

Magnetische Wechselwirkung  
Spin-Austauschgekoppelter Systeme  
mit  
Nitroxid und Nitronyl-Nitroxid Radikalen

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"

im Promotionsfach Anorganische Chemie  
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von  
Martin Jung  
geboren in Koblenz  
Mainz, 2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2005 bis November 2008 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie im Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Mainz, November 2008

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Januar 2009



# Inhaltsangabe

## I. Einleitung

I.1.	Vorwort.....	1
I.2.	Theoretische Grundlagen.....	2
I.3.	Stand der Forschung.....	9
I.4.	Literaturangaben.....	15
I.5.	Abkürzungen.....	17
I.6.	Kapitelübersicht.....	20

## II. Synthese von stabilen Radikalen

II.1.	Wurstersche Radikale.....	21
II.2.	Nitroxid und Nitronyl-Nitroxid Radikale.....	23
II.3.	Fazit.....	35
II.4.	Literaturangaben.....	36

## III. Komplexe symmetrischer Liganden mit Alkoxy – Brücke

III.1	Mangan und Eisen.....	37
III.2.	Kobalt und Zink.....	49
III.3.	Kupfer und Nickel.....	62
III.4.	Fazit.....	80
III.5.	Literaturangaben.....	82

## IV. Komplexe asymmetrischer Liganden mit Alkoxy – Brücke

IV.1.	Komplexe mit N-nPr-HPMPB .....	83
IV.2.	Komplexe mit H <sub>2</sub> btppnol.....	88
IV.3.	Fazit.....	91
IV.4.	Literaturangaben.....	92

## V. Komplexe symmetrischer Liganden mit Aliphatischer – Brücke

V.1.	Komplex mit N-nPr-EDTB.....	93
V.2.	Komplexe mit N-nPr-PDTB.....	97
V.3.	Komplexe mit N-nPr-TrB.....	107
V.4.	Fazit.....	110
V.5.	Literaturangaben.....	110

## **VI. Komplexe symmetrischer Liganden mit Diethylether – Brücke**

VI.1.	Komplexe mit Kupfer.....	111
VI.2.	Komplexe mit Nickel.....	121
VI.3.	Fazit.....	125
VI.4.	Literaturangaben.....	126

## **VII. Zusammenfassung**

VII.	Allgemeine Zusammenfassung und Diskussion.....	127
------	--	-----

## **Anhänge**

<b>A.</b>	<b>Apparativer Teil</b> .....	131
<b>B.</b>	<b>Kristalldaten</b> .....	134
<b>C.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	
C.1.	Darstellung der Komplexverbindungen.....	140
C.2.	Darstellung der Radikale.....	147
C.3.	Darstellung der Liganden.....	156
<b>D.</b>	<b>Spektrenanhang</b> .....	170

*“Take then a strong loadstone,  
solid, of convenient size, uniform, hard, without flaw;  
on a lathe, such as is used in turning crystals  
and some precious stones, or on any like instrument  
(as the nature and toughness of the stone may require,  
for often it is worked only with difficulty),  
give the loadstone the form of a ball.*

*The stone thus prepared is a true homogenous off-spring of the earth  
and is of the same shape”*

*Gilbert, William: De magnetibus (1600), zitiert nach Paul Fleury  
Mottelay, 1893*

*„Nimm also einen kräftigen, massiven Magneten  
von angemessener Größe, der gleichförmig, hart und unversehrt ist.  
Mache aus ihm eine Kugel auf einer Drehscheibe,  
mit der Kristalle und andere Steine geschliffen werden,  
oder mit anderen Werkzeugen  
(wie es Stoff und Festigkeit des Steines erfordern,  
der manchmal nur schwer künstlicher Bearbeitung nachgibt).*

*Dieser so zubereitete Stein ist der wahre, gleichartige Sprössling der Erde  
und ihr an Gestalt gleich.“*

*Gilbert, William: De magnetibus (1600), zitiert nach M.  
Heidelberger und S. Thiessen, Natur und Erfahrung,  
Hamburg 1981, S. 106.*

# Kapitel I

## I.1 Vorwort

Im antiken Griechenland glaubte der Mathematiker und Naturphilosoph Thales von Milet, dass jegliche Materie von einer unsichtbaren Kraft durchdrungen und in gewisser Weise von den Göttern beseelt ist. Als Beweis führte er die Wirkung eines schwarzen Steins aus der Region Magnesia vor, der in der Lage war eisenhaltige Gegenstände auf magische Weise anzuziehen. Mit dem Untergang der antiken Welt blieben diese philosophischen Ideen bis in die Moderne vergessen. Nur die Wirkung der magnetischen Steine wurde weiter untersucht und führte zur Entwicklung des Kompasses. Die Geburtsstunde des modernen Forschungsfeldes „Magnetismus“ kann etwa auf das Jahr 1600 festgelegt werden. In diesem Jahr veröffentlichte William Gilbert sein Buch „De Magnete“, in dem er den Zusammenhang zwischen magnetischen Körpern und dem Erdmagnetfeld beschreibt. In den Jahren danach folgten viele weitere grundlegende Entdeckungen durch namhafte Physiker, deren Erkenntnisse in unzähligen technischen Anwendungen umgesetzt werden konnten.



Abb. I.1. Titelseite von W. Gilberts Buch: "De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure" (Über den Magneten und magnetische Körper, und über den großen Magneten: die Erde), 1600

Alle diese Wissenschaftler teilten die Begeisterung für den Magnetismus, der obwohl er in allen Materialien vorhanden ist, für unsere Sinne unsichtbar bleibt. Dies zeigt sich auch im Bestreben magnetische Materialien mit neuen Eigenschaften zu entdecken und zu erforschen. Im Zentrum dieser Anstrengungen stehen einerseits metallische Festkörperverbindungen, die den bisher größten Nutzen in allen technischen Anwendungen haben. Es werden andererseits aber auch molekulare organische Materialien auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht, die sich von den klassischen Magneten unterscheiden. Die grundlegende Erforschung der Wirkung magnetischer Kräfte in diesen molekularen Systemen und ihre potenzielle Nutzung formt das junge Forschungsgebiet des molekularen Magnetismus, zu dem diese Arbeit einen Beitrag leisten soll.

## I.2 Theoretische Grundlagen

Der Magnetismus stellt als Teil der Elektrodynamik ein fundamentales natürliches Phänomen dar, wie z.B. auch die Gravitation. Während die Kräfte der Gravitation zwischen zwei Körpern nur anziehend wirken, können magnetische Kräfte sowohl attraktiv als auch repulsiv wirken<sup>[1]</sup>. Dies gilt nur in Anwesenheit eines magnetischen Feldes, das von geladenen Teilchen erzeugt wird, wie sie z.B. in stromdurchflossenden Leitern oder auch Atomen zu finden sind. Die Wirkung eines Magnetfeldes  $\mathbf{H}$  auf seine Umgebung wird über die magnetische Induktion bzw. Kraftflussdichte  $\mathbf{B}$  definiert. Die physikalische Beziehung zwischen den beiden Größen ist im materiefreien Raum definiert als  $B = \mu_0 \cdot H$  mit  $\mu_0$  als magnetische Feldkonstante.

Bringt man nun beliebige Materie in diesen Raum erzeugt das Magnetfeld im Körper eine zusätzliche Magnetisierung  $\mathbf{M}$ , deren Größe stoffspezifisch ist und es gilt die Formel  $B = \mu_0 \cdot (H + M)$ . Dabei gibt es Stoffe, welche die Kraftflussdichte  $\mathbf{B}$  im Körper verdichten oder diese verringern (siehe Abb.I.2).

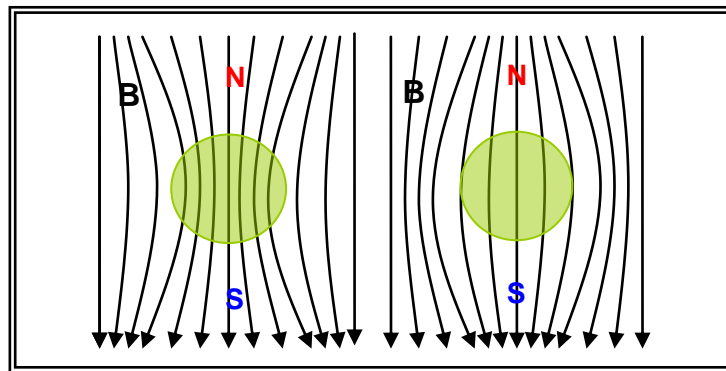


Abb. I.2. Feldlinien nach Einführung eines paramagnetischen Stoffs (links) und eines diamagnetischen Stoffs (rechts).

Die Magnetisierung ist bei kleinen magnetischen Feldern proportional zum angelegten Magnetfeld, wodurch die Beziehung zwischen den beiden Größen durch die Proportionalitätskonstante  $\chi$  (magnetische Suszeptibilität) ausgedrückt werden kann.

$$M = \chi \cdot H \quad (1)$$

Je nach Vorzeichen und Größe von  $\chi$  kann die Magnetisierung dem äußeren Feld entgegengesetzt (Diamagnetismus) oder gleichgerichtet (Paramagnetismus) sein. Die magnetische Suszeptibilität setzt sich additiv aus einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Anteil zusammen. Bei diamagnetischen Stoffen wird durch das äußere Magnetfeld im Körper ein zusätzliches magnetisches Feld induziert, welches dem äußeren Feld entgegengesetzt ist. Dieser diamagnetische Anteil zur magnetischen Suszeptibilität kann für einfache Moleküle und Verbindungen über die Pascalschen Konstanten berechnet werden<sup>[2]</sup>. Der paramagnetische Anteil wird durch die Dipole der ungepaarten Elektronen erzeugt die sich beim Anlegen eines magnetischen Feldes ausrichten.

Beim Anlegen eines magnetischen Feldes an einen paramagnetischen Stoff richten sich die Dipole parallel zum Feld aus. Trägt man die reziproke magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur auf, erhält man eine lineare Beziehung  $\chi = C \cdot T^{-1}$ , welche nach ihrem Entdecker Pierre Curie auch Curie-Gesetz bezeichnet wird (siehe Abb.I.3). Die stoffabhängige Konstante  $C$  wird als Curie-Konstante bezeichnet.

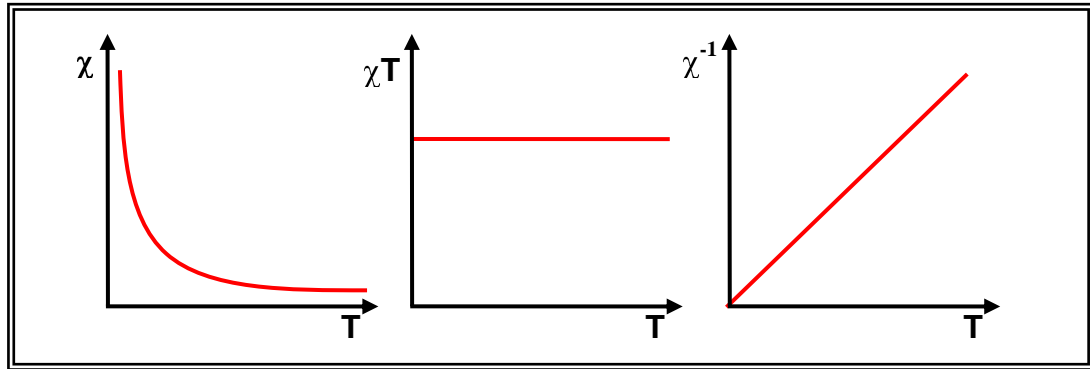


Abb. I.3 Temperaturabhängigkeit von  $\chi$ ,  $1/\chi$  und  $\chi T$  nach dem Curie - Gesetz

Um die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bzw. der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen zu berechnen wird auf die Erkenntnisse der statistischen Thermodynamik zurückgegriffen. Die Abhängigkeit zwischen der Magnetisierung und der Gesamtenergie eines Systems wird durch die Formel  $M = -\partial E / \partial H$  wiedergegeben. Das Gesamtsystem setzt sich aus vielen einzelnen magnetischen Momenten  $\mu_N$  zusammen ( $\mu_N = -\partial E_N / \partial H$ ). Es werden  $N_A$  dieser magnetischen Momente betrachtet, auf die keine äußere Störung (außer einem schwachen Magnetfeld) wirkt und die sich nicht gegenseitig beeinflussen. Nach der Boltzmann Verteilung kann folgende Formel für die makroskopische Gesamtmagnetisierung aufgestellt werden:

$$M = N_A \frac{\sum_N (-\partial E_N / \partial B) \cdot \exp(-E_N / k_B T)}{\sum_N \exp(-E_N / k_B T)} \quad (2)$$

Um diese Gleichung zu lösen wird die potentielle Energie der magnetischen Dipole für alle besetzten Mikrozustände benötigt. Van-Vleck entwickelte diese Energie auf der Basis der Störungstheorie nach einer Taylor-Reihe:  $E_N = W_N^{(0)} + B_z W_N^{(1)} + B_z^2 W_N^{(2)}$ . Durch weitere Umformungen erhält man die Van-Vleck Gleichung:

$$M = N_A \cdot H \frac{\sum [(W_N^{(1)})^2 / k_B T - 2W_N^{(2)}] \cdot \exp(-W_N^{(0)} / k_B T)}{\sum \exp(W_N^{(0)} / k_B T)} \quad (3)$$

$W_n^{(1)}$  beschreibt die normale Zeeman - Aufspaltung erster Ordnung.  $W_n^{(2)}$  wird als Zeeman - Koeffizient zweiter Ordnung bezeichnet. Es werden folgende Ausdrücke verwendet.

$$\hat{H}_z = -g \cdot \gamma \cdot J \cdot H \quad W_n^{(1)} = \langle n | \hat{H}_z | n \rangle \quad W_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle n | \hat{H}_z | m \rangle^2}{(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})}$$

Bei Komplexen kommt es zu koordinativen Bindungen zwischen Ligand und Metall. Die Wirkung des Ligandenfeldes wird durch den Ligandenfeldoperator ausgedrückt, der keinen direkten Einfluss auf den Spinzustand der Zentralionen hat. Durch Aufhebung der Bahnentartung kann es jedoch zur Auslöschung der Bahnbeiträge zum magnetischen Moment kommen<sup>[3]</sup> („orbital quenching“). Komplexe mit einem nicht bahnentarteten Grundterm zeigen vollständige Auslöschung des Bahnmoments und werden somit als „Spin-Only“ Fall bezeichnet. Bei Komplexen mit bahnentarteten Grundzuständen kommt es nur zu einer teilweisen Auslöschung des Bahnmoments. Im „Spin-only“ Fall können die Zeeman-Koeffizienten gleich null gesetzt werden. Auf diese Weise ergibt sich aus (3) eine quantenmechanische Herleitung des Curie-Gesetzes:

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B T} S(S+1) \rightarrow \chi T = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1) = 0,125 \cdot g^2 S(S+1) \quad (4)$$

Der letzte Ausdruck wird wegen der Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung als „Spin-Only Magnetic Moment“ bezeichnet und kann für jedes Spin-System tabelliert werden (siehe Abb.2).

Tabelle I.1. „Spin-only“ Werte für verschiedene Spinsysteme bei  $g = 2$

S	$\chi T / \text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$
1/2	0.375
1	1.000
3/2	1.876
2	3.001
5/2	4.337

Das magnetische Verhalten einiger Verbindungen zeigt eine Abweichung vom Curie - Gesetz. Für viele dieser Stoffe gilt das erweiterte Curie-Weiß Gesetz  $\chi = C \cdot (T-\Theta)^{-1}$ : Die Abweichung vom Curie-Gesetz kann dann durch die für jeden Stoff charakteristische Weiß-Temperatur  $\Theta$  ausgedrückt werden (siehe Abb.I.4).

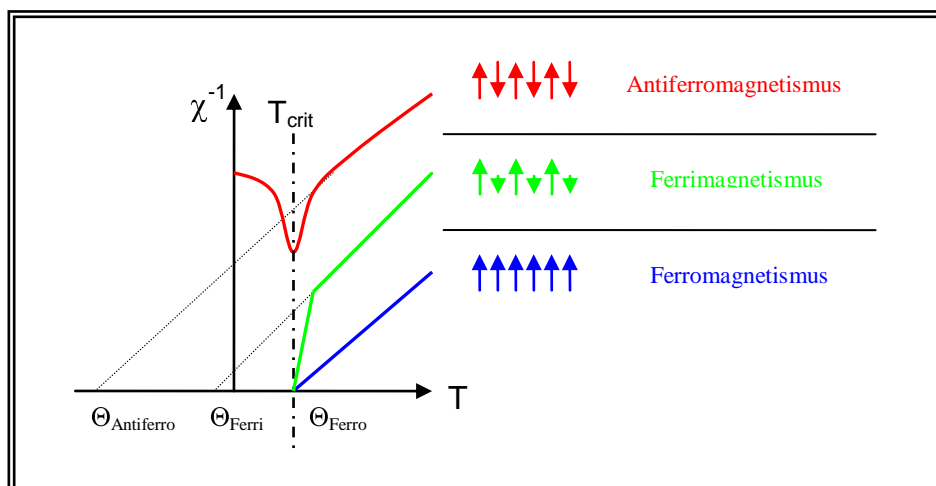


Abb. I.4 Graphischer Verlauf des Curie-Weiß-Gesetzes für einen Antiferro- (rot), Ferri- (grün) und einen Ferromagneten (blau) mit den jeweiligen kritischen Temperaturen  $T_{\text{crit}}$

Hinter der Abweichung vom idealen paramagnetischen Verhalten steht ein kooperativer Effekt. Das bedeutet die Dipole wechselwirken nicht nur mit dem äußeren Feld, sondern auch mit benachbarten Dipolen, was auch als kooperativer Magnetismus bezeichnet wird. Man unterscheidet zwischen drei Grundformen des kooperativen Magnetismus: dem Ferromagnetismus ( $\ominus$  positiv), dem Antiferromagnetismus und dem Ferrimagnetismus ( $\ominus$  negativ). Beim Ferromagnetismus ordnen sich die einzelnen Dipole unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$  (Curie-Temperatur) parallel an und erzeugen einen Gesamtspin ungleich null. Der Antiferromagnetismus ist das genaue Gegenteil hier ordnen sich die Spins unterhalb der kritischen Temperatur  $T_N$  (Néel- Temperatur) antiparallel an und erzeugen einen Gesamtspin von null. Bei ferrimagnetischen Stoffen liegt zwar auch eine antiferromagnetische Kopplung vor, allerdings sind die einzelnen Spins verschieden groß und der Gesamtspin ist so ungleich null. Die Wechselwirkung zwischen mehr als zwei paramagnetischen Zentren in einer chemischen Verbindung beruht entweder auf einer dipolaren Wechselwirkung der beiden Spins oder auf einer elektrostatischen Wechselwirkung der Orbitale (Abb.I.5.).

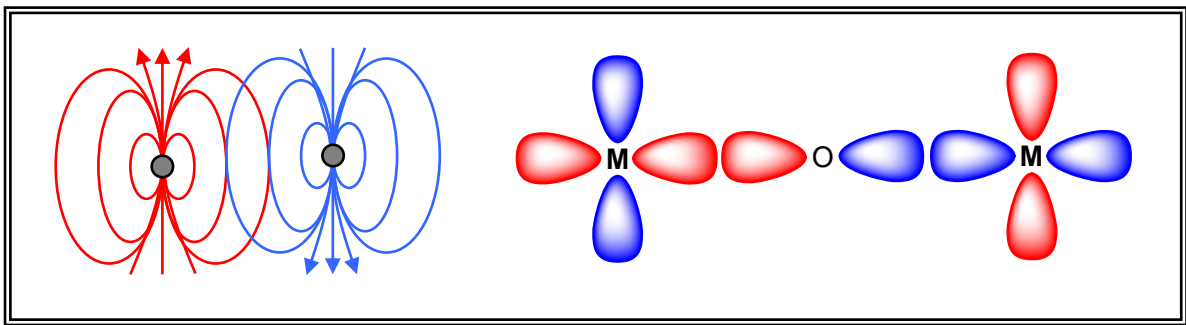


Abb. I.5 Schematische Darstellung der dipolaren Spin - Spin Wechselwirkung (links) und der elektrostatischen Wechselwirkung (rechts)

Jeder Spin erzeugt einen magnetischen Dipol, der mit einem zweiten magnetischen Dipol in Wechselwirkung treten kann. Die dipolare Spin – Spin Wechselwirkung beruht also auf der direkten Wechselwirkung zwischen den Spins von ungepaarten Elektronen. Die Wechselwirkungsenergie kann im Rahmen der klassischen Physik berechnet werden und ist abhängig von der Orientierung der Spins zueinander und umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes.

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left( \mu_1 \cdot \mu_2 - \frac{3}{r^2} (\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r) \right) \quad (5)$$

Eine weitere Ursache für die starke magnetische Kopplung liegt in einem Quanteneffekt, nämlich der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung zwischen unterscheidbaren Teilchen. Betrachtet man den einfachsten Fall der Kopplung von zwei  $S=1/2$  Zentren (z.B. Cu(II)), so ergeben sich zwei unterschiedliche Möglichkeiten. Die beiden Spins können sich bei einem angelegten äußeren Feld antiparallel (antiferromagnetisch) anordnen und einen diamagnetischen Singulett-Zustand bilden. Alternativ stellen sie sich parallel (ferromagnetisch) auf und bilden einen paramagnetischen Triplettzustand, welcher dreifach entartet vorliegt (siehe Abb.I.6.). Die Stärke der magnetischen Kopplung ist der Energieabstand  $J$  zwischen Grundzustand und angeregten Zustand.

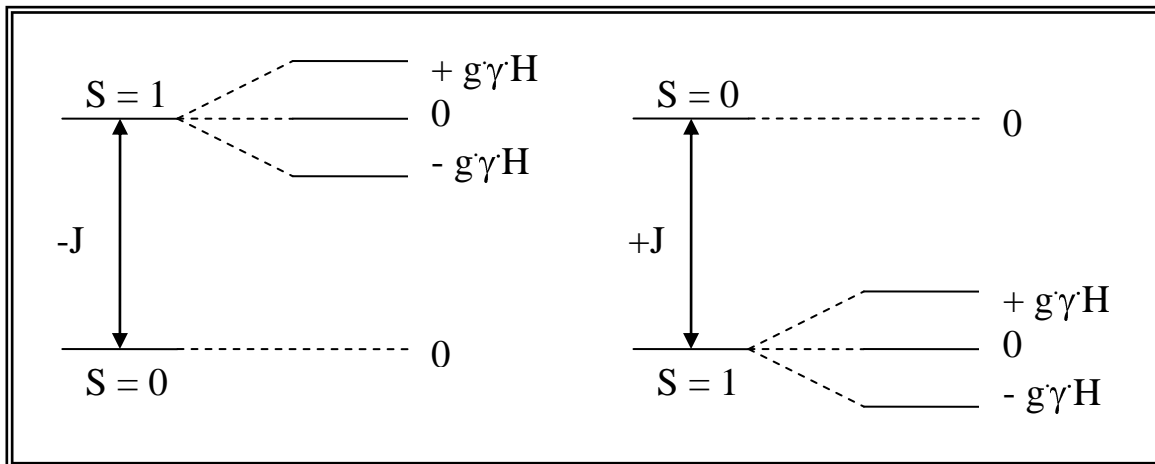


Abb. I.6. Eine antiferromagnetische (links) und eine ferromagnetische Kopplung(rechts) zwischen zwei  $S=1/2$  Zentren

Um die magnetische Kopplung für allgemein mehrkernige Komplexe zu berechnen wird der Heisenberg – Dirac – van Fleck Operator (HDVV) verwendet. Dieser Operator stellt vereinfacht die Wechselwirkung zwischen zwei Spin-Zentren gleicher oder verschiedener Spinmultiplizität als das Produkt der beiden Spin - Operatoren  $S_A$  und  $S_B$  dar. Die Stärke der Kopplung wird durch den Austauschparameter  $J$  dargestellt, wobei ein negatives Vorzeichen per Definition für eine antiferromagnetische und ein positives Vorzeichen für eine ferromagnetische Kopplung steht.

$$\hat{H}_{HDVV} = -2J \cdot \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (6)$$

Die Eigenenergien dieses Operators, werden als  $W_N^{(0)}$ -Werte in die Van – Vleck Gleichung eingesetzt. Dadurch wird es möglich magnetische Suszeptibilitätsmessungen zu simulieren (siehe Abb.I.7.). Für das einfachste Beispiel eines Kupferdimers können die magnetischen Kurven mit unterschiedlich großer Kopplungskonstante aufgetragen werden. Der Kopplungsparameter  $J$  ist ein allgemeiner Parameter der nichts über mikroskopische Wechselwirkungspfade aussagt.

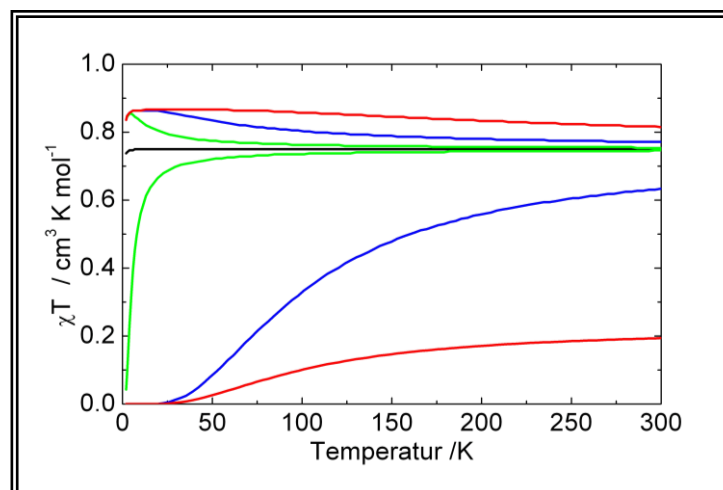


Abb. I.7. Simulierte Kurvenverläufe für ein Kupferdimer mit  $J [\text{cm}^{-1}] = 0$  (schwarz);  $-5/+5$  (grün);  $-25/+25$  (blau);  $-100/+100$  (rot)

Befinden sich mehrere paramagnetische Zentren in einer Verbindung, so führt man ein Kopplungsschema ein, das die Vielzahl aller möglichen Kopplungen auf die chemisch und physikalisch sinnvollen reduziert. Zwei Beispiele für die Entwicklung solcher Wechselwirkungspfade ist in Abbildung I.7. dargestellt.

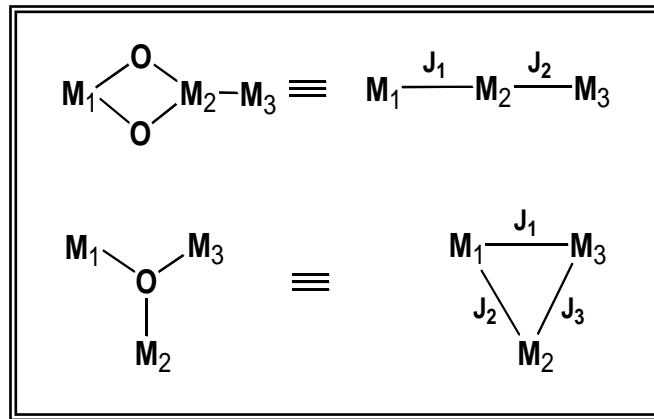


Abb. I.7 links : Beispiele für die Einführung eines Kopplungsschemas (rechts) aus einem Strukturschema (links)

Der Wechselwirkungsparameter  $J$  ist ein globaler Parameter, der die allgemeine magnetische Kopplung zwischen zwei paramagnetischen Zentren wiedergibt. Er macht keine Aussage über die lokalen Ursachen für die Kopplungen. Allerdings sind die magnetischen Wechselwirkungen über die schematisierten Austauschpfade auch nicht völlig beliebig. Sie werden durch chemische Parameter wie z.B. Bindungslängen und Bindungswinkel, in gewissen Grenzen festgelegt, da diese Parameter Aussagen über die Überlappung von zwei magnetischen Orbitalen  $\phi_a$  und  $\phi_b$  zulassen. Diese Überlappung wird quantenmechanisch durch das Überlappungsintegral  $S_{ab}$  ausgedrückt. Je stärker die Überlappung der Orbitale, desto größer wird der Wert für  $S_{ab}$ . Der Parameter  $J$  steht für die Energiedifferenz zwischen Triplett und Singulett-Zustand. Die Energieeigenwerte dieser Zustände lassen sich mit folgendem Hamiltonoperator berechnen:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2(1) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2(2) - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{r_{12}} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (7)$$

Der Wechselwirkungsparameter  $J$  kann nun durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$J = K_{ab} + 2h_{ab}S_{ab} - (2h + J_{ab})S_{ab}^2 \quad (8)$$

Dabei sind die Abkürzungen folgendermaßen definiert:

$$K_{ab} \text{ für ein Austauschintegral: } K_{ab} = \left\langle \phi_a(1)\phi_b(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_b(1)\phi_a(2) \right\rangle$$

$$h_{ab} \text{ für ein Transferintegral: } h_{ab} = \left\langle \phi_a(i) \left| \hat{h}(i) \right| \phi_b(i) \right\rangle$$

$$J_{ab} \text{ für ein Zweizentren – Coulombintegral: } J_{ab} = \left\langle \phi_a(1)\phi_b(2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_a(1)\phi_b(2) \right\rangle$$

$h$  für ein Einzentren-Elektronen-Integral:  $h = \langle \phi_a(i) | h(i) | \phi_a(i) \phi \rangle$

und  $S_{ab}$  für das Überlappungsintegral:  $S_{ab} = \langle \phi_a(1) | \phi_b(1) \rangle$

Für kleine Überlappungen kann der dritte Termin in Gleichung 8 vernachlässigt werden, da er mit  $S_{ab}^2$  sehr klein zu den ersten beiden Termen ist. Der Wechselwirkungsparameter  $J$  kann somit vereinfacht nach Gleichung (9) berechnet werden.

$$J = K_{ab} + 2h_{ab}S_{ab} = J_F + J_{AF} \quad (9)$$

$$\text{mit } J_F = K_{ab} \quad \text{und} \quad J_{AF} = 2h_{ab}S_{ab}$$

Er setzt sich dabei aus einem ferromagnetischen ( $J_F$ ) und einem antiferromagnetischen Beitrag ( $J_{AF}$ ) zusammen. Ob der Gesamtparameter  $J$  negativ oder positiv ist, hängt davon ob welcher der beiden Beiträge größer ist. Das Resonanzintegral  $h_{ab}$  liefert negative Werte, womit das Produkt  $h_{ab}S_{ab}$  auch einen negativen Beitrag zum Austausch - Parameter  $J$  liefert. Das bedeutet ein großes Austauschintegral  $S_{ab}$  führt zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung ( $J < 0$  für  $J_{AF} > J_F$ ). Ein kleiner Wert für  $S_{ab}$  senkt  $J_{AF}$ , so dass es zu einer ferromagnetische Wechselwirkung kommt ( $J > 0$  für  $J_F > J_{AF}$ ). Da  $K_{ab} \ll 2h_{ab}S_{ab}$  ist muss der Wert für  $S_{ab}$  jedoch sehr klein werden, damit es zu dieser ferromagnetischen Wechselwirkung kommen kann. Dies erklärt auch die Tatsache, dass in magnetischen Materialien wesentlich häufiger antiferromagnetische Wechselwirkungen gefunden werden.

Um diese Erkenntnisse qualitativ anwenden zu können, haben Goodenough, Kanamori und Anderson drei Regeln aufgestellt nach denen sich die magnetische Wechselwirkung zwischen zwei paramagnetischen Zentren tendenziell vorhersagen lässt (siehe Abb.I.8.):

1. Der  $180^\circ$  Austausch zwischen gefüllten oder leeren Orbitalen ist stark und antiferromagnetisch
2. Der  $180^\circ$  Austausch zwischen einem gefüllten und einem leeren Orbital ist schwach und ferromagnetisch
3. Der  $90^\circ$  Austausch zwischen gefüllten Orbitalen ist schwach und ferromagnetisch

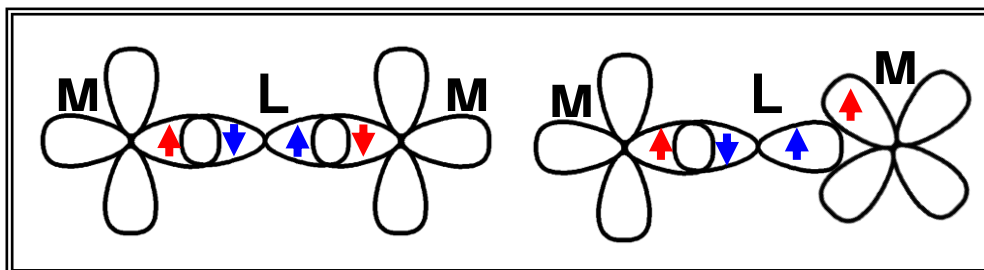


Abb.I.8. Beispiele für die Anwendung der GKA - Regeln: links: Antiferromagnetische Kopplung über  $\sigma$ -Brücken - Liganden ; rechts: ferromagnetische Kopplung durch orthogonale Position der Orbitale

## I.4. Stand der Forschung

Bei konventionellen magnetischen Materialien handelt es sich in den meisten Fällen um metallische Verbindungen die in metallurgischen bzw. Hochtemperaturverfahren hergestellt werden. Die ungepaarten Elektronen befinden sich dabei in d- oder f- Orbitalen. Molekulare magnetische Materialien unterscheiden sich von diesen konventionellen Magneten, da hier organische Moleküle die zentrale Baueinheit bilden. Somit kommen auch s- und p-Orbitale als spintragende Einheiten in Frage oder sie haben zumindest einen signifikanten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften. Des Weiteren sind diese Materialien über klassische organisch- chemische Methoden zugänglich und lassen dem synthetischen Chemiker einen größeren Einfluss auf das Endprodukt. Zuletzt können molekulare magnetische Materialien physikalische Eigenschaften aufweisen, die die konventionellen magnetischen Materialien nicht haben können (z.B. Transparenz). Die organischen Baueinheiten können auch selbst über eine offenschalige Elektronenkonfiguration verfügen. Solche organischen Moleküle bezeichnet man als Radikal<sup>[4]</sup>. Oder sie können mit Metallionen zu paramagnetischen Koordinationsverbindungen umgesetzt werden. Eine dritte Möglichkeit ist die Kombination von Radikalen und Metallionen zu Metall-Radikal Verbindungen<sup>[5]</sup>. Im Folgenden werden diese drei Ansätze kurz vorgestellt.

### Synthese organischer magnetischer Materialien

Organische Verbindungen, die ein oder mehrere ungepaarte Elektronen enthalten und damit über eine offenschalige Elektronenkonfiguration verfügen, werden in der Chemie allgemein als Radikale bezeichnet. Dabei befindet sich das ungepaarte Elektron in s- oder p-Orbitalen. Die Neigung das halbbesetzte Orbital vollständig zu besetzen ist die Haupttriebkraft des Radikals sehr leicht chemische Reaktionen einzugehen und die Ursache für die im Allgemeinen bekannte Instabilität dieser Verbindungen. Die häufigsten Reaktionen dieser freien Radikale sind Reaktionen unter Bildung einer kovalenten Bindung mit einem anderen Reaktionspartner oder die Reduktion des Radikals durch Oxidation des Reaktionspartners. Um den Radikalcharakter zu schützen, ermöglicht die organische Chemie, die gezielte Synthese von Molekülen, in denen sich verschiedene stabilisierende Effekte vereinigen. Die wichtigsten dieser stabilisierenden Effekte sind:

- a) Mesomeriestabilisierung
- b) Hyperkonjugation
- c) Sterische Abschirmung

Radikale die in dem Medium, in dem sie hergestellt wurden, eine relativ lange Lebensdauer haben werden als kinetisch stabil oder auch persistent bezeichnet. Radikale die sich isolieren lassen und die sich bei Raumtemperatur nicht zersetzen sind thermodynamisch stabil und werden als stabile Radikale bezeichnet. Zunächst beschränkte sich die Erforschung dieser stabilen Radikale auf die organische Chemie und die spektroskopische Analyse per EPR-Spektroskopie. Mit der Einführung des SQUID - Magnetometers konnten auch ihre magnetischen Eigenschaften erforscht werden.

So synthetisierten Rassat et al. den molekularen Magneten  $N,N'$ -Dioxy-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diazaadamantan<sup>[6]</sup>, der unterhalb einer Curie-Temperatur von 1,48 K ein Hystereseverhalten zeigt, wie es für metallische Verbindungen beobachtet wurde.

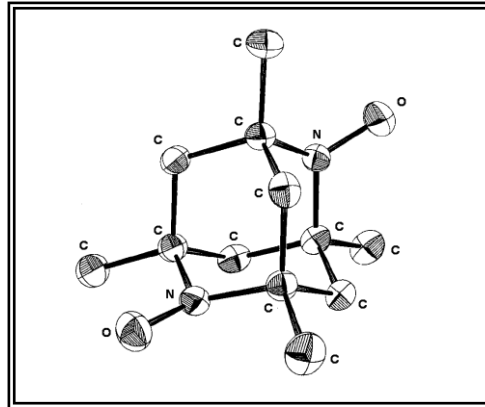


Abb.I.9. Beispiel für einen rein organischen Ferromagneten

Eine andere Verbindung ist die von Awaga<sup>[7, 8]</sup> synthetisierte, so genannte,  $\beta$ -Phase des NIT-Ph-NO<sub>2</sub> (siehe Abb.I.10.), die ebenfalls unter einer Curie Temperatur von 0,60 K eine Hysteresekurve zeigt. Bei tiefer Temperatur führen intermolekulare ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen zu einer parallelen Ausrichtung der Elektronenspins<sup>[9]</sup>.

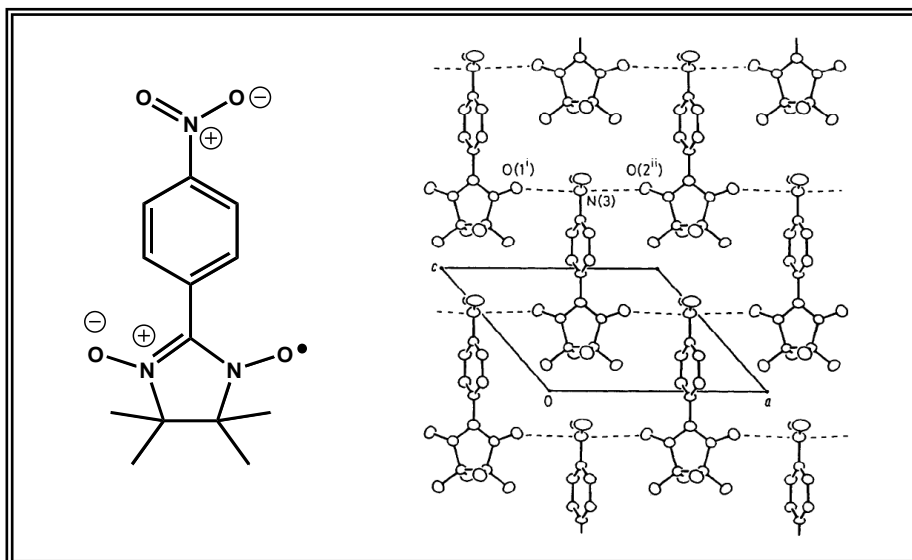


Abb.I.10. Beispiel für einen rein organischen Ferromagneten mit O<sub>2</sub>N-Ph-NIT (links);  
Ausschnitt aus der  $\beta$ -Phase des Radikals (rechts)

Um die Wechselwirkung eines organischen Radikals mit anderen paramagnetischen Zentren zu verstehen ist es notwendig sich von der Molekülschreibweise nach Lewis, zu trennen und die Gesamtwellenfunktion des Moleküls zu betrachten. Das ungepaarte Elektron ist so nicht mehr auf bestimmten Atomen lokalisiert, sondern bekommt so eine räumliche Verteilung über das gesamte Molekül, welche auch als Spindichte bezeichnet wird. Die Spindichte verhält sich ähnlich zur

Elektronendichte ist aber nicht äquivalent. Ein fundamentaler Unterschied ist, dass ein Spin sich in Richtung des Feldes ausrichten kann oder gegen die Richtung des Feldes, was bei diamagnetischen Stoffen zur Aufhebung beider Beiträge führt. Bei Radikalen wird das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) von dem ungepaarten Elektron besetzt, wobei dieses Orbital nun SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) genannt wird. Das SOMO trägt somit eine überschüssige Spindichte, die per Konvention ein positives Vorzeichen erhält und als  $\alpha$ -Spin bezeichnet wird. Die unterschiedlichen Austauschwechselwirkungen mit den restlichen  $\alpha$  und  $\beta$  Spins führt zu dem Effekt der Spinpolarisation<sup>[10]</sup>.

Die Spinpolarisation gibt eine Aussage darüber ob ein Atom einen Überschuss an  $\alpha$  Spin oder  $\beta$  Spins hat. Man kann die Spinpolarisation quantitativ über verschiedene theoretische Ansätze berechnen. Entscheidend dabei ist dass diese Rechnungen unbeschränkt ablaufen, d.h. die Doppelbesetzung der Orbitale wird nicht mehr erzwungen. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden DFT-Rechnungen<sup>[11-16]</sup>, gemäß des „broken symmetry“ Konzepts<sup>[17-19]</sup> durchgeführt, die im Anhang A näher erläutert werden. Um den Effekt der Spinpolarisation in organischen Molekülen qualitativ zu bestimmen kann man sich auch zwei einfacher Regeln bedienen:

- a) Elektronen eines Atoms bevorzugen nach der Hundschen Regel eine parallele Ausrichtung
- b) Elektronen innerhalb einer chemischen Bindung bevorzugen eine antiparallele Ausrichtung

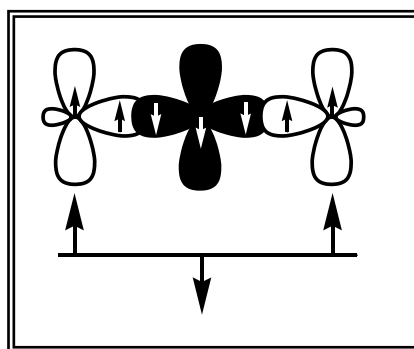


Abb. I.11. Schema zur Darstellung der Spinpolarisation

Neben dem Ansatz mit rein organischen Verbindungen molekulare magnetische Materialien zu synthetisieren, befasst sich auch die Koordinationschemie mit der Erforschung der so genannten Einzelmolekülmagneten (SMM). Bei diesen Einzelmolekülmagneten handelt es sich um Clusterverbindungen, die aufgrund von Relaxationsphänomenen ein Hysterese - Verhalten zeigen. Der Magnetismus des SMM unterscheidet somit von klassischen Magneten, da die Ursache der Hysterese nicht durch die Bildung von Domänen hervorgerufen wird. Ein Beispiel für einen solchen SMM stellt die Clusterverbindung  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OOCR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_x]$ <sup>[20]</sup> dar, deren Struktur und Hysteresekurve in Abb.I.12. dargestellt ist. Um einen solchen Einzelmolekülmagneten zu synthetisieren sind sehr viele Faktoren zu berücksichtigen. Zunächst benötigt man einen hohen Spingrundzustand<sup>[21]</sup>, der durch eine ferromagnetische Wechselwirkung oder eine ungerade Anzahl von Spinzentren erreicht werden kann. Die Stufenbildung in der Hystereseschleife des Clusters ist eine Folge von Resonanztunneln<sup>[22]</sup>, welches durch eine hohe Anisotropie des Systems verringert werden kann.

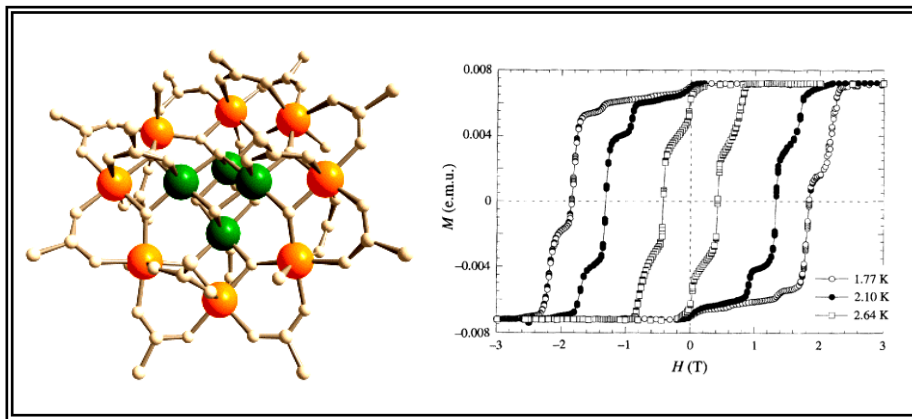


Abb. I.12. Modell des Mn<sub>12</sub>-Clusters [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(OOCR)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>] (orange Mn<sup>3+</sup>; grün :Mn<sup>4+</sup>) und Hysteresekurve (rechts)

Im so genannten „Metal-Radical-Approach“<sup>[5]</sup> wurde eine neue Synthesestrategie formuliert, die die Forschung auf dem Gebiet der stabilen Radikale mit der Erforschung der molekularen magnetischen Materialien kombiniert. Um neue magnetische Materialien zu synthetisieren sollten nun paramagnetische Metallionen mit paramagnetischen Liganden Koordinationsverbindungen bilden. Die erfolgreichsten Verbindungen auf diesem Gebiet sind die Charge-Transfer Verbindungen, die auf Liganden wie z.B. dem Tetracyanoethylen (TCNE) basieren<sup>[23]</sup>. Ein Beispiel für einen solchen Magneten ist das V(TCNE)<sub>x</sub> mit einer Curie-Temperatur von 400 K<sup>[24, 25]</sup>. Auch lassen sich so metallorganische Magneten herstellen, wie z.B. das [FeCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>]<sup>+</sup>[TCNE]<sup>-</sup> mit einer Curie-Temperatur von 4,8 K<sup>[26, 27]</sup>. In allen diesen Verbindungen liegt das TCNE – Molekül als Radikalanion vor.

Ein weiterer Weg im Rahmen des Metall-Radikal Ansatzes befasst sich mit den Nitroxid und Nitronyl-Nitroxid Radikalen. Die NO-Gruppen der Nitroxide und Nitronyl-Nitroxide sind nur schwache Lewis-Basen, so dass man für eine Koordination an Übergangsmetalle Coliganden benötigt, die einen stark elektronenziehenden Effekt haben. Ein solcher Ligand ist das 1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylaceton (hfac), in dem die starke Elektronegativität des Fluors ausgenutzt wird. Ein Beispiel für eine solche Verbindung ist in Abb.I.13. dargestellt<sup>[28]</sup>.

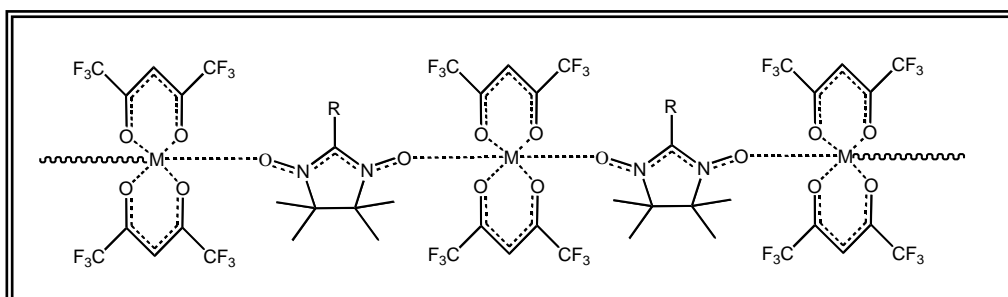


Abb. I.13. Koordination der Nitroxid-Gruppe an einen Mn(hfac)<sub>2</sub> - Komplex

Die Verwendung dieser elektronenziehenden Co - Liganden und einer Koordination über die NO-Gruppe, wie bei der gezeigten M(hfac)<sub>2</sub>-Verbindung, engt die Synthesemöglichkeiten stark ein, so dass man schon sehr bald Derivate synthetisierte, die am Rest R eine weitere funktionelle Gruppe tragen. Trotzdem wird die Wechselwirkung zwischen dem Radikal und dem Metall weiterhin von

der direkten Koordination der NO - Gruppe an das Metalls dominiert <sup>[28-39]</sup>. Die Koordination von Nitronyl-Nitroxid Radikalen über Phenolat Gruppen an einzelne Metallionen, wurde durchgeführt um diese schwache Spin-Austausch Wechselwirkung von Übergangsmetallkomplexen mit Nitroxid Radikalen, die nicht direkt an die NO Einheit gebunden sind zu bestimmen (siehe Abb. I.14.) <sup>[40]</sup>. Die magnetische Kopplung war in diesen Fällen zwar klein, aber dennoch eindeutig nachweisbar <sup>[41]</sup>.

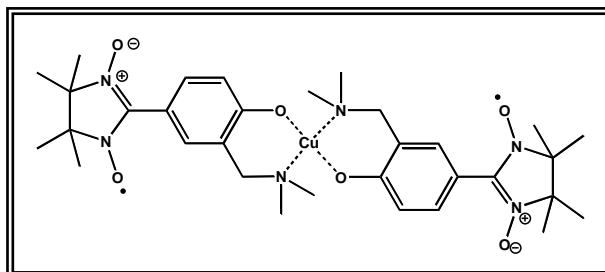


Abb.I.14. Metall-Radikal Verbindung ohne direkte NO-Koordination

Eine erste Möglichkeit die Wechselwirkung zwischen einem austauschgekoppelten Mangandimer und einem Radikal zu messen wurde durch den Komplex  $[\text{Mn}_2(\text{Me}_4\text{dtne})(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-O}_2\text{C-Ph-NIT})](\text{ClO}_4)_2$  möglich (siehe Abb. I.15.) <sup>[42]</sup>. Das antiferromagnetisch gekoppelte Mn(III/IV) - Dimer kann bei tiefen Temperaturen vereinfacht als  $S = 1/2$  System betrachtet werden kann, das mit dem Radikal magnetisch wechselwirken kann. Der Hauptaspekt dieser Arbeit war es jedoch die spektroskopischen Übereinstimmungen zwischen diesem Komplex und des Metallzentrum des Photosystems II aufzuzeigen, welches ebenfalls aus einem Metallcluster und einem Tyrosinradikal besteht <sup>[43]</sup>.

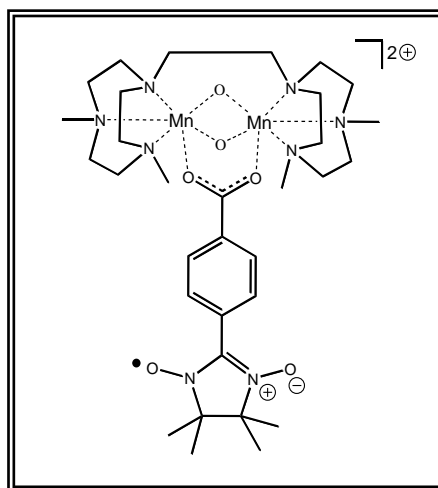


Abb.I.15. Metall-Radikal Verbindung eine Mangandimers

Nach der Idee des Metall-Radikal Ansatzes sollen paramagnetische organische Liganden zur Bildung von Metall-Clustern eingesetzt werden. Erste Arbeiten in dieser Richtung zeigten jedoch, dass diese paramagnetische Liganden einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf den Cluster haben, der bei der Größe der betrachteten Systeme jedoch nicht genauer untersucht werden konnte <sup>[44, 45]</sup>. In Abb.I.16. ist gezeigt wie der  $\text{Mn}_{12}$  - Cluster durch den Austausch der Acetat-Gruppen gegen Nitronyl-Nitroxid Benzoate seine ferromagnetische Wechselwirkung verliert und

damit auch seine Eigenschaft als Einzelmolekülmagnet zu fungieren. Die genaue Ursache für diesen Effekt konnte jedoch nicht gefunden werden.

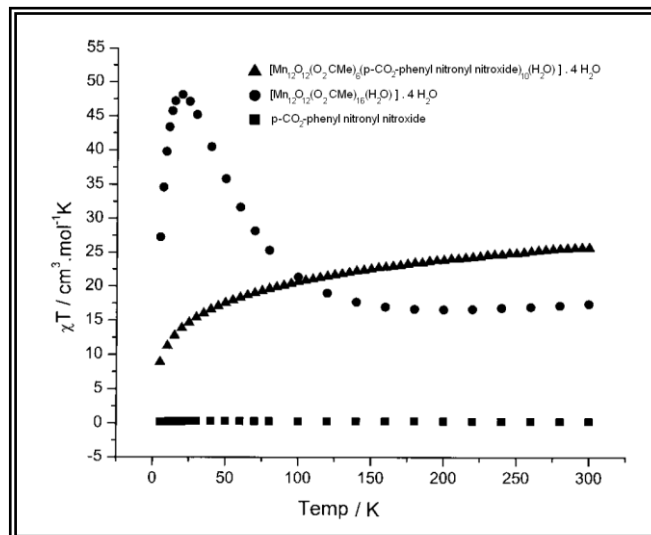


Abb.I.16. Wirkung des Nitronyl-Nitroxid Radikals auf einen Mn<sub>12</sub>-Cluster

Als magnetisch kleinste Einheit eines solchen Clusters kann man sich dimere Metallsysteme vorstellen, die vorzugsweise eine ferromagnetische Kopplung aufweisen. Ein entscheidender Schritt zum besseren Verständnis dieser größeren Radikal-Metall-Cluster Systeme ist somit die Synthese von Metallclustern, die über ein Radikal miteinander verbrückt werden. Auf diese Weise kann die schwache Wechselwirkung des organischen Radikals mit einem austauschgekoppelten Metallcluster besser untersucht und verstanden werden.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten ein organisches Molekül, wie ein Radikal, an ein Metallion über eine funktionelle Gruppe zu koordinieren. Die häufigste funktionelle Gruppe, die zur Bildung von Clustersystemen verwendet wird, ist die Carboxylatgruppe (Acetate, Pivalate, Benzoate,...) <sup>[20, 21]</sup>. Aus diesem Grund stehen Radikale welche über eine Carboxylatgruppe an ein Metallcluster koordiniert vorliegen im Vordergrund dieser Arbeit, wobei auch andere funktionelle Gruppen näher analysiert werden sollten. Des Weiteren stellt sich die Frage ob man die Wechselwirkung zwischen Radikal und Metall nicht durch die Dichtefunktionaltheorie vorhersagen kann um gezielter nach geeigneten Radikalen suchen zu können, ohne sie auf aufwendige Art und Weise synthetisieren zu müssen.

## I.4. Literaturangabe

- [1] H. Lueken, *Magnetochemie*, B.G. Teubner 1999, Leipzig, **1999**.
- [2] Gordon A. Bain and John F. Berry, *Journal of Chemical Education* **2008**, 85, 532-536.
- [3] Lutz Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, **1998**.
- [4] Christoph Rüdhardt, *Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematische-Naturwissenschaftliche Klasse* **1992**, 319-345.
- [5] Dante Gatteschi Andrea Caneschi, and Roberta Sessoli, *Accounts of chemical Research* **1989**, 22, 392 - 398.
- [6] M.A.Novak R. Chiarelli, A.Rassat and J. L. Tholence, *Nature* **1993**, 363, 147-149.
- [7] Masafumi Tamura and Minoru Kinoshita, *Chemical Physics Letters* **1991**, 186, 401-404.
- [8] Kunio Awaga Minoru Kinoshita, Tamotsu Inabe and Yusei Maruyama, *Chemistry Letters* **1991**, 1225-1228.
- [9] Tamotsu Inabe Kunio Awaga, Upei Nagashima, and Yusei Maruyama, *Journal of the Chemical Society, Chem. Commun.* **1989**, 1617-1618.
- [10] Arthur J. Epstein Joel S. Miller, *Angewandte Chemie* **1994**, 106, 399-432.
- [11] W. Yang C. Lee, R.G. Parr, *Physical Reviews B* **1988**, 37, 785-789.
- [12] O.V. Gritsenko E.J. Baerends, *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, 101, 5383-5403.
- [13] W. Yang R.G. Parr, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [14] T. Ziegler, *Chemical Reviews* **1991**, 91, 651-667.
- [15] A.D. Becke, *Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 5648-5652.
- [16] A. Savin B. Miehlich, H. Stoll, H. Preuss, *Chemical Physics Letters* **1989**, 157, 200-206.
- [17] L. Noodleman, *Journal of Chemical Physics* **1981**, 74, 5737-5743.
- [18] Frank Neese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, 65, 781-785.
- [19] D.A. Case L. Noodleman, *Advances in Inorganic Chemistry* **1992**, 38, 423-470.
- [20] F. Lioni L. Thomas, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, *Nature* **1996**, 383, 145 -147.
- [21] Ayuk M. Ako and Annie K. Powell, *Angewandte Chemie, International Edition* **2006**, 45, 4926 - 4929.
- [22] Volker Drach, *Physik in unserer Zeit* **1997**, 2, 91.
- [23] Arthur J. Epstein Joel S. Miller, William M. Reiff, *Science* **1988**, 240, 40-46.
- [24] G. T. Yee J. M. Manriques, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, 252, 1415-1417.
- [25] L. Deakiin D.C. Gordon, A. M. Arif, J.S. Miller, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 290-299.
- [26] J.C. Calabrese J.S. Miller, H. Rommelmann, S. Chittipeddi. J.H. Zhang, W.M. Reiff, A.J. Epstein, *J.Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 768-781.
- [27] K. R. Cormack S. Chittipeddi, J.S. Miller, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2695-2698.
- [28] Dante Gatteschi Andrea Caneschi, Jean Laugier, Paul Rey, Roberta Sessoli and Claudia Zanchini, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 2795 - 2799.
- [29] J. Laugier D. Gatteschi, P. Rey and C. Zanchini, *Inorganic Chemistry* **1987**, 26, 938 - 943.
- [30] Dante Gatteschi A. Caneschi, N. Ialioi, R. Sessoli, L. Sorace, V. Tangoulis and A. Vindigni, *Chemistry A European Journal* **2002**, 8, 286 - 292.
- [31] Znog-Hui Jiang, *Transition Metal Chemistry* **1995**, 20, 136-137.
- [32] P.Chiesi A. Caneschi, L. David, F. Ferraro, D. Gatteschi, and R. Sessoli, *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 1445 - 1453.

- [33] Dante Gatteschi A. Caneschi, Jean Pierre Renard, Paul Rey, and Roberta Sessoli, *Inorganic Chemistry* **1989**, 28, 2940 - 2944.
- [34] G.V. Romanenko O.V. Koreneva, Yu. G. Shvedenkov, V.N. Ikorskii, V.I. Ovcharenko, *Polyhedron* **2003**, 22, 2487-2497.
- [35] Dante Gatteschi Andrea Caneschi, Paul Rey, and Roberta Sessoli, *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 3936 - 3941.
- [36] Zhi-Liang Liu, *Inorganic Chemistry Communications* **2001**, 4, 322 - 325.
- [37] G.V. Romanenko P.A. Petrow, Yu.G. Shvedenkov, V.N. Ikorskii, V.I. Ovcharenko, V.A. Reznikow, and R.Z. Sagdeev, *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **2004**, 53, 99 - 108.
- [38] Dante Gatteschi Andrea Caneschi, and Roberta Sessoli, *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 4612 - 4616.
- [39] Daniel B. Leznoff Corinne Rancurel, Jean-Paul Sutter, Stéphane Golhen, Lahcène Ouahab, Janis Kliava and Olivier Khan, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 4753 - 4758.
- [40] Ullrich Schatzschneider, (Bochum), **2001**.
- [41] Thomas Weyhermüller Ulrich Schatzschneider, and Eva Rentschler, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 2569-2586.
- [42] Eckhard Bill D.S. Marlin, Thomas Weyhermüller, Eberhard Bothe , and Karl Wieghardt, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, 6095-6108.
- [43] Eckhard Bill D.S. Marlin, Thomas Weyhermüller, Eva Rentschler , and Karl Wieghardt, *Angewandte Chemie, International Edition* **2002**, 41, 4775-4779.
- [44] Araceli Vega Paz and Juan Padilla, *Transition Metal Chemistry* **2004**, 29, 620 - 622.
- [45] Daniel Ruiz-Molina Philippe Gerbier, Neus Domingo, David B. Amabilino, Jose Vdal-Gancedo, Javier tejada, David N. Hendrickson and Jaume Vecchiana, *Monatshefte für Chemie* **2003**, 134, 265 - 276.

## I.4. Abkürzungen

### Chemische Verbindungen:

TACN	1,4,7-Triazacyclononan
Me3-TACN	1,4,7 -Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononan
HPTB	N,N,N',N'-Tetrakis(2-benzimidazolyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan
N-nPr-HPTB	N,N,N',N'-Tetrakis(2-(1-n-propylethylbenzimidazolyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropan
H <sub>2</sub> Btppnol	N-(2-hydroxybenzyl)-N,N',N'-tris(2-pyridylmethyl)1,3-diaminopropan-2-ol
N-nPr-HPMPB	<i>N</i> -Propyl- <i>N,N',N'</i> -tris(2-(1-n-Propylbenzimidazolylmethyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropan
N-nPr-HPMMB	<i>N</i> -Methyl- <i>N,N',N'</i> -tris(2-(1-n-Propylbenzimidazolylmethyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropan
PDTB	N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan
N-nPr-PDTB	N,N,N',N'-tetrakis[(2-(1-n-Propylbenzimidazolyl)methyl)-1,3-diaminopropan
EDTB	N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminoethan
N-nPr-EDTB	N,N,N',N'-tetrakis[(2-(1-n-Propylbenzimidazolyl)methyl)-1,3-diaminoethan
N-nPr-EPTB	N,N,N',N'-tetrakis[(2-(1-n-Propylbenzimidazolyl)methyl)-1,2-di(2-aminoethoxy)ethan
para-PTA	p-Phenylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
NIT	<b>Nitronyl-Nitroxid</b> = 4,4,5,5-tetramethyl-3-oxy-imidazolin-1-oxid
O <sub>2</sub> N-Ph-NBz	4-Nitrobenzoat
HO <sub>2</sub> C-Ph-NIT	2-(Carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxy-imidazolin-1-oxid
(HO) <sub>2</sub> B-Ph-NIT	2-(4'-dihydroxyborylphenyl)- 4,4,5,5-tetramethyl-3-oxy-imidazolin-1-oxid
HO <sub>3</sub> P-Ph-NIT	4,4,5,5-tetramethyimidazolin-3-oxide 1- oxyl -2-para-phosphonsäure
O <sub>2</sub> N-Ph-NOA	1-[ <b>N</b> -tert-Butyl-N-( <b>oxyl</b> )amino]-4-benzoesäure
O <sub>2</sub> N-Ph-NIT	4-Nitrophenyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxy-imidazolidin-1-oxid

DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
TCNE	Tetracyanoethylen
THF	Tetrahydrofuran
hfac	1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylaceton

### Analysemethoden und deren Parameter

Abs	<b>A</b> bsorption
CV	<b>C</b> yclovoltametrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
$E_{1/2}$	Thermodynamisches Halbstufenpotential (Redoxpotential)
$E_{Ox}$	Oxidationspotential
EPR	<b>E</b> lectron – <b>P</b> aramagnetic - <b>R</b> esonance
$E_{Red}$	Reduktionspotential
ESI	<b>E</b> lektronspray <b>I</b> onisation
HDVV	<b>H</b> eisenberg- <b>D</b> irac- <b>v</b> an- <b>V</b> leck <b>H</b> amiltonian
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
$i_p^a$	Oxidationsstrom
$i_p^k$	Reduktionsstrom
IR	<b>I</b> nfrarot-Spektroskopie
J	Spin-Austausch-Parameter
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
LYP	Lee-Yang-Parr Korrelationsfunktional
MMM	Molekulare magnetische Materialien
MO	<b>M</b> olekül <b>o</b> rbital
MS	<b>M</b> assenspektrometrie
NMR	<b>N</b> uclear – <b>M</b> agnetic - <b>R</b> esonance
SCE	<b>S</b> aturated <b>C</b> alomel <b>E</b> lectrode
SMM	Single Molecule Magnet
SOMO	Singly Occupied Molecular Orbital
SQUID	<b>S</b> uperconducting <b>Q</b> uantum <b>I</b> nterference <b>D</b> evice
$W_n^{(x)}$	ZEEMANN-Koeffizienten
Z	<b>Z</b> ustandssumme

**Physikalische Größen und Konstanten**

$\hat{L}$	Bahndrehimpuls - Operator
$\hat{S}$	Spin - Operator
C	Curie Konstante
D	Nullfeldaufspaltung
g	Kern g-Faktor
H	Magnetfeldstärke
$h_{ab}$	Transferintegral
J	Austausch-/Kopplungsparameter
$J_{ab}$	Zweielektronen - Coulombintegral
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$K_{ab}$	Austauschintegral
$k_B$	Boltzmann - Konstante
$m_I$	Kernspinquantenzahl
$N_A$	Avogadro - Konstante
r	Abstand
R-Wert	Gütefaktor einer Strukturverfeinerung
S	Spinquantenzahl
$S_{ab}$	Austauschintegral
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
A	Hyperfeinkopplungskonstante
B	Kraftflußdichte, magnetische Induktion
$\Theta$	WEISS-Konstante
T	Absolute Temperatur
$\chi$	Magnetische Suszeptibilität, Volumensuszeptibilität
$\chi_{diamag}$	Diamagnetische Suszeptibilität
$\chi_{mol}$	Molsuszeptibilität
$\chi_{paramag}$	Paramagnetische Suszeptibilität
$\delta$	Chemische Verschiebung
$\phi$	Wellenfunktion
$\lambda$	Wellenlänge
$\zeta$	Spin-Bahn-Kopplungsparameter

## I.5. Kapitelübersicht

In **Kapitel II** erfolgt eine Vorstellung der Synthese von persistenten und stabilen Radikalen. Dabei stehen vor allem die Nitroxid und Nitronyl-Nitroxid Benzoate im Vordergrund. Die Analyse der magnetischen Eigenschaften erfolgt durch die temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität und durch die EPR-Spektroskopie. Dabei liefert besonders die EPR-Spektroskopie detaillierte Informationen über die spintragenden Atome im Molekül und über die magnetischen Orbitale. Weiterhin wird darauf eingegangen, welcher Zusammenhang zwischen der Spindichte und der funktionellen Gruppe besteht. Dafür werden auch andere funktionelle Gruppen besprochen, wie die Boronate und Phosphonate.

In **Kapitel III** wird die Darstellung von Metall-Radikal Verbindungen vorgestellt. Als organische Baueinheit wird ein symmetrischer heptadentater Chelatligand verwendet, der über Stickstoffatome zwei Bindungstaschen für Metallionen ausbildet. Beide Bindungstaschen werden durch eine 2-Propanol – Gruppe verbunden, deren Alkoholat Funktion beide Metallionen verbrückt. Als Radikale werden die in Kapitel III vorgestellten Nitroxid und Nitronyl-Nitroxid Benzoate verwendet. Um das magnetische Verhalten zu simulieren werden Verbindungen gleicher Konnektivität synthetisiert, in denen das Radikal durch ein diamagnetisches Nitrobenzoat substituiert wurde. Die verwendeten Metallionen sind 3d-Elemente von  $d^5$  bis  $d^{10}$ . Alle Verbindungen werden durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität und durch die Methode der EPR-Spektroskopie untersucht. Dabei werden die experimentellen Ergebnisse durch theoretische Berechnungen auf Basis der Dichtfunktionaltheorie überprüft.

In **Kapitel IV** wird der Chelatligand durch einen asymmetrischen Liganden ausgetauscht. Dabei wird besonders auf den Vorteil asymmetrischer dinuklearer Metallkomplexe eingegangen um z.B. gemischtvalente Oxidationsstufen zu stabilisieren.

In **Kapitel V** wird die 2-Propanol - Gruppe des symmetrischen Chelatliganden durch eine einfache aliphatische Gruppe substituiert. Dadurch wird es möglich zu untersuchen, was passiert wenn die verbrückende Alkoxy - Gruppe nicht mehr zur Verfügung steht. Auch hier werden alle Verbindungen durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität und durch die Methode der EPR-Spektroskopie untersucht.

In **Kapitel VI** wird die zentrale 2-Propanol-Gruppe durch eine Diethylethergruppe ausgetauscht. Diese funktionelle Gruppe stellt eine Alternative zu der in Kapitel III verwendeten 2-Propanol Gruppe dar, die allerdings keinen magnetischen Austauschpfad zwischen den Metallionen bilden kann.

## Kapitel II

# Synthese von stabilen Radikalen

### II.1. Wurstersche Radikale

Ein klassisches radikalische System ist das Semichinon, welches als paramagnetische Zwischenstufe bei der Oxidation des Hydrochinons zum Benzochinon auftritt. Die Stabilität dieses Radikals beruht auf der Delokalisation des Radikals über das gesamte aromatische Chinon-System<sup>[46]</sup>. Tauscht man die Sauerstoffatome des Hydrochinons gegen Stickstoffatome aus, so erhält man ein Phenylendiamin, welches zum Benzochinondiimin oxidiert werden kann, wobei sich ebenfalls eine radikalische Zwischenstufe bildet (siehe Abb.II.1.)<sup>[47, 48]</sup>.

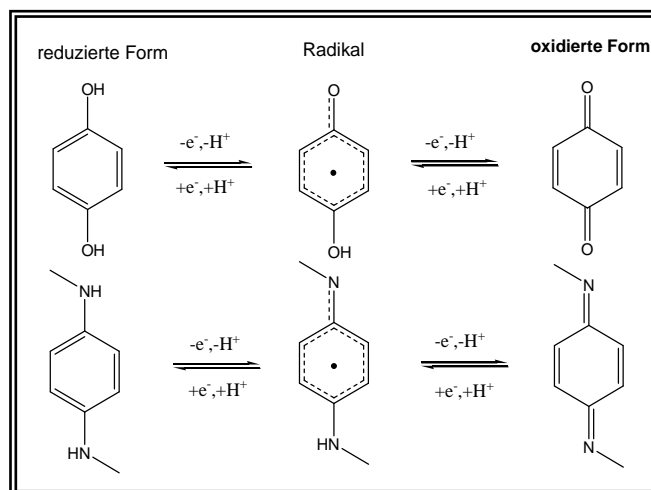


Abb. II.1. Analogie des Hydrochinons zum Methyl- substituierten Phenylendiamin

Diese Diimin - Radikale werden im allgemeinen Wursters Rot/Blau oder auch als „Wurstersche Radikale“ bezeichnet. Die Stickstoffatome eignen sich ebenfalls zur Koordination zu Metallen. Um die Koordination noch weiter zu verbessern, wurden die Stickstoffe mit Chloressigsäure alkyliert. Der dabei entstandene Chelatligand Phenylendiamintetraessigsäure (*para*-PTA) ähnelt der Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA). Da die tertiären Amine die Ladungen nicht mehr die durch Abgabe eines Protons ausgleichen können, handelt es sich hier um radikalkationische Zwischenstufen (siehe Abb.II.2.)<sup>[47, 49]</sup>.

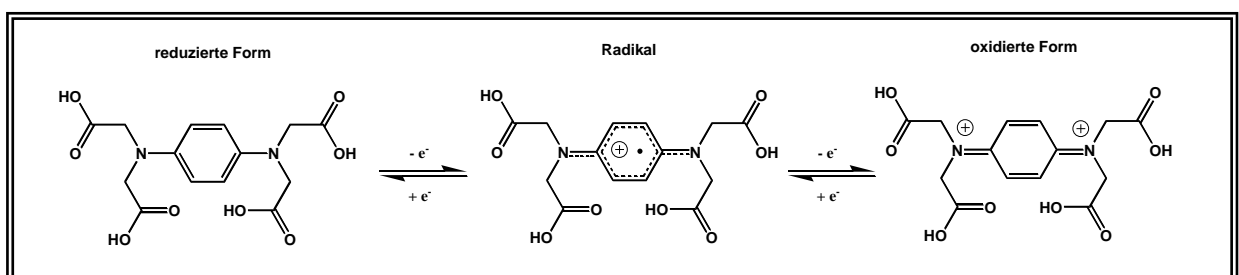


Abb.II.2. Die verschiedenen Redoxstufen des Liganden *para*-PTA

Die gezielte Oxidation des Phenylendiamin - Systems führt zu einer intensiv blauen Färbung der Lösung, aufgrund der Bildung des Semichinon Diimins, das auch im EPR untersucht werden kann (siehe Abb.II.3.)<sup>[50]</sup>. Die starke Aufspaltung des EPR-Signals kommt dadurch zustande, dass der Elektronenspin nicht nur mit dem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung tritt, sondern auch mit allen umgebenden magnetisch aktiven Atomen, die einen Kernspin  $m_I$  ungleich von null haben und somit ein zusätzliches lokales Magnetfeld ausbilden <sup>[51]</sup>. Im Fall des *para*-PTA<sup>•+</sup> sind die magnetisch aktiven Kerne, die zwei Stickstoffatome ( $m_I = 1$ ) und die vier Wasserstoffatomen ( $m_I = 1/2$ ) des Phenylrings.

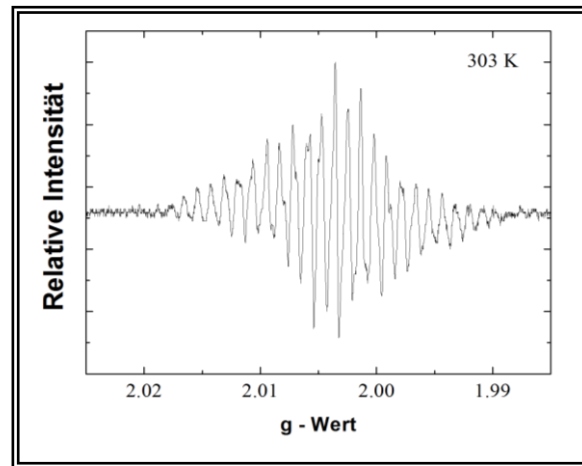


Abb. II.3. X-Band EPR-Spektrum des Radikalkations PDTA<sup>•+</sup> bei 303K.

Diese Aufspaltung wird auch als Hyperfeinstruktur bezeichnet. Da die Wechselwirkung zwischen Elektronenspin und Kernspin abstandsabhängig ist, bietet die Hyperfeinstruktur die Möglichkeit Informationen über die chemische Umgebung des ungepaarten Elektrons zu erhalten. Aufgrund der magnetischen Äquivalenz der Kerne erhält man eine Intensitätsverteilung, die sich ähnlich zu einer Binomial Verteilung im Pascalschen Dreieck verhält.

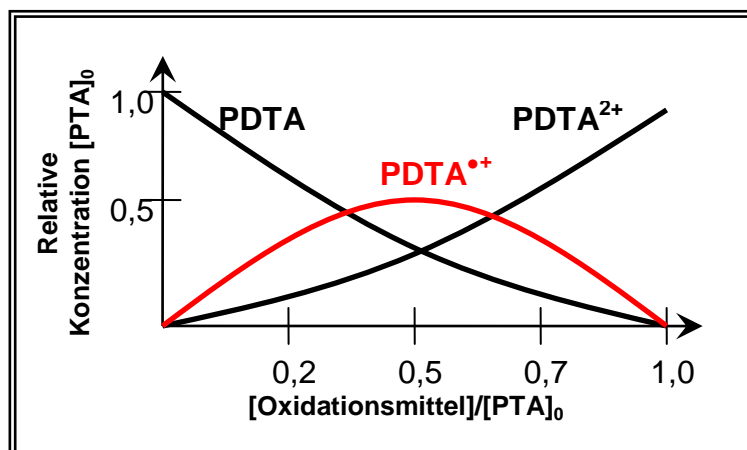


Abb.II.4. Konzentration des Radikalkations (rote Linie) relativ zu Konzentration an Oxidationsmittel

Die Redoxreaktion des Radikals kann durch elektrochemische Untersuchungen näher analysiert werden. Dabei zeigt es sich, dass die Bildung des Semichinondiimins bzw. Radikalkations nicht durch eine direkte Oxidation erfolgt, sondern durch eine Komproportionierungsreaktion des

Phenylendiamins und des Benzochinondiimins. In Abb.II.4. ist qualitativ die Konzentration des Radikalkations relativ zur stöchiometrischen Menge an Reduktionsmittel dargestellt <sup>[49]</sup>. Das Semichinondiimin kann somit nur in diesem Redoxgleichgewicht stabilisiert werden, aber außerhalb des Gleichgewichts nicht isoliert werden. Zusätzlich zersetzt sich der Ligand in seiner oxidierten Form in Desaminierungsreaktionen, die durch Zugabe von Schwermetallen noch beschleunigt wird. Aus diesem Grund kann dieses Radikal nicht mehr als stabil, sondern nur als persistent betrachtet werden und ist nicht für die Synthese von Metall-Radikal Verbindungen geeignet.

## II.2. Nitroxid & Nitronyl-Nitroxid Benzoat Radikale

Die Nitronyl und Nitronyl-Nitroxid Radikale stellen eine der interessantesten Familien der stabilen Radikale dar (siehe Abb. II.1). Die Möglichkeiten den organischen Rest R durch verschiedene organische Gruppen zu derivatisieren sind nahezu unendlich groß. Abhängig vom organischen Rest und der Kristallstruktur können sich verschiedene magnetische Grundzustände bilden. Die kovalente Bindung dieses Restes R zum Fünfring ist so energiearm <sup>[52, 53]</sup>, dass zur Stabilisierung meist aromatische Systeme benutzt werden. Da zunächst die Arbeit mit Carboxylaten im Vordergrund steht, handelt es sich genauer um Benzoate. Die Stabilität des Nitroxid –Radikals liegt zum einen an der hohen Delokalisation des ungepaarten Elektrons zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff (siehe Abb. II.5) und zum anderen an der sterischen Abschirmung durch die Alkyl – Gruppen.

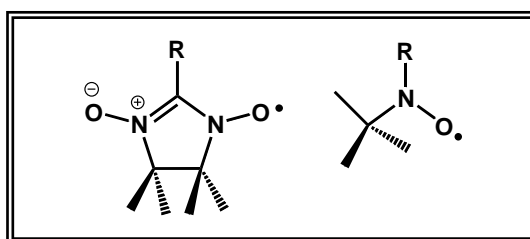


Abb.II.5. links: Nitronyl-Nitroxid Radikal rechts: Nitroxid Radikal

Die Stabilisierung des Radikalcharakters wird neben den bereits vom Nitroxid Radikal bekannten Effekten noch um zwei weitere Effekte verstärkt. Der Radikalcharakter liegt hier über beide NO-Einheiten mesomeriestabilisiert vor (siehe Abb. II.6.). Der sterische Einfluss der *tert* - Butylgruppen beim NOA-Radikal wird durch die vier Methylgruppen ausgeglichen. Zusätzlich bewirkt die negative Ladung auf den Sauerstoffatomen eine Coulombabstoßung, die einer Dimerisierung entgegenwirkt.

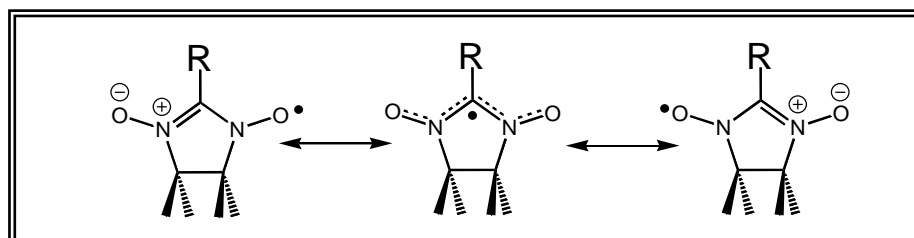


Abb. II.6. Mesomere Grenzformeln des NIT-Benzoat

Die Synthese des Nitronyl - Benzoat Radikals 1-[N-*tert*-Butyl-N-(Oxyl) Amino]-4-benzoessäure ( $O_2C$ -Ph-NOA) erfolgt ausgehend von 1,4-Dibrombenzol, welches in einem ersten Schritt in einer Lithiierung mit Methylnitrosopropan substituiert wird<sup>[54]</sup>. Die Nitrosyl - Funktion wird in einem zweiten Schritt mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid geschützt. Das zweite Bromatom wird in einer zweiten Lithiierung unter Einleitung von Kohlendioxid zur Carboxylatfunktion umgesetzt. Danach kann die Schutzgruppe durch Flusssäure abgespalten werden. Die freie Nitrosyl - Funktion kann nun mit Blei(IV)oxid zum Nitroxid oxidiert werden. Das rote Radikal wird nach einer säulenchromatographischen Reinigung mit Natriumethanolat zum Benzoat umgesetzt<sup>[55]</sup> (siehe Abb. II.7.). Weitere Einzelheiten zur Synthese befinden sich im Experimentellen Teil C.

