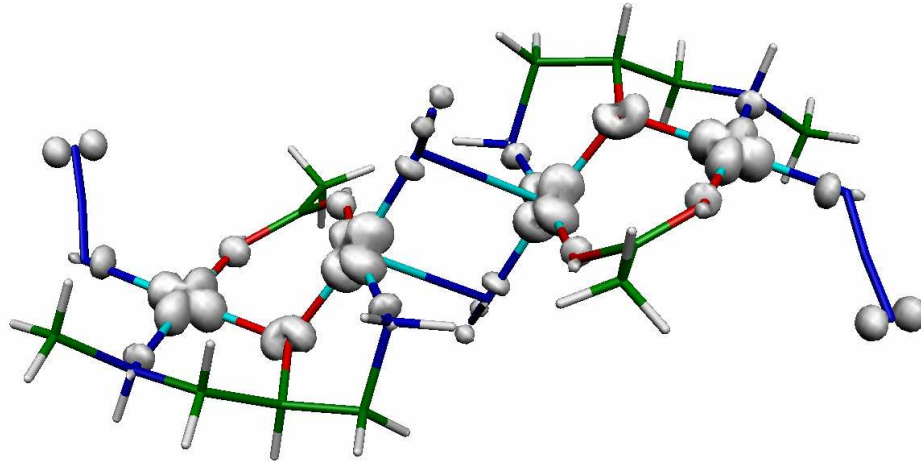


Abbildung 112: Spindichtekarte für den $S = 2(HS)$ Zustand des tetranuklearen Modells

Wird die Elektronenkonfiguration des Kupfer(II)-Ions berücksichtigt, welches das ungepaarte Elektron in M-L antibindenden Orbitalen beherbergt, so wird dieser Sachverhalt verdeutlicht.^[147] Die Spinpopulation am Kupferatom ist ungefähr $0,57 e^-$, die übrige Spindichte bezüglich eines ungepaarten Elektrons ist hauptsächlich auf den Brückenliganden verteilt. Es gibt einen hohen Betrag an Spindichte an dem Sauerstoffatom des Aminoalkohols ($0,14 e^-$), am Stickstoffatom der Azidbrücken ($0,096 e^-$) und an den Sauerstoffatomen der Acetatbrücke ($0,084 e^-$). Das zeigt die wichtige Rolle dieses Liganden an der J_1 Austauschwechselwirkung auf. Der Spin-Polarisationsmechanismus scheint nur für einen sehr kleinen negativen Wert der Spinpopulation an einigen Kohlenstoffatomen ($-0,003 e^-$) und an dem negativen Wert an den zentralen Stickstoffatomen der Azidliganden ($-0,03 e^-$) verantwortlich zu sein. In beiden Fällen ist die negative Spinpopulation nicht in Abbildung 112 zu sehen, da ein Mindestwert von $0,02 e^-/\text{bohr}^3$ gewählt ist.

Berechnungsmethode

DFT Rechnung. Um die Austauschwechselwirkung für einen polynuklearen Komplex mit n verschiedenen Austauschparametern berechnen zu können, muss mindestens die Energie von $n + 1$ verschiedenen Spinkonfigurationen berechnet werden. Wenn mehr als $n + 1$ Spinverteilungen errechnet werden, ist eine Simulation notwendig, um die Kopplungskonstanten zu erhalten. Die nachfolgende Berechnungsstrategie, um Austauschwechselwirkungen in dinuklearen oder polynuklearen Übergangsmetallkomplexen zu berechnen, ist bereits in einer vorliegenden Arbeit publiziert.^[148] Die Austauschwechselwirkungskonstanten werden durch einen phänomenologischen *Heisenberg* Hamiltonoperator $\hat{H} = -\sum 2J\hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$ eingeführt, worin i und j für verschiedene paramagnetische Zentren stehen. Im Fall des tetranuklearen Modells werden beide J Werte durch Berechnung der korrespondierenden Energie von fünf verschiedenen Spinverteilungen erhalten.

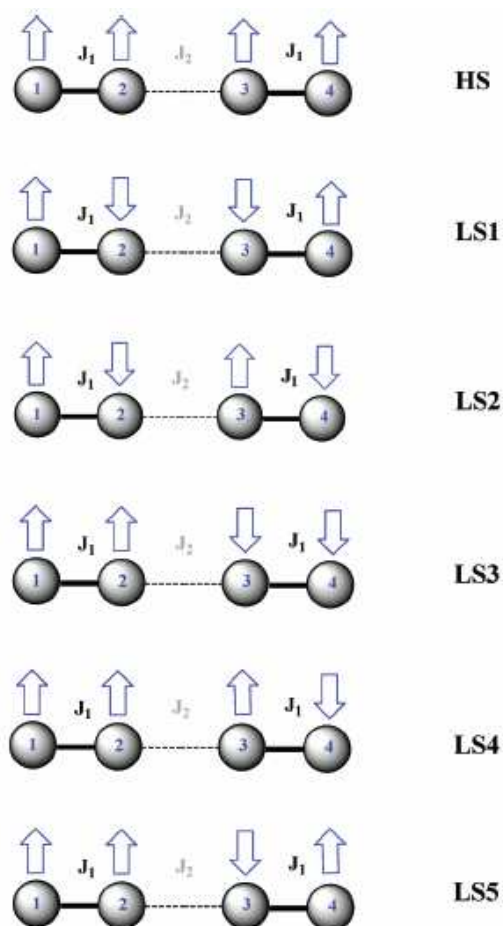


Abbildung 113: Verschiedene Spinverteilungen im tetranuklearen Modell

Die folgenden Gleichungen werden zur Berechnung der Austauschwechselwirkungsparameter verwendet:

$$E_{LS1} - E_{HS} = 2J_1$$

$$E_{LS2} - E_{HS} = 2J_1 + J_2$$

$$E_{LS3} - E_{HS} = J_2$$

$$E_{LS4} - E_{HS} = J_1$$

$$E_{LS5} - E_{HS} = J_1 + J_2$$

Die Hybrid-Funktion B3LYP^[149-151] wird in allen Berechnungen verwendet. Diese Funktion liefert exzellente Ergebnisse für die Berechnung von Austauschparametern in Übergangsmetallkomplexen.^[152] Der Gebrauch der nichtprojizierten Energie der „Broken Symmetry“ Lösung, als die Energie des low-spin Zustandes innerhalb des DFT Rahmens, liefert gute Resultate. Es verhindert die Auslöschung des nichtdynamischen Korrelationseffekts.^[153] Es wird ein dreifacher- ξ All-Elektronenbasissatz mit zwei p-Typ Polarisationsfunktionen für die Kupferatome^[154] und ein doppel- ξ All-Elektronenbasissatz für die anderen Elemente, von *Schaefer et al.*^[155] vorgeschlagen, benutzt. Alle Energieberechnungen werden inklusive des 10^{-8} dichte-basierenden Konvergenzkriteriums durchgeführt. Die Berechnungen werden unter Verwendung von *Jaguar 6.0*^[156] mit *Gaussian03*^[157] durchgeführt.

12.2 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-MedapO})(\mu_2\text{-3,5-Mepz})(3,5\text{-Mepz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$

Ein weiterer MedapO-haltiger Komplex kann durch Zugabe von 3,5-Dimethylpyrazol (3,5-Mepz) zu einer Lösung aus Kupfer(II)perchlorat Hexahydrat und dem Liganden MedapOH in Wasser gewonnen werden. Durch langsames verdampfen des Lösungsmittels entstehen blaue Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Cu}_2(\mu\text{-MedapO})(\mu_2\text{-3,5-Mepz})(3,5\text{-Mepz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$.

Struktur

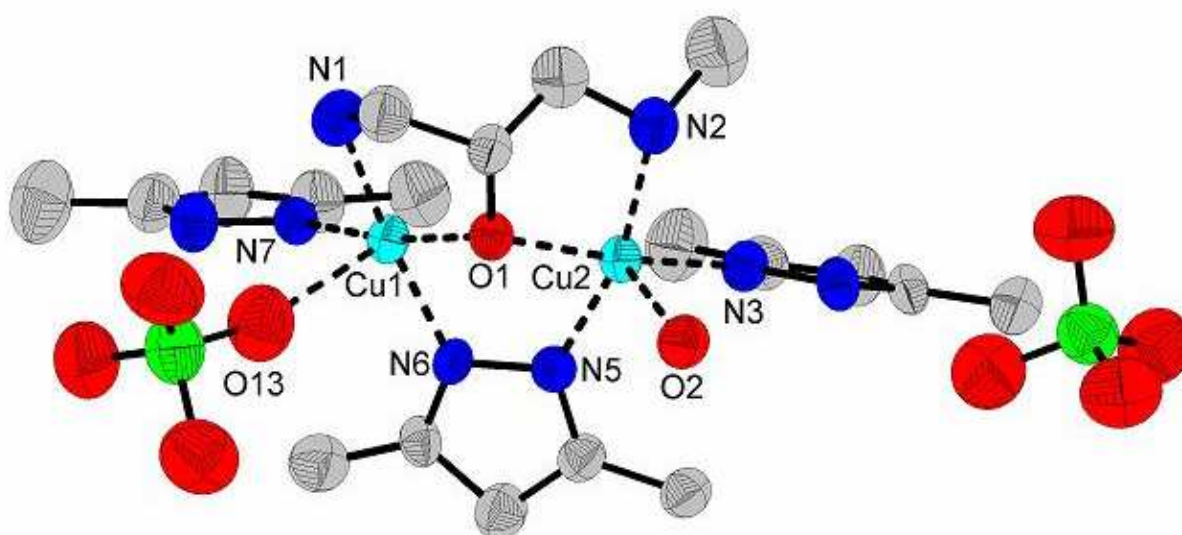


Abbildung 114: Molekülstruktur von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-MedapO})(\mu_2\text{-3,5-Mepz})(3,5\text{-Mepz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$

In dem Komplex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-MedapO})(\mu_2\text{-3,5-Mepz})(3,5\text{-Mepz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$ sind beide Kupfer(II)-Zentralionen jeweils fünffach, verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert. Der Ligand MedapO bindet mit dem Stickstoffatom N1 der Aminogruppe an das Zentralion Cu1, und mit dem Stickstoffatom N2 der Methylaminogruppe an das Kupferion Cu2. Das Sauerstoffatom der Alkoholatgruppe dient als Brückenligand zwischen beiden Kupferionen. Ein 3,5-Dimethylpyrazolatmolekül verbrückt mit den Stickstoffatomen N5 und N6 ebenfalls beide Kupferzentralionen. Zwei weitere, in diesem Fall neutrale nicht-deprotonierte, 3,5-Dimethylpyrazole binden über das freie Elektronenpaar der Stickstoffatome N7 und N3 jeweils einfach an die Kupferionen Cu1 bzw. Cu2. Diese jeweils vier Bindungen zu den Zentralionen bilden eine verzerrte quadratische Fläche. Die apikale Position in der

quadratisch pyramidalen Koordinationsgeometrie bilden jeweils Sauerstoffatome unterschiedlicher Moleküle. An das Kupferatom Cu1 binden das Sauerstoffatom O13 eines Perchlorates, an das Zentralion Cu2 das Sauerstoffatom O2 eines Wassermoleküls. Ein weiteres Perchloratmolekül vervollständigt als Gegenion den Komplex.

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungslängen für
 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-MedapO})(\mu_2\text{-3,5-Mepz})(3,5\text{-Mepz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$

Bindung	Bindungslänge / Å	Bindung	Bindungslänge / Å
Cu1 – O1	1,944(4)	Cu2 – O1	1,971(4)
Cu1 – N1	1,984(5)	Cu2 – N2	2,001(5)
Cu1 – O13	2,363(6)	Cu2 – O2	2,377(4)
Cu1 – N7	1,984(4)	Cu2 – N3	1,997(5)
Cu1 – N6	1,979(4)	Cu2 – N5	1,954(5)

In Tabelle 35 sind die Bindungslängen der koordinativen Bindungen zu den Kupferionen zu sehen. Auffällig ist, dass alle Bindungen zu dem Kupferion Cu2 etwas länger als die äquivalenten Bindungen zum Kupferion Cu1 sind. Die einzige Ausnahme sind die Bindungen des verbrückenden Pyrazolatliganden. Das Stickstoffatom N6 bildet zu dem Kupferatom Cu1 eine längere Bindung aus, als das Stickstoffatom N5 zu dem Kupferatom Cu2. Die längeren Bindungen am Zentralion Cu2 lassen sich durch den unsymmetrischen Liganden MedapO erklären, weil durch dessen Methylaminogruppe die Koordinationssphäre am Kupferatom Cu2 sterisch anspruchsvoller ist. Daher bindet auch das kleine Wassermolekül über das Sauerstoffatom O2 über die apikale Position an das Zentralion Cu2, und nicht das wesentlich größere Perchloration, welches an das sterisch weniger anspruchsvolle Kupferion Cu1 bindet. Die Bindungen zwischen den Kupferionen und den apikalen Sauerstoffatomen sind mit durchschnittlich 2,370 Å wesentlich länger als die Bindungen in der Ebene mit durchschnittlich 1,977 Å.

Der Bindungswinkel zwischen beiden Kupferionen an dem Alkoholatsauerstoffatom beträgt 109,64(18)°. Der Winkel zwischen dem Kupferion Cu1 und dem Stickstoffatom N5 des Pyrazolatliganden an dem Stickstoffatom N6 beträgt 115,2(3)°, wohingegen der Winkel zwischen dem Kupferion Cu2 und dem Stickstoffatom N6 des Pyrazolatliganden an dem Stickstoffatom N5 119,3(3)° beträgt.

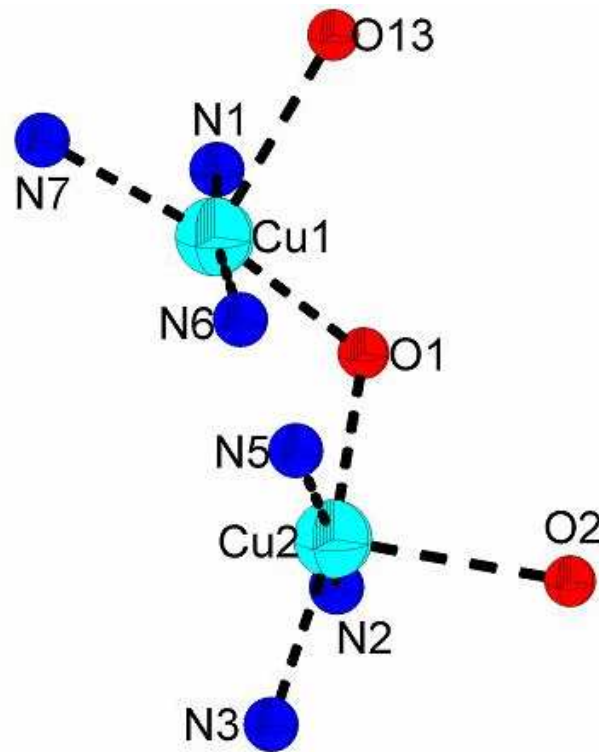


Abbildung 115: Koordinationsgeometrie an den Kupferzentralionen

Magnetische Suszeptibilität

Durch die temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität wird in der Auftragung des Produktes aus χT gegen die Temperatur die Kurve in Abbildung 116 erhalten. Am gegen tiefe Temperaturen abfallenden Kurvenverlauf ist, die starke antiferromagnetische Kopplung der beiden Spinzentren in der Probe zu erkennen. Bei Raumtemperatur ist noch nicht der χT Wert für ein ungekoppeltes System von zwei Spins von je $s = \frac{1}{2}$ erreicht, welcher bei einem g-Faktor von $g = 2$ bei $0,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ liegt. Dies deutet bereits auf eine starke Kopplung hin. Der Abfall der Kurve auf ein Produkt von $\chi T = 0$ zeigt den magnetischen Grundzustand mit antiferromagnetisch gekoppelten Spins der Kupfer(II)-Ionen an. Das Produkt von $\chi T = 0$ wird bereits bei einer Temperatur von etwa 40 K erreicht, was ebenfalls ein Indiz für eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung darstellt. Der experimentell erhaltene Kurvenverlauf kann mit Hilfe der *Bleaney-Bowers* Gleichung für ein zweikerniges Spinsystem mit jeweils einem Spin von $s = \frac{1}{2}$ simuliert werden. Dabei wird ein g-Faktor von 2,07 und eine magnetische Austauschwechselwirkung von $-197,6 \text{ cm}^{-1}$ erhalten.

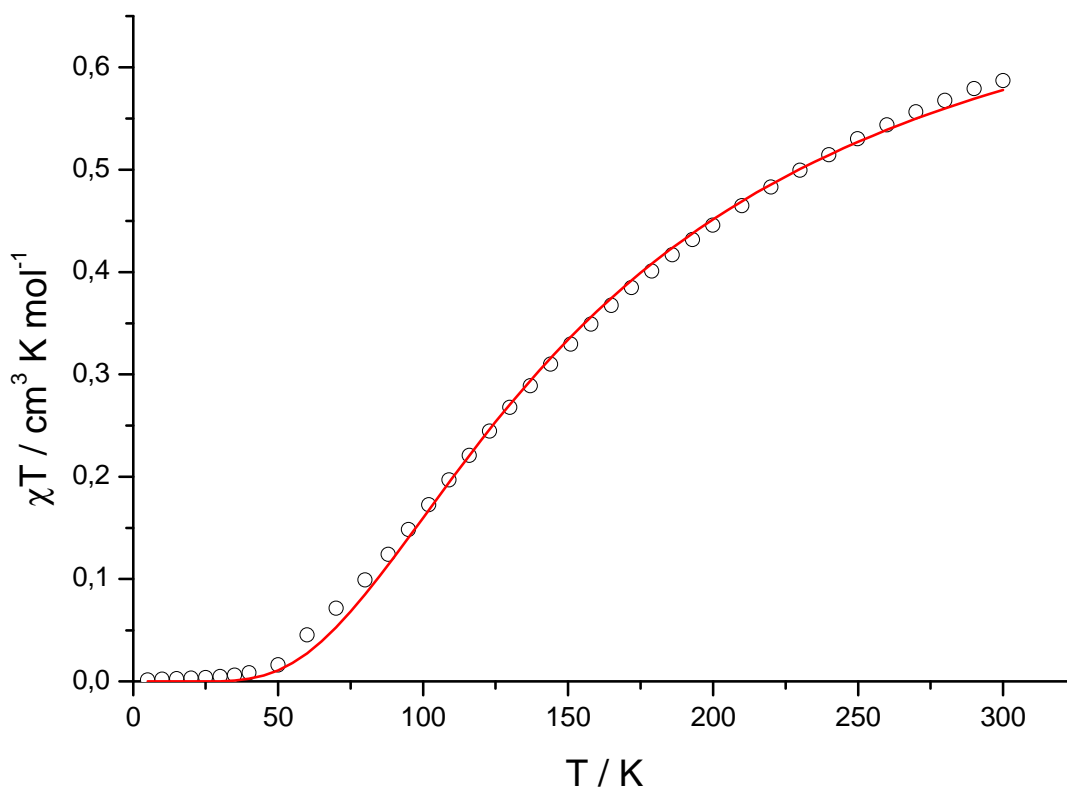


Abbildung 116: Suszeptibilitätsmessung und Simulation für $[\text{Cu}_2(\mu\text{-MedapO})(\mu_2\text{-3,5-Mepz})(3,5\text{-Mepz})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$

Die starke antiferromagnetische Kopplung der Kupfer(II)-Ionen in einem alkoholat- und pyrazolatverbrückten Komplex kann durch Vergleich mit der Literatur bestätigt werden. Als Vergleich ist ein Komplex mit symmetrischem 1,3-Diamino-2-propanol Ligandenrückgrad erwähnt, an dessen Aminogruppen jeweils zwei methylierte Methylbenzimidazole gebunden sind.^[158] In einem weiteren ähnlichen Komplex sind die methylierten Benzimidazole durch Imidazole ersetzt.^[159] In beiden Komplexen dient ein Pyrazolatmolekül als verbrückender Ligand zwischen zwei Kupfer(II)-Ionen, welche insgesamt jeweils fünffach gebunden vorliegen.

Tabelle 36: Vergleich zwischen ausgewählten pyrazolatverbrückten Kupfer(II)komplexen

Ligand	Winkel Cu-O-Cu / °	J / cm-1
MedapO	109,64(18)	-197,6
Benzimidazol	119,9(4)	-180
Imidazol	116,3(2)	-130

Korrelation zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften

Im Gegensatz zu dem acetat- und azidverbrückten zweikernigen Kupfer(II)komplex zeigt der 3,5-dimethylpyrazolatverbrückte Komplex eine starke antiferromagnetische Wechselwirkung, wobei der erstgenannte Komplex eine ferromagnetische Kopplung der Spinzentren aufzeigt. Demnach muss der verbrückende Ligand in beiden Komplexen einen starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften des Komplexes haben, zumal die Bindungswinkel zwischen den Kupferionen am Phenolatsauerstoff in beiden Komplexen um weniger als einen Grad abweichen. Die magnetischen Eigenschaften des acetat- und azidverbrückten Komplexes wurden bereits anhand seines ungewöhnlich kleinen Winkels zwischen den Kupferzentralen an dem Alkoholatsauerstoff und am Effekt der „Countercomplementarity“ des Acetatliganden erklärt. Im Fall des pyrazolatverbrückten Komplexes kann aufgrund der quadratisch pyramidalen Koordinationssphäre darauf geschlossen werden, dass sich das ungepaarte Elektron der Kupfer(II)ionen im $d_{x^2-y^2}$ Orbital befindet. Damit stellt dieses Orbital das magnetische Orbital der Kupferionen dar. Da das $d_{x^2-y^2}$ Orbital in der quadratisch planaren Ebene liegt, ist aus der Molekülstruktur ersichtlich, dass dieses Orbital sowohl in Richtung des Pyrazolats, als auch zum Alkoholat gerichtet ist.

Wird zuerst nur der Fall eines einfach verbrückten zweikernigen Kupfer(II)komplexes mit einer Alkoholatbrücke betrachtet, so erfolgt die Wechselwirkung zwischen dem symmetrischen und dem antisymmetrischen magnetischen Orbital an den Kupferionen mit den p_x - und p_y -Orbitalen des Alkoholats. Symmetrie und Antisymmetrie bezieht sich hierbei auf die Ebene senkrecht zu der N-N Bindung im Pyrazolat. In Abbildung 117 kann aufgrund des Abstandes zwischen den resultierenden symmetrischen (d_s') und antisymmetrischen (d_a') Molekülorbitalen die Größe der magnetische Wechselwirkung aufgezeigt werden.

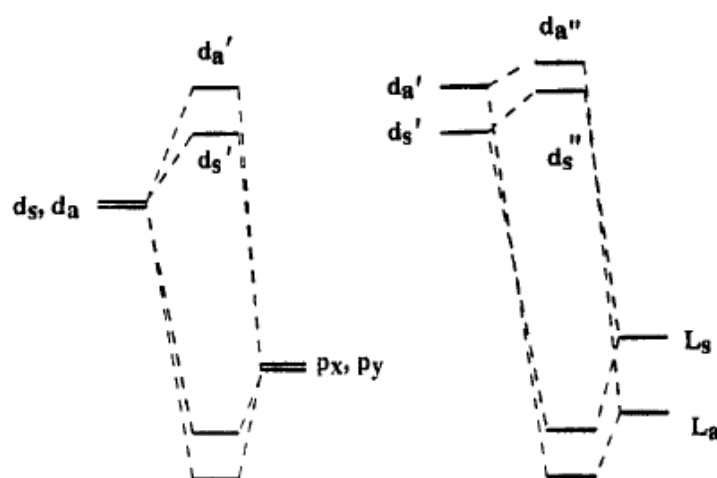


Abbildung 117: MO Diagramme zur Veranschaulichung des „Countercomplementarity“ Phänomens (links nur alkoholatverbrückt, rechts mit zusätzlicher zweiter Brücke)^[159]

Das Hinzufügen eines zweiten Brückenliganden bewirkt eine Veränderung des energetischen Abstandes zwischen d_s' und d_a' , aufgrund der Wechselwirkung der symmetrischen und antisymmetrischen Molekülorbitale des einfach verbrückten Komplexes mit den symmetrischen und antisymmetrischen Ligandenorbitalen des Brückenliganden. Es entstehen die Molekülorbitale d_s'' und d_a'' . Ist der Abstand zwischen den neuen Molekülorbitalen kleiner als vorher, dann wirken beide Liganden in ihren magnetischen Eigenschaften an den Kupfer(II)zentren entgegen: das ist der Fall beim „Counter-Complementarity“ Phänomen. Wird dagegen die energetische Lücke vergrößert, verstärken sich beide Liganden in ihren magnetischen Eigenschaften: diesen Fall nennt man „Complementarity“ Phänomen. Wird diese Betrachtungsweise auf den Fall des pyrazolatverbrückten Komplexes angewendet, so ist in Abbildung 118 erkennbar, dass eine Überlappung der $d_{x^2-y^2}$ Orbitale der Kupfer(II)ionen mit den HOMOs der Liganden im antisymmetrischen Fall erfolgen kann, im symmetrischen Fall dagegen nicht.

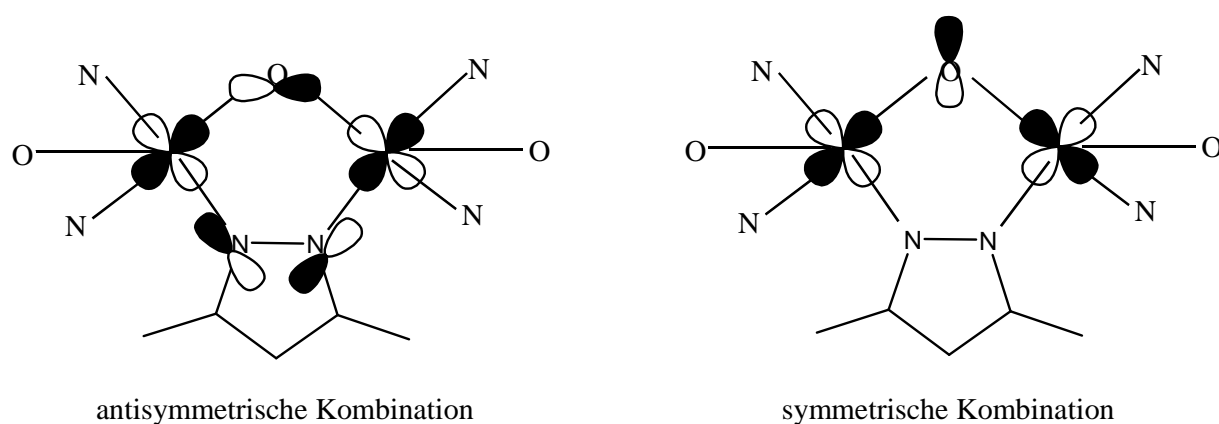


Abbildung 118: Metall-Ligand Orbitalsymmetriekombinationen^[159]

Durch eine stärkere energetische Aufspaltung der Molekülorbitale im Fall der antisymmetrischen Kombination und eine gleich bleibende Aufspaltung unter Beteiligung der symmetrischen Orbitale, vergrößert sich der energetische Abstand zwischen d_a'' und d_s'' aus Abbildung 117. Damit ist gezeigt, dass ein Pyrazolatligand die magnetische Wirkung des Alkoholatliganden verstärkt, und somit in einem solchen System starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zu erwarten sind.

13 Apparativer Teil

Die verwendeten Chemikalien wurden von Acros, Fisher Scientific, Fluka, Merck, Riedel-de Haën und Aldrich bezogen. Lösungsmittel wurden, soweit erforderlich, unter Standardverfahren getrocknet und nach dem Destillieren unter Stickstoff aufbewahrt.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Johannes-Gutenberg Universität Mainz an einem Elementar vario EL durchgeführt.

Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden auf einem Jasco FT/IR-4200 durchgeführt. Die Proben wurden mit Kaliumbromid verrieben, und bei Raumtemperatur als Pressling vermessen.

NMR Spektren

Die NMR-Spektren wurden zum Teil durch Herrn ... oder selbst an einem Bruker DRX 400 bei Raumtemperatur aufgenommen (^1H bei 400,13 MHz, ^{13}C bei 100,61 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgte für die ^1H und ^{13}C Messungen gegen Tetramethylsilan. Die Signale der Lösungsmittel dienen dabei als interner Standard.

Massenspektren

Die Messung der EI-Massenspektren erfolgte durch Frau ... an einem Finnigan MAT 8230, die Messung der FD-Massenspektren durch Herrn ... an einem Finnigan MAT 95. Die ESI-Massenspektren wurden im Arbeitskreis ... durch die Herren ... an einem Finnigan MAT LCQ gemessen.

Elektronen-Paramagnetische Resonanz (EPR) – Spektren

Die EPR-Spektren wurden im Max-Planck-Institut für Polymerchemie in Mainz von Herrn Dr. ... an einem X-Band Bruker Elexsys 680 cw/pulse und an einem X-Band Magnettech MiniScope MS 200 benchtop cw EPR-Spektrometer bei einer Temperatur von 10 – 20 K an gefrorenen Proben der Komplexe in Acetonitril- oder Methanollösung durchgeführt. Eine weitere Probe wurde durch Herrn ... in der Arbeitsgruppe ... an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz an einem MiniScope MS 300 benchtop cw EPR-Spektrometer bei Raumtemperatur und bei 103 K gemessen. Die Simulation der Spektren erfolgte mit Matlab und Easyspin.

Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte an der Johannes-Gutenberg Universität Mainz auf einem Quantum Design SQUID-Magnetometer MPMS XL. Die gepulverten Proben wurden dazu in eine ovale Gelatine kapsel gefüllt und damit in einem Plastikröhrchen befestigt. Die Messung erfolgte bei einem Magnetfeld von 1 Tesla im Temperaturbereich von 2 bis 300 K einfach auf einer Länge von 4 cm an 24 Messpunkten. Die aus der Responsefunktion berechnete Volumenmagnetisierung wurde um den diamagnetischen Anteil von Halter und Probe korrigiert, und über das Molekulargewicht in die Molsuszeptibilität umgerechnet. Die Simulation der Messungen erfolgte für Komplexe mit zwei Spinzentren durch Anwenden der entsprechenden *Bleaney-Bowers* Gleichung. In Komplexen mit mehr als zwei Spinzentren wurde das Computerprogramm *JuIX* zur Simulation der Suszeptibilitätsmessung verwendet.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. ..., Frau ... und Herrn Dr. ... an einem SMART CCD-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe des Programms SIR-92, die Verfeinerung der Parameter mit dem Programm SHELXL-97.

Elektrochemische Experimente

Die Cyclovoltammogramme wurden in einer Drei-Elektroden-Messzelle mit einem Princeton Applied Research Potentiostaten Model 263 A aufgenommen. Eine Glas-Carbonfaser-elektrode diente als Arbeitselektrode, eine Platinelektrode als Gegenelektrode und eine Silber-Silbernitratelektrode als Referenzelektrode (0,01 M AgNO_3). Die Acetonitrillösungen waren 10^{-4} M an Messsubstanz und 0,1 M an Tetrabutylammoniumperchlorat, welches das Leitsalz darstellte. Als interner Standard wurde nach jeder Messung Ferrocen zugesetzt, dessen Potential unter diesen Bedingungen bei +0,11 V lag.

Elektronenanregungsspektren

Elektronenanregungsspektren wurden mit einem Jasco 570 UV/Vis-NIR gemessen. Die Messungen erfolgten in Acetonitrillösungen mit einer solchen Konzentration, dass die maximale Absorption zwischen 2 und 3 lag.

^{57}Fe -Mößbauerspektren

Die Messungen erfolgten an verschiedenen Mößbauergeräten bei einer Temperatur von jeweils 100 K. Es handelte sich immer um Transmissionsmessungen, für welche ^{57}Co als Quelle diente. Die Geschwindigkeit der Quelle betrug $1v_0$ bzw. $3v_0$ und wurde abhängig von der Auflösung verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Recoil.

14 Präparativer Teil

14.1 Ligandensynthesen

2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol

 $C_9H_{12}O_3$

M = 168,19 g/mol

REN-CE-001

In eine Lösung aus 25,05 g (0,626 mol) NaOH und 54,01 g (0,50 mol) *p*-Kresol in 150 mL Wasser werden 94 mL einer 37 %igen Formaldehydlösung (1,25 mol CH₂O) hinzu gegeben. Die zuvor farblose Lösung wird rasch klar gelb, und nach Rühren für 6 Stunden beginnt die Bildung eines hellen Niederschlags. Nach insgesamt 21 Stunden ist der Kolbeninhalt ausgehärtet. Der leicht gelbe Niederschlag wird abfiltriert und mit 500 mL einer gesättigten wässrigen Natriumchlorid Lösung gewaschen. Der Rückstand wird in 1 L Wasser gelöst und mit verdünnter Essigsäure neutralisiert, wobei sich eine geringe Menge eines hellbraunen Niederschlags bildet, welcher abfiltriert wird. Aus dem Filtrat beginnt nach einer halben Stunde das Produkt auszufallen, welches nach drei Stunden abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 25,13 g (0,15 mol), das entspricht 30 % der Theorie

¹H NMR (400 MHz, CD₃OD): δ (ppm) = 6,93 (s, 2H, Ar-H), 4,66 (s, 4H, Ar-CH₂-OH), 2,23 (s, 3H, Ar-CH₃); ¹³C NMR (100,6 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 149,7 (C-OH), 128,2 (aromat. C), 127,4 (aromat. C), 126,6 (aromat. C), 59,6 (Ar-CH₂-OH), 20,7 (Ar-CH₃).

2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenol $C_9H_{10}Cl_2O$

M = 205,08 g/mol

REN-CE-002

Zu einer Suspension aus 25,13 g (0,15 mol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol in 150 mL Dichlormethan werden 188 mL einer 37 %igen Salzsäurelösung (2,25 mol) gegeben und stark gerührt. Nach einer Stunde Rühren werden die beiden Phasen voneinander getrennt, und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Es wird ein fast farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 27,15 g (0,13 mol), das entspricht 88 % der Theorie

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 7,11 (s, 2H, Ar-H), 4,73 (s, 4H, Ar- CH_2 -Cl), 2,17 (s, 3H, Ar- CH_3); ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 151,5 (C-OH), 132,3 (aromat. C), 128,7 (aromat. C), 125,5 (aromat. C), 42,7 (Ar- CH_2 -Cl), 20,1 (Ar- CH_3).