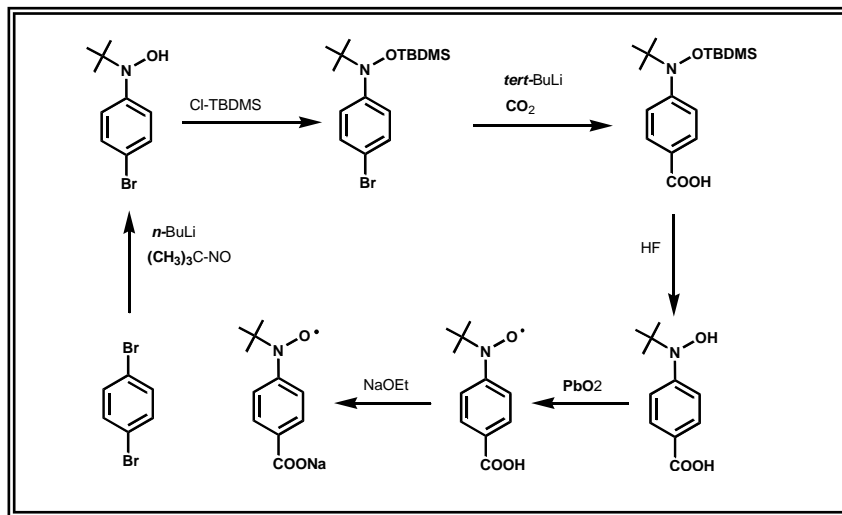


Abb. II.7. Syntheschema des  $O_2C$ -Ph-NOA - Radikals

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für die NOA-Benzoessäure bei einem angelegten Magnetfeld von einem Tesla zeigt bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen T einen leicht abnehmenden Verlauf mit einem konstanten  $\chi T$ -Wert von  $0,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  oberhalb von 100 K (siehe Abb.II.8.). Dies entspricht dem theoretischen „Spin-only“ - Wert für zwei unabhängige paramagnetische  $S=1/2$  Zentren (siehe Kapitel I.3).

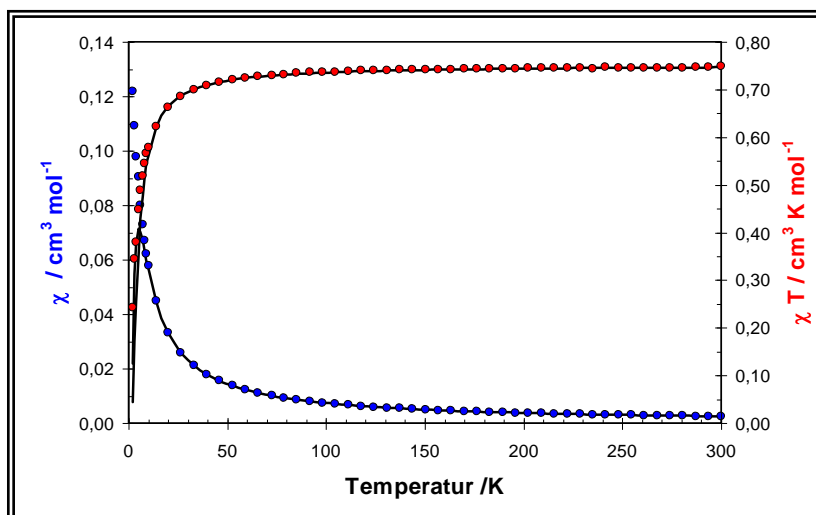


Abb. II.8. Magnetische Messungen für 1 a) Exp. Daten: rot:  $\chi T$  vs. T; blau:  $\chi$  vs. T ; b) Simulation: schwarze durchgezogene Linie

Eine Simulation mittels des HDVV - Operators (siehe Kapitel I.3) führt zu einem Kopplungsparameter von  $J = -2.95 \text{ cm}^{-1}$  und bestätigt somit die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Radikalen im Festkörper.

Das Natriumsalz des NOA-Radikals wurde ebenfalls spektroskopisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wobei die aus der Simulation erhaltenen Parameter mit denen aus der Literatur übereinstimmen<sup>[55]</sup> (siehe Abb. II.9.).

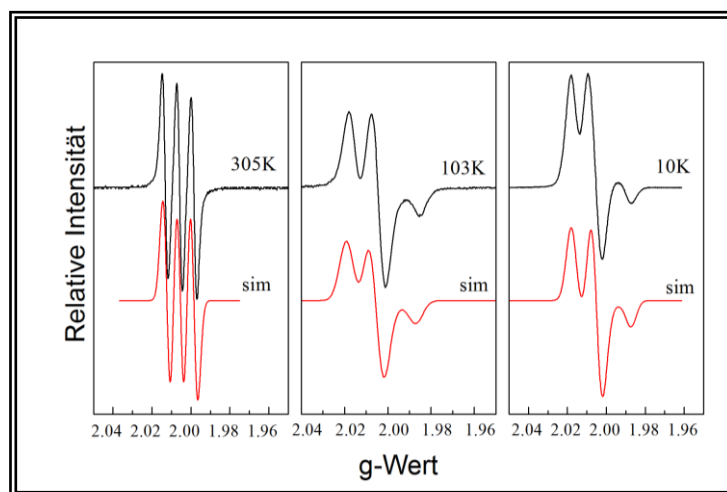


Abb. II.9 X-Band Messungen bei 305K (links) / 103 K (mitte) / 10K (rechts); schwarze Kurve: experimentelle Daten; rote Kurve: Simulation: 9.397 GHz  $g_{\perp} = 2.007$ ,  $g_{\parallel} = 2.0022$ ,  $A_{\perp} = 0.42 \text{ mT}$   $A_{\parallel} = 2.63 \text{ mT}$

Bei hohen Temperaturen erhält man ein isotropes Spektrum, das eine Aufspaltung in drei Signale aufweist. Dies kann durch eine Hyperfeinwechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin des Stickstoffatoms erklärt werden. Messungen von Lösungen bei hohen Temperaturen sind isotrop, da alle Kräfte die auf den Elektronenspin einwirken durch schnelle Rotations- und Translationsbewegungen ausgemittelt werden. Bei tiefen Temperaturen (gefrorenen Lösungen) oder in Feststoffen ist dies nicht mehr möglich und das EPR-Spektrum wird anisotrop. Betrachtet man den g-Wert und die Hyperfeinstruktur als Tensor, so sind die einzelnen Elemente in x, y und z-Richtung nicht mehr unbedingt gleich<sup>[56]</sup>.

$$g = \begin{pmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{pmatrix} ; \quad A = \begin{pmatrix} A_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & A_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & A_{zz} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Für den Fall  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$  handelt es sich um ein isotropes Spektrum, bei  $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$  um ein axiales Spektrum und bei  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$  um ein rhombisches Spektrum. Die gemittelten Werte für g und A ergeben sich aus Gleichung (11) und (10).

$$g = 1/3 \sqrt{g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}} \quad ; \quad A = 1/3 \sqrt{A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}} \quad (11)$$

Im anisotropen Spektrum des NOA-Salzes erkennt man das die  $x$ ,  $y$  - Komponenten des  $g$  - Wertes größer sind als die  $z$  - Komponente ( $g_{\perp} > g_{\parallel}$ ). Abweichungen vom  $g$ -Wert des freien Elektrons werden durch das Einmischen voll besetzter Orbitale in den Grundzustand hervorgerufen (siehe Kapitel V). Dies funktioniert jedoch nur wenn die beteiligten Orbitale eine geeignete Symmetrie aufweisen.

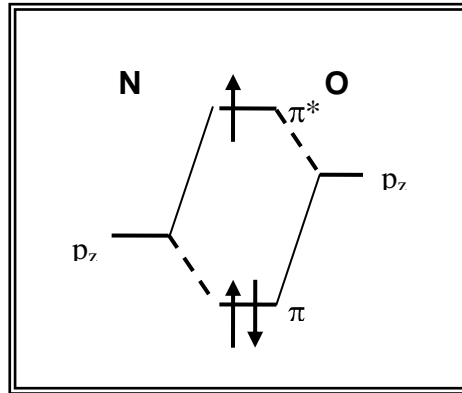


Abb.II.10. Spindelokalisation des ungepaarten Elektrons zwischen Stickstoff und Sauerstoff

Dadurch lässt sich beweisen, dass das ungepaarte Elektron in einem  $\pi^*$ - Orbital der NO Bindung liegt, das durch die beiden  $p_z$  – Orbitale des Sauerstoff- und Stickstoffatoms gebildet wird (siehe Abb.II.5.), wenn das Koordinatensystem so definiert wird, dass die  $z$ -Achse senkrecht auf der ONCNO - Ebene steht. Die richtungsabhängige Wechselwirkung des Bahnoperators  $\hat{L}$  mit diesem  $p_z$  – Orbital zeigt, dass nur die  $x$  und  $y$  Komponenten des  $g$ -wertes einen zusätzlichen Beitrag zum  $g$ -Wert erhalten, so dass gilt  $g_x = g_y > g_z \approx g_e$ . Ein zusätzlicher Beweis lässt sich in der Hyperfeinstruktur finden. Da sich das freie Elektron im  $z$ -orbital befindet ist die Wechselwirkung mit dem Kernspin des Stickstoffs in  $z$ -Richtung größer als in  $x$  oder  $y$  Richtung. Wodurch gilt  $A_{xx} = A_{yy} < A_{zz}$

Die Synthese von Nitronyl-Nitroxid Radikalen erfolgt nach der Synthesevorschrift von Ullman<sup>[57]</sup> mit neuen Abwandlungen nach Hirel<sup>[58]</sup> (siehe Abb.II.10.). Dabei wird zunächst das 2-Nitropropan zum Dinitropropan umgesetzt, welches dann zum Bishydroxylamin reduziert wird. Die Reduktion

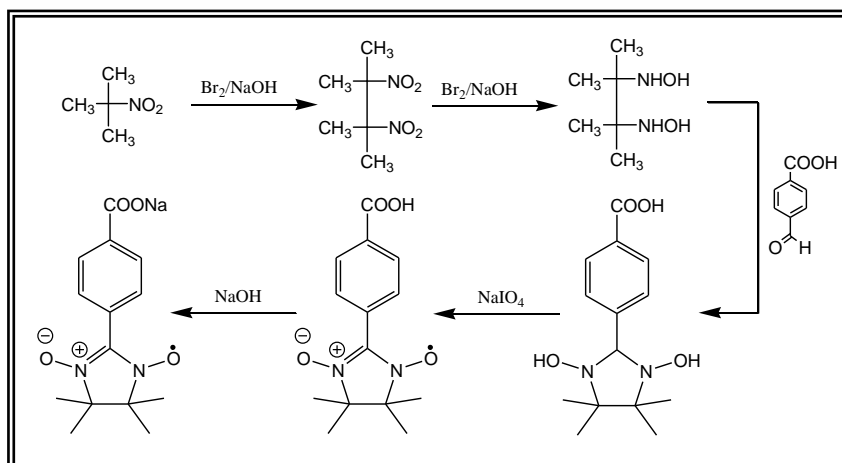
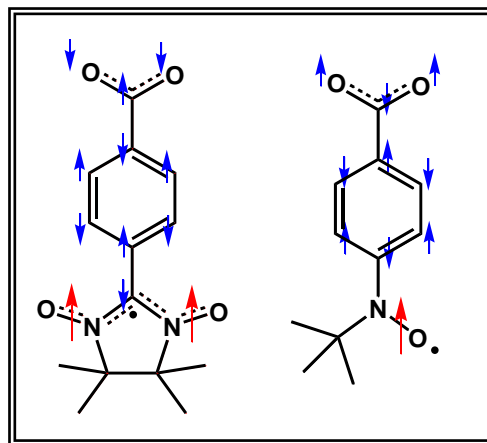


Abb. II.10. Syntheschema zur Darstellung des NIT - Benzoats

erfolgt dabei mit Aluminium oder Zink als Reduktionsmittel. Das Aluminium muss zunächst mit Quecksilber als Amalgam aktiviert werden. Aufgrund der kürzeren Reaktionsdauer und der höheren Ausbeute ist der Weg über das Aluminiumamalgam dennoch günstiger. Anschließend wird das Bishydroxylamin mit 4-Carboxybenzaldehyd in Methanol umgesetzt. Der dabei entstehende Feststoff wird mit  $\text{NaIO}_4$  zum Radikal oxidiert und gereinigt. Zur Komplexsynthese wird die NIT - Benzoessäure mit Natronlauge zum NIT-Benzoat umgesetzt.

Der Kohlenstoff zwischen den beiden NO-Gruppen hat  $\text{sp}^2$ -Charakter wodurch eine Ausweitung des  $\pi$ -Elektronensystems auf den Phenylring ermöglicht wird. Der Phenylring erfüllt hauptsächlich eine stabilisierende Funktion. Ersetzt man ihn durch eine Carbonsäure Gruppe, erhält man ein Radikal das bei Raumtemperatur decarboxyliert. Zum zweiten ist der Ring der Kopplungspfad zwischen der ONCNO - Einheit und der verbrückenden funktionellen Gruppe.



Ab.II.11. Spinpolarisationspfad durch den Phenylring

Im Phenyl - NIT System sind die beiden aromatischen Ringe, wie in einem Biaryl - System, frei gegeneinander drehbar. Diese freie Drehbarkeit der aromatischen Systeme wird durch die Sauerstoffatome in *ortho* - Position zur Achse behindert (Atropisomerie). Die Ringe sind nicht mehr frei drehbar und bilden einen bestimmten festen Winkel zueinander, was zu einer axialen Chiralität führen kann (siehe Abb.II.12.).

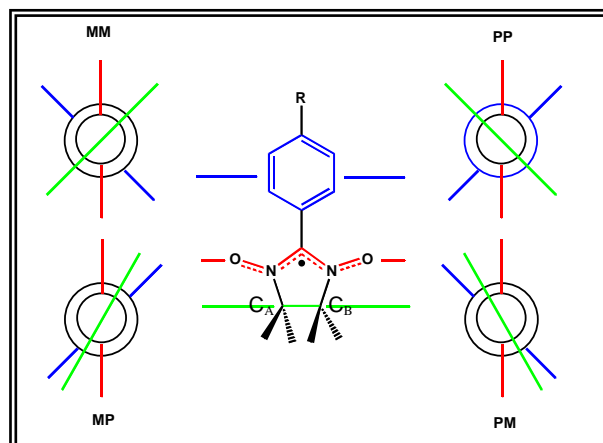


Abb. II.12. Die häufigsten Konformere der Nitronyl-Nitroxid Radikale

Eine Analyse der bekannten Kristallstrukturen der Nitronyl-Nitroxide ergab, dass es vier verschiedene mögliche Konformere gibt <sup>[59]</sup>, die durch die Anordnung der Winkel  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmt werden. Dabei ist  $\alpha$  der Winkel zwischen der  $C_A-C_B$  Bindung und der ONCNO - Ebene. Der Winkel  $\beta$  ist der Winkel zwischen der ONCNO - Ebene und dem Phenylring. Die helikale Chiralität kann jeweils über die Anwendung der CIP-Regeln mit minus (M) oder plus (P) beschrieben werden. Die weitere Analyse ergab, dass die Enantiomere in der relativ flachen pseudo- – eclipsed Form MP/PM häufiger zu finden sind als die MM/PP – Form. Aufgrund der Abwesenheit eines Chiralitätszentrums sind beide Enantiomere in gleicher Anzahl vorhanden (Racemat) und kristallisieren deswegen meistens in chiralen Raumgruppen oder enantioselektiv aus.

Auch die NIT - Carbonsäure wurde spektroskopisch untersucht, wobei sich ein typisches Muster für die Nitronyl - Nitroxide zeigt (siehe Abb.II.13.).

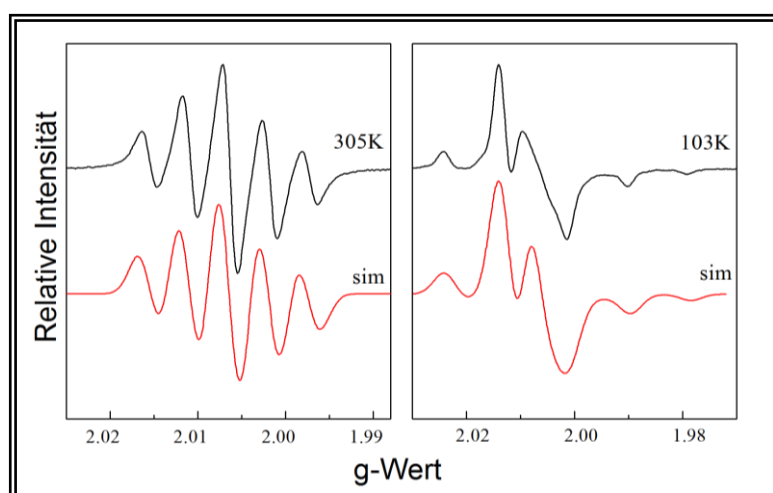


Abb. II.13 X-Band Messungen von  $O_2C-Ph-CO_2H$  bei 305K (links)/103K (rechts); schwarze Kurve: experimentelle Daten; rote Kurve: Simulation: 9.397 GHz; 305 K :  $g_{\perp} = 2.007$ ,  $g_{\parallel} = 2.005$ ,  $A_{iso} = 0,75$  mT; 103 K  $g_{\perp} = 2.008$ ,  $g_{\parallel} = 2,0007$   $A_{\perp} = -0,30$  mT  $A_{\parallel} = 1.90$  mT

Die Aufspaltung des isotropen Spektrums bei Raumtemperatur in fünf Signale ist eine Folge der Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin der beiden Stickstoffatome (siehe Abb.II.14.). Für die Übergänge im EPR gelten die Auswahlregeln:

- der Kernspin darf sich nicht ändern ( $\Delta m_I = 0$ ),
- der Spin des Elektrons muss sich um eins ändern ( $\Delta m_S = \pm 1$ ).
- Übergänge mit  $\Delta m_S = \pm 2$  werden als Halbfeldsignale bezeichnet und sind in ihrer Intensität um ein Vielfaches schwächer als das Hauptsignal, so dass sie häufig gar nicht beobachtet werden können.

Da sich die Intensitätsverteilung im Spektrum nach dem Pascalschen Dreieck beschreiben lässt, kann man anhand dieses isotropen Spektrums belegen, dass die beiden Stickstoffatome der ONCNO – Gruppe magnetisch äquivalent sind. Damit wiederum lässt sich das Modell der mesomeren Grenzstrukturen (siehe Abb.II.6.) noch einmal bestätigen.

Bei tiefen Temperaturen erhält man ein anisotropes Spektrum. Wie beim Natriumsalz des NOA-Radikals, lässt sich anhand der Größe für  $g_{\perp}$  und  $g_{\parallel}$  bzw.  $A_{\perp}$  und  $A_{\parallel}$  belegen, dass sich das ungepaarte Elektron in einem  $p_z$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbital befindet. So ist es möglich, dass die Spindichte gemäß des Prinzips der Spinpolarisation von der ONCNO - Gruppe auf das  $\pi$ -Elektronensystem des Phenylrings und die Carboxylat - Funktion übertragen werden kann.

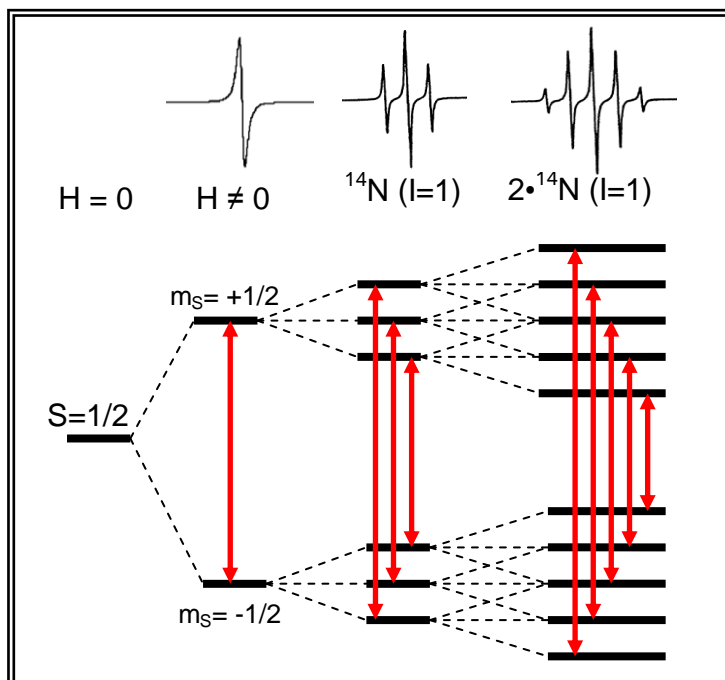


Abb. II.14. Aufspaltung der Magnetischen Niveaus eines NIT-Radikals im Magnetfeld

Ein Nachteil aller bisher vorgestellten Nitroxid Radikale ist die geringe Spindichte an der verbrückenden Carboxylatgruppe und es stellt sich die grundsätzliche Frage, wie man die Situation verbessern kann. DFT Rechnungen zeigen eine Korrelation zwischen der Elektronendichte und der Spindichte auf <sup>[60]</sup>. Das bedeutet eine elektronenziehende Gruppe in *para* - Stellung zur ONCNO - Einheit des Radikals würde nicht nur zu einer Verlagerung der Elektronendichte, sondern auch zu einer Verlagerung der Spindichte auf die funktionelle Gruppe führen (siehe Abb.II.15.).

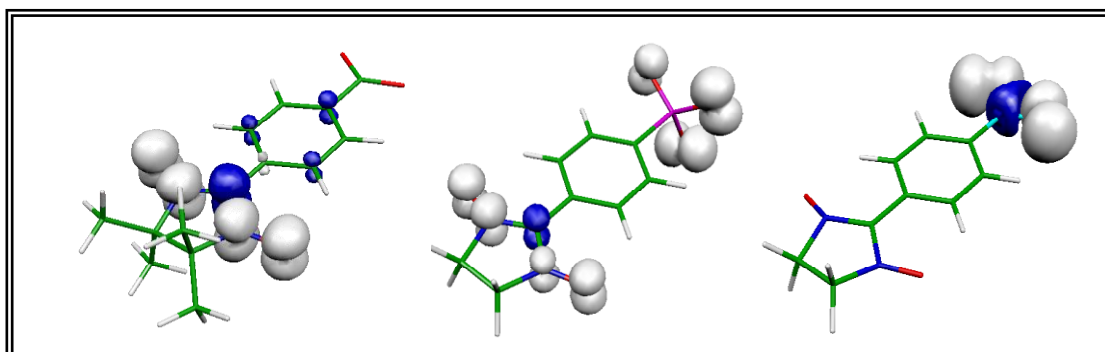


Abb. II.15. Berechnete Spindichten für verschiedene funktionalisierte Nitronyl-Nitroxid Radikale: Links: Carboxylat; mitte: Phosphonat; rechts: Boronat

Aus diesem Grund werden vor allem die Phosphonat- und die Boronat- Funktion favorisiert, da sie einen besonders starken elektronenziehende Effekt im Vergleich zum Carboxylat aufzeigen. Das EPR-Spektrum (siehe Abb. II.16.) weist die bereits beim Nitronyl-Nitroxid Benzoat gefundene Aufspaltung.

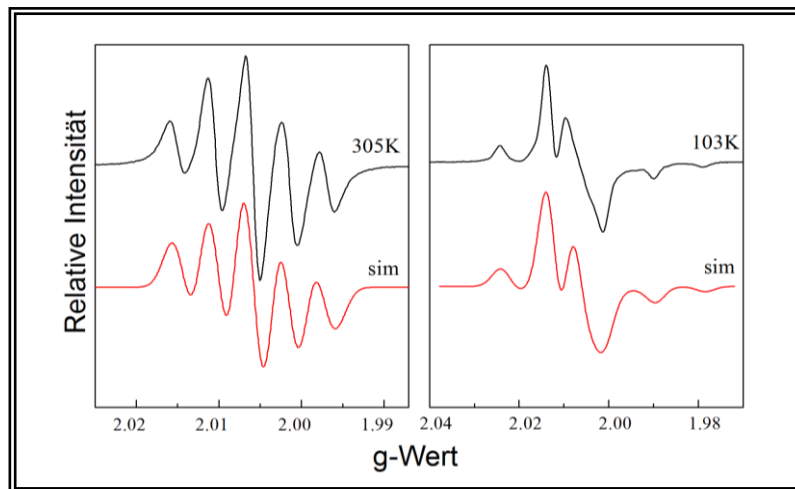


Abb. II.16. X-Band Messungen von NIT-Ph-B(OH)<sub>2</sub> bei 305K (links) /103K (rechts); schwarze Kurve : experimentelle Daten; rote Kurve : Simulation : 9.397 GHz ; 305 K  $g_{\perp} = 2,007$  ,  $g_{\parallel} = 2,004$  ,  $A_{\text{iso}} = 0,7$  mT; 103 K  $g_{\perp} = 2,008$  ,  $g_{\parallel} = 2,00087$   $A_{\perp} = -0,30$  mT  $A_{\parallel} = 1,90$  mT

Die Darstellung des Nitronyl-Nitroxid Radikals der Phenylboronsäure <sup>[61]</sup> verläuft ebenfalls nach der Methode von Ullmann über die Kondensation der 4-Formlyphenylboronsäure mit Bishydroxylamin und anschließender Oxidation mit Natriumperiodat. Im EPR zeigt sich das typische Nitronyl-Nitroxid Spektrum bei  $g_{\text{iso}} = 2,006$ . Ein Problem das bei der Synthese boronatverbrückter Komplexe auftritt, ist, dass durch Basenzugabe nicht das Boronat Dianion dargestellt wird, sondern das Trishydroxy – Anion (siehe Abb. II.17.). <sup>[62]</sup>

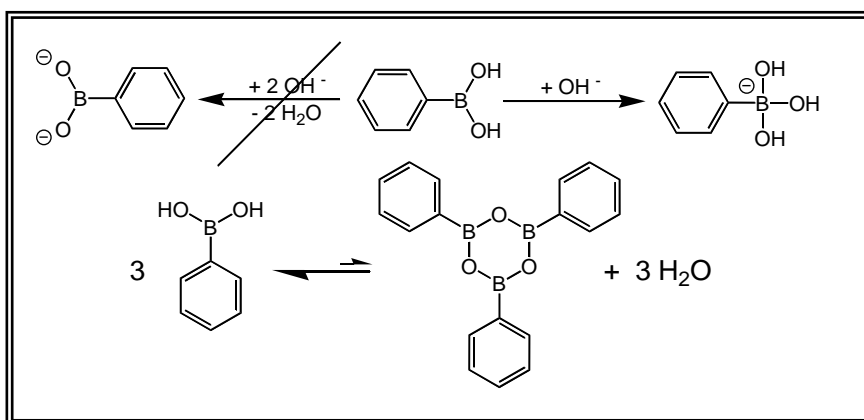


Abb.II.17. Reaktion der Phenylboronsäure mit Hydroxid - Anionen und die Bildung des cyclischen Boroxin

Aus diesem Grund kann die Komplexsynthese nicht analog zu den Carboxylaten durchgeführt werden. Weiterhin bildet die Phenylboronsäure als Elektronenmangelverbindung das cyclische trimere Boroxin – Anhydrid, wobei das Gleichgewicht dieser Reaktion auf der Seite der freien Säure liegt (siehe Abb.II.17) <sup>[63, 64]</sup>.

Um das Boronsäure-Radikal trotzdem an Mangan zu koordinieren wurde ein Verfahren benutzt, welches bereits mit der Phenylboronsäure erfolgreich durchgeführt wurde. Dabei wird Mn(II)-perchlorat mit Phenylboronsäure und dem Liganden Trimethyl - Triazacyclononan ( $\text{me}_3\text{tacn}$ ) in Aceton umgesetzt, wobei ein Mn(III) - Diphenylboronato Komplex entsteht. Die Kondensation der beiden Phenylboronat Moleküle kann als eine unvollständige Bildung des Boroxin – Anhydrids erklärt werden. Dieser Komplex kann in einem Wasser/Ethanol Gemisch zu einem gemischtvalenten Mn(III/IV) Dimer oxidiert werden welches über zwei Phenylboronate verbrückt vorliegt. Der zweifach boronatverbrückte Komplex stellt die eigentlich Zielverbindung dar (siehe Abb.II.18.).

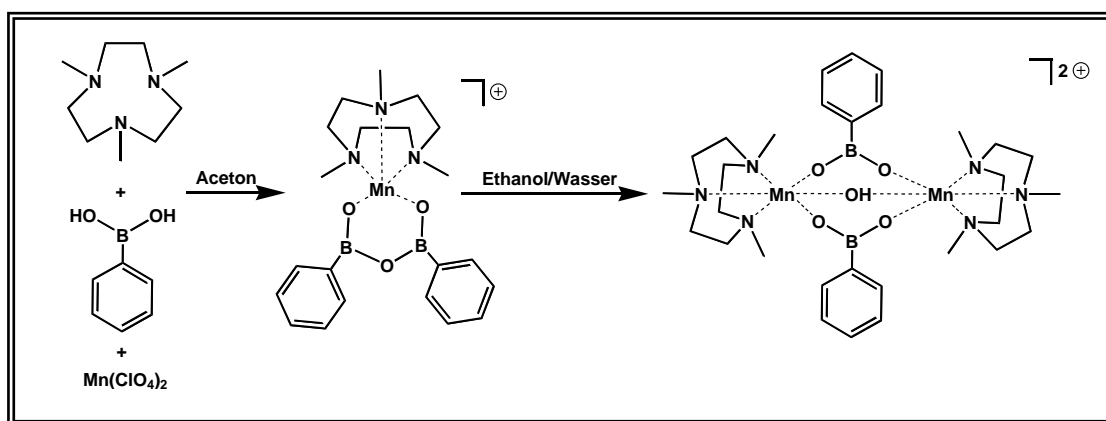


Abb.II.18. Vermutete Schritte bei der Synthese eines boronatverbrückten Komplexes

Der Austausch der Phenylboronsäure durch die NIT-Boronsäure sollte zu dem äquivalenten Mangandimer führen. Allerdings konnte die Entstehung der Mn(III) Diphenylboronato Zwischenstufe nicht beobachtet werden und es kommt zur Kristallisation der freien NIT-Boronsäure. Um die Komplexbildung zu unterstützen wurde zunächst die dimere Manganverbindung mit der Phenylboronsäure nachsynthetisiert. Das Ziel war diese nachträglich gegen die NIT-Boronsäure auszutauschen. Diese Substitution blieb jedoch aus und es wurden die Edukte zurückgewonnen.

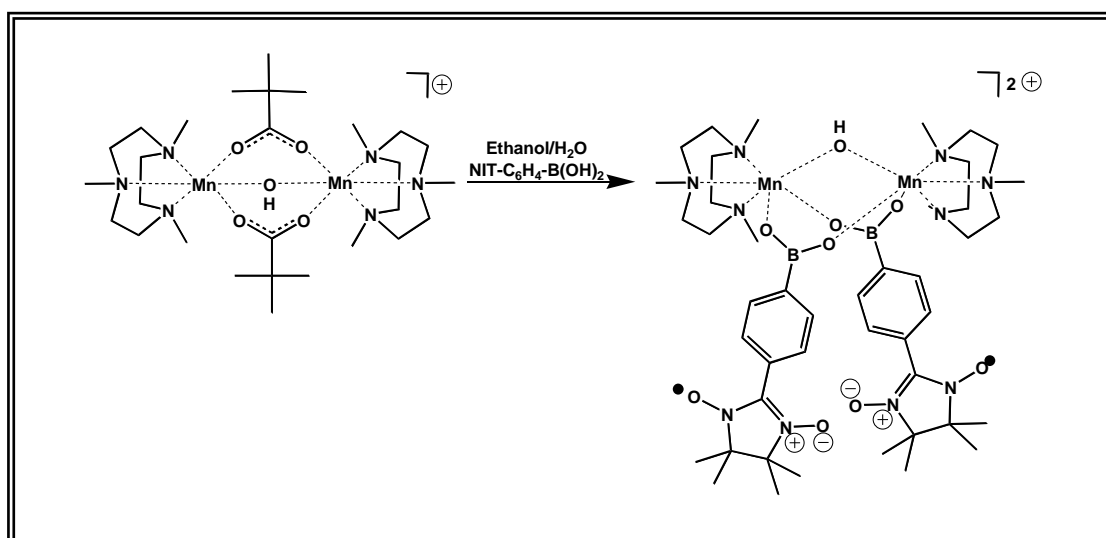


Abb.II.19. Versuchter Ligandenaustausch Pivalat gegen Boronat

In einem weiteren Versuch wurde ein pivalatverbrückter Mn(II/III)-Komplex als Ausgangsverbindung synthetisiert (siehe Abb.II.19.). Da die Pivalate aufgrund ihrer geringeren Ladung Metallionen in niedrigeren Oxidationsstufen stabilisieren als die Boronat Funktion, sollte es bei einer Oxidation zum Mn(III/IV) Komplex in einem Ethanol/Wasser Gemisch zu einem Ligandenaustausch kommen. Zusätzlich wurde  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  hinzugegeben um ein stabiles Kupferpivalat zu erzeugen und so das Pivalat ebenfalls aus dem Komplex zu drängen. Allerdings konnte auch in diesem Fall kein Ligandenaustausch festgestellt werden.

Die fehlende Analogie der Komplexsynthesen des Nitronyl-Nitroxid Boronats zu denen des Phenylboronats und der schwierige Ligandenaustausch können durch die schwächere  $\sigma$ -Donor – Eigenschaften des Radikals und durch den Elektronenzug der Nitronyl-Nitroxid Gruppe erklärt werden. Ein interessantes Detail all dieser Synthesen ist die Ähnlichkeit des Boroxin Sechs-Ringes zu den Mn(III) – Zwischenstufen, die in zwei von drei dieser boronatverbrückten Komplexen beobachtet werden konnte, und die ebenfalls in einem Sechsring angeordnet sind. Diese Zwischenstufe könnte somit nicht nur als Zwischen- oder Nebenprodukt angesehen werden, sondern kann einen notwendigen Syntheseschritt darstellen, ohne den die Bildung eines boronatverbrückten Komplexes nicht möglich ist

Der Versuch die NIT - Phenylphosphonsäure zu synthetisieren wird durch die komplizierte Synthese der 4-Formylphosphonsäure erschwert. Das Problem ist dabei die stark desaktivierende Wirkung der Phosphonsäuregruppe auf den aromatischen Ring. Eine bereits erfolgreich durchgeführte Syntheseroute über eine Palladium katalysierte Hirao - Kupplung<sup>[65]</sup> lieferte den Aldehyd in nur geringen Ausbeuten. Durch eine Michaelis-Arbuzow Reaktion unter Nickelkatalyse<sup>[66]</sup> können aus dem 4-Brombenzaldehyd. größere Mengen des Aldehyds erhalten werden. Die Synthese zum NIT-Radikal verläuft wieder über eine Kondensationsreaktion mit dem Bishydroxylamin und anschließender Oxidation mit  $\text{PbO}_2$ . Die freie Phosphonsäure kann aufgrund der geringen Löslichkeit nur in DMF oder DMSO aufgearbeitet werden, wodurch eine Kontamination mit  $\text{PbO}/\text{PbO}_2$  auftrat. Die Wechselwirkung mit den polaren und koordinierenden Lösungsmitteln wie DMSO führt auch zu einer Verbreiterung der Signale im EPR-Spektrum (siehe Abb.II.20.).

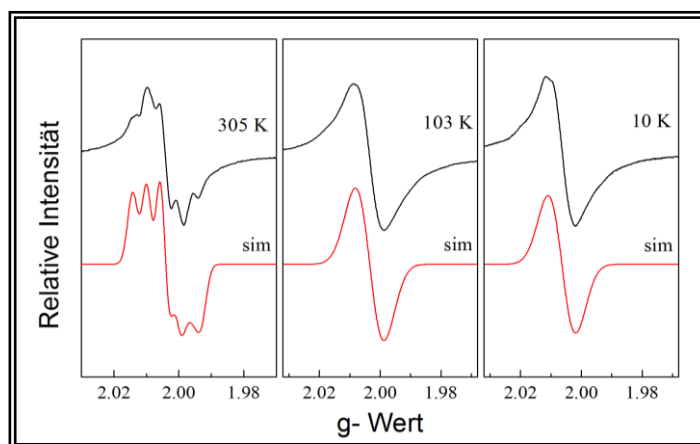


Abb. II.20 X-Band Messungen von NIT-Ph-PO(OH)<sub>2</sub> bei 305K (links) / 103 K (mitte) / 10K (rechts); schwarze Kurve: experimentelle Daten; rote Kurve: Simulation: 9.397 GHz; 305 K  $g_{\perp} = 2.007$ ,  $g_{\parallel} = 2.005$ ,  $A_{\text{iso}} = 0,75$  mT;  
103 K/ 10 K  $g_{\perp} = 2.008$ ,  $g_{\parallel} = 2,0007$   $A_{\perp} = -0,30$  mT  $A_{\parallel} = 1.90$  mT

Eine Aufarbeitungsmöglichkeit ist die Darstellung des NIT - Phenylphosphonats, welches wesentlich besser in Alkoholen löslich ist und so leichter aufgereinigt werden kann. Das EPR-Spektrum des NIT - Phenylphosphonats zeigt bei Raumtemperatur und in gefrorener Lösung das typische Nitronyl-Nitroxid Spektrum.

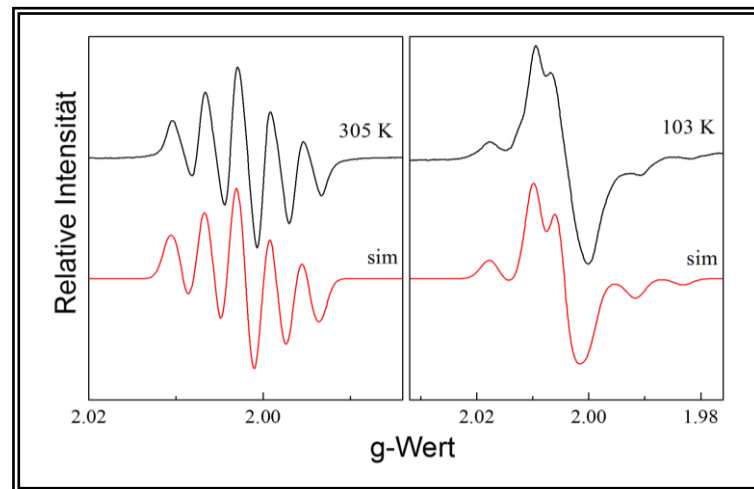


Abb. II.21. X-Band Messungen von NIT-Ph-PO(ONa)<sub>2</sub> bei 305K (links) /103K (rechts); schwarze Kurve : experimentelle Daten; rote Kurve: Simulation: 9.397 GHz; 305 K  $g_{\perp} = 2.007$ ,  $g_{\parallel} = 2.005$ ,  $A_{\text{iso}} = 0,75$  mT; 103 K  $g_{\perp} = 2.008$ ,  $g_{\parallel} = 2,0007$   $A_{\perp} = -0,30$  mT  $A_{\parallel} = 1.90$  mT

Da nun sowohl das Phosphonat, als auch die freie Phosphonsäure dargestellt werden konnten, bleibt die Frage ob man die berechnete Verschiebung der Spindichte auch im EPR beobachten kann. In den oben gezeigten cw X-Band Spektren zeigen sich keine deutlichen Unterschiede. Eine Möglichkeit gezielt die Größe der Spindichte auf verschiedenen Nuklei (Stickstoff, Phosphor, Natrium,...) zu untersuchen bieten die gepulsten Messmethoden (ENDOR, ESEEM, HYSCORE,...). Bei ENDOR und ESEEM – Spektren kommt es jedoch häufig zur Überlagerung von Spektren verschiedener Isotope. Die HYSCORE Methode ist deswegen besonders für die Untersuchung an den Nitronyl-Nitroxid Radikalen geeignet, da sie eine gute spektrale Auflösung und die Trennung verschiedener Hyperfeinfeld-Kopplungen ermöglicht. Die Pulsabfolge  $\pi/2$ - $\tau$ - $\pi/2$ / (siehe Abb.II.22.) erzeugt Kernkohärenzen, die sich in der Zeit  $t_1$  entwickeln können und dann durch einen Inversionspuls gemischt werden<sup>[67]</sup>. In der Zeit  $t_2$  entwickeln sich die Kernkohärenzen neu und werden durch einen vierten Puls in ein messbares Signal umgewandelt.

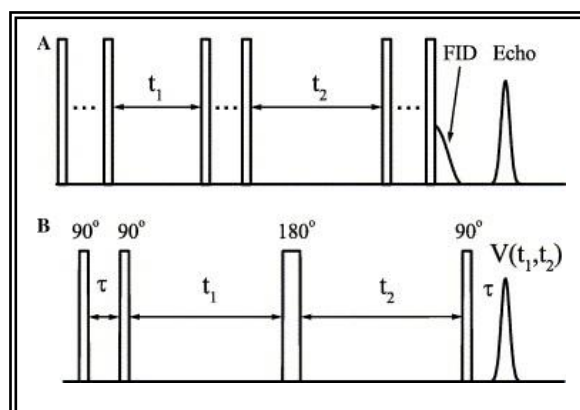


Abb. II.22. Allgemeine Pulsabfolge von 2D EPR Spektren (oben) und spezielle Pulssequenz in HYSCORE - Experimenten (unten).

Das Spektrum wird in zwei Zeitdomänen  $t_1$  und  $t_2$  gemessen, indem man bei konstantem  $t_1$  und verschiedenen Werte für  $t_2$  aufnimmt und das Gleiche für  $t_1$  bei konstantem  $t_2$ . Durch zwei Fouriertransformationen für  $t_1$  und  $t_2$  erhält man ein zweidimensionales Frequenzspektrum mit den Achsen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  (siehe Abb.II.23.)

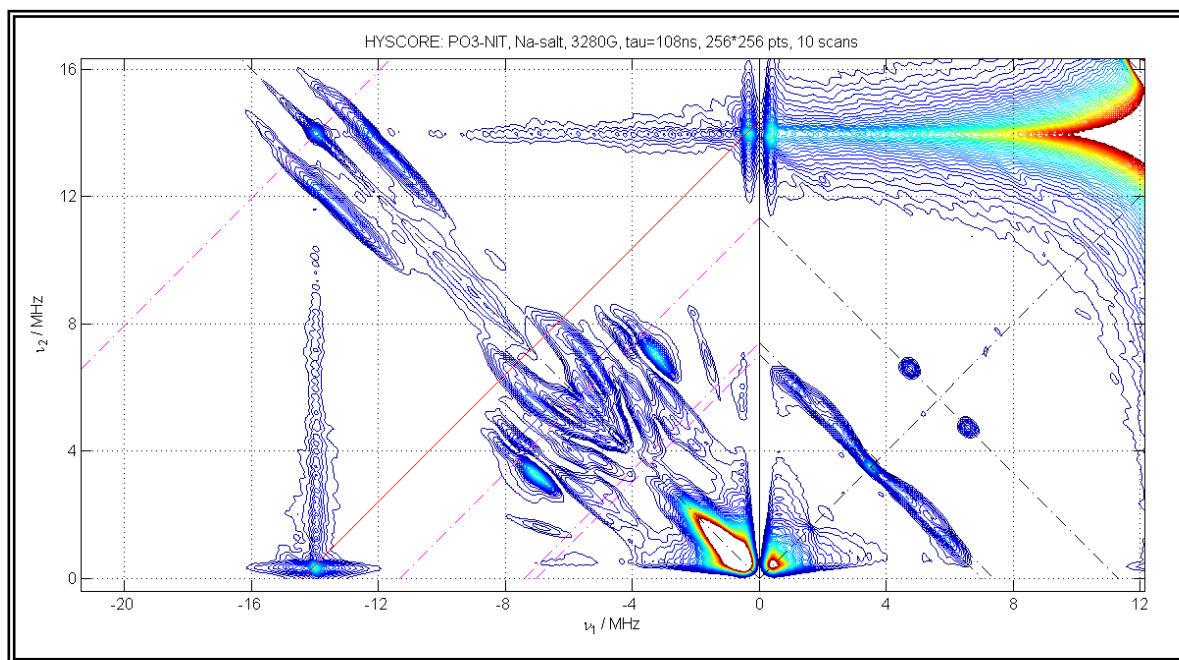


Abb. II.23. HYSORE – Spektren des NIT-Phosphonats

Die Auswertung der beiden Spektren führt zu mehreren qualitativen Ergebnissen. Im Spektrum des Natriumsalzes bzw. Phosphonats sind eindeutig Signale des Phosphors und des Stickstoffs zu erkennen, was nach den DFT – Rechnungen (siehe Abb.III.15) zur Spindichte auf beiden Atomen zu erwarten war. Im Spektrum der freien Phosphonsäure (siehe Abb.II.24.) sind jedoch weder Signale des Phosphors, noch Signale des Stickstoffs zu erkennen.

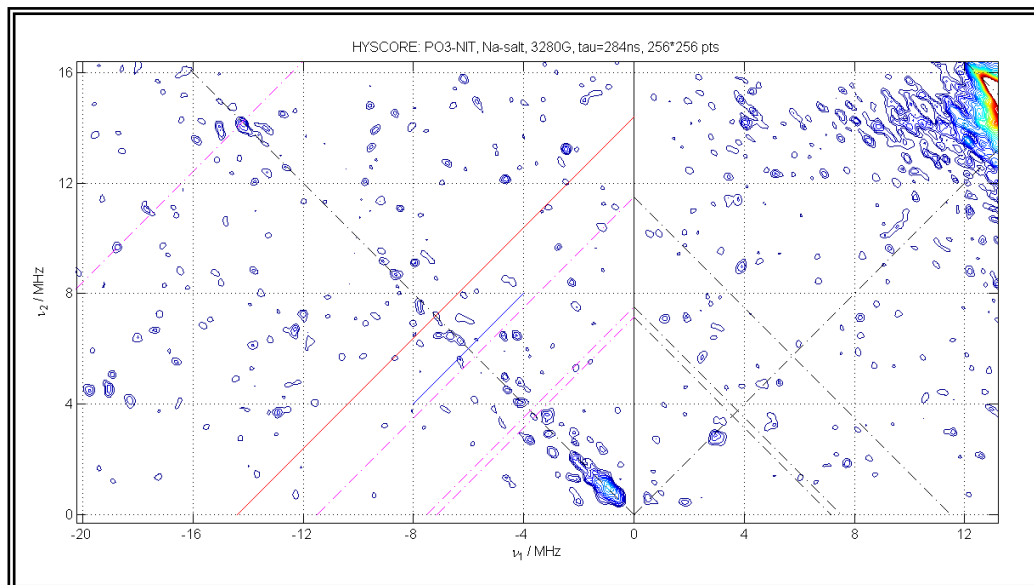


Abb. II.24. HYSORE – Spektren der NIT-Phosphonsäure

Das fehlende Signal des Phosphors beweist, dass sich dort keine oder wesentlich weniger Spindichte befindet im Vergleich zum Phosphonat. Das fehlende Signal des Stickstoffs ist eine Folge der extremen hohen Spindichte auf der ONCNO – Gruppe und kann über HYSCORE – Messungen nicht mehr detektiert werden.

Damit ist rein qualitativ die Verschiebung der Spindichte auf die funktionelle Gruppe bewiesen. Quantitative Aussagen können aus diesem Spektrum nur bedingt gewonnen werden, da die Konzentrationen der beiden Lösungen unterschiedlich sind und das Spektrum der freien Phosphonsäure nur in einer Mischung aus DMSO und Methanol aufgenommen werden konnte

#### II.4.Fazit

Radikale sind paramagnetische Verbindungen, deren hohe chemische Reaktivität eine genaue Untersuchung stark erschwert. Um stabile Metall - Radikal Verbindungen zu erzeugen werden jedoch langlebige Radikale benötigt. In einem ersten Versuch werden Liganden basierend auf den Wursterschen Radikalen verwendet. Es zeigt sich jedoch, dass diese Radikale aufgrund ihrer kinetischen Stabilität zwar langlebig, aber nicht isolierbar sind. Ein solches Radikal bezeichnet man als persistent und ist nicht zur Synthese von Metall – Radikal Verbindungen geeignet.

Radikale mit einer wesentlich höheren thermodynamischen Stabilität sind die Nitroxid und Nitronyl-Nitroxid Radikale, die sich auch als reine Substanzen isolieren lassen. Diese Radikale werden aufgrund ihrer hohen Stabilität auch als „Stabile Radikale“ bezeichnet und sind besonders gut zur Darstellung radikalverbrückter Metallidmere geeignet. Dabei können verschiedene funktionelle Gruppen wie Carboxylate, Phosphonate und Boronate zur Koordination des NIT-Radikals an die Metallionen eingesetzt werden. Die Metalle und Radikale können durch die EPR-Spektroskopie und die Messung der magnetischen Suszeptibilität eindeutig bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen identifiziert und untersucht werden. Anhand der der Hyperfeinstruktur des EPR-Signals bei tiefen Temperaturen, kann belegt werden, dass das ungepaarte Elektron in einem  $\pi^*$  - Orbital der NO – Bindung lokalisiert ist. Dies ist ein entscheidendes Kriterium, durch das eine Übertragung von Spindichte auf das  $\pi$  - Elektronensystem des Benzoats möglich wird und so auch ein Austauschpfad zwischen der ONCNO – Einheit des NIT – Radikals und den Metallionen existieren kann.

Durch den Vergleich der HYSCORE Spektren der NIT- Phenylphosphonsäure und des NIT-Phenylphosphonats konnte, eine durch DFT Rechnungen vorhergesagte, Verschiebung der Spindichte in die Richtung der funktionellen Gruppe, qualitativ nachgewiesen werden. Dies macht die NIT - Phenylphosphonsäure zu einem interessanten Reagenz zur Bildung von Metall – Radikal zweidimensionalen Schichtstrukturen oder eindimensionalen Ketten im Sinne des Metall-Radikal Ansatzes. Die maximale Verschiebung der Spindichte auf die funktionelle Gruppe sollte bei der NIT-Phenylboronsäure zu erwarten sein. Diese lässt sich jedoch nicht so leicht deprotonieren, wie die Benzoesäure oder Phenylphosphonsäure. Das koordinationschemische Verhalten kann auch

nicht durch die Verwendung der Phenylboronsäure simuliert werden. Alle Untersuchungen deuten auf eine entscheidende Rolle des Chelatliganden hin, der die beiden Manganionen auf einer hohen Oxidationsstufe stabilisieren muss. Die Bildung zweikerniger Metallkomplexe muss von diesem Liganden so stark begünstigt werden, dass auch ein sehr schwacher Ligand wie die NIT-Phenylboronsäure einen verbrückten Metallkomplex bilden kann. Eine Zuhilfenahme anderer verbrückender Liganden z.B. Pivalate oder Acetate, sollte vermieden werden, da ein späterer Ligandenaustausch gegen die Phenylboronsäure kaum noch möglich ist.

## II.5. Literaturangaben

- [46] David J. Szalda Siegfried Schindler, and Carol Creutz, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 2255 - 2264.
- [47] Alfredo Meredes und Gabriel Germain, *Chemical Society Dalton Transactions* **1990**, 1477 - 1491.
- [48] E. Blasius und G. Olbrich, *Zeitschrift für Analytische Chemie* **1956**, *151*, 81 - 85.
- [49] Ulrich Nickel, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, *3*, 89 - 97.
- [50] Uhlig E., *Zeitschrift für Chemie* **1964**, *12*, 463 - 464.
- [51] Reinhard Kirmse and Joachim Stach, *ESR-Spektroskopie*, Akademie-Verlag Berlin, **1985**.
- [52] G.V. Romanenko O.V. Koreneva, V.N. Ikorskii, S.V. Fokin, and V. I. Ovcharenko, *Journal of Structural Chemistry* **2001**, *42*, 820-825.
- [53] Lanrong Bi Yihui Wu, Wei Bi, Jingfang Ju and Shiqi Peng, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2006**, *14*, 5711-5720.
- [54] Jean-Pascal Sutter Oscar benedi Borobia, *Chemistry, A European Journal* **2005**, *11*, 128 - 139.
- [55] Laure Catala Daniel Maspoch, Philippe Gerbier, daniel Ruiz-Molina, José Vidal-Gancedo, Klaus Wurst, Concepció Rovira , and Jaume Veciana, *Chemistry, A European Journal* **2002**, *8*, 3635 - 3645.
- [56] Alessandro Bencini and Dante Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**.
- [57] R. Darcy Edwin F. Ullmann, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 7049 - 7059.
- [58] Paul Rey Catherine Hirel, *Chemistry, A European Journal* **2001**, *7*, 2009 - 2014.
- [59] David B. Ambilino Maria Minget, Klaus Wurst and Jaume Veciana, *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 2* **2001**, 670-676.
- [60] Eva Rentschler Ulrich Schatzschneider, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **2003**, *638*, 163-167.
- [61] K. Kobayashi T. Akita, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 346-349.
- [62] R. Pizer S. Friedmann, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 6059-6062.
- [63] Jeremy Kua and Peter M. Iovine, *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 8938-8943.
- [64] Steinberg and McCloskey, *Progress in Boron Chemistry* **1964**, *1*, 382-385.
- [65] T. Masanuga T. Hirao, N. Yamada, Y. Ohshiro, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1982**, *55*, 909-913.
- [66] Hanzhen Feng Chengye Yuan, *Synthesis* **1990**, 140-141.
- [67] Alexander G. Maryasov and Michael K. Bowman, *Journal of Magnetic Resonance* **2006**, *179*, 120-135.

## Kapitel III

# Komplexe symmetrischer Liganden mit Alkoxy - Brücke

Als Ligand wurde der Chelatligand N,N,N',N'-Tetrakis(2-(1-*n*-Propylbenzimidazolyl))-2-hydroxy-1,3-diaminopropan (**N-nPr-HPTB**) verwendet. Dieses Tetrabenzimidazol bildet ein symmetrisches Ligandensystem, welches mit insgesamt sechs Stickstoffatomen zwei Bindungstaschen für Metallionen ausbilden kann, die zusätzlich über eine Alkoxy-Gruppe miteinander verbrückt werden.

Die Synthese des Liganden beginnt mit der käuflich verfügbaren Tetracarbonsäure, die in einer Kondensationsreaktion mit *o*-Phenylendiamin umgesetzt wird <sup>[68]</sup>. Um das Löslichkeitsverhalten weiter zu verbessern werden die sekundären Amine des Benzimidazolringes mit *n*-Propylbromid alkyliert<sup>[69]</sup>. Die Propylgruppen machen den Komplex nach außen so unpolar, dass er in polaren protischen Lösungsmitteln wie Methanol unlöslich wird und abfiltriert werden kann. Bei den Kristallisationen der Metallkomplexe kann die *n*-Propylgruppe zusätzlich auch Hohlräume in der Kristallpackung ausfüllen, die ansonsten von freien unkoordinierten Lösungsmittelmolekülen aufgefüllt werden müssten.

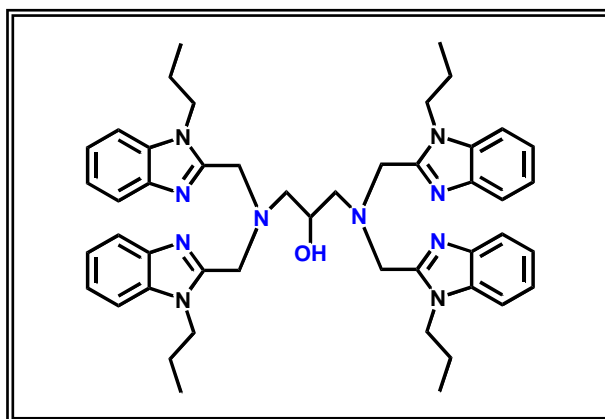


Abb.III.1. Ligand N-nPr-HPTB (Koordinationsstellen blau gekennzeichnet)

Zur Darstellung der Metallkomplexe wird der Ligand in Methanol gelöst und mit der methanolischen Lösung eines Metallsalzes versetzt. Die Metallionen werden in den beiden Bindungstaschen koordiniert und über die Alkoxy-Gruppe miteinander verbrückt. Die freien Koordinationsstellen werden durch Lösungsmittelmoleküle oder koordinierende Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , ...) besetzt. Carboxylate verdrängen diese Moleküle und verbrücken die beiden Metalle zusätzlich. Der nach außen unpolare Komplex wird in Methanol unlöslich und kann abfiltriert werden. Nach dem Trocknen wird er in Acetonitril gelöst und filtriert. Durch Diffusion von Diethylether in die Acetonitril Lösung lassen sich Einkristalle gewinnen. Die Einlagerung von unkoordinierten Lösungsmittelmolekülen bewirkt einen schnellen Alterungsprozess der Einkristalle die aus diesem Grund in Diethylether aufbewahrt werden müssen.

### III.1. Mangan und Eisen

Bei einer Koordinationszahl von fünf kann der Koordinationspolyeder eine trigonale bipyramidale oder eine quadratisch planare Geometrie annehmen. Ein Parameter der eine Aussage darüber gibt um welche idealen Polyeder es sich handelt gibt der von Rijdeijk eingeführte Wert  $\tau$ <sup>[70]</sup>. Ein Wert um eins steht für eine trigonale Bipyramide, während ein Wert von null für eine quadratische Pyramide steht. Werte zwischen null und eins geben eine Aussage über den Grad der Verzerrung des Polyeders.

Die Verbindung  $[\text{Mn}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NO}_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2$  (**1**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die beiden Mangan(II)-Ionen liegen in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen vor. Ein Manganion ist trigonal bipyramidal koordiniert ( $\tau = 1$ ), während das andere Manganion verzerrt oktaedrisch umgeben ist. Die Erhöhung der Koordinationszahl von fünf auf sechs wird durch die zusätzliche Koordination eines Acetonitrilmoleküls ermöglicht. Die beiden Metalle werden durch die Alkoxy-Gruppe des Liganden und zusätzlich über die Carboxylat Gruppe des Nitrobenzoates verbrückt. Der Abstand der beiden Metallionen beträgt 350,0(1) pm. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle III.1. und Abb.III.1. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

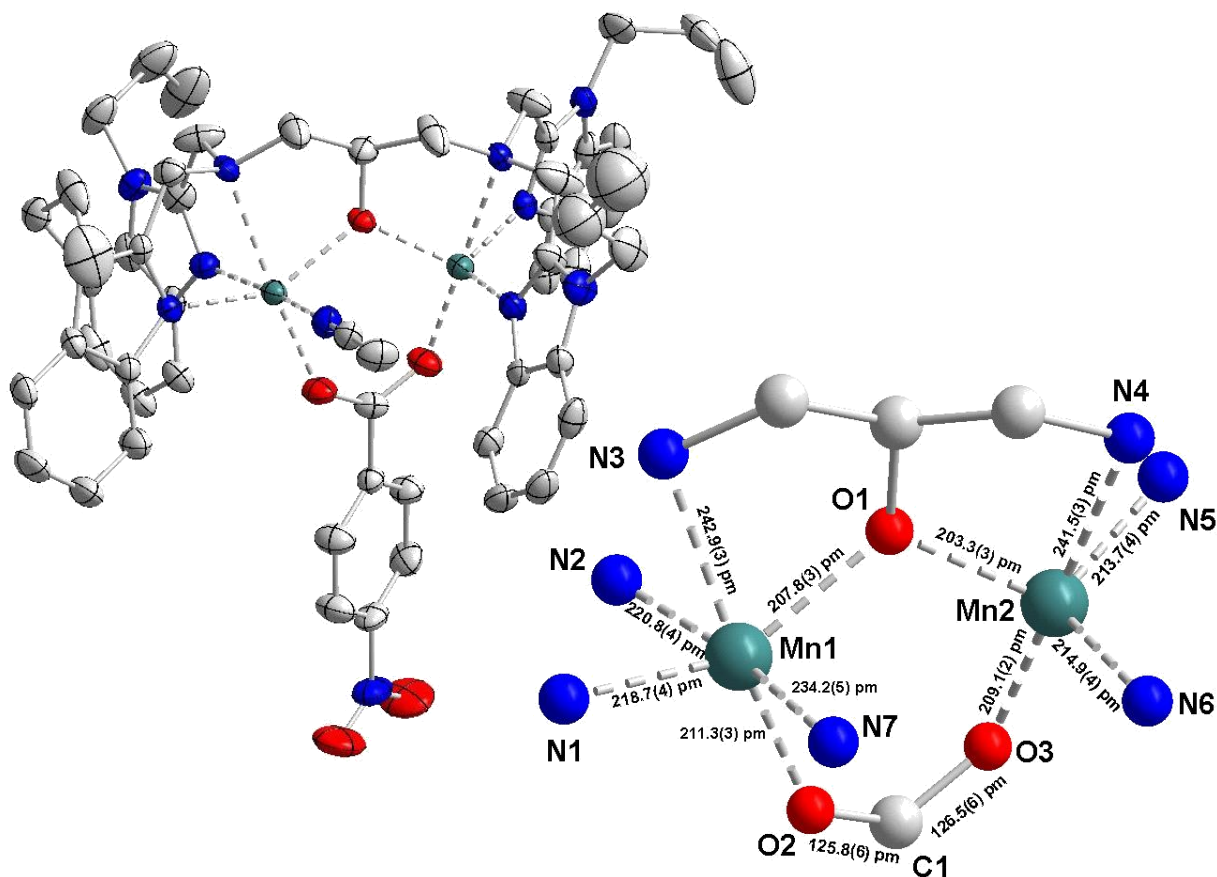


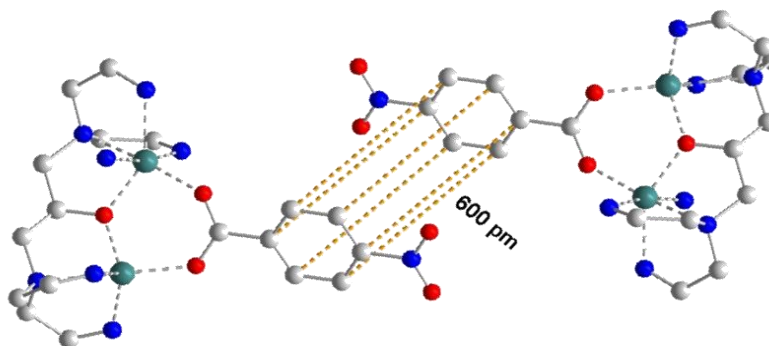
Abb. III.2. :links: Verbindung **1** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Die Koordination eines Metallions ist immer ein Kompromiss zwischen elektronischen und sterischen Parametern. Auf der einen Seite bevorzugt Mangan(II) im High-Spin Zustand lieber die Koordinationszahl sechs und damit den Oktaeder, während der Ligand zusammen mit dem Carboxylat, zwei trigonal bipyramidale Koordinationstaschen anbietet. Im Falle von Verbindung **1** (siehe Abb.III.2.) sind beide Einflüsse ähnlich groß, was zu unterschiedlichen Koordinationszahlen führen kann.

Tabelle III.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **1**

Ausgewählte Bindungslängen			
Mn1 – N1	218,7(4) pm	Mn2 – N4	241,5(3) pm
Mn1 – N2	220,8(4) pm	Mn 2 – N5	213,7(4) pm
Mn1 – N3	242,9(3) pm	Mn 2 – N6	214,9(4) pm
Mn1 – O1	207,8(3) pm	Mn 2 – O1	203,3(3) pm
Mn1 – O2	211,3(3) pm	Mn 2 – O3	209,1(2) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N3 – Mn 1 – O2	167,5(1)°	N4 – Mn 2 – O3	179,3(1)°
N1 – Mn 1 – O1	144,9(1)°	N5 – Mn 2 – N6	118,7(1)°
N2 – Mn 1 – N7	169,5(1)		
Mn 1 – O1 – Mn 2	116,7(1)°	O2 – C1 – O3	125,3(4)°

Um bei der Diskussion der magnetischen Daten eine Beteiligung intermolekularer magnetischer Wechselwirkungen ausschließen zu können, betrachtet man auch die Packung der Moleküle im Kristall. Es zeigt sich, dass die beiden Manganionen von den Ionen eines benachbarten Moleküls weit genug entfernt sind um signifikante dipolare Wechselwirkungen auszuschließen. Die coplanare Position der Phenylringe benachbarter Moleküle weist zwar auf ein „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“ hin allerdings können aufgrund des hohen Abstandes von 600 pm magnetische Wechselwirkungen ausgeschlossen werden (siehe Abb.III.3.).

Abb. III.3:  $\pi$ - $\pi$ - stacking von Verbindung **1**

Die Verbindung  $[\text{Mn}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (**2**) (siehe Abb.III.4.) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P1_121/n$ . Der Kristall enthält Acetonitril als unkoordiniertes Lösungsmittel. Die beiden Manganionen liegen beide trigonal bipyramidal koordiniert vor ( $\tau = 0.97$  bzw.  $\tau = 1.04$ ). Damit bestätigt sich an dieser Stelle, dass die unterschiedliche Koordinationszahl der beiden Mangan(II)-Ionen ein Packungseffekt und kein genereller Trend ist.

Der Abstand der beiden Manganionen beträgt 354 pm. Das Radikal weist zwei wichtige Torsionen auf. Zum einen ist die Carboxylat-Gruppe zum Benzolring um  $10^\circ$  gedreht und der Benzolring zur ONCNO - Einheit noch mal um  $43^\circ$ . Die Torsion innerhalb des Fünfrings liegt bei  $3^\circ$ . Damit handelt es sich hier um das am häufigsten anzutreffende MP-Konformer eines Nitronyl-Nitroxid Radikals.

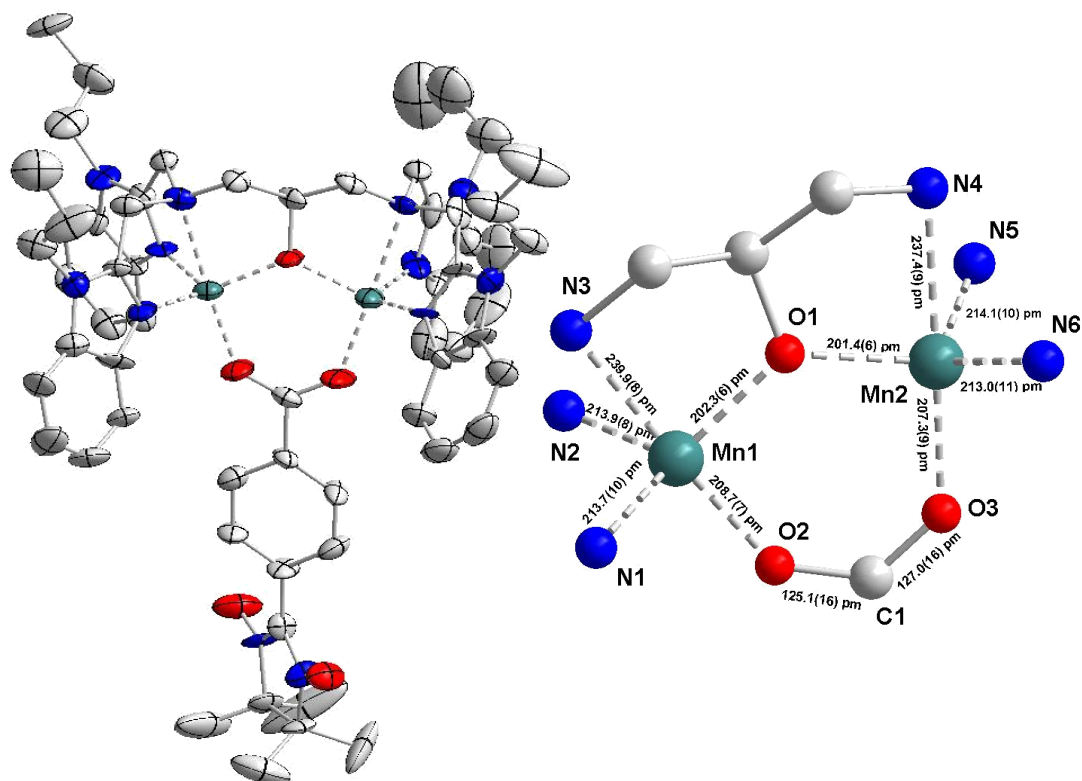


Abb. III.4. :links: Verbindung **2** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Der Abstand zwischen dem Radikalzentrum und den Manganionen beträgt 900 pm. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Abb. III.4. und Tabelle III.2. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und -Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle III.2: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **2**

Ausgewählte Bindungslängen			
Mn1 – N1	213,7(1) pm	Mn2 – N4	237,4(9) pm
Mn1 – N2	213,9(8) pm	Mn 2 – N5	214,1(1) pm
Mn1 – N3	239,9(8) pm	Mn 2 – N6	213,0(1) pm
Mn1 – O1	202,3(6) pm	Mn 2 – O1	201,4(6) pm
Mn1 – O2	208,7(7) pm	Mn 2 – O3	207,3(9) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N3 – Mn 1 – O2	176,7(3)°	N4 – Mn 2 – O3	179,1(4)°
N1 – Mn 1 – O1	118,3(3)°	N5 – Mn 2 – N6	116,7(4)°
Mn 1 – O1 – Mn 2	122,9(3)°	O2 – C1 – O3	125,8(1)°

Anders als die nitrobenzoatverbrückte Verbindung **1** zeigt Verbindung **2** kein „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“ zwischen den Phenylringen. Der intermolekulare Abstand zwischen den verschiedenen NO Einheiten ist groß genug um dipolare Wechselwirkungen auszuschließen. Auffällig ist der Abstand von 450 pm zwischen dem Radikal und dem Manganion eines benachbarten Moleküls (siehe Abb.III.5.).

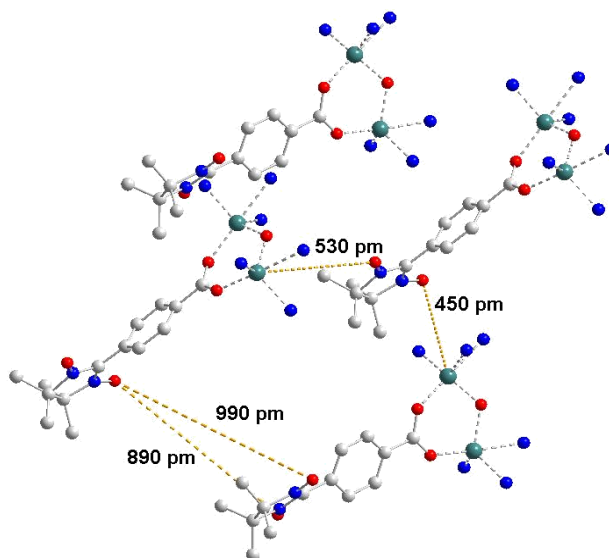


Abb. III.5: Intermolekulare kurze Abstände von Verbindung **2**

Die spektroskopischen Daten der Infrarot Spektren werden im Experimentellen Teil C diskutiert, da sie nur die verbrückende Funktion der Carboxylat Gruppe belegen und das Perchlorat Anion als Gegenion bestätigen. Alle Daten bestätigen somit nur die Ergebnisse, die aus der Röntgenstrukturanalyse schon gewonnen werden konnten. Das UV/Vis/NIR –Spektrum zeigt im UV- Bereich die Übergänge des Tetrabenzimidazol - Liganden. Im Vis/NIR Bereich kann man sowohl für Verbindung **1** als auch für **2** keine Signale des Mn(II) erkennen, da im High-Spin Zustand alle d-d Übergänge spinverboten sind. Dafür ist bei 606 nm die breite Absorptionsbande des  $n\pi^*$  - Übergangs des NIT Radikals erkennbar (siehe Abb.III.6.). Die Absorption gelben und roten Lichts bei dieser Wellenlänge ist die Ursache der intensiven blauen Färbung und erklärt warum Einkristalle von Verbindung **2** je nach Drehung dunkelblau bis dunkelgrün schimmern.

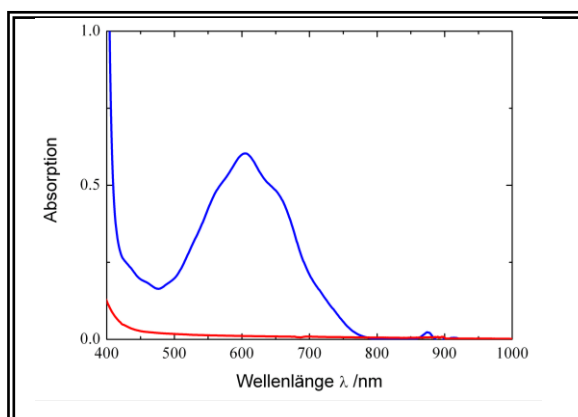


Abb. III.6. : UV/Vis/NIR Spektrum von Komplex **1**(rot) und **2**(blau) in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Toluol}$

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **1** in einem Magnetfeld von einem Tesla weist in der Auftragung des Produktes  $\chi T$  gegen T einen deutlich abnehmenden Verlauf auf, was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung schließen lässt.

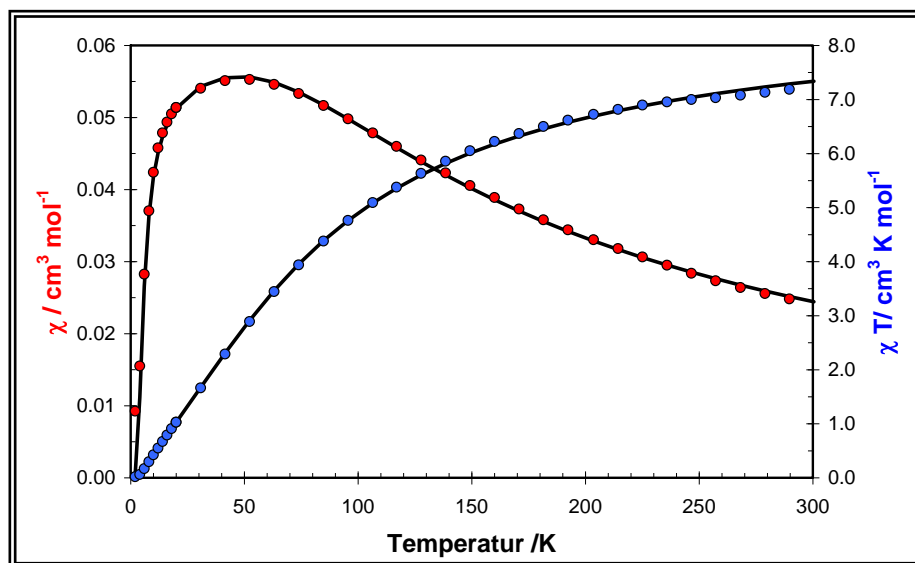


Abb. III.7: Magnetische Messungen für **1** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie.

Bei Raumtemperatur findet man einen Wert für  $\chi T$  von  $7,2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Dieser liegt damit etwas unterhalb des theoretischen Spin-only Wertes für zwei unabhängige  $S = 5/2$  Zentren ( $d^5$ , High Spin), was zusätzlich auf eine stärkere antiferromagnetische Wechselwirkung hindeutet. Bei tiefen Temperaturen läuft die Kurve gegen einen Wert von null, was auf einen diamagnetischen Grundzustand hindeutet. Die Analyse der Struktur zeigt eindeutig, dass die magnetischen Wechselwirkungen intramolekular sind.

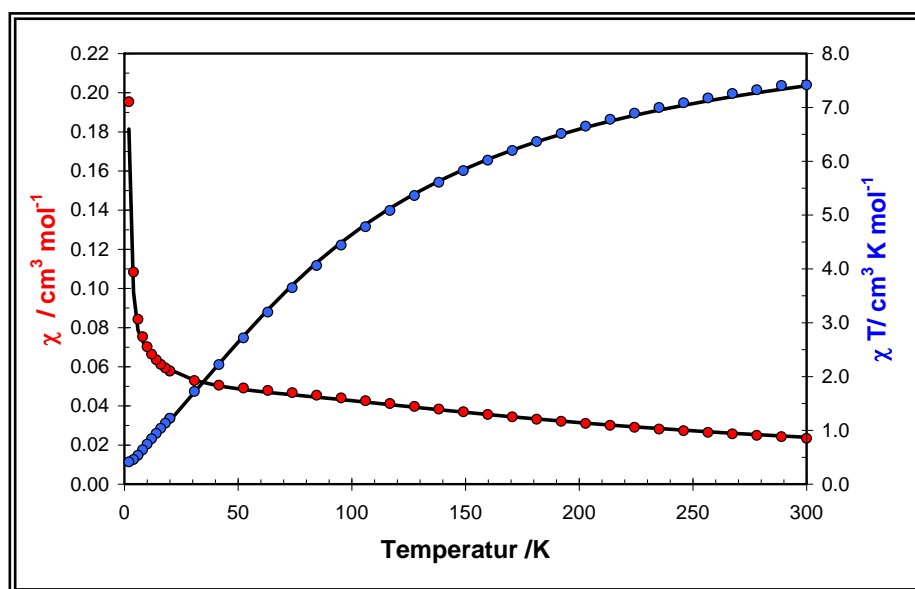


Abb.III.8:: Magnetische Messungen für **2** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Aus diesem Grund wird nur eine Kopplung zwischen den beiden Manganionen berücksichtigt. Die Simulation führt zu einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{Mn-Mn}} = -5.8 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $g$ -Werte der beiden Manganionen werden für die Simulation gleichgesetzt und man erhält einen Wert von  $g = 2,0$ , was für  $\text{Mn}^{2+}$  im High-Spin Zustand zu erwarten ist. Die Werte für Verbindung **2** zeigen ebenfalls deutlich dominierende antiferromagnetische Wechselwirkungen mit einem Wert für  $\chi T$  bei Raumtemperatur von  $7,0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Dieser ist damit niedriger als der Wert von Verbindung **1** bei gleicher Temperatur, obwohl ein paramagnetisches Zentrum mehr in der Verbindung vorhanden ist. Dies ist auf eine stärkere antiferromagnetische Wechselwirkung zurückzuführen.

Bei tiefen Temperaturen läuft die Kurve nicht gegen null, was aufgrund der ungeraden Anzahl der Spins zu erwarten ist. In Kapitel I. wurde bereits deutlich, dass der Austausch - Parameter  $J$  immer nur auf zwei paramagnetische Zentren angewendet werden kann. Da mit dem Radikal nun ein drittes paramagnetisches Zentrum in der Verbindung vorhanden ist, muss dies durch ein Kopplungsschema dargestellt werden. Da jedes der drei Zentren mit allen anderen magnetisch wechselwirken kann, erhält dieses Schema die Form eines Dreiecks mit drei Kopplungskonstanten (siehe Abb. III.9.).

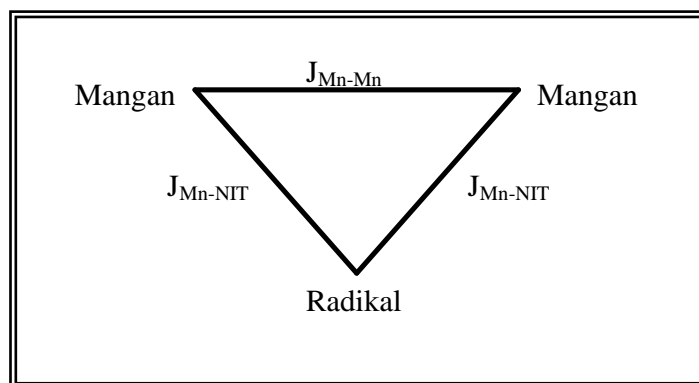


Abb. III.9. Kopplungsschema für **2** (Mn-Mn-NIT)

Eine davon steht für die magnetische Wechselwirkung zwischen den Manganionen, während die anderen beiden die Wechselwirkung zwischen dem Radikal und einem speziellen Manganion beschreiben. Zur Vereinfachung werden diese beiden Kopplungskonstanten gleichgesetzt, obwohl die beiden Manganionen nicht kristallographisch äquivalent sind. Diese Näherung ist nur möglich da es sich um einen symmetrischen Komplex handelt und die beiden Ionen in nahezu der gleichen chemischen Umgebung vorliegen. Im Rahmen der DFT - Rechnungen wird noch einmal auf die Richtigkeit dieser Näherung eingegangen. Entscheidend ist, dass anhand dieses Kopplungsschemas Simulationen der magnetischen Messungen durchgeführt werden können.

Während der Simulation fällt auf, dass die Kopplungskonstante für die Mangan-Radikal Wechselwirkung  $J_{\text{Mn-NIT}}$  stark variiert werden kann und es bei gleichzeitiger Veränderung der Kopplungskonstante  $J_{\text{Mn-Mn}}$  trotzdem immer akzeptable Ergebnisse erhalten werden können. Dies deutet auf eine Korrelation zwischen diesen beiden Parametern hin.

Das Problem lässt sich durch eine Auftragung der mittleren Fehlerquadrate in Abhängigkeit von den beiden Kopplungskonstanten graphisch darstellen (siehe Abb. III.10.).