Bis-pyridin-2-ylmethylamin (Bpa) $C_{12}H_{13}N_3$

M = 199,25 g/mol

REN-CE-004

Es wird eine Lösung aus 16,38 g (0,15 mol) 2-(Aminomethyl)-pyridin in 150 mL Methanol vorgelegt und langsam 16,22 g (0,15 mol) 2-Pyridincarboxaldehyd zugetropft. Die entstehende hell-gelbe Lösung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden unter Kühlen mit einem Eisbad 14,35 g (0,38 mol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen dazu gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 200 mL Wasser wird die Lösung trüb. Das Methanol wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und aus dem wässrigen Rückstand das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein gelbes Öl erhalten, das nach mehreren Wochen orangefarben kristallisiert.

Ausbeute: 26,73 g (0,098 mol), das entspricht 89 % der Theorie

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,51 (d, 2H, 6'py-H), 7,57 (m, 2H, 4'py-H), 7,31 (d, 2H, 3'py-H), 7,10 (m, 2H, 5'py-H), 3,94 (s, 4H, py- CH_2 -N), 2,88 (br, 1H, N-H); ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 159,5 (2'py-C), 149,1 (6'py-C), 136,4 (4'py-C), 122,0 (3'py-C), 121,7 (5'py-C), 54,6 (py- CH_2 -N).

2-[[Pyridin-2-ylmethyl]-amino]-methyl-phenol (Ppa)C₁₃H₁₄N₂O

M = 214,26 g/mol

REN-CE-044

Es wird eine Lösung aus 16,24 g (0,15 mol) 2-(Aminomethyl)-pyridin in 150 mL Methanol vorgelegt und langsam 18,32 g (0,15 mol) Salicylaldehyd zugetropft. Die entstehende hellgelbe Lösung wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden unter Kühlen mit einem Eisbad 14,19 g (0,38 mol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen dazu gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und für zwei Stunden gerührt. Nach Zugabe von 200 mL Wasser wird die Lösung trüb. Das Methanol wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und aus dem wässrigen Rückstand das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein gelbes Öl erhalten, das nach mehreren Wochen kristallisiert.

Ausbeute: 25,74 g (0,13 mol), das entspricht 87 % der Theorie

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,47 (d, 1H, 6'py-H), 7,51 (m, 1H, 4'py-H), 7,11 – 7,30 (m, 6H, 3'py-H, phenyl-H), 7,02 (dd, 1H, 5'py-H), 3,85 (s, 2H, py-CH₂-N), 3,76 (s, 2H, phenyl-CH₂-N).

Benzyl-pyridin-2-ylmethyl-amin (Pba) $C_{13}H_{14}N_2$

M = 198,26 g/mol

REN-CE-074

Es wird eine Lösung aus 16,07 g (0,15 mol) 2-(Aminomethyl)-pyridin in 150 mL Methanol vorgelegt und langsam 16,07 g (0,15 mol) 2-Pyridincarboxaldehyd zugetropft. Die entstehende gelbe Lösung wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend werden unter Kühlen mit einem Eisbad 14,19 g (0,38 mol) Natriumborhydrid in kleinen Portionen dazu gegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und für zwei Stunden gerührt. Nach Zugabe von 200 mL Wasser wird die Lösung trüb. Das Methanol wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und aus dem wässrigen Rückstand das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wird ein gelbes Öl erhalten, das nach mehreren Wochen kristallisiert.

Ausbeute: 26,92 g (0,13 mol), das entspricht 84 % der Theorie

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,58 (d, 1H, 6'py-H), 7,65 (m, 1H, 4'py-H), 7,16 – 7,22 (m, 3H, 3'py-H, 5'py-H, 5'ph-H), 6,96 (d, 1H, 3'ph-H), 6,86 (d, 1H, 6'ph-H), 6,77 (t, 1H, 4'ph-H), 4,00 (s, 2H, py- CH_2 -N), 3,92 (s, 2H, ph- CH_2 -N).

2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol (Hbpmmp) $C_{33}H_{34}N_6O$

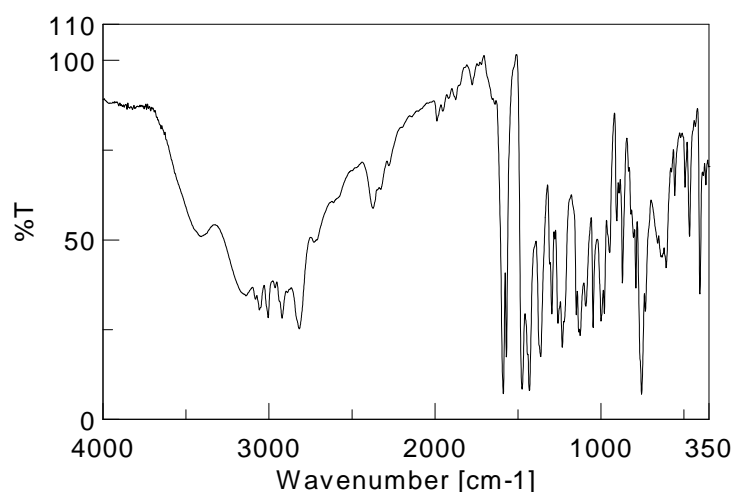
M = 530,66 g/mol

REN-CE-005

Unter einer Stickstoffatmosphäre und Kühlen mit einem Eis-Kochsalz-Bad werden 2,07 g (0,01 mol) 2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenol in 30 mL getrocknetem Tetrahydrofuran vorgelegt. Es wird tropfenweise eine Lösung aus 3,99 g (0,02 mol) Bpa und 4,05 g (0,04 mol) Triethylamin in getrocknetem THF hinzu gegeben. Während des Zutropfens beginnt sofort ein blass-grüner Niederschlag auszufallen. Nach beendeter Zugabe werden noch weitere 30 Minuten unter Kühlen und anschließend vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das gelbe Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Zu dem resultierenden orangefarbenen Öl werden 30 mL Wasser gegeben und daraus mit drei 50 mL Portionen Dichlormethan das Produkt extrahiert. Die gelbe organische Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das erhaltene gelbe Öl beginnt nach einem Tag zu kristallisieren.

Ausbeute: 3,11 g (0,0059 mol), das entspricht 59 % der Theorie

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 10,79 (s, 1H, Ar-O-H \cdots N-py), 8,46 (d, 4H, 6'py-H), 7,70 (m, 4H, 4'py-H), 7,43 (d, 4H, 3'py-H), 7,20 (m, 4H, 5'py-H), 6,94 (s, 2H, Ar-H), 3,73 (s, 8H, py- CH_2 -N), 3,56 (s, 4H, Ar- CH_2 -N), 2,47 (s, 3H, Ar- CH_3); ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 158,9 (2'py-C), 153,5 (Ar-C-OH), 149,0 (6'py-C), 136,9 (4'py-C), 128,7 (aromat.-C- CH_3), 126,7 (aromat.-C-H), 123,7 (3'py-C), 122,9 (aromat.-C- CH_2), 122,4 (5'py-C), 59,2 (py- CH_2 -N), 54,2 (Ar- CH_2 -N), 20,5 (Ar- CH_3); IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3059, 3005, 2921, 2817, 2373, 1988, 1953, 1875, 1776, 1588, 1475, 1431, 1363, 1296, 1259, 1233, 1134, 1092, 1047, 1000, 871, 755, 607, 467, 404; MS(FD): m/z: 530,1 (Hbpmmp).



2,6-Bis-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-tert.-butyl-phenol (Hbp¹Bp)C₃₆H₄₀N₆O

M = 572,74 g/mol

REN-XB-092

Unter einer Stickstoffatmosphäre werden 1,85 g (0,0092 mol) Bpa und 1,3 mL (0,0094 mol) Triethylamin in 30 mL getrocknetem Tetrahydrofuran vorgelegt und langsam mit 1,15 g (0,0046 mol) 2,6-Bis(chloromethyl)-4-tert-butylphenol in 100 mL getrocknetem Tetrahydrofuran versetzt. Während des Zutropfens beginnt sofort ein blass-grüner Niederschlag auszufallen. Nach beendeter Zugabe wird für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend ein Niederschlag abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird unter vermindertem Druck eingengt, und zu dem resultierenden gelben Öl werden 17 mL Wasser gegeben. Aus der wässrigen Phase wird mit dreimal je 28 mL Dichlormethan das Produkt extrahiert. Die gelbe organische Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zu einem gelben Öl eingengt.

Ausbeute: 1,26 g (0,0022 mol), das entspricht 47 % der Theorie

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) = 8,51 (d, 4H, 6'py-H), 7,73 (m, 4H, 4'py-H), 7,47 (d, 4H, 3'py-H), 7,22 (m, 4H, 5'py-H), 7,17 (s, 2H, Ar-H), 3,78 (s, 8H, py-CH₂-N), 3,65 (s, 4H, Ar-CH₂-N), 1,20 (s, 9H, Ar-tert.-butyl).

2-[(Bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-6-[[2-hydroxy-benzyl)-pyridin-2-ylmethyl-amino]-methyl]-4-methyl-phenol (H₂bpbpmp)C₃₄H₃₅N₅O₂

M = 545,67 g/mol

REN-CE-045

Unter einer Stickstoffatmosphäre werden 6,42 g (0,03 mol) Ppa und 5,98 g (0,03 mol) Bpa in 200 mL getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst und mit 8,3 mL (0,06 mol) Triethylamin versetzt. In diese trübe Lösung werden 6,15 g (0,03 mol) 2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenol in 200 mL getrocknetem Dichlormethan langsam hinzu gegeben. Es wird für weitere drei Tage unter Stickstoffatmosphäre gerührt und anschließend ein Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, filtriert und erneut unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird mit Kieselgel auf eine Säule mit dem Durchmesser von 10 cm aufgetragen und mit dem Laufmittelgemisch Essigester / Methanol (3:1) chromatographisch gereinigt. Bei der zweiten erhaltenen Fraktion handelt es sich um den Liganden H₂bpbpmp. Aus dieser Fraktion wird das Laufmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und ein gelber öliger Rückstand erhalten.

Ausbeute: 4,09 g (0,0075 mol), das entspricht 25 % der Theorie

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,57 (d, 3H, 6'py-H), 7,58 (m, 3H, 4'py-H), 7,36 (d, 3H, 3'py-H), 7,13 (m, 4H, 5'py-H, 5'ph-H), 7,01 (d, 1H, 3'ph-H), 6,92 (m, 1H, Ar-H), 6,81 (m, 2H, Ar-H, 6'ph-H), 6,74 (t, 1H, 4'ph-H) 3,85 (s, 6H, py-CH₂-N), 3,79 (s, 4H, Ar-CH₂-N), 3,73 (s, 2H, ph-CH₂-N), 2,19 (s, 3H, Ar-CH₃); MS(FD): m/z: 545,4 (H₂bpbpmp).

2,6-Bis-[(2-hydroxy-benzyl)-pyridin-2-ylmethyl-amino]-methyl-4-methyl-phenol (H₃bbpmp)C₃₅H₃₆N₄O₃

M = 560,69 g/mol

REN-CE-122

Unter einer Argonatmosphäre wird in eine eisgekühlte Lösung von 6,15 g (0,03 mol) 2,6-Bis(chloromethyl)-4-methylphenol in 50 mL getrocknetem Tetrahydrofuran eine Lösung aus 12,85 g (0,06 mol) Ppa und 8,3 mL (0,06 mol) Triethylamin in 200 mL getrocknetem Tetrahydrofuran langsam hinzu getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und für vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es wird eine große Menge eines Feststoffs abfiltriert, welcher mit Chloroform zu großen Teil gelöst wird. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt, und der farblose feste Rückstand mit Methanol gewaschen.

Ausbeute: 8,12 g (0,014 mol), das entspricht 48 % der Theorie

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,59 (d, 2H, 6'py-H), 7,61 (m, 2H, 4'py-H), 7,21 (d, 2H, 3'py-H), 7,18 (m, 2H, 6'ph-H), 7,11 (dt, 2H, 4'ph-H), 6,99 (dd, 2H, 3'ph-H), 6,84 (s, 2H, Ar-H), 6,77 (d, 2H, 6'ph-H), 6,71 (dt, 2H, 5'py-H), 3,80 (s, 4H, py-CH₂-N), 3,77 (s, 4H, Ar-CH₂-N), 3,72 (s, 4H, ph-CH₂-N), 2,17 (s, 3H, Ar-CH₃); MS(FD): m/z: 561,3 (H₃bbpmp).

2-[(Benzyl-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-6-[(bis-pyridin-2-ylmethyl-amino)-methyl]-4-methyl-phenol (Hbppbmp)C₃₄H₃₅N₅O

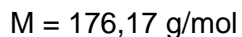
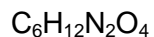
M = 529,67 g/mol

REN-CE-076

Unter einer Argonatmosphäre werden 5,98 g (0,03 mol) Bpa und 5,95 g (0,03 mol) Pba in 200 mL getrocknetem Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser gelben Lösung werden 8,3 mL (0,06 mol) Triethylamin und 6,15 g (0,03 mol) 2,6-Bis(chloromethyl)-4-methyl-phenol in 120 mL getrocknetem Tetrahydrofuran langsam hinzu getropft. Nach beendeter Zugabe wird für 30 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird ein gelb-grüner Feststoff abfiltriert, und das Filtrat unter vermindertem Druck zu einem gelben Öl eingeengt. Der Rückstand wird mit Kieselgel auf eine Säule mit dem Durchmesser von 10 cm aufgetragen und mit dem Laufmittelgemisch Essigester chromatographisch gereinigt. Nachdem die erste Fraktion isoliert wird, wird das Laufmittel zu Essigester / Methanol (12:1) geändert. Bei der zweiten erhaltenen Fraktion handelt es sich um den Liganden Hbppbmp. Aus dieser Fraktion wird das Laufmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und ein gelber ölicher Rückstand erhalten.

Ausbeute: 3,02 g (0,0057 mol), das entspricht 19 % der Theorie

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,51 (d, 3H, 6'py-H), 7,60 (m, 3H, 4'py-H), 7,48 (d, 3H, 3'py-H), 7,37 (d, 2H, 3'ph-H, 5'ph-H), 7,28 (t, 3H, 5'py-H), 7,21 (m, 1H, 4'ph-H), 7,11 (m, 2H, 2'ph-H, 6'ph-H), 7,02 (s, 1H, Ar-H) 6,95 (s, 1H, Ar-H), 3,86 (s, 6H, py-CH₂-N), 3,74 (s, 4H, Ar-CH₂-N), 3,67 (s, 2H, ph-CH₂-N), 2,24 (s, 3H, Ar-CH₃).

2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan

REN-CE-006

Unter Kühlen mit einem Eisbad werden 94 mL (1 mol) 2-Nitropropan zu einer 6 M NaOH Lösung (51 g NaOH in 210 mL Wasser) gegeben. Unter weiterem Kühlen werden 26 mL Brom (0,5 mol) mit einer solchen Geschwindigkeit zugetropft, dass sich die Lösung zwischendurch immer entfärbt. Dieser Vorgang dauert etwa 1,5 Stunden. Zu der resultierenden milchig trüben Lösung werden 300 mL Ethanol gegeben und zum Sieden erhitzt. Die zuvor gelbe Lösung färbte sich dabei braun. Nach etwa 1,5 Stunden beginnt sich ein heller Niederschlag zu bilden. Nachdem die Lösung drei Stunden lang am Sieden gehalten worden ist, wird der Kolbeninhalt in 500 mL Eiswasser geschüttet und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der hellbraune Niederschlag wird abfiltriert und anschließend mit kaltem Ethanol und etwas kaltem Wasser gewaschen. Dabei entfärbt sich der Rückstand und wird farblos.

Ausbeute: 66,78 g (0,38 mol), das entspricht 76 % der Theorie

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 1,71 (s, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 91,3 (C- NO_2), 22,8 (CH_3).

2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan $C_6H_{16}N_2O_2$

M = 148,20 g/mol

REN-CE-007

Es werden 17 g (0,63 mol) Aluminiumspäne (Stücke zu je ca. 1 x 1 cm) mit 3 %iger wässriger Natriumhydroxidlösung bedeckt, wobei schnell eine Gasentwicklung eintritt. Nach etwa zwei Minuten wird die Lösung abdekantiert und die Späne werden mit Wasser gewaschen. Nach erneutem Abdekantieren wird eine 3 %ige wässrige Quecksilber(II)chlorid Lösung (4,5 g (0,02 mol) in 150 mL Wasser) hinzu gegeben, wobei ebenfalls eine starke Reaktion zu beobachten ist. Nach etwa zwei Minuten wird erneut Abdekantiert, und alle Schritte, beginnend mit dem Übersichten mit der Natriumhydroxidlösung, werden wiederholt. Danach werden die amalgamierten Aluminiumspäne nacheinander mit Wasser, Ethanol und Diethylether gewaschen, und anschließend in einen Kolben mit 200 mL Tetrahydrofuran überführt. Unter Rühren wird auf 5°C gekühlt und dann etwas Wasser hinzu gegeben, wobei die Temperatur ansteigt und eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Es wird erneut auf 5°C gekühlt und dann eine Lösung von 10 g (0,057 mol) 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan in 100 mL Tetrahydrofuran mit einer solchen Geschwindigkeit zugetropft, dass die Temperatur zwischen 5 und 10 °C liegt. Dieser Vorgang dauert etwa 1,5 Stunden, und die Lösung färbt sich dabei dunkel. Die Späne werden abfiltriert und mit Tetrahydrofuran gewaschen (Vorsicht!!! Kokelt und Raucht beim Trocknen an Luft). Das Filtrat wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zu einem weißen Feststoff eingeengt.