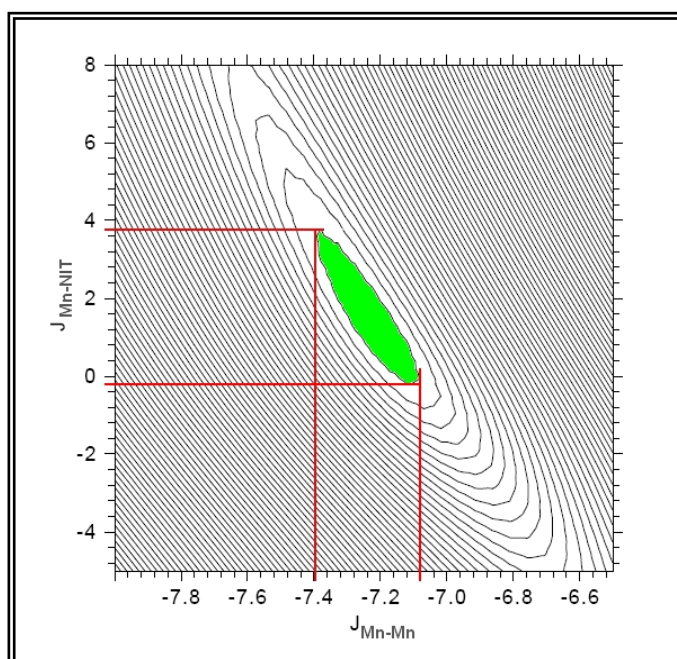


Abb. III.10.: Korrelation zwischen  $J_{\text{Mn-Mn}}$  und  $J_{\text{Mn-NIT}}$

Man erkennt deutlich, dass  $J_{\text{Mn-Mn}}$  in einem sehr kleinen Bereich von  $-7,1 \text{ cm}^{-1}$  bis  $-7,4 \text{ cm}^{-1}$  variieren kann, während dieser Bereich für  $J_{\text{Mn-NIT}}$  von null bis  $+4 \text{ cm}^{-1}$  reicht. Da ein solches Korrelationsproblem mathematischer Natur ist, bedeutet dies, dass man aus den Messdaten keine genaueren Informationen über die Mangan-Radikal Kopplung erhalten kann. In solchen Fällen ist es sinnvoll möglichst wenig Parameter für die Simulation zu benutzen. Da  $J_{\text{Mn-Mn}}$  innerhalb eines physikalischen sinnvollen Bereichs liegt, wird  $J_{\text{Mn-NIT}}$  zunächst auf null fixiert und steht somit als Parameter nicht mehr zur Verfügung.

Die  $g$ -Werte können auf einen Wert von  $g = 2,0$  gleichsetzt werden, da für ein Mn(II)-System im High-Spin Fall kein signifikanter Beitrag des Bahndrehimpulses zum  $g$  – Wert zu erwarten ist. Damit bleibt  $J_{\text{Mn-Mn}}$  als einziger Parameter zurück. Mit diesem Parameter lässt sich die Messkurve gut simulieren und man erhält eine Kopplungskonstante  $J_{\text{Mn-Mn}} = -7,2 \text{ cm}^{-1}$  und ein  $J_{\text{Mn-Rad}} = 0$  (fix)  $\text{cm}^{-1}$ .

Die antiferromagnetische Wechselwirkung ist in Verbindung **2** also etwas höher als in Verbindung **1**, wie es schon an den Werten für  $\chi T$  bei Raumtemperatur ersichtlich war. Dies kann durch die zweifache trigonale bipyramidale Koordination erklärt werden. Die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Manganionen wird über einen Superaustausch über die Alkoxy-Gruppe hervorgerufen. Die Stärke des Superaustauschs ist proportional zum Überlappungsintegral der beteiligten Orbitale. Aufgrund der Molekülsymmetrie, ist vor allem das  $d_{x^2-y^2}$  –Orbital an diesem Superaustausch beteiligt, da hier die Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld direkt in Richtung der äquatorialen Liganden ausgerichtet sind. Bei genauerem Vergleich fällt jedoch auf, dass im trigonal bipyramidalen Ligandenfeld dieses  $d_{x^2-x^2}$ -Orbital etwas

von dieser Achse abweichen muss, was sich negativ auf die Größe des Überlappungsintegrals auswirkt und die antiferromagnetische Kopplung etwas verringert.

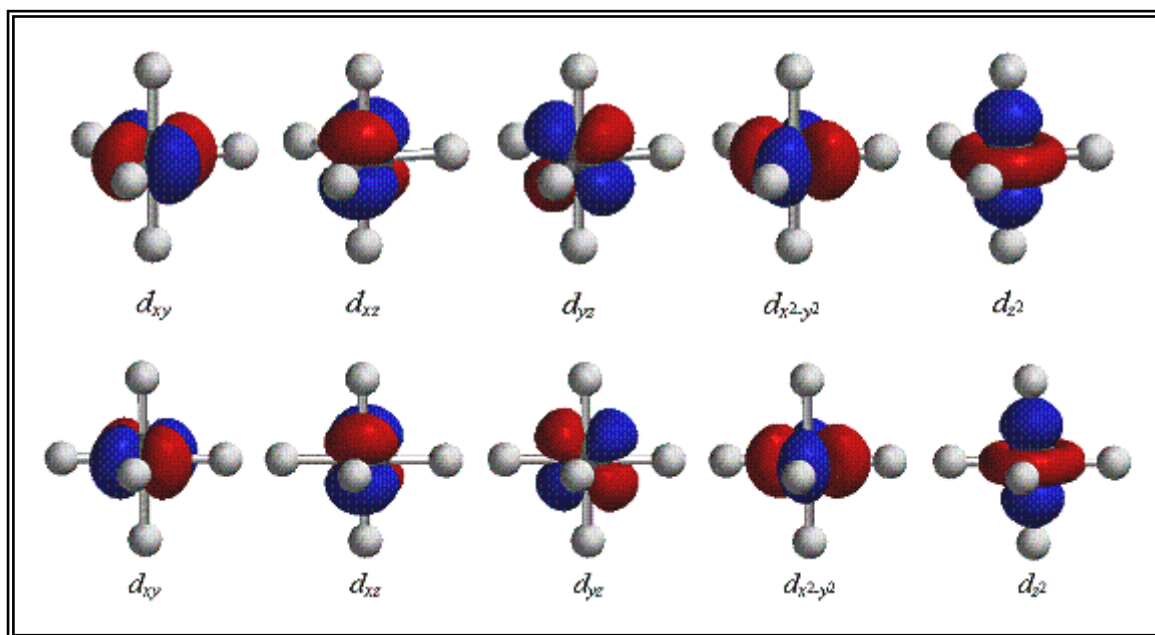


Abb. III.12. Orbitale der trigonalen bipyramidalen Geometrie (oben) und oktaedrischen Geometrie (unten)

Neben der Temperaturabhängigkeit kann auch die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Die Magnetisierungskurven zeigen, dass bei hohen Feldern eine Sättigungsmagnetisierung von einem  $\mu_B$  erreicht wird. Dies beweist, dass die Verbindung **2** anders als Verbindung **1** keinen diamagnetischen Grundzustand hat, sondern eine paramagnetischen Grundzustand der einem  $S=1/2$  Zustand entspricht.

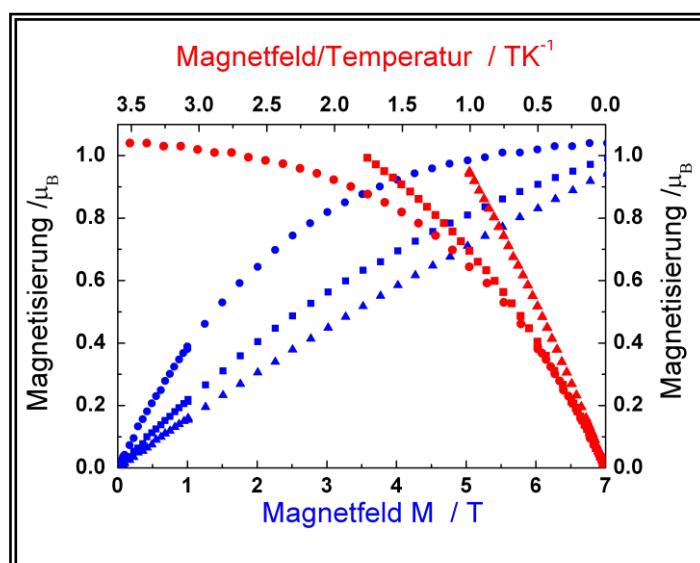


Abb. III.13. Magnetisierungskurven von Verbindung 2 bei verschiedenen Temperaturen [● = 2K; ■ = 4K; ▲ = 10K]

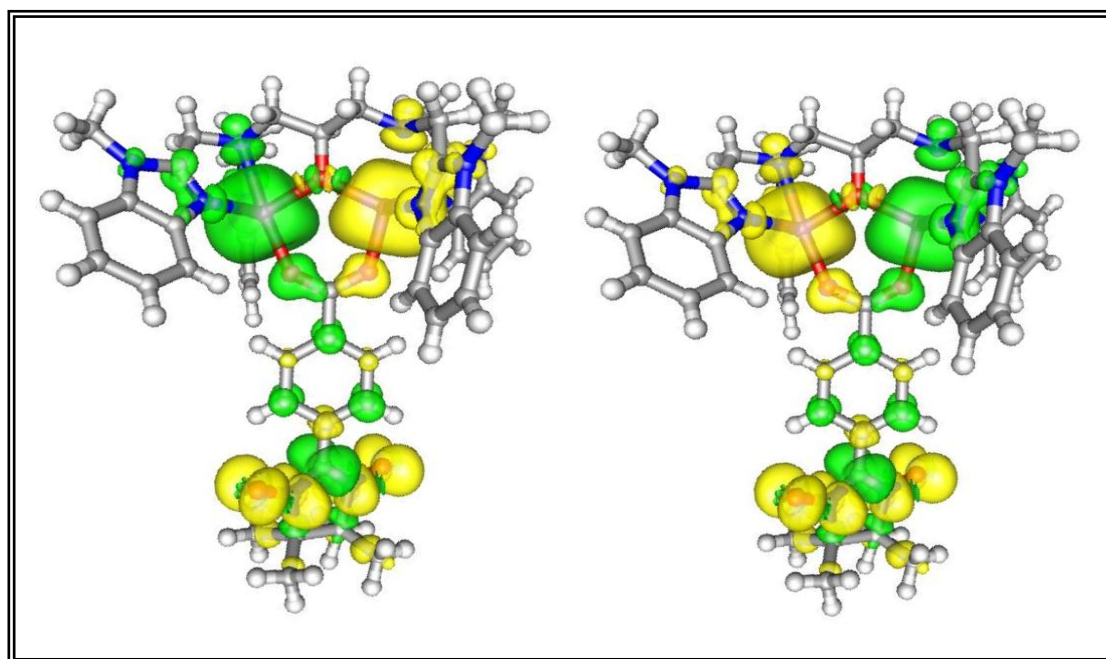
Eine weitere Methode die Größe des Kopplungsparameters  $J_{\text{Mn-NIT}}$  zu erhalten, liegt in der Berechnung der magnetischen Kopplungen durch DFT – Rechnungen im Rahmen des „Broken - Symmetrie Approachs“<sup>[71]</sup>. Die Details zu den Rechnungen finden sich in Anhang A. Die

Ergebnisse der DFT Rechnungen sind in Tab. III.3. dargestellt. Die theoretische Berechnung der Kopplungskonstanten liefert das Ergebnis:  $J_{\text{Mn-Mn}} = -10.1 \text{ cm}^{-1}$  und  $J_{\text{Mn-NIT}} = +1,9 \text{ cm}^{-1}$  und liegt somit für  $J_{\text{Mn-Mn}}$  nah an den experimentell gefundenen Werten. Dies bekräftigt erneut die Modellvorstellung, dass es keine signifikante magnetische Austauschwechselwirkung zwischen dem Radikal und dem antiferromagnetisch gekoppelten Mangandimer nachweisbar ist.

Tab.III.3. Ergebnisse der DFT - Rechnungen

E(Rad/Mn/Mn)	$E_{\text{BS}}(+/+/-)$	$E_{\text{BS}}(+/-/+)$	$E_{\text{BS}}(-/+/+)$	$E_{\text{BS}}(+/+/+)$
E /Eh	-5386,14866899	-5386,14866137	-5386,14723725	-5386,14733031
$\langle S^2 \rangle$	5,800118	5,799966	25,814685	35,816448
S(S+1)	0,75	0,75	24,75	35,75

Anhand der DFT - Rechnungen lassen sich jedoch noch andere Dinge zeigen. Zur Auswertung der magnetischen Suszeptibilität wurde das Kopplungsschema in dem Sinne vereinfacht, dass die zwei Kopplungskonstanten für die Wechselwirkung des Radikals mit beiden Metallen, trotz der Abwesenheit eines Symmetriezentrums, identisch sind. Wenn diese Vereinfachung richtig ist, so dürfte es auf die magnetische Wechselwirkung keinen Einfluss haben, welches der beiden Manganionen im spin-up (+) oder spin-down (-) Zustand vorliegt. Im Rahmen des „Broken - Symmetry Approachs“ können die Energien der beiden Zustände  $[\text{Mn}(+)/(\text{Mn}(-)/\text{NIT}(-))]$  und  $[\text{Mn}(-)/(\text{Mn}(+)/\text{NIT}(-))]$  getrennt voneinander berechnet werden. Eine graphische Darstellung der Spindichte (siehe Abb.III.14) dieser beiden Kombinationen ist in Abb.III.15 dargestellt. Die Ergebnisse aus Tab. III.3. zeigen, dass diese beiden Kombinationen tatsächlich praktisch entartet vorliegen und bestätigen damit auch die am Anfang eingeführte Näherung.

Abb. III.14. Darstellung der Spindichte von **2** (links +/+/- (links) und -/+/- (rechts); contour level: 0,01

Das Problem des diamagnetischen Grundzustandes der Mn(II/II) –Spezies könnte durch die Herstellung eines gemischtvalenten Mn(II/III) Zustandes umgangen werden, da man auf diese Weise einen paramagnetischen Grundzustand  $S_{Mn-Mn} = 1/2$  erhalten würde. Um das Redoxverhalten der Verbindung zu analysieren wurden Verbindung **1** und **2** elektrochemisch untersucht (siehe Abb.III.15). Das Cyclovoltogramm von Verbindung **1** zeigt eindeutig einen quasi-reversiblen Übergang bei 0,36 mV ( $E_{Ox} = 0,42$  mV/  $E_{Red} = 0,25$  mV) und eine weitere irreversible Oxidation bei 1,06 mV. Ansonsten ist bei hohen negativen Spannungen noch die irreversible Reduktion der Nitro-Gruppe erkennbar.

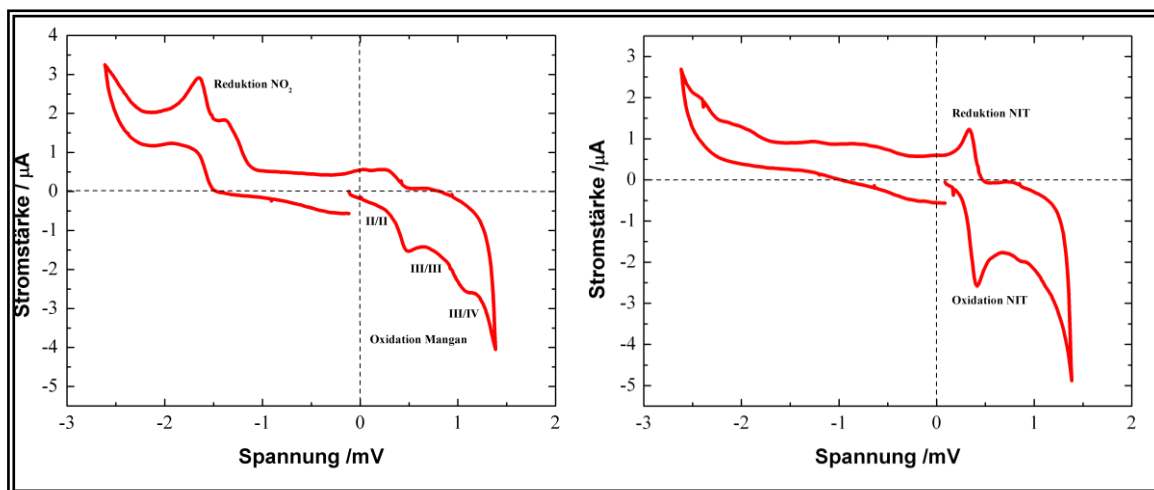
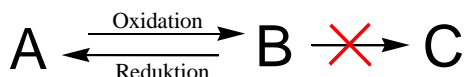


Abb. III.15.: Cyclovoltogramm von Komplex **1**(links) und **2** (rechts) in  $CH_3CN$  vs. Ferrocen

Auch bei der radikalverbrückten Verbindung **2** zeigt sich bei 0,38 mV ein reversibler Übergang, wobei es sich allerdings nicht um eine Oxidation am Mangan, sondern um die Oxidation der Nitronyl-Nitroxid Gruppe handelt ( $E_{Ox} = 0,42$  mV /  $E_{Red} = 0,33$  mV). Der Vergleich mit Daten ähnlicher Verbindungen <sup>[72, 73]</sup> belegt, dass man ausgehend vom Mn(II/II) Zustand keine gemischtvalente Spezies (II/III) erreichen kann, sondern man erhält in einem Zweielektronenprozess direkt den homovalenten Mn(III/III) Zustand. Bei höheren Spannungen folgt noch ein weitere irreversible Oxidation zu Mn(III/IV). Stellt man sich eine elektrochemische Reaktion vor kann man eine einfache Reaktionsgleichung zur Hilfe nehmen (hier zur Vereinfachung nur für eine Oxidation): Stoff A wird im ersten Schritt zu Stoff B oxidiert. Da die „Rückreduktion“ von B unter zeitlicher Verzögerung auftritt, kann B zu Stoff C weiterreagieren. Ob diese Reaktion zu C stattfindet ist von entscheidender Bedeutung, wenn B in seinen Ursprungszustand A zurück reduziert wird. Man unterscheidet in einer groben Klassifizierung drei unterschiedliche Fälle:

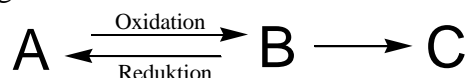
#### a) reversible Übergänge

Geht B in der Zeit zwischen Oxidation und Reduktion keine chemische Reaktion ein, so ist die Stoffmenge von A und B gleich und man erhält zwei Signale gleicher Intensität (z.B. NIT Radikal) und geringer Potentialdifferenz.

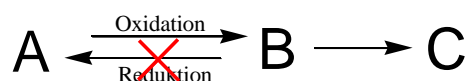


b) Quasi-reversible Übergänge :

Kann B in der Zeit zwischen Oxidation und Reduktion zu Stoff C weiterreagieren, so sind die beiden Stoffmengen nicht mehr gleich groß, was zur Folge hat, dass die Signale eine unterschiedliche Intensität und größere Potentialdifferenz aufweisen.

c) Irreversible Übergänge

Wenn Stoff B vollständig zu Stoff C weiterreagiert, so kommt es zu keiner Reduktion mehr und man erkennt im Cyclovoltogramm nur ein Signal für die Oxidation und keins für die Reduktion.



Entscheidend an dem Cyclovoltogramm von Verbindung **1** ist vor allem der quasi-reversible Übergang von Mn(II/II) (Stoff A) zu Mn(III/III) (Stoff B), welcher sofort zu Mn(II/III) und Mn(III/IV) (Stoff C). disproportioniert. Die Instabilität der Mn(III/III) Verbindung ist jedoch nicht selbstverständlich, da es einige Verbindungen mit ähnlichen Liganden gibt in denen diese Oxidationsstufe stabilisiert werden kann <sup>[74]</sup>.

Ersetzt man die Manganionen gegen Eisenionen, so erhält man einen Eisen(II)-Komplex, der ähnliche strukturelle Merkmale aufweist, wie Verbindung **1** <sup>[75, 76]</sup>. Die Eisen(II)-Ionen können sowohl in trigonaler bipyramidaler als auch in oktaedrischer Koordination vorliegen und beide Eisenionen werden über eine Carboxylat – Gruppe verbrückt. Auch für diese Fe(II/II)- Verbindung konnte keine gemischtvalente Stufe beobachtet werden, sondern es erfolgt direkt eine Zweielektronenoxidation zur Fe(III/III)- Verbindung, wie es auch für Verbindung **1** beobachtet werden konnte. Während die Mn(III/III) – Verbindung jedoch disproportioniert, kann die Fe(III/III) Verbindung isoliert und kristallisiert werden (siehe Abb.III.14.).

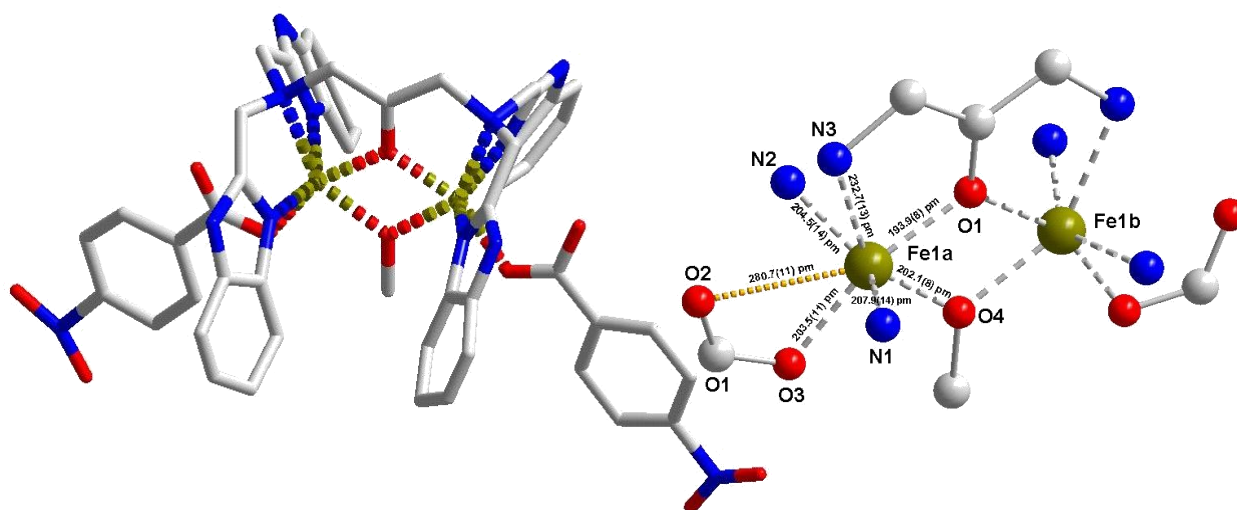


Abb. III.14.: links: Verbindung **3** im Stabmodell. Zur Vereinfachung wurden Gegenionen, n-Propylgruppen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Verbindung **3**  $[\text{Fe}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C12/n1$ . Es befindet sich eine Spiegelebene entlang den verbrückenden Alkoxy - Gruppen, so dass beide Eisenion kristallographisch äquivalent vorliegen. Das Fe(III)-Ion ist nicht trigonal bipyramidal, sondern verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Abb. III.14. und Tabelle III.4. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Es zeigt sich, dass die dreiwerteigen Eisenionen eine andere Konnektivität aufweisen, als in der Oxidationsstufe +2. Das Benzoat Anion koordiniert nun monodentat an ein einziges Eisen. Die freie Stelle am zweiten Eisen wird durch ein zweites Benzoat Anion besetzt und die freigewordene verbrückende Position wird durch ein Hydroxy- oder Methoxy- Molekül ergänzt. Fe(III) ist ein Ion das von seinem Ionenradius dem Mn(III) sehr ähnlich ist. Daher kann man die Hypothese aufstellen, dass die instabile Mn(III/III) Verbindung eine vergleichbare Konnektivität wie in Verbindung **3** aufweist. Das bedeutet die Mn(II/II) Verbindung muss im Fall einer Oxidation zu Mn(III/III) die Konnektivität ändern.

Tabelle III.4. : Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **3**

Ausgewählte Bindungslängen			
Fe1a – N1	207,9(14) pm	Fe1a – O1	193,9(8) pm
Fe1a – N2	204,5(14) pm	Fe1a – O2	280,7(11) pm
Fe1a – N3	232,7(13) pm	Fe1a – O3	203,5(11) pm
		Fe1a – O4	202,1(8) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N3 – Fe1a – O4	146,0(3)°	N1 – Fe1a – N2	140,4(5)°
Fe1a – O4 – Fe1b	107,0(8)°	O3 – Fe1a – O1	157,5(3)°
Fe1a – O1 – Fe1b	113,8(9)°		
		O2 – C1 – O3	124,9(2)°

### III.2. Kobalt und Zink

Die Verbindung  $[\text{Co}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$  **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die beiden Kobaltionen liegen mit  $\tau = 0,99$  bzw.  $\tau = 0,97$  in einem kaum verzerrten trigonalen bipyramidalen Koordinationspolyeder. Die beiden Polyeder sind über die Alkoxy-Gruppe des Liganden eckenverknüpft. Die z-Achse des Polyeders verläuft in beiden Fällen eindeutig entlang des tertiärenamins über den Sauerstoff der Carboxylatgruppe. Die Dreiecksfläche wird von den Stickstoffen des Benzimidazols und der verbrückenden Alkoxy-Gruppe gebildet. Der Abstand der beiden Kobaltionen liegt bei 342 pm. Die Abstände und Winkel der beiden Metalle zeigen keine signifikanten Unterschiede auf. Die Carboxylatgruppe liegt nahezu

perfekt symmetrisch verbrückend zwischen den beiden Ionen mit einem Winkel von  $126,0^\circ$ . Der Winkel zwischen den beiden Metallen und der Alkoxy-Gruppe beträgt  $122,5^\circ$ .

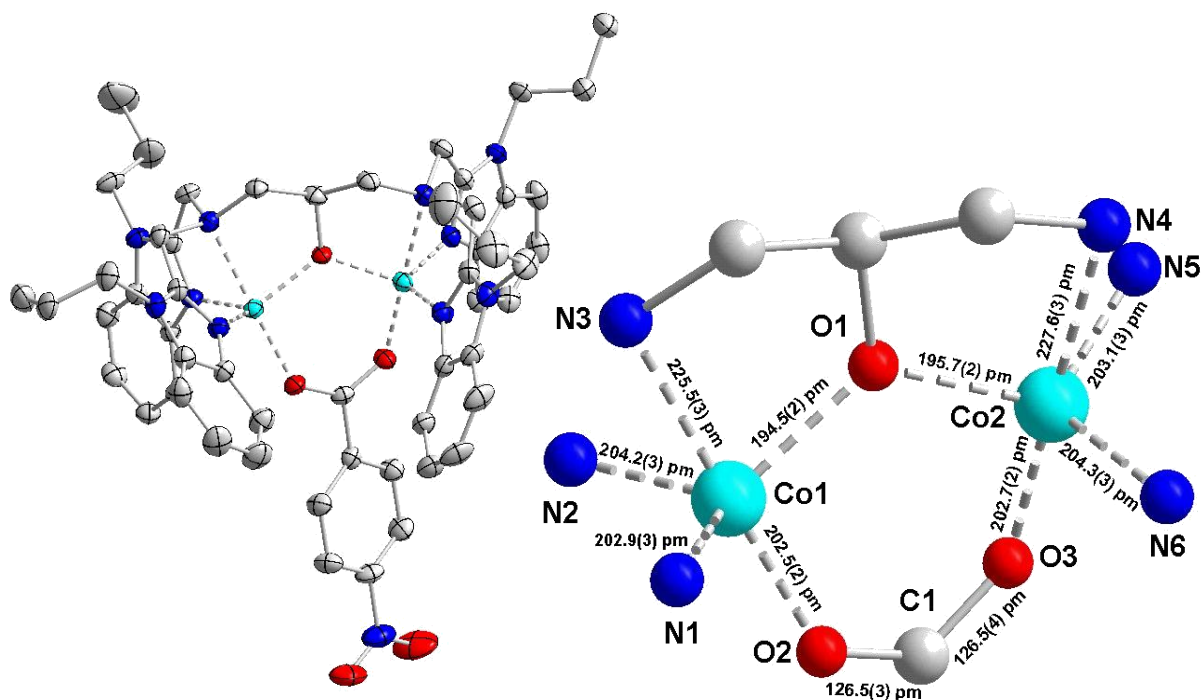


Abb. III.15. :links: Verbindung **4** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle III.3. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle III.5. : Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **4**

Ausgewählte Bindungslängen			
Co1 – N1	225,6(1) pm	Co2 – N6	227,5(0) pm
Co1 – N2	204,2(1) pm	Co2 – N7	203,1(0) pm
Co1 – N4	202,9(0) pm	Co2 – N9	204,3(1) pm
Co1 – O1	194,5(1) pm	Co2 – O1	195,6(1) pm
Co1 – O2	202,5(1) pm	Co2 – O3	202,7(0) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Co1 – O2	176,22(2)°	N6 – Co2 – O3	178,64(2)°
N2 – Co1 – O1	116,99(2)°	N7 – Co2 – N9	120,33(3)°
Co1 – O1 – Co2	122,47(2)°	O2 – C1 – O3	126,01(3)°

Die Tendenz, des Mangan(II) eher eine oktaedrische als eine trigonal bipyramidale Koordination einzugehen, lässt sich beim Kobalt(II) nicht finden. Die  $d^7$  (High-Spin)-Konfiguration verursacht bei oktaedrischer Koordination eine Jahn-Teller-Verzerrung, während bei fünffacher Koordination keine Bahnentartung mehr vorliegt. Ein weiterer Grund ist auch der kleinere Ionenradius im Vergleich zum Mangan(II).

Wie bei Verbindung **1** liegen die Moleküle in der Packung von **4** nahezu völlig isoliert vor. Zwei Moleküle liegen sich immer in entgegen gesetzter Orientierung gegenüber, wobei die aromatischen Ringe der Nitrobenzoate zueinander gedreht sind. Der Abstand von 550 pm lässt zwar auf ein „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“ schließen, aber so groß, dass signifikante dipolare magnetische Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können

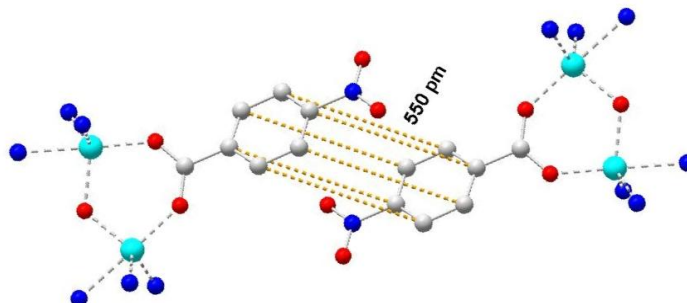


Bild III.16.: „ $\pi$ - $\pi$ -Stacking“ in Verbindung **4**

Verbindung  $[\text{Co}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{ C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (**5**) kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Struktur enthält als freies Lösungsmittel ein Diethylethermolekül pro Elementarzelle. Eines der beiden Perchlorat Gegenionen ist fehlgeordnet. Die Kobaltionen liegen auch hier mit  $\tau = 0,93$  für bzw.  $\tau = 0,97$  in einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide koordiniert vor.

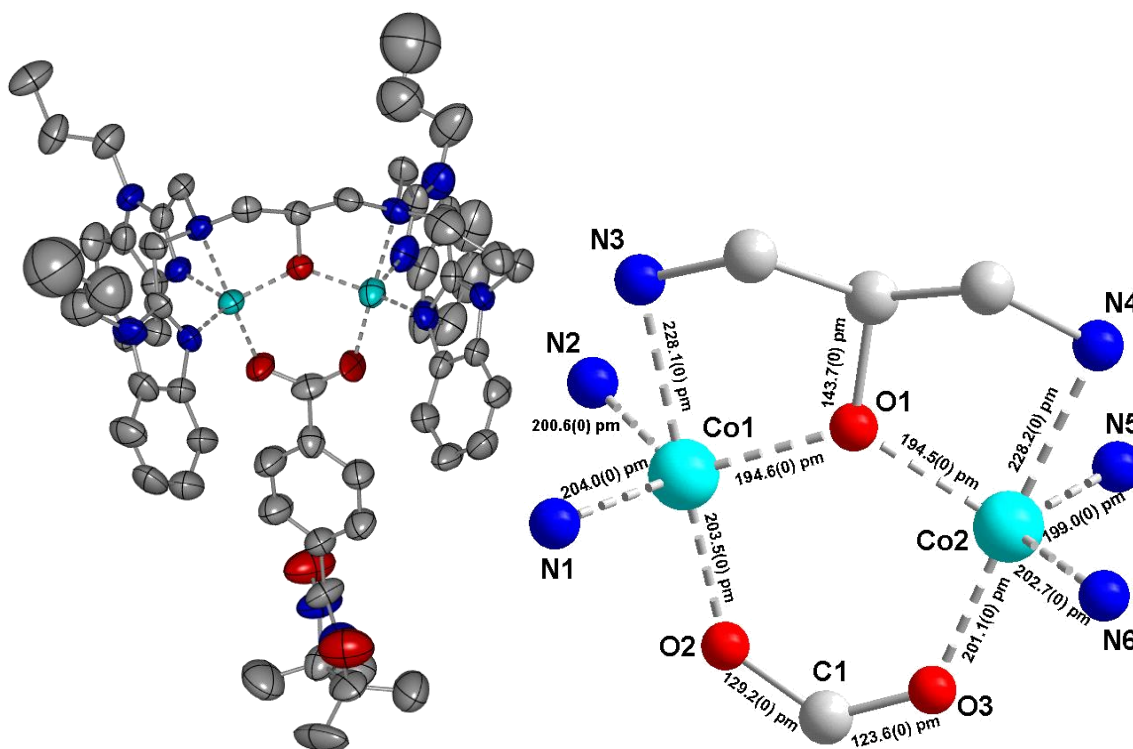


Abb. III.17. :links: Verbindung **5** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Die z-Achse der beiden Koordinationspolyeder, dessen Achsen mit denen von Verbindung **4** übereinstimmen, verläuft entlang des Sauerstoffatoms des Carboxylats und des tertiären Stickstoffatoms. Der Abstand der beiden Ionen liegt bei 347 pm und ist damit geringfügig größer als bei Verbindung **4**, was auch den um  $2^\circ$  vergrößerten OCO Winkel der Carboxylatgruppe auf  $128,1^\circ$  erklärt.

Die zwei C-O Bindungen der Carboxylatgruppe zeigen in Verbindung **4** eine kleine Varianz von 3.5 pm auf. Der Winkel zwischen den beiden Metallen und der Alkoxy-Gruppe beträgt  $126,0^\circ$ . Er ist damit ebenfalls um  $3,5^\circ$  größer als bei Verbindung **5**, wobei der Co-O Abstand bei beiden Komplexen gleich ist. Die Carboxylat-Gruppe ist relativ zum Benzolring um  $20^\circ$  gedreht und der Benzolring zur ONCNO-Einheit um  $49^\circ$ . Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle III.6. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle III.6. : Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **4**

Ausgewählte Bindungslängen			
Co1 – N1	228,1(0) pm	Co2 – N6	228,2(0) pm
Co1 – N2	200,6(0) pm	Co2 – N7	199,1(0) pm
Co1 – N4	204,0(0) pm	Co2 – N9	202,7(0) pm
Co1 – O1	194,6(0) pm	Co2 – O1	194,5(0) pm
Co1 – O2	203,5(0) pm	Co2 – O3	201,1(0) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Co1 – O2	$178,48(1)^\circ$	N6 – Co2 – O3	$177,97(1)^\circ$
N2 – Co1 – O1	$122,87(0)^\circ$	N9 – Co2 – O1	$119,87(0)^\circ$
Co1 – O1 – Co2	$126,01(1)^\circ$	O2 – C1 – O3	$128,13(1)^\circ$

Betrachtet man die intermolekularen Abstände der Moleküle, so erkennt man dass die Nitronyl-Nitroxid Radikale zweier benachbarter Moleküle coplanar zueinander stehen, mit einem Abstand von 539 pm zwischen den Sauerstoffen der bedien Nitroxid - Gruppen. Auch hier handelt es sich um ein „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“, welches wiederum zu schwach für dipolare magnetische Wechselwirkungen ist.

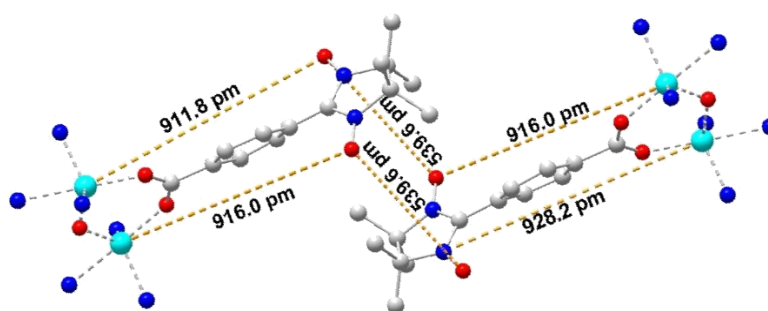


Bild III. 18. Intermolekulare Verknüpfung der NIT - Radikale bei Verbindung **5**

Verbindung **6**  $[\text{Zn}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Struktur enthält als unkoordiniertes Lösungsmittel Methanol und Wasser. Die Kupferionen liegen mit  $\tau = 0,85$  für bzw.  $\tau = 0,97$  in einer verzerrten trigonalen Bipyramide koordiniert vor. Der Abstand der beiden Ionen liegt bei 346,0(1) pm. Die Torsion des Carboxylats zum Benzolring liegt bei  $18^\circ$  und die Torsion zwischen dem Benzolring und NIT bei  $43^\circ$ .

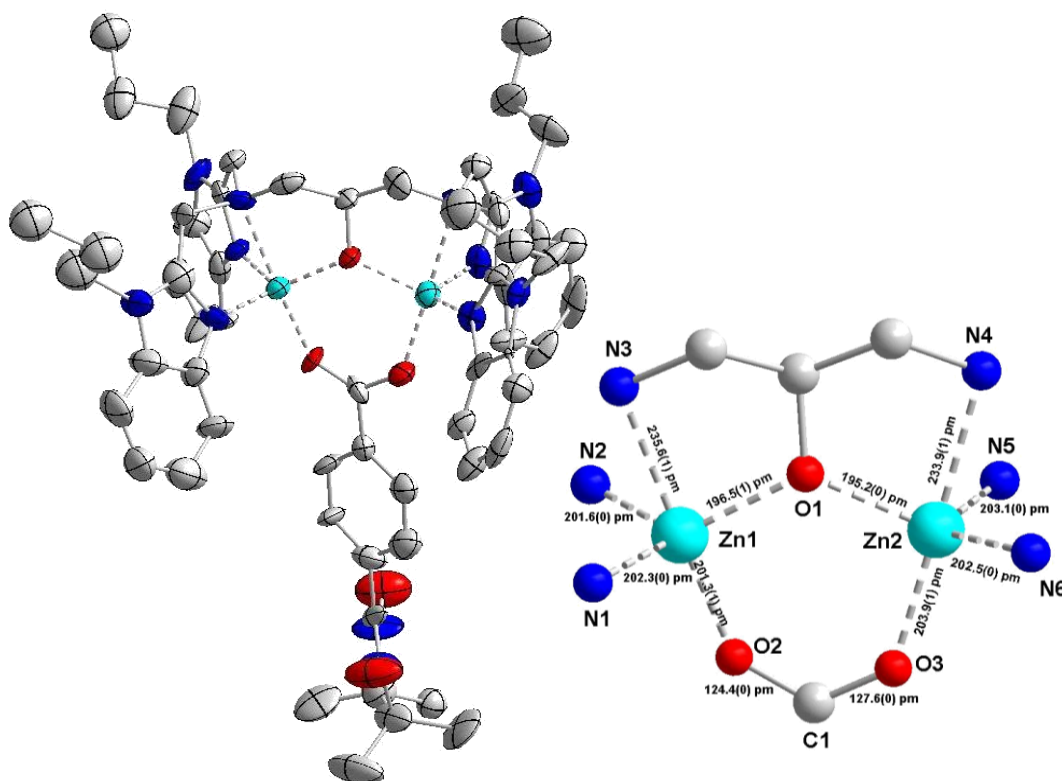


Abb. III.19. :links: Verbindung **6** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle III.7. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle III.7.: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **6**

Ausgewählte Bindungslängen			
Zn 1 – N1	202,3(0) pm	Zn 2 – N4	233,9(1) pm
Zn 1 – N2	201,6(1) pm	Zn 2 – N5	203,1(1) pm
Zn 1 – N3	235,6(1) pm	Zn 2 – N6	202,5(0) pm
Zn 1 – O1	196,5(1) pm	Zn 2 – O1	195,2(0) pm
Zn 1 – O2	201,3(0) pm	Zn 2 – O3	203,9(1) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Zn 1 – O2	176,10(2)°	N4 – Zn 2 – O3	178,25(2)°
N2 – Zn 1 – O1	124,67(2)°	N6 – Zn 2 – O1	119,99(2)°
Zn 1 – O1 – Zn 2	124,07(2)°	O2 – C1 – O3	124,26(3)°

Da Zink(II) als diamagnetisches Kation ( $d^{10}$  – Konfiguration) keinen Einfluss auf die magnetischen Wechselwirkungen hat, ist nur der Abstand der Nitronyl-Nitroxid Gruppen von Interesse. Dabei fällt auf dass zwei benachbarte Radikalgruppen eine ähnlich coplanar zueinander stehen, wie in Verbindung **5** (siehe Abb. III.20.). Der Abstand von 535 pm ist jedoch so groß, dass man von keiner signifikanten magnetischen Wechselwirkung ausgehen kann.

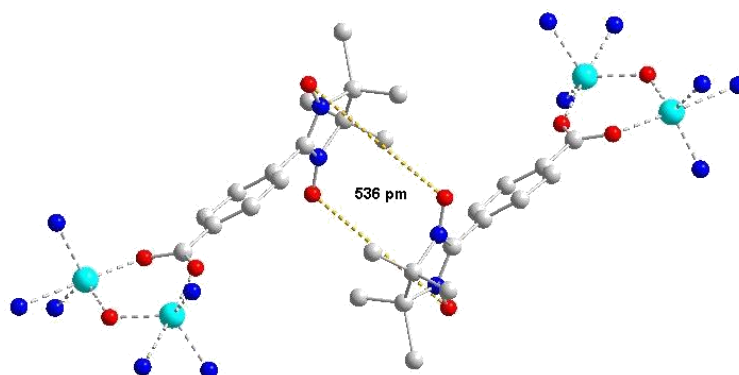


Abb. III.20: Coplanare Position der NIT - Radikale in Verbindung **6**

Die UV Spektren der Verbindungen **4,5** und **6** unterscheiden sich nicht von den gemessenen Manganverbindungen. Der Vis/NIR Bereich für Verbindung **4** als auch für **5** wird von einem Übergang bei 475 nm und 537 nm dominiert. Bei diesem Übergang handelt es sich um den d-d Übergang von  $e'(d_{xz}/d_{yz})$  nach  $e''(d_{xy}/d_{x^2-y^2})$ , der auch für die intensiv violette Farbe des Komplexes verantwortlich ist. Bei 756 nm kann man zusätzlich noch eine schwächere, breite Bande erkennen, die vom Übergang  $d_{xz}/d_{yz} \rightarrow d_z^2$  herrührt. Zusätzlich zeigt Verbindung **5** bei 660 nm die Absorptionsbande des NIT Radikals. Das UV/Vis – Spektrum zeigt für Verbindung **6** bei 660 nm nur die Absorptionsbande des NIT Radikals.

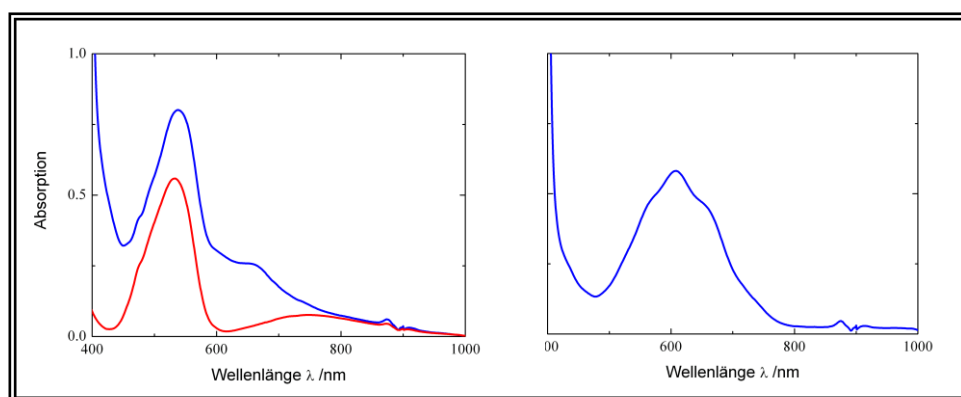
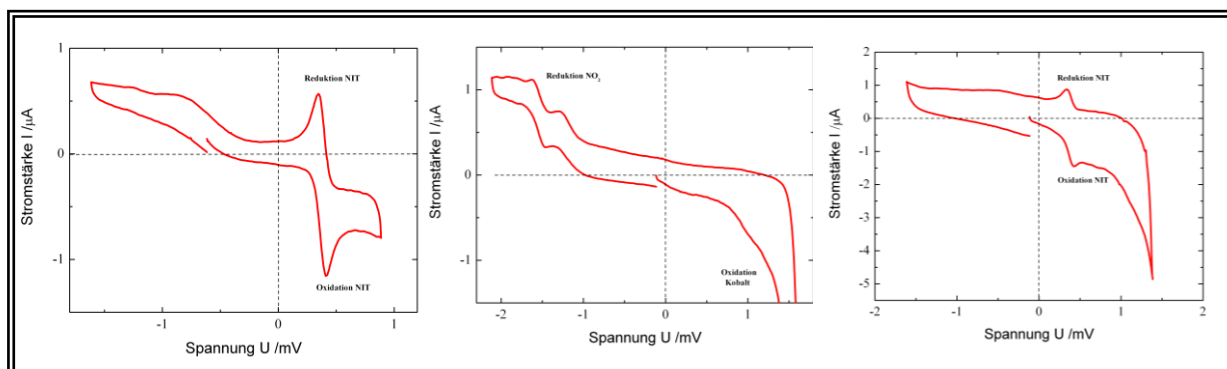
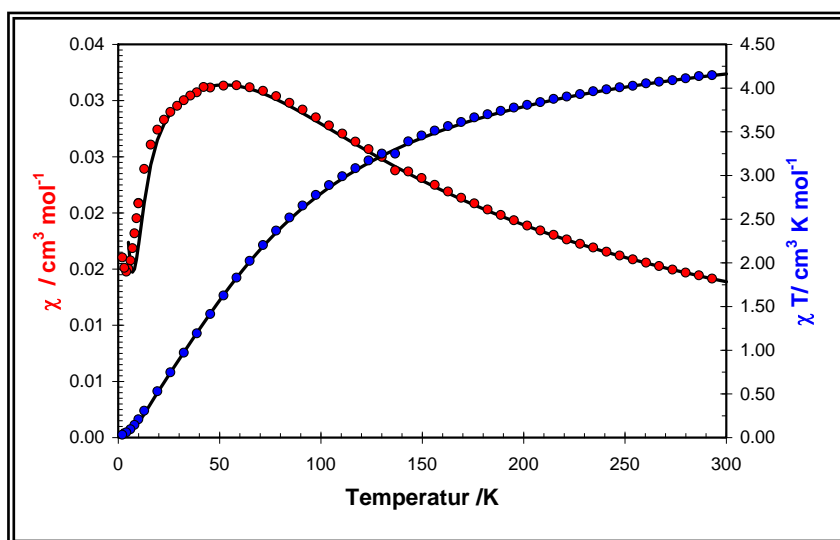


Abb. III.21.: UV/VIS/NIR – Messung von **4, 5** und **6** in CH<sub>3</sub>CN/Toluol

Für die Verbindungen **5** und **6** kann wie erwartet nur das Redoxpotential der Nitronyl-Nitroxid Gruppe bei 0,38 mV ( $E_{Ox} = 0,41$  mV /  $E_{Red} = 0,34$  mV) gemessen werden. Das Cyclovoltogramm von Verbindung **4** zeigt über einer Spannung von 1mV Zeichen einer irreversiblen Oxidation des Kobalts. Bei negativen Spannungen erkennt man wie schon bei Verbindung **1** die Reduktion der Nitro-Gruppe.

Abb. III.22.: CV – Messung von **4**, **5** und **6** in CH<sub>3</sub>CNToluol

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für **4** in einem Magnetfeld von einem Tesla zeigt in der Auftragung  $\chi T$  gegen T einen deutlich abnehmenden Verlauf (siehe Ab.III.23.), was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung schließen lässt. Bei einer Temperatur von 300 K erhält man einen Wert für  $\chi T$  von  $4,2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , der über dem Spin-only Wert von  $3,8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für zwei  $S=3/2$  Zentren ( $d^7$ , High Spin) liegt. Dies weist auf eine signifikante Abweichung des g-Werts von dem Wert des freien Elektrons, durch einen stärkeren Einfluss der Spin-Bahnkopplung hin.

Abb. III.23: Magnetische Messungen für **4** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie.

Bei tiefen Temperaturen läuft der Wert für  $\chi T$  gegen null, was auf einen diamagnetischen Grundzustand hindeutet. Eine Simulation führt zu einer negativen Kopplungskonstante von  $J_{\text{Co-Co}} = -12,0 \text{ cm}^{-1}$ . Die g-Werte der Kobaltionen in Verbindungen **1** und **2** werden für die Simulation freigegeben, jedoch für beide Verbindungen gleichgesetzt und man erhält einen Wert von  $g_{\text{Co}} = 2,30$ : Dieser Wert ist für  $\text{Co}^{2+}$  im High-Spin Zustand zu erwarten und auch die Kopplungskonstante stimmt mit denen ähnlicher Verbindungen überein<sup>[77]</sup>.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **5** zeigt einen deutlich abnehmenden Verlauf mit einem Spin-only Wert von  $4,34 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , und liegt damit leicht oberhalb des Wertes für den Nitrobenzoat - Komplex. Diese zusätzliche Anhebung ist auf den zusätzlichen Beitrag des Nitronyl-Nitroxid Radikals zurückzuführen. Bei tiefen Temperaturen läuft die Kurve nicht gegen null. Ein Simulation mit dem von Verbindung **2** bekannten Kopplungsschema zeigt eine Korrelation zwischen  $J_{\text{Co-Co}}$  und  $J_{\text{Co-NIT}}$  (siehe Abb.III.24.).

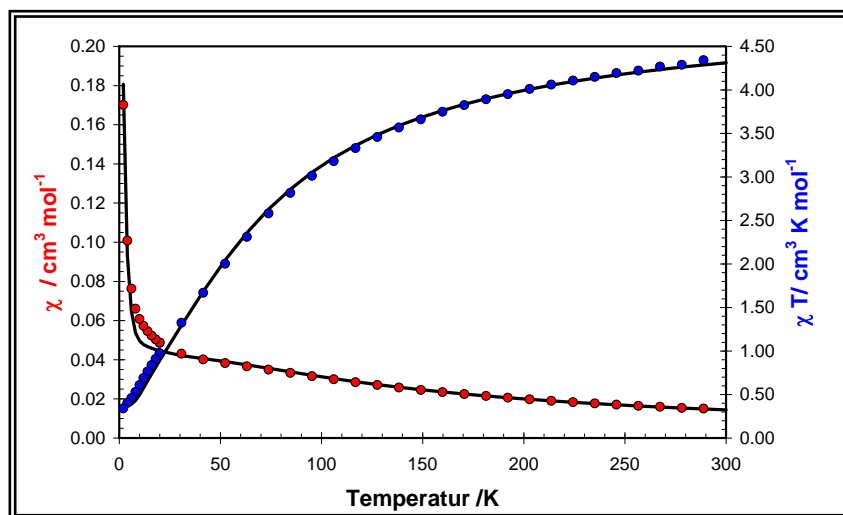


Abb. III.24.: Magnetische Messungen für **5** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie.

Die Auswertung der Korrelationskurven (siehe Abb. III.27.) weist wieder auf die Problematik einer Korrelation hin, so dass  $J_{\text{Co-Co}}$  von  $-10 \text{ cm}^{-1}$  bis  $-14 \text{ cm}^{-1}$  und  $J_{\text{Co-NIT}}$  von  $-5 \text{ cm}^{-1}$  bis  $+10 \text{ cm}^{-1}$  variieren kann. Da sich die Molekülstruktur von **5** kaum von der von **2** unterscheidet, wird die magnetische Kopplung zwischen Radikal und Kobaltion wieder auf null fixiert  $J_{\text{Co-NIT}} = 0$  und man erhält eine Kopplungskonstante  $J_{\text{Co-Co}}$  um  $-12,0 \text{ cm}^{-1}$ , die als physikalisch sinnvoll angesehen werden kann. Der g- Wert für beide Ionen liegt bei  $g = 2,30$ .

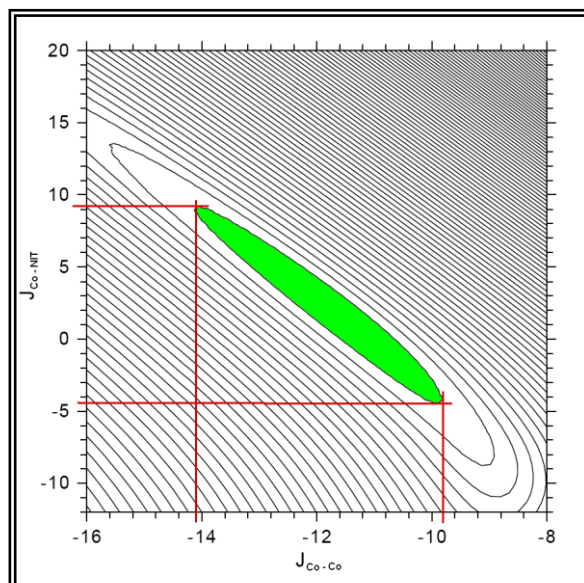


Abb. III.25.: Korrelationsdiagramm von **5**

Die Magnetisierungskurven für Verbindung **4** belegen ebenfalls dass bei tiefen Temperaturen ein Spingrundzustand erreicht wird, der einem  $\mu_B$ , also  $S = 1/2$  entspricht.

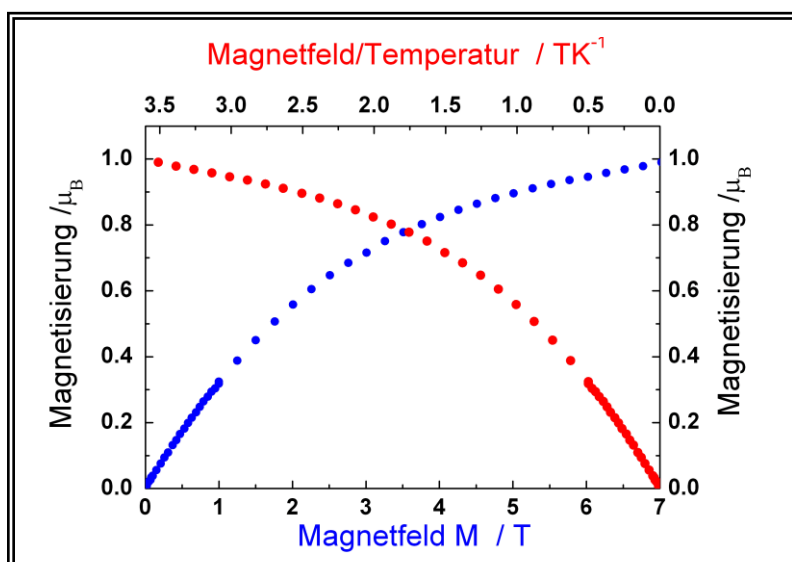


Abb. III.26.: Magnetisierungskurven von **5** bei 2K . Messpunkte: rot =  $\mu_B$  vs. T/K , blau =  $\mu_B$  vs. T;

Da die stärkere Kopplung zwischen den Metallen, die sehr schwache Kobalt - Radikal Kopplung einfach überdeckt und die quantitative Auswertung der magnetischen Messungen stark erschwert, kann man wieder auf DFT Rechnungen zurückgreifen.

Die DFT Rechnung liefert eine Kopplungskonstante  $J_{Co-Co} = -15,4 \text{ cm}^{-1}$  und eine Kopplung  $J_{Co-NIT} = -0,10 \text{ cm}^{-1}$  und bestätigt somit sehr genau die aus den Simulationen erhaltenen Parameter. Eine graphische Darstellung der Spindichte für den Fall ( $E_{B_s} = +/+/-$ ) ist in Abb.III.27. dargestellt.

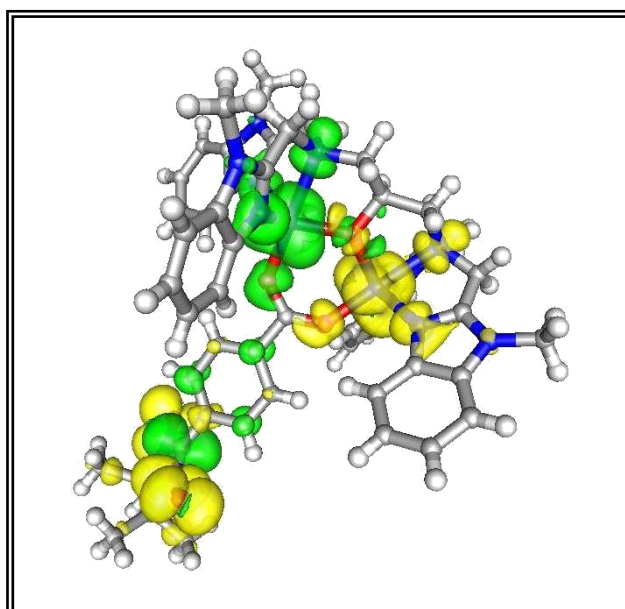


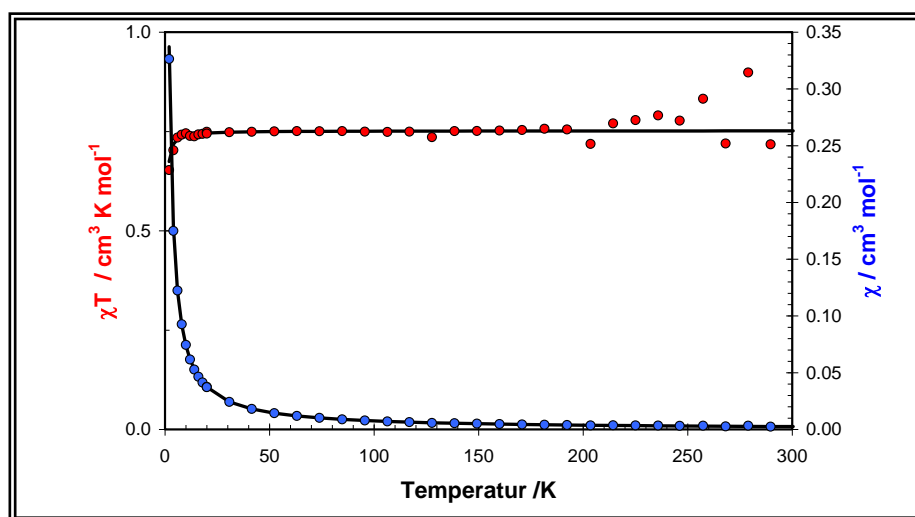
Abb. III.27.: Darstellung der Spindichte von **5** (contour level = 0.01)

Tabelle III.8. Ergebnisse der DFT Rechnungen

E(NIT/Co/Co)	E <sub>BS</sub> (+/-/-)	E <sub>BS</sub> (+/-/+)	E <sub>BS</sub> (+/-/-)	E <sub>BS</sub> (+/-/+)
E /Eh	-5849,60398329	-5849,60398358	-5849,60314459	-5386,60314247
<S <sup>2</sup> >	3,801914	3,801919	9,818350	15,817911
S(S+1)	0,75	0,75	8,75	15,75

Alle Analysen der magnetischen Messungen des Kobaltkomplexes weisen auf eine Analogie zur vorher diskutierten Manganverbindung hin. Das bedeutet, die drei paramagnetischen Zentren bilden bei tiefen Temperaturen einen magnetischen Grundzustand von  $S=1/2$ . Um das magnetische Verhalten des Nitronyl-Nitroxid Radikals, ohne den Einfluss paramagnetischer Metallionen beobachten zu können, verwendet man diamagnetische Zink(II)-Ionen. Diese verhalten sich koordinationschemisch ähnlich, können aber aufgrund ihrer vollbesetzten d-Orbitale keine magnetische Wechselwirkung eingehen. Somit „simulieren“ die beiden Zinkionen den  $S = 0$  Grundzustand, den die Mangan- und Kobaltionen aufgrund der antiferromagnetischen Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen erzeugen.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **6** zeigt von 50 K bis 200 K einen „Spin-only“ Wert von  $0,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was dem theoretisch erwarteten Wert für zwei unabhängige  $S = 1/2$  Zentren entspricht. Bei Temperaturen über 200 K stört die diamagnetische Suszeptibilität das schwache paramagnetische Signal immer stärker, was zu einem verstärkten Rauschen des Signals führt.

Abb. III.28. Magnetische Messungen für **5** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie.

Für die Simulation der magnetischen Messung wurde nur eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen zwei NIT - Radikalen berücksichtigt. Sie liefert bei einem g-Wert von 2.0 eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung von  $J_{\text{NIT1}}-J_{\text{NIT2}} = -0,2 \text{ cm}^{-1}$ . Bei hohen Magnetfeldern erhält man eine Sättigungsmagnetisierung von  $2,0 \mu_B$  (siehe Abb.III.29.).

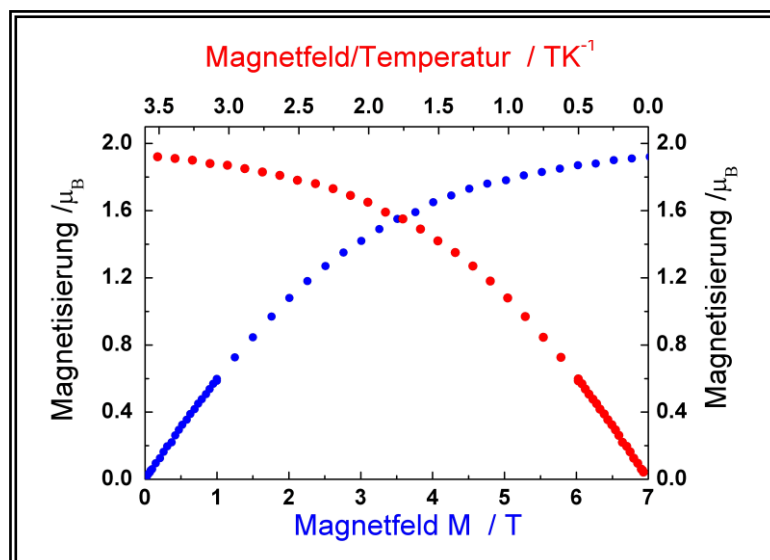


Abb. III.29.: Magnetisierungskurven von **6**. Messpunkte: rot = 2K, blau = 4K;

Neben der Messung der magnetischen Suszeptibilität und DFT-Rechnungen gibt es auch die Möglichkeit über die EPR - Spektroskopie („Electron Paramagnetic Resonance“) Informationen über die magnetische Kopplung zwischen den Metallen und dem NIT - Radikal zu erhalten. Vor allem sollte es möglich sein etwas über die Natur des paramagnetischen Grundzustands bei tiefen Temperaturen zu erfahren. Die Zinkverbindung **6** zeigt deutlich das typische anisotrope Signal des Nitronyl-Nitroxid Radikals. Für die Messungen der nitrobenzoatverbrückten Verbindungen **2** und **5** im X-Band bei Raumtemperatur und 103 K erhält man nur sehr schwache Signale des NIT - Radikals und überhaupt kein Signal der Metallionen.

Auch die EPR-Messungen an Verbindung **1** und **4** zeigen keine Signale. Der Grund dafür liegt in der kurzen Relaxationszeit der Metalle, die durch die magnetischen Wechselwirkungen noch weiter verkürzt werden. <sup>[78, 79]</sup>

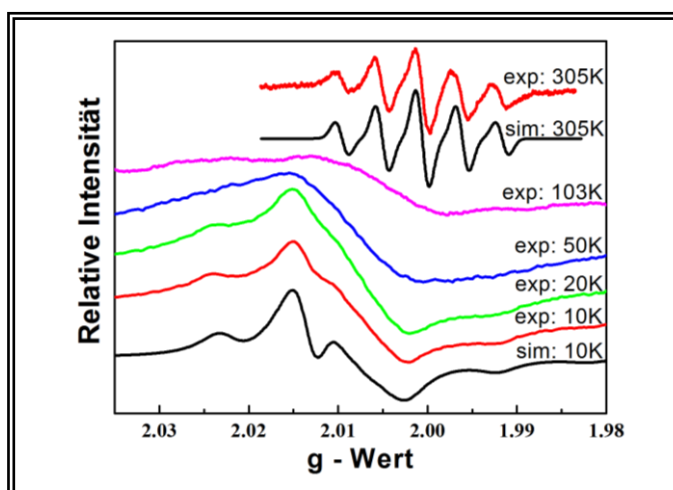


Abb. III.30. EPR-Spektren von **2** bei unterschiedlichen Temperaturen ( $g_{xy} = 2,0095$ ,  $g_z = 2,0015$ ;  $A_{xy} = -0,45$  mT,  $A_z = 1,75$  mT) schwarz: Simulation von **2** bei 10K und 305K



Die EPR-Spektren der radikalverbrückten Verbindungen zeigen nur das Signal des Nitronyl-Nitroxid Radikals und kein Signal für die paramagnetischen Metallionen Mn(II) und Co(II). Vergleicht man das EPR-Spektrum des unkoordinierten NIT Radikals (Abb.II.13.) mit den Spektren der radikalverbrückten Verbindungen **2**, **5** und **6** (siehe Abb.III.32.), so zeigt sich, dass die Hyperfeinaufspaltung zwischen dem freien Radikal und den Radikal -Metall Verbindungen eine minimal breitere Aufspaltung von 0,001 mT aufweist. Die Zinkverbindung **6** weist aufgrund der diamagnetischen Zinkionen keine Metall - Radikal Kopplung auf. Eine Spinaustauschwechselwirkung zwischen den Metallen und dem NIT Radikal müsste somit eigentlich zu einer kleineren Aufspaltung („Exchange Narrowing“) in den Verbindungen **2** und **5** relativ zu **6** führen. kann. Die minimal größere Aufspaltung der Linien deutet somit auf eine schwächere Dipol-Dipol-Wechselwirkung in den Verbindungen **2** und **5** relativ zum unkoordinierten NIT-Radikal hin. Der Grund dafür ist der Ligand N-nPr-HPTB, der eine sterische Annäherung der NIT - Radikale erschwert

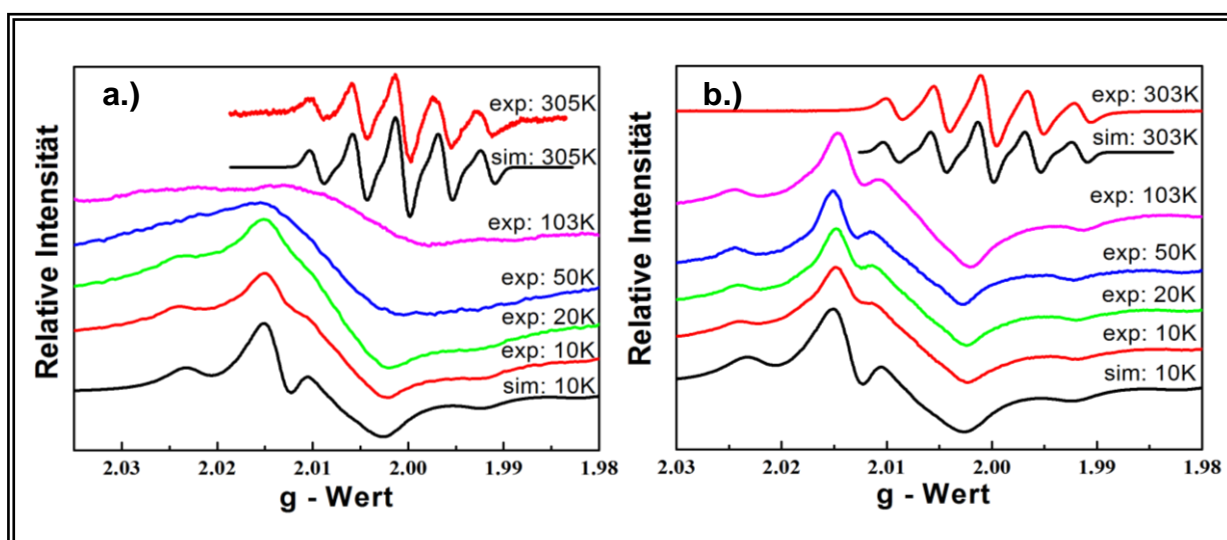


Abb. III.33. X-Band EPR-Spektren von radikalverbrückten Verbindungen

- a)  $[\text{Mn}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{NIT})]\text{ClO}_4)_2$  (**2**) bei verschiedenen Temperaturen  
 c)  $[\text{Zn}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{NIT})]\text{ClO}_4)_2$  (**6**) bei verschiedenen Temperaturen

schwarz: Simulation für anisotrope Spektren: ( $g_x = g_y = 2,0095$ ,  $g_z = 2,0015$ ;  $A_x = A_y = -0,45$  mT,  $A_z = 1,75$  mT)  
 Simulation für isotrope Spektren: ( $g_{\perp} = 2,007$ ,  $g_{\parallel} = 2,005$ ,  $A_{\text{iso}} = 0,75$  mT)

Die EPR-Spektren der Verbindungen **2** und **5** lassen sich mit den gleichen Parametern simulieren, wie für die Zinkverbindung **6** (siehe Abb.III.32. und III.33.). Dies zeigt, dass es in Verbindung **2** und **5**, genau wie in Verbindung **6**, keine signifikante Metall - Radikal Spinaustauschwechselwirkung geben kann. Dieses Ergebnis stimmt mit den Messungen der magnetischen Suszeptibilität und den Ergebnissen der DFT-Rechnungen überein. Die beiden Metallionen bilden bei tiefen Temperaturen einen diamagnetischen Grundzustand. Das Nitronyl-Nitroxid Radikal ist bei tiefen Temperaturen somit praktisch an ein quasi-diamagnetisches Metallsystem mit  $S=0$  gebunden und verhält sich wie ein unabhängiges paramagnetisches Zentrum.

### III.3. Nickel und Kupfer

Die Verbindung  $[\text{Ni}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NO}_2)](\text{ClO}_4) \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  (**8**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Der Kristall enthält zwei unkoordinierte Moleküle Acetonitril pro Formeleinheit. Die beiden Nickel(II) liegen in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen vor (siehe Abb.III.34.). Ein Nickelion ist verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert ( $\tau = 0.92$ ), während das andere Nickelion verzerrt oktaedrisch umgeben ist. Eine der n-Propylgruppen liegt fehlgeordnet vor. Der Grund dafür liegt bei der n-Propylgruppe natürlich darin, dass jedes  $\text{sp}^3$  – hybridisierte Kohlenstoffatom der Kette drei mögliche Winkel zum nächsten Kohlenstoffatom ausbilden kann. Es sind sterische Effekte und Packungseffekte die eine Vorzugsrichtung vorgeben.

Die Erhöhung der Koordinationszahl wird durch die zusätzliche Anlagerung eines Acetonitrilmoleküls ermöglicht. Die beiden Metalle werden durch den Alkoxy-Gruppe die Liganden und zusätzlich über die Carboxylat-Gruppe des Nitrobenzoats verbrückt. Der Abstand zwischen den Nickelionen beträgt 348,7(2) pm. Die intermolekularen Abstände zwischen den Nickelionen sind groß genug um signifikante dipolare magnetische Wechselwirkungen ausschließen zu können.

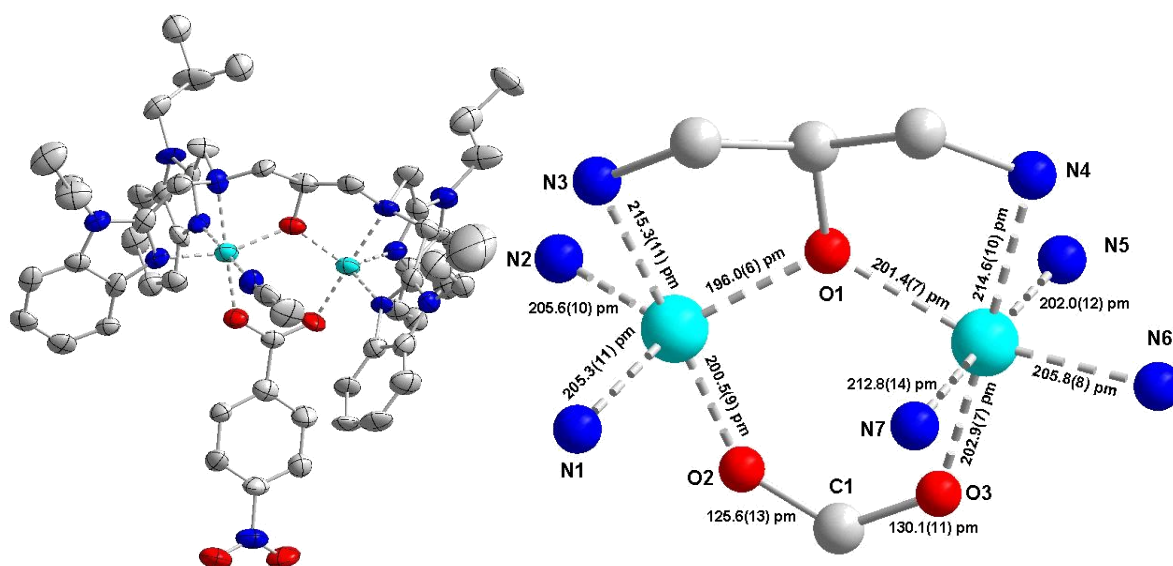


Abb. III.34. :links: Verbindung **7** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Aufgrund der geringen Qualität des Einkristalls von Verbindung **8** können Bindungslängen und Bindungswinkel nur unter relativ großen Fehlern angegeben werden. Trotzdem ist die Konnektivität des Moleküls eindeutig bestimmbar. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle III.9. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B. Nickel(II) kann ähnlich wie Mangan(II), im High-Spin Fall, sowohl einen oktaedrische<sup>[80]</sup> als auch eine trigonal bipyramidale Koordination eingehen. In einem schwachen

Ligandenfeld bevorzugt Ni(II) jedoch eine oktaedrische Koordination<sup>[81]</sup>. Dies wird in Verbindung 7, genauso wie in Verbindung 1, durch Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls erreicht.

Tabelle III.9.: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung 7

Ausgewählte Bindungslängen			
Ni1 – N1	215,3(11) pm	Ni2 – N6	214,6(10) pm
Ni1 – N2	205,6(10) pm	Ni2 – N7	202,0(12) pm
Ni1 – N4	205,3(11) pm	Ni2 – N9	205,8(8) pm
Ni1 – O1	196,0(6) pm	Ni2 – O1	201,4(7) pm
Ni1 – O2	200,5(9) pm	Ni2 – O3	202,9(7) pm
		Ni2 – N7	212,8(14) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Ni1 – O2	178,13(34)°	N6 – Ni2 – O3	175,91(34)°
N2 – Ni1 – O1	123,31(35)°	N7 – Ni2 – N10	175,98(52)°
Ni1 – O1 – Ni2	122,68(34)°	O2 – C1 – O3	125,98(99)°

Im Fall des Nickel(II) ist die Triebkraft, im Vergleich zu Mangan(II) jedoch so groß, dass es mit dem Liganden N-nPr-HPTB keine zweifach trigonal bipyramidale Verbindungen gibt, sondern nur eine asymmetrische Koordination bezüglich der Koordinationszahl oder eine zweifach oktaedrische Koordination (siehe Abb.III.35.).

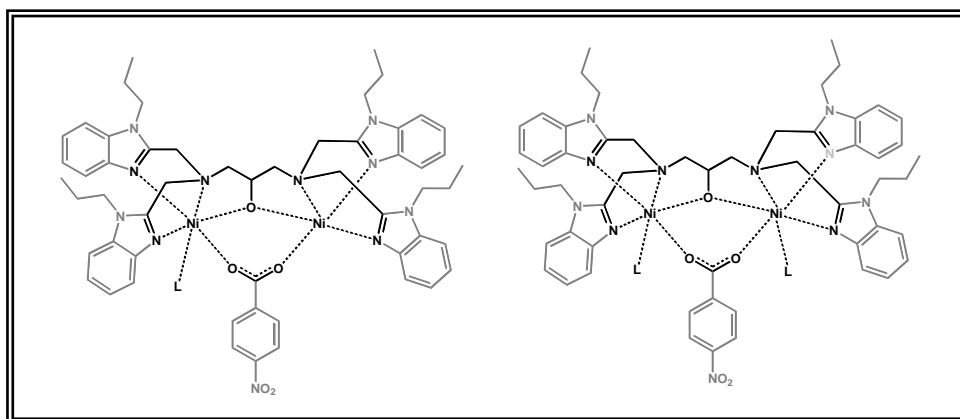


Abb. III.35. Verbindung 7 mit unterschiedlichen Koordinationszahlen der Ni(II)-Ionen

Verbindung 8  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NO}_2)](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  bildet nur mit Tetrafluoroborat Gegenionen vermessbare kleine Einkristalle (trikline Raumgruppe  $P\bar{1}$ ). Die Struktur enthält als unkoordiniertes Lösungsmittel ein Acetonitril- und zwei Wassermoleküle pro Formeleinheit. Die beiden Tetrafluoroborat Gegenionen und zwei *n*-Propylgruppen sind fehlgeordnet. Der Grund dafür ist wie bei Verbindung 8 die Möglichkeit, dass jedes  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatom der Kette drei mögliche Winkel zum nächsten Kohlenstoffatom ausbilden kann. Sterische Effekte und Packungseffekte geben dabei die Vorzugsrichtung vor. Starke statische Fehlernungen der Gegenionen, wie sie in diesem Fall bei Tetrafluoroborat zu beobachten sind, weisen auf eine weniger geordnete Struktur hin, so dass auch die *n*-Propylgruppen keine eindeutige Vorzugsrichtung mehr vorgegeben bekommen.

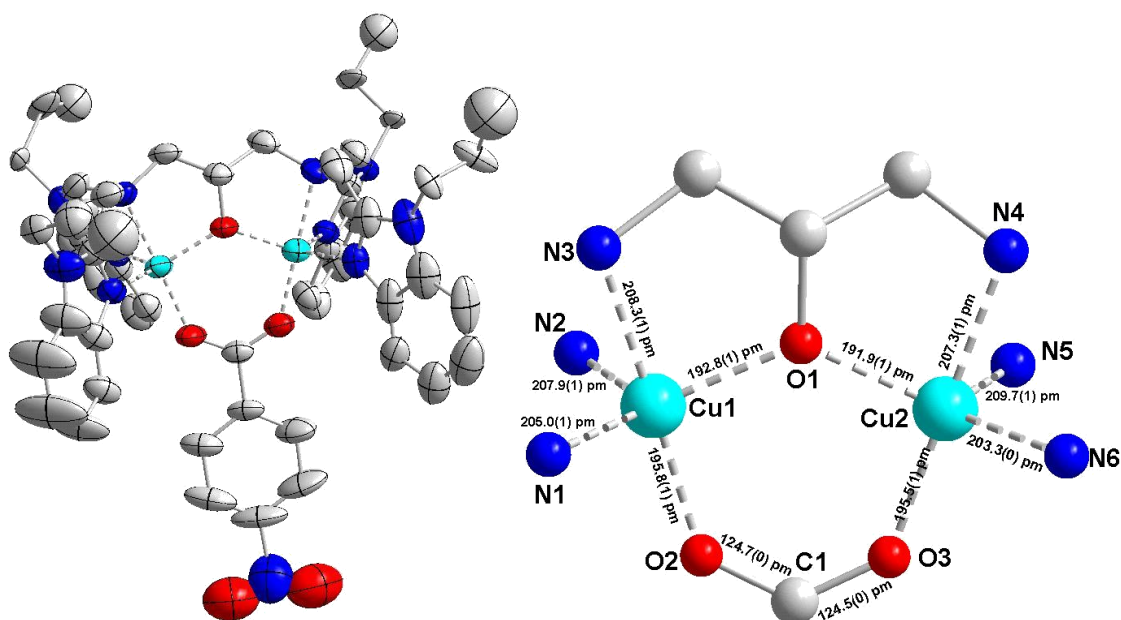


Abb. III.35. :links: Verbindung **8** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Die beiden Kupferionen liegen mit  $\tau = 0,92$  für bzw.  $\tau = 0,84$  verzerrten trigonal bipyramidal koordiniert vor. Der Abstand der beiden Ionen liegt bei 346,6 pm. Die Carboxylatgruppe liegt nahezu perfekt symmetrisch verbrückend zwischen den beiden Ionen mit einem Winkel von  $128,6^\circ$ . Der Winkel zwischen den beiden Metallen und der Alkoxy-Gruppe beträgt  $122,5^\circ$ . Ausgewählte Bindungslängen sind in Abb.III.36. und Tabelle III.10. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle III.10 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **8**

Ausgewählte Bindungslängen			
Cu1 – N1	205,0(1) pm	Cu2 – N4	207,3(1) pm
Cu 1 – N2	207,9(1) pm	Cu2 – N5	209,7(1) pm
Cu 1 – N3	208,3(1) pm	Cu2 – N6	203,3(0) pm
Cu 1 – O1	192,8(1) pm	Cu2 – O1	191,9(1) pm
Cu 1 – O2	195,8(1) pm	Cu2 – O3	195,5(1) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Cu1 – O2	$178,75(2)^\circ$	N4 – Cu2 – O3	$178,44(2)^\circ$
N1 – Cu1 – O1	$123,34(2)^\circ$	N6 – Cu2 – O1	$128,20(2)^\circ$
Cu 1 – O1 – Cu 2	$128,66(2)^\circ$	O2 – C1 – O3	$126,63(2)^\circ$

Die Nitrobenzoate weisen einen geringen Abstand von 345 pm auf, was stark auf ein „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“ hindeutet (siehe Abb.III.37.). Eine vergleichbare Position der Nitro-Gruppen führte bei der O<sub>2</sub>N-Ph-NIT Verbindungen zu einer ferromagnetischen Wechselwirkung (vgl. Kapitel II). Dabei gilt es jedoch zu beachten, dass im Falle des organischen Ferromagneten von Awaga das organische Molekül selbst die spintragende Komponente ist. Im Fall von Verbindung **8** bilden die

Nitrobenzoate nur einen Austauschpfad der an beiden Enden über Carboxylate an die spintragenden Kupferionen koordiniert ist. Es ist also nur mit einer geringen Spinaustauschwechselwirkung zu rechnen.

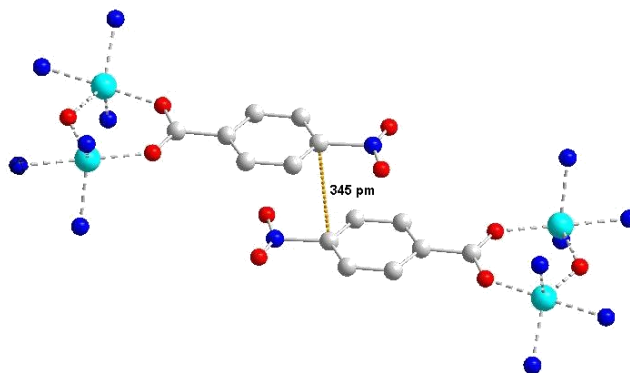


Abb. III.37.  $\pi$ - $\pi$  stacking von Verbindung 8

Verbindung 9  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})](\text{ClO}_4)_2] \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C1\ 2/c\ 1$ . Die Struktur enthält als freies Lösungsmittel drei Acetonitrilmoleküle pro Formeleinheit. Die Kupferionen liegen mit  $\tau = 0,91$  für bzw.  $\tau = 0,85$  in einer verzerrten trigonalen Bipyramide koordiniert vor. Der Abstand der beiden Ionen liegt bei 348,78(1) pm.

Tabelle III.11 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von 9

Ausgewählte Bindungslängen			
Cu1 – N1	202,9(0) pm	Cu2 – N4	209,7(0) pm
Cu1 – N2	205,8(0) pm	Cu2 – N5	209,9(0) pm
Cu1 – N3	207,6(0) pm	Cu2 – N6	206,9(0) pm
Cu1 – O1	195,3(0) pm	Cu2 – O1	190,4(0) pm
Cu1 – O2	192,2(0) pm	Cu2 – O3	196,1(0) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Cu1 – O2	178,48(1)°	N6 – Cu2 – O3	177,97(1)°
N2 – Cu1 – O1	122,87(0)°	N9 – Cu2 – O1	119,87(0)°
Cu1 – O1 – Cu2	126,01(1)°	O2 – C1 – O3	128,13(1)°

Die Carboxylatgruppe zeigt eine kleine Varianz der C-O Bindungslängen von 1,5 pm. Der Winkel zwischen den beiden Metallen und der Alkoxy-Gruppe beträgt 126,0°. Und ist damit ebenfalls um 3,5° größer als bei Verbindung 5, wobei der Co-O Abstand bei beiden Verbindungen gleich ist. Zum einen ist die Carboxylat-Gruppe zum Benzolring um 6,6° gedreht und der Benzolring zur ONCNO - Einheit um 11°. Damit handelt es sich auch hier um das am häufigsten anzutreffende MP-Konformer. Ausgewählte Bindungslängen sind in Abb.III.38. und Tabelle III.11. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

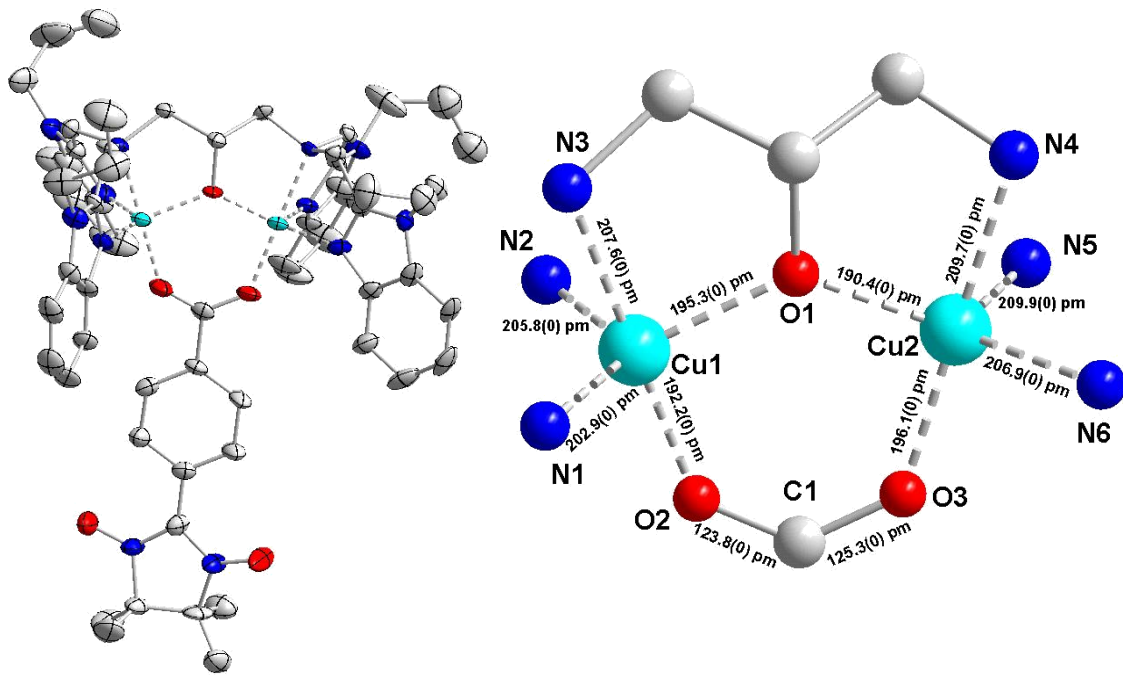


Abb. III.38. :links: Verbindung **9** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Verbindung **10**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NOA})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeOH} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisiert ebenfalls in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Struktur enthält als freies Lösungsmittel Methanol und Wasser. Die Kupferionen liegen auch hier mit  $\tau = 0,92$  für bzw.  $\tau = 0,91$  in einer verzerrten trigonalen Bipyramide koordiniert vor. Der Abstand der beiden Ionen liegt bei 345,6(1) pm. Zwei der vier Propylgruppen liegen fehlgeordnet vor. Ausgewählte Bindungslängen sind in Abb.III.37 und Tabelle III.12. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und – Verfeinerung finden sich im Anhang B.

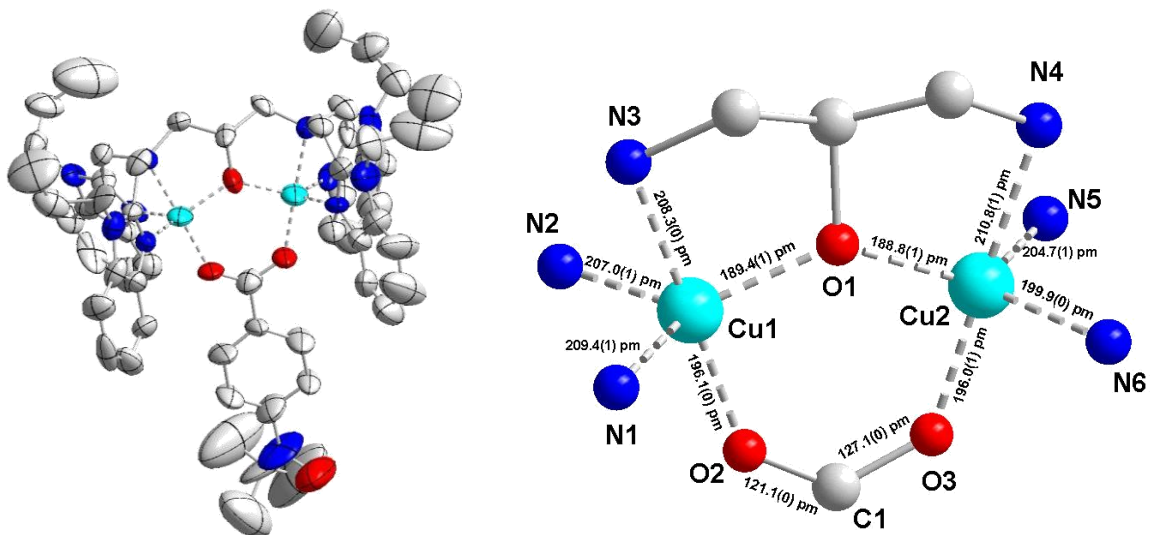
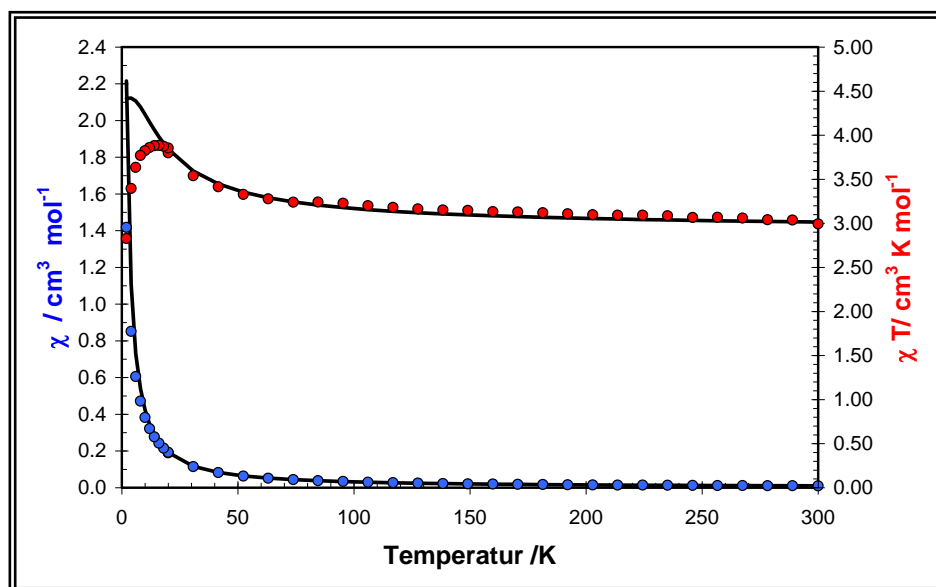


Abb. III.37. :links: Verbindung **10** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Tabelle III.12 Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von **10**

Ausgewählte Bindungslängen			
Cu1 – N1	209,4(1) pm	Cu2 – N4	210,8(1) pm
Cu 1 – N2	207,0(1) pm	Cu2 – N5	204,7(1) pm
Cu 1 – N3	208,3(0) pm	Cu2 – N6	199,9(0) pm
Cu 1 – O1	189,4(1) pm	Cu2 – O1	188,8(1) pm
Cu 1 – O2	196,1(0) pm	Cu2 – O3	196,0(1) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Cu1 – O2	178,67(2)°	N4 – Cu2 – O3	178,39(3)°
N2 – Cu1 – O1	123,24(2)°	N6 – Cu2 – O1	123,45(2)°
Cu 1 – O1 – Cu 2	132,18(2)°	O2 – C1 – O3	127,24(4)°

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität Verbindung **7** bei einem angelegten Magnetfeld von 0,1 Tesla zeigt bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen T trotz der strukturellen Ähnlichkeiten zur Mangan Verbindung **1** ein absolut unterschiedlichen Verlauf. Während man bei Verbindung **1** noch einen abnehmenden Verlauf beobachten konnte, so zeigt Verbindung **7** einen leicht ansteigenden Verlauf (siehe Abb.III.38.). Aus der Simulation der experimentellen Daten ergibt sich eine Kopplungskonstante von  $J_{\text{Ni-Ni}} = + 3,5 \text{ cm}^{-1}$  bei g-Werten für Ni von  $g = 2,45$ .

Abb. III.38 Magnetische Messungen für **7** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie.

Auch die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **8** zeigt im Kontrast zu anderen Messungen einen deutlich ansteigenden Verlauf des  $\chi T$  Wertes gegen die Temperatur (siehe Abb.III.39.). Bei Raumtemperatur erhält man eine  $\chi T$  - Wert von  $0,9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was mit dem theoretischen Wert für zwei  $S=1/2$  Zentren ( $d^9$ , high spin) übereinstimmt. Bei tiefen Temperaturen läuft die Kurve auf ein Maximum von  $\chi T = 1,14 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was in etwa dem Spin-only -Wert eines Triplett - Zustandes ( $S=1$ ) entspricht.

Aus diesem Grund wurde die Kopplung zwischen den beiden Kupferionen mit der allgemeinen Kopplungskonstante  $J_{\text{Cu-Cu}}$  simuliert. Die Simulation führt zu einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{Cu-Cu}} = +28,0 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $g$ -Werte der beiden Kupferionen wurden bei der Simulation gleichgesetzt und man erhält einen Wert von  $g = 2,15$ , was für  $\text{Cu}^{2+}$  akzeptabel ist <sup>[68, 82]</sup>. Die Magnetisierungskurven (siehe Abb.III.40.) für Verbindung **8** bestätigen, dass bei tiefen Temperaturen der  $S=1$  Zustand besetzt wird.

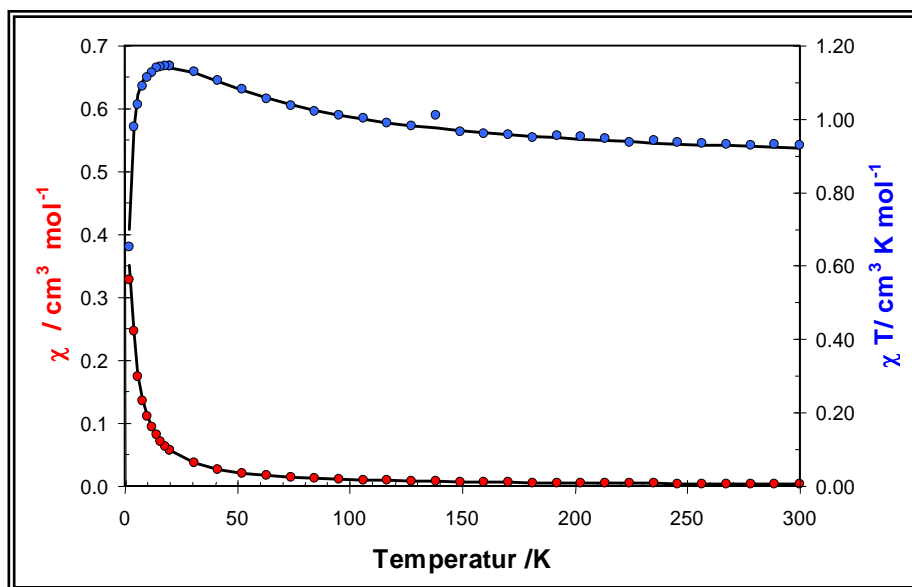


Abb. III.39. Magnetische Messungen für **8** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie.

Die erste Annahme ist, dass diese Änderung des magnetischen Verhaltens in unterschiedlichen Bindungswinkeln oder Bindungslängen der Molekülstruktur liegt. Es zeigt sich jedoch, dass sich der für den Superaustausch entscheidende M1-O1-M2 –Winkel (Alkoxy-Verbrückung) sich um  $6^\circ$  auf  $122,7^\circ$  erhöht hat. Gemäß den GKA –Regeln (siehe Kapitel I) sollte es so eher zu einer

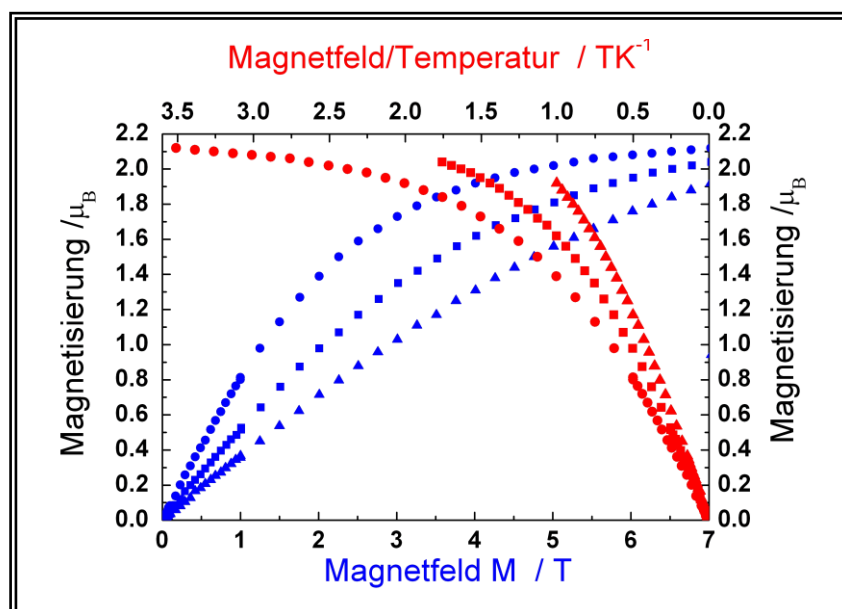


Abb. III.40. Magnetisierungskurven von **8** (● = 2K; ■ = 7K; ▲ = 10K)

Verstärkung der antiferromagnetischen Kopplung kommen. Auch die beobachtete Verringerung der Bindungslänge zwischen den Metallen und der Alkoxy-Gruppe kann diese drastische Änderung der magnetischen Wechselwirkung nicht erklären. Also bleibt nur noch die Möglichkeit den Grund in der unterschiedlichen Orbitalbesetzung der Metallionen zu suchen. Fasst man die Daten zusammen so ergibt sich folgendes Bild (Tabelle III.13.):

Tabelle III.13 Kopplungskonstante  $J_{\text{Metall-Metall}}$  in Abhängigkeit der Koordinationsgeometrie

	Oktaedrisch /Oktaedrisch	Trigonal bipyramidal / Oktaedrisch	Trigonal bipyramidal / Trigonal bipyramidal
Mn(II/II)	- 2,8 cm <sup>-1</sup> [73]	-9,0 cm <sup>-1</sup>	-11,0 cm <sup>-1</sup>
Fe(II/II)	- 11,5 cm <sup>-1</sup>	-----	- 10,5 cm <sup>-1</sup> [75]
Co(II/II)	-----	-----	- 12,0 cm <sup>-1</sup>
Ni(II/II)	-17,6 cm <sup>-1</sup> [80], -15,8 cm <sup>-1</sup> [81]	+ 3,5 cm <sup>-1</sup>	-----
Cu(II/II)	-18 cm <sup>-1</sup> [68]	-----	+ 28 cm <sup>-1</sup>

Die Aufspaltungen der d-Orbitale in der oktaedrischen und trigonal bipyramidalen Koordination sind in Abb. III.36. dargestellt. Bei Metallen mit d<sup>5</sup> bis d<sup>7</sup>-Konfiguration zeigt sich eine eindeutig antiferromagnetische Wechselwirkung, die von d<sup>5</sup> bis d<sup>7</sup> etwas stärker wird. Interessant für die magnetische Wechselwirkung sind hauptsächlich die magnetischen, also einfach besetzten, Orbitale (siehe Abb.III.41.). Dies bedeutet die Doppelbesetzung der Orbitale mit z-Anteil von d<sup>5</sup> bis d<sup>7</sup> bewirkt eine geringe Zunahme der antiferromagnetischen Wechselwirkung. Des Weiteren lässt sich auch ein sehr geringer Einfluss der Koordinationszahl auf die Kopplungskonstante feststellen.



Abb.III.41. d-orbitale in trigonal bipyramidaler (links) und oktaedrischer Aufspaltung (rechts)

Bei den Elementen mit einer d<sup>8</sup> und d<sup>9</sup> Elektronenkonfiguration ist die Situation völlig anders. Die Kopplungskonstanten unterscheiden sich stark und zeigen eine starke Abhängigkeit von der Koordinationsumgebung. Anhand der Orbitalaufspaltung erkennt man, dass die einzigen magnetischen Orbitale die für dieses Verhalten verantwortlich sein können, das d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> und das d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbital sind. Wertet man Tabelle III.14. unter Berücksichtigung der trigonal bipyramidalen Orbitalaufspaltung rein phänomenologisch aus lässt sich das Beitrag jedes Orbitals zu der magnetischen Wechselwirkung in der folgenden Tabelle darstellen.

Tabelle III.14. Magnetische Kopplung der d-Orbitale

Orbital 1	Orbital 2	Magnetische Kopplung
d <sub>z<sup>2</sup></sub>	d <sub>z<sup>2</sup></sub>	Ferromagnetisch
d <sub>xy</sub> , d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	d <sub>xy</sub> , d <sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>	Stark antiferromagnetisch
d <sub>yz</sub> , d <sub>xz</sub>	d <sub>yz</sub> , d <sub>xz</sub>	Sehr schwach ferromagnetisch

Die magnetische Wechselwirkung ist, wie in Kapitel I schon beschrieben, stark von den beteiligten magnetischen Orbitalen abhängig. Im Speziellen scheinen dies das  $d_{x^2-y^2}$  bzw.  $d_{x-y}$  und das  $d_z^2$  - Orbital zu sein. Das  $d_{x^2-y^2}$  - Orbital zeigt eine starke Überlappung mit dem p - Orbital der

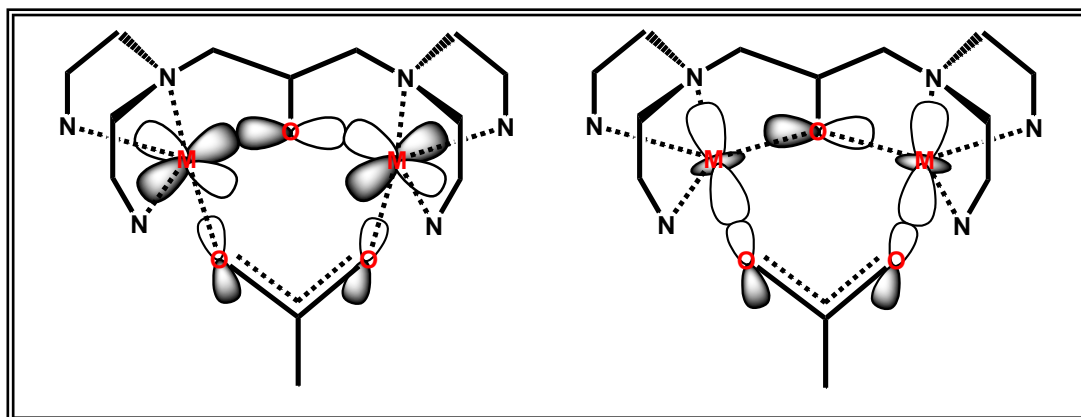


Abb.III.42.  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale des Cu(II) und p-Orbitale in antiparalleler Ausrichtung (links)  
 $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale des Cu(II) und p-Orbitale in paralleler Ausrichtung (rechts)

verbrückenden Alkoxy-Gruppe, während das  $d_z^2$  - Orbital eine starke Überlappung mit dem p - Orbital der Carboxylat - Gruppe aufweist (siehe Abb.III.42.). Das bedeutet, wenn es sich bei beiden Orbitalen um ein  $d_{x^2-y^2}$  - Orbital handelt, kommt es zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung. Wenn es sich dagegen bei beiden um ein  $d_z^2$  - Orbital handelt, wird eine ferromagnetische Wechselwirkung beobachtet. Für  $d^5 - d^7$  - Verbindungen ist das  $d_{x^2-y^2}$  - Orbital in  $D_{3h}$  - Symmetrie immer einfach besetzt und es überwiegt die antiferromagnetische Wechselwirkung. Bei einer  $d^8$ - Konfiguration überwiegt jedoch die ferromagnetische Wechselwirkung, sobald eines der Metallionen in einer trigonal - bipyramidalen Koordination vorliegt. Im Fall einer  $d^9$  - Verbindung wie bei Cu(II) ist die Situation noch deutlicher, da im Fall der  $D_{3h}$  - Symmetrie nur noch das  $d_z^2$ -Orbital das magnetische Orbital ist. Die starke ferromagnetische Wechselwirkung in Verbindung **8** ist die Folge eines Kontrakomplemtäreffekts, der auftreten kann, wenn ein Kupferdimer über zwei verschiedenen Liganden verbrückt vorliegt. Dies wird auch Hetero - Verbrückung bezeichnet. Das magnetische Orbital ist aufgrund der  $D_{3h}$  - Symmetrie des Koordinationspolyeders, in beiden Fällen das  $d_z^2$ -Orbital. Die beiden Orbitale können als symmetrische Linearkombination  $\Phi_A$  und asymmetrische Kombination  $\Phi_B$  dargestellt werden (siehe Abb.III.43).

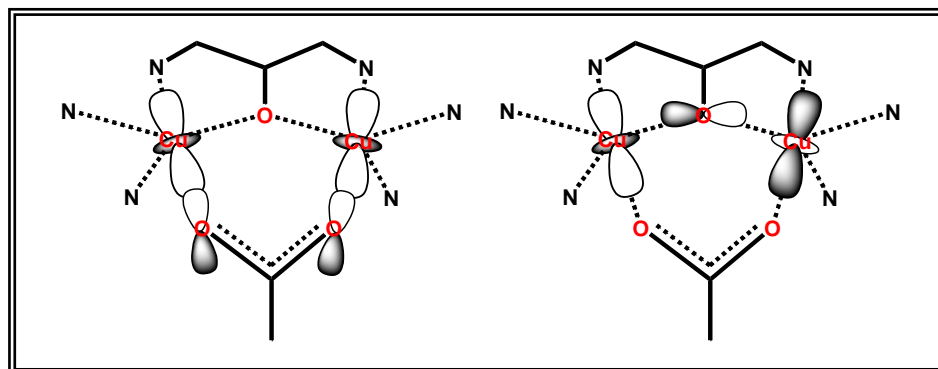


Abb.III.44.  $d_z^2$ -Orbitale des Cu(II) in symmetrischer  $\phi_S$  (links) und asymmetrischer  $\phi_A$  Ausrichtung (rechts)

Nach den Arbeiten von Hoffmann <sup>[83]</sup> ist es für die magnetische Wechselwirkung nicht entscheidend, welche der beiden Kombinationen energetisch günstiger ist, sondern nur wie groß die Energielücke zwischen den beiden ist. Ein großer Abstand führt zu einer n Besetzung des Singulett-Zustands und damit zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung. Eine kleine Aufspaltung führt zu einem Triplett - Zustand und einer ferromagnetischen Wechselwirkung. Die Größe der Aufspaltung zwischen  $\Phi_A$  und  $\Phi_S$ , wird von den Brückenliganden maßgeblich bestimmt. Um die Aufspaltung von  $\Phi_A$  und  $\Phi_S$  zu qualitativ zu ermitteln, wird die Wechselwirkung der beiden Brückenliganden separat betrachtet.

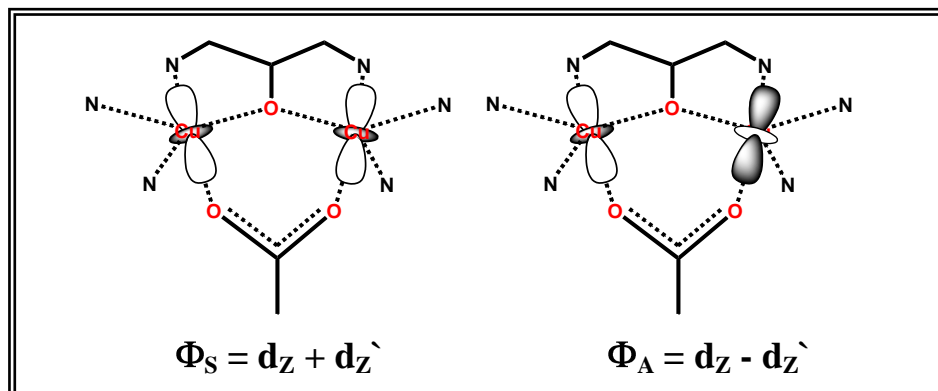


Abb.III.43. d<sub>z<sup>2</sup></sub>-Orbitale des Cu(II) in symmetrischer  $\Phi_S$  (links) und asymmetrischer  $\Phi_A$  Ausrichtung (rechts)

Die geringfügige Überlappung des p<sub>x</sub> – Orbitals mit den beiden d<sub>z<sup>2</sup></sub> – Orbitalen führt zu einer geringfügigen Anhebung von  $\Phi_A'$ , während es auf  $\Phi_S'$  keinen Effekt ausübt <sup>[84]</sup>. Diese beiden Ligandenkombinationen treten nun in Wechselwirkung mit dem HOMO des Carboxylats. Dieses HOMO besteht aus der symmetrischen Kombination ( $1_S$ ) und der energetisch etwas niedriger liegenden asymmetrischen ( $1_A$ ) – Kombination <sup>[85]</sup>. Die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen führt zu einer weiteren Verringerung des Abstandes zwischen  $\Phi_A$  und  $\Phi_S$  (siehe Abb.III.45) <sup>[86]</sup>. Die kontrakomplementäre Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Brückenliganden, bewirkt somit bei D<sub>3h</sub>-Symmetrie der Kupferionen eine ferromagnetische Wechselwirkung.

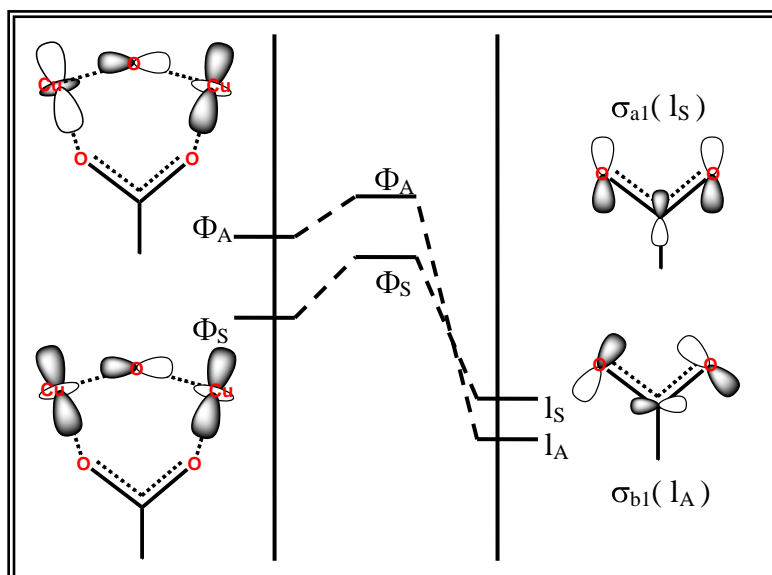


Abb.III.45. Qualitatives MO - Diagramm der magnetischen Orbitale  $\Phi_A'$  und  $\Phi_S'$ , die in Wechselwirkung treten mit dem HOMO des Carboxylats.

Die Werte für Verbindung **9** zeigen bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen T bei einem Magnetfeld von einem Tesla ebenfalls einen deutlich ansteigenden Verlauf. Bei Raumtemperatur liegt der Wert für  $\chi T$  bei  $1,3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was mit dem theoretischen erwarteten „Spin-only“ Wert für drei  $S=1/2$  Zentren übereinstimmt. Bei tiefen Temperaturen läuft die Kurve auf ein Maximum von  $1,39 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  hinaus.

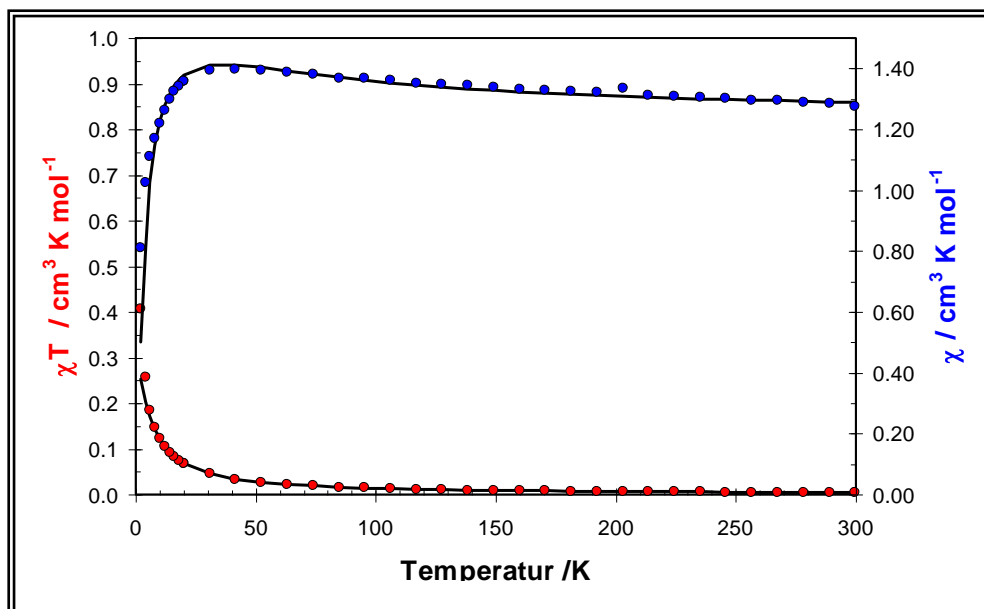


Abb. III.46. Magnetische Messungen für **9** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie.

Die Kopplung zwischen den beiden Kupferionen wird mit der allgemeinen Kopplungskonstante  $J_{\text{Cu-Cu}}$  simuliert. Aus der Simulation erhält eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Kupferionen von  $J_{\text{Cu-Cu}} = +28,0 \text{ cm}^{-1}$  bei einem g-Werte von  $g_{\text{Cu}}=2,15$  bzw.  $g_{\text{NIT}}=2,0$ . Diese Ergebnisse sind identisch mit denen für die nitrobenzoatverbrückte Verbindung **7**, was aufgrund der ähnlichen Konnektivität auch zu erwarten war. An dieser Stelle ist es nicht mehr möglich eine akzeptable Simulation mit einer Metall-Radikal Kopplung von null zu erhalten. Ohne eine Metall-Radikal-Kopplung müsste  $\chi T$  – Wert des Grundzustandes dem eines  $S=1 + 1/2$  entsprechen.

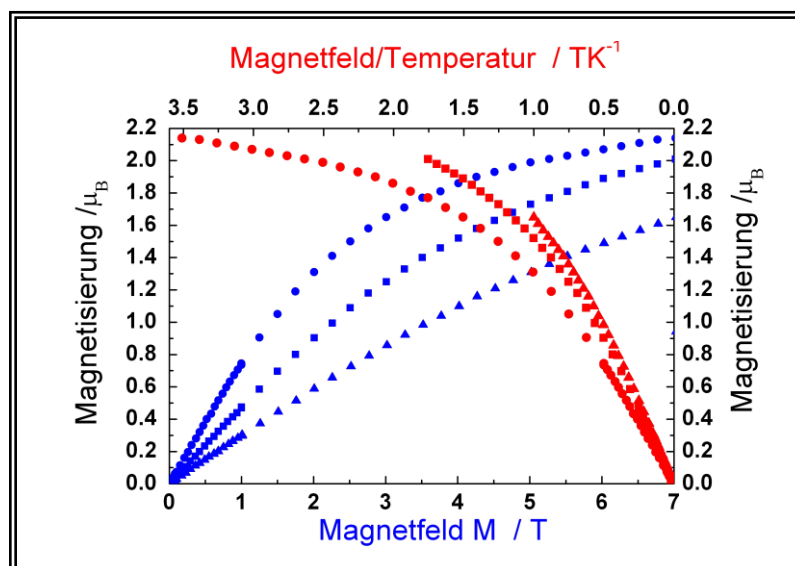


Abb. III.47. Magnetisierungskurven von Verbindung **9** (● = 2K; ■ = 7K; ▲ = 10K)

Die experimentellen Daten für  $\chi T$  liegen jedoch unterhalb dieses Wertes, was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen dem Radikal schließen lässt. Eine akzeptable Simulation erhält man mit einer Kopplungskonstante  $J_{\text{Cu-NIT}} = -2,3 \text{ cm}^{-1}$ . Die Magnetisierungskurven bestätigen ebenfalls, dass bei tiefen Temperaturen kein Zustand erreicht wird, der höher ist als der  $S=1$ . Der zusätzlich Beitrag des Radikals zur Magnetisierung wird durch dessen antiferromagnetischer Kopplung zum Kupferdimer mit  $S=1$ , nahezu vollständig aufgehoben.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **10** zeigen bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen  $T$  einen deutlich ferromagnetischen Verlauf mit einem  $\chi T = 1,3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei Raumtemperatur, was mit dem theoretischen Spin-only Wert für drei  $S=1/2$  Zentren übereinstimmt.

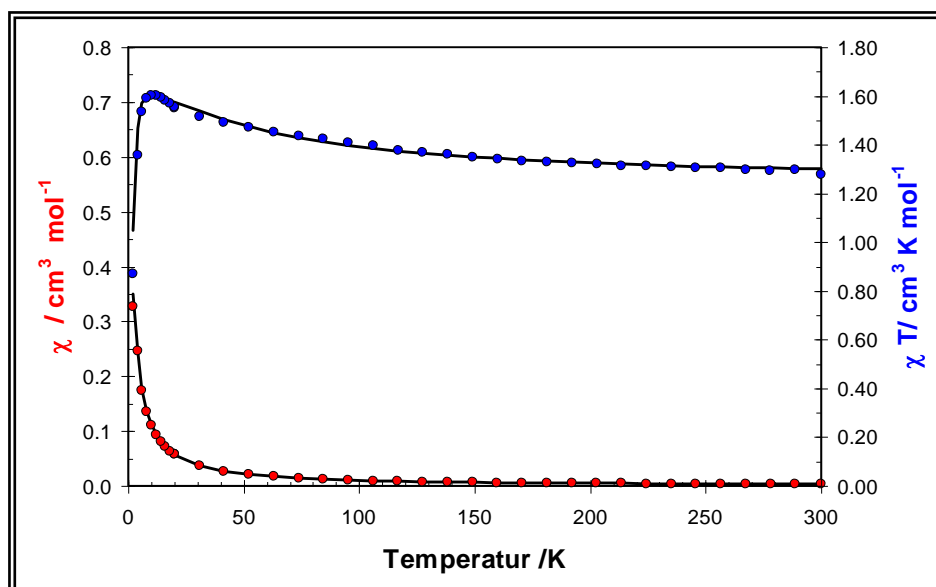


Abb.III.48 Magnetische Messungen für **10** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie.

Bei tiefen Temperaturen läuft die Kurve auf ein Maximum von  $\chi T = 1,60 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was dem theoretischen „Spin-only“ - Wert eines  $S=3/2$  Zustands sehr nahe kommt.

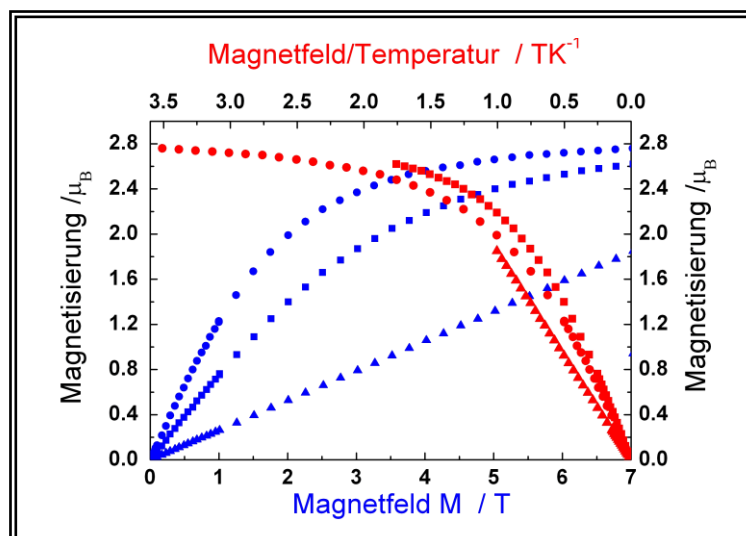


Abb. III.49. Magnetisierungskurven von **10** (● = 2K; ■ = 7K; ▲ = 10K)

Analog zu Verbindung **9** wurde die Kopplung zwischen den beiden Kupferionen mit der allgemeinen Kopplungskonstante  $J_{\text{Cu-Cu}}$  simuliert. Zur Simulation wird die Kopplungskonstante zwischen den Kupferionen auf  $J_{\text{Cu-Cu}} = +28,0 \text{ cm}^{-1}$  fixiert und deren  $g$ -Werte auf  $g_{\text{Cu}}=2,15$  bzw.  $g_{\text{NIT}}=2,0$ . Eine akzeptable Simulation ist nur möglich bei einer leicht ferromagnetischen Metall-Radikal-Wechselwirkung von  $J_{\text{Cu-NOA}} = +1,5 \text{ cm}^{-1}$ . Die Magnetisierungskurve bestätigen, dass es sich bei tiefen Temperaturen wirklich um eine  $S=3/2$ -Grundzustand handelt.

Vergleich man die Messungen der magnetischen Suszeptibilität für die Verbindungen (siehe Abb. III.50) direkt miteinander fällt besonders stark auf wie sich die antiferromagnetische bzw. ferromagnetische Metall-Radikal Kopplung besonders im Tieftemperaturbereich auf den Kurvenverlauf auswirkt.

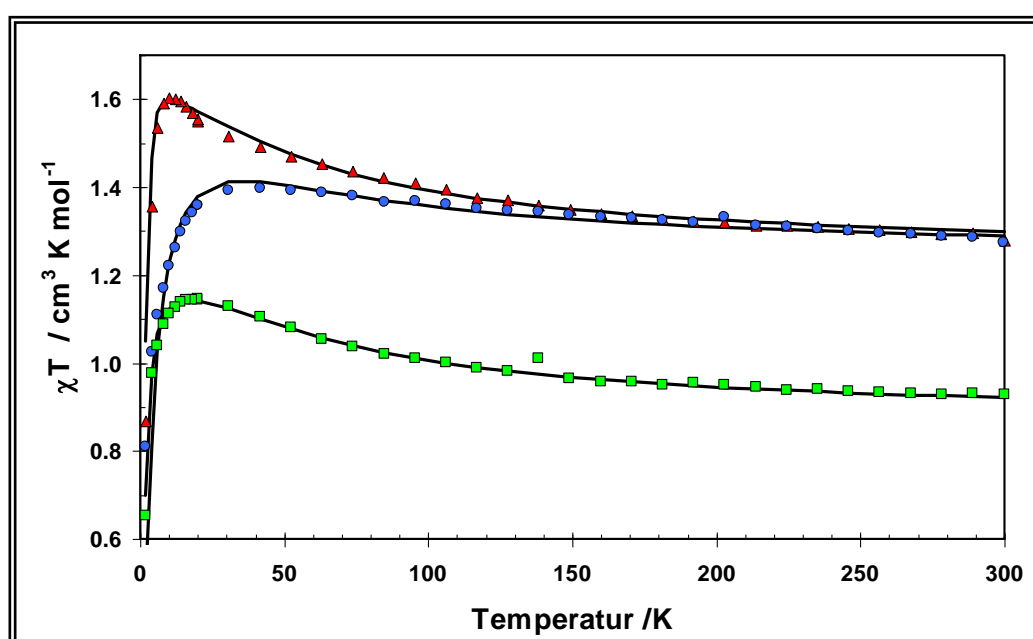


Abb. III.50. Vergleich der Messungen der magnetische Suszeptibilität für Verbindungen **8** (grün), **9** (blau) und **10** (rot)

Genau wie beiden Messungen an den Mangan/Kobalt-Radikal Verbindungen ist es auch hier sinnvoll die Ergebnisse aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilität mit DFT Rechnungen und EPR –Messungen zu überprüfen.

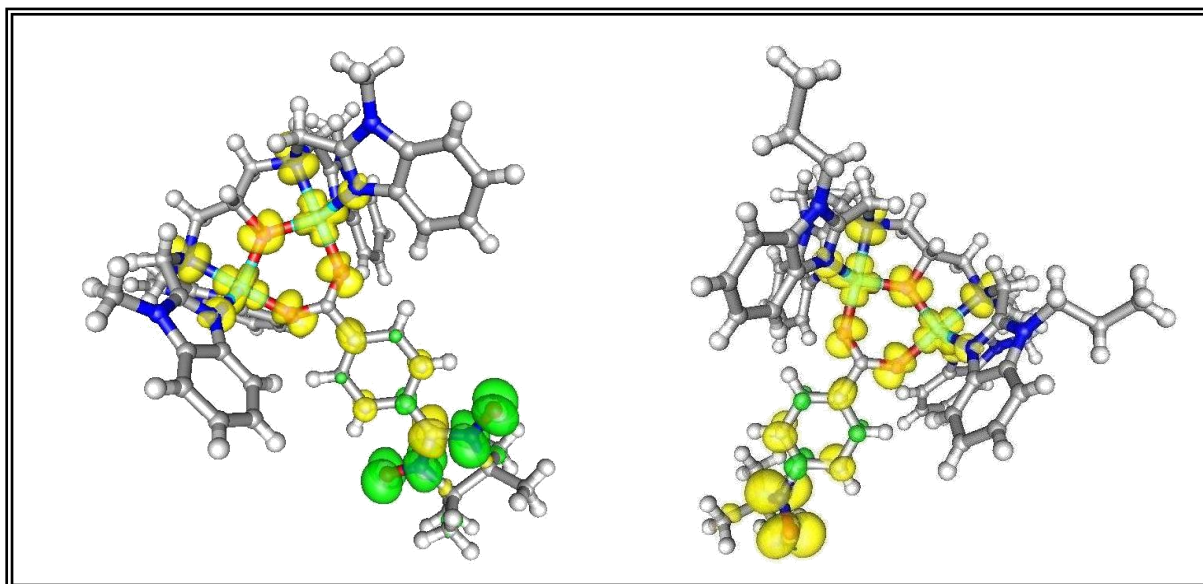
Tab.III.3. Ergebnisse der DFT – Rechnungen für Verbindung **9**

E(NIT/Cu/Cu)	$E_{\text{BS}}(+/-/+)$	$E_{\text{BS}}(+/+/-)$	$E_{\text{BS}}(-/+/+)$	$E_{\text{BS}}(+/+/+)$
E /Eh	-6365,01383753	-6365,01383732	-6365,01410630	-6365,01405847
$\langle S^2 \rangle$	1,821607	1,821562	1,822706	3,821345
S(S+1)	0,75	0,75	0,75	3,75

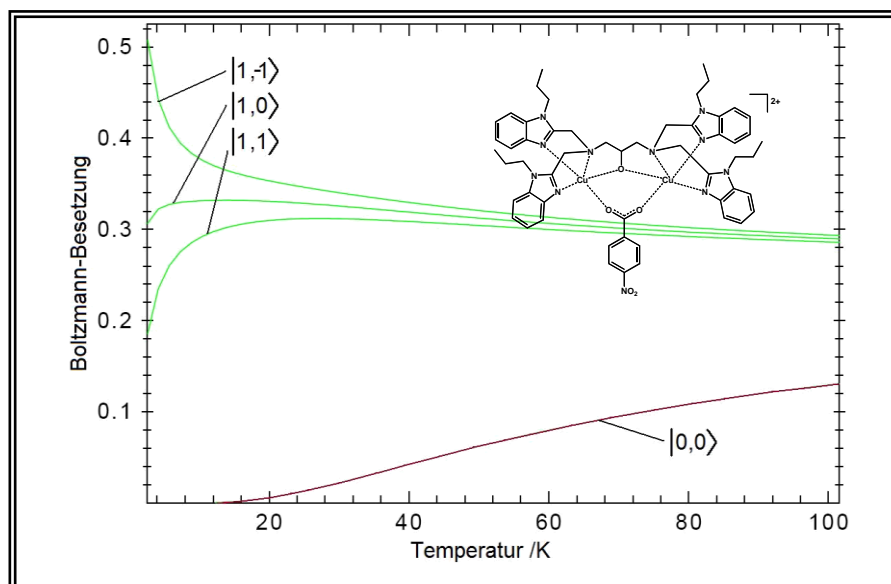
Tab.III.4. Ergebnisse der DFT – Rechnungen für Verbindung **10**

E(NOA/Cu/Cu)	E <sub>BS</sub> (+/-/-)	E <sub>BS</sub> (+/-/+)	E <sub>BS</sub> (-/+/+)	E <sub>BS</sub> (+/+/+)
E /Eh	-6433,01516062	-6433,01538682	-6433,01538683	-6433,01543131
<S <sup>2</sup> >	1,758121	1,758933	1,758933	3,760222
S(S+1)	0,75	0,75	0,75	3,75

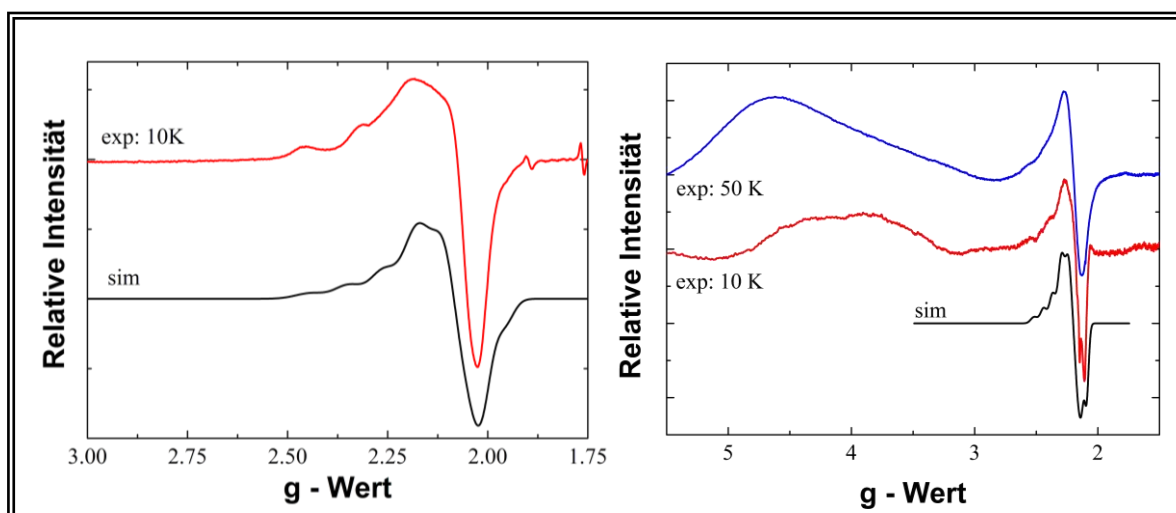
Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen belegen, dass die beiden Kupferionen eine ferromagnetische Kopplung von  $J_{\text{Cu-Cu}} = +52,1 \text{ cm}^{-1}$  in Verbindung **9** und  $J_{\text{Cu-Cu}} = +53,9 \text{ cm}^{-1}$  in Verbindung **10** aufweisen. Die magnetische Kopplung zwischen diesen ferromagnetisch gekoppelten Kupferdimeren und dem jeweiligen Radikal beträgt  $J_{\text{Cu-NIT}} = -7,0 \text{ cm}^{-1}$  und  $J_{\text{Cu-NOA}} = \pm 6,5 \text{ cm}^{-1}$ . Die Werte für die Metall-Radikal-Kopplung sind zwar nicht identisch mit den experimentell gefundenen Werten, aber sie stimmen semi-quantitativ in ihrer Größenordnung als auch in ihrem Vorzeichen mit dem Experiment überein.

Abb.III.51. Darstellung der Spindichte für **9** [-/+/] (links) und **10** [+/+/+] (rechts) contour level:0,01

Die Verbindung **8** zeigt im EPR - Spektrum bei hohen Temperaturen kein Signal des Kupfers. Erst bei tiefen Temperaturen ist dieses Signal zu erkennen. Aufgrund der Daten der magnetischen Suszeptibilität kann eine Boltzmann - Verteilung für die Besetzung des S=0 (Singulett) und des S=1 (Triplett) Zustandes dargestellt werden (siehe Abb.III.51.). Anhand dieser Verteilung ist klar ersichtlich dass bei tiefen Temperaturen eine nahezu vollständige Besetzung des Triplett - Zustandes vorliegt.

Abb.III.51. Boltzmann – Verteilung für Verbindung **8**

Die EPR Pulverspektren von Verbindung **8** zeigen im Spektrum zwei starke Signale. Ein sehr breites Signal findet sich bei  $g$  Werten um  $g \approx 4$ . Das zweite Signal bei  $g_{\text{iso}} \approx 2,2$  zeigt eine schwache ausgeprägte Hyperfeinstruktur, die durch die Wechselwirkung mit dem Kernspin des Kupfers erzeugt wird ( $m_I = 3/2$ ). Bei höheren Temperaturen erhält man aufgrund der Linienverbreiterung des Signals keine Informationen mehr über die Feinaufspaltung. Um ein besseres Signal zu erhalten wurde Verbindung **8** auch in einer gefrorenen Acetonitril - Lösung vermessen. Für die Messungen wurde eine Konzentration von 20 mmol gewählt, da geringere Konzentrationen nur noch sehr schwache Signale ohne Feinaufspaltung liefern. Eine Mischung mit unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Qualität des Spektrums. Es ist wieder ein schwaches Signal bei  $g \approx 4$  zu erkennen, welches aber wesentlich kleiner ist als bei den Pulverspektren.

Abb. III.52.X-Band EPR-Spektren von **8** bei verschiedenen Temperaturen

Links) 20mM –Acetonitril - Lösung  $g_x=2,18$   $g_y=2,11$   $g_z= 2,05$ ;  $A_{xx} = 12,0$  mT,  $A_{yy} = 4,0$  mT,  $A_{zz} = 0,5$  mT

Rechts) Pulver-Spektrum  $g_x=2,30$   $g_y=2,18$   $g_z= 2,18$ ;  $A_{xx}, A_{yy} = 10$  mT,  $A_{zz} = 4$  mT

Das EPR-Spektrum der gefrorenen Lösung zeigt eine stärker ausgeprägte Aufspaltung, was aufgrund der geringeren Konzentration zu erwarten war. Die Ergebnisse der Simulation zeigen eine rhombische Anisotropie des  $g$ -Tensors. Der gemittelte  $g$ -Wert ist mit  $g_{\text{iso}} \approx 2,11$  deutlich unterhalb des  $g$ -Wertes des Pulverspektrums. Dieser Unterschied kann durch die Anwesenheit eines koordinierenden Lösungsmittels wie Acetonitril hervorgerufen werden. Die Werte für die Hyperfeinwechselwirkung des Pulvers und der gefrorenen Lösung stimmen jedoch mit den Werten anderer Kupferdimere<sup>[87]</sup> überein und bestätigen so die in der Kristallstruktur gefundene Konnektivität. Die Hyperfeinwechselwirkung in Metallclustern ist in etwa halb so groß, wie in einer monomeren Kupferverbindung. Dies liegt daran, dass der Triplettzustand aus zwei Kupferionen gebildet wird und die Hyperfeinstruktur durch eine zweifache Wechselwirkung mit einem Kernspin von  $m_{I(\text{Cu})} = 3/2$  feiner aufspaltet.

Die Signale bei  $g \approx 4$  sind eine Folge der Nullfeldaufspaltung die sich bei  $S=1$  Systemen ergeben kann. Diese Nullfeldaufspaltung bewirkt eine Aufspaltung der magnetischen Niveaus auch ohne ein angelegtes Feld und führt zu neuen Signalen bei tiefen Feldern. Die neuen Signale dürfen jedoch nicht mit dem Halbfeldsignal verwechselt werden, was zusätzlich im Spektrum auftauchen kann. Die Ursache für diese Nullfeldaufspaltung kann nach O. Kahn<sup>[88]</sup> als eine dipolare Störung des Triplettzustandes erklärt werden. Die  $D$ -Werte, die für solche Kupferdimere erwartet werden liegen zwischen  $0,03 \text{ cm}^{-1}$  und  $0,06 \text{ cm}^{-1}$  und sind damit zu klein um in den Messungen der magnetischen Suszeptibilität eindeutig nachgewiesen werden zu können.

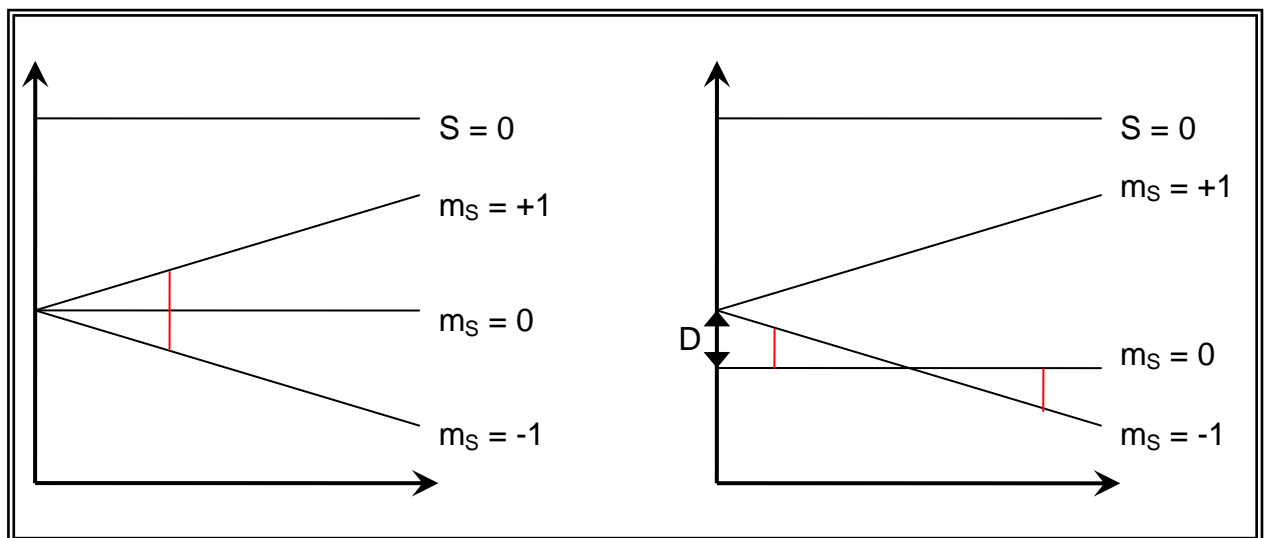


Abb. III.53 Zeeman -Aufspaltung von  $S=1$  mit  $D=0$  (links) und  $D < 0$  (rechts)

Die schlechte Aufnahme der Basislinie und das Fehlen einer Feinaufspaltung machen es unmöglich dem Übergang einen genauen  $D$ -Wert zuzuordnen. Dennoch bestätigen die EPR-Messungen von Verbindung **8** die Existenz des Kupferdimers und den  $g$ -Wert von 2,15 der den Auswertungen der magnetischen Suszeptibilität zugrunde liegt. Zudem kann die Existenz des Triplettzustandes und damit die ferromagnetische Ordnung durch eine schwache Nullfeldaufspaltung bestätigt werden.

Die EPR-Spektren für die Verbindungen **9** und **10** sind wesentlich komplexer. Der Grund dafür ist die zusätzliche magnetische Wechselwirkung des Kupfer - Triplets mit dem Nitronyl-Nitroxid und dem Nitroxid Radikal. Diese schwache magnetische Wechselwirkung führt zur Bildung eines  $S = 1/2$  und  $S = 3/2$  -Zustandes. Durch die Messungen der magnetischen Suszeptibilität können wieder die Boltzmann - Verteilungen der beiden Verbindungen berechnet werden (siehe Abb.III.54.). Die antiferromagnetische Metall-Radikal Wechselwirkung von Verbindung **9** führt zu einer starken Besetzung des  $S=1/2$  Zustandes und einer schwachen Besetzung des  $S = 3/2$ . Die ferromagnetische Metall-Radikal- Wechselwirkung in Verbindung **10** führt zu einem  $S = 3/2$  Grundzustand der nach der Boltzmann - Verteilung bei niedrigen Temperatur nahezu vollständig besetzt sein muss.

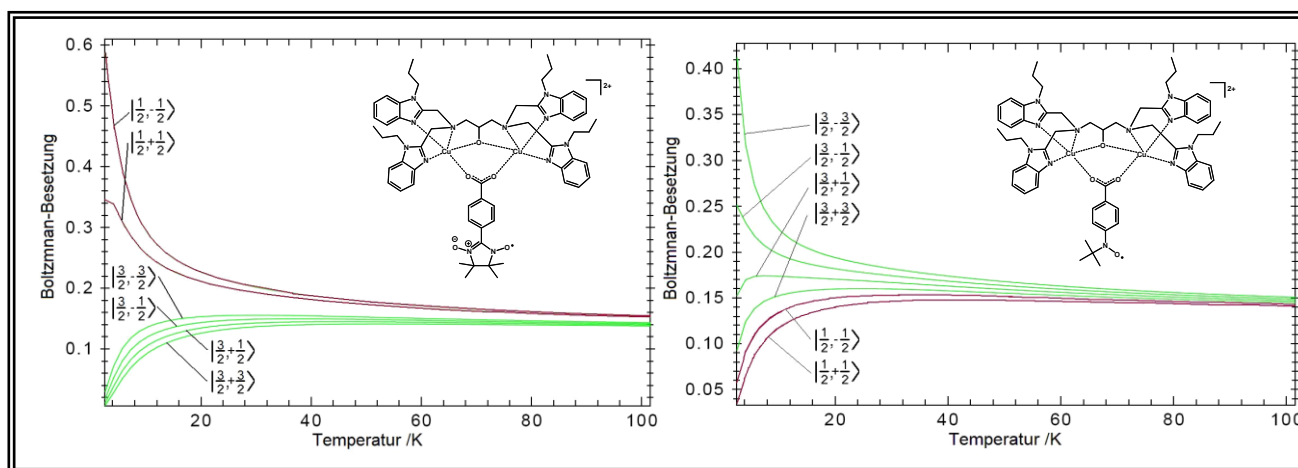


Abb.III.54. Boltzmann – Verteilung für Verbindung **9** (links) und **10** (rechts)

Das EPR-Pulverspektrum von Verbindung **9** zeigt bei tiefen Temperaturen das Signal des Kupfers mit einer schwach ausgeprägten Feinaufspaltung bei einem  $g$ -Wert von  $g_{\text{iso}} = 2,12$ . Dieser Wert ist der  $g$ -Wert des  $S=1/2$  Zustandes der sich aus den  $g$ -Werten beider Kupferionen und dem  $g$ -Wert des Radikals zusammensetzt. Dieser lässt sich nach O. Kahn<sup>[88]</sup> aus folgender Formel berechnen.

$$S' = S_{Cu1} + S_{Cu2} = 1 \quad S = S' + S_{NIT} = 1,5$$

$$g_{1/2} = \frac{g_{Cu1}[S(S+1) + S'(S'+1) - S_{NIT}(S_{NIT}+1)] + g_{NIT}[S(S+1) + S'(S'+1) - S_{NIT}(S_{NIT}+1)]}{2 \cdot S(S+1)}$$

Da der  $g$ -Wert des Radikals kaum von  $g_{NIT} = 2,0$  abweichen kann vereinfacht sich obige Formel zu:

$$g_{1/2} = \frac{2(g_{Cu} + 1)}{3}$$

Da der  $g$ -Wert des Kupfers in Verbindung **8** als  $g_{\text{Cu(iso)}} = 2,2$  bestimmt wurde, muss der theoretische Wert für  $g_{1/2(\text{theo.})} = 2,12$  betragen. Die gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und experimentellen Wert bestätigt die Existenz des  $S = 1/2$  Zustandes. Die EPR-Spektren der gefrorenen Acetonitril – Lösung zeigen keine detaillierter aufgelöste Feinaufspaltung des Kupfers. Allerdings sinkt auch hier der  $g$ - Wert etwas auf  $g_{\text{iso}} = 2,07$ , was erneut durch die Wechselwirkung mit Lösungsmittelmolekülen erklärt werden kann.

Bei  $g \approx 4$  sind, anders als wie bei Verbindung **9**, keine Signale zu erkennen (siehe Abb.III.55.). Dies bekräftigt die Vorstellung eines  $S = 1/2$  Grundzustands, da ein solcher  $S=1/2$  – Zustand keine Nullfeldaufspaltung aufweisen kann. Und somit auch keine Halbfeldsignale.

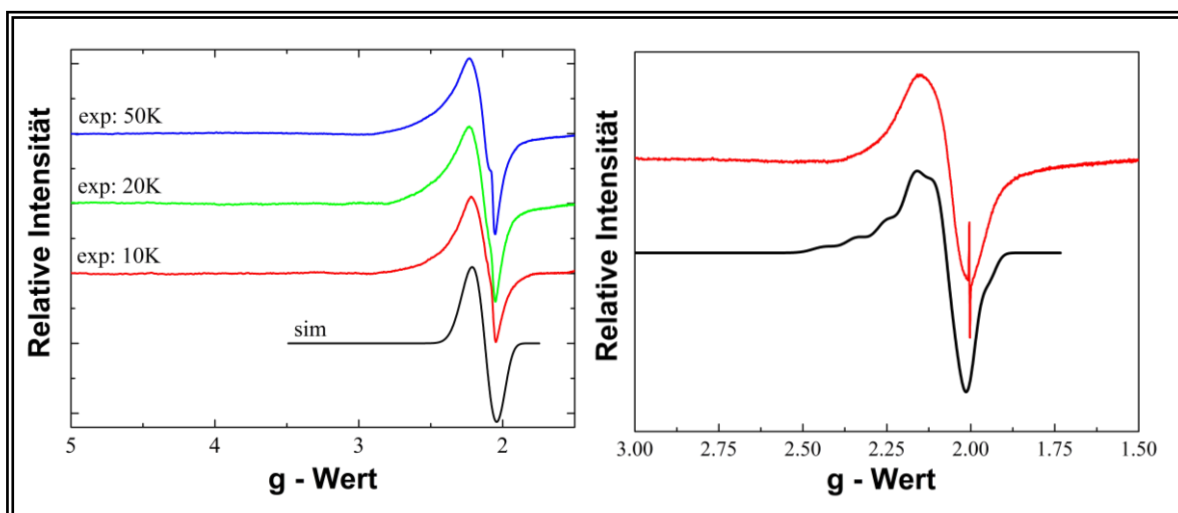


Abb. III.55.X - Band EPR-Spektren von **9** bei verschiedenen Temperaturen

Links) 20 mM Acetonitril – Lösung:  $g_x = g_y = 2,13$   $g_z = 2,11$ ;  $A_{xx}, A_{yy} = 7$  mT,  $A_{zz} = 4$  mT  
 Rechts) Pulver  $g_{iso} = 2,07$ ;  $A_{iso} = 4$  mT

Für Verbindung **10** ist das Signals eines  $S = 3/2$  Grundzustands zu erwarten. Die EPR – Spektren zeigen starke Signale von  $g = 2$  bis 4 (siehe Abb.III.56.). Die Spektren können entweder durch eine starke Variation der  $g$ -Werte oder durch eine leichte Variation der  $g$ -Werte und eine Einführung eines E/D - Wertes simuliert werden. Die Simulation liefert einen E/D-Wert von  $E/D = 0,1$  ab einem Grenzwert von  $|D| \geq 0,8 \text{ cm}^{-1}$ .

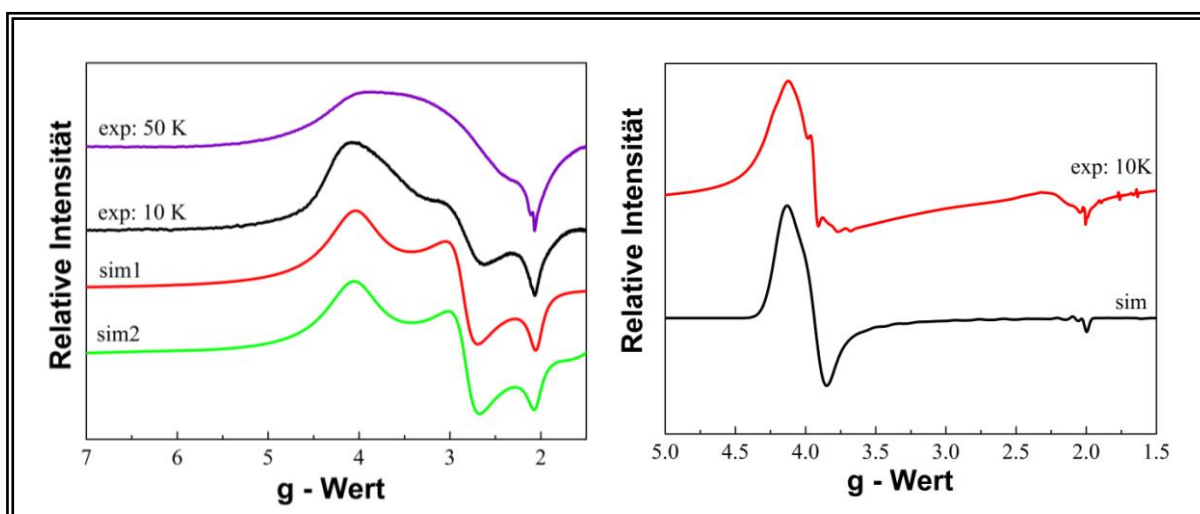


Abb. III.56.X-Band EPR-Spektren von **10** bei verschiedene Temperaturen

Links) Pulver: sim 1:  $g_x = 4,1$   $g_y = 2,9$   $g_z = 2,10$ ;  $A = 0$  mT  
 sim 2:  $g_x = 1,7$   $g_y = 1,8$   $g_z = 2,15$ ;  $E/D = 0,1$ ;  $A = 0$  mT  
 Rechts) 20 mM Acetonitril – Lösung  $g_x = 2,05$   $g_y = 2,05$   $g_z = 2,0$ ;  $E/D = 0,025$ ;  $A = 0$  mT

Diese Werte stimmen mit denen ähnlicher  $S = 3/2$  – Systeme überein <sup>[89]</sup>. Die Messung der Acetonitril – Lösung zeigt ebenfalls ein klares Spektrum eines  $S = 3/2$  – Systems. Nur der E/D-Wert ist mit  $E/D = 0,025$  kleiner als in den Pulvermessungen. Dies kann schon wie bei Verbindung **8** und **9** auf Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln zurückgeführt werden. Die EPR- Messungen der gefrorenen Lösung zeigen weiterhin bei einem  $g$ -Wert von  $g = 2$  das anisotrope Signale des Nitroxid Radikals

Eine weitergehende Untersuchung der Spektren um Informationen über die magnetische Kopplung über die EPR-Spektroskopie ist schwierig. Genau wie bei den Verbindungen **8** und **9** ist eine starke Korrektur der Basislinie nötig ist und die simulierten Spektren reagieren sehr empfindlich auf eine Variation der E/D- Werte. Trotzdem ist der Nachweis für den  $S=3/2$  Zustand eindeutig und damit auch die ferromagnetische Kopplung zwischen dem Kupfer-Triplett und dem Nitroxid Radikal.

### III.4. Fazit

Der Ligand N-nPr-HPTB ist ein idealer Ligand um carboxylatverbrückte Metalldimere zu stabilisieren. Es lassen sich mit allen 3d- Elementen von Mangan bis Zink Einkristalle gewinnen. Dabei zeigt es sich, dass die zweiwertigen Metallionen durch den Liganden und die verbrückende Carboxylat - Funktion in eine ungewöhnliche trigonale –bipyramidale Koordination gezwungen werden. Metallionen die eine starke Präferenz für eine oktaedrische Koordination aufweisen, wie z.B. Mangan(II), erhöhen die Koordinationszahl durch Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen von fünf auf sechs.

Für die Metallionen von Mangan bis Kobalt ist dies jedoch unerheblich für ihr magnetisches Verhalten. In diesen Verbindungen wird die magnetische Wechselwirkung durch einen Superaustausch über die Alkoxy-Gruppe des Liganden dominiert. Dieser Superaustausch zeigt keine große Abhängigkeit von der Koordinationsgeometrie des Metallions. Der Superaustausch führt zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Metallionen, die bei tiefen Temperaturen einen diamagnetischen  $S=0$  Grundzustand erzeugen. Durch die Einführung des Radikals verfügt das System über eine ungerade Anzahl an ungepaarten Elektronen und hat bei tiefen Temperaturen eine Grundzustand ungleich null. Die Auswertungen der magnetischen Messungen zeigt, dass die magnetische Wechselwirkung der Metall-Radikal Komplexe sich rein durch eine Metall-Metall Wechselwirkung beschreiben lässt und das Radikal als isoliertes paramagnetisches Zentrum im Komplex verbleibt. Diese Aussage wird durch EPR Messungen bestätigt, da die Mangan- und Kobalt- Radikal Komplexe bei tiefen Temperaturen das gleiche Signal wie ein Zink-Radikal Komplex zeigen, in dem das Nitronyl-Nitroxid Radikal das einzige paramagnetische Zentrum darstellt. DFT – Rechnungen belegen zusätzlich, dass es zwischen dem

Mangan/Kobalt und dem Radikal keine magnetische Wechselwirkung gibt. Die Koordination eines Radikals an ein antiferromagnetisch gekoppeltes homovalentes Metall dimer führt zu keiner magnetischen Wechselwirkung, da die Metall-Metall Wechselwirkung zu groß ist und das Radikal somit praktisch gesehen an ein diamagnetisches Metallsystem gebunden ist.

Die oben erwähnte Unabhängigkeit der magnetischen Wechselwirkung von der Koordinationsumgebung ändert sich drastisch beim Wechsel zu Nickel und Kupferdimeren. Sowohl Nickel als auch Kupferdimere zeigen in der trigonal-bipyramidalen Koordination eine starke ferromagnetische Metall-Metall-Wechselwirkung. Eine oktaedrische Koordination führt dagegen zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung. Der Grund dafür liegt in der großen Abhängigkeit der Aufspaltung der d-Orbitale in Abhängigkeit von der Symmetrie des Koordinationspolyeders. Der entscheidende Punkt dabei ist, ob das magnetische Orbital  $d_{z^2}$  oder  $d_{x^2-y^2}$  Charakter hat. Ein  $d_{x^2-y^2}$  – Orbitale führt zu einem ausgeprägten Superaustausch über das p - Orbital der Alkoxy-Gruppe und damit zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung. Ein  $d_{z^2}$  – Orbital hat nur eine geringere Überlappung mit diesem p - Orbital, dafür ist die Orbitalüberlappung mit den p - Orbitalen der Sauerstoffe der Carboxylatgruppe sehr groß. Die syn - syn Anordnung dieser p - Orbitale führt auch zu einer symmetrischen Position der  $d_{z^2}$  – Orbitale und damit zu der ferromagnetischen Wechselwirkung. Die beiden Brückenliganden verhalten sich also kontrakomplementär, was dann abschließend zur beobachteten ferromagnetischen Wechselwirkung führt.

Die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Metallen führt im Fall von Kupfer damit nicht mehr zu einem diamagnetischen Grundzustand, sondern zu einem Triplettzustand ( $S=1$ ). Dies hat auch Folgen für die Metall – Radikal Wechselwirkung. Bei tiefen Temperaturen kann im Falle des Nitronyl-Nitroxid Radikals eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Metallionen und dem Radikal nachgewiesen werden. Wird das verbrückende Nitronyl-Nitroxid Radikal gegen das Nitroxid ( $O_2C-Ph-NOA$ )-Radikal ausgetauscht, so beobachtet man eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung zwischen Radikal und Kupferionen. Die Metall-Radikal Wechselwirkungen konnten durch DFT –Rechnungen weiter bekräftigt werden. Das unterschiedliche Vorzeichen der Austauschwechselwirkung der beiden Radikale und der Metallionen kann über das Prinzip der Spinpolarisation erklärt werden. Durch die Verkürzung des Spinpolarisationspfades von der NO-Funktion bis zum Carboxylat, wird der Radikalspin einmal weniger „geklappt“ und ist deshalb für beide Radikale unterschiedlich.

## III.5. Literaturangaben

- [68] Vickie McKee and Christopher A. Reed, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 4765 - 4772.
- [69] David R. Chapman and Christopher A. Reed, *Tetrahedron Letters* **1988**, *29*, 3033 - 3036.
- [70] Anthony W. Adison and Jan Reedijk, *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans.* **1984**, 1349-1354.
- [71] Frank Neese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2004**, *65*, 781-785.
- [72] S.V. Khangulov P.J. Pessiki, D. M. Ho, and C. Dismukes, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 891 - 897.
- [73] M. Crowder P. Mathur, and G. C. Dismukes, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5227 - 5233.
- [74] Joakin Högbloom and Ann Magnuson Magnus F. Anderlund, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 5033-5047.
- [75] Stephane Menage and Lawrence Que, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 6423 - 6425.
- [76] Qiu hao Chen and Lawrence Que, *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 2673 - 2681.
- [77] S.-P. Yan J.-L. Tian, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2006**, *101*, 196-202.
- [78] B. A. Goodman and J. B. Raynor, *Electron Spin Resonance of Transition Metal Complexes, Vol. 13*, **1970**.
- [79] Dante Gatteschi Alessandro Bencini, *ESR Spectra of Metal Complexes of the First Transition Serie in Low-Symmetry Enviromnents, Vol. 8*, **1982**.
- [80] Yoko Hosokawa and Shinnichiro Suzuki, *Chemistry Letters* **1997**, 891 - 892.
- [81] Heitaro Yamane and Yasuhisa Hayashi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2001**, *74*, 2107 - 2112.
- [82] Yasuko Nishida and Shinnichiro Suzuki, *Chemistry Letters* **1999**, 135-136.
- [83] J.C. Thibeault and R. Hoffmann R.J. Hay, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 4884.
- [84] Yuzo Nishida and Sigeo Kida, *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans.* **1986**, 2633-2640.
- [85] Masataka Takeuchi Yuzo Nishida, Kazuhiro Takahashi and Sigeo Kida, *Chemistry Letters* **1985**, 631-634.
- [86] Maruta Zvagulis Vickie McKee, and Christopher Reed, *Inorganic Chemistry* **1985**, *24*, 2914-2919.
- [87] Gary W. Brudvig Tom H. Stevens, David F. Bocian, and Sunney I. Chan, *Proceedings of the National Academy of Science USA* **1979**, *76*, 3320-3324.
- [88] Olivier Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, **1993**.
- [89] Haim Cohen Nurit Shaham, Dan Meyerstein and Eckhard Bill, *Journal of the Chemical Society, Dalton Trans.* **2000**, 3082-3085.

## Kapitel IV

# Komplexe asymmetrischer Liganden mit Alkoxy-Brücke

Aufgrund der Symmetrie des Liganden N-nPr-HPTB, mit zwei chemisch äquivalenten Bindungstaschen, ist es praktisch nicht möglich stabile heterovalente oder heterometallische Verbindungen zu synthetisieren. Die einfachste Möglichkeit, die Bildung gemischtvalenter Komplexe zu begünstigen, ist die beiden Bindungstaschen ungleich zu gestalten. Solche Liganden werden auch als asymmetrische Liganden bezeichnet. Die unterschiedlichen Möglichkeiten asymmetrische Komplexe zu synthetisieren sind in Abb. IV.1. dargestellt<sup>[90]</sup>.