Ausbeute: 4,86 g (0,033 mol), das entspricht 58 % der Theorie

1H NMR (400 MHz, D_2O) δ (ppm) = 1,07 (s, CH_3).

2-(4-Carboxyphenyl)-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazol $C_{14}H_{20}N_2O_4$

M = 280,32 g/mol

REN-CE-027

Es werden 4,80 g (0,032 mol) 4-Carboxybenzaldehyd in 200 mL Methanol gelöst und zu dieser farblosen Lösung 4,79 g (0,032 mol) 2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan gegeben. Nach Rühren für 18 Stunden wird ein weißer Feststoff abfiltriert.

Ausbeute: 5,65 g (0,02 mol), das entspricht 63 % der Theorie.

^1H NMR (400 MHz, Methanol- d_4) δ (ppm) = 7,97 (d, 2H, Ar-H), 7,66 (d, 2H, Ar-H), 4,73 (s, 1H, N-CH-N), 1,18 (s, 6H, CH_3), 1,12 (s, 6H, CH_3).

2-(4-Carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxy-imidazolidin-1-oxid (p-NIT-bz) $C_{14}H_{17}N_2O_4$

M = 277,30 g/mol

REN-CE-028

5,65 g (0,02 mol) 2-(4-Carboxyphenyl)-1,3-dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazol werden in 122 mL Methanol suspendiert und in einen Scheidetrichter überführt. Es wird eine Lösung von 4,28 g (0,02 mol) Natriumperodat in 160 mL Wasser schnell hinzu gegeben, wobei sich die Lösung sofort dunkelblau färbt. Nach kräftigem Schütteln über fünf Minuten wird viermal mit je 100 mL Chloroform extrahiert, bis das zugegebene Chloroform keine Blaufärbung mehr annimmt. Es werden erneut 100 mL Chloroform hinzu gegeben und die wässrige Phase mit einigen Millilitern einer 50 %igen wässrigen Essigsäure angesäuert, wobei erneut blaues Produkt in die organische Phase übergeht. Es wird weitere drei Mal mit je 100 mL Chloroform extrahiert, bis sich die zugefügte organische Phase nicht mehr färbt. Die Chloroformphase wird auf 100 mL eingengt und dreimal mit je 100 mL einer 0,2 M Natriumcarbonatlösung (11,66 g auf 500 mL Wasser) gewaschen, wobei sich die wässrige Phase blau färbt und sich die organische Phase entfärbt. Die wässrige Phase wird erneut in einen Scheidetrichter überführt, mit 100 mL Chloroform versetzt und erneut mit wenigen Millilitern einer 50 %igen wässrigen Essigsäure angesäuert, wobei sich die organische Phase wieder blau färbt. Es wird dreizehn Mal mit je 100 mL Chloroform ausgeschüttelt und dabei nach Notwendigkeit leicht angesäuert, bis das zugefügte Chloroform keine Farbe mehr annimmt. Die organische Phase wird auf 200 mL eingengt, über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und weiter auf 50 mL eingengt. Diese Lösung wird in etwa 300 mL n-Hexan geschüttelt, wobei ein dunkelblauer Feststoff ausfällt. Der Kolben wird über Nacht in den Kuhlschrank gestellt und am nächsten Tag der blaue Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 4,78 g (0,017 mol), das entspricht 86 % der Theorie

MS(EI): m/z: 277,0 (p-NIT-bz), 189,0, 148,0, 84,0, 69,0, 39,3.

Natrium 2-(4-Carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxy-imidazolidin-1-oxid (Na p-NIT-bz) $C_{14}H_{16}N_2NaO_4$

M = 299,28 g/mol

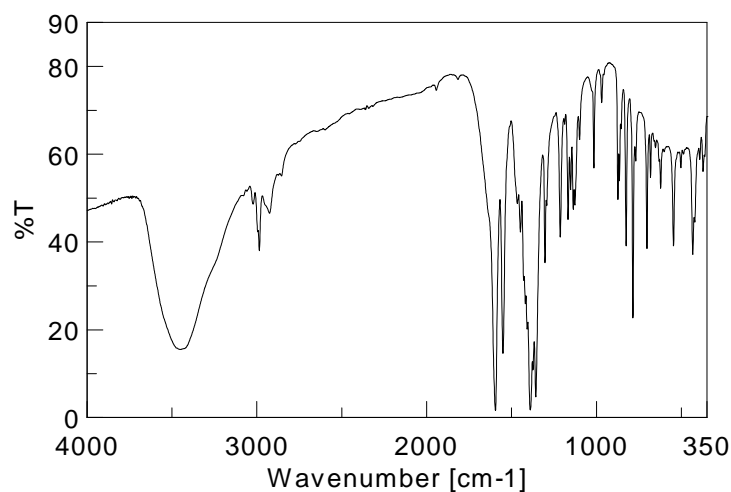
REN-CE-029

4,78 g (0,017 mol) p-NIT-bz werden mit 0,638 g (0,016 mol) Natriumhydroxid in Wasser gelöst und für 1,5 Stunden gerührt. Das Wasser wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt, und der Rückstand mit Aceton gewaschen und abfiltriert.

Ausbeute: 4,13 g (0,014 mol), das entspricht 81 % der Theorie

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3450, 3023, 2985, 2925, 1595, 1550, 1389, 1385, 1303, 1213, 1168, 1015, 874, 825, 786, 703, 682, 622, 547, 433.

Die ebenfalls verwendeten Natriumsalze der *para*-Nitrobenzoesäure und der *para*-Toluolsulfonsäure werden analog dieser Vorschrift hergestellt.



4-(4,4,5,5-tetramethyl-3-oxy-imidazolidin-2-yl-1-oxid)phenylboronsäure (p-NIT-bor) $C_{13}H_{18}BN_2O_4$

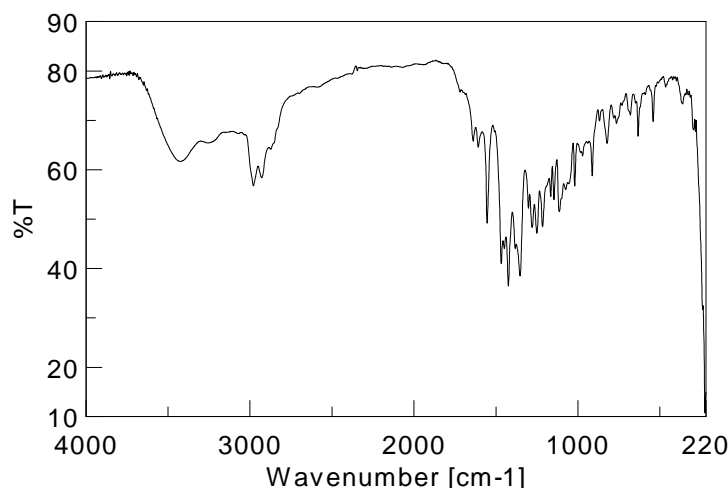
M = 277,10 g/mol

REN-CE-010

1,49 g (0,01 mol) 4-Formylphenylboronsäure werden in 30 mL Methanol gelöst und zu einer Lösung von 1,48 g (0,01 mol) 2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan in 40 mL Methanol gegeben. Die schwach gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Es wird das Lösemittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und dabei ein leicht brauner Feststoff erhalten. Dieser Feststoff wird in 200 mL Chloroform aufgenommen und zusammen mit 5,33 g (0,025 mol) Natriumperodat in 200 mL Wasser in einen Scheidetrichter gegeben. Es wird für fünf Minuten geschüttelt, wobei die organische Phase tief blau wird. Das Produkt wird so lange mit Chloroform aus der wässrigen Phase extrahiert, bis diese nur noch eine leichte Blaufärbung hat. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Es werden 1,42 g eines dunkelblauen Rückstands erhalten, der Spuren einer dunkelgrünen Substanz aufweist. Dieser Feststoff wird auf einer Kieselgelsäule mit dem Laufmittelgemisch Methanol / Essigester (1:1) chromatographisch aufgereinigt. Während der chromatographischen Auftrennung wird zuerst eine gelbe, dann eine dunkelblaue und danach erneut eine gelbe Fraktion erhalten. Aus der dunkelblauen Fraktion wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und ein dunkelblauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,51 g (1,8 mmol), das entspricht 18 % der Theorie

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3432, 2979, 2928, 1638, 1608, 1553, 1468, 1424, 1353, 1280, 1251, 1216, 1114, 1019, 913, 822, 634, 542; Elementaranalyse berechnet für $C_{13}H_{18}BN_2O_4$ (%): C 56,35, H 6,55, N 10,11; gefunden: C 55,59, H 7,30, N 11,10; MS(ESI, Acetonitril): m/z: 277,2 (p-NIT-bor), 219,1, 203,2.



(Benzylamino)-3-chloro-2-propanolC₁₀H₁₂ClNO

M = 197,66 g/mol

REN-CE-101

Zu einer Lösung aus 53,08 g (0,5 mol) Benzaldehyd in 250 mL Ethanol werden zuerst 50 mL einer 29 %igen wässrigen Ammoniaklösung (0,75 mol) und anschließend 39,5 mL (0,5 mol) Epichlorhydrin langsam zugetropft. Es wird bei Raumtemperatur für 18 Stunden gerührt und danach für eine Stunde auf 50°C erhitzt. Die Lösung wird bei 60°C unter vermindertem Druck zu einem leicht gelben Öl eingengt, welches in 200 mL Eiswasser geschüttet und für zwei Stunden bei 0°C gehalten wird. Dabei wird gelegentlich gerührt, und es beginnt sich ein weißer Feststoff zu bilden. Der Feststoff wird abfiltriert und für 24 Stunden über Phosphorpentoxid bei 40 °C (schmilzt bei höheren Temperaturen) getrocknet. Danach wird der Feststoff in etwa 1,5 L heißem n-Hexan gelöst, und dann von einer unteren öligen Phase abdekantiert. Beim Abkühlen bilden sich in der n-Hexanphase farblose nadelförmige Kristalle.

Ausbeute: 48,43 g (0,25 mol), das entspricht 49 % der Theorie

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,33 (s, 1H, H-C=N), 7,70 (m, 2H, Ar-H^{ortho}), 7,40 (m, 3H, Ar-H^{meta}, Ar-H^{para}), 4,11 (q, 1H, COH-H), 3,77 (m, 2H, N-CH₂) 3,64 (m, 2H, Cl-CH₂).

1-Amino-3-Chloro-2-propanol Hydrochlorid $C_3H_9Cl_2NO$

M = 146,02 g/mol

REN-CE-102

48,43 g (0,25 mol) (Benzylamino)-3-chloro-2-propanol werden für eine Stunde in 245 mL einer 2 M Salzsäurelösung (0,49 mol) gerührt. Freigesetzter Benzaldehyd wird mit dreimal je 125 mL Toluol extrahiert, und die wässrige Phase wird unter vermindertem Druck zu einem Öl eingeeengt. Dieses Öl wird mit 200 mL Ethanol versetzt und dieses ebenfalls unter vermindertem Druck wieder destillativ entfernt, so dass erneut ein Öl erhalten wird. Bei einer zweiten Zugabe von wenigen Millilitern Ethanol fällt bei Kühlen für 18 Stunden ein weißer Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 28,23 g (0,19 mol), das entspricht 77 % der Theorie

1H NMR (400 MHz, D_2O) δ (ppm) = 4,06 (m, 1H, H-COH), 3,58 (m, 2H, H_3N-CH_2), 3,14 (dd, 1H, Cl- CH_2-R), 2,96 (m, 1H, Cl- CH_2-R).

1-Amino-3-methylamino-2-propanol (MedapOH) $C_4H_{12}N_2O$

M = 104,15 g/mol

REN-CE-103

34,17 g (0,234 mol) 1-Amino-3-Chloro-2-propanol Hydrochlorid werden in 120 mL Wasser gelöst und hierzu werden langsam 202 mL (2,34 mol) einer 40 %igen Methylaminlösung hinzu gegeben. Es wird bei Raumtemperatur für 16 Stunden gerührt und anschließend die Lösung mit 18,79 g (0,47 mol) festem Natriumhydroxid versetzt. Nachdem alles an Natriumhydroxid gelöst ist wird die Lösung unter vermindertem Druck bei 75°C zu einem Öl-Salz-Gemisch eingengt. Dieses wird in wenig 2-Propanol suspendiert und über eine Glasfritte filtriert. Das Filtrat wird erneut unter vermindertem Druck bei 75°C zu einem Öl eingengt, dieses in Chloroform aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Chloroform wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt, und das nun klare gelbe Öl im Ölpumpenvakuum destilliert. Zwischen 58 – 63 °C wird ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 15,41 g (0,15 mol), das entspricht 63 % der Theorie

^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ (ppm) = 3,59 (m, 1H, H-COH), 2,37 – 2,57 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-COH-CH}_2$), 2,20 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-NH}$).

4-(Diacetoxymethyl)phenylsulfonsäurechloridC₁₁H₁₁ClO₆S

M = 306,72 g/mol

REN-CE-118

Eine Lösung aus 22,01 g (0,115 mol) *para*-Toluolsulfonsäurechlorid in 183 mL Essigsäure und 183 mL Essigsäureanhydrid wird mit einem Eisbad auf 0°C gekühlt und langsam mit 27,69 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. 32,22 g (0,322 mol) Chrom(VI)oxid sollen nun nach der Vorschrift in einer solchen Geschwindigkeit hinzu gegeben werden, dass die Temperatur nicht 10 °C übersteigt. Da die Chrom(VI)oxid-Presslinge aber eine sehr schlechte Löslichkeit besitzen, wird in mehreren Fraktionen über zwei Stunden alles an der Chromkomponente hinzu gegeben. Die Lösung färbt sich hierbei langsam grün. Es wird für weitere 4,5 Stunden unter Kühlen gerührt und dann auf Raumtemperatur aufgewärmt. Nach Rühren für weitere 40 Stunden wird der Kolbeninhalt in 800 mL Eiswasser geschüttet, und dieses für 5 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Der Niederschlag wird abfiltriert, und daraus mit Dichlormethan das Produkt extrahiert. Die Dichlormethanphase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter vermindertem Druck zu einem farblosen Feststoff eingeeengt.

Ausbeute: 11,85 g (0,039 mol), das entspricht 34 % der Theorie

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,05 (d, 2H, ArH), 7,74 (d, 2H, Ar-H), 7,70 (s, 1H, Ar-CH), 2,13 (s, 6H, CH₃-COO).

Natrium 4-Formylphenylsulfonat $C_7H_5NaO_4S$

M = 208,17 g/mol

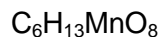
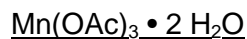
REN-CE-119

18,13 g (0,059 mol) 4-(Diacetoxymethyl)phenylsulfonsäurechlorid werden in 200 mL einer 3 M Salzsäurelösung (0,59 mol) unter Sieden für drei Stunden gerührt. Die gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck auf 70 mL eingeengt und dann soviel gesättigte wässrige Natriumchloridlösung hinzugefügt bis ein Niederschlag erscheint. Der Feststoff wird abfiltriert und für drei Tage über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 11,23 g (0,054 mol), das entspricht 91 % der Theorie

1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 9,81 (s, 1H, Ar-CHO), 7,65 (d, 2H, Ar-H), 7,60 (s, 2H, Ar-H); ^{13}C NMR (100,6 MHz) δ (ppm) = 195,0 (Ar-CHO), 147,7 (Ar-C-SO₃), 137,3 (Ar-C-CHO), 130,3 (Ar-C_A), 126,0 (Ar-C_B).

14.2 Mangan(III)salzsynthesen



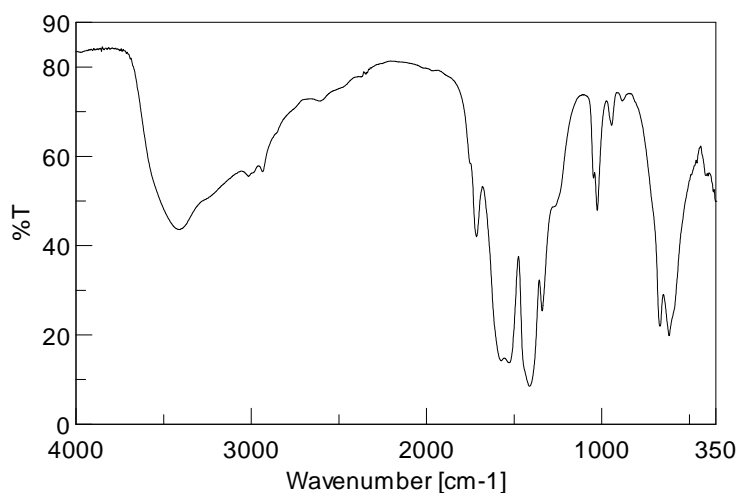
M = 268,10 g/mol

REN-CE-041

19,62 g (0,08 mol) Mangan(II)acetat Tetrahydrat werden in 200 mL Eisessig unter Sieden gelöst. Es werden 3,1 g (0,02 mol) Kaliumpermanganat in kleinen Portionen hinzu gegeben, wobei sich die Lösung schnell dunkelbraun färbt. Nach fünf Minuten Rühren bei weiterer Wärmezufuhr wird auf Raumtemperatur abgekühlt und 3 mL Wasser zu der dunkelbraunen Lösung gegeben. Der Kolben wird für 21 Stunden stehen gelassen und dann ein rot-brauner Niederschlag abfiltriert. Aus der Mutterlauge fällt nach einem Tag eine weitere große Fraktion aus. Der Feststoff wird über Phosphorpentoxid im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 16,65 g (0,062 mol), das entspricht 78 % der Theorie

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1579 (ν_{asymCOO}), 1412 (ν_{symCOO}).