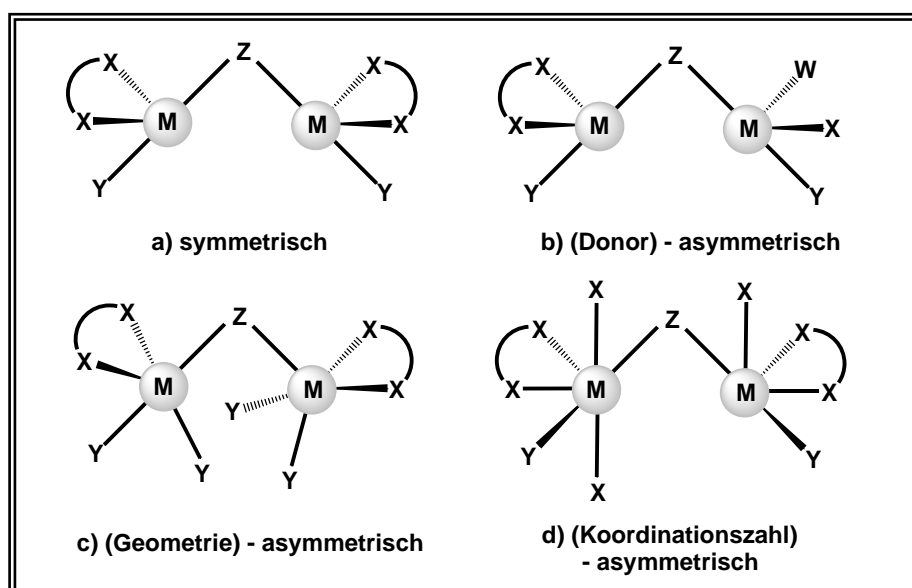


Abb.IV.1. Unterschiedliche Möglichkeiten asymmetrische bimetalliche Komplexe zu erzeugen

Im symmetrischen Fall (Abb.IV.1a.) haben beide Zentralionen die gleiche Koordinationsgeometrie und sind von den gleichen Donor - Atomen umgeben. Verändert sich nur die Koordinationsgeometrie, während die Donor - Atome gleich bleiben, handelt es sich um eine Geometrie – asymmetrische Koordination (Abb. IV.1c.). Durch den Austausch einer Gruppe X (z.B. Pyridin) eines symmetrischen Liganden gegen eine Seitengruppe Y (z.B. Phenol) kommt man zu einem Donor – asymmetrischen Liganden (Abb. IV.1b.). Eine weitere Möglichkeit ist die Veränderung der Haptizität des Liganden, indem eine Bindungstasche weniger oder mehr Koordinationsstellen hat als die andere. Die unterschiedliche Anzahl an Donor - Atomen führt zu unterschiedlichen Koordinationszahlen der beiden Metallionen, was als Koordinationszahl – Asymmetrie (Abb.IV.1.d.) bezeichnet wird. Da jedes Metall in verschiedenen Oxidationsstufen bestimmte Koordinationszahlen favorisiert, können die Bindungstaschen selektiv für bestimmte Metallionen konstruiert werden.

#### IV. I. Komplexe mit N-nPr-HPMPB

Aus Gründen der Analogie zum Liganden N-nPr-HPTB (Kapitel III) sollte der asymmetrische Ligand ebenfalls auf Benzimidazol – Gruppen basieren und zusätzlich über eine verbrückende Alkoxy - Gruppe verfügen. Aus diesem Grund wird der Chelatligand N,N,"-tris (N-Methyl-2-(1-n-propylbenzimidazolyl)methyl)-N'-propyl-1,3-diamino-2-propanol (**N-nPr-HPMPB**) verwendet (siehe Abb. IV.2.).

Diese Trisbenzimidazole bilden ein asymmetrisches Ligandensystem, welches mit insgesamt fünf Stickstoffatomen zwei Bindungstaschen für Metallionen ausbilden kann, welche zusätzlich durch eine Alkoxy-Gruppe miteinander verbrückt werden. Analog zu bekannten Versuchen <sup>[91]</sup> soll die Bindungstasche mit zwei Benzimidazolen eine Koordinationszahl von fünf ermöglichen, während die zweite Bindungstasche eine Koordinationszahl von vier stabilisiert. Diese zweite Bindungstasche soll selektiv Kupfer(I)-, Nickel(II)- und Zink(II)-Ionen koordinieren. In einer quadratisch pyramidalen (für Ni(II)) oder tetraedrischen Koordination sind diese Metallionen diamagnetisch. Die andere Bindungstasche kann dann unterschiedliche paramagnetische Metallionen wie z.B. Mn(II) oder Cu(II) koordinieren. Da der Superaustausch über die Alkoxy-Gruppe in diesem Fall nicht mehr existiert, ist die einzige Austauschwechselwirkung, die zwischen dem isolierten paramagnetischen Metallion und dem Radikal.

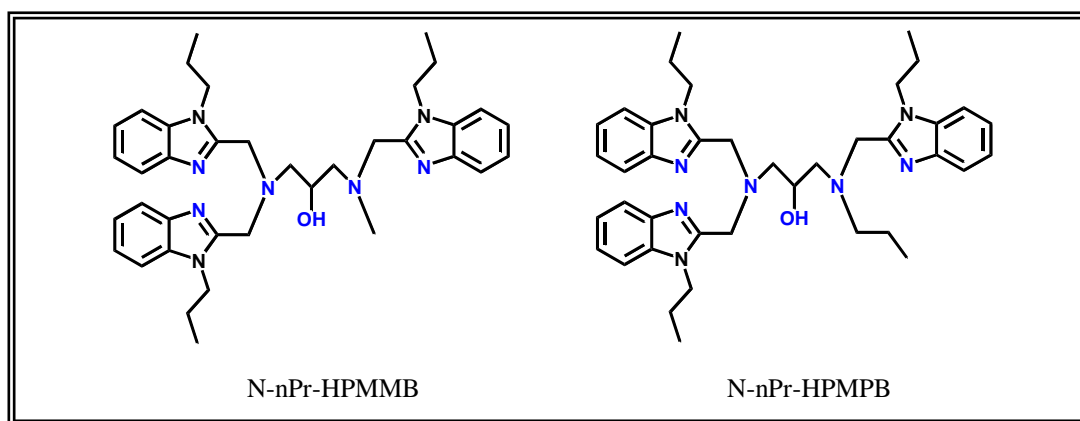


Abb. IV.2 Schematische Darstellung der Liganden N-nPr-HPMMB und N-nPr-HPMPB

Die Synthese der beiden Liganden beginnt mit der Umsetzung von n-Propylglycin, Chloressigsäure und Ethylenglykol zur Triscarbonsäure, welche in einer Kondensationsreaktion mit o-Phenylendiamin umgesetzt wird <sup>[90-92]</sup>. Weitere Einzelheiten zur organischen Synthese der Liganden finden sich im Experimentellen Teil C. Die Imidazol - Amine werden wie beim Liganden N-nPr-HPTB mit n-Propylbromid alkyliert. Die Umsetzung der beiden Liganden mit verschiedenen Metallionen erfolgt analog zu den Umsetzungen mit dem Liganden N-nPr-HPTB (siehe Kapitel III). Allerdings zeigt sich bei der Verbrückung der beiden Ionen durch ein Carboxylat ein bedeutender Unterschied. Eine Umsetzung mit nur einem Äquivalent des Carboxylats führt nicht automatisch zur Bildung der bimetallischen Verbindung, sondern zunächst zur Stabilisierung eines monometallischen Komplexes.

Der Grund dafür ist die erschwerte Deprotonierung der Alkoxy-Gruppe. Aus diesem Grund muss ein Überschuss des verbrückenden Carboxylats eingesetzt werden. Dieser Überschuss macht jedoch die Bildung rein carboxylatverbrückter Verbindungen (wie z.B. die Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{NBz})_4(\text{CH}_3\text{CN})]$ ) wahrscheinlicher, die parallel zum gewünschten Komplex auskristallisieren. Hier zeigt sich der große Vorteil der Alkylierung der Benzimidazole, denn die Verbindungen mit dem Liganden N-nPr-HPMTrB sind leichtlöslich in Acetonitril, während alle anderen schwerlöslich sind.

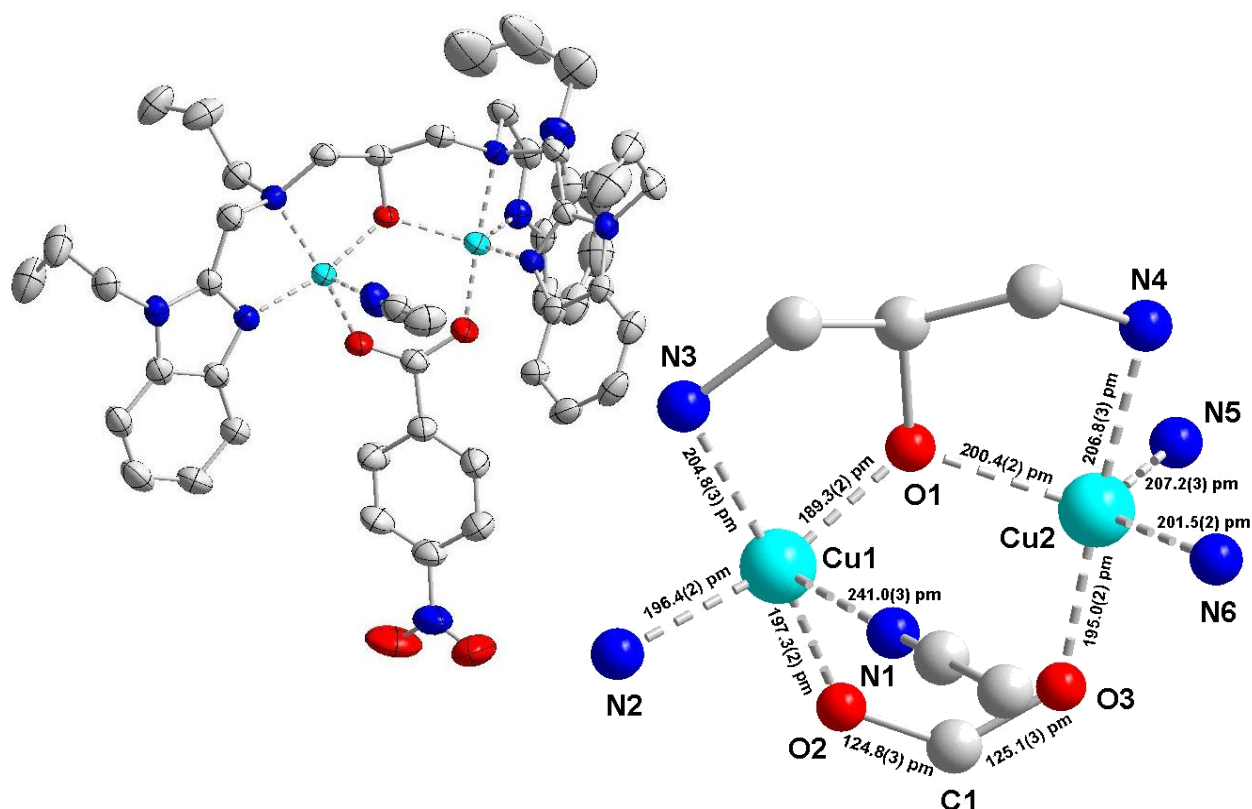


Abb. IV.3. :links: Verbindung **11** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegengionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Die Verbindung **11**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-HPMPB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NO}_2)(\text{CH}_3\text{CN})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die beiden Kupfer(II) liegen in verschiedenen Koordinationspolyedern vor. Ein Kupferion ist fünffach koordiniert und befindet sich mit  $\tau = 0,05$  in einer quadratischen Pyramide. Die quadratische Grundfläche wird von den Stickstoffatomen des Liganden N-nPr-HPMTrB, der Alkoxy-Gruppe und einem Sauerstoff des Nitrobenzoats aufgespannt. Die Spitze der quadratischen Pyramide bildet das Stickstoffatom des Acetonitril Moleküls. Das zweite Kupferion koordiniert mit  $\tau = 0,88$  in einer verzerrten trigonalen Bipyramide. Die z-Achse verläuft dabei entlang des tertiärenamins und den Sauerstoff der Carboxylatgruppe. Der Abstand der beiden Kupfer(II)ionen liegt bei 335,67(7) pm. Die Carboxylatgruppe liegt symmetrisch verbrückend zwischen den beiden Ionen mit einem Winkel von 126,9°. Der Winkel zwischen den beiden Metallen und der Alkoxy-Gruppe beträgt 118,9°.

Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle IV.1. und Abb. IV.3. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle IV.1. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel für Verbindung **11**

Ausgewählte Bindungslängen			
Cu1 – N1	241,0(3) pm	Cu2 – N4	206,8(3) pm
Cu1 – N2	196,4(2) pm	Cu2 – N5	207,2(3) pm
Cu1 – O1	189,3(2) pm	Cu2 – N6	201,5(2) pm
Cu1 – O2	197,3(2) pm	Cu2 – O1	200,4(2) pm
Cu1 – N3	204,8(32) pm	Cu2 – O3	195,0(2) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Cu1 – N3	99,33(10)°	N4 – Cu2 – O3	176,64(9)°
N2 – Cu1 – O2	96,56(9)°	N6 – Cu2 – O1	123,78(9)°
Cu1 – O1 – Cu2	118,91(10)°	O2 – C1 – O3	126,9(3)°

Die Phenylringe zweier benachbarter Moleküle haben einen Abstand von 600-800 pm. Eine coplanare Position liegt nicht vor, so dass man hier nicht von einem „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“ ausgehen kann (siehe Abb.IV.4.) und signifikante intermolekulare Wechselwirkungen ausgeschlossen werden können.

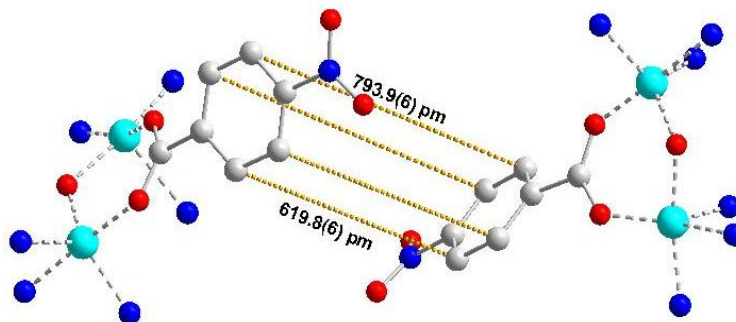


Abb. IV.4. Position von zwei Phenylringen von **10**

Beide Kupferionen liegen fünffach koordiniert und in unterschiedlichen Koordinationsgeometrien vor, womit es sich um eine Geometrie – asymmetrische Koordination handelt (siehe Abb.IV.1.c.) Der analoge Komplex  $[\text{Cu}_2(\text{N-Me-HPMMB})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$ <sup>[91]</sup> zeigt dagegen zusätzlich eine Asymmetrie der Koordinationszahl (KZ = 4 + 5). Die quadratisch planare Koordination wurde in Verbindung **11** jedoch durch eine quadratisch pyramidale Koordination ersetzt. Damit zeigt es sich, dass die Verringerung der Haptizität einer Bindungstasche nicht unbedingt zu dem gewünschten asymmetrischen Komplex führen muss, da die freie Koordinationsstelle durch ein Lösungsmittelmolekül wieder besetzt werden kann. Daraus folgt das die Koordinationszahl des Metallions in dieser Bindungstasche nicht kontrolliert werden kann, sondern durch die Einwirkung des Lösungsmittels verändert wird. Ein Vorteil dieser geometrischen Asymmetrie ist es jedoch, dass die Orbitalaufspaltung der beiden austauschgekoppelten Metallionen unterschiedlich sein muss, was zu interessanten magnetischen Eigenschaften führen kann.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **11** zeigt bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen T einen fast konstanten Verlauf, was auf sehr schwache kooperative Effekte schließen lässt (siehe Abb.IV.4.). Ab einer Temperatur von 30 K erhält man einen konstanten  $\chi T$ -Wert von  $0,87 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was mit dem theoretischen „Spin-only“ Wert von zwei unabhängigen  $S=1/2$  Zentren übereinstimmt. Die Simulation der magnetischen Wechselwirkung führt zu einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{Cu-Cu}} = -1,0 \text{ cm}^{-1}$  und einem g-Wert für das Kupfer von  $g = 2,15$ .

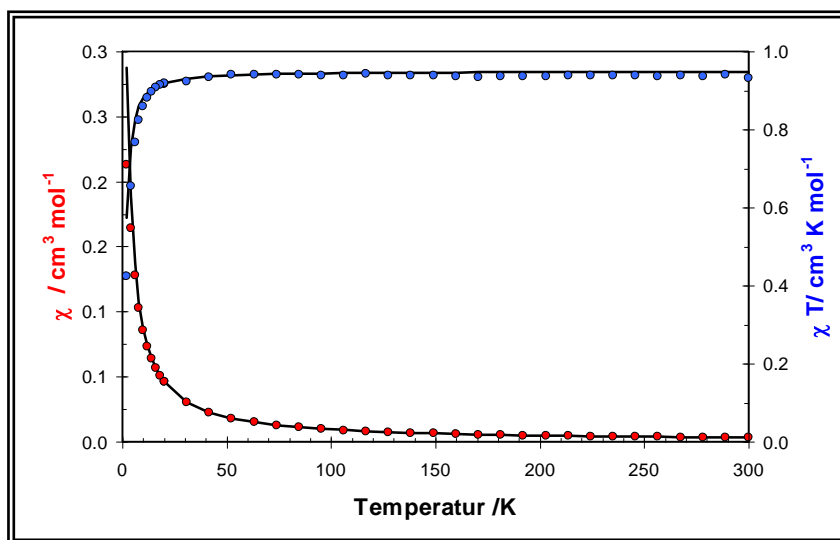


Abb. IV.4. Magnetische Messungen für **11** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Es ist offensichtlich, dass die unterschiedliche Koordination der beiden Kupferionen zu einem Bruch des starken ferromagnetischen Austauschpfades führt, wie er für die Kupferverbindungen in Kapitel III beobachtet wurde. Die Verbindung  $[\text{Cu}_2(\text{N-Me-HPMMB})(\text{OAc})](\text{ClO}_4)_2$  <sup>[91]</sup> zeigt eine magnetische Kopplung von  $J = -2 \text{ cm}^{-1}$  und unterscheidet sich somit kaum von der in Verbindung **11** gefundenen Kopplungskonstante. Damit wird klar, dass die unterschiedlichen Koordinationszahlen nicht der entscheidende Faktor, für die schwache antiferromagnetische Kopplung sind. Die Ursache liegt allein darin begründet, dass ein Koordinationspolyeder nicht mehr in der trigonal - bipyramidalen Geometrie vorliegt, sondern in einer quadratisch planaren.

Der Hauptunterschied zwischen den Orbitalaufspaltungen dieser beiden Polyeder sind die verschiedenen magnetischen Orbitale, welche hier einmal das  $d_z^2$ -Orbital (trigonal bipyramidal) und das  $d_{x^2-y^2}$  - Orbital (quadratisch pyramidal) sind. In Kapitel III wurde bereits ausführlich besprochen, dass zwei  $d_z^2$ -Orbitale eine stark ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Kupferionen hervorrufen, während zwei  $d_{x^2-y^2}$  - Orbitale eine antiferromagnetische Kopplung bevorzugen. Der entscheidende Punkt ist dabei die Größe des Überlappungsintegrals  $S_{ab}$ , das darüber entscheidet ob der ferromagnetische oder der antiferromagnetische Beitrag zur Gesamtwechselwirkung größer ist (siehe Kapitel I. Gleichung 9). In Verbindung **10** nimmt dieses Integral  $S_{ab}$  einen Wert ein, der dazu führt, dass sich beide Beiträge in ihrer Wirkung aufheben und nur eine kleine antiferromagnetische Wechselwirkung zurückbleibt.

## IV.2. Komplexe mit H<sub>2</sub>btpnol

Eine andere Strategie gemischtvalente Komplexe mit asymmetrischen Liganden zu erzeugen bietet die organische Verbindung H<sub>2</sub>btpnol die auf Pyridin und Phenol basiert (siehe Abb. IV.5). Alle diese Liganden werden in einer mehrstufigen Synthese gebildet. Dabei wird Epichlorohydrin mit Kaliumphthalimid umgesetzt. Das entstandene Phthalimidoethylepoxid wird mit Bispyridinamin, Salicylaldehyd und Chloromethylpyridin mit seinen aromatischen Seitenarmen versehen<sup>[93-95]</sup>. Weitere Details zur organischen Synthese finden sich im Experimentellen Teil C.

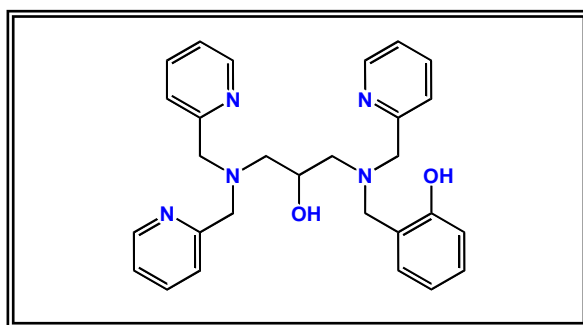


Abb. IV.5. Schematische Darstellung des Liganden H<sub>2</sub>btpnol

Der heptadentate Ligand H<sub>2</sub>btpnol bildet sehr leicht dimere nitrobenzoatverbrückte Metallkomplexe. Die Verbindung **12** [Mn<sub>2</sub>(btpnol)(O<sub>2</sub>C-Ph-NBz)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>) • H<sub>2</sub>O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Der Ligand ist aufgrund der Deprotonierung des Phenols und der 2-Propanol - Gruppe zweifach negativ geladen (siehe Abb.IV.6.).

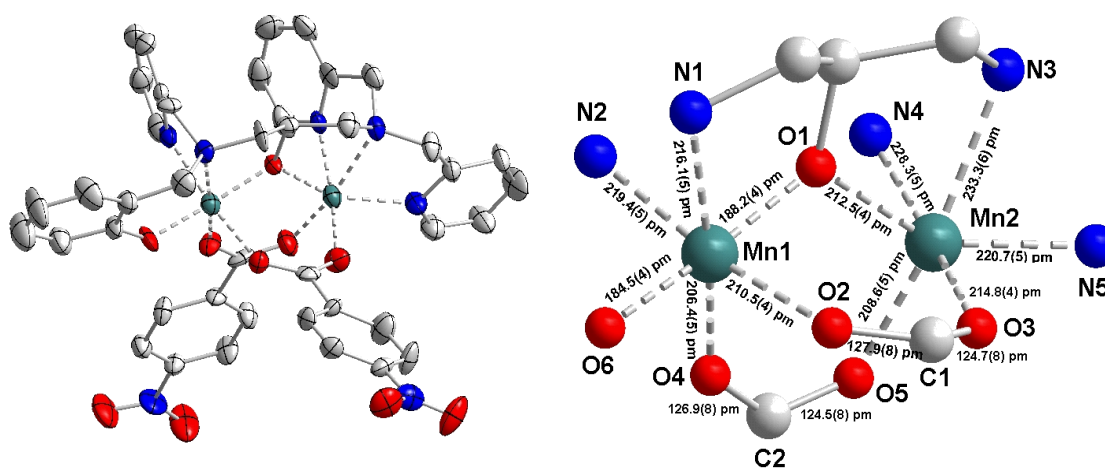


Abb. IV.6. :links: Verbindung **12** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Die zwei Nitrobenzoate und das Perchlorat – Gegenion liefern drei zusätzlich negative Ladungen. Diese fünf negativen Ladungen zeigen, dass es sich bei dem Mangandimer um einen Mn(II/III) handeln muss. Die beiden Manganionen liegen aufgrund der Asymmetrie des Liganden in unterschiedlichen Oktaedern vor. Ein Manganion (Mn1) liegt in einem pseudo-Jahn-Teller

verzerrten (gestauchten) Oktaeder vor. Diese (pseudo-) - Jahn - Teller Verzerrung ist typisch für Metallionen im  $d^4$  – High – Spin Zustand. Die quadratische Grundfläche wird von den beiden Stickstoffatomen und den Carboxylat - Sauerstoffen aufgespannt. Die z-Achse des Oktaeders verläuft entlang des Phenol-Sauerstoffatoms über das Sauerstoffatom der Alkoxy-Gruppe. Das zweite Manganion liegt in einer nur leicht verzerrten oktaedrischen Koordination vor. Auffallend ist der um 24 pm verlängerte Abstand zur Alkoxy-Gruppe der Stickstoffatome relativ zu Mn1. Die Position der Phenoxy - Gruppe, die Jahn-Teller Verzerrung und die Unterschiede in den Bindungslängen belegen eindeutig, dass es sich bei Mn1 um ein Manganion in der Oxidationsstufe +III ( $d^4$ ) und bei Mn2 die Oxidationsstufe +II ( $d^5$ ) handeln muss <sup>[96]</sup>. Der Abstand der beiden Manganionen liegt bei 345,74 (1) pm. Die beiden Carboxylatgruppen liegen symmetrisch verbrückend zwischen den beiden Ionen mit einem Winkel von 127,2°. Der Winkel zwischen den beiden Metallen und der Alkoxy-Gruppe beträgt 119,1°. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle IV.2. und Abb. IV.6. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle IV.2. Bindungslängen und Winkel für Verbindung 12

Ausgewählte Bindungslängen			
Mn1 – N1	216,1 (5) pm	Mn2 – N3	206,8 (3) pm
Mn1 – N2	219,4 (5) pm	Mn2 – N4	207,2 (3) pm
Mn1 – O1	188,2 (4) pm	Mn2 – N5	201,5 (2) pm
Mn1 – O2	210,5 (4) pm	Mn2 – O1	212,5 (4) pm
Mn1 – O4	206,4 (5) pm	Mn2 – O3	214,8 (4) pm
Mn1 – O6	184,5 (4) pm	Mn2 – O5	208,6 (5) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
O1 – Mn1 – O6	173,92 (17)°	O1 – Mn2 – N5	150,37 (17)°
N2 – Mn1 – O2	172,21 (18)°	N3 – Mn2 – O5	166,29 (19)°
N1 – Mn1 – O4	170,28 (18)°	O3 – Mn2 – N4	170,27 (17)°
Mn1 – O1 – Mn2	119,11(16)°	O2 – C1 – O3	127,0 (6)°
		O4 – C2 – O5	127,4 (6)°

Im Vergleich zu Strukturen ähnlicher Mn(II/III) – Komplexe <sup>[97, 98]</sup>, die auf *para* - Cresol und nicht 2-Propanol basieren, zeigen sich einige kleine strukturelle Unterschiede. Der verbrückende Alkoxy – Winkel zwischen den beiden Manganionen ist um ca. 2° größer, als bei der Phenoxy Verbrückung der *para* - Cresol Verbindung. Außerdem sind die Abstände zwischen dem Sauerstoff der Alkoxy-Gruppe und den beiden Metallen kürzer.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigt bei der Auftragung  $\chi T$  gegen T einen abnehmenden Verlauf (siehe Abb. IV.7.), was auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung schließen lässt. Bei Raumtemperatur erhält man für  $\chi T$  einen Wert von 5,6 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>, was dem theoretischen „Spin-only“ Wert von einem S=5/2 und einem S=2 Zentrum übereinstimmt. Die Simulation führt zu einer Kopplungskonstante von  $J_{Mn-Mn} = -8.50$  cm<sup>-1</sup> und einem g-Wert für Mn(II) von  $g_{Mn(II)} = 2,0$  und für Mn(III) von  $g_{Mn(III)} = 1,9$ . Dieses Ergebnis stimmt mit den Ergebnissen ähnlicher Mn(II/III) Verbindungen überein <sup>[96, 99]</sup>.

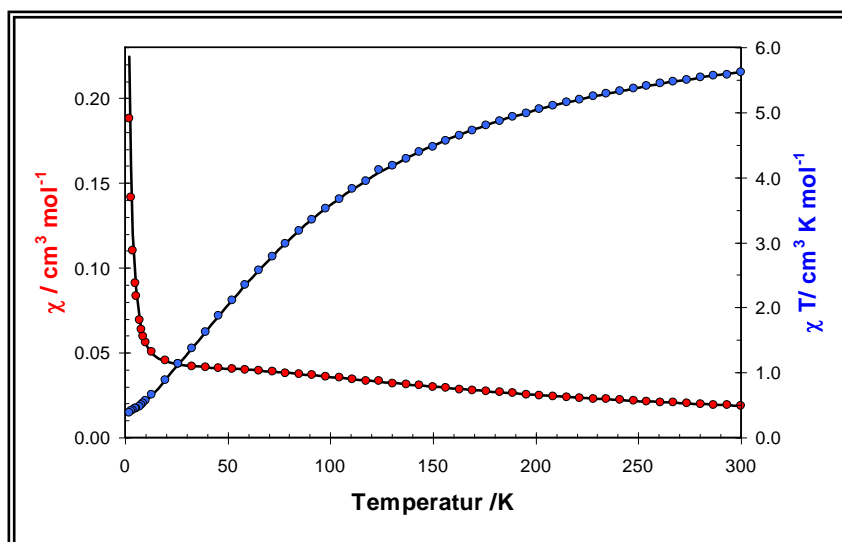


Abb. IV.7. Magnetische Messungen für **12** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Die Existenz des gemischtvalenten II/III Grundzustandes kann auch über spektroskopische Methoden belegt werden. Der Feststoff hat eine intensive violette Farbe. Im Absorptionsspektrum kann man deutlich Banden bei 360 nm, 511 nm und 682 nm erkennen, die für diese Färbung verantwortlich sind. Aufgrund der Intensität können die Übergänge bei 360 nm und 511 nm Charge – Transfer – Übergängen zugeordnet werden, wobei es sich einerseits um LMCT – Übergängen ( $O^-_{\text{Phenoxy}} \rightarrow \text{Mn(III)}$ ) handelt. Andererseits ist die Bande bei 682 nm die Folge eines Metall-Metall-Charge-Transfer Übergangs (MMCT), welcher auch Intervalenz Charge-Transfer bezeichnet werden kann.

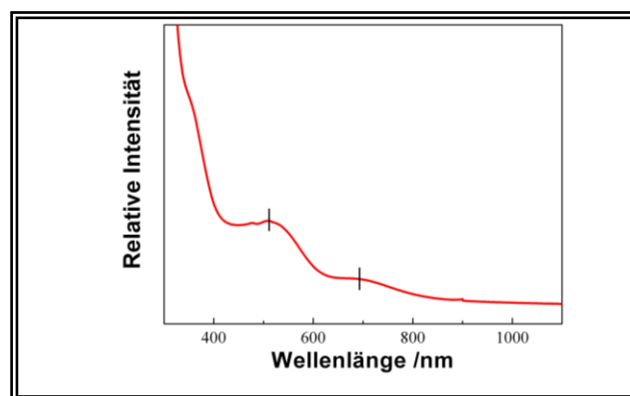


Abb.IV.8. UV/Vis - Absorptionsspektrum von **12**

Das Cyclovoltogramm von Verbindung **12** (siehe Abb.IV.8.) zeigt eindeutig ein wesentlich komplexeres Redoxverhalten als die Mangan-Komplexe des N-nPr-HPTB Liganden. Besonders dabei ist, dass nun alle homo und heterovalenten Zustände des Mangandimers einzeln angesteuert werden können. Allerdings kann man an der Form der Peaks erkennen, dass nur der (II/II)->(II/III) Übergang bei  $E_{1/2}(1) = -1,2 \text{ mV}$  einen reversiblen Verlauf hat. Das stark negative Potential weist daraufhin, dass die Oxidation von (II/II) zu (II/III) bei Arbeiten ohne Inertgasatmosphäre bereits automatisch abläuft. Bei einer Spannung von ca.  $-1,2 \text{ V}$  ist die Reduktion der Nitro-Gruppe erkennbar. Der quasi-reversible Übergang bei  $E_{1/2}(2) = -0,53 \text{ V}$  entspricht der Oxidation der

Mn(II/II) Spezies zur homovalenten Mn(II/III) - Verbindung. Bei höheren Spannungen von  $E_{1/2} (3) = +0,52 \text{ V}$  ist die quasi-reversible Oxidation zur Mn(III/III) Verbindung zu beobachten. Diese Daten stimmen mit den elektrochemischen Daten anderer Mn(II/III) - Komplexe überein<sup>[99]</sup>.

Der Grund für die Änderung des elektrochemischen Verhaltens liegt, sowohl in der Struktur als auch in der Asymmetrie des Liganden begründet. Der Mangankomplex liegt in diesem Komplex nicht zweifach trigonal-bipyramidal vor, sondern beide Manganionen sind oktaedrisch koordiniert. Eine Oxidation führt also nicht zur Änderung der Koordinationsgeometrie oder der Molekülstruktur. Die Stabilität des gemischtvalenten (II/III) Zustandes ist eine Folge des zusätzlichen Phenols im Liganden. Dieses Phenol kann als deprotonierte Phenoxy – Gruppe, mit seiner zusätzlichen negativen Ladung, selektiv ein Manganion in einer höheren Oxidationsstufe stabilisieren. Der Versuch eine analoge  $[\text{Mn}_2(\text{btppnol})(\text{NIT})_2](\text{ClO}_4)$  Verbindung zu kristallisieren blieb erfolglos.

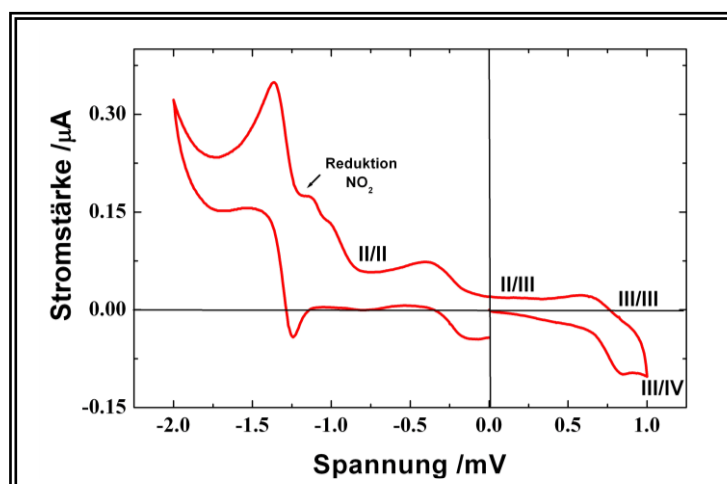


Abb. IV.8. Cyclovoltogramm von Verbindung **12** vs. Ferrocen in Acetonitril /  $\text{NBu}_4\text{ClO}_4$

### IV.3. Fazit

In Kapitel III wurde deutlich, dass es nur möglich ist Informationen über die Spinaustauschwechselwirkung zwischen Metall und Radikal zu erhalten, wenn das Metall dimer einen Spingrundzustand ungleich von Null hat. Bei antiferromagnetisch gekoppelten Metallionen ist dies nur erreichbar wenn es sich um eine gemischtvalente oder heterometallische Verbindung handelt. Die Verwendung symmetrischer Ligandensysteme hat den Nachteil, dass diese nur schwer gemischtvalente Stufen stabilisieren. In den verwendeten Tetrabenzimidazol - Liganden liegt der Grund darin, dass beide Metallionen elektrochemisch äquivalent sind und simultan in einem Zweielektronenprozess oxidiert werden. Außerdem neigen diese Komplexe zur Ausbildung komplexer Redoxgleichgewichte. Eine Möglichkeit gemischtvalente Stufen zu stabilisieren bieten asymmetrische Ligandensysteme, da in diesen Systemen auf die Metalle ein unterschiedliches Ligandenfeld einwirkt und sie so nicht mehr elektrochemisch äquivalent sind.

Eine einfache Möglichkeit einen solchen asymmetrischen Liganden zu synthetisieren, ist es dem Liganden N-nPr-HPTB eine Benzimidazol - Gruppe zu entnehmen und so die Haptizität für eine Bindungstasche um eine Koordinationsstelle zu erniedrigen. Allerdings führte dieser Weg nicht zum Erfolg, da die fehlende Koordinationsstelle einfach durch Lösungsmittelmoleküle besetzt wird. Dadurch wird die Koordinationszahl dieses Metallions nicht mehr um eins erniedrigt, sondern kann durch Lösungsmittelmoleküle definiert werden.

Es lässt sich an diesen Verbindungen jedoch die bereits in Kapitel III beschriebene orbital- bzw. symmetriekontrollierte magnetische Wechselwirkung zeigen. Ob die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei magnetischen Orbitalen ferromagnetisch oder antiferromagnetischen Charakter hat wird maßgeblich vom Überlappungsintegral  $S_{ab}$  bestimmt. Handelt es sich bei den beiden Orbitalen einmal um das  $d_z^2$ -Orbital (trigonal bipyramidal) und beim zweiten Orbital um das  $d_{x^2-y^2}$  - Orbital (quadratisch pyramidal) nimmt dieses Integral  $S_{ab}$  einen Wert ein, der dazu führt, dass sich beide Beiträge in ihrer Wirkung aufheben und nur eine kleine antiferromagnetische Wechselwirkung zurückbleibt.

Es zeigt sich auch, dass das koordinationschemische Verhalten nur schwer vorhersagbar ist, da man den Ionen keine bestimmte Koordinationszahl aufzwingen kann indem man die Haptizität des Liganden in einer Bindungstasche verringert. Eine alternative Möglichkeit ist es, nicht die Haptizität des Liganden zu variieren, sondern die Donor - Atomen des Liganden. Der Austausch einer Pyridin - Gruppe gegen ein Phenol, führt zu der entscheidenden Asymmetrie, so dass die beiden Mangan(II)-Ionen separat in Einelektronenprozessen oxidiert werden können. Die Existenz eines Mn(II/III) Grundzustandes konnte sowohl anhand der Kristallstruktur, als auch anhand spektroskopischer Daten nachgewiesen werden. Durch Auswertung der magnetischen Messungen konnte bei tiefen Temperaturen ein isolierter  $S=1/2$  Zustand nachgewiesen werden. Dieser Zustand ist grundsätzlich geeignet um die magnetische Wechselwirkung mit stabilen Radikalen zu erforschen. Allerdings ist das Nitronyl-Nitroxid Radikal nicht in der Lage eine analoge Verbindung zu bilden.

#### IV.4 .Literaturangaben

- [90] Joe H. Satcher and Robert T. Taylor, *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, 3317 - 3328.
- [91] Dirk Volkmer and Bernt Krebs, *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 3792 - 3803.
- [92] Joe H. Satcher and Alan L. Balch, *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, 6751 - 6758.
- [93] Christiane Fernandes, *Inorganic Chimica Acta* **2001**, 320, 12 - 21.
- [94] Yoshihito hayashi and Yonezo Maeda, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 11220 - 11229.
- [95] Wolfgang Haase Liane M. Rossi *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 1807 - 1822.
- [96] Magnus F. Anderlund and Ann Magnuson, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 5033 - 5047.
- [97] Adailton J. Bortoluzzi, *Acta Crystallographica Section C* **2006**, m27.
- [98] Ping Huang, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2006**, 100, 1139 - 1146.
- [99] Peter Karsten Cecilia Maichle-Mössmer, *Inorganic Chemistry Communications* **2002**, 5, 434 - 438.

## Kapitel V

# Komplexe symmetrischer Liganden mit Aliphatischer - Brücke

### V.1. Komplexe mit N-nPr-EDTB

In Kapitel III und IV wurde deutlich, dass die Verwendung von Liganden, die neben Amin und Benzimidazol-Stickstoffen auch eine Alkoxy-Gruppe als Koordinationsstelle besitzen, sehr leicht zu dimeren Metallkomplexen führt. Einen entscheidenden Anteil daran hat die Alkoxy – Gruppe, die als  $\mu^2$  - Ligand eine zentrale dirigierende Position einnimmt.

Der Nachteil dieser dirigierenden Funktion ist jedoch die Ausbildung eines antiferromagnetischen Superaustauschpfades. Dies stellt ein entscheidendes Problem dar, da in homovalenten, antiferromagnetisch gekoppelten Metaldimeren die Metall-Radikal Kopplung nicht beobachtet werden kann (siehe Kapitel III), da ein diamagnetischer Grundzustand erzeugt wird. Die Möglichkeit dies durch die Bildung gemischtvalenter oder ferromagnetisch gekoppelter Metallsysteme zu umgehen, wurde in Kapitel III und IV erörtert. Trotzdem bleibt die Frage ob Metall-Radikal Verbindungen auch ohne diese Alkoxy-Gruppe synthetisiert werden können. Die Idee ist es Liganden zu verwenden, die in ihrer Struktur dem Liganden HPTB sehr ähnlich sind und so Metaldimere stabilisieren können. Man entfernt die Alkoxy-Gruppe, indem man von einer 2-Propanol-Brücke zu einer rein aliphatischen Brücke Y wechselt (siehe Abb.V.1.).

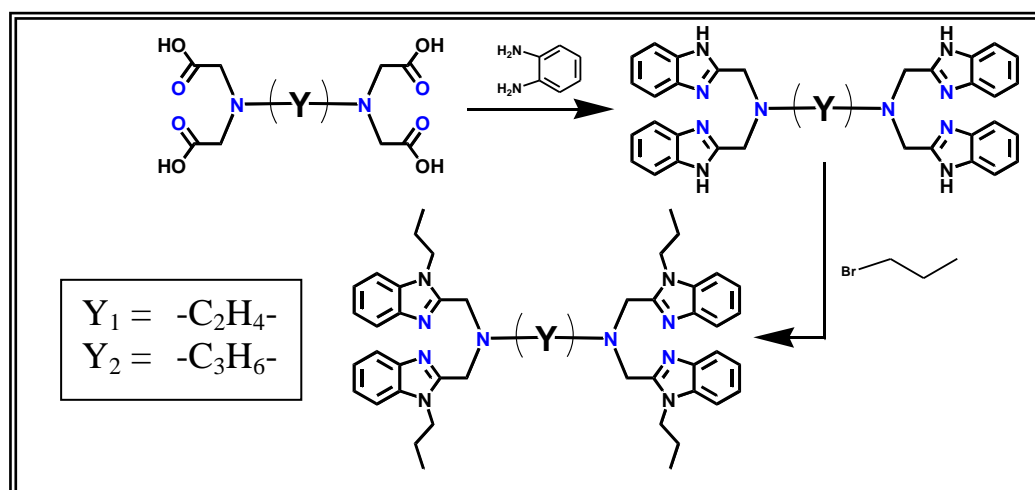


Abb. V.1. Schematische Darstellung der Synthese von N-nPr-EDTB und N-nPr-PDTB

Die Synthese verläuft bei allen Liganden nach dem gleichen Prinzip. Zunächst wird die entsprechende Tetracarbonsäure durch eine einfache Alkylierung des aliphatischen Diamins mit vier Äquivalenten Chloroessigsäure synthetisiert. Diese Tetracarbonsäure wird mit o-

Phenylendiamin in das Tetrabenzimidazol überführt <sup>[99]</sup>, welches dann mit n-Propylbromid alkyliert wird. Ausführlichere Information zu den organischen Synthesen finden sich im Experimentellen Teil C.

Ähnlich wie bei den vorhergehenden Liganden ist es auch hier das Ziel zweikernige Komplexe zu synthetisieren und diese zunächst mit Nitrobenzoat und schließlich mit dem Radikal zu verbrücken. Carboxylat - verbrückte Komplexe dieser Art wurden bereits spektroskopisch nachgewiesen, konnten aber noch nicht kristallisiert werden <sup>[100]</sup>. Alle Versuche mit dem Liganden N-nPr-EDTB ebenfalls zweikernige Komplexe zu erhalten führten zur Kristallisation folgender einkerniger Verbindungen: Komplex **13**  $[\text{Mn}(\text{EDTB})](\text{ClO}_4)_2$ , **14**  $[\text{Co}(\text{EDTB})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ , **15**  $[\text{Cu}(\text{EDTB})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{MeOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , **16**  $[\text{Zn}(\text{EDTB})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{CH}_3\text{CN}$ .

Die Verbindungen **14**, **15** und **16** kristallisieren in der orthorombischen Raumgruppe  $Pbcn$ , während Komplex **13** in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisiert (siehe Abb. V.3.). Die molekulare Struktur ist bei allen Verbindungen jedoch nahezu identisch, so dass man sie zusammenfassend diskutieren kann. Die Metallionen sind alle sechsfach koordiniert. Die Bindungen zu den Stickstoffen der Ethylendiamin Brücke sind deutlich länger als die Bindungen zu den Imidazol Stickstoffatomen. Die beiden Ligandenhälften liegen facial angeordnet vor. Die äquatoriale quadratische Grundfläche wird von den beiden Stickstoffen des Ethylendiamins und zwei Imidazol Stickstoffatomen gebildet, wobei die gleichen Atome in cis – Position zueinander stehen. Die zwei restlichen Imidazolstickstoffe schliessen in trans Stellung die Koordination. Der Koordinationspolyeder kann als stark verzerrter Oktaeder oder auch als verzerrte quadratische Pyramide mit den beiden  $N_{\text{Amin}}(\text{N3}/\text{N5})$  in den apikalen Positionen angesehen werden (siehe Abb.V.2.).

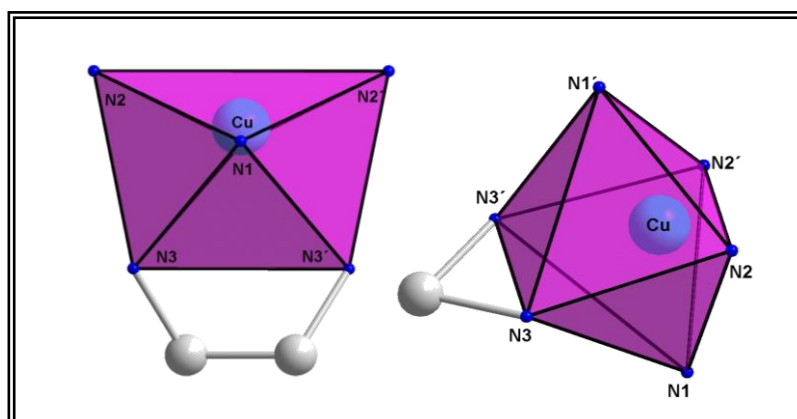


Abb.V.2. Koordinationspolyeder der EDTB – Komplexe an Beispiel von Verbindung **15**

Die strukturellen Unterschiede zwischen den verschiedenen Verbindungen zeigen sich besonders im Abstand der Wasserstoffatome (siehe Abb.V.3.) der gegenüberliegende Benzimidazolringe. So zeigt die Manganverbindung **13** den größten Abstand auf, was darauf hindeutet dass die sterische Spannung hier am geringsten ist, während. die Kobaltverbindung **14** den kleinsten Abstand

aufweist. Der Grund für diese unterschiedlichen Verzerrungen liegt offensichtlich in der Größe des Zentralions und der Tendenz eine Bahnentartung durch Symmetrierniedrigung zu umgehen.

Tab. V.1. Bindungslängen und Winkel der Verbindungen **13**, **14**, **15** und **16**

Ausgewählte Bindungslängen							
<b>13</b>		<b>14</b>		<b>15</b>		<b>16</b>	
Mn – N1	218,9(0) pm	Co – N1	213.6(14) pm	Cu – N1	201.4(6) pm	Zn – N1	213.8(3) pm
Mn – N2	218,2(0) pm	Co – N2	209.5(13) pm	Cu – N2	208.8(5) pm	Zn – N2	209.6(3) pm
Mn – N3	241,6(0) pm	Co – N3	222.5(12) pm	Cu – N3	241.1(6) pm	Zn – N3	230.4(3) pm
Mn – N4	221,3(0) pm						
Mn – N5	235,9(0) pm						
Mn – N6	220,1(0) pm						
H25–H26	298,0(0) pm	H25–H25'	232,01(4) pm	H25–H25'	257,0(1) pm	H25–H25'	247,23(4)pm
Ausgewählte Bindungswinkel							
<b>13</b>		<b>14</b>		<b>15</b>		<b>16</b>	
N1–Mn–N4	160,411(4)°	N1–Co–N1'	169,0(7)°	N1–Cu–N1'	168,0(3)°	N1–Zn–N1'	167,02(17)°
N2–Mn–N6	137,945(5)°	N2–Co–N2'	126,3(9)°	N2–Cu–N2'	137,4(3)°	N2–Zn–N2'	129,84(18)°
N3–Mn–N5	75,294(4)°	N3–Co–N3'	80,9(7)	N3–Cu–N3'	73,6(3)°	N3–Zn–N3'	78,48(16)°

Der Winkel zwischen zwei gegenüberliegenden N<sub>Imidazol</sub> ist im Vergleich zu anderen Cu-N<sub>6</sub>-Verbindungen ungewöhnlich groß und weist auf eine sterische Spannung im Komplex hin<sup>[101, 102]</sup>. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle V.1. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

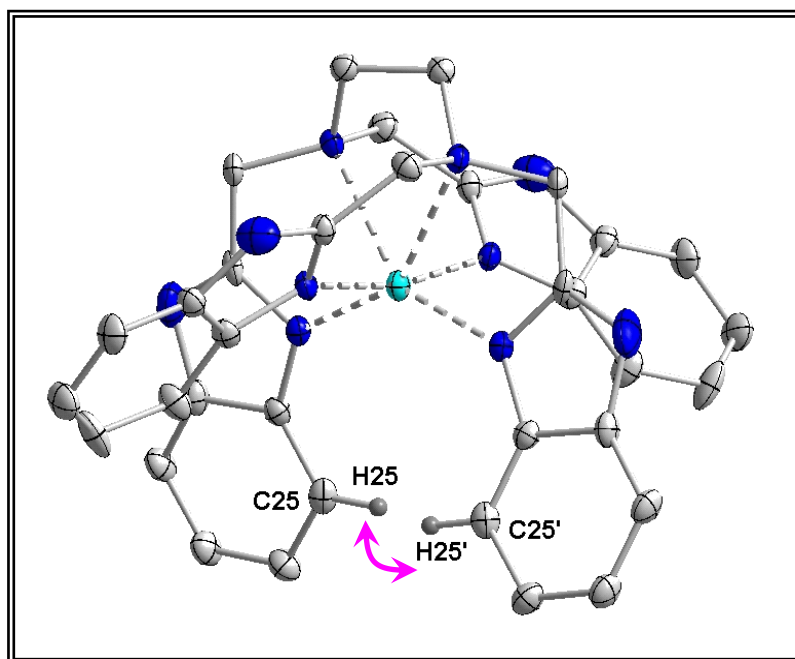


Abb. V.3 . Abstand der beiden Wasserstoffatome in Verbindung **13**

Der Ligand N-nPr-EDTB basiert auf der Struktur von EDTA und so sind die synthetisierten Komplexe chiral und kristallisieren bis auf Verbindung **13** auch in chiralen Raumgruppen. In

Abb.V.4. sind die beiden möglichen Stereoisomere vereinfacht dargestellt. Verbindung **13** kristallisiert in der cis- $\Lambda$ -Form, während die anderen in der cis- $\Delta$ -Form auskristallisieren.

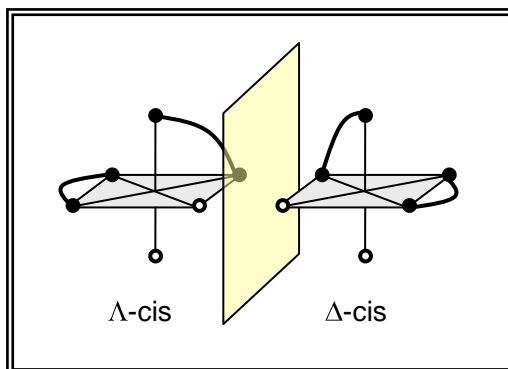


Abb.V.4. Stereoisomerie der EDTB und PDTB

Die EPR-Spektren zeigen für Verbindung **13** und **14** bis 103 K kein Signal. Nur die Kupferverbindung **15** zeigt bei Raumtemperatur ein stark verbreitertes Spektrum (siehe Abb. V.5.). Bei tiefen Temperaturen kann man die Feinaufspaltung des Kupfers erkennen.

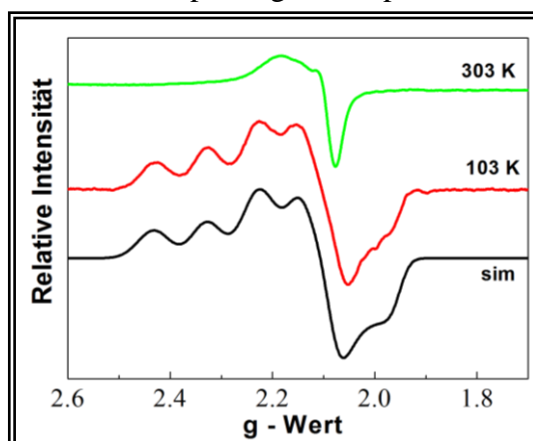


Abb. V.5. X-Band EPR-Spektren von Verbindung **15** (20 mM – Acetonitril – Lösung)  
Simulation:  $g_x = 2,01$ ;  $g_y = 2,14$ ,  $g_z = 2,28$ ,  $A_x = A_y = 5$  mT,  $A_z = 14$  mT

Die Simulation zeigt, dass es sich um ein rhombisches System handelt. Die starke Anisotropie des  $g$ -Tensors spiegelt sich in der starken Verzerrung des Oktaeders wieder. Nach den in Kapitel III vorgestellten Möglichkeiten die  $g$ -Werte zu berechnen, zeigt sich hier dass weder eindeutig ein  $d_{x^2-y^2}$  noch ein  $d_{z^2}$  Grundzustand vorliegt, da der Wert für  $g_y$  genau so nah an  $g_x$  wie  $g_z$  liegt. Im UV/Vis – Spektrum sind stark ausgeprägte d-d- Übergänge zu erkennen (siehe Abb.V.6.), was ebenfalls auf eine starke Abweichung von der idealen Geometrie des Oktaeders bzw. ein Abschwächung des Laporte - Verbots aufzeigt<sup>[103]</sup>.

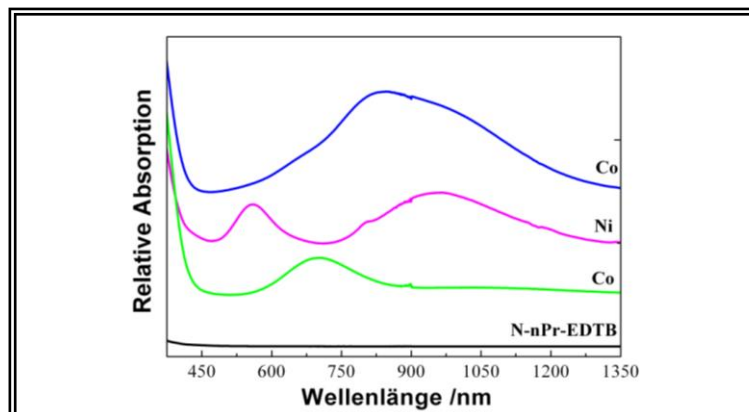


Abb.V.6. UV/Vis – Spektren von Co/Ni und Cu EDTB Komplexen

## V.2. Komplexe mit N-nPr-PDTB

Die Untersuchungen der Metallkomplexe mit dem Liganden N-nPr-EDTB zeigten, dass die sterische Spannung im Molekül sehr groß ist und die Bildung dimerer Metallkomplexe stark erschwert. Um diese Spannung zu senken wird die aliphatische Brücke um ein Kohlenstoffatom auf eine Propylengruppe erweitert. Um zu überprüfen ob diese Verlängerung der aliphatischen Brücke positive Effekte aufweist wurden zunächst zum Vergleich zwei einkernige Komplexe synthetisiert. Verbindung **17**  $[\text{Co}(\text{N-nPr-PDTB})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$  und Verbindung **18**  $[\text{Ni}(\text{N-nPr-PDTB})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$  kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe Pbcn (siehe Abb.V.7.).

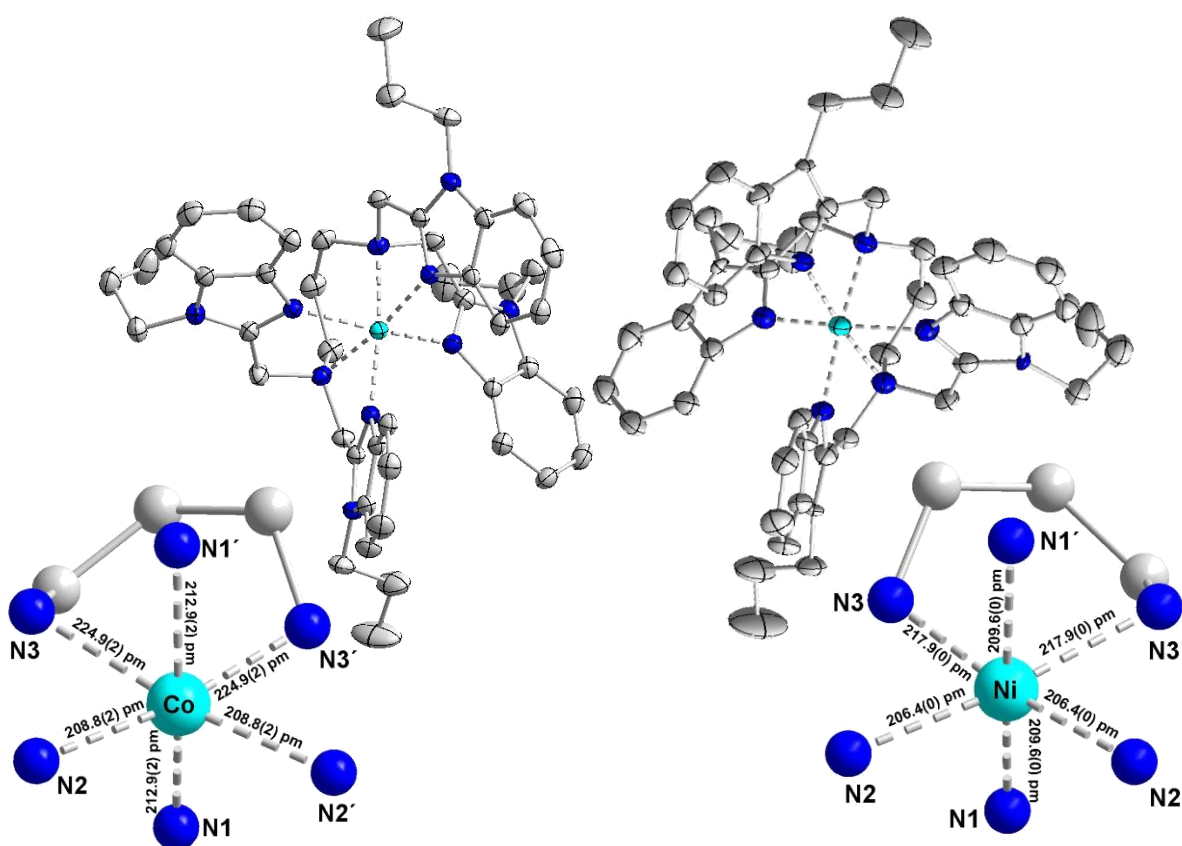


Abb. V.7. :

oben: Verbindung **17** (links) und **18** (rechts) in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen  
 unten: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen von **17** (links) und **18** (rechts)

Die beiden Koordinationspolyeder sind verzerrt oktaedrisch. Die Bindung der Metalle zu den Stickstoffen der Amin-Gruppe ist geringfügig länger als zu den Stickstoffatomen der Benzimidazole. Die gesamte Struktur weist eine geringere Verzerrung des oktaedrischen Polyeders auf, als die Komplexe mit N-nPr-EDTB. Beide Strukturen weisen einen geringen Abstand der Wasserstoffatome der Benzimidazolringe auf. Beide Komplexe sind chiral, wobei Verbindung **16** in der  $\Lambda$ -Cis Form und Verbindung **17** in der  $\Delta$ -cis Form kristallisiert. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle V.2. dargestellt. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und -Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle V.2. . Bindungslängen und Winkel der Verbindungen 17 und 18

Ausgewählte Bindungslängen			
17		18	
Co – N1	212,9(2) pm	Ni – N1	209,6(0) pm
Co – N2	208,8(2) pm	Ni – N2	206,4(0) pm
Co – N3	224,9(2) pm	Ni – N3	217,9(0) pm
H25-H25'	246,32(6) pm	H25-H25'	247,73(2) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Co – N1'	162,38(10)°	N1 – Ni – N1'	167,10(1)°
N2 – Co – N2'	112,8(1)°	N2 – Ni – N2'	108,784(3)°
N3 – Co – N3'	91,81(9)°	N3 – Ni – N3'	92,717(3)°

Die Ergebnisse der Strukturanalyse belegen, dass nicht der kurze Abstand zwischen den beiden Wasserstoffatomen der Grund für die starke Verzerrung bei den Komplexen des Liganden N-nPr-EDTB ist, sondern vor allem die kurze Ethylendiamin-Brücke. In Abb.V.8. erkennt man deutlich, dass es sich bei dem Koordinationspolyeder jetzt eindeutig um einen verzerrten Oktaeder handelt und keine stark verzerrte quadratisch pyramidale Geometrie. Durch die Verwendung der längeren Propyl - Brücke, wird die Verzerrung also verringert.

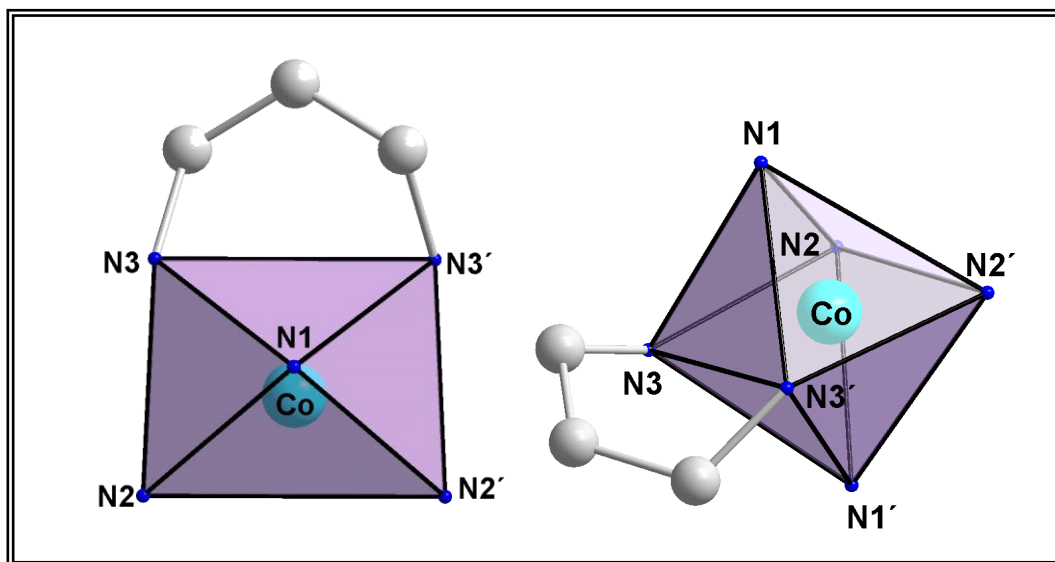


Abb. V.8. Koordinationspolyeder von Verbindung 17

Während beim Liganden N-nPr-EDTB die Bildung bimetallischer Komplexe durch sterische Effekte erschwert war, sollte es mit dem Liganden N-nPr-PDTB nun möglich sein dimere Metallkomplexe zu synthetisieren und zu kristallisieren. Aus der Komplexsynthese des Liganden mit zwei Äquivalenten  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  und zwei Äquivalenten Natrium - Nitrobenzoat entsteht Verbindung 19  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-PDTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ . Die beiden in der Verbindung erhaltenen Kupferionen werden über die aliphatische Gruppe miteinander verbrückt. Die Haptizität des Carboxylats ist in beiden Fällen nicht eindeutig, da der der Abstand der Kupferionen zu den Sauerstoffen des Carboxylats unterschiedlich groß ist (siehe Abb.V.9).

Werden zum Koordinationspolyeder nur Donor-Atome mit einem Abstand unter 250 pm berücksichtigt, liegt das Carboxylat monodentat vor und die Koordinationszahl beträgt vier und der Polyeder hat eine stark verzerrte quadratisch planare Form.

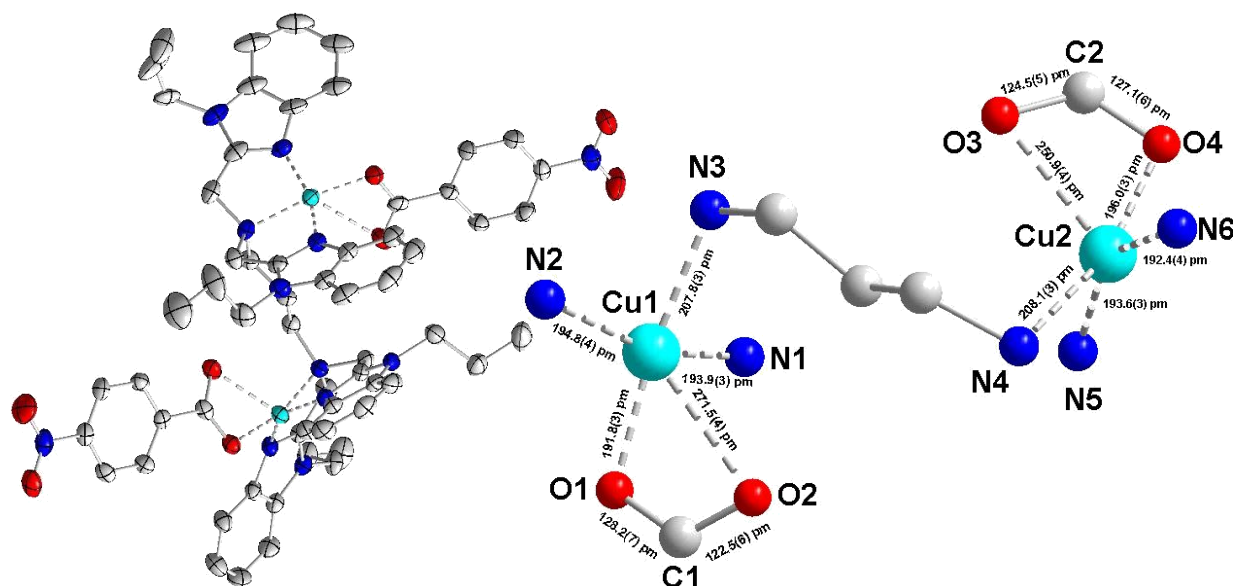


Abb.V.9. Links: Verbindung **19** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Die Position des Sauerstoffatoms, direkt über der quadratischen Grundfläche kann aber auch auf eine quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie hindeuten, deren starke Verzerrung sich klar in den  $\tau$ -Werten niederschlägt ( $\tau = 0,15$  bzw.  $\tau = 0,31$ ). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle V.3. dargestellt. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle V.3. Bindungslängen und Winkel der Verbindung **19**

Ausgewählte Bindungslängen			
Cu1 – N1	193,9(3) pm	Cu2 – N4	208,1(3) pm
Cu1 – N2	194,8(4) pm	Cu2 – N5	193,6(3) pm
Cu1 – N3	207,8(3) pm	Cu2 – N6	192,4(4) pm
Cu1 – O1	271,5(4) pm	Cu2 – O3	250,9(4) pm
Cu1 – O2	191,8(3) pm	Cu2 – O4	196,0(3) pm
C1 – O1	128,2(7) pm	C1 – O3	124,5(5) pm
C1 – O2	122,5(6) pm	C1 – O4	127,1(6) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
O1 – Cu1 – N3	166,88(14)°	N4 – Cu2 – O4	165,10(14)°
N1 – Cu1 – N2	157,69(16)°	N5 – Cu2 – N6	145,99(15)°
O1 – Cu1 – N1	99,89(15)°	N5 – Cu2 – O4	100,91(13)°
O1 – Cu1 – N2	97,62(15)°	N6 – Cu2 – O4	99,40(13)°
N1 – Cu1 – N3	83,74(15)°	N4 – Cu2 – N5	83,22(14)°
N2 – Cu1 – N3	82,30(15)°	N4 – Cu2 – N6	84,10(14)°
O1 – C1 – O2	124,30(40)°	O3 – C2 – O4	123,00(40)°

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität der Verbindung **19** zeigt in der Auftragung  $\chi T$  gegen  $T$  kaum Anzeichen für eine magnetische Wechselwirkung (siehe Abb. V.10.). Von 10 bis 300 K erhält man einen Wert für  $\chi T$  von  $0,89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was dem theoretischen „Spin-only“ Wert von  $0,75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  für zwei  $S=1/2$  Zentren nahe kommt.

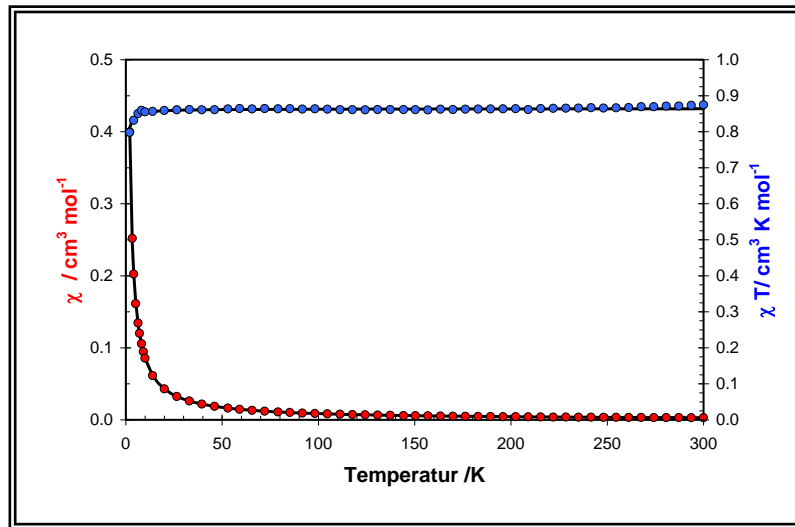


Abb. V.10. Magnetische Messungen für **19** a) Exp. Daten: rot:  $\chi T$  vs.  $T$ ; blau:  $\chi$  vs.  $T$  b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Für die Simulation wurde der  $g$ -Wert aus den EPR Daten bestimmt und auf  $g_{\text{iso}} = 2.15$  festgelegt. Simuliert man die Wechselwirkung zwischen den zwei Kupferzentren so erhält man eine sehr kleine Kopplungskonstante von  $J = -0,2 \text{ cm}^{-1}$  die durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen (z.B. durch  $\pi$ - $\pi$  Stacking der Nitrobenzoate) hervorgerufen werden kann. Trotzdem können die beiden Kupferzentren näherungsweise als unabhängige paramagnetische Zentren betrachtet werden. Die Auswertung der Struktur von **19** zeigt, dass sowohl eine quadratisch pyramidale als auch eine quadratisch planare Koordination in Frage kommen. Aufgrund der stark verzerrten Struktur können die beiden Orbitale näherungsweise als energetisch entartet betrachtet werden. Somit erhält man zwei mögliche  $d$ - $d$ -Übergänge  $E_1$  und  $E_2$  (siehe Abb.V.11.).

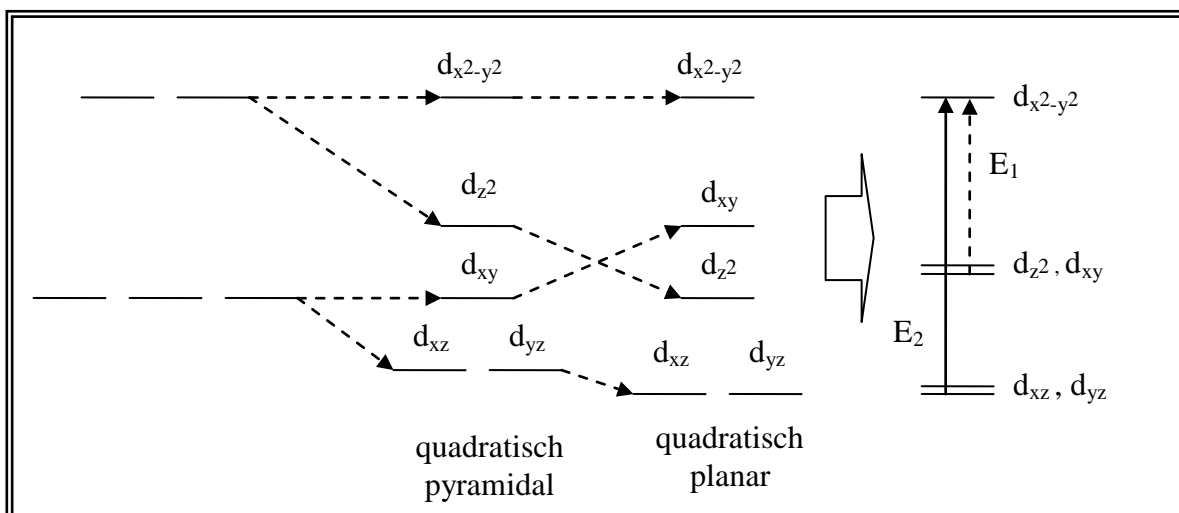


Abb. V.11. links: Aufspaltung der  $d$ -Orbitale in quadratisch pyramidalen und quadratisch planarer Geometrie rechts: wahrscheinliche Orbitalaufspaltung des Koordinationspolyeders von Verbindung **19**

Das UV-Vis zeigt einen d-d Übergang bei 666 nm ( $\approx 15000 \text{ cm}^{-1}$ ), was dem  $E_1$  Übergang entspricht. Anhand der Linienform des Übergangs, kann man bei höheren Wellenzahlen einen weiteren d-d Übergang niedrigerer Energie beobachten, der allerdings nur sehr grob auf  $E_2 = 890 \text{ nm}$  ( $\approx 12200 \text{ cm}^{-1}$ ) festgelegt werden kann (siehe Abb. V.12.).

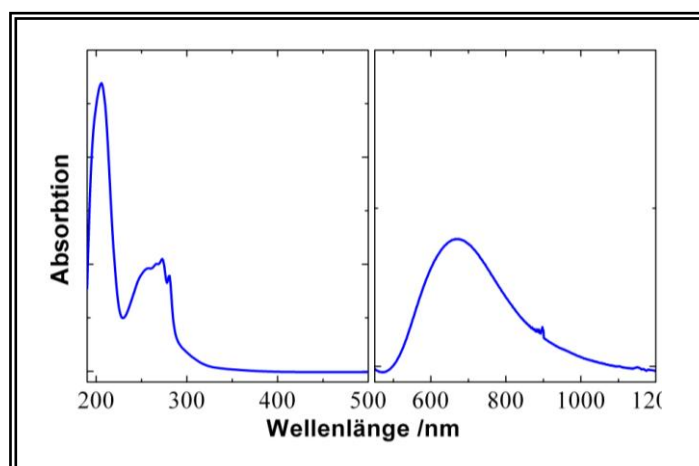


Abb. V.12. UV/Vis – Spektren von Verbindung **19** in Acetonitril

Die  $g$ -Werte von einkernigen Komplexen können auch theoretisch berechnet werden, denn die Abweichung des  $g$ -Wertes ist abhängig vom Bahnmoment des Metallions. Normalerweise wird dieser Beitrag durch das „orbital quenching“ (siehe Kapitel I) vollständig ausgelöscht. Es gibt jedoch zwei Möglichkeiten, dass dies nicht vollständig passiert:

- (i) Das Metallion verfügt über einen bahnentarteten Grundzustand. Dabei gilt, je höher die Entartung umso größer ist die Abweichung des  $g$ -Wertes.
- (ii) Die Spin-Bahn Kopplung führt zur Mischung der Orbitale angeregter Zustände mit den Orbitalen des Grundzustands. Die Stärke der Spin – Bahn Kopplung kann durch den Spin – Bahn Kopplungsparameter  $\lambda$  angegeben werden. Wenn zwischen  $\hat{L}$  (Bahn - Operator) und  $\hat{S}$  (Spin - Operator) die Russel-Saunders Kopplung gilt, so kann die Spin-Bahn Kopplung im folgenden Hamilton- Operator ausgedrückt werden:

$$\hat{H}_{SOC} = \lambda \cdot \hat{L} \cdot \hat{S}$$

Für die 3d – Metalle ist dieser Parameter relativ niedrig, allerdings steigt er innerhalb jeder Gruppe mit steigender Ordnungszahl stark an.

Für Fall (ii) kann die Abweichung des  $g$ -Wertes  $\Delta g$  über folgende Formel berechnet werden:

$$\Delta g = - \frac{n \cdot \lambda}{E_{\text{angeregter Zustand}} - E_{\text{Grundzustand}}} \quad \text{mit} \quad n = \langle \Psi_0 | L_i | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | L_j | \Psi_0 \rangle$$

Die Größe von  $\Delta g$  hängt somit von drei Faktoren ab.

- (i) Der Größe des Spin-Kopplungsparameters  $\lambda$ . Der Kopplungsparameter  $\lambda$  kann über folgende Formel berechnet werden :

$$\lambda = \pm \frac{\xi}{2S}$$

Die Werte für  $\xi$  sind tabelliert. Ob das Vorzeichen positiv oder negativ ist, ergibt sich aus der Anzahl der d-Elektronen. Für  $d^5$ -Elemente wie Mangan erhält man einen g-Wert von zwei (g-Wert des freien Elektrons  $g_e = 2,002326$ ). Bei Elementen mit einer Anzahl von d-Elektronen kleiner als fünf beobachtet man einen g-Wert kleiner als zwei (negatives Vorzeichen) und für Elemente mit mehr als fünf Elektronen findet man g-Werte größer als zwei (positives Vorzeichen).

- (ii) Der Energielücke zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand (Ligandenfeldaufspaltung). Aus obiger Formel ergibt sich die Tatsache, dass je größer der Abstand ist umso kleiner ist die Abweichung zu  $g_e$ .
- (iii) Dem Wert n, der über die Orientierung der verschiedenen Orbitale zueinander berechnet wird oder wie gut bzw. schlecht die d-Orbitale der angeregten Zustände mit den Orbitalen des Grundzustand koppeln können.

Besonders Punkt (iii) ist kompliziert einzuschätzen, da hinter der Kopplung der Orbitale, die Wirkung des Bahnoperators  $\hat{L}$  in x, y und z Richtung verborgen liegt, der auf jedes Orbital eine unterschiedliche Wirkung ausüben kann.. Berechnet man für alle d – Orbitale die n Werte, so können die Ergebnisse im so genannten magischen Fünfeck („magic pentagon“) graphisch dargestellt werden (siehe Abb. V.13.).

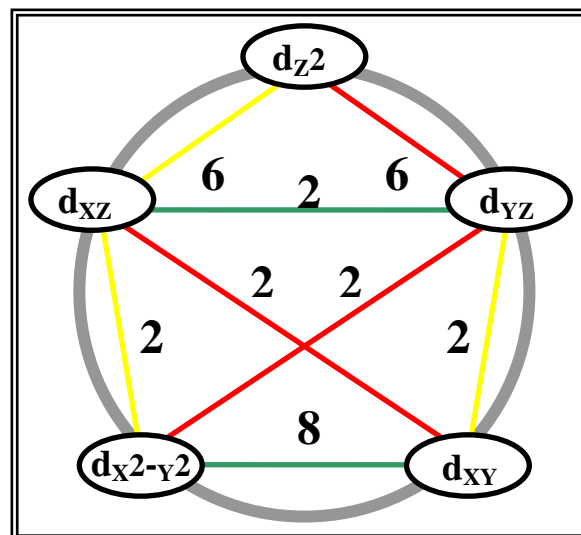


Abb. V.13. Das magische Fünfeck („magic pentagon“) zur Berechnung der g-Werte von Metallionen. Die Orientierung des Bahn – Operator in x - Richtung  $L_x$  (rot); in y - Richtung  $L_y$  (gelb) und z - Richtung  $L_z$  (grün)

Die Verbindungslinien zwischen den Orbitalen zeigen an welche Orbitale in ein anderes überführt werden können, während die Nummer  $n$  angibt, wie leicht diese Überführung möglich ist. Je größer die Nummer umso größer ist der Einfluss auf den  $g$ -Wert. Am einfachsten lässt sich der  $g$ -Wert für Kupfersysteme mit diesem Modell berechnen, da es hier nur ein magnetisches Orbital gibt. Um zu wissen, welches Orbital das ungepaarte Elektron enthält, muss man nun nur noch die absolute Orbitalaufspaltung des Metallions kennen, die man zum Beispiel über die UV/Vis – Spektroskopie erhält. Für den Fall der quadratischen Pyramide ergibt sich für den  $g$ -Tensor somit folgende Formel:

$$g_{x,y} = g_{\perp} = g_0 - \frac{n\lambda}{\Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xz,yz})} = 2,0023 - \frac{2 \times (-830 \text{ cm}^{-1})}{15000 \text{ cm}^{-1}} = 2,11$$

$$g_z = g_{\parallel} = g_0 - \frac{n\lambda}{\Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xy})} \approx 2,0023 - \frac{8 \times (-830 \text{ cm}^{-1})}{12200 \text{ cm}^{-1}} \approx 2,55$$

Der Übergang  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  wird nicht berücksichtigt weil nach dem „magischen Fünfeck“ der Matrixwert eines solchen Überganges null ist. Die Matrixwerte für  $\Delta E(d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xz,yz})$  ( $n = 8$ ) und  $\Delta E(d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{xy})$  ( $n = 2$ ) werden ebenfalls aus diesem Diagramm abgelesen. Als Spin-Bahnkopplungsparameter wird für Kupfer ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ein Wert von  $\lambda = -830 \text{ cm}^{-1}$  benutzt. Man kann eindeutig erkennen, dass das Kupfer einen  $d_{x^2-y^2}$ - Grundzustand besitzen muss, wodurch der  $g$ -Tensor folgende Werte annehmen kann  $g_x = g_y = g_{\perp}$  und  $g_z = g_{\parallel}$ . Um die genauen  $g$ -Werte nun berechnen zu können müssen noch die Energien der  $d$ - $d$  Übergänge  $E_1$  und  $E_2$  gemessen werden.