[Mn(dmsO)₆](ClO₄)₃C₁₂H₃₆Cl₃MnO₁₈S₆

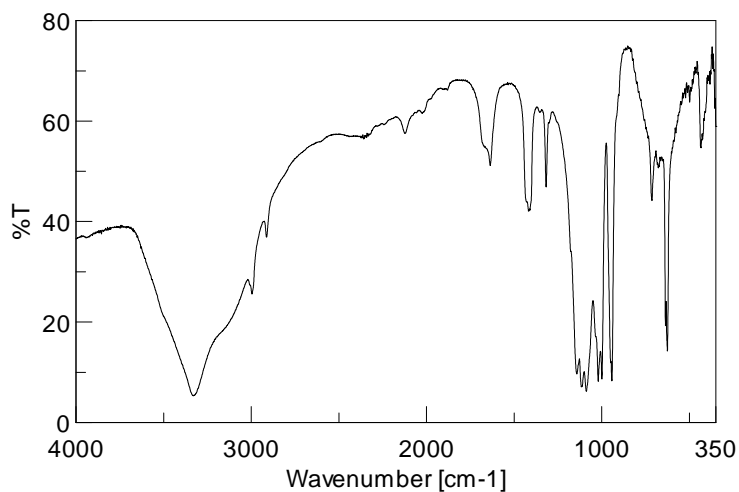
M = 822,09 g/mol

REN-CE-039

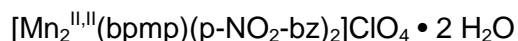
4 g (0,015 mol) Mangan(III)acetat • 2 H₂O werden bei Raumtemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre in einer minimalen Menge entgastem Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Zu dieser dunkelbraunen Lösung werden 4,9 mL (0,045 mol) einer 60 %igen wässrigen Perchlorsäurelösung gegeben. Es wird für drei Stunden gerührt, danach ein rotbrauner Niederschlag abfiltriert und dieser mehrmals mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 9,10 g (0,011 mol), das entspricht 74 % der Theorie

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1645 (ν_{SO}), 1090 (ν_{ClO_4}), 627 (δ_{ClO_4}).



14.3 Komplexsynthesen

 $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{ClMn}_2\text{N}_8\text{O}_{15}$

M = 1107,24 g/mol

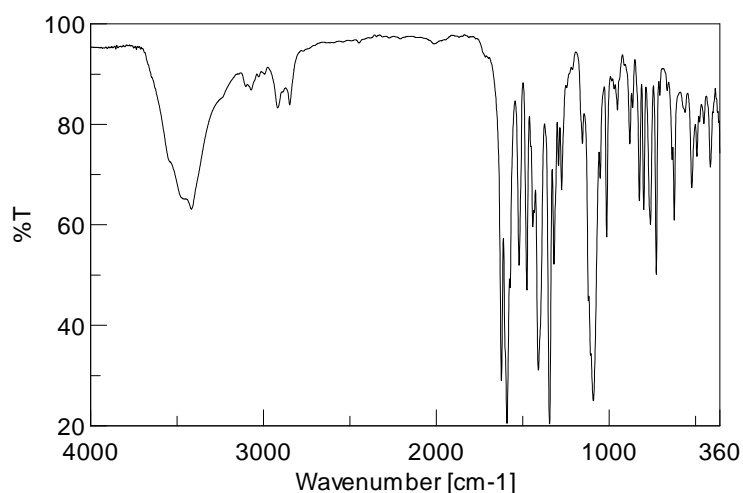
REN-CE-008

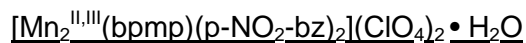
0,264 g (0,5 mmol) Hbpmp werden in 10 mL Methanol gelöst, wobei sich eine klare gelbe Lösung bildet. Bei der Zugabe einer Lösung aus 0,405 g (1,1 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol wird die Farbe der Lösung etwas intensiver. Nach 20 Minuten Rühren werden zu dieser Lösung 0,188 g (0,625 mmol) Na p-NO₂-bz in etwa 15 mL Methanol gegeben, wobei sich die Lösung zuerst orange färbt, und sich dann ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Kristalle bilden sich durch langsames Einengen aus einer Acetonitrillösung.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1591 (ν_{asymCOO}), 1521 ($\nu_{\text{asymC-NO}_2}$), 1410 (ν_{symCOO}), 1345 ($\nu_{\text{symC-NO}_2}$), 1092 (ν_{ClO_4}), 623 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{ClMn}_2\text{N}_8\text{O}_{15}$ (%): C 50,98, H 4,10, N 10,12; gefunden: C 51,63, H 4,21, N 10,12;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 971,5 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]^+$).



 $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{18}$

M = 1188,67 g/mol

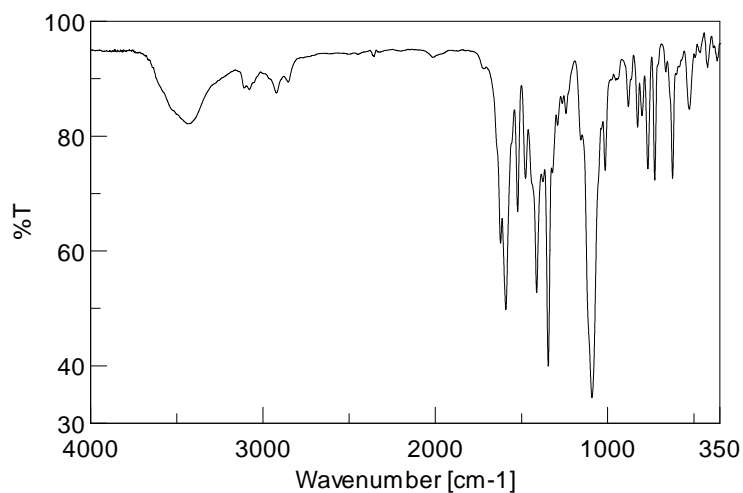
REN-CE-058

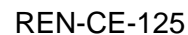
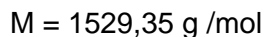
0,133 g (0,25 mmol) Hbpmp werden in 20 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,452 g (0,55 mmol) $[\text{Mn}(\text{dmsO})_6](\text{ClO}_4)_3$ hinzu gegeben, wobei die Farbe der Lösung langsam dunkelbraun wird, ohne alles an Mangan(III)salz zu lösen. Nach der Zugabe von 0,118 g (0,625 mmol) Na p-NO₂-bz in 5 mL Methanol wird für 2 Stunden gerührt und dann von einer geringen Menge eines Niederschlags abfiltriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1592 (ν_{asymCOO}), 1522 ($\nu_{\text{asymC-NO}_2}$), 1413 (ν_{symCOO}), 1344 ($\nu_{\text{symC-NO}_2}$), 1092 (ν_{ClO_4}), 623 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_{17}$ (%): C 48,22, H 3,53, N 9,57; gefunden: C 48,00, H 3,58, N 9,58;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 971,2 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]^+$).



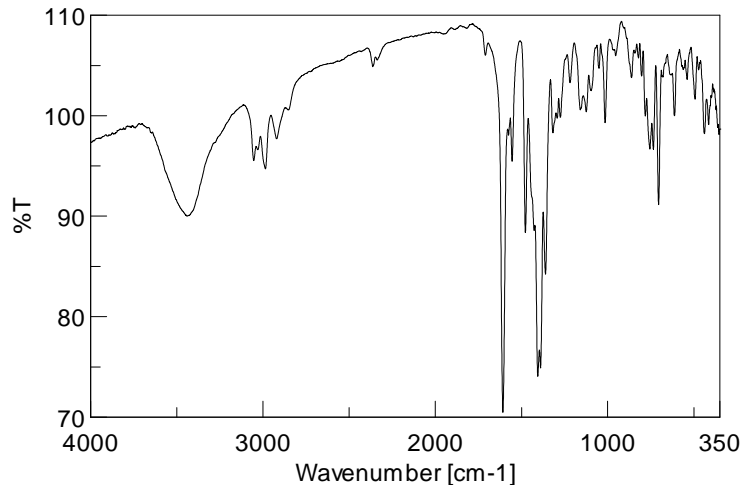


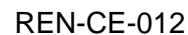
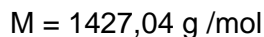
0,138 g (0,25 mmol) Hbpmp werden in 10 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,199 g (0,55 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol hinzu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung etwas verdunkelt. Bei der Zugabe von 0,180 g (0,60 mmol) Na p-NIT-bz in 20 mL Methanol entsteht eine dunkelblaue Lösung, die für 30 Minuten gerührt wird. Direkt bei der Zugabe von 0,687 g (2 mmol) NaBPh_4 in 10 mL Methanol bildet sich ein blauer Niederschlag, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1604 (ν_{asymCOO}), 1387 (ν_{symCOO}), 1359 ($\nu_{\text{C-NO}}$), 1094 (ν_{ClO_4}), 623 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{85}\text{H}_{87}\text{BMn}_2\text{N}_{10}\text{O}_{10}$ (%): C 66,75, H 5,73, N 9,16; gefunden: C 67,42, H 5,72, N 9,13;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 1191,4 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]^+$), 1175,5 (MI-16).



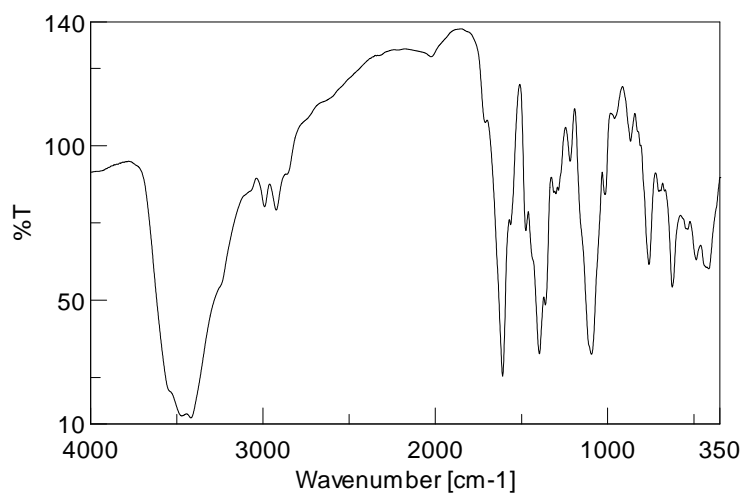


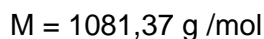
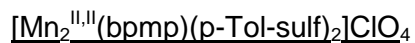
0,265 g (0,5 mmol) Hbpmp werden in 10 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,398 g (1,1 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol hinzu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung etwas verdunkelt. Bei der Zugabe von 0,374 g (1,25 mmol) Na p-NIT-bz in 20 mL Methanol entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nach Rühren für 2 Stunden werden 0,073 g (0,6 mmol) NaClO_4 hinzugegeben und für weitere 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand wird zum Teil in Chloroform gelöst. Die Chloroformphase wird erneut bis zur Trockene eingengt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1604 (ν_{asymCOO}), 1388 (ν_{symCOO}), 1358 ($\nu_{\text{C-NO}}$), 1089 (ν_{ClO_4}), 623 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{61}\text{H}_{69}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_{10}\text{O}_{19}$ (%): C 51,34, H 4,87, N 9,82; gefunden: C 51,43, H 4,71, N 9,47;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 1191,4 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]^+$), 1175,5 (MI -16), 1159,5 (MI - 2 x 16).



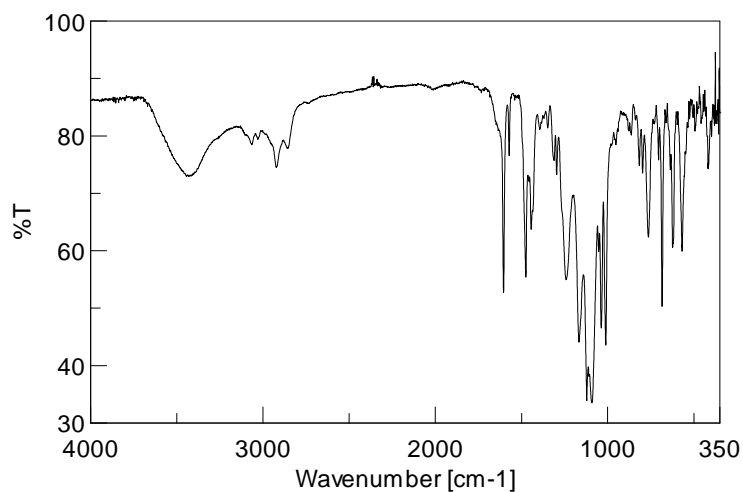


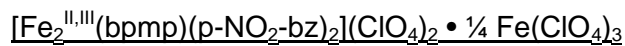
0,265 g (0,5 mmol) Hbpmp werden in 10 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,400 g (1,1 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol hinzu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung etwas verdunkelt. Direkt bei der Zugabe von 0,245 g (1,26 mmol) Natrium *para*-Toluolsulfonat in 10 mL Methanol fällt ein heller Niederschlag aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Kristalle entstehen durch langsames Einengen einer Acetonitrillösung.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1234 (ν_{SO_3}), 1091 (ν_{ClO_4}), 622 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{ClMn}_2\text{N}_6\text{O}_{11}\text{S}_2$ (%): C 52,20, H 4,38, N 7,77, S 5,93;
gefunden: C 51,66, H 4,45, N 7,74, S 6,07;

MS (ESI, Acetonitril): m/z : 981,4 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-Tol-sulf})_2]^+$).



 $\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_{17}$

M = 1243,31 g/mol

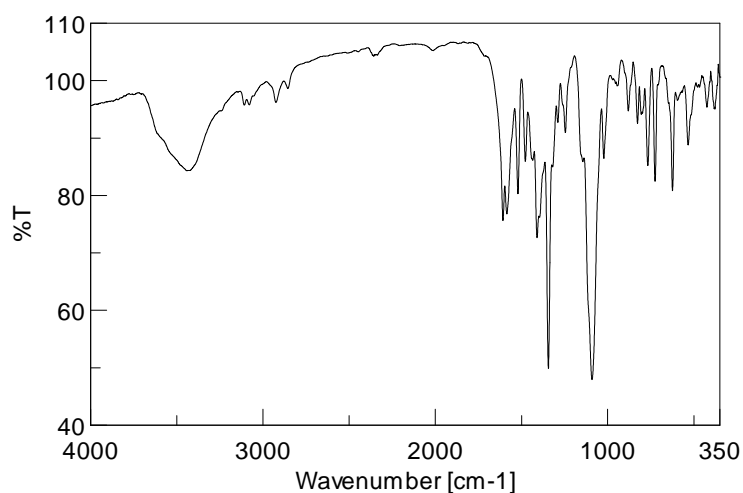
REN-XB-109

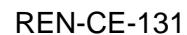
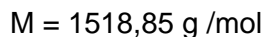
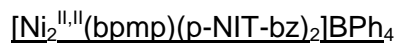
0,133 g (0,25 mmol) Hbpmp werden in 10 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,254 g (0,55 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol hinzu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung sofort zu fast schwarz verändert. Nach der Zugabe von 0,118 g (0,625 mmol) Na p-NO₂-bz in 5 mL Methanol wird für 2 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt, und der Rückstand mit Chloroform gewaschen. Es bleibt ein schwarz-grauer Feststoff zurück.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1583 (ν_{asymCOO}), 1521 ($\nu_{\text{asymC-NO}_2}$), 1410 (ν_{symCOO}), 1344 ($\nu_{\text{symC-NO}_2}$), 1089 (ν_{ClO_4}), 624 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{188}\text{H}_{164}\text{Cl}_{11}\text{Fe}_9\text{N}_{32}\text{O}_{80}$ (4 x Komplex + $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$) (%): C 44,77, H 3,28, N 8,89; gefunden: C 44,53, H 3,35, N 8,80;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 1071,9 ($[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2](\text{ClO}_4)^+$), 973,2 ($[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]^+$), 486,7 ($[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]^{2+}$), 403,7 ($[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})]^{2+}$).



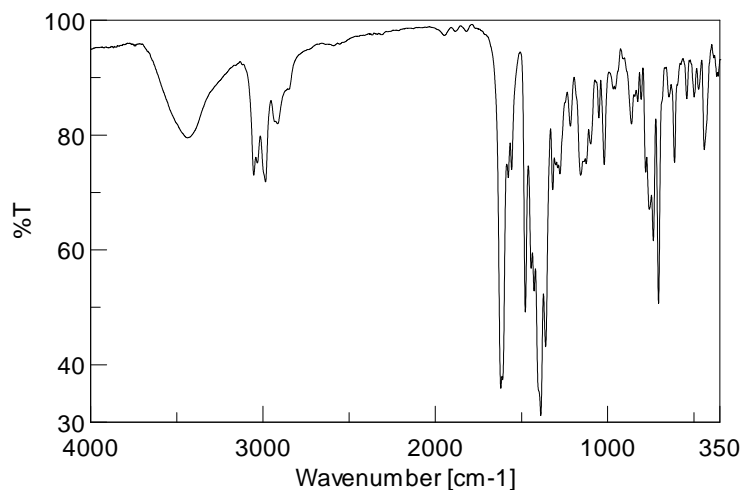


0,132 g (0,25 mmol) Hbpmp werden in 10 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,192 g (0,525 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 10 mL Methanol hinzu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung sofort nach gelb-grün verändert. Direkt bei der Zugabe von 0,164 g (0,55 mmol) Na p-NIT-bz in 10 mL Methanol entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nach 30 Minuten Rühren werden 0,687 g (2 mmol) NaBPh_4 in 10 mL Methanol hinzu gegeben, wobei sofort ein dunkelblauer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1606 \text{ (} \nu_{\text{asymCOO}}\text{)}, 1386 \text{ (} \nu_{\text{symCOO}}\text{)}, 1359 \text{ (} \nu_{\text{NO}}\text{)}, 735 \text{ (} \delta_{\text{BPh}_4}\text{)}, 704 \text{ (} \delta_{\text{BPh}_4}\text{)}$;

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{85}\text{H}_{85}\text{BN}_{10}\text{Ni}_2\text{O}_9$ (%): C 67,22, H 5,64, N 9,22; gefunden: C 66,87, H 5,48, N 8,58;

MS (ESI, Acetonitril): $m/z: 1197,4 \text{ ([Ni}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NIT-bz})_2]^+)$.



 $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{ClMn}_2\text{N}_8\text{O}_{14}$

M = 1131,30 g/mol

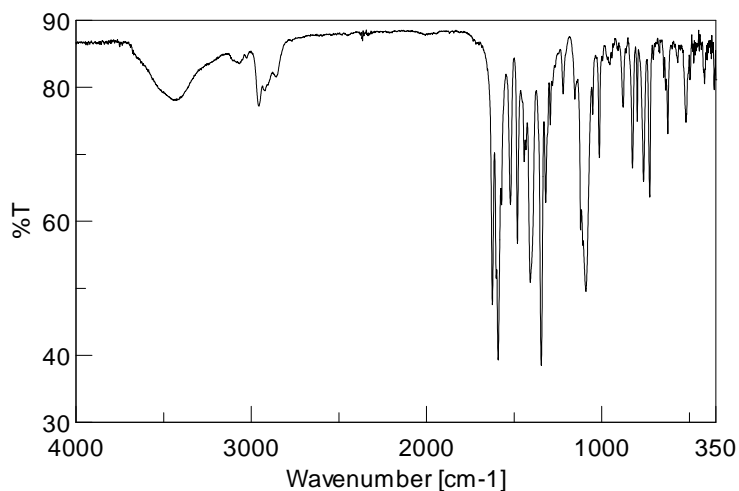
REN-XB-094

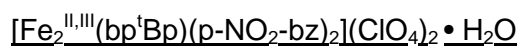
0,110 g (0,2 mmol) Hbp^tBp werden in 10 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,160 g (0,44 mmol) Mn(ClO₄)₂ • 6 H₂O in 10 mL Methanol hinzu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung etwas verdunkelt. Nach der Zugabe von 0,090 g (0,5 mmol) Na p-NO₂-bz in 10 mL Methanol wird über Nacht gerührt und am nächsten Tag ein gelber Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1591 (ν_{asym}COO), 1518 (ν_{asym}C-NO₂), 1409 (ν_{sym}COO), 1347 (ν_{sym}C-NO₂), 1087 (ν_{ClO₄}), 625 (δ_{ClO₄});

Elementaranalyse berechnet für C₅₀H₄₉ClMn₂N₈O₁₄ (%): C 53,08, H 4,37, N 9,90; gefunden: C 52,98, H 4,34, N 9,82;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 1013,4 ([Mn₂^{II,II}(bp^tBp)(p-NO₂-bz)₂]⁺).



 $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_8\text{O}_{18}$

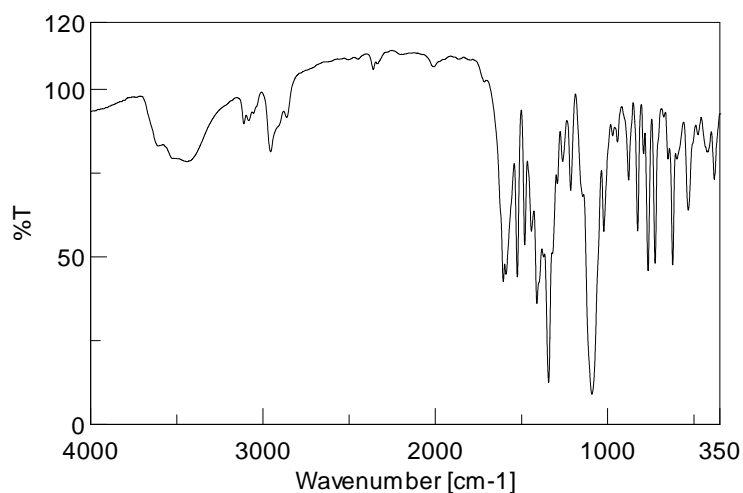
M = 1232,57 g/mol

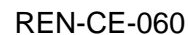
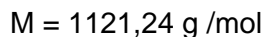
REN-XB-111

0,143 g (0,25 mmol) Hbp^tBp werden in 20 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,254 g (0,55 mmol) Fe(ClO₄)₃ • 6 H₂O in 10 mL Methanol hinzu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung sofort nach schwarz-grün verändert. Nach der Zugabe von 0,090 g (0,5 mmol) Na p-NO₂-bz in 10 mL Methanol wird für 2 Stunden gerührt und dann eine geringe Menge eines Niederschlags abfiltriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck bis zur Trockene eingeeengt, und der Rückstand teilweise in Chloroform gelöst. Das Chloroform wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und ein dunkelgrün gräulicher Feststoff erhalten.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1591 (ν_{asymCOO}), 1524 ($\nu_{\text{asymC-NO}_2}$), 1412 (ν_{symCOO}), 1341 ($\nu_{\text{symC-NO}_2}$), 1092 (ν_{ClO_4}), 623 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für C₅₀H₄₉Cl₂Mn₂N₈O₁₈ (%): C 48,72, H 4,01, N 9,09; gefunden: C 48,43, H 3,91, N 9,06.



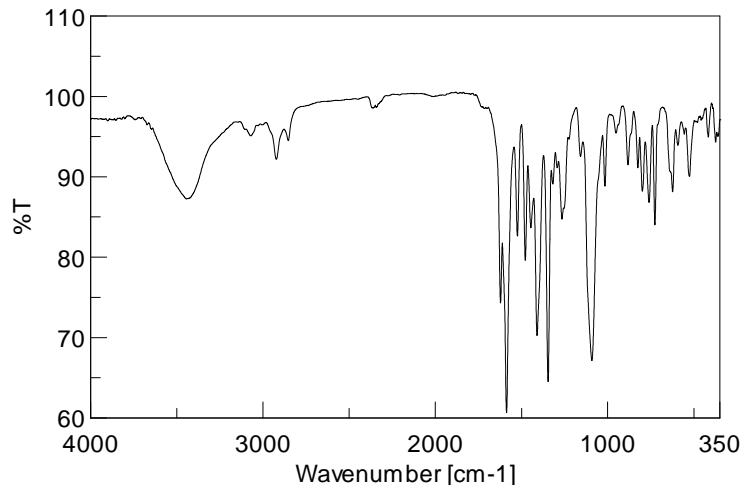


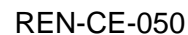
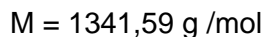
0,136 g (0,25 mmol) H_2bpbpmp werden in 20 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden nacheinander 0,452 g (0,55 mmol) $[\text{Mn}(\text{dmsO})_6](\text{ClO}_4)_3$ und 0,118 g (0,625 mmol) Na p- $\text{NO}_2\text{-bz}$ in 10 mL Methanol hinzu gegeben. Es wird für zwei Stunden gerührt und dann ein dunkelbrauner Niederschlag abfiltriert, welcher im Vakuum getrocknet wird. Kristalle bilden sich durch langsames Einengen einer Acetonlösung.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1591 \text{ (}\nu_{\text{asymCOO}}\text{)}, 1521 \text{ (}\nu_{\text{asymC-NO}_2}\text{)}, 1410 \text{ (}\nu_{\text{symCOO}}\text{)}, 1345 \text{ (}\nu_{\text{symC-NO}_2}\text{)}, 1090 \text{ (}\nu_{\text{ClO}_4}\text{)}, 625 \text{ (}\delta_{\text{ClO}_4}\text{)}$;

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{ClMn}_2\text{N}_7\text{O}_{16}$ (%): C 51,42, H 4,05, N 8,74; gefunden: C 51,46, H 4,02, N 8,74;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 984,9 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]^+$), 819,1 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})]^+$).



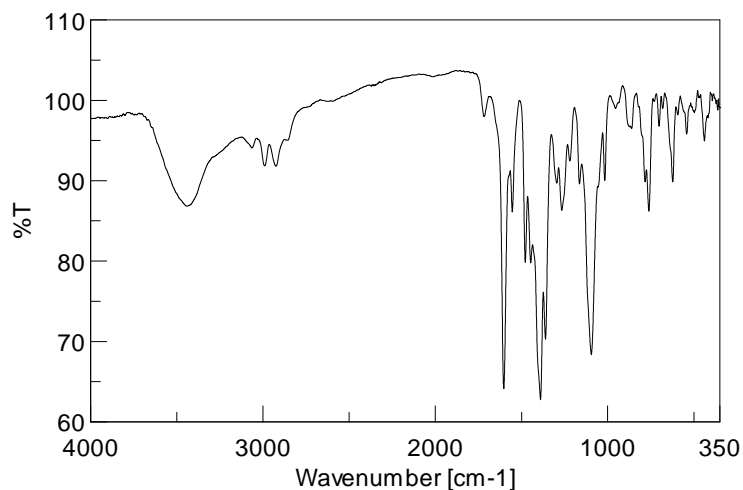


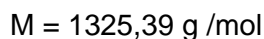
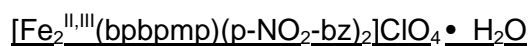
0,109 g (0,20 mmol) H_2bpbmp werden in 10 mL Ethanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,160 g (0,44 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hinzu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung zu rot-braun verändert. Nach der Zugabe von 0,150 g (0,5 mmol) Na p-NIT-bz werden wenige Milliliter Wasser hinzugefügt, um alles an Radikal in Lösung zu bringen. Nach 2 Stunden Rühren wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1604 \text{ (} \nu_{\text{asymCOO}}\text{)}, 1387 \text{ (} \nu_{\text{symCOO}}\text{)}, 1360 \text{ (} \nu_{\text{C-NO}}\text{)}, 1095 \text{ (} \nu_{\text{ClO}_4}\text{)}, 623 \text{ (} \delta_{\text{ClO}_4}\text{)}$;

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{61}\text{H}_{69}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_{10}\text{O}_{19}$ (%): C 55,51, H 5,18, N 9,40; gefunden: C 55,59, H 5,08, N 9,15;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 1205,3 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NIT-bz})_2]^+$), 1175,5 (MI-16), 929,3 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbmp})(\text{p-NIT-bz})]^+$).





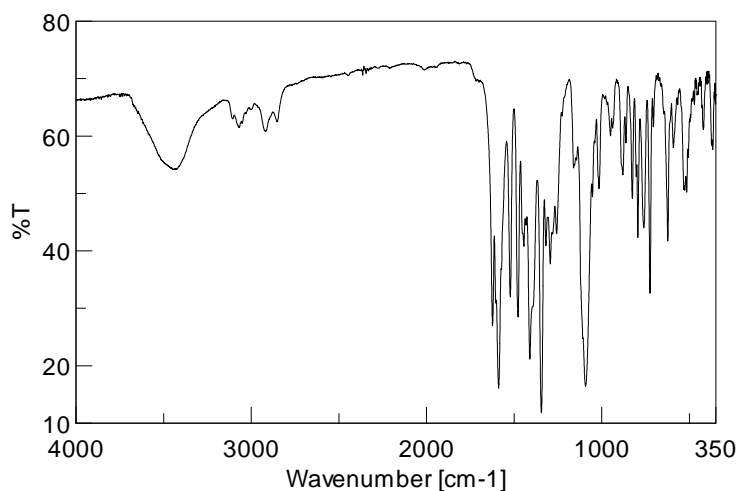
0,136 g (0,25 mmol) H_2bpbpm werden in 10 mL Methanol gelöst. Zu der gelben klaren Lösung werden 0,140 g (0,55 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ungelöst hinzu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung zu dunkel violett verändert. Nach der Zugabe von 0,118 g (0,625 mmol) Na p- $\text{NO}_2\text{-bz}$ wird über Nacht gerührt und dann ein dunkel violetter Niederschlag abfiltriert. Kristalle entstehen durch langsames Einengen einer Acetonlösung.

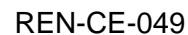
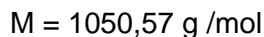
IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1588 \text{ (} \nu_{\text{asymCOO}}\text{)}, 1522 \text{ (} \nu_{\text{asymC-NO}_2}\text{)}, 1411 \text{ (} \nu_{\text{symCOO}}\text{)}, 1345 \text{ (} \nu_{\text{symC-NO}_2}\text{)}, 1092 \text{ (} \nu_{\text{ClO}_4}\text{)}, 624 \text{ (} \delta_{\text{ClO}_4}\text{)}$;

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{43}\text{ClMn}_2\text{N}_7\text{O}_{15}$ (%): C 52,17, H 3,92, N 8,87; gefunden: C 51,08, H 3,77, N 8,63;

MS (ESI, Acetonitril): $m/z: 987,1 \text{ ([Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbpm})_2(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]^+)$;

UV-Vis: Absorptionsbande bei 417 nm.



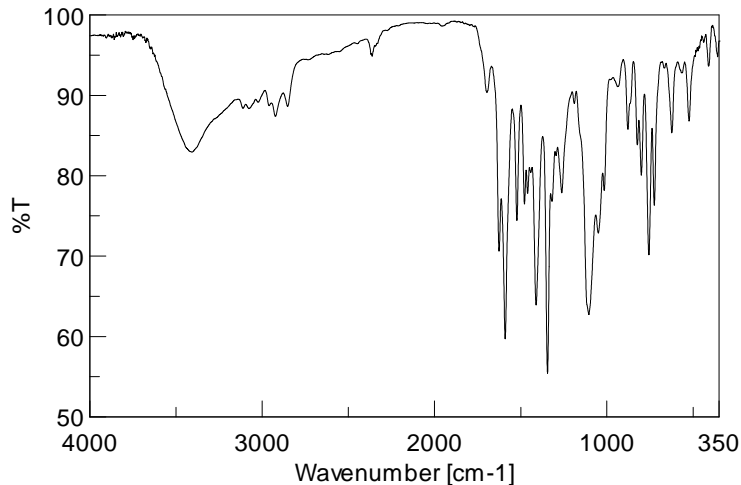


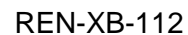
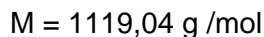
0,279 g (0,5 mmol) H_3bbpmp werden in 20 mL Methanol suspendiert. Durch Zugabe von 0,404 g (1,1 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol entsteht eine rot-braune Lösung. Nach den Zugaben von 0,237 g (1,25 mmol) Na p- $\text{NO}_2\text{-bz}$ und 0,249 g (2 mmol) NaClO_4 wird für zwei Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der Rückstand wird teilweise in Chloroform gelöst und unter vermindertem Druck zu einem dunkelbraunen Feststoff eingeeengt.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1590 (ν_{asymCOO}), 1522 ($\nu_{\text{asymC-NO}_2}$), 1411 (ν_{symCOO}), 1344 ($\nu_{\text{symC-NO}_2}$), 1092 (ν_{ClO_4}), 621 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_5\text{O}_{16}$ (%): C 48,02, H 3,74, N 6,67; gefunden: C 47,99, H 3,74, N 6,63;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 832,9 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})]^+$), 666,0 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,III}}(\text{bbpmp})]^+$).