Das EPR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur und bei 10 K ein axiales Spektrum (siehe Abb.V.14). Die Simulation ergibt mit  $g_{\perp} = 2,05$  und  $g_{\parallel} = 2,32$  Werte, die etwas niedriger sind als die theoretisch erwarteten.

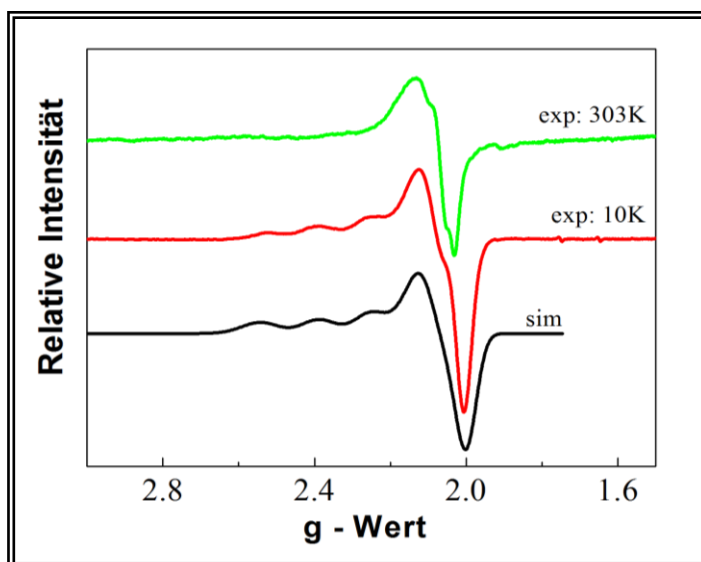


Abb.V.14. X-Band EPR - Spektrum von Verbindung **19** ( 20mM in Acetonitril – Lösung)  
Simulation ( $g_x = g_y = 2.05$ ,  $g_z = 2.32$   $A_x = A_y = 4.2 \text{ mT}$   $A_z = 20.4 \text{ mT}$ )

Die Gründe dafür liegen zum einen in der nicht berücksichtigten Spindelokalisation auf die umgebenden Donor-Atome die allgemein zu einer Senkung der  $g$ -Werte führen kann. Zum andern liegt bei  $g_{\parallel}$  die Abweichung hauptsächlich in der verzerrten Struktur und der Beimischung des  $d_{z^2}$  Orbitals, das keinen zusätzlichen Beitrag zum  $g$ -Wert hinzufügt.

Es konnte auch die erfolgreiche Synthese des Komplexes  $[\text{Cu}_2(\text{PDTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})_2](\text{ClO}_4)_2$  durch ESI - Messungen nachgewiesen werden. Die gewonnenen Einkristalle waren jedoch von minderer Qualität und konnten nur qualitativ bestätigen, dass es sich um die gleichen Konnektivitäten wie in Verbindung **19** handelt. Eine schematische Struktur ist in Abb.V.15. dargestellt.

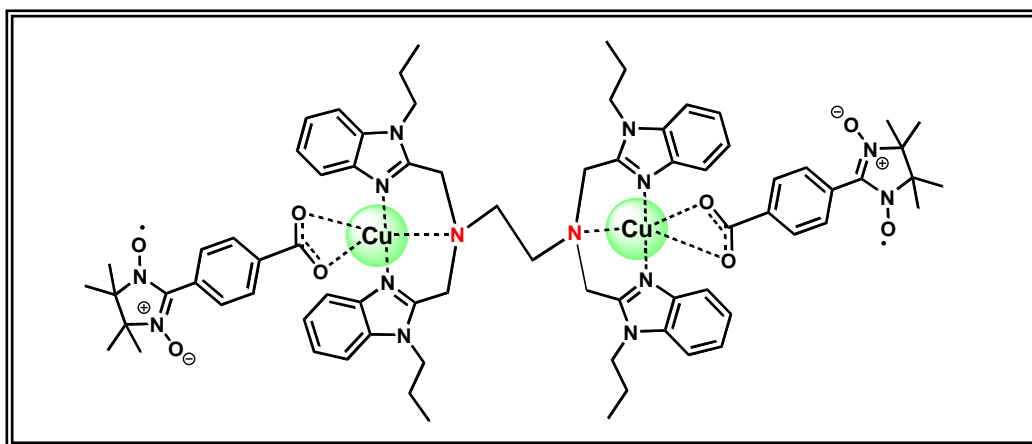


Abb. V.15. Schematische Darstellung der Struktur von  $[\text{Cu}_2(\text{PDTB})(\text{NIT})_2](\text{ClO}_4)_2$

Im EPR - Spektrum fällt sofort auf, dass es nicht mehr so fein aufspalten ist, wie das des nitrobenzotverbrückten Komplexes und man erkennt zusätzlich das anisotrope Signal des NIT Radikals. Das Radikal lässt sich separat vom Kupfer - Signal mit den Parametern des freien Nitronyl – Nitroxid Radikals simulieren. Das bedeutet, dass entweder keine Metall - Radikal-Kopplung vorhanden ist oder diese zu schwach ist um beobachtet werden zu können.

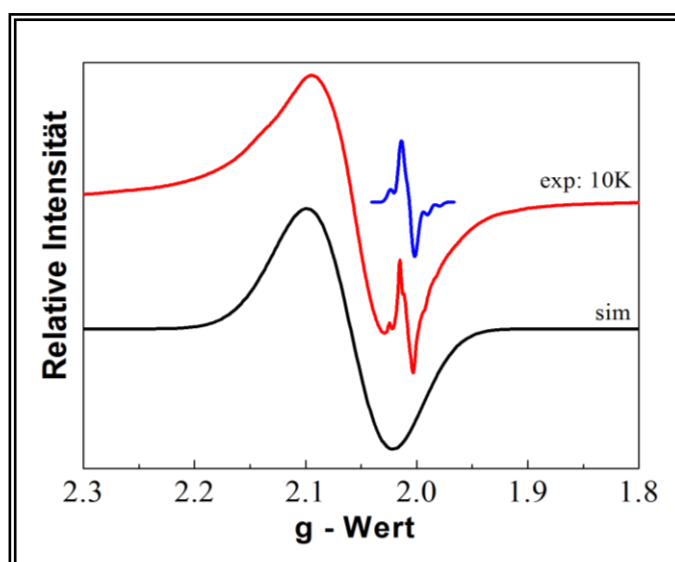


Abb. V.14. X-Band EPR-Spektrum von  $[\text{Cu}_2(\text{PDTB})(\text{NIT})_2](\text{ClO}_4)_2$

Das stark verbreiterte Signal des Kupfers ist ebenfalls kein eindeutiger Beweis für eine magnetische Spin-Austauschwechselwirkung, da diese Verbreiterung auch durch dipolare Wechselwirkungen mit dem Radikal hervorgerufen werden kann.

Allerdings lässt sich hier wieder feststellen, dass magnetische Wechselwirkungen auf die Relaxationszeit des Metalls einen wesentlich größeren Einfluss haben als auf die Signale des Radikals. Ein weiterer Punkt ist der  $g$ -Wert der im Kupfer-Radikal -Komplex mit  $g_{\text{iso}} = 2.06$  eindeutig tiefer liegt als im Kupfer - Nitrobenzoat Komplex **19** mit  $g_{\text{iso}} = 2,145$ . Dies wäre ein eindeutiges Zeichen für eine Austauschwechselwirkung zwischen Metall und Radikal, wenn sich die Koordination des Kupfers nicht wesentlich von der des Nitrobenzoat - Komplexes unterscheidet. Da die Daten aus der Einkristallstrukturanalyse diesen Vergleich jedoch nicht erlauben, handelt es sich hier nur um ein Indiz für eine magnetische Metall-Radikal Austauschwechselwirkung.

Es wurde versucht mit anderen Übergangsmetallkomplexen ähnliche Komplexe zu erhalten, wobei jedoch keine Einkristalle gewonnen werden konnten. Dies ist auf die verzerrte Struktur bei niedriger Koordinationszahl zurückzuführen, die für Mn(II), Co(II) und Ni(II) ungünstig ist. Zusätzliche Koordinationsplätze werden von Lösungsmittelmolekülen besetzt. Bei dem weiteren Versuch einen Mangan-Komplex mit einem anderen Gegenion zu erhalten wurde nicht das Perchlorat - Salz, sondern das Chlorid-Salz eingesetzt. Später wurde der Lösung Natrium - Tetrafluorborat zugesetzt, wobei ein blauer Feststoff ausfällt. Dieser Feststoff ist löslich in Acetonitril und man kann durch Diffusion von Diethylether in die Acetonitril Lösung kleine Einkristalle gewinnen. Komplex **20a**  $[\text{Mn}_4(\text{Cl})_2(\text{PDTB})_2(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})_4](\text{BF}_4)_2] \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$  EtOH MeOH kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die gewonnen Einkristalle sind klein und weisen eine geringe Streuintensität auf. Auf eine genaue Diskussion der Bindungslängen und Winkel wird aus diesem Grund verzichtet.

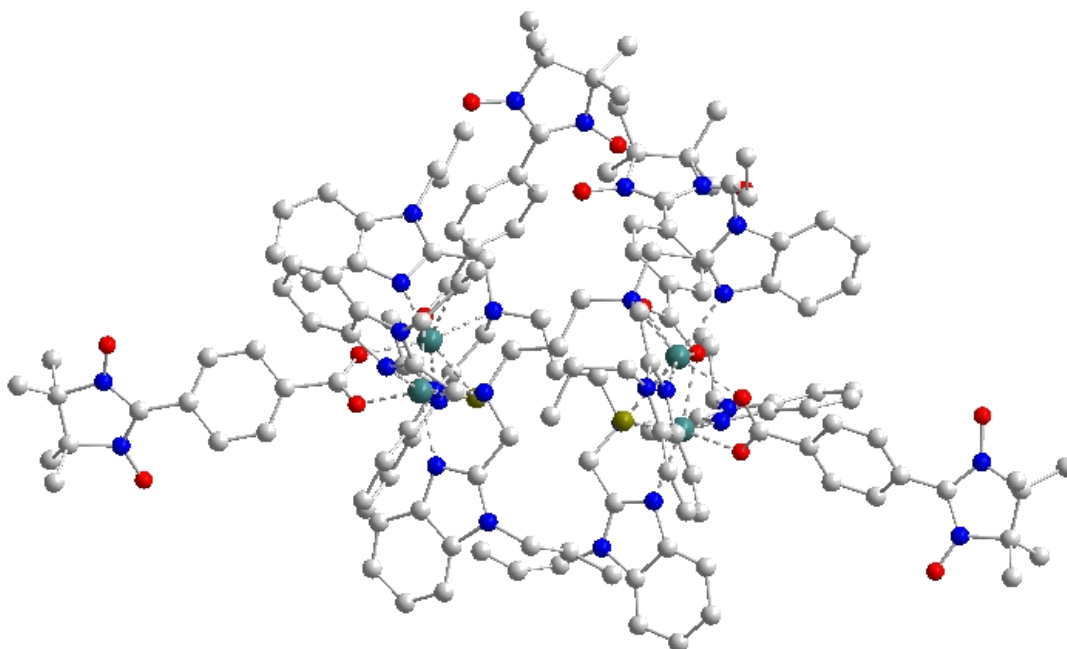
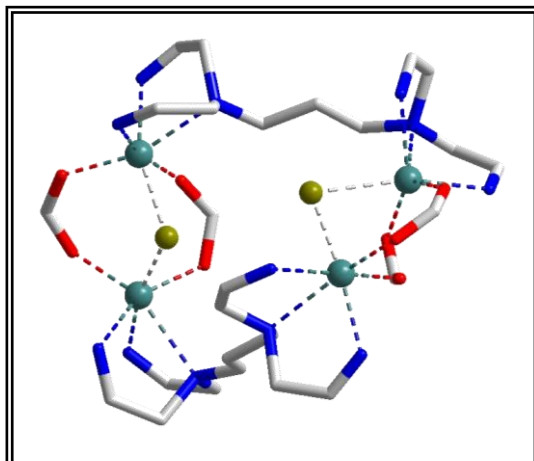
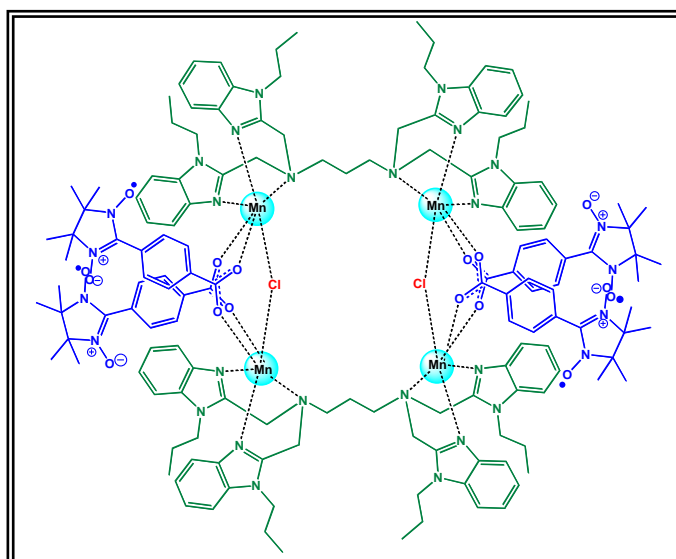


Abb. V15. Verbindung **20a** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen;

Abb. V.16. Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen von Verbindung **20a**

Es lassen sich folgende qualitative Aussagen über die Verbindung treffen. Alle vier Manganionen sind verzerrt oktaedrisch von jeweils zwei Stickstoffen der Benzimidazole, einem Stickstoffatom der Propyldiamin Brücke, einem Chlorid Anion und zwei Sauerstoffen der Carboxylate koordiniert (siehe Abb.V.17.). Die Struktur kann vereinfacht auch als Dimer eines Mangandimers betrachtet werden. Jedes Manganpaar wird dabei über ein Chlorid und zwei Carboxylate des Nitronyl-Nitroxid Radikals verbrückt. Die Elementarzelle enthält eine große Anzahl nicht koordinierter Lösungsmittelmoleküle.

Abb. V.17. Schematische Darstellung der Struktur von Verbindung **20a**

Der Versuch Einkristalle besserer Qualität zu züchten, führte zur Bildung von Verbindung **20b**.  $[\text{Mn}_4(\mu^2\text{-Cl})_2(\text{N-nPr-PDTB})_2(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})_4](\text{Cl})(\text{BF}_4)_4 \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$ . Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/a und damit in einer anderen Einheitszelle als Verbindung **20a**. Das Molekül  $[\text{Mn}_4(\mu^2\text{-Cl})_2(\text{PDTB})_2(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})_4]^{2+}$  ist in beiden Verbindungen identisch. Verantwortlich für die unterschiedlichen Packungen sind die unterschiedlichen nicht koordinierten Lösungsmittelmoleküle, die verschiedene Gitterplätze besetzen. Allerdings ist die Streuintensität von Einkristallen der Verbindung **20b** ähnlich schwach wie in Verbindung **20a**, wodurch es nicht möglich ist ein Strukturmodell mit besseren statistischen R-Werten zu erhalten.

Die Struktur des Mangan-Clusters zeigt deutlich, dass der  $\text{Mn}_4\text{-NIT}_4$  - Cluster als zwei dimere Einheiten  $\text{Mn}_2(\mu^2\text{-Cl})(\text{NIT})_2$  beschrieben werden kann, zwischen denen aufgrund des Abstandes nur geringe dipolare magnetische Wechselwirkungen herrschen. Dadurch wird die Auswertung der magnetischen Messungen erheblich vereinfacht. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität bei einem Magnetfeld von einem Tesla zeigt einen abnehmenden Verlauf. Bei Raumtemperatur erhält man einen  $\chi T$  - Wert von  $8,8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was mit dem theoretischen Wert für zwei  $S=5/2$  Zentren ( $d^5$ , high spin) und zwei  $S=1/2$  nahe kommt. Bei tiefen Temperaturen läuft die Kurve gegen einen  $\chi T$  - Wert von  $0,7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Eine Simulation führt zu einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{Mn-Mn}} = -3 \text{ cm}^{-1}$ , wobei eine magnetische Kopplung zwischen den NIT - Radikalen und Manganionen nicht berücksichtigt wurde ( $J_{\text{Mn-NIT}} = 0$  (fix)). Die  $g$ -Werte der beiden Manganionen und der beiden Radikale wurden gleich  $g = 2,0$  gesetzt.

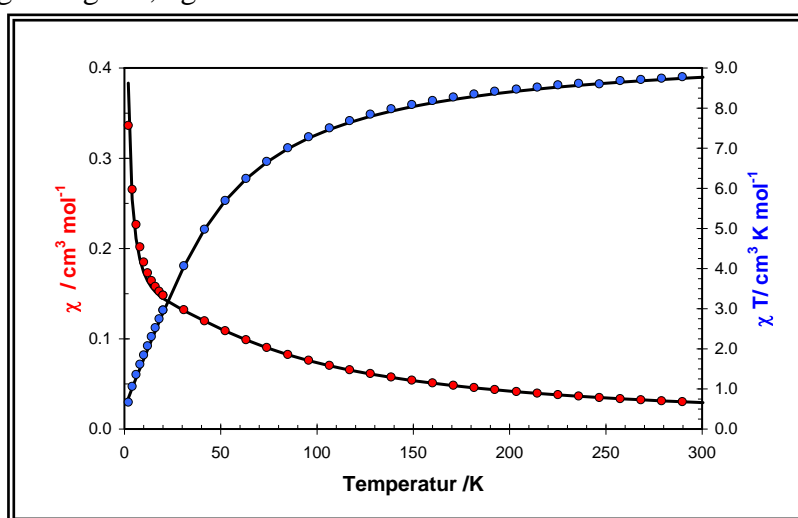


Abb. V.18. Magnetische Messungen für **20a** a) Exp. Daten: rot:  $\chi T$  vs. T; blau:  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Das EPR Spektrum zeigt bis zu einer Temperatur von 103 K nur das Signal des Nitronyl-Nitroxid Radikals. Es ist kein Signal für das  $\text{Mn(II)-Mn(II)}$  Paar zu erkennen. Der Grund dafür liegt in der antiferromagnetischen Spin-Austauschwechselwirkung zwischen den Metallionen, die die Lebensdauer der angeregten Zustände so herabsetzt, so dass sie im EPR nicht mehr beobachtet werden können. Die Möglichkeit das Spektrum bei sehr tiefer Temperatur zu messen, führt nicht zum Erfolg, da bei tiefen Temperaturen der diamagnetische Zustand immer stärker besetzt wird.

### V.3. Komplexe mit N-nPr-TrB

Bei dem Versuch die verbrückende aliphatische Brücke auf vier Kohlenstoffe zu erweitern, wurde als Nebenprodukt der Synthese der Ligand Tris-(N-n-Propylbenzimidazol-2-ylmethyl)amin (N-nPr-TrB) erhalten, der auf der Nitrilotriessigsäure basiert. Mit diesem Liganden konnte Verbindung **21**  $[\text{Co}(\text{N-nPr-TrB})(\text{Cl})](\text{BF}_4) \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisiert werden (siehe Abb.V19.). Das Kobaltion ist trigonal - bipyramidal koordiniert ( $\tau = 1,0$ ). Die z- Achse des Koordinationspolyeders verläuft entlang des Chloro - Liganden über das Stickstoffatom des tertiären Amins. Die dreieckige Grundfläche wird von den Imidazol - Stickstoffen aufgespannt. Zwei der drei Benzimidazolringe

können durch „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“ mit den nächsten Nachbarn magnetische Wechselwirkungen eingehen. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle V.4. dargestellt. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

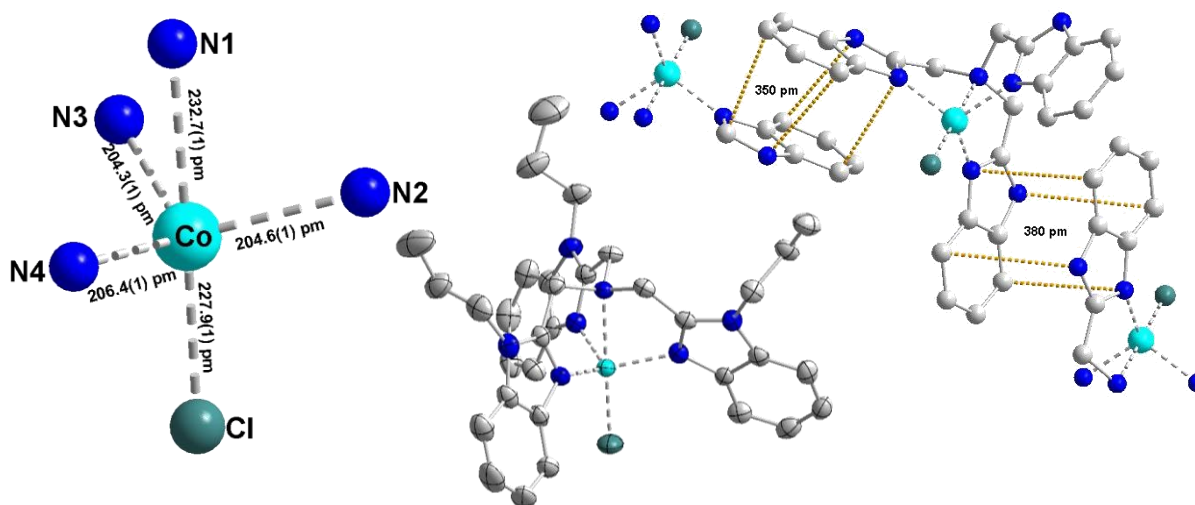


Abb.V19.

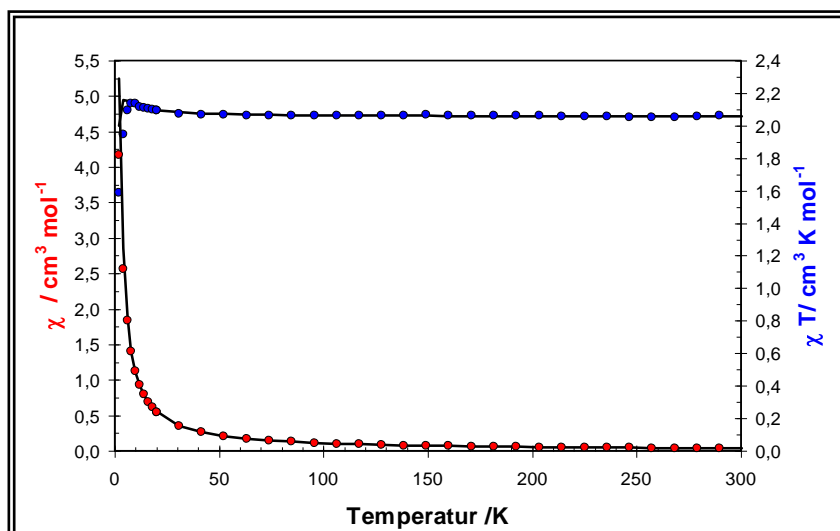
Links: Verbindung **21** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen

Mitte: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Rechts:  $\pi$ - $\pi$ - stacking in Verbindung **21**

Tabelle V.4. Bindungslängen und Winkel der Verbindung **21**

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel			
Co – N1	232,7(1) pm	N1 – Co – Cl	178,775(20)°
Co – N2	204,6(1) pm	N2 – Co – N4	112,713(23)°
Co – N3	204,3(1) pm	N3 – Co – N4	116,239(17)°
Co – N4	206,4(1) pm	N2 – Co – N3	112,012(19)°
Co – Cl	227,4(1) pm		

Abb. V.20. Magnetische Messungen für **21** a) Exp. Daten: rot:  $\chi T$  vs. T; blau:  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **21** zeigt bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen T einen sehr schwach ansteigenden Verlauf, was auf eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung zwischen zwei Kobalt-Ionen schließen lässt. Bei hohen Temperaturen erhält man einen Wert für  $\chi T$  von  $2,1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , etwas unter dem theoretisch erwarteten Spin-only Wert für zwei  $S=3/2$  entspricht. Eine Simulation mit  $g = 2,24$  führt zu einer ferromagnetischen Kopplung von  $J = + 0,3 \text{ cm}^{-1}$ .

Der Versuch die schwache magnetische Wechselwirkung durch EPR-Messungen weiter zu belegen ist nicht möglich, da im EPR kein Signal des Kobalts gefunden werden konnte. Der Grund dafür ist die starke Spin-Bahn – Kopplung in Kobalt(II) Verbindungen, die die Lebensdauer der angeregten Zustände stark herabsetzt.

Eine äquivalente Umsetzung mit Mangan(II)-chlorid und Nitronyl-Nitroxid Radikalen führt zur Bildung eines Kristalls in dem die Chlorid-Anionen teilweise durch Nitronyl-Nitroxide ausgetauscht sind. Die Streudaten aus der Einkristalldiffraktometrie sind jedoch nicht von ausreichender Qualität, um eine Aussage zu treffen, ob es sich um eine statistische Besetzung handelt bzw. wie das genaue Verhältnis von Chlorid zu Nitronyl-Nitroxid ist. Das EPR Spektrum zeigt bei hohen Temperaturen das isotrope Signal des NIT-Radikals (siehe Abb.V.22.). Bei 103 K wird das Signal des Radikals von dem Signal für Mn(II) überlagert.

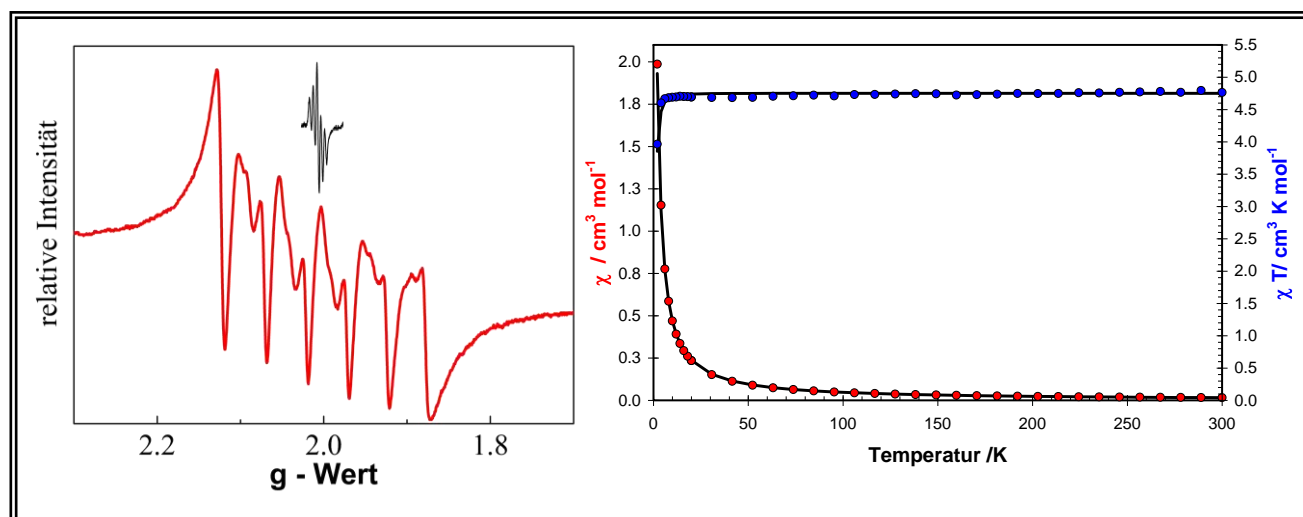


Abb.V.22. (links) X-Band EPR-Spektren von  $[\text{Mn}_2(\text{N-nPr-TrB})(\text{NIT})]$  bei 305 K (schwarze Linie) und bei 103 K (rote Linie) (rechts) Magnetische Messungen für  $[\text{Mn}_2(\text{N-nPr-TrB})(\text{NIT})]$  a) Exp. Daten: rot:  $\chi T$  vs. T; blau:  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Man kann gut die Hyperfeinaufspaltung des Mangan ( $m_{\text{I}(\text{Cu})} = 2$ ) in sechs Signale erkennen, da Mangan(II) als  $d^5$ -Ion in oktaedrischer Koordination nur eine minimale Spin-Bahn-Kopplung aufweist. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität zeigt einen konstanten Verlauf, was auf ein rein paramagnetisches Verhalten schließen lässt. Der Wert für  $\chi T$  beträgt  $4,7 \text{ cm}^3 \text{ k mol}^{-1}$ , was dem erwarteten Spin-only Wert für einen Mn(II)-Komplex mit  $S = 5/2$  und einem Radikal mit  $S = 1/2$  entspricht. Aufgrund des schwachen Beitrags des Radikals zur magnetischen Suszeptibilität kann aus der Messung leider auch kein genaues Verhältnis von Chlorid zu Radikal gewonnen werden.

#### V.4. Fazit

Das ursprüngliche Ziel die zentrale 2-Propanol Brücke gegen eine rein aliphatische - Brücke auszutauschen führte zunächst nur zu einkernigen Metallkomplexen. Bei diesen Komplexen handelt es sich um chirale Verbindungen, in denen das Metall in einer stark verzerrten oktaedrischen Umgebung vorliegt. Dies lässt sich anhand der EPR und UV/Vis Spektren nachweisen. Der Grund für diese Verzerrung ist eindeutig die sehr kurze Ethylenbrücke. Eine Verlängerung auf eine Propylengruppe führt zu signifikant weniger verzerrten Strukturen.

Somit sollte es mit dem Liganden N-nPr-PDTB besser gelingen dimere Metallkomplexe zu synthetisieren. Allerdings zeigten die synthetisierten dimeren Kupferkomplexe, dass die Kupferionen nicht über einen Radikal verbrückt werden, sondern magnetisch isoliert voneinander vorliegen und jeweils an verschiedenen Radikale koordiniert sind.

Damit steht fest, dass die Alkoxy-Gruppe eine wesentliche Bedeutung bei der Bildung von verbrückten Metallclustern hat, da sie eine unverzichtbare dirigierende Funktion einnimmt. Setzt man statt der Perchloratsalze die Chlorid-Salze ein, so können Chlorid-Anionen als Chloro - Liganden die Aufgabe der Alkoxy-Gruppe übernehmen. Die zwei Metallionen können dank dieser „Unterstützung“ über die Carboxylat - Gruppen der Nitronyl-Nitroxid Radikale verbrückt werden. Auf diese Weise lässt sich ein Metallcluster aus vier Manganionen und vier Radikalen darstellen. Obwohl der Cluster magnetisch als dimeres Mangansystem behandelt werden kann ist dies der erste Metallcluster eines Nitronyl-Nitroxid Radikals, in dem die Metalle nicht zusätzlich über die Nitroxide des Radikals koordiniert werden. Die Auswertung zeigt, dass die beiden Manganionen einen diamagnetischen Grundzustand bilden und demzufolge keine magnetische Wechselwirkung zwischen dem Radikal und den Manganionen auftreten können. Trotzdem birgt diese Verbindung zahlreiche synthetische Möglichkeiten. Zum einen ist noch nicht bekannt um wie viele Kohlenstoffatome die aliphatische Brücke verlängert werden kann. Zum anderen kann der Chloro - Ligand durch stärkere  $\sigma$ -Donoren, wie z.B. Azide ausgetauscht werden kann, was zu anderen magnetischen Wechselwirkungen führen kann.

#### V.5. Literaturangaben

- [99] E.H. Witten Pedro Gomez-Romero, William Michael Reiff and Geoffrey B. Jameson, *Inorganic Chemistry* **1990**, 29, 5211-5217.
- [100] Xue-Feng Zheng Zhan-Ru Liao, Wei Zhao, *Polyhedron* **2001**, 20, 2813-2821.
- [101] Zhan-Ru Liao Zhan-Fen Chen, Xiang-Gao Meng, *Journal of Inorganic Biochemistry* **2004**, 98, 1315-1318.
- [102] S. Gorter P. J. M. W. L. Birker, H. M. J. Hendriks, J. Reedijk, *Inorganica Chimica Acta* **1980**, 45, L63-L64.
- [103] H.M.J. Hendriks P.J.M.W.L. Birker, J. Reedijk and G.C. Verschoor, *Inorganic Chemistry* **1981**, 20, 2408-2414.

## Kapitel VI

# Komplexe symmetrischer Liganden mit Diethylether - Brücke

In Kapitel V wurde deutlich, dass Liganden, ohne die verbrückende Alkoxy-Gruppe, entscheidende Nachteile bei der Synthese dimerer Metallkomplexe haben da es zu einer räumlichen Trennung der Metalle kommen kann. Aus diesem Grund muss diese funktionelle Gruppe durch eine alternative Gruppe ersetzt werden, die zwar die „dirigierende“ Wirkung übernimmt, ohne eine magnetische Austauschwechselwirkung zu ermöglichen. Eine solche Gruppe stellt die Diethylether Gruppe dar, da jedes der beiden Sauerstoffatome an ein Zentralion koordinieren kann. Eine magnetische Wechselwirkung über die  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome des Ethers ist jedoch nicht möglich. Aus diesem Grund wird für die weiteren Synthesen der Ligand **N-nPr-EPTB** (1,8-bis[bis(1'-(n-Propyl)benzimidazol-2'-ylmethyl)amino] -3,6-dioxaocan verwendet.

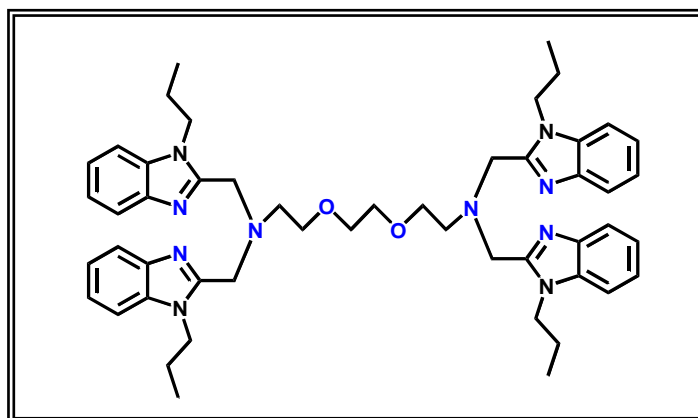


Abb.VI.1 Schema für Liganden N-nPr-EPTB

### VI.1 Komplexe mit Kupfer

Verbindung **22**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/n. Die Kupferionen liegen in einer stark verzerrten Koordinationsgeometrie. Dabei ist der unterschiedliche Abstand zwischen den Kupferionen und Chloro - Liganden von besonderer Bedeutung. Betrachtet man nur die Donor - Atome bis zu einem Abstand von 250 pm, so sind beide Ionen verzerrt quadratisch pyramidal ( $\tau = 0,24$ ) koordiniert<sup>[104]</sup>. Schaut man weiter, sieht man eine eindimensionale Kettenstruktur in der die Kupferionen oktaedrisch koordiniert sind, wobei die beiden Oktaeder eine deutliche (pseudo-) Jahn-Teller Verzerrung (Streckung) aufweisen. Die z-Achse des Oktaeders verläuft entlang des Sauerstoffatoms der Diethylether Gruppe, über das Kupferion und den verbrückenden Chloro - Liganden. Dieses apikale Chlorid-Anion hat eine sehr

große Cu-Cl Bindungslänge, da es an das Kupferion des benachbarten Komplexes koordiniert ist. Der Abstand der beiden Kupfer(II)-Ionen liegt bei 335,67(7) pm. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Abb. VI.2. und Tabelle VI.1. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Anhang B.

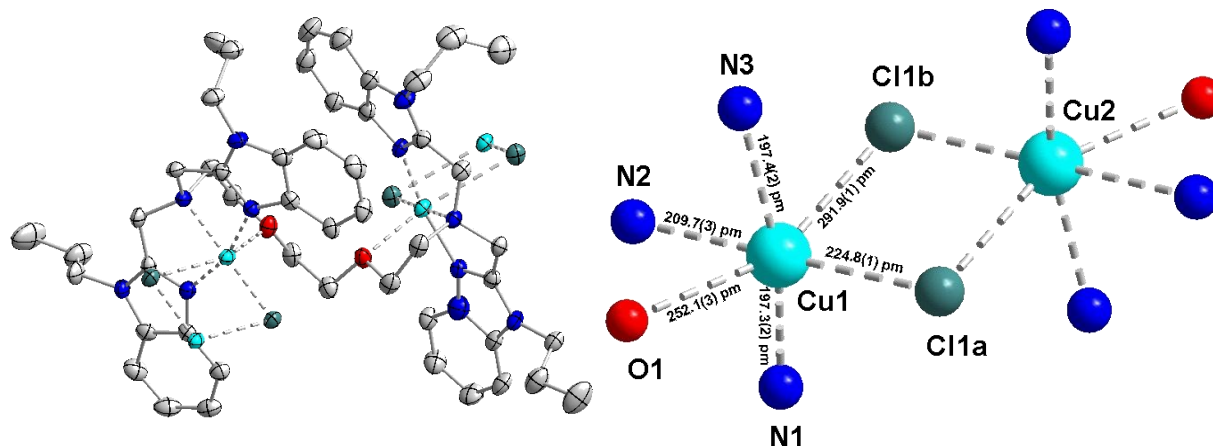


Abb.VI.2. :links: Verbindung **22** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Tabelle VI.1. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **22**

Ausgewählte Bindungslängen			
Cu1 – N1	197,3(2) pm	Cu1 – Cl1a	224,8(1) pm
Cu1 – N2	209,7(3) pm	Cu1 – Cl1b	291,9(1) pm
Cu1 – N3	197,4(2) pm	Cu1 – O1	252,1(3) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 –Cu1 – N3	162,31(11)°	O1 – Cu1 – C1b	159,77(6)°
N2 – Cu1 – C1a	177,05(8)°		
Cu1 – C1b – Cu2	86,53(3)°	Cu1 – C1a– Cu2	86,53(3)°

Der Komplex bildet mit seinen Nachbarn eine Kettenstruktur aus, wobei die benachbarten Moleküle über die beiden Chlorid - Anionen verbrückt werden. Zusätzlich weisen die Benzimidazolsysteme zweier benachbarter Moleküle ein „ $\pi$ - $\pi$ -stacking“ auf (siehe AbbVI.3.).

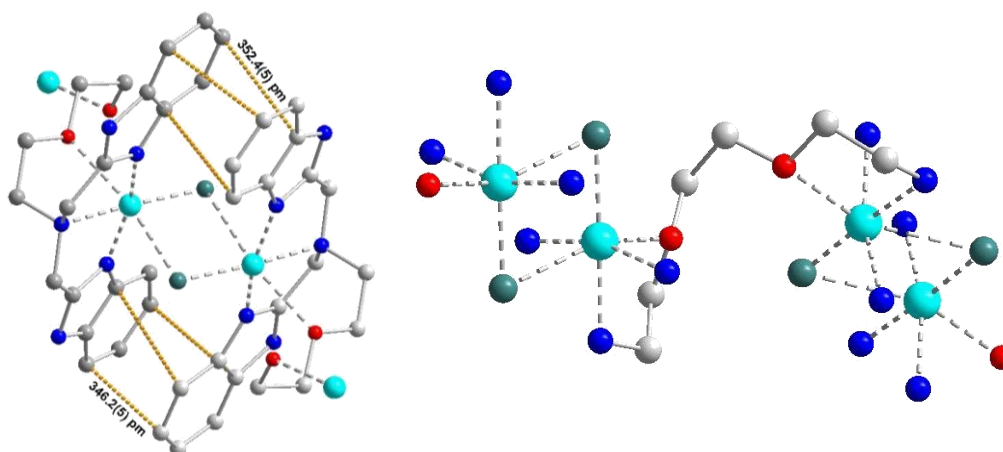


Abb.VI.3. Intermolekulare Verknüpfungen von Verbindung **22** via  $\pi$ - $\pi$  stacking (links) und Chloro - Liganden (rechts)

Das Chlorid Anion ist nur schwach an das Kupferion gebunden und kann durch andere Liganden substituiert werden. Als erster verbrückender Ligand wurde ein Acetat in den Komplex eingeführt. Verbindung **23**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\text{O}_2\text{C-CH}_3)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/n. Die Kupferionen sind verzerrt quadratisch - pyramidal koordiniert. ( $\tau = 0,29$  bzw.  $0,21$ ). Die z-Achse der Pyramide verläuft entlang des Kupferions über das Sauerstoffatom der Diethylether Gruppe. Der Abstand der beiden Kupferionen liegt bei 582,5(1) pm. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Abb. VI.4. und Tabelle VI.2. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und -Verfeinerung finden sich im Anhang B.

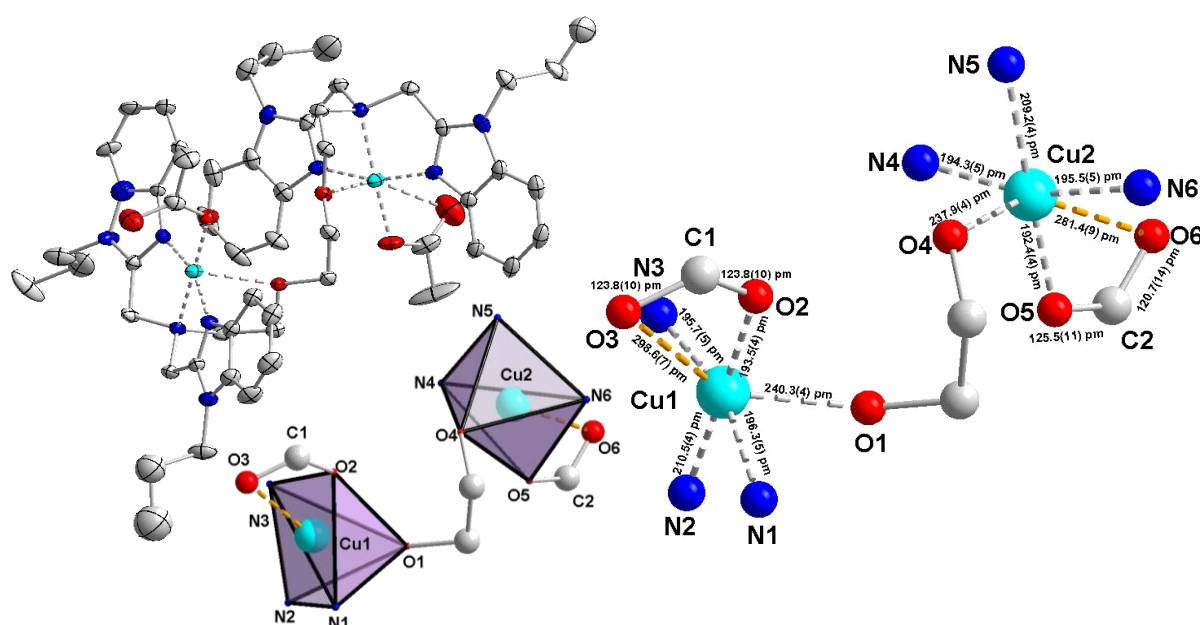


Abb. VI.4.: links: Verbindung **23** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen; unten: Graphische Darstellung der Koordinationspolyeder

Tabelle VI.2. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **23**

Ausgewählte Bindungslängen			
Cu1 – N1	196,3(5) pm	Cu2 – N4	194,3(5) pm
Cu1 – N2	210,5(4) pm	Cu2 – N5	209,2(4) pm
Cu1 – N3	195,7(5) pm	Cu2 – N6	195,5(5) pm
Cu1 – O1	240,3(4) pm	Cu2 – O4	237,9(4) pm
Cu1 – O2	193,5(4) pm	Cu2 – O5	192,4(4) pm
Cu1 – O3	298,8(7) pm	Cu2 – O6	281,4(9) pm
C1 – O2	123,8(10) pm	C2 – O5	125,5(11) pm
C1 – O3	123,8(10) pm	C2 – O6	120,7(14) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
O1 – Cu1 – O3	146,8(2)°	O4 – Cu2 – O6	151,1(2)°
N3 – Cu1 – N1	161,0(2)°	O5 – Cu2 – N5	175,4(2)°
N2 – Cu1 – O2	178,1(2)°	N4 – Cu2 – N6	163,0(2)°
O1 – C1 – O3	125,1(7)°	O5 – C2 – O6	123,1(9)°

Wie schon bei Verbindung **22** kann die Koordinationsgeometrie auch als stark verzerrt oktaedrisch interpretiert werden. Entscheidend dabei ist die Frage ob das Carboxylat wirklich rein monodentat vorliegt, oder ob auch eine zum Teil bidentate Koordination vorliegt. Diese Frage kann anhand der Kristallstruktur auch über die Abstände innerhalb der Carboxylatgruppe beurteilt werden. Wenn ein Carboxylat - Sauerstoffatom an das Kupferion bindet, wird die Bindung zum Kohlenstoff energieärmer und damit verlängert. In dem gleichen Maß wird die Bindung zum nicht koordinierten Sauerstoffatom verkürzt.

Für das Kupferion Cu1 wird diese leichte Varianz der Abstände beobachtet und bekräftigt die monodentate Koordination. An dem Kupferion Cu2 zeigt sich jedoch eine andere Situation, da beide Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen innerhalb ihrer Standardabweichung gleich sind. Die Erklärung warum es zu keiner Veränderung der C - O Bindungslängen kommt, liegt an intermolekularen Wechselwirkungen. Das Sauerstoffatom das nicht an der Bindung zum Kupfer beteiligt ist, bildet eine Wasserstoffbrückenbindung zu unkoordinierten Wassermolekülen. Somit handelt es sich in beiden Fällen um eine monodentate Koordination und der geeignete Koordinationspolyeder ist die quadratische Pyramide.

Die Verbindung **24**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NBz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/n. Die Koordinationspolyeder zeigen die gleiche Verzerrung, die schon bei den Verbindungen **22** und **23** beobachtet werden konnte.

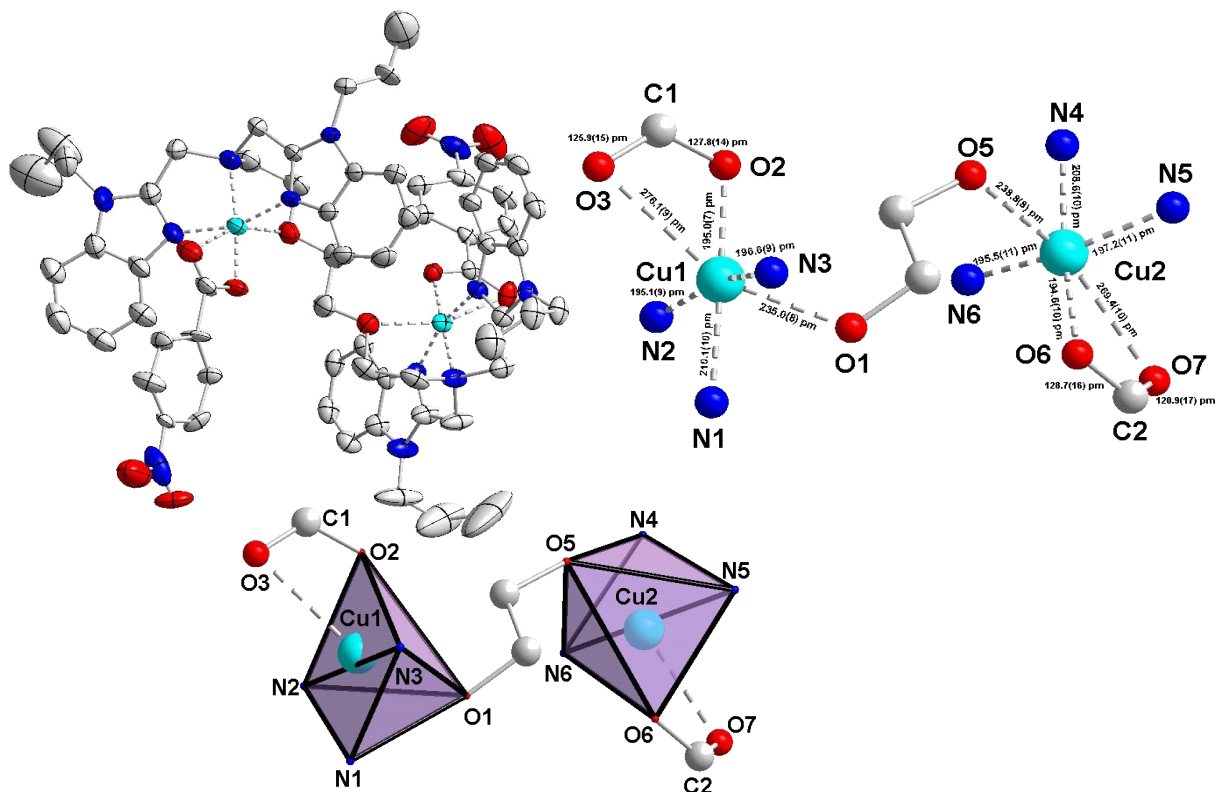


Abb. VI.5. :links: Verbindung **24** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Graphische Darstellung der Koordinationspolyeder; unten: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Beide Ionen sind verzerrt quadratisch - pyramidal koordiniert ( $\tau = 0,25$  bzw.  $0,24$ ). , wobei die z-Achse der Pyramide wiederum entlang des Sauerstoffatoms der Diethylether Gruppe über das Kupferion verläuft. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Abb. VI.6. und Tabelle VI.3. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und -Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle VI.3. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **24**

Ausgewählte Bindungslängen			
Cu1 – N1	210,1(10) pm	Cu2 – N4	208,6(10) pm
Cu1 – N2	195,1(9) pm	Cu2 – N5	197,2(11) pm
Cu1 – N3	196,6(9) pm	Cu2 – N6	195,5(11) pm
Cu1 – O1	235,0(8) pm	Cu2 – O5	238,8(8) pm
Cu1 – O2	195,0(7) pm	Cu2 – O6	194,6(10) pm
Cu1 – O3	276,1(9) pm	Cu2 – O7	269,4(10) pm
C1 – O2	127,8(14) pm	C2 – O6	128,7(16) pm
C1 – O3	125,9(15) pm	C2 – O7	120,9(17) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
O1 – Cu1 – O3	156,7(3)°	O5 – Cu2 – O7	158,6(3)°
O2 – Cu1 – N1	177,4(4)°	O6 – Cu2 – N4	174,3(4)°
N2 – Cu1 – N3	162,4(4)°	N5 – Cu2 – N6	160,7(4)°
O1 – C1 – O3	124,2(10)°	O5 – C2 – O7	124,2(12)°

Der Komplex **25**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  kristallisiert ebenfalls in der monoklinen Raumgruppe P21/n. Die Nitronyl-Nitroxid Radikale binden über ihre Carboxylat - Gruppe monodentat an jeweils ein Kupfer(II) - Ion. Die Kupferionen liegen somit in einer stark verzerrten quadratischen Pyramide fünffach koordiniert vor ( $\tau = 0,35$ ).

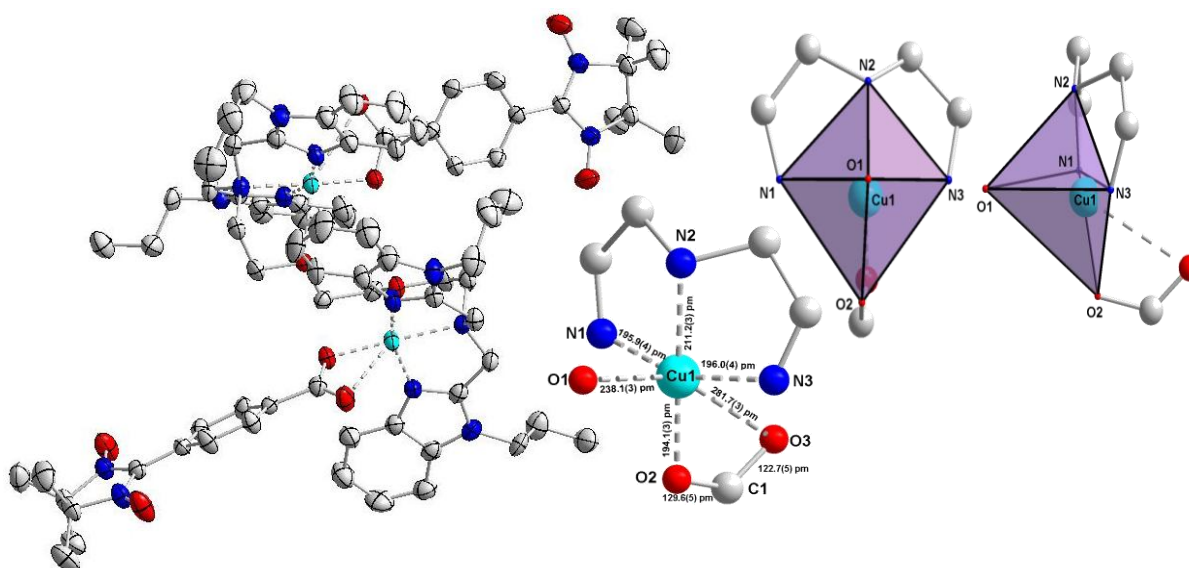


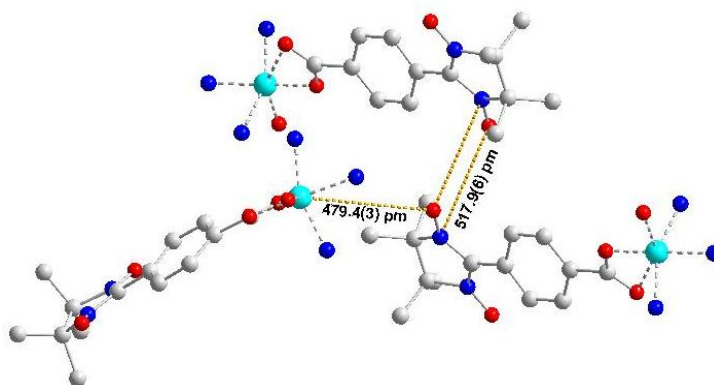
Abb. VI.6. :links: Verbindung **25** in Ellipsoiddarstellung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Graphische Darstellung der Koordinationspolyeder; unten: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Die Ebene der Pyramide wird von den Stickstoffatomen des Liganden und dem koordinierten Sauerstoffatom des Carboxylats gebildet. Die z-Achse verläuft entlang des Kupferions über das Sauerstoffatom der Diethylether Gruppe. Der Abstand der beiden Kupfer(II) - Ionen liegt bei 581,84(11) pm. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Abb. VI.6. und Tabelle VI.4. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und -Verfeinerung finden sich im Anhang B.

Tabelle VI.4. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **25**

Ausgewählte Bindungslängen			
Cu – N1	195,9(4) pm	Cu – O1	238,1(3) pm
Cu – N2	211,2(3) pm	Cu – O2	194,1(3) pm
Cu – N3	196,0(4) pm	Cu – O3	281,7(3) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
O2 – Cu – N2	178,02(13)°	N1 – Cu – O3	96,12(12)°
O1 – Cu – N3	102,06(13)°		
Cu1 – Cl – Cu2	109,00(12)°	O2 – C1 – O3	124,5(4)°

Die Abstände zwischen den paramagnetischen Zentren sind groß genug um signifikante dipolare Wechselwirkungen ausschließen zu können (siehe Abb.VI.7.).

Abb.VI.7. Intermolekulare Abstände zwischen den Nitronyl-Nitroxid Radikalen von Verbindung **25**

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für **22** bei einem angelegten magnetischen Feld von einem Magnetfeld von einem Tesla zeigt bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen T einen leicht ansteigenden Verlauf, was auf eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung schließen lässt. Bei hohen Temperaturen erhält man einen Wert für  $\chi T$  von  $0,9 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was etwas über dem theoretischen Wert für zwei  $S = 1/2$  Zentren ( $d^9$ , High Spin) liegt. Bei sehr tiefen Temperaturen läuft die Kurve gegen  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ . Die Analyse der Kristallstruktur zeigt, dass alle magnetischen Wechselwirkungen auf intermolekulare Effekte zurückzuführen sind. Aus diesem Grund wurde die Kopplung zwischen Kupferionen in unterschiedlichen Molekülen mit der allgemeinen Kopplungskonstante  $J_{\text{Cu-Cu}}$  simuliert. Aus der Simulation erhält man eine Kopplungskonstante von  $J_{\text{Cu-Cu}} = +0,2 \text{ cm}^{-1}$ .

Die  $g$ -Werte der beiden Kupferionen wurden bei der Simulation gleichgesetzt und man erhält einen Wert von  $g_{\text{Cu}} = 2,13$ . Anhand der Erfahrungen mit der einkernigen Kobaltverbindung **21** aus Kapitel V, ist es möglich, dass die schwache ferromagnetische Kopplung durch das  $\pi$ - $\pi$ -stacking der Benzimidazole hervorgerufen wird (siehe Abb. VI.3.). Aber auch eine Austauschwechselwirkung über die Chloro – Liganden kann der Grund für die intermolekulare Wechselwirkung sein. Aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität alleine lässt sich diese Frage nicht endgültig beantworten.

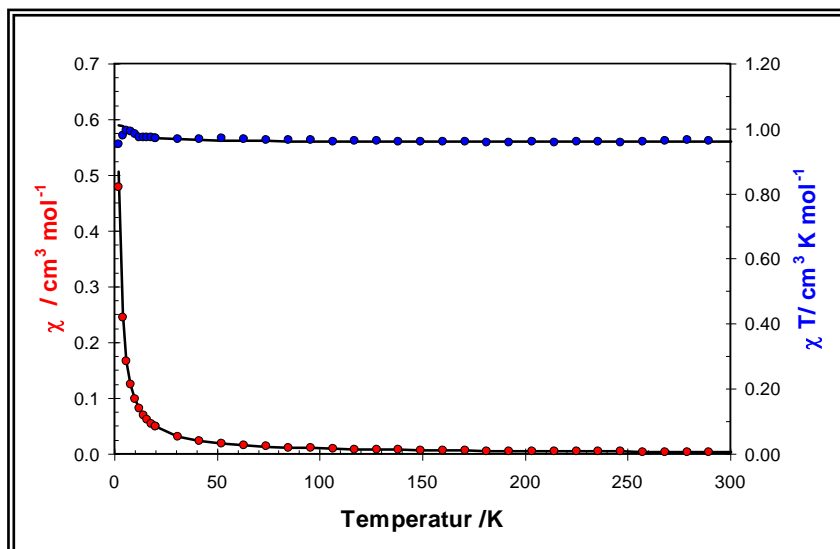


Abb. VI.8. Magnetische Messungen für **22** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **23** bei einem angelegten magnetischen Feld von einem Tesla zeigt bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen T einen leicht abnehmenden Verlauf (siehe Abb. VI.9.). Oberhalb einer Temperatur von 30 K erhält man einen konstanten Wert für  $\chi T$  von  $0,95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was etwas höher ist als der theoretisch erwartete Spin-only Wert für zwei isolierte  $S = 1/2$  Zentren ( $d^9$ , High Spin).

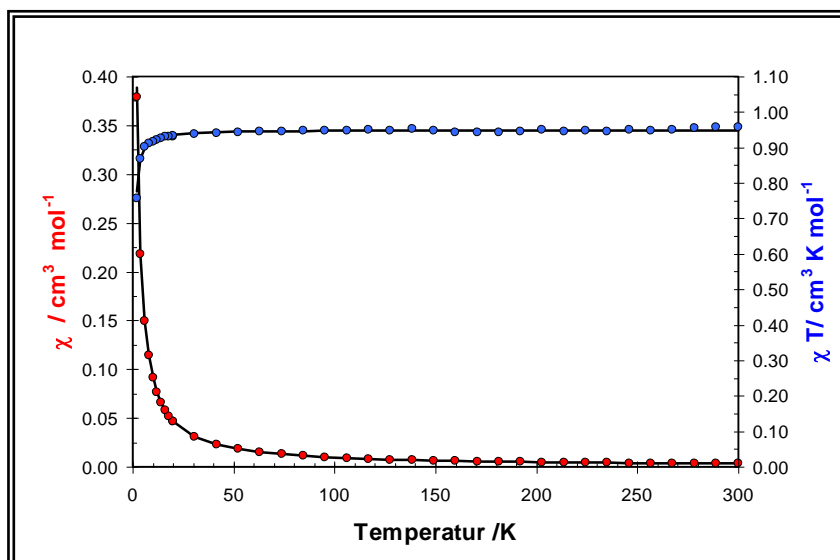


Abb. VI.9. Magnetische Messungen für **23** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Auch bei Verbindung **23** können intramolekulare Wechselwirkungen aufgrund des hohen Cu - Cu Abstands ausgeschlossen werden. Eine Simulation ergibt, dass bei einem  $g$  - Wert für die Kupferionen von  $g_{\text{Cu}} = 2,25$  eine sehr schwache antiferromagnetische Kopplung von  $J_{\text{Cu-Cu}} = -0.4 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten ist. Der einzige intermolekulare Wechselwirkungspfad ist die Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Acetaten, der zu dieser antiferromagnetischen Wechselwirkung führen kann.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **24** bei einem angelegten Magnetfeld von einem Tesla zeigt bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen  $T$  einen rein paramagnetischen Verlauf und somit keine Austauschwechselwirkung zwischen den Kupferionen. Man erhält einen konstanten Wert für  $\chi T$  von  $0,85 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was etwas über dem theoretischen Spin-only Wert für zwei  $S = 1/2$  Zentren ( $d^9$ , High Spin) liegt. Der  $g$ -Wert der Kupferionen beträgt  $g_{\text{Cu}} = 2,13$ .

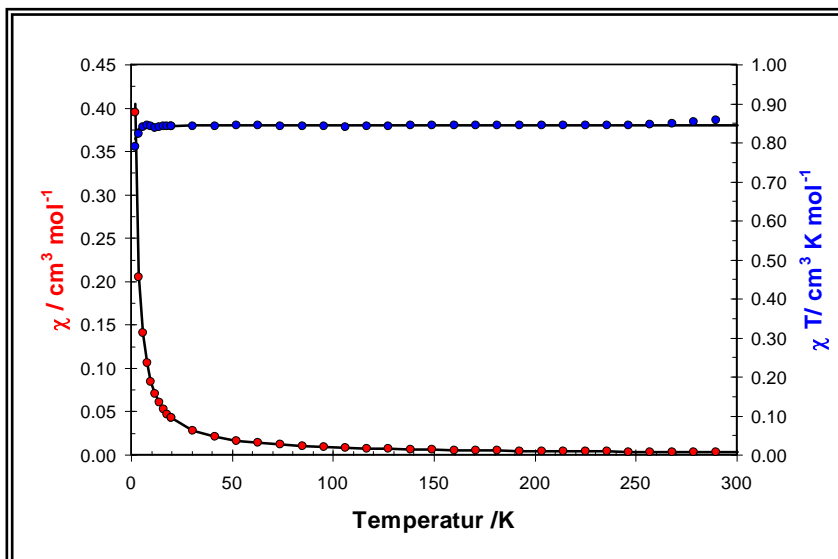


Abb. VI.10. Magnetische Messungen für **24** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene

Das EPR von Verbindung **24** zeigt ein rhombisches Spektrum, wie man es für eine verzerrte quadratisch - pyramidale Struktur erwarten kann. Die Simulation führt zu den  $g$ -Werten  $g_x = 2,04$ ,

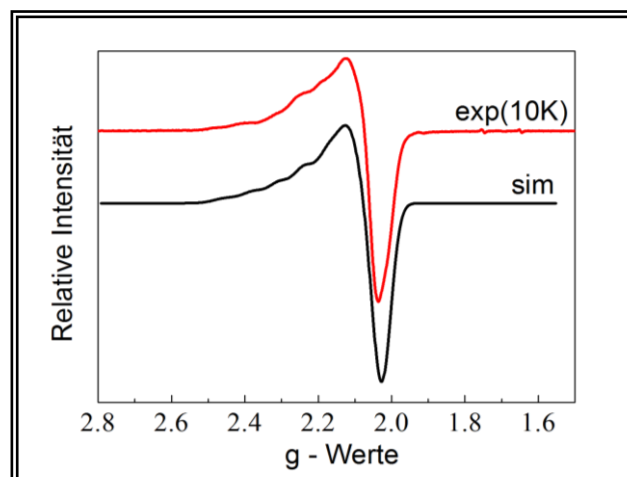


Abb.VI.11. X-Band EPR Spektren von **24** Parameter der Simulation;  $g_x = 2,04$ ;  $g_y = 2,09$ ;  $g_z = 2,24$ ;  $A_x = 0,2 \text{ mT}$ ,  $A_y = 3,0 \text{ mT}$ ,  $A_z = 10,0 \text{ mT}$  in 20mM - Acetonitril -Lösung

$g_y = 2,09$  und  $g_z = 2,24$ . Dadurch ergibt sich ein gemittelter  $g$ -Wert von  $g_{\text{iso}} = 2,12$ , der mit dem  $g$ -Wert aus der Simulation der Daten aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität übereinstimmt.

Die Auswertung der UV/Vis – Spektren (siehe Abb.VI.12.) zeigt, dass die d-d Übergänge des Kupfers in den Verbindungen **23** und **24** zu niedrigeren Wellenlängen verschoben sind als die Übergänge von Verbindung **22**. Der Grund ist der Austausch des Chloro –Liganden (Verbindung **22**) als schwacher  $\sigma$ -Donor gegen die stärkere Carboxylatgruppe (**23** und **24**). Im Spektrum von Verbindung **25** sind die d-d-Übergänge des Kupfers nur noch schwer zu erkennen, da das Spektrum vom Signal des Nitronyl-Nitroxid Radikals im Bereich von 600 nm dominiert wird.

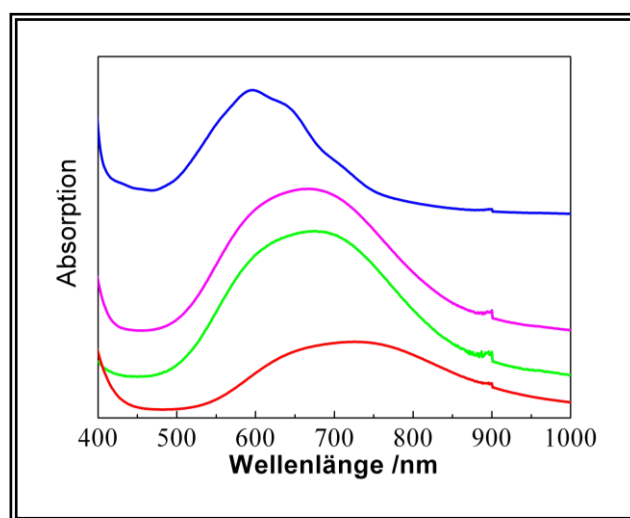


Abb.VI.12. UV/Vis – Spektren verschiedene Kupfer – EPTB Verbindungen

rot : Verbindung **22**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\text{Cl})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$   
 grün: Verbindung **23**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{MeOH} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
 pink: Verbindung **24**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\text{NBz})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$   
 blau: Verbindung **25**  $[\text{Cu}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\text{NIT})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$

Die Daten der UV/Vis – Spektren für Verbindung **24** zeigen einen stark verbreiterten Übergang bei  $15000 \text{ cm}^{-1}$  und einen weiteren Übergang im Bereich von  $13000 \text{ cm}^{-1}$ , wobei dieser nur schlecht aufgelöst ist. Die Berechnung der  $g$  - Werte führt zu folgendem Ergebnis:

$$g_{x,y} \approx g_0 - \frac{n\lambda}{\Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xz,yz})} \approx 2,0023 - \frac{2 \times (-830 \text{ cm}^{-1})}{15000 \text{ cm}^{-1}} \approx 2,11$$

$$g_z \approx g_0 - \frac{n\lambda}{\Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xy})} \approx 2,0023 - \frac{8 \times (-830 \text{ cm}^{-1})}{13000 \text{ cm}^{-1}} \approx 2,51$$

Agrund von Effekten der Delokalisation können die experimentellen  $g$ -Werte etwas tiefer liegen als die berechneten, womit sich für  $g_x$  und  $g_y$  eine akzeptable Übereinstimmung ergibt. Die starke Abweichung von  $g_z$  kann über die stark verbreiterten Übergänge im UV/Vis - Spektrum und der starken Abweichung von der idealen quadratischen Koordination erklärt werden. Trotzdem kann eindeutig festgestellt werden, dass es sich um ein System mit einem  $d_{x^2-y^2}$  Grundzustand handelt.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für **25** bei einem angelegten Magnetfeld von einem Tesla zeigt bei der Auftragung von  $\chi T$  gegen T einen leicht abnehmenden Verlauf (siehe Abb.VI.13.), was auf eine schwache antiferromagnetische Wechselwirkung schließen lässt. Ab 50 K erhält man einen konstanten Wert für  $\chi T$  von  $0,78 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ , was geringfügig über dem theoretischen Wert Spin-only Wert für zwei  $S = 1/2$  Zentren ( $d^9$ , High Spin) liegt. Bei sehr tiefen Temperaturen läuft die Kurve gegen null, was auf einen diamagnetischen Grundzustand hindeutet.

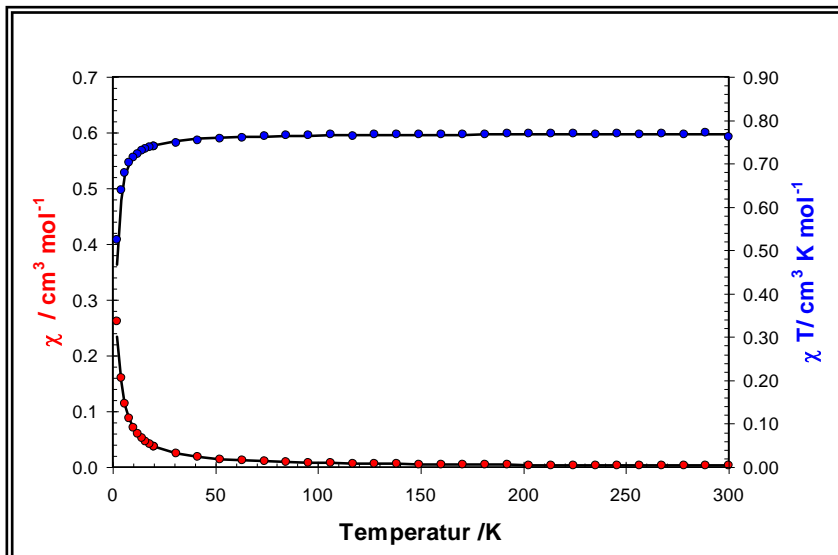


Abb. VI.13. Magnetische Messungen für **24** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene

Die g-Werte für die Simulation der magnetischen Suszeptibilität sind  $g_{\text{Cu}} = 2,13$  und  $g_{\text{NIT}} = 2,0$ . Der Kopplungsparameter ist mit  $J_{\text{Cu-NIT}} = -0.9 \text{ cm}^{-1}$  eindeutig größer als die antiferromagnetische Kopplung in der nitrobenzoatverbrückten Kupferverbindung **24**, wo fast gar keine magnetische Wechselwirkung gefunden werden konnte. Dies belegt zusätzlich dass es sich hier um eine schwach antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen dem Kupferion und dem NIT-Radikal handelt.

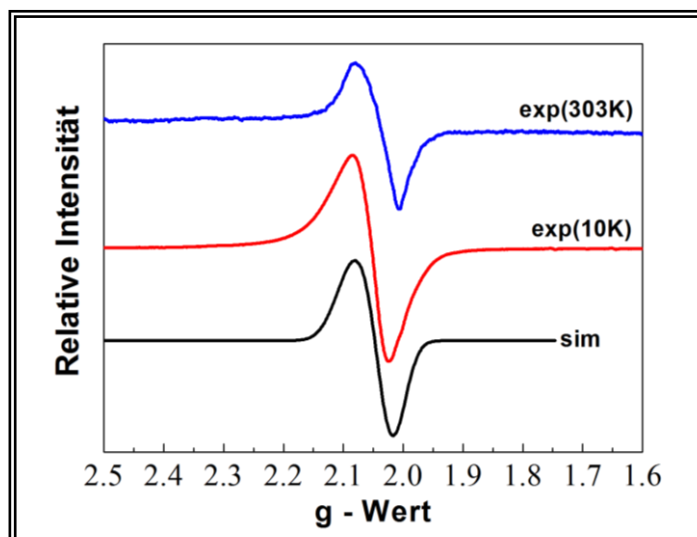


Abb.VI.14. EPR Spektren von **25** Parameter der Simulation:  $g_{\perp} = 2,03, g_{\parallel} = 2,09$

Das EPR – Spektrum von **25** (siehe Abb. VI.14.) zeigt eine wesentlich stärkere Linienverbreiterung als das reine Kupferspektrum der Nitrobenzoat Verbindung **25**. Die Verbreiterung ist eine Folge der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung zwischen dem Nitronyl – Nitroxid Radikal und dem Kupferion und ähnelt der Verbreiterung des Signals von Verbindung **9** ( $[(\text{Cu}_2(\text{N-nPr-HPTB})(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT}))(\text{ClO}_4)_2]$ ). Diese Wechselwirkung führt zur Bildung eines  $S = 0$  Grundzustandes und eines angeregten  $S = 1$  Triplett - Zustandes. Da aufgrund der Linienverbreiterung keine Feinaufspaltung des Kupfers zu erkennen ist, bleibt nur der gemittelte  $g$ -Wert um die Existenz dieses Zustandes zu belegen.

In der reinen Kupferverbindung **24** ist dieser  $g$ - Wert mit  $g_{\text{iso}} = 2,12$  eindeutig größer als der  $g$ -Wert der Kupfer-Radikal-Verbindung **25** mit  $g_{\text{iso}} = 2,05$ . Der  $g$ -Wert eines Systems mit zwei paramagnetischen Zentren A und B lässt sich allgemein nach dem Wigner – Eckert Theorem<sup>[105-109]</sup> berechnen. Demnach gilt:

$$g_{\text{Gesamt}} = \frac{g_A(1+c)}{2} + \frac{g_B(1-c)}{2} \quad c = \frac{S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)}{S(S+1)}$$

Für Systeme mit  $S_A = S_B$  ist der Wert  $c$  immer null und obige Formel vereinfacht sich zu

$$g_{\text{Gesamt}} = \frac{g_A}{2} + \frac{g_B}{2} = \frac{(g_A + g_B)}{2}$$

Für  $g_{\text{Cu}} = 2,13$  und  $g_{\text{NIT}} = 2,0$  erhält man ein theoretischen  $g$ -Wert von  $g_{\text{iso}}(\text{theo})$  von 2,06, der mit dem experimentellen Wert gut übereinstimmt. Dies bestätigt die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen dem Nitronyl-Nitroxid –Radikal und dem Kupfer(II)-ion.

## VI.2. Komplexe mit Nickel

In Kapitel IV wurde gezeigt, dass der Zusatz von verbrückenden Chlorid – Anionen eine zusätzlich stabilisierende Wirkung auf verbrückte Metalldimere hat, so dass es zu keiner großen räumlichen Trennung der beiden Metallionen kommen kann. Bei der Umsetzung von Nickel(II) mit Acetat führt dies zur Bildung von  $[\text{Ni}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\mu^2\text{-Cl})(\mu^2\text{-OAc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$  (**26**). Verbindung **26** kristallisiert in sehr dünnen Plättchen, die nur eine geringe Streuintensität liefern. Trotzdem kann die Konnektivität der Verbindung eindeutig bestimmt werden (siehe Abb. VI.14.). Die beiden Nickelionen sind in einer leicht verzerrten oktaedrischen Koordination koordiniert, wobei die beiden Oktaeder über den Chloro - Liganden eckenverknüpft vorliegen. Der Abstand der beiden Nickelionen beträgt ca. 380 pm. Dies ist die Folge der dreifachen Verbrückung, die zu wesentlich kleineren Metallabständen im Vergleich zu anderen EPTB Komplexen führt<sup>[110]</sup>. Die wenigen publizierten, ähnlichen Strukturen basieren alle auf dem unalkylierten Liganden NH-EPTB<sup>[111]</sup>, in dem die Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Benzimidazol -

Aminen und den Gegenionen stabilisiert wird. Diese Stabilisierung wird durch die Alkylierung verhindert. Trotzdem ist die Konnektivität der Metallionen im Zentrum des Moleküls identisch.

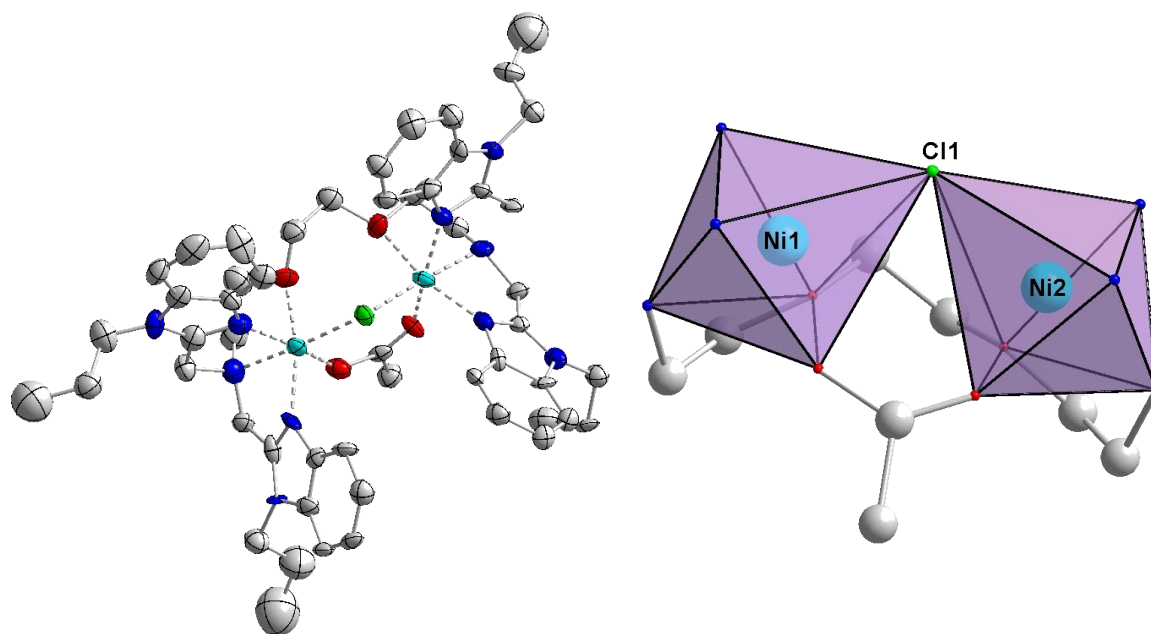


Abb. VI.14. :links: Verbindung **26** im Stabmodell. Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationspolyeder

Die radikalverbrückte Verbindung  $[\text{Ni}_2(\text{N-nPr-EPTB})(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-NIT})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (**27**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C_2$ . Die Konnektivität der Nickel(II)ionen ist mit der von Verbindung **26** identisch. Der Abstand zwischen den beiden Nickelionen beträgt 383,5(2) pm. Das Nitronyl-Nitroxid Radikal liegt fehlgeordnet vor.