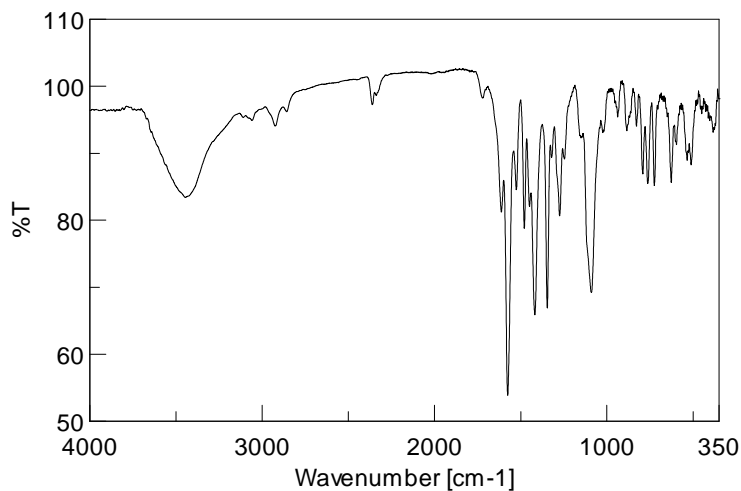


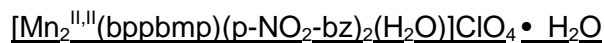
0,140 g (0,25 mmol) H_3bbpmp werden in 20 mL Methanol suspendiert. Durch Zugabe von 0,254 g (0,55 mmol) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol entsteht eine dunkelblaue Lösung. Nachdem 0,118 g (0,625 mmol) Na p- $\text{NO}_2\text{-bz}$ hinzugefügt werden, wird über Nacht gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Kristalle bilden sich durch langsames Einengen einer Acetonlösung.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1577 \text{ (} \nu_{\text{asymCOO}}\text{)}, 1524 \text{ (} \nu_{\text{asymC-NO}_2}\text{)}, 1415 \text{ (} \nu_{\text{symCOO}}\text{)}, 1347 \text{ (} \nu_{\text{symC-NO}_2}\text{)}, 1091 \text{ (} \nu_{\text{ClO}_4}\text{)}, 623 \text{ (} \delta_{\text{ClO}_4}\text{)}$;

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{ClFe}_2\text{N}_6\text{O}_{16}$ (%): C 53,45, H 3,75, N 7,63; gefunden: C 49,68, H 3,71, N 7,26;

MS (ESI, Acetonitril): m/z : 1001.1 ($[\text{Fe}_2(\text{bbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]^+$).



 $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{ClMn}_2\text{N}_7\text{O}_{15}$

M = 1106,25 g/mol

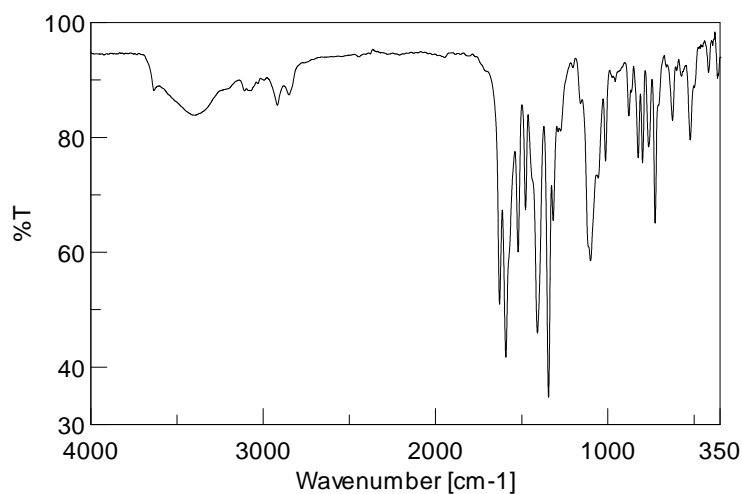
REN-XB-098

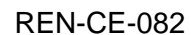
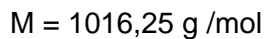
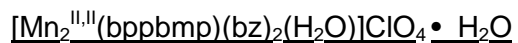
0,110 g (0,2 mmol) Hbppbmp werden in 10 mL Methanol gelöst. Zu der gelben Lösung werden 0,160 g (0,44 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol und 0,090 g (0,625 mmol) Na p-NO₂-bz in 10 mL Methanol hinzu gegeben. Die Lösung wird für 2 Stunden gerührt und anschließend der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1594 (ν_{asymCOO}), 1522 ($\nu_{\text{asymC-NO}_2}$), 1412 (ν_{symCOO}), 1349 ($\nu_{\text{symC-NO}_2}$), 1098 (ν_{ClO_4}), 627 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{Cl}_1\text{Mn}_2\text{N}_7\text{O}_{15}$ (%): C 52,11, H 4,19, N 8,86; gefunden: C 50,94, H 3,86, N 8,75;

MS (ESI, Acetonitril): m/z: 970,3 ($[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bppbmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]^+$).

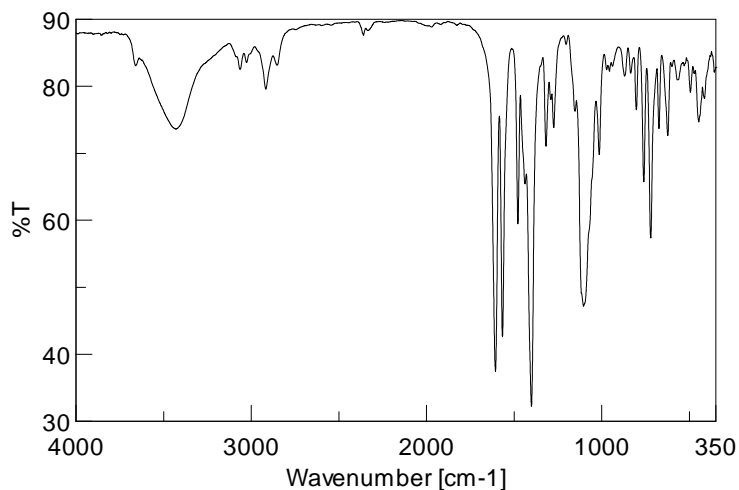


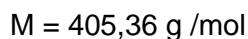


0,132 g (0,25 mmol) Hbpbmp werden in 10 mL Methanol gelöst. Zu der gelben Lösung werden 0,199 g (0,55 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5 mL Methanol und 0,090 g (0,625 mmol) Natriumbenzoat in 10 mL Methanol hinzu gegeben. Die Lösung wird für 2 Stunden gerührt und anschließend der entstandene blass-gelbe Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1567 (ν_{asymCOO}), 1400 (ν_{symCOO}), 1108 (ν_{ClO_4}), 624 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{ClMn}_2\text{N}_5\text{O}_{11}$ (%): C 56,73, H 4,76, N 6,89; gefunden: C 56,58, H 4,56, N 6,85.

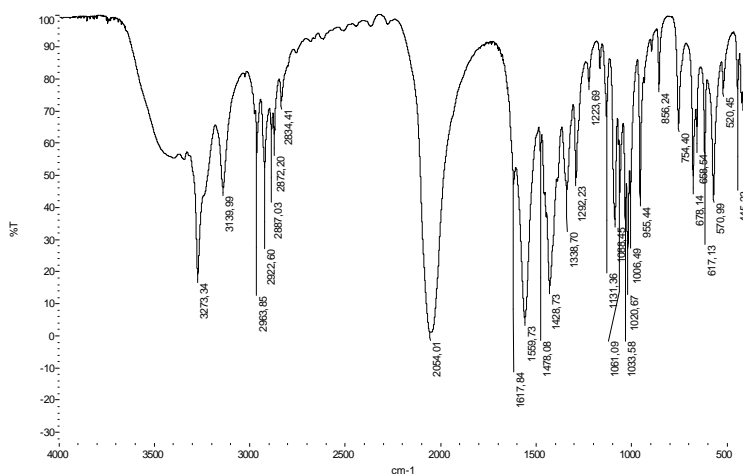


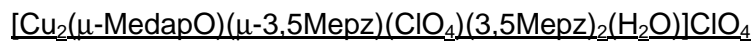


Zu der türkisfarbenen Lösung von 0,401 g (2 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 20 mL Methanol werden 0,105 g (1 mmol) MedapOH in 20 mL Methanol gegeben, wobei eine dunkelblaue Lösung gebildet wird. Direkt bei der Zugabe von 0,132 g (2 mmol) Natriumazid ändert die Lösung ihre Farbe nach dunkelgrün. Nach Rühren für 30 Minuten wird die Lösung filtriert, und durch langsames Abdiffundieren des Lösungsmittels werden grüne Kristalle erhalten.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2054 (ν_{N_3}), 1559 (ν_{asymCOO}), 1428 (ν_{symCOO});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_4$ (%): C 20,7, H 4,5, N 27,6; gefunden: C 21,0, H 4,5, N 26,9.



 $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$

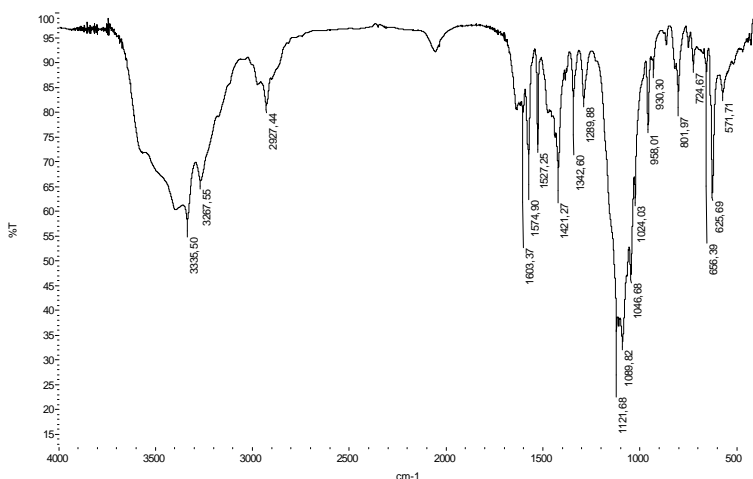
M = 734,54 g/mol

BCN-CE-108

Zu einer blauen Lösung von 0,375 g (1 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 20 mL Wasser werden 0,104 g (1 mmol) MedapOH in 20 mL Wasser gegeben, wobei sofort eine dunkelblaue Lösung gebildet wird. Nach der Zugabe von 0,049 g (0,5 mmol) 3,5-Dimethylpyrazol wird für 30 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Durch langsames Abdiffundieren des Lösungsmittels bilden sich im Filtrat nach sieben Tagen blaue Kristalle.

IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2927 (ν_{NH}), 1090 (ν_{ClO_4}), 625 (δ_{ClO_4});

Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$ (%): C 31,1, H 4,9, N 15,3; gefunden:
C 30,5, H 5,0, N 14,7.



15 Anhang

15.1 Kristalldaten

Verbindung	$[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4$
Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{41}\text{Mn}_2\text{N}_8\text{O}_9 \cdot \text{ClO}_4$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	1071,2 g mol^{-1}
Kristallabmessungen /mm	0,16 • 0,47 • 0,64
berechnete Dichte / g cm^{-3}	1,483
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
a / Å	10,2631(3)
b / Å	17,9255(5)
c / Å	26,1395(7)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	94,191(1)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen / Å ³	4796,6(4)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0,66

Messdaten

Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α
Temperatur / K	193
Messbereich $2\vartheta / ^\circ$	3,0 bis 28,3
gemessene Reflexe	44905
unabhängige Reflexe	11862
verfeinerte Parameter	640
R-Wert	0,0438
R _w -Wert	0,1114
GOOF	0,899
Restelektronendichte / e \AA^{-3}	0,60, -0,46 e \AA^{-3}

Verbindung	$[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpmp})(\text{p-Tol-sulf})_2]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
Summenformel	$\text{C}_{47}\text{H}_{47}\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_7 \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	1101,7 g mol^{-1}
Kristallabmessungen /mm	0,15 • 0,30 • 0,60
berechnete Dichte / g cm^{-3}	1,470
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
a / Å	10,5298(7)
b / Å	26,229(2)
c / Å	20,957(1)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	114,727(2)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen / Å ³	5257,5(9)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0,68

Messdaten

Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α
Temperatur / K	193
Messbereich $2\theta / ^\circ$	2,0 bis 27,5
gemessene Reflexe	59780
unabhängige Reflexe	13242
verfeinerte Parameter	681
R-Wert	0,0415
R _w -Wert	0,0956
GOOF	0,901
Restelektronendichte / e \AA^{-3}	0,43, -0,40 e \AA^{-3}

Verbindung	$[\text{Mn}_2^{\text{II,II}}(\text{bpbpm}) (\text{p-NO}_2\text{-bz})_2] \text{ClO}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCH}_3$
Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{Mn}_2\text{N}_7\text{O}_{10} \cdot \text{ClO}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COCH}_3$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	1233,5 g mol^{-1}
Kristallabmessungen /mm	0,10 • 0,15 • 0,20
berechnete Dichte / g cm^{-3}	1,465
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
a / Å	13,1049(3)
b / Å	28,8811(6)
c / Å	14,4387(3)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	94,419(1)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen / Å ³	5448,9(2)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0,59

Messdaten

Diffraktometer	Kappa CCD
Strahlung	Mo-K α
Temperatur / K	193
Messbereich $2\theta / ^\circ$	2,0 bis 27,5
gemessene Reflexe	39552
unabhängige Reflexe	12282
verfeinerte Parameter	721
R-Wert	0,0534
R _w -Wert	0,1493
GOOF	1,043
Restelektronendichte / e \AA^{-3}	0,91, -0,87 e \AA^{-3}

Verbindung	$[\text{Fe}_2^{\text{II,III}}(\text{bpbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$
Summenformel	$\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{Fe}_2\text{N}_7\text{O}_{14} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	1145,1 g mol^{-1}
Kristallabmessungen /mm	0,01 • 0,15 • 0,50
berechnete Dichte / g cm^{-3}	1,489
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
a / Å	20,286(1)
b / Å	12,3725(9)
c / Å	20,580(2)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	98,507(5)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen / Å ³	5108,4(8)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0,7

Messdaten

Diffraktometer	SMART CCD
Strahlung	Mo-K α
Temperatur / K	193
Messbereich $2\theta / ^\circ$	2,0 bis 28,5
gemessene Reflexe	39552
unabhängige Reflexe	12653
verfeinerte Parameter	695
R-Wert	0,0499
R _w -Wert	0,0968
GOOF	0,717
Restelektronendichte / e \AA^{-3}	0,36, -0,38 e \AA^{-3}

Verbindung	$[\text{Fe}_2^{\text{III,III}}(\text{bbpmp})(\text{p-NO}_2\text{-bz})_2]\text{ClO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{41}\text{ClFe}_2\text{N}_6\text{O}_{15} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	1177,2 g mol^{-1}
Kristallabmessungen /mm	0,00 • 0,00 • 0,00
berechnete Dichte / g cm^{-3}	1,378
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
a / Å	11,8920(6)
b / Å	18,670(1)
c / Å	26,0520(15)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	95,580(5)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen / Å ³	5756,8(5)
Z	4
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	0,625

Messdaten

Diffraktometer	SMART CCD
Strahlung	Mo-K α
Temperatur / K	193
Messbereich $2\vartheta / ^\circ$	1,34 bis 26,43
gemessene Reflexe	74872
unabhängige Reflexe	11677
verfeinerte Parameter	753
R-Wert	0,0859
R _w -Wert	0,2746
GOOF	0,906
Restelektronendichte / e Å ⁻³	1,17, -0,64 eÅ ⁻³

Verbindung	$\{[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})(\mu\text{-MedapO})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2 \cdot \text{MeOH}]_n\}$
Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_4$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	405,4 g mol^{-1}
Kristallabmessungen /mm	0,2 • 0,1 • 0,1
berechnete Dichte / g cm^{-3}	1,801
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P } \bar{1}$
a / Å	6,688(5)
b / Å	10,591(6)
c / Å	12,100(7)
$\alpha / ^\circ$	113,01(3)
$\beta / ^\circ$	105,08(4)
$\gamma / ^\circ$	93,93(5)
Volumen / Å ³	747,6(8)
Z	2
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	2,873

Messdaten

Diffraktometer	MAR345
Strahlung	Mo-K α
Temperatur / K	293
Messbereich $2\theta / ^\circ$	3,19 bis 29,99
gemessene Reflexe	8053
unabhängige Reflexe	3902
verfeinerte Parameter	204
R-Wert	0,0449
R _w -Wert	0,1070
GOOF	1,073
Restelektronendichte / $\text{e } \text{Å}^{-3}$	0,567, -0,375 $\text{e } \text{Å}^{-3}$

Verbindung	$[\text{Cu}_2^{\text{II,II}}(\mu\text{-MedapO})(\mu\text{-3,5Mepz})(\text{ClO}_4)(3,5\text{-Mepz})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$
Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{10}$
Molekulargewicht / g mol^{-1}	734,5 g mol^{-1}
Kristallabmessungen /mm	0,2 • 0,1 • 0,1
berechnete Dichte / g cm^{-3}	1,530
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$\text{P } \bar{1}$
a / Å	11,258(4)
b / Å	12,243(6)
c / Å	13,801(9)
$\alpha / ^\circ$	96,97(5)
$\beta / ^\circ$	110,44(4)
$\gamma / ^\circ$	111,59(4)
Volumen / Å ³	1587,8(17)
Z	2
Absorptionskoeffizient μ / mm^{-1}	1,567

Messdaten

Diffraktometer	MAR345
Strahlung	Mo-K α
Temperatur / K	293
Messbereich $2\vartheta / ^\circ$	2,08 bis 29,97
gemessene Reflexe	9255
unabhängige Reflexe	9255
verfeinerte Parameter	380
R-Wert	0,0517
R _w -Wert	0,0859
GOOF	1,357
Restelektronendichte / $\text{e } \text{Å}^{-3}$	0,947, -0,946 $\text{e } \text{Å}^{-3}$

15.2 Literaturverzeichnis

- [1] J. Barber, *Current Opinion in Structural Biology* **2002**, *12*, 523
- [2] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochemistry and Photobiology* **1970**, *11*, 457
- [3] V. K. Yachandra, V. J. DeRose, M. J. Latimer, I. Mukerji, K. Sauer, M. P. Klein, *Science* **1993**, *260*, 675
- [4] C. W. Hoganson, G. T. Babcock, *Science* **1997**, *277*, 1953
- [5] V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2927
- [6] K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* **2004**, *303*, 1831
- [7] A. Zouni, H.-T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauß, W. Saenger, P. Orth, *Nature* **2001**, *409*, 739
- [8] N. Kamiya, J.-R. Shen, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **2003**, *100*, 98
- [9] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* **2005**, *438*, 1040
- [10] S. Iwata, J. Barber, *Current Opinion in Structural Biology* **2004**, *14*, 447
- [11] J. Messinger, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 4764
- [12] J. M. Peloquin, K. A. Campbell, D. W. Randall, M. A. Evanchik, V. L. Pecoraro, W. H. Armstrong, R. D. Britt, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10926
- [13] L. V. Kulik, B. Epel, W. Lubitz, J. Messinger, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 2392
- [14] J. Yano, J. Kern, K. Sauer, M. J. Latimer, Y. Pushkar, J. Biesiadka, B. Loll, W. Saenger, J. Messinger, A. Zouni, V. Yachandra, *Science* **2006**, *314*, 821
- [15] J. Yano, Y. Pushkar, P. Glatzel, A. Lewis, K. Sauer, J. Messinger, U. Bergmann, V. Yachandra, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 14974
- [16] J. Yano, V. K. Yachandra, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1711
- [17] J. Barber, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 1700
- [18] M. L. Gilchrist Jr., J. A. Ball, D. W. Randall, R. D. Britt, *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **1995**, *92*, 9545
- [19] P. Dorlet, M. Di Valentin, G. T. Babcock, J. T. McCracken, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 8239
- [20] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 4754
- [21] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner Stuttgart, Leipzig, **1999**.
- [22] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1993**.
- [23] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3 ed., Walter de Gruyter & Co.KG, Berlin, **2003**.
- [24] J. A. Crayston, J. N. Devine, J. C. Walton, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 7829
- [25] J. B. Goodenough, *Physical Review* **1955**, *100*, 564
- [26] J. Kanamori, *Journal of Physics and Chemistry in Solids* **1959**, *10*, 87
- [27] A. P. Ginsberg, *Inorganica Chimica Acta Reviews* **1971**, *5*, 45
- [28] O. Kahn, *Comments on Inorganic Chemistry* **1984**, *3*, 105
- [29] V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107
- [30] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884
- [31] J. H. Osiecki, E. Ullman, F., *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 1078
- [32] D. G. B. Boocock, R. Darcy, E. Ullman, F., *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 5945
- [33] E. Ullman, F., J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 7049

- [34] M. Deumal, P. Lafuente, F. Mota, J. J. Novoa, *Synthetic Metals* **2001**, 122, 477
- [35] B. Pilawa, *Annalen der Physik* **1999**, 8, 191
- [36] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, R. Sessoli, L. Sorace, V. Tangoulis, A. Vindigni, *Chemistry - A European Journal* **2002**, 8, 286
- [37] D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, C. Zanchini, *Inorganic Chemistry* **1987**, 26, 938
- [38] C. Rancurel, D. B. Leznoff, J.-P. Sutter, S. Golhen, L. Ouahab, J. Kliava, O. Kahn, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 4753
- [39] J. Laugier, P. Rey, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 6931
- [40] D. Ruiz-Molina, C. Sporer, K. Wurst, P. Jaitner, J. Vaciaña, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39, 3688
- [41] D. Zhang, W. Liu, W. Xu, X. Jin, D. Zhu, *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 318, 84
- [42] E. Ressouche, J.-X. Boucherle, B. Gillon, P. Rey, J. Schweizer, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 3610
- [43] K. Okada, S. Beppu, K. Tanaka, M. Kuratsu, K. Furuichi, M. Kozaki, S. Suzuki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, *Chemical Communications* **2007**, 2485
- [44] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorganic Chemistry* **1989**, 28, 2940
- [45] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 3936
- [46] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 4612
- [47] Z.-L. Liu, Q.-H. Zhao, S.-Q. Li, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Inorganic Chemistry Communications* **2001**, 4, 322
- [48] C. Rajadurai, K. Falk, S. Ostrovsky, V. Enkelmann, W. Haase, M. Baumgarten, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 3391
- [49] S.-P. Wang, D.-Z. Gao, Y. Song, Z.-Q. Liu, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, 505
- [50] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 3907
- [51] O. V. Koreneva, G. V. Romanenko, Y. G. Shvedenkov, V. N. Ikorskii, V. I. Ovcharenko, *Polyhedron* **2003**, 22, 2487
- [52] J. Omata, T. Ishida, D. Hashizume, F. Iwasaki, T. Nogami, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 3954
- [53] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Rey, R. Sessoli, C. Zanchini, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 2795
- [54] A. Caneschi, P. Chiesi, L. David, F. Ferraro, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 1445
- [55] U. Schatzschneider, T. Weyermüller, E. Rentschler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2569
- [56] F. Yakuphanoglu, Y. Aydogdu, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *Physica B* **2003**, 334, 443
- [57] F. Yakuphanoglu, Y. Aydogdu, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *Solid State Communications* **2003**, 128, 63
- [58] U. Schatzschneider, T. Weyermüller, E. Rentschler, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 337, 122
- [59] D. S. Marlin, E. Bill, T. Weyermüller, E. Rentschler, K. Wieghardt, *Angewandte Chemie Internationale Edition* **2002**, 41, 4775
- [60] D. S. Marlin, E. Bill, T. Weyermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 6095
- [61] U. Schatzschneider, Ruhr-Universität Bochum (Bochum), **2001**.
- [62] R. Sayre, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, 77, 6689

- [63] M. Lamchen, T. W. Mittag, *Journal of the Chemical Society (C)* **1966**, 2300
- [64] C. Hirel, K. E. Vostrikova, J. Pécaut, V. I. Ovcharenko, P. Rey, *Chemistry - A European Journal* **2001**, 7, 2007
- [65] S. Shimono, R. Tamura, N. Ikuma, T. Takimoto, N. Kawame, O. Tamada, N. Sakai, H. Matsuura, J. Yamauchi, *Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, 475
- [66] G. Harada, T. Jin, A. Izuoka, M. M. Matsushita, T. Sugawara, *Tetrahedron Letters* **2003**, 44, 4415
- [67] M. Suzuki, I. Ueda, H. Kanatomi, I. Murase, *Chemistry Letters* **1983**, 185
- [68] J. S. Seo, N.-D. Sung, R. C. Hynes, J. Chin, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 7472
- [69] R. C. Holz, J. M. Brink, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 4609
- [70] S. Torelli, C. Belle, I. Gautier-Luneau, J. L. Pierre, *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, 3526
- [71] J. J. Maloney, M. Glogowski, D. F. Rohrbach, F. L. Urbach, *Inorganica Chimica Acta* **1987**, 127, L33
- [72] Y. Nishida, H. Shimo, H. Maehara, S. Kida, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1985**, 1945
- [73] T. R. Holman, K. A. Andersen, O. P. Anderson, M. P. Hendrich, C. Juarez-Garcia, E. Münck, L. Que Jr., *Angewandte Chemie International Edition* **1990**, 29, 921
- [74] A. S. Borovik, L. Que Jr., V. Papaefthymiou, E. Münck, L. F. Taylor, O. P. Anderson, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 1986
- [75] H. G. Jang, M. P. Hendrich, L. Que Jr., *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 911
- [76] A. S. Borovik, M. P. Hendrich, T. R. Holman, E. Münck, V. Papaefthymiou, L. Que Jr., *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 6031
- [77] Y. Maeda, Y. Tanigawa, N. Matsumoto, H. Ishio, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1994**, 67, 125
- [78] Y. Maeda, A. Ishida, M. Ohba, S. Sugihara, S. Hayami, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, 75, 2441
- [79] A. S. Borovik, L. Que Jr., *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 2345
- [80] A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que Jr., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 6183
- [81] T. Manago, S. Hayami, H. Oshio, S. Osaki, H. Hasuyama, R. H. Herber, Y. Maeda, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 1001
- [82] T. R. Holman, Z. Wang, M. P. Hendrich, L. J. Que, *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 134
- [83] H. Shiraishi, R. Jikido, K. Matsufuji, T. Nakanishi, T. Shiga, M. Ohba, K. Sakai, H. Kitagawa, H. Okawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2005**, 78, 1072
- [84] S. Blanchard, G. Blondin, E. Rivière, M. Nierlich, J.-J. Girerd, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 4568
- [85] Y. Sasaki, T. Akamatsu, K. Tsuchiya, S. Ohba, M. Sakamoto, Y. Nishida, *Polyhedron* **1998**, 17, 235
- [86] M. Suzuki, M. Mikuriya, S. Murata, A. Uehara, H. Oshio, S. Kida, K. Saito, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1987**, 60, 4305
- [87] H. Diril, H.-R. Chang, X. Zhang, S. K. Larsen, J. A. Potenza, C. G. Pierpont, H. J. Schugar, S. S. Isied, D. N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 6207
- [88] H. Diril, H.-R. Chang, M. J. Nilges, X. Zhang, J. A. Potenza, H. J. Schugar, S. S. Isied, D. N. Hendrickson, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111, 5102
- [89] T. R. Holman, C. Juarez-Garcia, M. P. Hendrich, L. Que Jr., E. Münck, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 7611
- [90] H. Adams, D. Bradshaw, D. E. Fenton, *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 332, 195

- [91] K. Schepers, B. Bremer, B. Krebs, G. Henkel, E. Althaus, B. Mosel, W. Müller-Warmuth, *Angewandte Chemie International Edition* **1990**, 29, 531
- [92] M. Lanznaster, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, V. V. E. Aires, B. Szpoganicz, H. Terenzi, P. Cardoso Severino, J. M. Fuller, S. C. Drew, L. R. Gahan, G. R. Hanson, M. J. Riley, G. Schenk, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2005**, 10, 319
- [93] P. Karsten, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, M. Lanznaster, V. Drago, *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 4624
- [94] P. Karsten, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, J. Strähle, C. Maichle-Mössmer, *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, 5, 434
- [95] M. Lanznaster, A. Neves, A. J. Bortoluzzi, B. Szpoganicz, E. Schwingel, *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 5641
- [96] B. Krebs, K. Schepers, B. Bremer, G. Henkel, E. Althaus, W. Müller-Warmuth, K. Griesar, W. Haase, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 1907
- [97] A. Neves, M. A. de Brito, I. Vencato, V. Drago, K. Griesar, W. Haase, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 2360
- [98] A. Neves, M. A. de Brito, I. Vencato, V. Drago, K. Griesar, W. Haase, Y. P. Mascarenhas, *Inorganica Chimica Acta* **1993**, 214, 5
- [99] M. A. de Brito, A. Neves, I. Vencato, C. Zucco, V. Drago, K. Griesar, W. Haase, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1997**, 8, 443
- [100] H. Adams, D. Bradshaw, D. E. Fenton, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 535
- [101] W. Kanda, W. Moneta, M. Bardet, E. Bernard, N. Debaecker, J. Laugier, A. Bousseksou, S. Chardon-Noblat, J.-M. Latour, *Angewandte Chemie International Edition* **1995**, 34, 588
- [102] L. Dubois, D.-F. Xiang, X.-S. Tan, J. Pécaut, P. Jones, S. Baudron, L. Le Pape, J.-M. Latour, C. Baffert, S. Chardon-Noblat, M.-N. Collomb, A. Deronzier, *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, 750
- [103] M. Ghiladi, K. B. Jensen, J. Jiang, C. J. McKenzie, S. Mørup, I. Søtofte, J. Ulstrup, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 2675
- [104] M. Ghiladi, C. J. McKenzie, A. Meier, A. K. Powell, J. Ulstrup, S. Wocadlo, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, 4011
- [105] F. Ullmann, K. Brittner, *Chemische Berichte* **1909**, 42, 2539
- [106] S. Albedyhl, M. T. Averbuch-Pouchot, C. Belle, B. Krebs, J. L. Pierre, E. Saint-Aman, S. Torelli, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 1457
- [107] R. T. Paine, Y.-C. Tan, X.-M. Gan, *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 7009
- [108] S. Striegler, M. Dittel, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 2728
- [109] J. Hanley, J. Sarrou, V. Petrouleas, *Biochemistry* **2000**, 39, 15441
- [110] T. Akita, K. Kobayashi, *Advanced Materials* **1997**, 9, 346
- [111] C. Stroh, F. M. Romero, N. Kyritsakas, L. Catala, P. Turek, *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 875
- [112] H. Stünzi, *Australian Journal of Chemistry* **1981**, 34, 2549
- [113] T. P. Sycheva, M. N. Shchukina, *Chemical Abstracts* **1955**, 49, 932e.
- [114] J. T. Randolph, P. P. Huang, W. J. Flosi, D. DeGoey, L. L. Klein, C. M. Yeung, C. Flentge, M. Sun, C. Zhao, T. Dekhtyar, H. Mo, L. Colletti, W. Kati, K. C. Marsh, A. Molla, D. J. Kempf, *Bioorganic and Medicinal Chemistry* **2006**, 14, 4035
- [115] D. Li, F. Shi, Y. Deng, *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 6791
- [116] Y. Nishida, S. Kida, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1986**, 2633
- [117] L. Gutierrez, G. Alzuet, J. A. Real, J. Cano, J. Borrás, A. Castiñeiras, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3608
- [118] L. Gutierrez, G. Alzuet, J. A. Real, J. Cano, J. Borrás, A. Castiñeiras, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 2094

- [119] L. K. Thompson, S. S. Tandon, F. Lloret, J. Cano, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3301
- [120] V. Tudor, V. C. Kravtsov, M. Julve, F. Lloret, Y. A. Simonov, B. B. Averkiev, M. Andruh, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 2066.
- [121] M. S. El Fallah, F. Badyine, R. Vicente, A. Escuer, X. Solans, M. Font-Bardia, *Dalton Transactions* **2006**, 2934.
- [122] R. Kivekas, *Finnish Chemical Letters* **1977**, 252
- [123] R. Kivekas, *Crystal Structure Communications* **1977**, 483
- [124] R. Kivekas, *Finnish Chemical Letters* **1978**, 71
- [125] A. Pajunen, R. Kivekas, *Crystal Structure Communications* **1979**, 383
- [126] A. Pajunen, R. Kivekas, *Finnish Chemical Letters* **1974**, 39
- [127] S. Wang, K. D. Smith, Z. Pang, M. J. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1594
- [128] S. Wang, S. J. Trepanier, J. C. Zheng, Z. Pang, M. J. Wagner, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2118
- [129] S. Wang, Z. Pang, K. D. L. Smith, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4992
- [130] S. Wang, Z. Pang, J. C. Zheng, M. J. Wagner, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5975
- [131] S. Wang, S. J. Trepanier, M. J. Wagner, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 833
- [132] S. Wang, Z. Pang, K. D. L. Smith, M. J. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 955
- [133] S. R. Breeze, S. Wang, L. K. Thompson, *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *250*, 163
- [134] J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 695
- [135] M. S. El Fallah, E. Rentschler, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3723
- [136] K. A. Fleeting, P. O'Brien, A. C. Jones, D. J. Otway, A. J. P. White, D. J. Williams, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, 2853
- [137] M. S. El Fallah, A. Escuer, R. Vicente, F. Badyine, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7218.
- [138] A. Escuer, M. S. El Fallah, R. Vicente, N. Sanz, M. Font-Bardia, X. Solans, F. A. Mautner, *Dalton Transactions* **2004**, 1867.
- [139] M. S. El Fallah, R. Vicente, J. Tercero, C. Elpelt, E. Rentschler, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 6322
- [140] J. H. Satcher, M. W. Droege, T. J. R. Weakley, R. T. Taylor, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3317
- [141] R. Paul, R. P. Williams, E. Cohen, *Journal of Organic Chemistry* **1975**, *40*, 1653
- [142] J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, R. Georges, J. C. Gianduzzo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5171
- [143] A. Escuer, R. Vicente, M. S. El Fallah, S. B. Kumar, F. A. Mautner, D. Gatteschi, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, 3905
- [144] A. Escuer, R. Vicente, F. A. Mautner, M. A. S. Goher, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1233
- [145] M. Fondo, A. M. Garcia-Deibe, M. Corbella, E. Ruiz, J. Tercero, J. Sanmartin, M. R. Bermejo, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5011
- [146] S. Triki, C. J. Gomez-Garcia, E. Ruiz, J. Sala-Pala, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5501
- [147] J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdager, *Comments on Inorganic Chemistry* **1998**, *20*, 27
- [148] J. Cano, R. Costa, S. Alvarez, E. Ruiz, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 782
- [149] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648
- [150] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098
- [151] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785
- [152] E. Ruiz, *Structure and Bonding* **2004**, 71
- [153] E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano, V. Polo, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164110.

- [154] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829
- [155] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571
- [156] Schrodinger Inc., Portland, **2005**.
- [157] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, H. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Pittsburgh, PA, **2003**.
- [158] J. H. Satcher Jr., A. L. Balch, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 3371
- [159] H. Nie, S. M. J. Aubin, M. S. Mashuta, R. A. Porter, J. F. Richardson, D. N. Hendrickson, R. M. Buchanan, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 3325