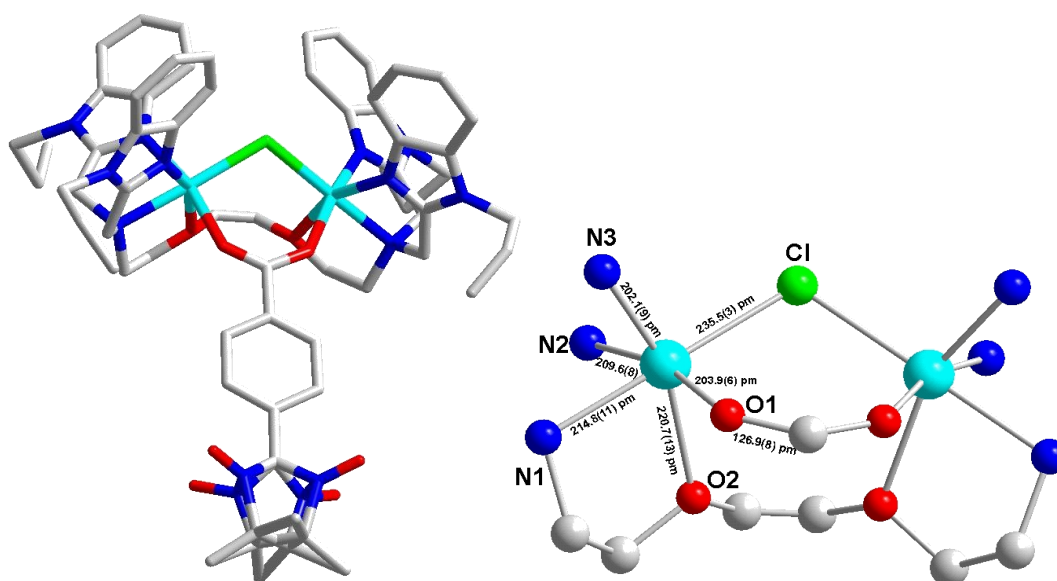


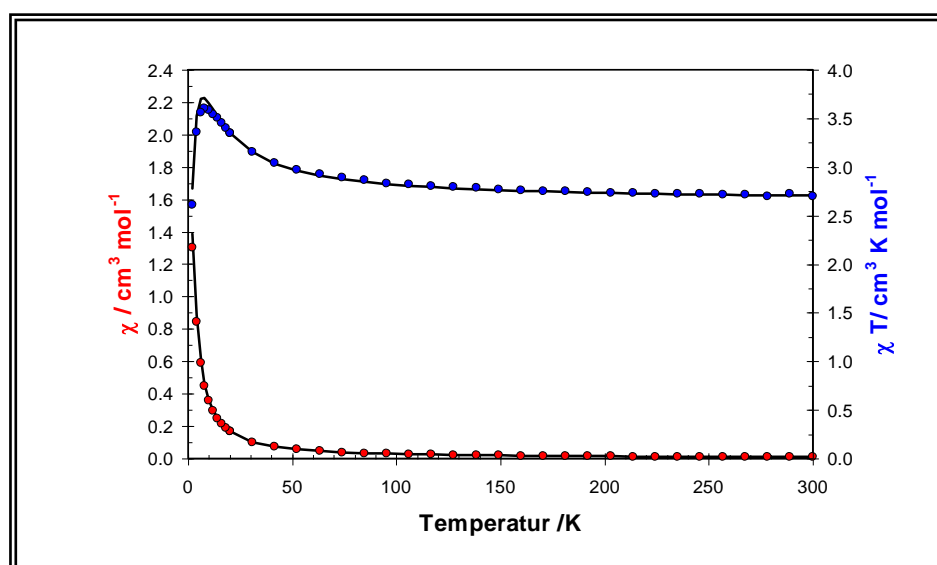
Abb. VI.15. :links: Verbindung **27** im Stabmodell. Zur Vereinfachung wurden Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle weggelassen; rechts: Darstellung der Koordinationsumgebung der Zentralionen mit Angabe der Bindungslängen

Beide Nickel-Ionen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die z-Achse des Oktaeders entlang des Stickstoffatoms des Amins, über das Nickelion und über den verbrückenden Chloro - Liganden verläuft. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Abb. VI.15. und Tabelle VI.4. zusammengefasst. Die Daten zur Einkristallmessung, Strukturlösung und –Verfeinerung finden sich im Kapitel IX.

Tabelle VI.4. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel für Verbindung **27**

Ausgewählte Bindungslängen			
Ni – N1	214,8(11) pm	Ni – Cl	235,5(3) pm
Ni – N2	209,6(8) pm	Ni – O1	203,9(6) pm
Ni – N3	202,1(9) pm	Ni – O2	220,71(13) pm
Ausgewählte Bindungswinkel			
N1 – Ni – Cl	176,89(26)°	O1 – Ni – N2	166,2(4)°
O2 – Ni – N3	157,6(5)°		
Ni 1 – Cl – Ni 2	109,00(12)°	O1 – Cl – O1'	127,5(1)°

Die Messung der magnetische Suszeptibilität, in einem angelegten Magnetfeld von einem Tesla, für Verbindung **26** zeigt für die Auftragung von  $\chi T$  gegen T einen ansteigenden Verlauf, was auf eine ferromagnetische Wechselwirkung schließen lässt. Bei hohen Temperaturen erhält man einen Wert für  $\chi T$  von  $2,7 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  was etwas über dem theoretisch erwarteten Spin-only Wert für zwei  $S=1$  Zentren entspricht.

Abb. VI.16. Magnetische Messungen für **26** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Eine Simulation der magnetischen Messung liefert für die ferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Nickel-Ionen eine Kopplungskonstante von  $J_{\text{Ni-Ni}} = 3,3 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $g$  - Werte der Nickelionen wurden als freier Parameter in die Simulation einbezogen, wobei man einen  $g$  - Wert von 2,24 erhält. Zusätzlich wird für die Nickelionen ein  $D$ -Wert von  $3,7 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität für Verbindung **27** bei einem Magnetfeld von einem Tesla, zeigt einen deutlich ferromagnetischen Verlauf. Bei hohen Temperaturen erhält man einen Wert für  $\chi T$  von  $3,1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  was über dem theoretisch erwarteten Spin-only Wert für zwei  $S=1$  und einem  $S=1/2$  Zentrum liegt.

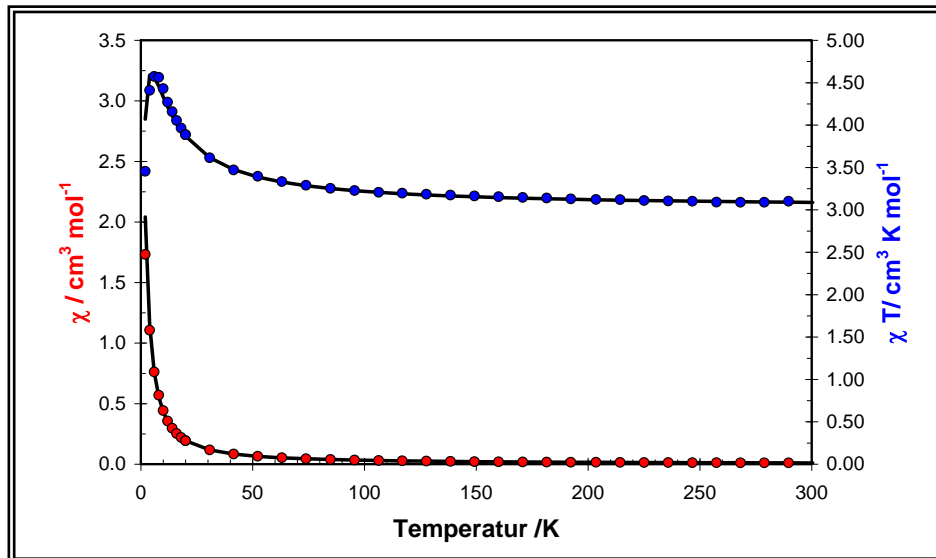


Abb. VI.18. Magnetische Messungen für **27** a) Exp. Daten rot:  $\chi T$  vs. T blau  $\chi$  vs. T b) Simulation schwarze durchgezogene Linie

Eine Simulation der magnetischen Messung liefert für die ferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Nickel-Ionen eine Kopplungskonstante von  $J_{\text{Ni-Ni}} = 3,5 \text{ cm}^{-1}$ . Die Wechselwirkung zwischen den Nickel-Ionen und dem NIT - Radikal ist ebenfalls leicht ferromagnetisch mit einer Kopplungskonstante von  $J_{\text{Ni-NIT}} = +1,0 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $g$  - Werte der Nickelionen wurden als freier Parameter in die Simulation einbezogen, wobei man einen  $g$  - Wert von 2,25 erhält. Der  $g$ - Wert des Radikals wird auf  $g=2,0$  festgelegt. Zusätzlich wird für die Nickelionen ein  $D$ -Wert von  $D = 6,0 \text{ cm}^{-1}$  in der Simulation verwendet. Die Messung der Magnetisierung von **27** bei niedrigen Temperaturen zeigt bei 2 K auf eine Stabilisierung eines  $S=5/2$  Grundzustands hin und bestätigt eine Nullfeldaufspaltung um  $D = 6 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. VI.19.).

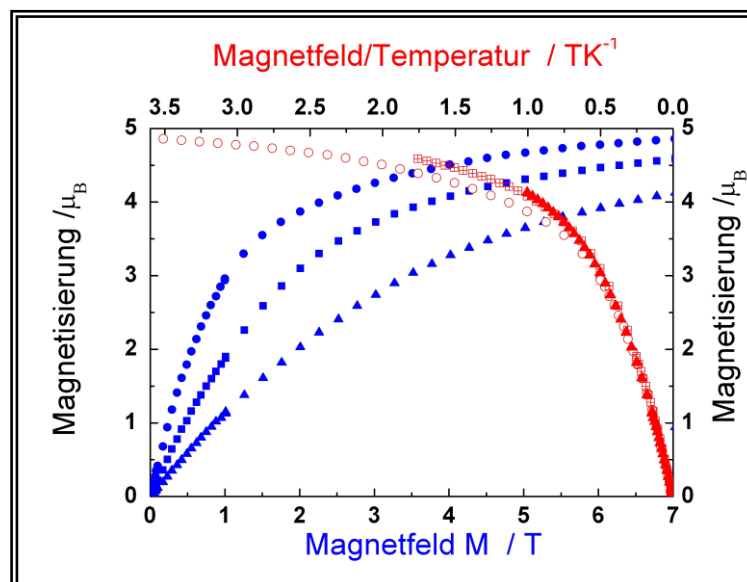


Abb. VI.19. Magnetisierungskurven von Verbindung **27** bei verschiedenen Temperaturen [ $\bullet$  = 2K;  $\blacksquare$  = 4K;  $\blacktriangle$  = 10K]

Erste Versuche die ferromagnetische Kopplung per DFT – Rechnungen zu lösen schlugen fehl, da das Ergebnis zu einer schwachen antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung zwischen allen paramagnetischen Zentren führte und damit zum genauen Gegenteil der experimentellen Resultate. Weitergehende Analysen zeigten, dass eine Vergrößerung des Basissatzes zu einer Verschiebung der Austauschwechselwirkung in Richtung null führt. Der Grund für die komplizierte magnetische Wechselwirkung liegt, wahrscheinlich in der Kontrakomplementarität der beiden Brückenliganden, wie sie schon in Kapitel III ausführlich erläutert wurde. Im Fall der Verbindungen **26** und **27** wird die asymmetrische Kombination vom Chloro – Liganden energetisch angehoben und die symmetrische Kombination von der Carboxylat – Brücke. EPR-Spektren einer Pulverprobe und einer 20 mM – Acetonitril Lösung von **27** bei einer Temperatur von 10 K zeigen keine identifizierbaren Signale.

### VI.3. Fazit

Aus den vorausgegangen Kapiteln können zwei wichtige Ergebnisse festgehalten werden. Zum einen ist es unbedingt notwendig dass die dinuklearen Systeme einen Spingrundzustand ungleich null besitzen, damit überhaupt eine Metall-Radikal Wechselwirkung beobachtet werden kann. Zum anderen ist für die Stabilisierung dieser dinuklearen Metallsysteme eine verbrückende funktionelle Gruppe notwendig, da die Carboxylat-Gruppe des Radikals dies nicht alleine bewirken kann. Diese funktionelle Gruppe sollte allerdings keinen magnetischen Austauschpfad zwischen den beiden Metallen bilden.

Zu diesem Zweck wird der neue Ligand N-nPr-EPTB eingeführt, in dem die Metallionen neben den Stickstoffatomen auch über die Sauerstoffatome der Diethylether Gruppe koordiniert werden. Für die Kupferkomplexe hat dies jedoch nur geringe Auswirkungen, da sie den Verbindungen ähneln die mit dem Liganden N-nPr-PDTB erhalten wurden. Die dort gefundene verzerrte quadratisch planare Koordination wird mit dem neuen Liganden in eine verzerrte quadratisch pyramidale Koordination umgewandelt. Die Erhöhung der Koordinationszahl um eins ist die Folge der zwei zusätzlichen Sauerstoffatome im Liganden. Allerdings reicht diese zusätzliche Koordinationsstelle nicht aus die beiden Kupferionen so nahe zu bringen, dass die über das Carboxylat verbrückt werden. Durch die großen räumlichen Abstände der Metalle können die Verbindungen als isolierte Spinzentren betrachtet werden. Die Auswertungen der magnetischen Daten weisen auf eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen dem Kupfer und Nitronyl-Nitroxid Radikal hin, die schon in Kapitel III und V postuliert wurde. Die antiferromagnetische Wechselwirkung kann in den EPR-Spektren durch eine stärkere Linienverbreiterung und eine Absenkung des g-Wertes bestätigt werden.

Schon in Kapitel V wurde deutlich, dass Chloro – Liganden dazu geeignet sind, die beiden Metallionen räumlich so annähern zu können, so dass sie über Carboxylat - Gruppen miteinander verbrückt werden können. Auch in diesem Fall gelang es auf diese Weise ein durch ein Nitronyl-Nitroxid verbrücktes Nickel(II)-Dimer zu synthetisieren. Die Auswertung der magnetischen

Messungen zeigt, dass sowohl die magnetische Austauschwechselwirkung innerhalb des Nickeldimers als auch die des Nickel-Radikals leicht ferromagnetisch ist. Der Grund liegt hauptsächlich in der orthogonalen Orientierung der Carboxylat Sauerstoffatome zum magnetischen  $d_{x^2-y^2}$  – Orbital. Somit steht fest, dass Größe und Vorzeichen der magnetischen Spin-Austauschwechselwirkung nicht nur abhängig ist vom Spin-Polarisationspfad, sondern auch von der Orientierung der magnetischen Orbitale zueinander, gemäß den Regeln von Goodenough – Kanamori – Anderson (GKA).

#### VI.4. Literaturangaben

- [104] Jan Reedijk Jacobus van Rijn, Mechtild Dartmann and Bernt Krebs, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* 1987, 2579-2593.
- [105] A. Vera E. Buluggiu, *Zeitschrift für Naturforschung* 1976, 31a, 911.
- [106] Olivier Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, 1993.
- [107] C.C. Chao, 1973, 10, 1.
- [108] E. Buluggiu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1980, 35, 701.
- [109] D. Hodgson R. P. Scaringe, W.E. Hatfield, *Molecular Physics* 1978, 35, 701.
- [110] E. A. Evdokimov R.C. Holtz, *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 3808.
- [111] Miao-Li Zhu Shi-Dong Qin, and Pin Yang, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 2005, 631, 1761-1762.

## Kapitel VII

### Zusammenfassung

In molekularen magnetischen Materialien werden organische Moleküle als zentrale Baueinheiten verwendet. Dabei können diese organischen Moleküle selbst als spintragende Komponente (auch als Radikal bezeichnet) fungieren oder sie können verbunden mit Metallionen eine paramagnetische Koordinationsverbindung bilden. In beiden Fällen wird das magnetische Verhalten des Materials auf molekularer Ebene mitbestimmt. Haben sowohl die organischen Bausteine als auch die Metallionen eine offenschalige Elektronenkonfiguration spricht man von einer Metall-Radikal Verbindung.

In Verbindungen dieser Art stellt die Metall - Komponente meist keine Schwierigkeit dar, da die meisten 3d - Metallionen eine offenschalige Elektronenkonfiguration aufweisen und ihre magnetischen Eigenschaften gut erforscht sind. Einen paramagnetischen Liganden zu finden ist etwas komplizierter, da der größte Teil dieser Verbindungen unter normalen Bedingungen thermodynamisch instabil ist. Die Nitroxid und Nitronyl-Nitroxid Radikale gehören zu den wenigen organischen Verbindungen die als paramagnetische Substanzen stabil und isolierbar sind.

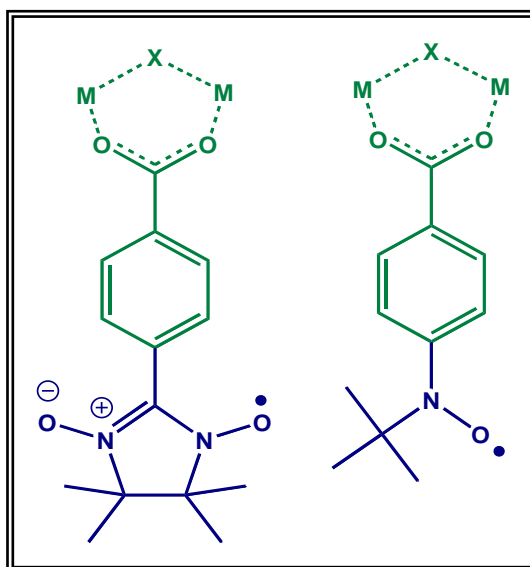


Abb.VII.1. Zwei Metallionen die über ein NIT - Benzoat (links) und ein NOA - Benzoat (rechts) miteinander verbrückt sind. Der grün gefärbte Bereich stellt die Benzoat -Einheit dar, während der grüne Bereich die Radikaleinheit darstellt.

Um stabile Metall – Radikal Verbindungen zu synthetisieren, wird das Radikal zusätzlich mit einer Benzoat - Funktion versehen. Auf diese Weise kann es als Benzoat – Analogon verwendet werden, da Benzoate in vielen magnetisch interessanten Koordinationsverbindungen die organische Baueinheit bilden. Im Prinzip sollte es möglich sein ein diamagnetisches Benzoat gegen ein paramagnetisches NIT - Benzoat auszutauschen und so eine Metall-Radikal Verbindung zu erhalten.

Erste Syntheseveruche an  $Mn_{12}$ -Clustern zeigten jedoch, dass dieser einfache Austausch nicht ohne weiteres zu erreichen ist. Zudem ist der große Abstand zwischen der spintragenden ONCNO Einheit des NIT Radikals und den Metallionen ein Problem. Hier besteht grundsätzlich die Frage, ob überhaupt eine signifikante Spin-Austauschwechselwirkung über Bindungen beobachtet werden kann, oder ob die magnetische Wechselwirkung einen rein dipolaren Charakter hat. Um diese Frage beantworten zu können, war es sinnvoll zunächst Metalldimere als grundlegende Baueinheit solcher Cluster zu untersuchen.

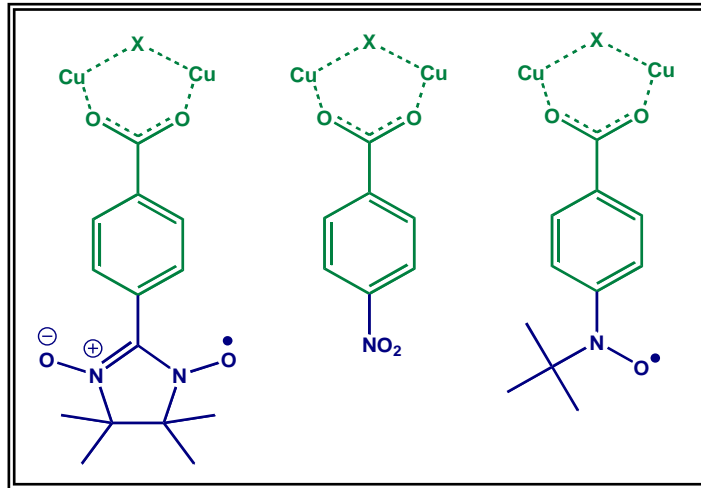


Abb.VII.2. Kupferdimere verbrückt über NIT-Benzoat (links), Nitrobenzoat (mitte) und NOA - Benzoat (rechts)

Die synthetisierten radikalverbrückten Mangan und Kobalt-Verbindungen wiesen in den experimentellen Daten keine magnetische Metall-Radikal Kopplung auf. Das magnetische Verhalten der Verbindungen wird vollständig von der antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Metallionen dominiert, die bei tiefen Temperaturen einen diamagnetischen Grundzustand bilden. Das NIT Radikal hat keinen Einfluss auf diese Spinaustauschwechselwirkung und bleibt als isoliertes paramagnetisches Zentrum zurück. Die Existenz des diamagnetischen Grundzustands zeigt sich auch in der Übereinstimmung der EPR-Spektren von Verbindungen der beiden paramagnetischen Metallionen mit einer radikalverbrückten Verbindung mit diamagnetischen Zinkionen. Ein Ligandenaustausch von Benzoaten gegen NIT - Benzoate in einem antiferromagnetisch gekoppelten Cluster mit einer geraden Anzahl an Spins, führt also nur zu einer Anhebung des Spingrundzustandes und hat kaum einen Einfluss auf die magnetischen Wechselwirkungen.

Eine ungerade Anzahl ungepaarter Elektronen führt zu einem magnetischen Grundzustand ungleich Null. Mit dem zunächst verwendeten symmetrischen Liganden war dies nicht möglich da kein gemischtvalenter Zustand stabilisiert werden konnte. Erst der Wechsel zu asymmetrischen Liganden kann dies möglich machen. Ein möglicher Weg die Bildung eines diamagnetischen Grundzustandes zu vermeiden sind ferromagnetisch gekoppelte Dimere. Als Modell dafür wurde ein stark ferromagnetisch gekoppeltes Kupferdimer verwendet das bei tiefen Temperaturen einen  $S=1$  Triplettzustand aufweist, der durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität und durch die EPR-Spektroskopie eindeutig belegt werden kann.

Durch den Austausch des Benzoats gegen das paramagnetische NIT-Benzoat kann eine signifikante Störung des Triplettzustandes des Kupfers durch das NIT - Radikal beobachtet werden. Die Ursache dafür ist eine schwache antiferromagnetische Spin – Austauschwechselwirkung zwischen dem Kupferdimer und dem NIT Radikal. Diese antiferromagnetische Wechselwirkung kann auch durch DFT Rechnungen weiter belegt werden. Neben der Frage ob eine Metall- Radikal Wechselwirkung beobachtet werden kann, ist es ebenfalls interessant, ob diese Wechselwirkung auch gezielt verändert werden kann.

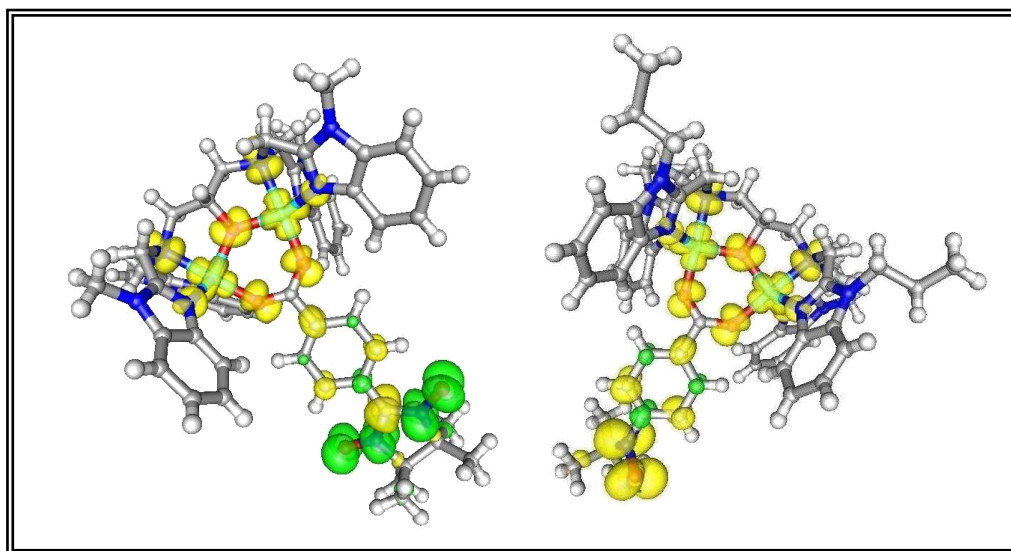


Abb.VII.3. Darstellung der Spindichte für  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{C-Ph-NIT})] [-/+ / +]$  (links) und  $[\text{Cu}_2(\text{L})(\text{O}_2\text{C-Ph-NOA})] [+ / + / +]$  (rechts)

Der Austauschpfad zwischen dem NIT Radikal und dem Metalldimer erfolgt über mehrere  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome. Gemäß des etablierten Prinzips der Spinpolarisation sollte eine Verkürzung dieses Pfades um ein Atom zu einer Umkehrung des Vorzeichens der magnetischen Wechselwirkung führen. Diese Verkürzung kann durch den Einsatz des NOA - Benzoat Radikals erreicht werden. Wie erwartet zeigte sich in den Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der EPR-Spektren eindeutig die Besetzung eines  $S = 3/2$  Grundzustandes bei sehr tiefen Temperaturen. Dieser experimentell eindeutige Beleg für eine schwache ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen Radikal und Metallionen kann wiederum durch DFT Rechnungen eindeutig belegt werden. Damit steht fest, dass NIT und NOA - Benzoate eindeutig einen Einfluss auf das magnetische Verhalten austauschgekoppelter Metalldimere haben. Sie können diese Wechselwirkung über eine antiferromagnetische Wechselwirkung stören oder sie über eine ferromagnetische Wechselwirkung auch begünstigen. Besonders letzteres ist interessant um in Metallclustern noch höhere Spingrundzustände erreichen zu können. Weiterhin konnte bewiesen werden, dass die magnetische Spinaustauschwechselwirkung über das Prinzip der Spinpolarisation erklärt werden kann und auch theoretisch über die Dichtefunktional Theorie berechnet werden kann.

Eine alternative Möglichkeit einen diamagnetischen Grundzustand zu umgehen, ist es, die für die antiferromagnetische Wechselwirkung verantwortlichen Brückenliganden zwischen den Metallionen zu entfernen. Dies führte in der vorliegenden Arbeit jedoch dazu, dass die beiden

Metallionen einen großen räumlichen Abstand voneinander einnehmen und die Benzoate nicht mehr bidentat verbrückend zwischen den beiden Ionen liegen, sondern monodentat an einziges Metallion koordiniert. Bei der Anwesenheit von Chlorid-Anionen während der Komplexbildung ist es dennoch möglich, Metalldimere zu stabilisieren, die über Radikale miteinander verbrückt sind. So konnte ein  $Mn_4$ -Cluster dargestellt werden, in dem jeweils zwei Manganionen über zwei NIT Benzoate und einen Chloro – Liganden miteinander verbrückt vorliegen. Auch in diesem Cluster liegen die Radikale aufgrund der antiferromagnetischen Wechselwirkung der Manganionen als isolierte paramagnetische Zentren vor und es ist keine Metall-Radikal-Kopplung festzustellen.

Ein anderes synthetisiertes Nickeldimer, das über einen Chloro - Liganden und ein Acetat verbrückt vorliegt, zeigt dagegen eine unerwartet starke ferromagnetische Kopplung. Die analoge radikalverbrückte Verbindung zeigt ebenfalls eine schwache Metall-Radikal Wechselwirkung auf.

NIT und NOA Radikale sind zusammenfassend definitiv geeignete Brückenliganden zur Darstellung von Metall-Radikal Verbindungen. Sie sind zwar nicht in der Lage die magnetische Wechselwirkung zwischen den Metallionen zu kontrollieren, allerdings können sie diese eindeutig optimieren und bieten damit interessante Möglichkeiten die magnetischen Eigenschaften von Koordinationsverbindungen gezielt zu verändern.

# Anhang A

## Apparativer Teil

### Allgemeine Arbeitstechnik

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von Acros, Fisher, Scientific, Fluka, Merck, Riedel-de-Haen und Aldrich bezogen. Lösungsmittel wurden soweit erforderlich unter Standardverfahren destillativ getrocknet und nach dem Destillieren unter Stickstoff aufbewahrt. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurde mit der Schlenk-Technik gearbeitet. Hierzu wurde Argon der Reinheit 4,6 eingesetzt.

### Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz an einem vario EL der Firma Heraeus durchgeführt. Es wurden nur die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestimmt.

### Elektrochemische Experimente

Die Cyclovoltogramme wurden in einer Drei-Elektroden-Messzelle mit einem Princeton Applied Research Potentiostaten Model 263 A aufgenommen. Eine Graphitelektrode diente als Arbeitselektrode. Um die Stromstärke in Abhängigkeit des angelegten Potentials zu messen wird zusätzlich eine Gegen- und Referenzelektrode angeschlossen. Dabei wurde eine Platinelektrode als Gegenelektrode und eine Silber/Silbernitratelektrode als Referenzelektrode (0,01 M AgNO<sub>3</sub>) verwendet. An der Arbeitselektrode wird ein sich zeitlich änderndes Potential angelegt, welches von einem Startpotential  $E_i$  zum Umkehrpotential  $E_u$  und wieder zurückläuft. Der Massetransport, während der Reaktion erfolgt dabei ausschließlich durch Diffusion in einer Elektrolytlösung (Tetraphenylammoniumperchlorat). Die Konzentration der zu analysierenden Substanz beträgt  $10^{-4}$  mol, während die Konzentration des Leitsalzes 0,1 m beträgt. Als interner Standard wurde Ferrocen benutzt. Die Aufnahme der Cyclovoltogramme erfolgte mit dem Programm PowerSuite<sup>®</sup> von Princeton Applied Research verwendet.

### NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden durch Herrn Dr. B. Mathiasch an einem Bruker DRX 400 bei Raumtemperatur aufgenommen (<sup>1</sup>H bei 400,13 MHz und <sup>13</sup>C bei 100,61 MHz) Die Angabe der chemische Verschiebung erfolgte gegen Tetramethylsilan. Die Signale der Lösungsmittel wurden als interner Standard benutzt. Zur Auswertung der NMR-Spektren wurde das Programm mestrec-C 2.3A verwendet.

## Massenspektren

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

## Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden auf einem JASCO FT/IR-4200 durchgeführt. Die Proben wurden mit Kaliumbromid verrieben und bei Raumtemperatur als Pressling vermessen. Die Auswertung erfolgte mit dem JASCO SpectraManager.

## Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte auf einem SQUID – Magnetometer MPMS XL. Die gepulverten Proben wurden in ovale Gelatinekapseln gefüllt und in einem Plastikröhrchen befestigt. Die Messung erfolgte auf einer Länge von 4 cm an 24 Messpunkten. Die aus der Responsefunktion berechnete Volumenmagnetisierung wurde um den diamagnetischen Anteil von Halter und Kapsel korrigiert, und über das Molekulargewicht in die Molsuszeptibilität umgerechnet. Die Simulation der Daten wurden mittels des Programms julX 1.2 durchgeführt, wobei die Energie über folgenden Hamilton – Operator berechnet wurden:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{Ze} \\ \hat{H}_{ex} &= -2 \sum_{i=1}^{ns-1} \sum_{j=i+1}^{ns} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \\ \hat{H}_{ZFS} &= \sum_{i=1}^{ns} D_i \left[ S_{z,i}^2 - \frac{1}{3} S_i(S_i + 1) + \frac{E_i}{D_i} (S_{x,i}^2 - S_{y,i}^2) \right] \\ \hat{H}_{Ze} &= \sum_{i=1}^{ns} g\beta \vec{S}_i \cdot \vec{B}\end{aligned}$$

## Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Schollmeyer und Regine Jung-Pothmann an einem SMART CCD-Diffraktometer mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. Die Lösung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe des Programms SIR 92 und die Verfeinerung durch das Programm SHELX-97.

## Elektronenanregungsspektren

Die Schwingungsspektren wurden im Bereich von 190 nm bis 1200 nm mit einem UV-Vis/NIR-Spektrometer der Firma JASCO UV/VIS/NIR V-570 gemessen. Die Auswertung erfolgte mit dem JASCO Spectra Manager

## Dichtefunktionalrechnungen

Alle DFT –Rechnungen wurden von Dr. Ulrich Schatzschneider (Ruhr Universität Bochum) mit ORCA 2.6.35 auf einem Dell Optiplex 745 Rechner durchgeführt, mit Ubuntu 4.2.3. als Betriebssystem. Die Koordinaten für die Rechnungen wurden aus den Lösungen der Röntgenstrukturanalyse ohne Geometrieoptimierung entnommen. Gegenionen und unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle wurden entfernt um nur mit der kationischen Grundeinheit zu arbeiten. Die n-Propyl – Substituenten der Benzimidazolgruppen wurden zu Methylgruppen vereinfacht, wobei ein Wasserstoffatom auf die vorherige C-C Achse in einem gemittelten Abstand gesetzt wird. Es wurde zur Berechnung der Spindichte- Verteilung und Energien das unbeschränkte Becke-Lee-Yang-Parr Funktional UB3LYP verwendet. Die Metallionen, die Atome der Radikale als auch alle direkt an die Metallionen gebundenen Donor - Atome wurden mit einem „Triple Zeta Valence Polarization“ (TZVP) Basissatz ausgestattet, während bei allen anderen ein „Double Zeta Valence Polarization“ – Basissatz verwendet wird. Aufgrund der geringen Energiedifferenzen zwischen den magnetischen Zuständen, wurde ein besonders strenges Konvergenzkriterium (Option: Very Tight SCF, energy change Tol < 10<sup>-8</sup> Eh) zusammen mit einem Lebedev434 Raster (Option: Grid5). Beginnend mit dem konvergierten High - Spin Zustand, wurden alle anderen relevanten Zustände durch die FlipSpin Option berechnet. Die Orbitalbesetzung und die Spindichte – Verteilung wurden in jedem Fall überprüft um die Konvergenz zu einem offenschalige Zustand zu verifizieren. Für die Berechnung des Kopplungsparameters wird die Energie des HS-Zustandes (alle Spins parallel) und des BS („Broken Symmetry“) Zustandes berechnet. Dieser BS - Zustand ist ein fiktiver, elektronischer Zustand. Der Kopplungsparameter J berechnet sich h mit:

$$J = -\frac{E_{HS} - E_{BS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}}$$

## EPR-Spektren

Die EPR-Spektren wurden in der EPR – Gruppe von Dr. Dariush Hinderberger (AK Prof. Spiess) und Dr. Ajay Sharma am Max-Planck Institut für Polymerchemie aufgenommen. Für den Temperaturbereich von 300 K bis 90 K wurde das Gerät Magnettech MiniScope MS200 benchtop cw EPR - Spektrometer (X-Band ~9,4 GHz) verwendete. Die EPR – Spektren bei Temperaturen von 10 K bis 90 K wurden auf einem Bruker Eleksys 580 cw/pulse EPR – Spektrometer (X-Band ~9,7 GHz) durchgeführt. Die Simulation der EPR-Spektren erfolgte durch das Programm „Easy-Spin 2.7.1“, basierend auf dem Programm MatLab 7.0.

Verbindung	1	2	3	4	5
Summenformel	$C_{56}H_{64}N_{12}O_5Mn_2 \cdot 2ClO_4$	$C_{61}H_{73}N_{12}O_5Mn_2 \cdot 1,5 H_2O \cdot C_4H_{10}O \cdot 2ClO_4$	$C_{62}H_{68}N_{12}O_{10}Fe_2 \cdot 1,5 H_2O \cdot 2ClO_4$	$C_{54}H_{61}N_{11}O_5Co_2 \cdot 2PF_6$	$C_{61}H_{73}N_{12}O_5Co_2 \cdot 0,5 Et_2O \cdot 2ClO_4$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1294,0	1446,23	1433,8	1351,9	1408,13
Kristallabmessungen / mm	0,690 x 0,20 x 0,22 farblose Platte	0,40 x 0,29 x 0,1 blau-grüne Quader	0,09 x 0,11 x 0,25 gelbe Nadel	0,80 x 0,30 x 0,2 violette Platte	0,66 x 0,23 x 0,06 violette Platte
Berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1,47	1,33	1,42	1,56	1,286
Raumgruppe (Kristallsystem)	P -1 (triklin)	P -1 (triklin)	C 1 2/n 1 (monoklin)	P-1 (triklin)	P-1 (triklin)
a / Å	13,7472(9)	13,3011(12)	22,4555(47)	13,8477(10)	13,2564(7)
b / Å	14,6674(9)	15,8449(14)	21,9839(40)	14,9032(10)	16,0426(8)
c / Å	16,8493(10)	19,2444(16)	13,6635(25)	17,7119(12)	19,1440(10)
a / °	89,331(2)	109,917(6)	90	100,6620(39)	111,234(3)
b / °	72,487(2)	100,401(6)	96,2197(109)	110,7461(40)	99,343(3)
g / °	65,617(2)	97,440(7)	64,838(0)	113,8857(35)	99,224(3)
Volumen / Å <sup>3</sup>	2926,08(103)	3669,73(107)	6705,419 (308)	2885,742 (392)	3636,8(3)
Z	2	2	4	2	2
Absorptionskoeffizient $\mu / mm^{-1}$	0,597	0,488	0,59	0,727	0,595

## Messdaten

Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Temperatur /K	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)
Messbereich $2\theta / ^\circ$	1,3 bis 26,5	1,2 bis 28,1	1,8 bis 27,9	1,3 bis 28,1	1,4 bis 28,3
Gemessene Reflexe	30439	54979	31439	74022	41410
Unabhängige Reflexe	12037	17646	7997	13805	17914
Verfeinerte Parameter	731	879	476	775	876
R - Wert	0,058	0,069	0,179	0,048	0,0936
R <sub>w</sub> - Wert	0,115	0,170	0,407	0,096	0,2267
GOOF	0,840	0,843	1,087	0,876	0,777
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0,918 – 0,914	-1,1237 – 0,740	-0,949 – 0,827	-0,485 – 0,913	-0,579 – 1,101

Verbindung	6	7	8	9	10
Summenformel	$C_{61}H_{73}N_{12}O_5Zn_2$ • $C_4H_{10}O$ • 1,5 $H_2O$ • 2 $ClO_4$	$C_{56}H_{64}N_{12}O_5Ni_2$ • 3 $CH_3CN$ • 2 $ClO_4$	$C_{56}H_{61}N_{11}O_5Cu_2$ • $C_2H_3N$ • 2 $BF_4$	$C_{61}H_{73}N_{12}O_5Cu_2$ • 3 $CH_3CN$ • 2 $ClO_4$	$C_{58}H_{70}Cu_2N_{11}O_4$ • $MeOH$ • 2 $H_2O$ • 2 $PF_6$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1485,17	1458,67	1294,9	3002,9	1461,13
Kristallabmessungen / mm	0,22 x 0,09 x 0,08 blaue Nadel	0,28 x 0,17 x 0,115 Grüne Platte	0,15 x 0,13 x 0,05 blau- grüne Nadeln	0,13 x 0,19 x 0,11 blau- grüne Nadeln	0,10 x 0,09 x 0,05 orange-gelbe Nadeln
Berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1,355	1,408	1,422	1,38	1,286
Raumgruppe (Kristallsystem)	P -1 (triklin)	P -1 (triklin)	P-1 (triklin)	C 1 2/n 1 (monoklin)	P-1 (triklin)
a / Å	13,2357(18)	14,004(2)	13,9850(3)	27,9306(32)	14,0176 (43)
b / Å	16,2046(18)	15,148(3)	15,8380(3)	17,8984 (21)	15,9956 (46)
c / Å	19,045(2)	19,005(4)	15,8320(3)	33,8368 (39)	16,9603 (46)
a / °	110,725(8)	72,57(1)	72,9620(10)	90	74,8856(170)
b / °	100,763(8)	75,35(1)	65,3530(10)	121,4365 (40)	85,8911(174)
g / °	99,101(8)	64,67(1)	84,5170(10)	90	68,1830(161)
Volumen / Å <sup>3</sup>	3639,6(8)	3440(1)	3045,90(10)	14432,57(445)	3406,97 (228)
Z	2	2	2	4	2
Absorptionskoeffizient $\mu$ / $mm^{-1}$	0,803	0,70	0,781	0,735	0,595

## Messdaten

Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD
Strahlung	Mo- $K_{\alpha}$	Mo- $K_{\alpha}$	Mo- $K_{\alpha}$	Mo- $K_{\alpha}$	Mo- $K_{\alpha}$
Temperatur /K	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)
Messbereich $2\theta$ / °	1,2 bis 19,0	2,0 bis 28,0	1,4 bis 27,8	1,4 bis 28,1	1,2 bis 28,6
Gemessene Reflexe	38581	47803	77349	110788	42161
Unabhängige Reflexe	5837	16431	14369	17308	16310
Verfeinerte Parameter	916	873	816	904	855
R – Wert	0,2261	0,1394	0,0710	0,058	0,108
R <sub>w</sub> – Wert	0,0895	0,3811	0,1985	0,106	0,245
GOOF	1,003	1,150	0,910	0,794	0,729
Restelektronendichte / $e\ \text{\AA}^{-3}$	-0,603 – 0,955	-0,86 – 1,39	-0,904 – 0,636	-0,535 – 0,768	-0,457 – 1,723

Verbindung	11	12	13	14	15
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>5</sub> Cu <sub>2</sub> • 2 CH <sub>3</sub> CN • 2 ClO <sub>4</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>37</sub> N <sub>7</sub> O <sub>10</sub> Mn <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O • 2 ClO <sub>4</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> O <sub>8</sub> Mn • 2 ClO <sub>4</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> Co • 2 CH <sub>3</sub> CN • 2 ClO <sub>4</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> Cu • CH <sub>3</sub> CN • CH <sub>3</sub> OH • 2 ClO <sub>4</sub>
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1446,23	1227,1	1002,84	1088,94	1084,54
Kristallabmessungen / mm	0,05 x 0,13 x 0,15 grüne Nadeln	0,06 x 0,09 x 0,02 grüne Platte	0,55 x 0,15 x 0,10 gelbliche Nadeln	0,50 x 0,13 x 0,11 violette Nadeln	0,35 x 0,30 x 0,14 grüne Platte
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1,46	1,53	1,38	1,34	1,29
Raumgruppe (Kristallsystem)	P 1 21/c 1 (monoklin)	P 1 21/n 1 (monoklin)	P-1 (triklin)	Pbna (orthorhombisch)	Pbna (orthorhombisch)
a / Å	14,9866(26)	13,4258(39)	12,2475(10)	11,6821(15)	11,8100(7)
b / Å	13,7045(26)	24,5480(69)	14,0492(11)	19,4939(28)	19,3558(12)
c / Å	28,4642(45)	14,1808(39)	15,6630(12)	24,6099(29)	25,0710(14)
a / °	90	90	99,3211(50)	90	90
b / °	99,7678(102)	106,8938(75)	96,1044(51)	90	90
g / °	97,440(7)	90	110,8760(51)	90	90
Volumen / Å <sup>3</sup>	5761,329 (1859)	4471,982(3595)	2445,269(390)	5604,40 (13)	5731,015 (0,749)
Z	4	4	4	8	4
Absorptionskoeffizient m / mm <sup>-1</sup>	0,903	0,702	0,713	0,465	0,537

## Messdaten

Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>
Temperatur / K	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)
Messbereich 2θ / °	1,4 bis 28,8	1,7 bis 28,0	1,3 bis 28,3	1,6 bis 18,4	1,6 bis 27,9
Gemessene Reflexe	81371	54032	28453	16162	36612
Unabhängige Reflexe	14816	10647	12017	2040	6785
Verfeinerte Parameter	763	816	604	294	17914
R - Wert	0,049	0,051	0,088	0,104	0,102
R <sub>w</sub> - Wert	0,114	0,064	0,205	0,281	0,276
GOOF	0,868	0,674	0,904	1,089	0,908
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0,484 – 0,607	-0,368 – 0,444	-0,640 – 0,891	-1,052 – 0,639	-1,422 – 1,410

Verbindung	16	17	18	19	20a
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> Zn • 1,5 CH <sub>3</sub> CN • 2ClO <sub>4</sub>	C <sub>47</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> Co • 4 CH <sub>3</sub> N • 2ClO <sub>4</sub>	C <sub>47</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> Ni • 4 CH <sub>3</sub> N • 2ClO <sub>4</sub>	C <sub>61</sub> H <sub>66</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> • 2 CH <sub>3</sub> CN • 2ClO <sub>4</sub>	C <sub>152</sub> H <sub>188</sub> N <sub>28</sub> O <sub>16</sub> Mn <sub>4</sub> • 4,5 CH <sub>3</sub> CN • CH <sub>3</sub> OH • 2 BF <sub>4</sub>
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	1070,8	1183,4	1182,4	1502,4	3312,3
Kristallabmessungen / mm	0,50 x 0,30 x 0,15 Nadeln	0,80 x 0,35 x 0,2 violette Platte	0,34 x 0,23 x 0,025 violette Platte	0,49 x 0,16 x 0,07 blaue Nadeln	0,12 x 0,09 x 0,07 blaue Quader
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1,31	1,34	1,33	1,46	1,25
Raumgruppe (Kristallsystem)	Pbna (orthorhombisch)	C 1 2/c 1 (monoklin)	C 1 2/c 1 (monoklin)	P-1 (triklin)	P-1 (triklin)
a / Å	11,9644(6)	19,0074(7)	18,9324(10)	13,6982(18)	18,5618(42)
b / Å	19,5268(10)	21,7832(9)	21,9111(10)	15,9365(19)	20,8869(48)
c / Å	24,7986(11)	15,1092(6)	15,0190(7)	16,8655(22)	24,4477(56)
a / °	90	90	90	85,336(3)	111,234(3)
b / °	90	110,0269(22)	109,4319(32)	72,464(3)	72,5426(57)
g / °	90	90	90	76,651(2)	87,4203(59)
Volumen / Å <sup>3</sup>	5793,637 (508)	5877,560 (449)	5869,66 (88)	3415,54 (38)	8787,613(5819)
Z	4	4	4	2	2
Absorptionskoeffizient m / mm <sup>-1</sup>	0,578	0,488	0,484	0,779	0,387

## Messdaten

Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>
Temperatur / K	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)
Messbereich 2θ / °	1,6 bis 27,9	1,2 bis 28,1	1,5 bis 28,0	1,3 bis 27,9	1,4 bis 28,3
Gemessene Reflexe	105417	38559	32052	39489	100792
Unabhängige Reflexe	6940	6890	6957	16179	42427
Verfeinerte Parameter	387	391	367	914	17914
R – Wert	0,076	0,049	0,079	0,068	0,136
R <sub>w</sub> – Wert	0,222	0,107	0,215	0,166	0,368
GOOF	1,043	1,027	1,041	0,919	1,006
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0,571 – 1,321	-0,571 – 0,677	-0,737 – 1,664	-1,481 – 2,342	-0,651 – 1,388

Verbindung	20b	21	22	23	24
Summenformel	C <sub>152</sub> H <sub>188</sub> N <sub>28</sub> O <sub>16</sub> Mn <sub>4</sub> • EtOH • Et <sub>2</sub> O • BF <sub>4</sub> • Cl	C <sub>33</sub> H <sub>39</sub> ClN <sub>7</sub> Co • CH <sub>3</sub> OH • 0,5 H <sub>2</sub> O • BF <sub>4</sub>	C <sub>55</sub> H <sub>75</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> N <sub>13</sub> Cu <sub>2</sub> • 0,5 H <sub>2</sub> O • 2 PF <sub>6</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>70</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> • 2 H <sub>2</sub> O • 2 CH <sub>3</sub> OH • 2 ClO <sub>4</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>72</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> Cu <sub>2</sub> • 2 CH <sub>3</sub> CN • 2 BF <sub>4</sub>
Molekulargewicht / g mol <sup>-1</sup>	3171,57	755,45	1446,20	1335,23	1552,2
Kristallabmessungen / mm	0,12 x 0,11 x 0,05 blaue Quader	0,40 x 0,29 x 0,1 blau-grüne Quader	0,4 x 0,32 x 0,17 grüne Platte	0,15 x 0,19 x 0,25 blauer Quader	0,07 x 0,16 x 0,49 blaue Nadel
Berechnete Dichte / g cm <sup>-3</sup>	1,15	1,285	1,33	1,56	1,43
Raumgruppe (Kristallsystem)	P 1 21/a 1 (triklin)	P -1 (triklin)	P 1 21/n 1 (monoklin)	P 1 21/n 1 (monoklin)	P 1 21/n 1 (monoklin)
a / Å	24,3343(23)	11,9361(5)	18,5152(12)	13,5117(4)	16,5961(5)
b / Å	28,1261(31)	11,9821(6)	13,5474(8)	20,9870(5)	17,8975(5)
c / Å	29,5400(31)	14,9559(7)	27,1772(16)	22,2210(6)	24,3456(6)
a / °	90	111,471(2)	90	90	111,234(3)
b / °	113,8173(53)	96,132(2)	97,669(4)	96,7243(19)	90
g / °	65,617(2)	96,480(2)	90	90	95,0411(18)
Volumen / Å <sup>3</sup>	18496,234 (4483)	1952,28(16)	6756,0(7)	6257,893 (328)	90
Z	2	2	4	4	4
Absorptionskoeffizient m / mm <sup>-1</sup>	0,377	0,564	0,839	0,839	0,678

## Messdaten

Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD
Strahlung	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>	Mo-K <sub>α</sub>
Temperatur / K	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)	171(2)
Messbereich 2θ / °	0,8 bis 28,0	1,5 bis 27,9	2,4 bis 27,9	1,8 bis 27,9	1,5 bis 28,7
Gemessene Reflexe	169881	32236	58957	73228	87253
Unabhängige Reflexe	44134	9228	16156	14916	18548
Verfeinerte Parameter	2080	523	824	783	954
R – Wert	0,173	0,071	0,050	0,076	0,095
R <sub>w</sub> – Wert	0,418	0,190	0,120	0,169	0,276
GOOF	1,175	1,043	0,908	0,981	1,056
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0,769 – 0,955	-0,450 – 1,430	-0,546 – 0,723	-0,532 – 1,166	-0,739 – 1,495

Verbindung	25	26	27
Summenformel	$C_{78}H_{96}N_{14}O_{10}Cu_2$ • 2 $CH_3CN$ • 2 $PF_6$	$C_{52}H_{67}N_{10}O_6Ni_2$ • 1,5 $H_2O$ • 0,5 $C_4H_{10}O$ • 2 $ClO_4$	$C_{64}H_{80}ClN_{12}O_6Ni_2$ • $CH_3CN$ • 2 $ClO_4$
Molekulargewicht / $g\ mol^{-1}$	1888,8	1311,98	1506,19
Kristallabmessungen / mm	0,39 x 0,08 x 0,02 blauer Quader	0,26 x 0,145 x 0,01 hellgrüne Platte	0,50 x 0,25 x 0,20 blaue Quader
Berechnete Dichte / $g\ cm^{-3}$	1,15	1,35	1,18
Raumgruppe (Kristallsystem)	C 2/n 1 1 (monoklin)	P -1 (triklin)	C2 (monoklin)
a / Å	13,1425(11)	15,3204(52)	30,9707(59)
b / Å	28,3316(23)	19,6586(66)	17,1069(32)
c / Å	23,8367(19)	23,2704(81)	19,3924(36)
a / °	90	108,5244(143)	90
b / °	90	94,1564(154)	124,9735(27)
g / °	90	103,0789(159)	90
Volumen / Å <sup>3</sup>	8875,535 (1973)	6393,466 (5722)	8418,979 (4,683)
Z	4	2	4
Absorptionskoeffizient $m / mm^{-1}$	0,606	0,781	0,603

## Messdaten

Diffraktometer	SMART-CCD	SMART-CCD	SMART-CCD
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$
Temperatur /K	171(2)	171(2)	171(2)
Messbereich $2\theta$ / °	1,4 bis 27,9	0,9 bis 28,7	1,4 bis 28,1
Gemessene Reflexe	56701	133580	42635
Unabhängige Reflexe	10567	31026	10560
Verfeinerte Parameter	560	523	412
R - Wert	0,071	0,145	0,158
R <sub>w</sub> - Wert	0,140	0,338	0,414
GOOF	1,002	0,874	1,333
Restelektronendichte / e Å <sup>-3</sup>	-0,636 – 0,662	-1,028 – 2,674	-1,495 – 1,758

# Anhang C

## Experimenteller Teil

### C.1. Synthese von Koordinationsverbindungen

#### Variante A

1,0 mmol des Liganden werden in 40 ml Methanol gelöst. Dieser Lösung wird eine zweite Lösung von 2,1 mmol  $M(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$  in 10 ml Methanol unter Rühren hinzugegeben. Nach 10 min wird Natrium Nitrobenzoat (1,5 mmol) als Feststoff hinzugegeben, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Die Suspension wird noch 30 min gerührt und dann filtriert. Der Niederschlag wird mehrmals mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach der Trocknung wird er in wenig Acetonitril gelöst und filtriert. Durch die Diffusion von Diethylether in diese Acetonitril - Lösung können Einkristalle gewonnen werden, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse sind.

#### Variante B

1,0 mmol des Liganden werden in 40 ml Methanol gelöst. Dieser Lösung wird eine zweite Lösung von 2,1 mmol  $MCl_2 \cdot 2 H_2O$  in 10 ml Methanol unter Rühren hinzugegeben. Nach 10 min wird Natrium Nitrobenzoat (1,5 mmol) als Feststoff hinzugegeben und solange weitergerührt bis man wieder eine klare Lösung erhält. Dann werden 4,0 mmol Natriumperchlorat hinzugegeben, wobei ein Feststoff ausfällt. Die Suspension wird noch 30 min gerührt und dann filtriert. Der Niederschlag wird mehrmals mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

#### Variante C

1,0 mmol des Liganden werden in 40 ml Ethanol gelöst. Dieser Lösung wird eine zweite Lösung von 2,1 mmol  $MCl_2 \cdot 2 H_2O$  in 10 ml Ethanol unter Rühren hinzugegeben. Nach 10 min wird Natrium Nitrobenzoat (1,5 mmol) als Feststoff hinzugegeben und solange weitergerührt bis man wieder eine klare Lösung erhält. Dann werden 4,0 mmol Natriumperchlorat hinzugegeben, wobei ein Feststoff ausfällt. Die Suspension wird noch 30 min gerührt und dann filtriert. Der Niederschlag wird mehrmals mit Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

#### Darstellung der Einkristalle

Nach der Trocknung wird das Pulver in wenig Acetonitril gelöst und filtriert. Durch die Diffusion von Diethylether in diese Acetonitril - Lösung können Einkristalle gewonnen werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

**Verbindung 1** :  $[Mn_2(\mu^2-N-nPR-HPTB)(\mu^2-O_2C-Ph-NO_2)(CH_3CN)](ClO_4)_2$

*$\mu^2$ -(4-Nitrobenzoato)-( $\mu^2$ -N,N,N,N'-Tetrakis(1-(n-Propyl)-2-Benzimidazolymethyl)-2-Hydroxy-1,3-diaminopropan)-acetonitril-di-Mangan(ii) bis(perchlorat)*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A.

Ausbeute: m = 1,07 g (0,83 mol) = 83 % d. Theorie (M=1294 g/mol)

Analytik: FT-IR

EA(experimentell): C, 51,51; H, 4,78; N, 12,10%

EA(theoretisch) : C, 51,98; H, 4,99; N, 12,99% ( $C_{56}H_{64}Cl_2Mn_2N_{12}O_{13}$ )

**Verbindung 2: [Mn<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-N-nPR-HPTB)(μ<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>C-Ph-NIT)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • Et<sub>2</sub>O • 1,5 H<sub>2</sub>O**

*μ<sup>2</sup>-(2-(4-Carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1-oxyl-3-oxide)-(μ<sup>2</sup>-N,N,N',N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan)-di-Mangan(ii) bis(perchlorat) diethylether solvat dihydrat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch das Natrium NIT – Radikal (Anhang C.ii.17) (1,5 mmol) verwendet.

Ausbeute: m = 1,06 g (0,73 mol) = 73 % d. Theorie (M=1446 g/mol)

Analytik: FT-IR

EA(experimentell): C, 53,76; H, 5,33; N, 11,63%

EA(theoretisch) : C, 53,65; H, 5,89; N, 11,55%. (C<sub>65</sub>H<sub>85</sub>Cl<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>15</sub>)

**Verbindung 3: [Fe<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-N-nPR-HPTB)(μ<sup>2</sup>-OMe)(μ<sup>1</sup>-O<sub>2</sub>C-Ph-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 1,5 H<sub>2</sub>O**

*(Bis(μ<sup>1</sup>-(4-Nitrobenzoato))-(μ<sup>2</sup>-N,N,N',N'-Tetrakis(1-(n-Propyl)-2-Benzimidazolymethyl)-2-Hydroxy-1,3-diaminopropan)-(μ<sup>2</sup>-methoxy) -di-Eisen(iii) bis(Perchlorat) dihydrat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A. Es werden jedoch 2,5 mmol Natrium-Nitrobenzoat verwendet.

Ausbeute: m = 1,36 g (0,95 mol) = 95 % d. Theorie (M=1434 g/mol)

Analytik: FT-IR,

**Verbindung 4; [Co<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-N-nPR-HPTB)(μ<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>C-Ph-NO<sub>2</sub>)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**

*μ<sup>2</sup>-(4-Nitrobenzoato)-(μ<sup>2</sup>-N,N,N',N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan)-di-Kobalt(ii) bis(hexafluorophosphat)*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante B. Anstelle von Natriumperchlorat wird jedoch NaPF<sub>6</sub> • 2 H<sub>2</sub>O verwendet.

Ausbeute: m = 1,16 g (0,86 mol) = 86 % d. Theorie (M=1352 g/mol)

Analytik: FT-IR, EA

EA(experimentell): C, 48,21; H, 4,71; N, 11,53%

EA(theoretisch) : C, 47,97; H, 4,55; N, 11,40%. (C<sub>54</sub>H<sub>61</sub>Co<sub>2</sub>F<sub>12</sub>N<sub>11</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>)

**Verbindung 5: [Co<sub>2</sub>(μ<sup>2</sup>-N-nPR-HPTB)(μ<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>C-Ph-NIT)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 0,5 Et<sub>2</sub>O**

*μ<sup>2</sup>-(2-(4-Carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1-oxyl-3-oxide)-(μ<sup>2</sup>-N,N,N',N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan)-di-Kobalt(ii) bis(perchlorat) diethylether solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch das Natrium NIT – Radikal (Anhang C.ii.17) (1,5 mmol) verwendet.

Ausbeute: m = 1,11 g (0,79 mol) = 79 % d. Theorie (M=1408 g/mol)

Analytik: FT-IR, EA,

EA(experimentell): C, 51,22; H, 5,17; N, 11,73%

EA(theoretisch) : C, 51,41; H, 5,59; N, 11,79%. (C<sub>61</sub>H<sub>79</sub>Cl<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>16</sub>) [M - 0,5Et<sub>2</sub>O + 3H<sub>2</sub>O]

**Verbindung 6:**  $[\text{Zn}_2(\mu^2\text{-N-nPR-HPTB})(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NIT})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1 \text{ Et}_2\text{O} \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ 

$\mu^2$ -(2-(4-Carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1-oxyl-3-oxide)-(μ<sup>2</sup>-N,N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan)-di-Zink(ii) bis(perchlorat) diethylether solvat dihydrat

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch das Natrium NIT - Radikal (Anhang C.ii.17) (1,5 mmol) verwendet.

Ausbeute: m = 1,16 g (0,78 mol) = 78 % d. Theorie (M=1485 g/mol)

Analytik: FT-IR, EA,

EA(experimentell): C, 51,73; H, 5,26; N, 11,89%

EA(theoretisch) : C, 51,59; H, 5,47; N, 11,84%. (C<sub>61</sub>H<sub>77</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>15</sub>Zn<sub>2</sub>) [M - 0.5Et<sub>2</sub>O]

**Verbindung 7:**  $[\text{Ni}_2(\mu^2\text{-N-nPR-HPTB})(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{ CH}_3\text{CN}$ 

$\mu^2$ -(4-Nitrobenzoato)-(μ<sup>2</sup>-N,N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan)-acetonnitril-di-Nickel(ii) bis(perchlorat) tris acetonitril solvat

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute: m = 1,06 g (0,73 mol) = 73 % d. Theorie (M=1458 g/mol)

Analytik: FT-IR, EA,

EA(experimentell): C, 50,18; H, 4,75; N, 12,06%

EA(theoretisch) : C, 50,29; H, 5,12; N, 12,57%. (C<sub>56</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>12</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>15</sub>) [M - Et<sub>2</sub>O - 3CH<sub>3</sub>CN + 2H<sub>2</sub>O]

**Verbindung 8:**  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-N-nPR-HPTB})(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NO}_2)](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

$\mu^2$ -(4-Nitrobenzoato)-(μ<sup>2</sup>-N,N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan)-di-Kupfer(ii) bis(tetrafluoroborat) acetonitril solvat hydrat

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante B. Anstelle von Natriumperchlorat wird jedoch NaPF<sub>6</sub> • 2 H<sub>2</sub>O verwendet.

Ausbeute: m = 1,11 g (0,82 mol) = 82 % d. Theorie (M=1348 g/mol)

Analytik: FT-IR, EA,

EA(experimentell): C, 51,05; H, 4,97; N, 12,13%

EA(theoretisch) : C, 51,36; H, 5,03; N, 12,20%. (C<sub>54</sub>H<sub>63</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>11</sub>O<sub>6</sub>) [M - CH<sub>3</sub>CN]

**Verbindung 9:**  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-N-nPR-HPTB})(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NIT})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{ CH}_3\text{CN}$ 

$\mu^2$ -(2-(4-Carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1-oxyl-3-oxide)-(μ<sup>2</sup>-N,N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolylmethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan)-di-Kupfer(ii) bis(perchlorat) tris acetonitril solvat

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch das Natrium NIT - Radikal (Anhang C.ii.17) (1,5 mmol) verwendet.

Ausbeute: m = 1,17 g (0,78 mol) = 78 % d. Theorie (M=1502 g/mol)

Analytik: FT-IR, EA

EA(experimentell): C, 51,79; H, 5,28; N, 11,97%

EA(theoretisch) : C, 51,73; H, 5,48; N, 11,87%. (C<sub>61</sub>H<sub>77</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>12</sub>O<sub>15</sub>) [M - 3CH<sub>3</sub>CN + 2H<sub>2</sub>O]

**Verbindung 10:**  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-N-nPR-HPTB})(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NOA})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{MeOH} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ 

$\mu^2$ -(1-[N-tert-Butyl-N-(oxyl)amino]-4-benzoat)-(μ<sup>2</sup>-N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan)-di-Kupfer(ii) bis(hexafluorophosphat) methanol solvat dihydrat

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante B. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch das Natrium NIT - Radikal (Anhang C.ii.7) (1,5 mmol) verwendet und anstelle von Natriumperchlorat wird jedoch  $\text{NaPF}_6 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  verwendet.

Ausbeute:  $m = 0,97 \text{ g} (0,69 \text{ mol}) = 69 \% \text{ d. Theorie} (M=1408 \text{ g/mol})$

Analytik: FT-IR, EA

EA(experimentell): C, 49,22; H, 4,53; N, 10,95%

EA(theoretisch) : C, 49,68; H, 5,03; N, 10,99%. ( $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_{11}\text{O}_4\text{P}_2$ ) [M - MeOH - 1.5 H<sub>2</sub>O]

**Verbindung 11:**  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-N-nPr-HBDMP})(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ 

$\mu^2$ -(4-Nitrobenzoato)-(μ<sup>2</sup>-N-n-propyl-N,N,N'-tris(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan-)acetonitril--di-Kupfer(ii) bis(perchlorat) bis acetonitril solvat

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute:  $m = 0,28 \text{ g} (0,23 \text{ mol}) = 23 \% \text{ d. Theorie} (M=1227 \text{ g/mol})$

Analytik: FT-IR,

**Verbindung 12:**  $[\text{Mn}_2(\mu^2\text{-btppnol})(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 

Bis(μ<sup>2</sup>-(4-Nitrobenzoato)-(μ<sup>2</sup>-N-(2-hydroxybenzyl)-N,N',N'-tris(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2ol)-di-Mangan(ii,iii) bis(perchlorat) hydrat

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute:  $m = 1,32 \text{ g} (0,91 \text{ mol}) = 91 \% \text{ d. Theorie} (M=1446 \text{ g/mol})$

Analytik: FT-IR, EA

EA(experimentell): C, 48,27; H, 3,95; N, 9,38%

EA(theoretisch) : C, 48,25; H, 3,81; N, 9,78%. ( $\text{C}_{65}\text{H}_{85}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_{12}\text{O}_{15}$ )

**Verbindung 13:**  $[\text{Mn}(\text{N-nPr-EDTB})](\text{ClO}_4)_2$ 

(N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,2-diaminoethan)- Mangan(ii) bis(perchlorat)

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute:  $m = 0,43 \text{ g} (0,43 \text{ mol}) = 43 \% \text{ d. Theorie} (M=1003 \text{ g/mol})$

Analytik: FT-IR

**Verbindung 14: [Co(N-nPr-EDTB)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 2 CH<sub>3</sub>CN**

*(N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolylmethyl)-1,2-diaminoethan)-Kobalt(ii) bis(perchlorat) bis acetonitril solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute: m = 0,48 g (0,44 mol) = 44 % d. Theorie (M=1089 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 15: [Cu(N-nPr-EDTB)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • CH<sub>3</sub>CN • MeOH**

*(N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolylmethyl)-1,2-diaminoethan)-Kupfer(ii) bis(perchlorat) acetonitril solvat methanol solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute: m = 0,50 g (0,46 mol) = 46 % d. Theorie (M=1085 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 16: [Zn(N-nPr-EDTB)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 1,5 CH<sub>3</sub>CN**

*(N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolylmethyl)-1,2-diaminoethan)-Zink(ii) bis(perchlorat) bis acetonitril solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute: m = 0,55 g (0,51 mol) = 51 % d. Theorie (M=1071 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 17: [Co(N-nPr-PDTB)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 4 CH<sub>3</sub>CN**

*(N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolylmethyl)-1,3-diaminopropan)-Kobalt(ii) bis(perchlorat) tetra acetonitril solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute: m = 0,63 g (0,53 mol) = 53 % d. Theorie (M=1183 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 18: [Ni(N-nPr-PDTB)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> • 4 CH<sub>3</sub>CN**

*(N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolylmethyl)-1,3-diaminopropan)-Nickel(ii) bis(perchlorat) tetra acetonitril solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute: m = 0,58 g (0,49 mol) = 49 % d. Theorie (M=1182 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 19:**  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-N-nPR-PDTB})(\mu^1\text{-O}_2\text{C-Ph-NO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ 

*Bis-( $\mu^1$ -(4-Nitrobenzoato))-( $\mu^2$ -N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,3-diaminopropan)-di-Kupfer(ii) bis(perchlorat) bis acetonitril solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A

Ausbeute: m = 1,17 g (0,78 mol) = 78 % d. Theorie (M=1502 g/mol)

Analytik: FT-IR,

**Verbindung 20a:**  $[\text{Mn}_4(\mu^2\text{-N-nPR-PDTB})(\mu^2\text{-Cl})_2(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NIT})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 4,5 \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 

*Bis-( $\mu^2$ -(4-Nitrobenzoato))-Bis-( $\mu^2$ -N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,3-diaminopropan)-di-( $\mu^2$ -chloro)-di-Mangan(ii) bis(tetrafluoroborat) penta acetonitril solvat methanol solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante C. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch das Natrium NIT - Radikal (Anhang C.ii.17) (3,0 mmol) verwendet und anstelle von Natriumperchlorat wird  $\text{NaBF}_4$  verwendet.

Ausbeute: m = 1,13 g (0,34 mol) = 34 % d. Theorie (M=3312 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 20b:**  $[\text{Mn}_4(\mu^2\text{-N-nPR-PDTB})(\mu^2\text{-Cl})_2(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NIT})_4](\text{BF}_4)(\text{Cl}) \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ 

*Bis-( $\mu^2$ -(4-Nitrobenzoato))-Bis-( $\mu^2$ -N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,3-diaminopropan)-di-Mangan(ii) (tetrafluoroborat)(chlorid) diethylether solvat ethanol solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante C. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch das Natrium NIT - Radikal (Anhang C.ii.17) (3,0 mmol) verwendet und anstelle von Natriumperchlorat wird  $\text{NaBF}_4$  verwendet.

Ausbeute: m = 1,13 g (0,34 mol) = 34 % d. Theorie (M=3312 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 21:**  $[\text{Co}(\text{N-nPR-TtB})(\text{Cl})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{MeOH} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ 

*(N,N',N''-tris[(2-(1-n-Propylbenzimidazolyl)methyl)-amin](Chloro)-Kobaltii) bis(tetrafluoroborat) methanol solvat hydrat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante B. Anstelle von Natriumperchlorat wird  $\text{NaBF}_4$  verwendet.

Ausbeute: m = 0,50 g (0,66 mol) = 66 % d. Theorie (M=755 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 22:**  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-N-nPr-EPTB})(\mu^1\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ 

*( $\mu^2$ -N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,2-di(2-aminoethoxy)ethan)-di-( $\mu^2$ -chloro)-di-Kupfer(ii) bis(hexafluorophosphat) bis acetonitril solvat hydrat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante B. Anstelle von Natriumperchlorat wird  $\text{NaPF}_6$  verwendet.

Ausbeute: m = 1,32 g (0,91 mol) = 91 % d. Theorie (M=1446 g/mol)

Analytik: FT-IR,

**Verbindung 23:**  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-N-nPr-EPTB})(\mu^1\text{-OAc})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeOH} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ 

*Bis( $\mu^1$ -Acetato)-( $\mu^2$ -N,N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,2-di(2-aminoethoxy) ethan)-di-Kupfer(ii) bis(perchlorat) bis methanol solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante A. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch Natriumacetat verwendet

Ausbeute:  $m = 1,10 \text{ g}$  (0,82 mol) = 82 % d. Theorie (M=1335 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 24:**  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-N-nPr-EPTB})(\mu^1\text{-O}_2\text{C-Ph-NO}_2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ 

*Bis( $\mu^1$ -(4-Nitrobenzoato)-( $\mu^2$ -N,N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,2-di(2-aminoethoxy) ethan)-di( $\mu^2$ -chloro)-di-Kupfer(ii) bis(tetrafluoroborat) bis acetonitril solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante B. Anstelle von Natriumperchlorat wird  $\text{NaBF}_4$  verwendet.

Ausbeute:  $m = 1,23 \text{ g}$  (0,79 mol) = 79 % d. Theorie (M=1552 g/mol)

Analytik: FT-IR,

**Verbindung 25:**  $[\text{Cu}_2(\mu^2\text{-N-nPr-EPTB})(\mu^1\text{-O}_2\text{C-Ph-NIT})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$ 

*Bis( $\mu^1$ -(4-Carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1-oxyl-3-oxide)-( $\mu^2$ -N,N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,2-di(2-aminoethoxy)ethan)- di-Kupfer(ii) bis(hexafluorophosphat) bis acetonitril solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante B. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch das Natrium NIT - Radikal (Anhang C.ii.17) (3,0 mmol) verwendet und anstelle von Natriumperchlorat wird  $\text{NaBF}_4$  verwendet.

Ausbeute:  $m = 1,23 \text{ g}$  (0,65 mol) = 65 % d. Theorie (M=1889 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 26:**  $[\text{Ni}_2(\mu^2\text{-N-nPR-EPTB})(\mu^2\text{-Cl})(\mu^2\text{-OAc})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,5 \text{ Et}_2\text{O} \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ 

*$\mu^1$ -(acetato)-( $\mu^2$ -N,N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,2-di(2-aminoethoxy)ethan)- di-Nickel(ii) bis(perchlorat) diethylether solvat dihydrat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante B. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch Natriumacetat verwendet.

Ausbeute:  $m = 0,75 \text{ g}$  (0,57 mol) = 57 % d. Theorie (M=1312 g/mol)

Analytik: FT-IR

**Verbindung 27:**  $[\text{Ni}_2(\mu^2\text{-N-nPR-EPTB})(\mu^2\text{-Cl})(\mu^2\text{-O}_2\text{C-Ph-NIT})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 

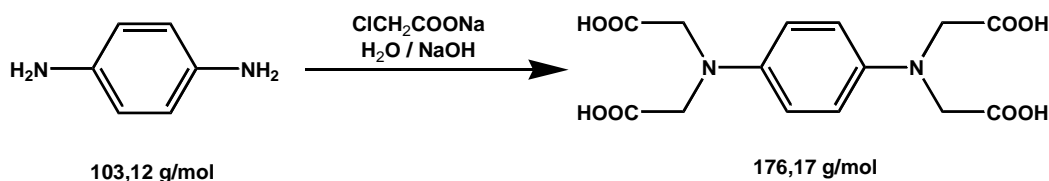
*$\mu^1$ -(4-Carboxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1-oxyl-3-oxide)-( $\mu^2$ -N,N,N,N'-tetrakis(1-(n-propyl)-2-benzimidazolymethyl)-1,2-di(2-aminoethoxy)ethan)- di-Nickel(ii) bis(perchlorat) bis acetonitril solvat*

Die Reaktionsdurchführung erfolgt nach Variante C. Anstatt des Nitrobenzoats wird jedoch das Natrium NIT - Radikal (Anhang C.ii.17) (3,0 mmol) verwendet.

Ausbeute:  $m = 0,69 \text{ g}$  (0,46 mol) = 46 % d. Theorie (M=1506 g/mol)

Analytik: FT-IR

## Kapitel IX.ii.1.

Darstellung von *p*-Phenylendiamin-*N,N,N',N'*-tetraessigsäure

Literatur : E. Blasius und G. Olbrich , Z. Anal. Chem., 1956, 151 ,81

Ansatz:

- 10,3 g (0,1 mol) 1,4-Phenylendiamin
- 50,0 g (0,42 mol) Monochloressigsäure
- Wasser, Natriumhydroxid, konz. HCl

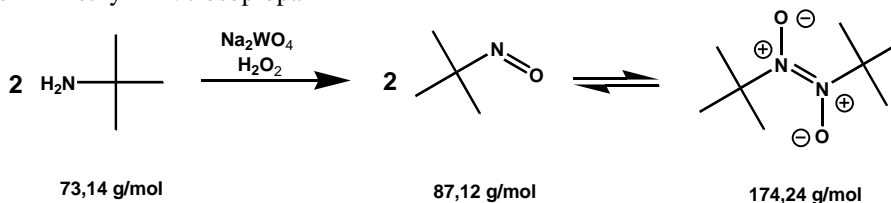
Die Monochloressigsäure wird in 50 ml H<sub>2</sub>O gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 17 g NaOH in 50 ml H<sub>2</sub>O neutralisiert. Nachdem die Lösung neutralisiert wurde und wieder abgekühlt ist wird das 1,4-Phenylendiamin vollständig hinzugegeben und die Lösung auf 80 °C aufgeheizt.. Nun wird eine Lösung von 16 g NaOH in 50 ml H<sub>2</sub>O über einen Zeitraum von 1/2 h unter Rühren hinzugegeben, wobei der pH-Wert zwischen den Zugaben wieder neutral sein muss (Kontrolle mit pH-Papier).Die Lösung wurde eine weitere halbe Stunde gerührt und dann mit 30 ml konz. HCl versetzt. Während des Abkühlens fällt die Tetraessigsäure aus und kann abfiltriert werden.

Ausbeute:  $m = 10,75 \text{ g} (0,061 \text{ mol}) = 61 \% \text{ d. Theorie}$ 

Analytik: FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.2.

Darstellung von 2-Methyl-2-Nitrosopropan



Literatur : Stowell, J.C. J. Org. Chem. , 1971, 36(20), 3055

Ansatz:

- 84 g (1,15 mol) tert-Butylamin (=122 ml)
- 9,2 g (0, mol) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> • 2 H<sub>2</sub>O
- 230 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0, mol)
- Methanol, Chloroform, Wasser, Magnesiumsulfat

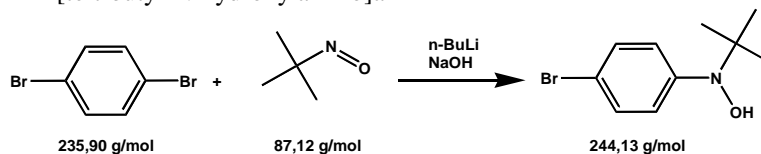
Das tert-Butylamin und Natriumwolframat Dihydrat (in 115 ml Wasser gelöst) werden in einem 500 ml Zweihals-Rundkolben vorgelegt und so lange verrührt bis eine klare Lösung entstanden ist. Nun wird das Wasserstoffperoxid mit der Hilfe eines Tropftrichters langsam in die Lösung eingetropft.

Nachdem alles Wasserstoffperoxid zugegeben wurde, lässt man noch eine Stunde bei RT nachrühren und setzt dann der blauen Lösung 3g NaCl hinzu. Man erhält eine Phasentrennung. Die intensiv blaue Phase wird zusammen mit einem weißen Feststoff abdekantiert. Danach wird bei Normaldruck destilliert (Vorsicht: Produkt ist **leicht entzündlich**). Bei 57°-60°C geht eine blaue Fraktion über die im Auffangkolben und im Kühler zum Teil zu einem weißen Feststoff auskristallisiert (Dimerisierung).

Ausbeute:  $m = 35 \text{ g} (0,40 \text{ mol}) = 35 \% \text{ d. Theorie}$ Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ : 1,20 ppm (s,9H), 1,54 ppm (s, 18H)

## Kapitel IX.ii.3.

Darstellung von Brom-4-[tert-butyl-N-hydroxylamino]anilin



Literatur: Jaume Veciana and Jean-Pascal Sutter; Chem. Eur. J.; 2005; 11, 128-139

Ansatz:

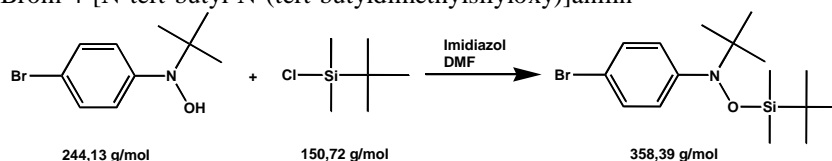
- 18,60 g (0,08 mol) 1,4-Dibrombenzol
- 33,50 ml 2,5 m n-Butyllithium (0,083 mol)
- 10,35 g (0,12 mol) 2-Methyl-2-Nitrosopropan
- Diethylether (über NaK getrocknet), Chloroform, Wasser, Magnesiumsulfat, gesättigte Ammoniumchlorid - Lösung

In einer Inertgasatmosphäre (Argon) werden 18,6 g 1,4-Dibrombenzol in einen 1L Schlenk Kolben in 325 ml abs. Diethylether gelöst. Der Kolben wird mit einem Septum verschlossen und durch eine Aceton/Trockeneis Bad auf  $-75^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei der Druckausgleich durch einen mit Argon gefüllten Ballon am Schlenkgefäß erreicht wird. Nach dem Abkühlen werden unter Rühren 33,5 ml n-Butyllithium mit einer Spritze durch das Septum der Reaktionslösung hinzugegeben. Das Kühlbad wird entfernt und man lässt die Lösung auf RT aufwärmen. Anschließend wird sie wieder auf  $-75^\circ\text{C}$  abgekühlt. Das 2-Methyl-2-Nitrosopropan wird in einem Schlenk Kolben unter Inertgas in 150 ml abs. Diethylether gelöst und mit einer Spritze der Reaktionslösung hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung auf RT gebracht und unter Inertgas über Nacht gerührt. Danach wird das Septum entfernt und die türkise organische Lösung wird mit 100 ml ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lösung gewaschen und am Scheidetrichter abgetrennt. Nach der Trocknung über  $\text{MgSO}_4$  und Filtration, wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck vollständig entfernt und man erhält einen hellgelben Feststoff.

Ausbeute:  $m = 17,9\text{ g}$  (0,073 mol) = 92% d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.4.

Darstellung von Brom-4-[N-tert-butyl-N-(tert-butyl dimethylsilyloxy)]anilin



Literatur: Jaume Veciana and Jean-Pascal Sutter; Chem. Eur. J.; 2005; 11, 128-139

Ansatz:

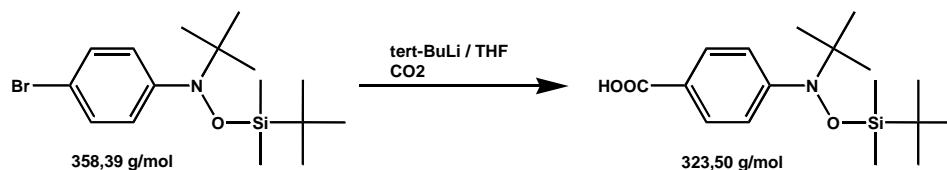
- 5,00 g (0,021 mol) Brom-4-[tert-butyl-N-hydroxylamino]anilin
- 3,70 g (0,06 mol) Imidazol
- 6,15 g *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (0,041 mol)
- tr. DMF (über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet), Pentan

Das Brom-4-[tert-butyl-N-hydroxylamino]anilin wird unter Inertgas (Argon) in 30 ml tr. DMF gelöst. Unter Rühren werden im Argon - Gegenstrom das Imidazol und das *tert*-Butyldimethylsilylchlorid der Reaktionslösung hinzugegeben. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch von gelb nach orange. Die Lösung wird unter Argon für 48 h bei  $45^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend wird dreimal mit jeweils 100 ml Pentan extrahiert und die restliche DMF Lösung verworfen. Die Pentanfraktionen werden vereinigt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Man erhält ein gelbes Öl, welches zunächst im Hochvakuum bei  $50^\circ\text{C}$  wieder für 2 h getrocknet wird. Nach mehreren Stunden im Eisfach kristallisiert im Öl ein Feststoff aus. Das Öl (Produkt) wird von diesem Feststoff mit einer Pipette abgetrennt und der Feststoff verworfen.

Ausbeute:  $m = 7,0\text{ g}$  (0,019 mol) = 90% d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.5.

Darstellung von 1-[N-tert-Butyl-N-(tert-butyldimethylsiloxy)amino]-4-benzoesäure



Literatur: Jaume Veciana, Chem. Eur. J.; 2002, 8; No.16; 3635-3645

Ansatz:

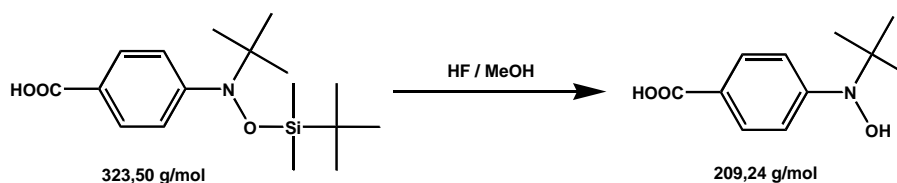
- 7 g (0, mol) Brom-4-[N-tert-butyl-N-(tert-butyldimethylsilyloxy)]anilin
- 14,3 ml (0,022 mol) tert- Butyllithium (1,59 M)
- abs. THF (über NaK getrocknet), Chloroform, 2M HCl, Magnesiumsulfat

4-[N-tert-butyl-N-(tert-butyldimethylsilyloxy)]anilin wird in einer Inertgasatmosphäre in 150 ml abs. THF gelöst. Anschließend wird die Lösung auf  $-75^{\circ}\text{C}$  mit einem Aceton-Trockeneis Bad gekühlt und es wurden 14,3 ml 1,5 M *tert*-BuLi durch ein Septum der Reaktionslösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei  $-75^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Unter Schutzgas wird in die Lösung anschließend  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Die Temperatur wird für diese Zeit bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  gehalten. Nach Abschluss der Zugabe wird die rote Lösung auf RT erwärmt und mit 2M HCl auf einen pH-Wert von 2 angesäuert, wobei eine Verfärbung der Lösung von rot zu grün zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck vollständig abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Das Dichlormethan wird wiederum vollständig abdestilliert und man erhält einen orange-violetten Feststoff. Auf eine weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

Ausbeute:  $m = 6 \text{ g}$  (0,019 mol) =94% d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 7,85 ppm (d, 2H), 7,29 ppm (d, 2H), 1,06 ppm (s, 9H), 0,8 ppm (s, 0H), -0,15 ppm (s, 6H), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.6.

Darstellung von 1-[N-tert-Butyl-N-(hydroxyl)amino]-4-benzoesäure



Literatur : Jaume Veciana, Chem. Eur. J.; 2002, 8; No.16; 3635-3645

Ansatz:

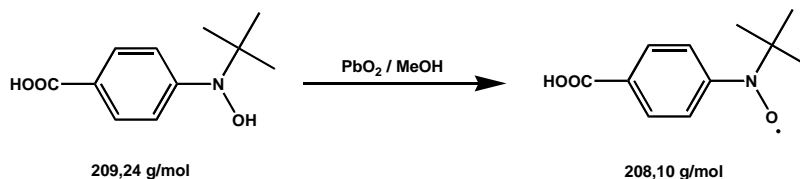
- 1 g (0, mol) 1-[N-tert-Butyl-N-(tert-butyldimethylsiloxy)amino]-4-benzoesäure
- 0,17 ml (0,005 mol) (48-51)% HF
- abs. THF (getrocknet über Na/K)

In einem Gefäß aus Polyethylen wird [N-tert-Butyl-N-(tert-butyldimethylsilyloxy)amino]-4-benzoesäure unter Stickstoff in THF gelöst. Anschließend wird die Flusssäure mit einer Plastikspritze hinzugegeben und 1 h unter Stickstoff gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch in ein Becherglas geschüttet und weitere 15 min lang gerührt. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck vollständig abdestilliert und man erhält einen leicht rosa Feststoff, der nicht weiteren aufgereinigt werden muss.

Ausbeute:  $m = 0.5 \text{ g}$  (0,002 mol) =74 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO),  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.7.

Darstellung von 1-[N-tert-Butyl-N-(oxyl)amino]-4-benzoesäure



Literatur: Jaume Veciana, Chem. Eur. J.; 2002, 8; No.16; 3635-3645

Ansatz:

- 0,5 g (0,002 mol) 1-[N-tert-Butyl-N-(hydroxyl)amino]-4-benzoesäure
- 1 g (0,004 mol) Blei(IV)oxid
- Ethanol, Chloroform, Celite

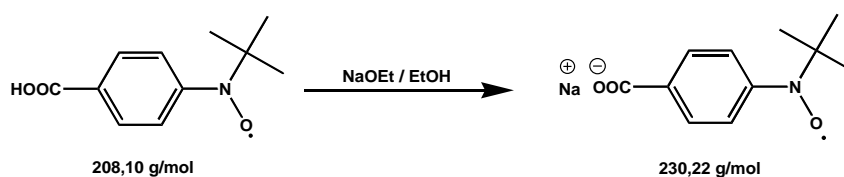
1-[N-tert-Butyl-N-(hydroxyl)amino]-4-benzoesäure wird in 20 ml Ethanol gelöst und Blei(IV)oxid als Feststoff hinzugefügt. Es wird 1h bei Raumtemperatur gerührt und danach über Celite abfiltriert. Das Methanol wird vollständig abdestilliert und der dabei entstandene Feststoff in Chloroform suspendiert. Der Feststoff wird durch Zentrifugieren von der roten Lösung abdekantiert und verworfen. Das Chloroform wird unter reduziertem Druck abdestilliert und man erhält einen rot-schwarzen Feststoff.

Ausbeute:  $m = 0,2 \text{ g (0,001 mol)} = 50 \% \text{ d. Theorie}$ 

Analytik: FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.8.

Darstellung von Natrium 1-[N-tert-Butyl-N-(oxyl)amino]-4-benzoat



Ansatz:

- 1 g (0,005 mol) 1-[N-tert-Butyl-N-(oxyl)amino]-4-benzoesäure
- 0,12 g (0,0052 mol) Natrium
- Ethanol

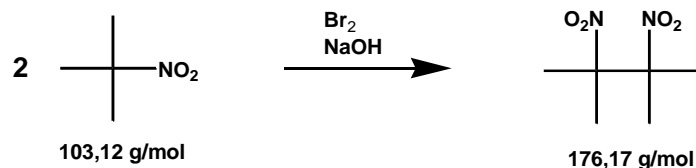
1-[N-tert-Butyl-N-(oxyl)amino]-4-benzoesäure wird in 30 ml Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wird das Natrium hinzugegeben. Die rote Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Ethanol schließlich unter reduziertem Druck vollständig abdestilliert. Es bleibt ein orange-roter Feststoff zurück.

Ausbeute:  $m = 0,6 \text{ g (0,003 mol)} = 60 \% \text{ d. Theorie}$ 

Analytik: FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.9.

Darstellung von 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan



Literatur :R. Sayre, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 6689

Ansatz:

- 94 ml (1,04 mol) 2-Nitropropan
- 51 g (1,28 mol) Natriumhydroxid
- 42 g (0,052 mol) Brom
- Wasser, Ethanol

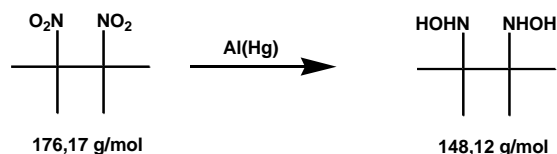
Das Natriumhydroxid wird in 250 ml H<sub>2</sub>O gelöst. 210 ml dieser Lösung werden mit 94 ml 2-Nitropropan (1,04 mol) in einem 500 ml Zweihals-Rundkolben vermischt und mit einem Eisbad gekühlt. Dann wird in einem Zeitraum von ca. 1h 42 g Br<sub>2</sub> (0,052 mol) hinzuge tropft. Die milchige Lösung wird in einem 1L-Einhalskolben umgefüllt und mit 300 ml Ethanol versetzt. Dann wird sie mindestens 3h unter Rückfluss gekocht. Die dabei entstandene gelbe klare Lösung wurde dann auf 500 ml Eiswasser gegossen und der Kolben eine Nacht im Kühlschrank gelagert. Man erhält einen weißen Niederschlag der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: m = 25 g (0,14 mol) = 22 % d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz,CDCl<sub>3</sub>) δ: 1,76 ppm (s), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.10.

Darstellung von 2,3-Bis(hydroxylamino-2,3-dimethylbutan)



Literatur : R. Tamura, J. Org. Chem. , 2004,69,475-481

Ansatz:

- 10 g (0,056) mol 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan
- 3,5 g (2,8 mol) Aluminium Folie
- 75 ml 3% ige HgCl<sub>2</sub>-Lösung (9 mmol)
- THF, Wasser, Celite

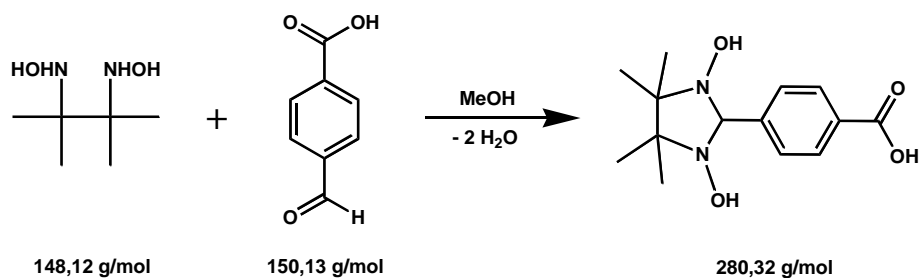
In einem 100 ml Rundkolben werden 0,69g Al-Folie (0,026 mol) eingewogen und mit 15 ml einer frisch angesetzten 3%igen HgCl<sub>2</sub>-Lösung (1,8 mmol) versetzt und 5 min bei RT gerührt. Die bräunliche wässrige Lösung wird vom Feststoff abdekantiert. Die Al-Späne werden zweimal mit Methanol und zweimal mit THF gewaschen. Dann werden die aktivierten Aluminiumspäne mit 30 ml THF überschichtet und auf 0°C mit einem Eisbad gekühlt. Nach 10 min werden 6 ml H<sub>2</sub>O hinzugefügt und 2,5g 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (gelöst in 40 ml THF) mit einer Pipette hinzugefügt. Die Mischung wird 1h bei 0°C gerührt. Während des Rührens lösen sich schwarze feine Metallteile von den Al-Folie ab und die Suspension wird grau. Anschließend wird über Celite filtriert und man erhält ein klares farbloses Filtrat. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck abdestilliert und man erhält das Produkt als einen weißen Feststoff.

Ausbeute: m = 4,7 g (0,032 mol) = 57 % d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,D<sub>2</sub>O) δ: 1,01 ppm (s), <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz,D<sub>2</sub>O) δ: 18,98 ppm, 63,35 ppm, FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.11.

Darstellung von 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-para-benzoesäure



Literatur: C. Bätz, P. Amann, H.-J. Deisenroth, L. Dulog, Liebigs, Ann.Chem., 1994, 739-740

## Ansatz:

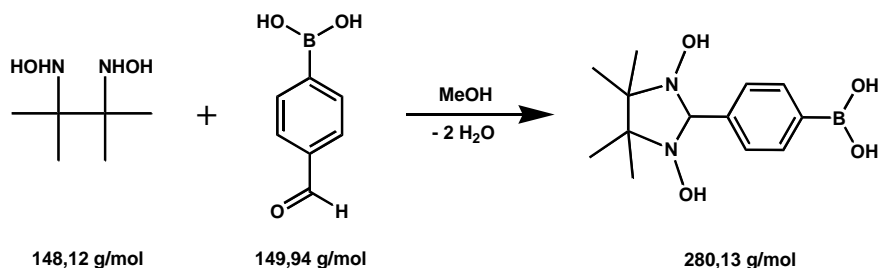
- 2,31 g (15,4 mmol) 4- Carboxybenzaldehyd
- 2,30 g (15,4 mmol) 2,3 Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan
- Methanol

2,31 g (15,4 mmol) 4- Carboxybenzaldehyd wird unter leichtem Erwärmen in 50 ml Methanol gelöst und mit 2,3 g (15,4 mmol) 2,3 Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan versetzt. Die entstehende klare gelbliche Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und für 24 h gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der dann abfiltriert wird.

Ausbeute:  $m = 3,38 \text{ g (12,06 mmol)} = 78,3 \% \text{ d. Theorie}$ Analytik:  $^1\text{H-NMR(400 MHz, DMSO)}$ ,  $^{13}\text{C-NMR(100 MHz, DMSO)}$ , FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.12.

Darstellung von 2-(4'-dihydroxyborylphenyl)-1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin



Literatur: Takeyuki Akita and Keiji Kobayashi, Adv. Mater., 1997, 9(4), 346-349

## Ansatz:

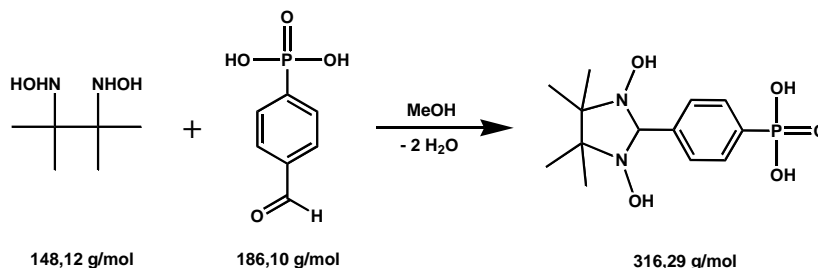
- 5,00 g (33,3 mmol) 4- Formylphenylboronsäure
- 4,93 g (33,3 mmol) 2,3 Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan
- Methanol

4-Formylphenylboronsäure und 2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan werden in 500 ml trockenem Benzol suspendiert. Es wird 24 h unter Rühren und unter Rückfluss gekocht. Man lässt das Reaktionsgemisch abkühlen, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt wird. Danach wird der weiße Feststoff abgesaugt und das Filtrat wird verworfen.

Ausbeute:  $m = 5,8 \text{ g (0,21 mol)} = 63,6 \% \text{ d. Theorie}$ Analytik:  $^1\text{H-NMR(400 MHz, CDCl}_3)$   $\delta$ : 1,14 ppm (s,12H) 4,77 ppm (s,1H), 7,28 ppm (s,2H), 7,38 ppm (s,2H), 7,528 ppm (s,2H), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.13.

Darstellung von 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-para-phosphonsäure



Literatur : C. Hirel and Paul Rey, Chem. Eur. J., 2001, 7(9), 2007-2014

Ansatz:

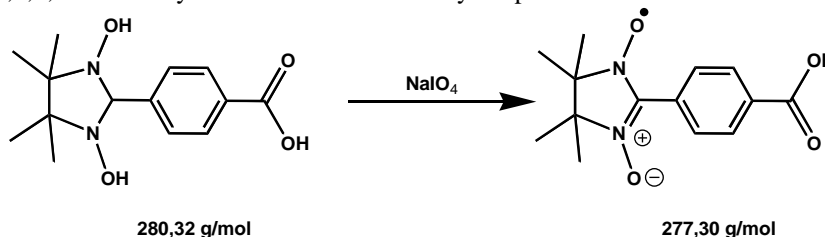
- 5,00 g (26,9 mmol) 4- Formylphenylphosphonsäure
- 3,98 g (26,9 mmol) 2,3 Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan
- Methanol

4- Formylphenylphosphonsäure wird unter leichtem Erwärmen in 50 ml Methanol gelöst und mit 2,3 Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan versetzt. Die entstehende klare gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur für 1 h gerührt, wobei sehr schnell ein weißer Niederschlag ausfällt, der dann abfiltriert und mit Methanol gewaschen wird.

Ausbeute:  $m = 3,2 \text{ g}$  (10,12 mol) = 37,6 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO),  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO),  $^{31}\text{P-NMR}$ (161 MHz), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.14.

Darstellung von 4,4,5,5-tetramethylimidazolin-3-oxide 1-oxyl -2-para-benzoesäure



Literatur: C. Bätz, P. Amann, H.-J. Deisenroth, L. Dulog, Liebigs, Ann.Chem., 1994, 739-740

Ansatz:

- 5,00 g (26,9 mmol) 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-para-benzoesäure
- 6,30 g (29,6 mmol) Natriumperiodat
- Methanol, Wasser, Chloroform, Magnesiumsulfat

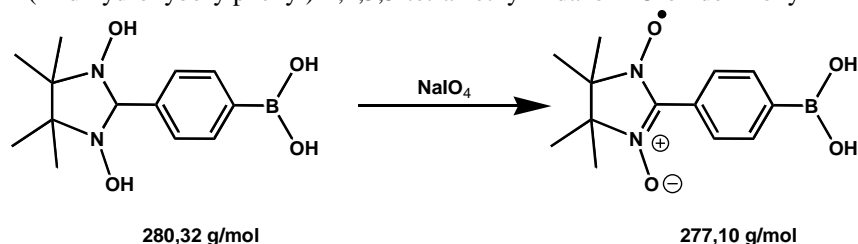
1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-para-benzoesäure wird mit  $\text{NaIO}_4$  (gelöst in 250 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) versetzt, wobei sich die leicht gelbe Suspension tief violett verfärbt. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter überführt und mit 100 ml Chloroform versetzt, wobei sich noch keine Färbung des Chloroforms ergibt. Nach Zugabe von 1,5 ml Eisessig ( mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt) färbt sich die Chloroform-Phase tiefblau. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt bis sich die violette Färbung der wässrigen Phase stark abgeschwächt hat. Die organische Phase wird unter reduziertem Druck auf ca. 100 ml eingengt und mit 0,2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung wieder extrahiert. Die organische Phase wird nachdem sie sich entfärbt hat verworfen und die wässrige wieder mit Eisessig angesäuert um wieder mit Chloroform zu extrahieren. Zum Abschluss wird die tiefblaue organische Phase mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und 1h über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Danach wird das Chloroform bis auf einen kleinen Rest abdestilliert. Die restliche hochkonzentrierte Lösung wird zügig in 250 ml Hexan gegossen und für 1h im Kühlschrank aufbewahrt. Dabei bilden sich tiefschwarze Kristalle in einer orange-bräunlichen Lösung. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Hexan gewaschen und getrocknet.

Ausbeute:  $m = 3,9 \text{ g}$  (0,014 mol) = 52 % d. Theorie

Analytik: FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.15.

Darstellung von 2-(4'-dihydroxyborylphenyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-3-oxide 1-oxyl



Literatur : Takeyuki Akita and Keiji Kobayashi , Adv. Mater. , 1997, 9(4), 346-349

Ansatz:

- 5,00 g (26,9 mmol) 2-(4'-dihydroxyborylphenyl)-1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin
- 3,98 g (26,9 mmol) Natriumperiodat
- Chloroform, Ethylacetat

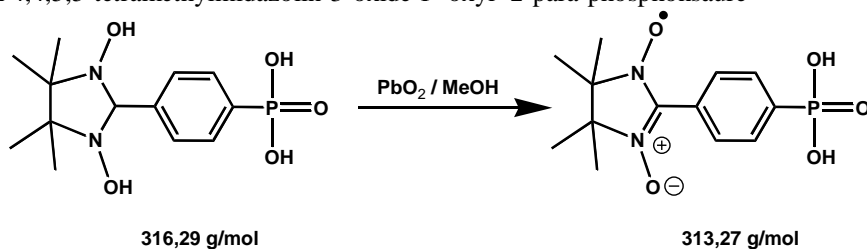
2-(4'-dihydroxyborylphenyl)-1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin wird in 400 ml Chloroform gelöst und die  $\text{NaIO}_4$ -Lösung (9 g  $\text{NaIO}_4$  in 400ml Wasser) wird zugegeben, wobei eine sofortige Blaufärbung auftritt. Nach wenigen Minuten Rühren wird die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit 5 x 100ml Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit 3 x 100ml Wasser gewaschen, wobei ein schmieriger, blauer Niederschlag entsteht, der verworfen wird. Die vereinigte organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Das dabei abgetrennte Chloroform ist rosa. Der erhaltene Feststoff ist blaugrün und wiegt 3,17g, er wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und dann per Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittel 2:1- (Chloroform:Ethylacetat)).

Ausbeute:  $m = 2,2 \text{ g}$  (7,9 mmol) = 29 % d. Theorie

Analytik: FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.16.

Darstellung von 4,4,5,5-tetramethylimidazolin-3-oxide 1-oxyl -2-para-phosphonsäure



Literatur:

Ansatz:

- 3,2 g (10,12 mmol) 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-para-phosphonsäure
- 1,21 g (50,6 mmol) Blei(IV)oxid
- Methanol, DMF

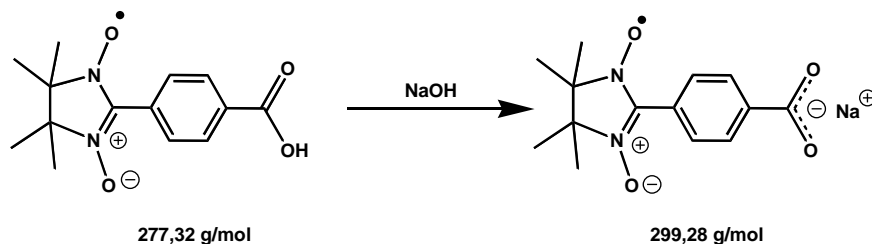
Die 1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-para-phosphonsäure wird in Methanol 100 ml suspendiert und mit  $\text{PbO}_2$  versetzt. Es wird 6 h bei geringer Wärmezufuhr gerührt, wobei sich eine blaue Suspension bildet. Anschließend wird filtriert. Der blaue Rückstand wird in DMF suspendiert und filtriert und man erhält eine blaue Lösung. Das DMF wird im Hochvakuum bei  $50^\circ\text{C}$  Badtemperatur abdestilliert. Der Rückstand wird in Aceton suspendiert und filtriert. Man erhält ein schwarzes Pulver.

Ausbeute:  $m = 1,3 \text{ g}$  (4,1 mmol) = 41 % d. Theorie

Analytik: FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.17.

Darstellung von Natrium 4,4,5,5-tetramethylimidazolin-2-yl - para - benzoat



## Ansatz:

- 3,9 g (14,1 mmol) 4,4,4,5,5-tetramethylimidazolin-3-oxide 1- oxyl -2-para-benzoessäure
- 0,55 g (13,8 mmol) Natriumhydroxid
- Acetonitril, Wasser

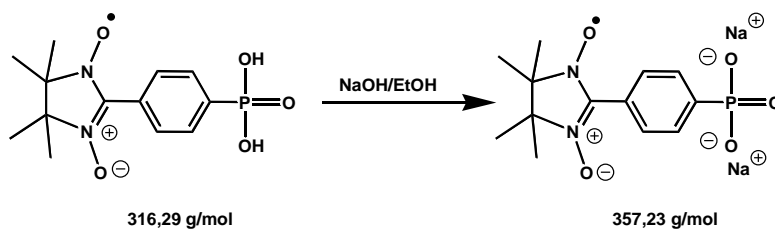
4,4,4,5,5-tetramethylimidazolin-3-oxide 1- oxyl -2-para-benzoessäure wird in 100 ml H<sub>2</sub>O suspendiert und mit Natriumhydroxid versetzt. Die Suspension wird für 10 Minuten gerührt bis eine klare blaue Lösung entstanden ist. Das Wasser wird unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Acetonitril suspendiert und filtriert. Dabei erhält man ein blaues Pulver das an der Luft getrocknet wird..

Ausbeute:  $m = 3,8 \text{ g}$  (12,7 mmol) = 92 % d. Theorie

Analytik: FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel IX.ii.18.

Darstellung von Dinatrium 4,4,5,5-tetramethylimidazolin-3-oxide 1- oxyl -2-para - phosphonat



## Ansatz:

- 0,20 g (6,3 mmol) 4,4,5,5-tetramethylimidazolin-3-oxide 1- oxyl -2-para-phosphonsäure
- 0,60 g (15,0 mmol) Natriumhydroxid
- Ethanol

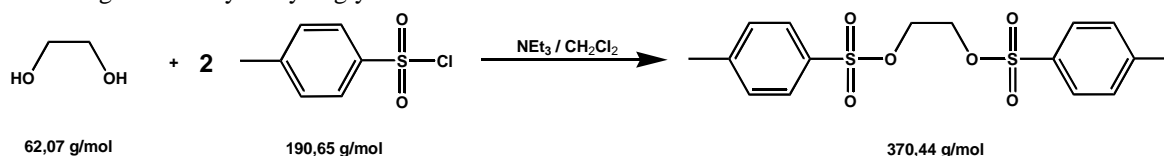
4,4,5,5-tetramethylimidazolin-3-oxide 1- oxyl -2-para-phosphonsäure wird in 50 ml Ethanol suspendiert und mit Natriumhydroxid - Plättchen versetzt. Die entstehende blaue Lösung wird 10 min gerührt und dann abdekantiert. Das Ethanol wird unter reduziertem Druck abdestilliert und man erhält ein blaues Pulver.

Ausbeute: 0,21 g (5,8 mmol) = 92 % d. Theorie

Analytik: FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 2.19

Darstellung von Ditosyl Ethylenglycol



Literatur: Jongmin Kang\* and Jee Hye Jo Bull. Korean Chem. Soc. 2003, Vol. 24, No. 9 , 1403-1406

Ansatz:

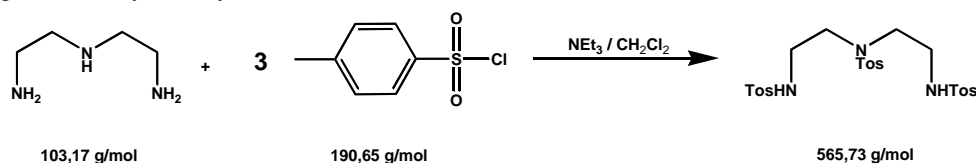
- 14,56 g (0,23 mol) Ethylenglycol
- 100 g (0,52 mol) *p*-Tosylchlorid
- 52,8 g (0,52 mol) Triethylamin
- Dichlormethan, Wasser, Magnesiumsulfat

Triethylamin und *p*-Tosylchlorid werden in 350 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Anschließend wird das Ethylenglycol über einen Zeitraum von 1h langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird diese Reaktionslösung für 24h bei RT gerührt. Nach dieser Zeit wird die Lösung in 1.5 L H<sub>2</sub>O geschüttet und es wird fünfmal mit 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Fraktionen werden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Dichlormethan wird unter reduziertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff zurückbleibt.

Ausbeute:  $m = 80,8 \text{ g}$  (0,22 mol) = 94 % d. TheorieAnalytik: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 2.20

Darstellung von Tritosyl Diethylentriamin



Literatur: Jongmin Kang\* and Jee Hye Jo Bull. Korean Chem. Soc. 2003, Vol. 24, No. 9 , 1403-1406

Ansatz:

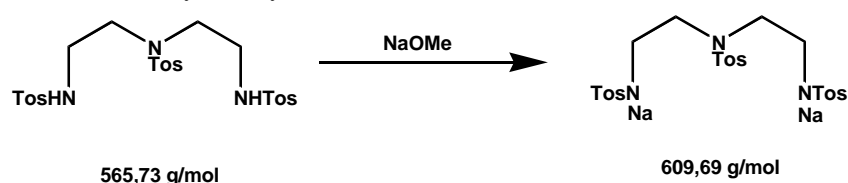
- 26,2 g (0,25 mol) Diethylentriamin
- 150 g (0,79 mol) *p*-Tosylchlorid
- 52,8 g (0,52 mol) Triethylamin
- Dichlormethan, Wasser, Magnesiumsulfat
- 

Triethylamin, *p*-Tosylchlorid und Diethylentriamin werden bei 0°C in 500 ml Dichlormethan gelöst und für 24h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Dichlormethan unter reduziertem Druck abdestilliert und es bleibt ein weißer Feststoff zurück. Dieser wird zur weiteren Aufreinigung in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute:  $m = 120,5 \text{ g}$  (0,21 mol) = 85 % d. TheorieAnalytik: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>4</sub>-MeOH), <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, d<sub>4</sub>-MeOH), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 2.21

Darstellung von Dinatrium Tritosyl Diethylentriamin



Literatur: Jongmin Kang\* and Jee Hye Jo Bull. Korean Chem. Soc. 2003, Vol. 24, No. 9, 1403-1406

Ansatz:

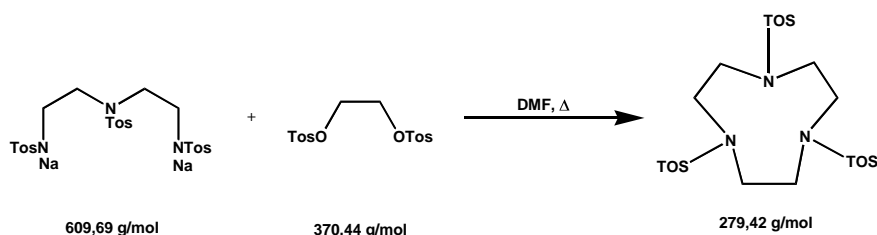
- 67,8 g (0,12 mol) Tritosyl Diethylentriamin
- 6,35 g (0,28 mol) Natrium
- Methanol, Ethanol

Das Natrium wird vorsichtig in 100 ml Methanol gelöst, wobei eine heftige Gasentwicklung zu beobachten ist. Das Tritosyl Diethylentriamin wird in 600 ml Ethanol gelöst. Beide Lösungen werden zusammengegeben und 1h unter Rückfluss gekocht. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und getrocknet wird. Eine Lagerung der Lösung über Nacht bei 5°C führt zur Kristallisation einer zweiten Fraktion, die ebenfalls abfiltriert und getrocknet wird.

Ausbeute:  $m = 67,22 \text{ g}$  (0,11 mol) = 91 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{d}_4\text{-MeOH}$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{d}_4\text{-MeOH}$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 2.22

Darstellung von Tritosyl 1,4,7-triazacyclononan



Literatur: Jongmin Kang\* and Jee Hye Jo Bull. Korean Chem. Soc. 2003, Vol. 24, No. 9, 1403-1406

Ansatz:

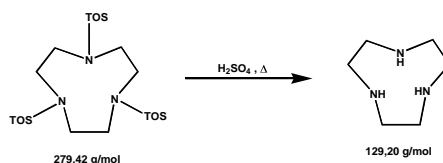
- 75,0 g (0,12 mol) Dinatrium Tritosyl Diethylentriamin
- 45,0 g (0,12 mol) Ditosyl Ethylenglycol
- tr. DMF, Wasser, Magnesiumsulfat

Dinatrium Tritosyl Diethylentriamin wird in 500 ml frisch destillierten und getrockneten DMF gelöst. Das Ditosylethylenglycol wird ebenfalls in 400 ml DMF gelöst. Die Lösung des Ditosyl Ethylenglycol wird über einen Zeitraum von 3 h der Lösung des Natriumsalzes bei 100°C unter Rühren zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird noch 2 h bei 100°C weitergerührt. Das DMF wird unter reduziertem Druck abdestilliert, wobei ein weißer Feststoff entsteht, der abfiltriert wird. Anschließend wird er mit heißem Methanol gewaschen, filtriert und getrocknet.

Ausbeute:  $m = 32,0 \text{ g}$  (0,11 mol) = 91 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 2.23

Darstellung von 1,4,7-triazacyclononan



Literatur: Jongmin Kang\* and Jee Hye Jo Bull. Korean Chem. Soc. 2003, Vol. 24, No. 9, 1403-1406

Ansatz:

- 116,82 g (0,41 mol) Tritosyl 1,4,7-triazacyclononan
- 250 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 600 ml Diethylether
- 600 ml Ethanol
- Wasser

1,4,7-Tritosyl-1,4,7-triazacyclononan wird vorsichtig in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dabei ist eine starke Wärmentwicklung zu beobachten. Nach vollständiger Zugabe wird die Suspension auf 95°C erhitzt, wobei sich der Feststoff sich unter Rühren vollständig auflöst. Die klare schwarze Lösung wird 48h bei 95°C gerührt. Nach dieser Zeit wird die Lösung in einem Eisbad abgekühlt und dann vorsichtig in zu einer gekühlten Mischung aus 600 ml Ethanol und 600 ml Diethylether geschüttet. Dabei fällt ein grauer viskoser Feststoff aus. Die Lösung wird abdekantiert und verworfen. Der Feststoff wird in wenig H<sub>2</sub>O gelöst und filtriert. Die Lösung wird mit 6N KOH auf einen pH-Wert von 8 eingestellt. Die Lösung wird daraufhin über Nacht bei 5°C gelagert, wobei ein weißes Salz ausfällt. Nach Filtration wird das Wasser unter reduziertem Druck abdestilliert und es bleibt ein gräulicher Feststoff zurück.

Ausbeute: m = 16,91 g (0,13 mol) = 31 % d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 2.24

Darstellung von 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan



Literatur: Wieghardt and Chaudhuri, Inorganic Chemistry, 1982, 21, 3086-3090

Ansatz:

- 16,91 g (0,13 mol) 1,4,7-triazacyclononan
- 82,52 g (1,79 mol) Ameisensäure (= 67,64 ml)
- 61,08 g (2,04 mol) Formaldehyd (=56,40 ml)
- 7 ml Wasser
- Wasser, Natriumhydroxid, Chloroform, Magnesiumsulfat

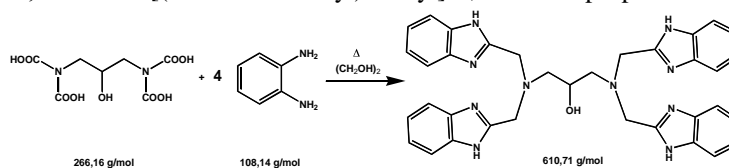
1,4,7-triazacyclononan wird in einem Gemisch aus Ameisensäure, Formaldehyd und Wasser gelöst und 14h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 70 ml H<sub>2</sub>O Wasser hinzugegeben und die Lösung auf 5°C abgekühlt. Unter Rühren wird die Lösung mit ca. 200 ml 30%iger NaOH auf einen pH-Wert von 13 eingestellt, wobei sich die Lösung nicht über 25°C aufwärmt. Es wird fünfmal mit je 150 ml Chloroform extrahiert. Die Fraktionen werden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wird das Chloroform unter reduziertem Druck abdestilliert, wobei schließlich ein gelbes Öl zurück bleibt. Diese Öl wird im Hochvakuum destilliert und bei 140°C (0,1 mbar) erhält man das Produkt als farbloses Öl, das unter Stickstoff aufbewahrt wird.

Ausbeute: m = 5,1 g (0,03 mol) = 23 % d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO), <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 3.1

Darstellung von N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan



Literatur: Q. Zhou, P. Yang / Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 1200–1206

Ansatz:

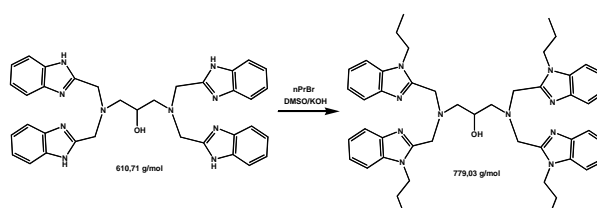
- 43 g (0,14 mol) 1,3-Diamino-2-hydroxypropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure
- 60,7 g (0,56 mol) *ortho*-Phenylendiamin
- 300 ml Ethylenglycol
- Aceton, Wasser,

1,3-Diamino-2-hydroxypropan-N,N,N',N'-tetraessigsäure und *o*-Phenylendiamin werden in einem 500 ml Einhalsrundkolben zusammen eingewogen. Zusätzlich wird das Ethylenglycol hinzugegeben. Die Emulsion wird 4h bei 190° C unter Rückfluss gekocht. Danach wird die grünliche Lösung in 500 ml dest. Wasser geschüttet wobei ein violetter Feststoff ausfällt. Nachdem der komplette Feststoff an den Außenwänden des Kolbens haftet wird die Lösung abdekantiert und der Feststoff mehrmals mit Wasser gewaschen. Zum Abschluss wird der Feststoff zusätzlich mit heißem Aceton gewaschen und das Produkt als Feststoff abfiltriert. Aus dem abfiltrierten heißen Aceton lassen sich nach Kühlung noch weitere saubere Fraktionen des Produkts gewinnen.

Ausbeute:  $m = 48,5 \text{ g}$  (0,08 mol) = 57 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $d_4\text{-MeOH}$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 3.2

Darstellung von N,N,N',N'-tetrakis[(2-(1-n-Propylbenzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan



Literatur: Chapman and Reed , Tetrahedron Letters, Vol.29, No.25, pp. 3033-3036,1988

Ansatz:

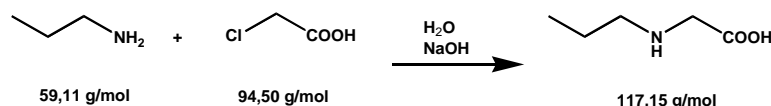
- 48,5 g (0,08 mol) N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan
- 60 g (1,2 mol) Kaliumhydroxid
- 59 g (0,48 mol) n-Propylbromid
- 300 ml DMSO
- Chloroform, Wasser, Magnesiumsulfat

Kaliumhydroxid wird gemörsert in einen 500 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und mit 100 ml DMSO überschichtet. Zu dieser Suspension gibt man unter Rühren das in 100 ml DMSO gelöste N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan hinzu. Danach wird sofort n-Propylbromid hinzugegeben und die Suspension wird 1h bei RT gerührt. Danach schüttet man die gesamte Suspension in 2 l Wasser, wobei sich ein braunes Öl am Boden absetzt. Die überstehende wässrige Phase wird abdekantiert und das Öl mit Chloroform aufgenommen. Die organische Phase wird zur Entfernung von überschüssigem DMSO mehrmals mit Wasser gewaschen und zum Schluss über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wird das Chloroform unter reduziertem Druck abdestilliert. Bei hohem Vakuum wird aus dem braunen Öl eine schaumartige Masse die sich bei längerer Destillation verfestigt.

Ausbeute:  $m = 54,1 \text{ g}$  (0,77 mol) = 85 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.1

Darstellung von n-Propylglycin



Literatur: Weyh and Hamm Inorg. Chem. (1968) , Vol 7, No 11 p. 2431

Ansatz:

- 86 g (0,91 mol) Monochloressigsäure
- 15 g (0,20 mol) 1,3-Propylendiamin (= 21,1 ml)
- 98 g (0,40 mol) Bariumchlorid Dihydrat
- Wasser, konz. Schwefelsäure , Ethanol

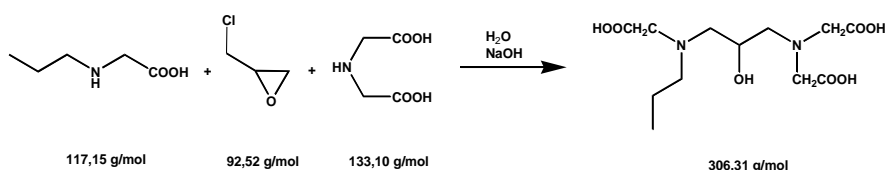
Die Monochloressigsäure wird in 75 ml dest. Wasser gelöst und mit einem Eisbad auf 5°C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung werden 58 g KOH (0,88 mol, gelöst in 90 ml Wasser) langsam hinzugegeben. Dabei sollte die Temperatur nicht über 20°C steigen. In die entstehende Suspension wird das 1,3 – Propylendiamin hinzugegeben und die Lösung wird für 2 h bei 90°C gerührt. Über die 2 h werden 58 g KOH (0,88 mol , gelöst in 60 ml H<sub>2</sub>O) so zugegeben , dass der pH –wert bei ca. 8 bleibt. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung unter reduziertem Druck auf ca. 200 ml eingengt und auf 0°C abgekühlt. Das dabei ausgefällte Kaliumchlorid wird abfiltriert. Dann wird das Bariumchlorid (gelöst in 180 ml H<sub>2</sub>O bei 90 °C ) der Lösung hinzugegeben. Die Mischung wird nun 2 h kräftig gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Der weiße Niederschlag wird am Büchnertrichter abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Daraufhin wird stöchiometrisch in die Suspension eine 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung hinzugegeben. Dabei erwärmt sich die Lösung und es bildet sich ein sehr feiner weißer Niederschlag. (BaSO<sub>4</sub>). Der Suspension wird wiederum filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von 200 ml eingengt. Danach wird Ethanol zu der viskosen Lösung hinzugegeben bis ein weißer Feststoff (fest bis zähflüssig). Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff noch einmal in einer Ethanol/Wasser Mischung unter Rückfluss gekocht, bis ein pulveriger Niederschlag entstanden ist. Dieser wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: m = 43 g (0,14 mol) = 70 % d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz,d<sup>4</sup>-MeOH), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.2

Darstellung von N-n-Propyl-1,3 – diamino-2-propanol-N,N',N'-tetraessigsäure



Literatur: Volkmer and Krebs, Inorg. Chem. , 1996, 35, 3792-3802

Ansatz:

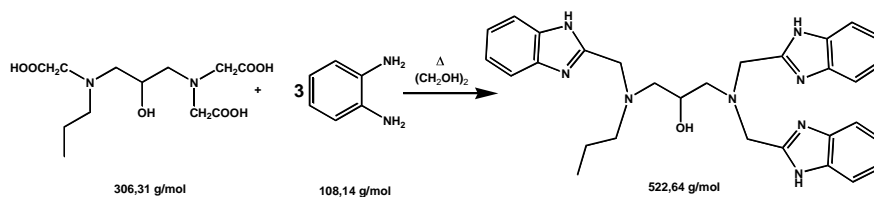
- 13,3 g (0,10 mol) Iminodiessigsäure
- 8,35 ml (0,10 mol) Epichlorohydrin
- 11,7 g (0,10 mol) n-Propylglycin
- Wasser, Natriumhydroxid, 70% Perchlorsäure

Die Iminodiessigsäure wird in 50 ml H<sub>2</sub>O gelöst und mit 4g NaOH neutralisiert. Die Lösung wird auf 5°C gekühlt und das Epichlorohydrin hinzugegeben. Die Emulsion wird 2h bei RT gerührt bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Dazu gibt man eine mit 4 g NaOH neutralisierte Lösung von n-Propylglycin in 50 ml H<sub>2</sub>O. Die Lösung wird nun auf 85°C aufgewärmt und es werden über einen Zeitraum von 2h 4g NaOH (gelöst in 10 ml H<sub>2</sub>O) hinzugegeben. Nach der Zugabe wird noch 1h bei 85°C weitergerührt. Dann werden 40 ml 70% Perchlorsäure hinzugegeben und die Lösung langsam auf RT abgekühlt. Die Lösung wird für 3 Tage im Kühlschrank (5°C) aufbewahrt, wobei ein weißer Feststoff auskristallisiert. Der Feststoff wird abfiltriert und einmal in H<sub>2</sub>O umkristallisiert.

Ausbeute: m = 20,8 g (68 mmol) = 68 % d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.3

Darstellung von *N*-propyl-*N,N',N'*-tris(2-benzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan

Literatur: Volkmer and Krebs, Inorg. Chem. , 1996, 35, 3792-3802

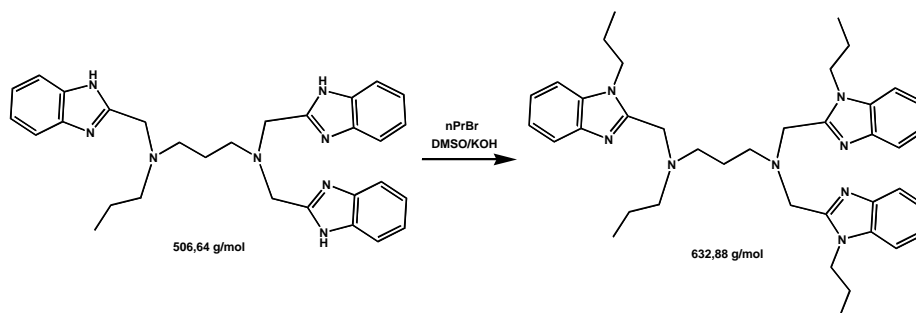
Ansatz:

- 20,8 g (68 mmol) *N*-n-Propyl-1,3 – diamino-2-propanol-*N,N',N'*-tetraessigsäure
- 220,4 g (2,1 mol) *ortho*-Phenylendiamin
- 300 ml Ethylenglycol
- Chloroform, Wasser,

Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von NH-HPTB. Das entstehende Öl verfestigt sich nur sehr schwer zu einem Schaum. Aus diesem Grund wird das Öl in Ethanol gelöst und mit Aktivkohle versetzt. Die Suspension wird 10 min unter Rückfluss gekocht und anschließend filtriert. Die ethanolische Lösung wird ein zweites Mal mit Aktivkohle versetzt und filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel unter reduziertem Druck abdestilliert. Man erhält ein bräunliches Öl, das sich im Vakuum zu einem Schaum verfestigt.

Ausbeute:  $m = 28,8 \text{ g}$  (0,055 mol) = 81 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.4

Darstellung von *N*-propyl-*N,N',N'*-tris(2-(1-n-Propylbenzimidazolymethyl)-2-hydroxy-1,3-diaminopropan

Literatur: Chapman and Reed , Tetrahedron Letters, Vol.29, No.25, pp. 3033-3036,1988

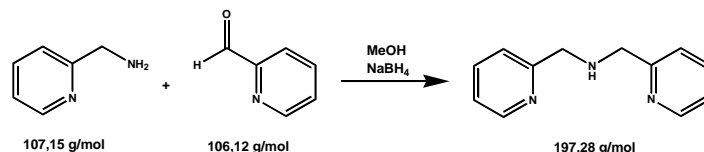
Ansatz:

- 28,8 g (0,096 mol) *N,N,N',N'*-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan
- 37,5 g (1,2 mol) Kaliumhydroxid
- 37 g (0,6 mol) *n*-Propylbromid
- 100 ml DMSO
- Chloroform, Wasser, Magnesiumsulfat

Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von *N*-nPr-HPTB. Aufreinigung durch Aktivkohle in Methanol.Ausbeute:  $m = 54,1 \text{ g}$  (0,77 mol) = 85 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.5

Darstellung Bis(2-pyridylmethyl)amin (BPMA)



Literatur: Hayashi and Maeda, J. Am. Chem. Soc., Vol 117, No. 45, 1995, p.11220 – 11229

L.M. Rossi et al., Inorganica Chimica Acta 358 , 2005, p. 1807 - 1822

Ansatz:

- 25,52 g (0,23 mol) 2 – Aminomethylpyridin
- 24,90 g (0,23 mol) 2 – Pyridincarboxaldehyd
- 21,75 g (0,56 mol) Natriumborhydrid
- Methanol, Chloroform, Wasser, Magnesiumsulfat

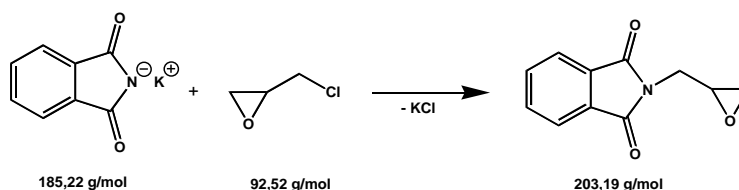
Das 2- Aminomethylpyridin wird in 50 ml Methanol unter Eiskühlung vorgelegt. Das 2-Pyridincarboxaldehyd wird in 50 ml Methanol gelöst und langsam zugetropft. Die klare farblose Lösung wird anschließend 2h gerührt. Danach wird das Natriumborhydrid in kleinen Portionen über eine Zeit von 3h zugegeben. Die chemische Reaktion kann anhand der Wasserstoff- und Wärmeentwicklung beobachtet werden. Die Lösung trübt sich und färbt sich zunächst gelb und wird schließlich orange-rot. Nach der Zugabe wird noch 1h bei Raumtemperatur gerührt und dann werden 150 ml H<sub>2</sub>O hinzugegeben, wobei sich die Lösung wieder aufklärt. Anschließend wird das Methanol unter reduziertem Druck abdestilliert. Das zurückbleibende Gemisch wird mit 100 ml Chloroform versetzt. Die organische Phase wird am Scheidetrichter abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Chloroform wird unter reduziertem Druck vollständig abdestilliert, wobei ein gelbliches Öl zurückbleibt. Auf eine weitere Reinigung durch Säulenchromatographie oder Destillation wurde verzichtet.

Ausbeute: m = 46,19 g (0,25 mol) = 100% d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.6

Darstellung von (Phtalimidomethyl)oxiran



Literatur: Hayashi and Maeda, J. Am. Chem. Soc., Vol 117, No. 45, 1995, p.11220 – 11229

L.M. Rossi et al., Inorganica Chimica Acta 358 , 2005, p. 1807 - 1822

Ansatz:

- 40 g (0,22 mol) 2 – Aminomethylpyridin
- 209,3 g (2,2 mol) 2 – Epichlorohydrin
- Methanol

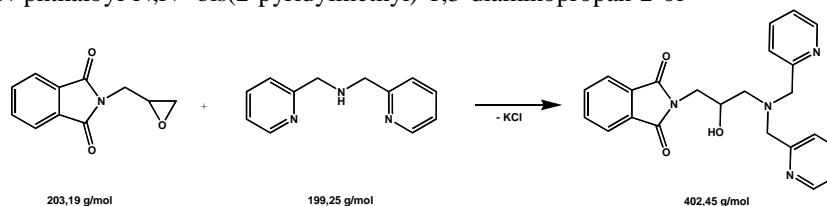
Kaliumphthalimid und Epichlorohydrin werden in einem 500 ml Einhalsrundkolben eingewogen. Die dabei entstehende Suspension wird 6h bei 130° C unter Rückfluss gekocht. Nachdem die farblose Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, beginnt man das überschüssige Epichlorohydrin unter reduziertem Druck abzudestillieren, bis nur noch ein weißer Feststoff zurückbleibt. Dieser weiße Feststoff wird zweimal mit 100 ml heißem Methanol versetzt und das Kaliumchlorid abfiltriert. In der Kälte fällt das (Phtalimidomethyl)oxiran als weißer Feststoff in Methanol aus.

Ausbeute: m = 27,18 g (0,13mol) = 60% d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, d<sup>4</sup>-MeOH), <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, d<sup>4</sup>-MeOH), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.7

Darstellung von N-phthaloyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol



Literatur: Hayashi and Maeda, J. Am. Chem. Soc., Vol 117, No. 45, 1995, p.11220 – 11229

L.M. Rossi et al., Inorganica Chimica Acta 358, 2005, p. 1807 - 1822

## Ansatz:

- 27,16 g (0,14 mol) (Phtalimidomethyl)oxiran
- 25,83 g (0,13 mol) Bis(2-pyridylmethyl)amin (BPMA)
- Ethanol

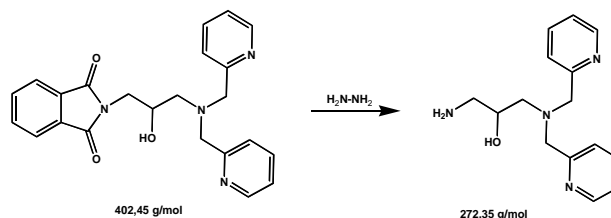
Das (Phtalimidomethyl)oxiran und das BPMA werden in einen 500 ml Einhalsrundkolben gefüllt und 3h bei 130° C erhitzt. Der dabei entstehende schwarze Feststoff wird wieder in 200 ml Ethanol gelöst, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Ethanol wird unter reduziertem Druck vollständig abdestilliert und es bleibt eine schwarze zähe Masse zurück.

Ausbeute: m = 48,15 g (0,12mol) = 92% d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.8

Darstellung von N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol



Literatur : Hayashi and Maeda, J. Am. Chem. Soc., Vol 117, No. 45, 1995, p.11220 – 11229

L.M. Rossi et al., Inorganica Chimica Acta 358, 2005, p. 1807 - 1822

## Ansatz:

- 48,15 g (0,12 mol) N-phthaloyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol
- 99,5 ml (0,2 mol) Hydrazinhydrat (64% Hydrazin)
- Ethanol, Chloroform, Wasser, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

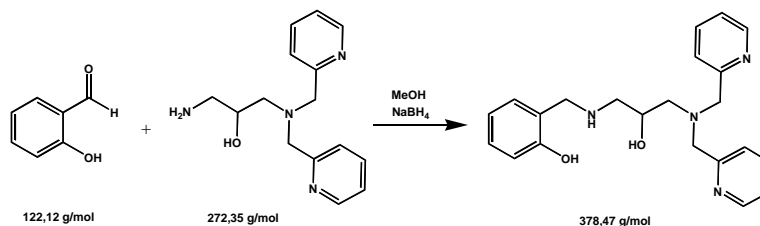
N-phthaloyl-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol wird in 250 ml Ethanol gelöst. Die dunkelbraune Lösung wird nun mit dem Hydrazinhydrat versetzt und die komplette Lösung 3h bei 90°C unter Rückfluss gekocht. Nach 3h wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit halbkonzentrierter HCl versetzt (bis pH = 1-2). Dabei fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert wird. Anschließend wird das Ethanol unter reduziertem Druck abdestilliert, wobei ein braunes Öl zurückbleibt. Dieses Öl wird in 50 ml H<sub>2</sub>O und 50 ml Chloroform gelöst und in einen Scheidetrichter umgefüllt und geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt und verworfen und es werden 50 ml Chloroform in den Scheidetrichter gefüllt. Dann wird feingepulvertes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> langsam zugegeben (pH ≈ 7), bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufhört und die organische Phase wird abgetrennt (Fraktion 1). Es wird nun weiter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben bis der pH-Wert auf ca. 9-10 gestiegen ist. Die organische Phase wird wieder abgetrennt (Fraktion 2). Zum Schluss wird noch einmal Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hinzugegeben und weiter mit Chloroform extrahiert (Fraktion 3). Die drei Fraktionen werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Chloroform unter reduziertem Druck vollständig abdestilliert. Die erste Fraktion enthält reines BPPA und die dritte Fraktion enthält das gesuchte Produkt. Die zweite Fraktion ist eine Mischfraktion aus beiden.

Ausbeute: m (Fraktion 3) = 6,82 g (0,025 mol) = 21 % d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.10

Darstellung von N-(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol



Literatur : L.M. Rossi et al., Inorganica Chimica Acta 358 , 2005, p. 1807 - 1822

## Ansatz:

- 6,82 g (0,025 mol) N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol
- 2,6 ml (0,025 mol) Salicylaldehyd
- 1,1 g Natriumborhydrid
- Methanol

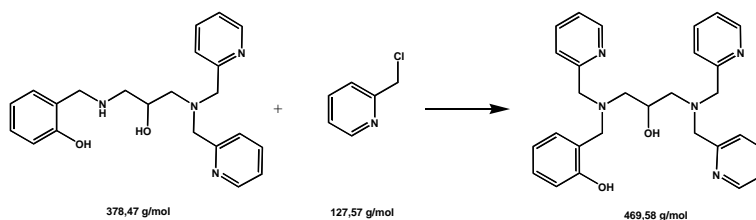
N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol und Salicylaldehyd werden 1h in Methanol bei Raumtemperatur gerührt (ca. 30°C). Danach wird das Natriumborhydrid in kleinen festen Portionen innerhalb einer Stunde zu der Lösung hinzugegeben. Die bräunliche Lösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Methanol unter reduziertem Druck abdestilliert, wobei ein orange-bräunliches Öl zurückbleibt. Das Öl wird in Chloroform / Wasser gelöst und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird am Scheidetrichter abgetrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die wässrige Phase wird verworfen. Die organische Lösung wird filtriert und das Chloroform unter reduziertem Druck abdestilliert. Dabei bleibt als Produkt ein orange-braunes Öl zurück.

Ausbeute: m = 9,85 g (0,026 mol) = 100 % d. Theorie (leichte Verunreinigung durch Lösungsmittel)

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 4.11

Darstellung von N-(2-hydroxybenzyl)-N,N',N'-tris(2-pyridylmethyl)1,3-diaminopropan-2-ol



Literatur : L.M. Rossi et al., Inorganica Chimica Acta 358 , 2005, p. 1807 - 1822

## Ansatz:

- 9,85 g (0,026 mol) N-(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol
- 4,66 g (0,028 mol) Chlormethylpyridin Hydrochlorid
- Methanol, Natriumhydroxid, Magnesiumsulfat, Chloroform, Wasser

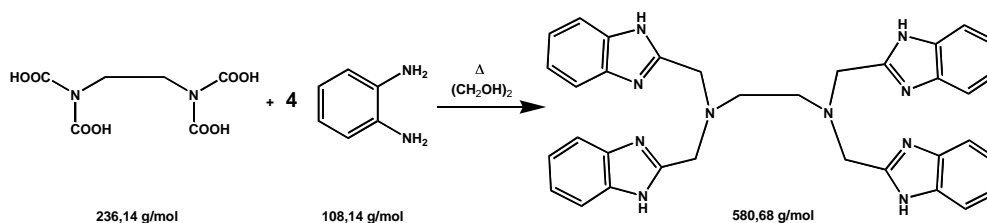
Das Chlormethylpyridin Hydrochlorid wird in Methanol suspendiert und mit 1,25 g (0,31 mol) NaOH neutralisiert und mit N-(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,3-diaminopropan-2-ol versetzt. Die Lösung wird auf 70°C erhitzt und über einen Zeitraum von 2h mit den restlichen 1,25 g NaOH versetzt. Der Reaktionsverlauf wird während dieser Zeit durch die Messung des pH-Wertes überprüft. Nach 2h wird die Lösung bei Raumtemperatur noch über Nacht gerührt. Anschließend wird das Methanol unter reduziertem Druck vollständig abdestilliert, wobei ein dunkelbraunes Öl zurückbleibt. Das Öl wird in Chloroform/Wasser gelöst und ausgeschüttelt. Die organische Phase wird am Scheidetrichter abgetrennt und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die wässrige Phase wird verworfen. Die organische Lösung wird filtriert und das Chloroform unter reduziertem Druck abdestilliert. Dabei bleibt als Produkt ein dunkelbraunes Öl zurück.

Ausbeute: m = 11,62 g (0,25 mol) = 96% d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 5.1

Darstellung von N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,2-diaminethan



Literatur : Q. Zhou, P. Yang / Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 1200–1206

Ansatz:

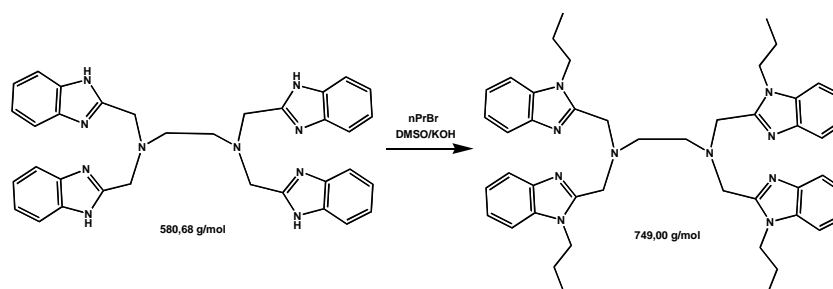
- 50 g (0,18) mol 1,3 – Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure Dihydrat
- 81 g (0,75 mol) *ortho*-Phenyldiamin
- 300 ml Ethylenglycol
- Chloroform, Wasser,

Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von NH-HPTB. Aufreinigung durch Umkristallisation in Methanol oder Waschen mit Aceton.

Ausbeute:  $m = 63,7 \text{ g (0,110 mol) = 61 \% d. Theorie}$ Analytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $d^4$ -MeOH), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 5.2

Darstellung von N,N,N',N'-tetrakis[(2-(1-n-propylbenzimidazolyl)methyl]-1,2-diaminoethan



Literatur: Chapman and Reed , Tetrahedron Letters, Vol.29, No.25, pp. 3033-3036, 1988

Ansatz:

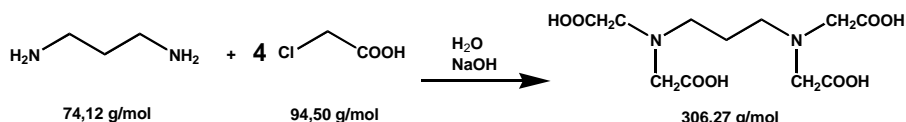
- 63,7 g (0,11 mol) N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminoethan
- 83 g (1,3 mol) Kaliumhydroxid
- 824 g (0,7 mol) n-Propylbromid
- 300 ml DMSO
- Chloroform, Wasser, Magnesiumsulfat

Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von N-nPr-HPTB.

Ausbeute:  $m = 58,1 \text{ g (0,078 mol) = 71 \% d. Theorie}$ Analytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 5.4

Darstellung von 1,3 – Propandiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure



Literatur : Weyh and Hamm Inorg. Chem. (1968) , Vol 7, No 11 p. 2431

Ansatz:

- 86 g (0,91 mol) Monochloressigsäure
- 15 g (0,20 mol) 1,3-Propylendiamin (= 21,1 ml)
- 98 g (0,40 mol) Bariumchlorid Dihydrat
- Wasser, konz. Schwefelsäure , Ethanol

Die Monochloressigsäure wird in 75 ml dest. Wasser gelöst und mit einem Eisbad auf 5°C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung werden 58 g KOH (0,88 mol, gelöst in 90 ml Wasser) langsam hinzugegeben. Dabei sollte die Temperatur nicht über 20°C steigen. In die entstehende Lösung wird 1,3 – Propylendiamin hinzugegeben und für 2 h bei 90°C gerührt. Über die 2 h werden 58 g KOH (0,88 mol , gelöst in 60 ml H<sub>2</sub>O) so zugegeben , dass der pH –wert bei ca. 8 bleibt. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung unter reduziertem Druck auf ca. 200 ml eingengt und auf 0°C abgekühlt. Das dabei ausgefallte Kaliumchlorid wird abfiltriert. Dann wird das Bariumchlorid (gelöst in 180 ml H<sub>2</sub>O bei 90 °C ) der Lösung hinzugegeben. Die Mischung wird nun 2 Stunden kräftig gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Der weiße Niederschlag wird am Büchnertrichter abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet.

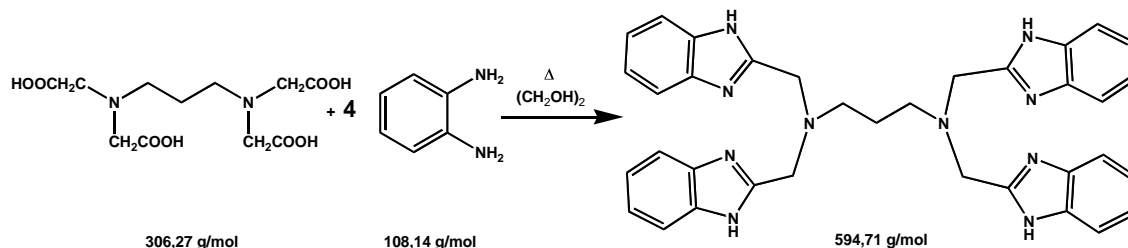
Daraufhin wird stöchiometrisch in die Suspension eine 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung hinzugegeben. Dabei erwärmt sich die Lösung und es bildet sich ein sehr feiner weißer Niederschlag. (BaSO<sub>4</sub>). Der Suspension wird wiederum filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von 200 ml eingengt. Danach wird Ethanol zu der viskosen Lösung hinzugegeben bis ein weißer Feststoff (fest bis zähflüssig). Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff noch einmal in einer Ethanol/Wasser Mischung unter Rückfluss gekocht, bis ein pulveriger Niederschlag entstanden ist. Dieser wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: m = 43 g (0,14 mol) = 70% d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, DMSO), <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, DMSO), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 5.5

Darstellung von N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan



Literatur: Q. Zhou, P. Yang / Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 1200–1206

Ansatz:

- 43 g (0,14 mol) 1,3 – Propandiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure
- 60,7 g (0,56 mol) *ortho*-Phenylendiamin
- 300 ml Ethylenglycol
- Chloroform, Wasser,

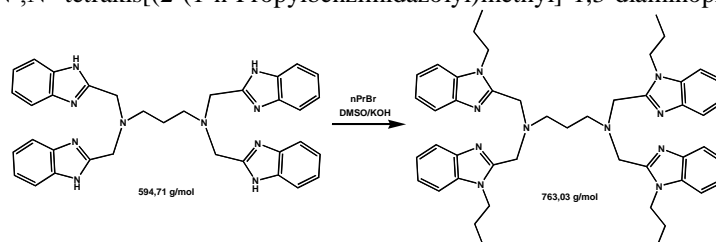
Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von NH-HPTB. Aufreinigung durch Umkristallisation in Methanol oder Waschen mit Aceton.

Ausbeute: m = 57 g (0,096 mol) = 68 % d. Theorie

Analytik: <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, d<sup>4</sup>-MeOH), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 5.6

Darstellung von N,N,N',N'-tetrakis[2-(1-n-Propylbenzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan



Literatur: Chapman and Reed , Tetrahedron Letters, Vol.29, No.25, pp. 3033-3036, 1988

Ansatz:

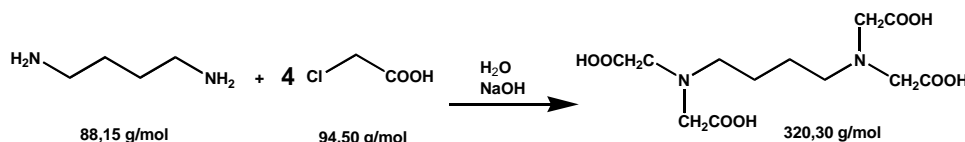
- 57,1 g (0,096 mol) N,N,N',N'-tetrakis[2-(1-benzimidazolyl)methyl]-1,3-diaminopropan
- 75 g (1,2 mol) Kaliumhydroxid
- 74 g (0,6 mol) n-Propylbromid
- 300 ml DMSO
- Chloroform, Wasser, Magnesiumsulfat

Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von N-nPr-HPTB.

Ausbeute:  $m = 54,1 \text{ g}$  (0,77 mol) = 85 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 5.7

Darstellung von 1,4 – Butylendiamin-N,N,N',N'-tetraessigsäure



Literatur : Weyh and Hamm Inorg. Chem. (1968) , Vol 7, No 11 p. 2431

Ansatz:

- 86 g (0,91 mol) Monochloressigsäure
- 17,6 g (0,20 mol) 1,4-Butylendiamin
- 98 g (0,40 mol) Bariumchlorid Dihydrat
- Wasser, konz. Schwefelsäure , Ethanol

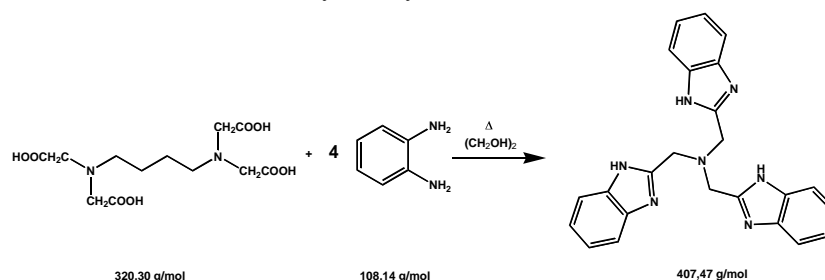
Die Monochloressigsäure wird in 75 ml dest. Wasser gelöst und mit einem Eisbad auf 5°C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung werden 58 g KOH (0,88 mol, gelöst in 90 ml Wasser) langsam hinzugegeben. Dabei sollte die Temperatur nicht über 20°C steigen. In die entstehende Suspension wird 1,4 –Butylendiamin hinzugegeben und die Lösung wird für 2 h bei 90°C gerührt. Über die 2 h werden 58 g KOH (0,88 mol , gelöst in 60 ml H<sub>2</sub>O) so zugegeben , dass der pH –wert bei ca. 8 bleibt. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung unter reduziertem Druck auf ca. 200 ml eingeeengt und auf 0°C abgekühlt. Das dabei ausgefällte Kaliumchlorid wird abfiltriert. Dann wird das Bariumchlorid, gelöst in 180 ml H<sub>2</sub>O bei 90 °C ) der Lösung hinzugegeben. Die Mischung wird nun 2 Stunden kräftig gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Der weiße Niederschlag wird am Büchnertrichter abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet.

Daraufhin wird stöchiometrisch in die Suspension eine 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung hinzugegeben. Dabei erwärmt sich die Lösung und es bildet sich ein sehr feiner weißer Niederschlag. (BaSO<sub>4</sub>). Der Suspension wird wiederum filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von 200 ml eingeeengt. Danach wird Ethanol zu der viskosen Lösung hinzugegeben bis ein weißer Feststoff (fest bis zähflüssig). Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff noch einmal in einer Ethanol/Wasser Mischung unter Rückfluss gekocht, bis ein pulveriger Niederschlag entstanden ist. Dieser wird abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute:  $m = 55 \text{ g}$  (0,17 mol) = 85 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO),  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 5.8

Darstellung von N,N',N''-tris[(2-benzimidazolyl)methyl]-amin



Literatur: Q. Zhou, P. Yang / Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 1200–1206

Ansatz:

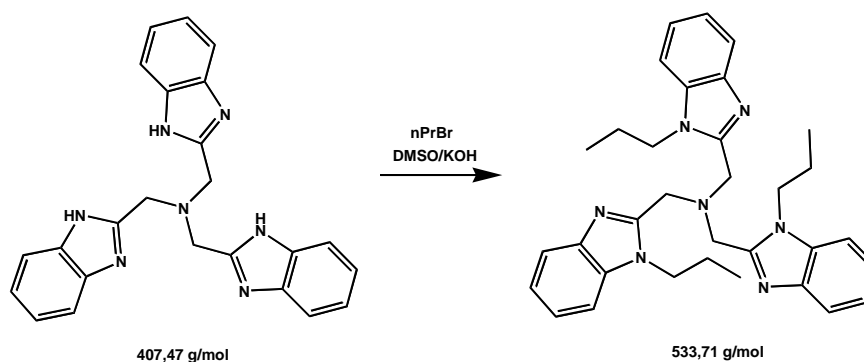
- 25 g (0,08 mol) 1,4 – Butylendiamin-N,N',N''-tetraessigsäure
- 34,5 g (0,32 mol) *ortho*-Phenyldiamin
- 300 ml Ethylenglycol
- Chloroform, Wasser,

Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von NH-HPTB. Allerdings konnte nicht das gewünschte Tetrabenzimidazol erhalten werden. Aufreinigung durch Umkristallisation in Methanol oder Waschen mit Aceton.

Ausbeute:  $m = 12,4 \text{ g}$  (0,03 mol) = 38 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO),  $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 5.9

Darstellung von N,N',N''-tris[(2-(1-n-Propylbenzimidazolyl)methyl]-amin



Literatur: Chapman and Reed , Tetrahedron Letters, Vol.29, No.25, pp. 3033-3036, 1988

Ansatz:

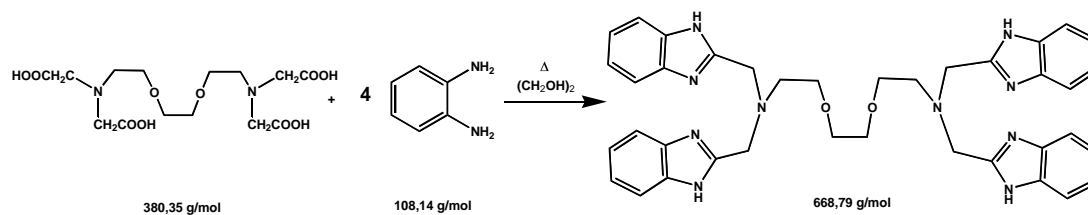
- 12,4 g (0,03 mol) N,N',N''-tris[(2-benzimidazolyl)methyl]-amin
- 35 g (0,6 mol) Kaliumhydroxid
- 35 g (0,3 mol) n-Propylbromid
- 100 ml DMSO
- Chloroform, Wasser, Magnesiumsulfat

Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von N-nPr-HPTB. Aufreinigung durch Aktivkohle in Methanol.

Ausbeute:  $m = 13,8 \text{ g}$  (0,026 mol) = 87 % d. TheorieAnalytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 6.1

Darstellung von N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]- 1,2-di(2-aminoethoxy)ethan



Literatur: Q. Zhou, P. Yang / Inorganica Chimica Acta 359 (2006) 1200–1206

Ansatz:

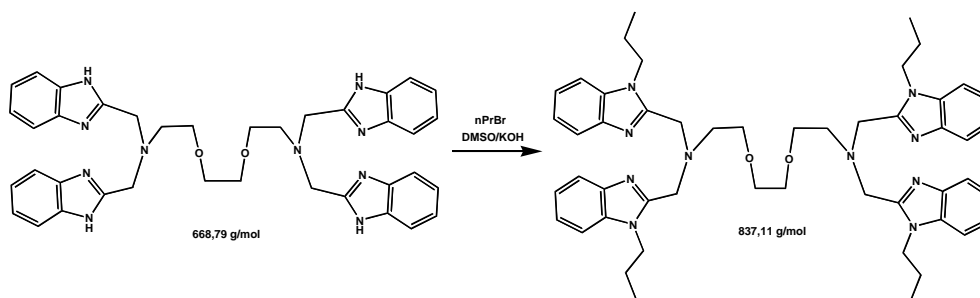
- 10 g (0,026) mol 1,2-Di(2-aminoethoxy)ethan-N,N,N',N'-tetraessigsäure
- 11,8 g (0,11 mol) *ortho*-Phenyldiamin
- 100 ml Ethylenglycol
- Chloroform, Wasser,

Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von NH-HPTB. Aufreinigung durch Umkristallisation in Aceton.

Ausbeute:  $m = 12,2 \text{ g} (0,018 \text{ mol}) = 70 \% \text{ d. Theorie}$ Analytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, DMSO), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Kapitel 6.2

Darstellung von N,N,N',N'-tetrakis[(2-(1-n-Propylbenzimidazolyl)methyl)- 1,2-di(2-aminoethoxy)ethan



Literatur: Chapman and Reed , Tetrahedron Letters, Vol.29, No.25, pp. 3033-3036, 1988

Ansatz:

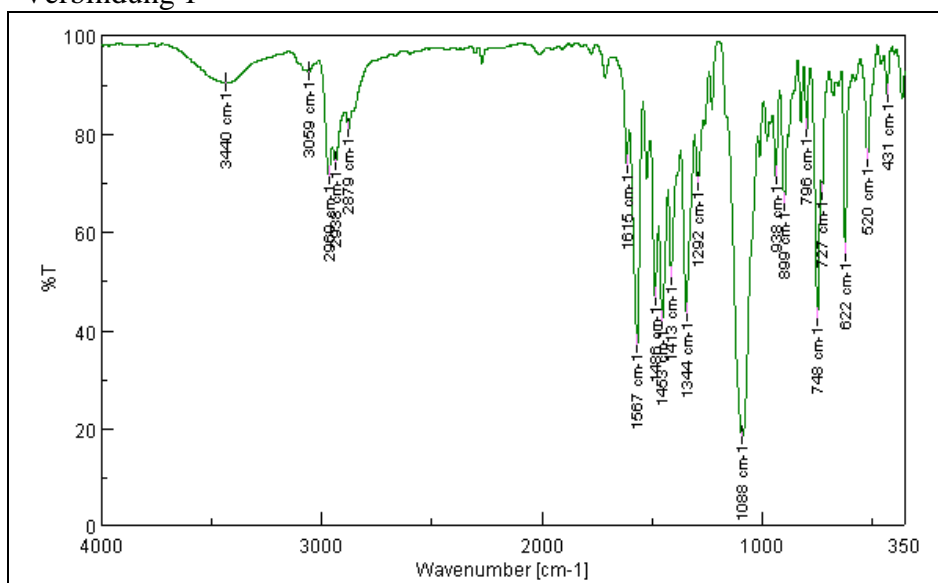
- 12,2 g (0,018 mol) N,N,N',N'-tetrakis[(2-benzimidazolyl)methyl]- 1,2-Di(2-aminoethoxy)ethan
- 13,5 g (0,21 mol) Kaliumhydroxid
- 13,3 g (0,11 mol) n-Propylbromid
- 100 ml DMSO
- Chloroform, Wasser, Magnesiumsulfat

Die Umsetzung erfolgt analog zur Darstellung von N-nPr-HPTB.

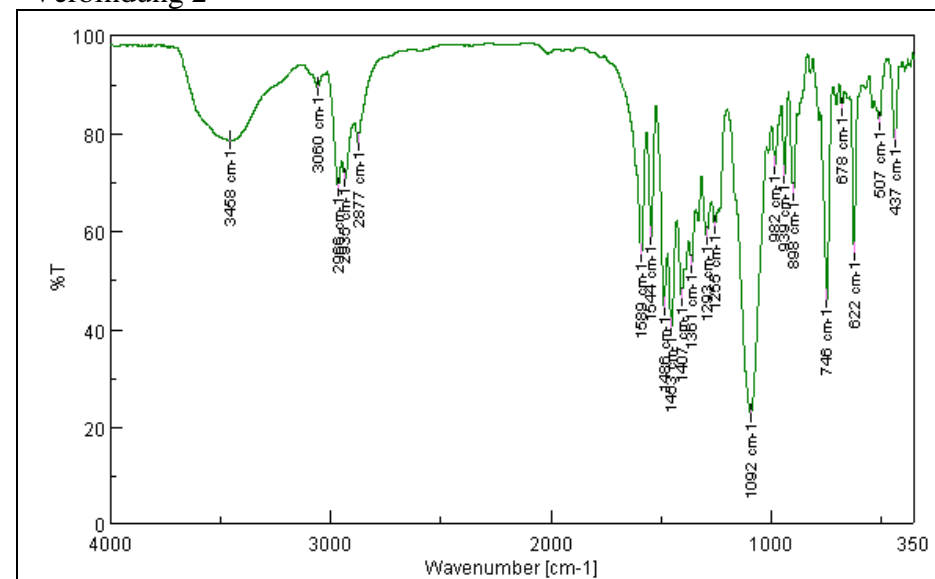
Ausbeute:  $m = 14,2 \text{ g} (0,017 \text{ mol}) = 85 \% \text{ d. Theorie}$ Analytik:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), FT-IR (siehe Spektrenanhang)

## Anhang D. Spektrenanhang

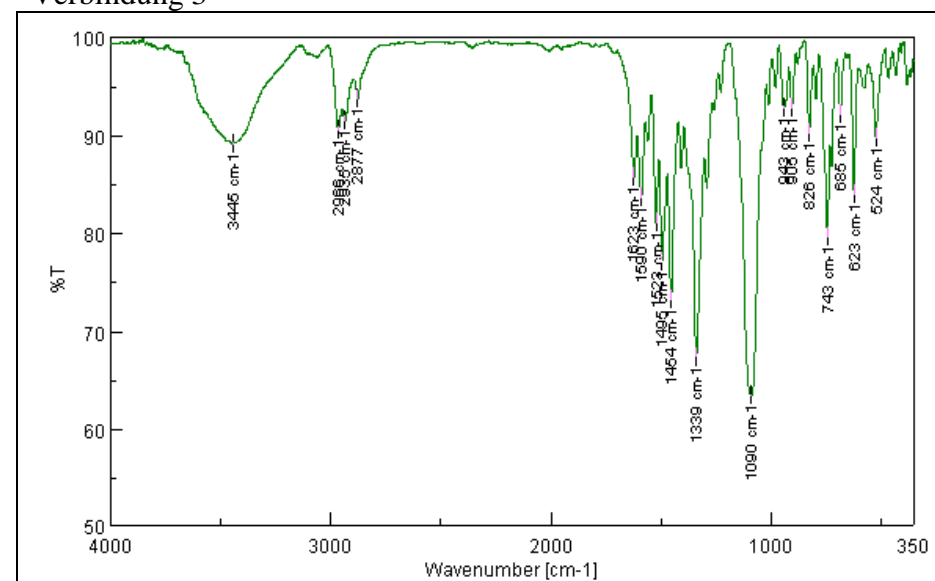
Verbindung 1



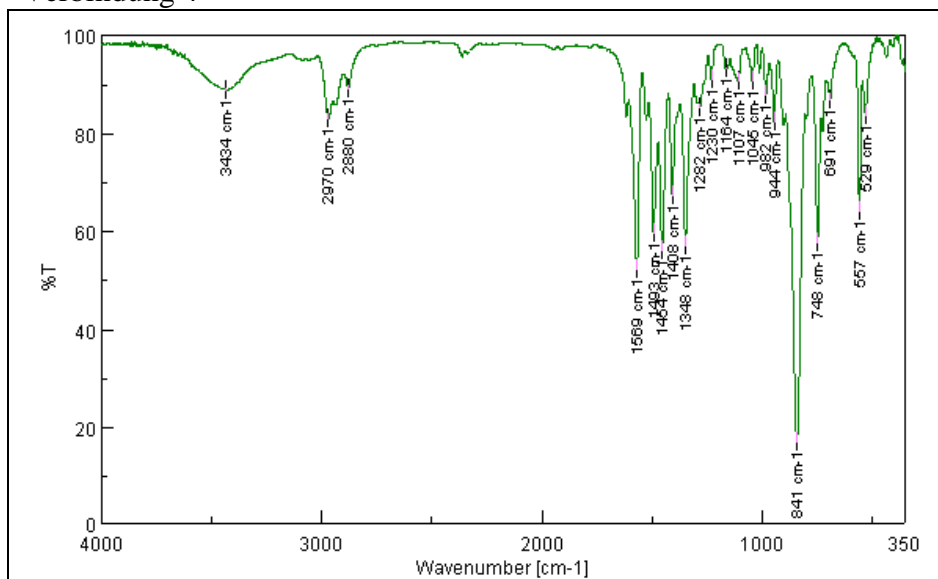
Verbindung 2



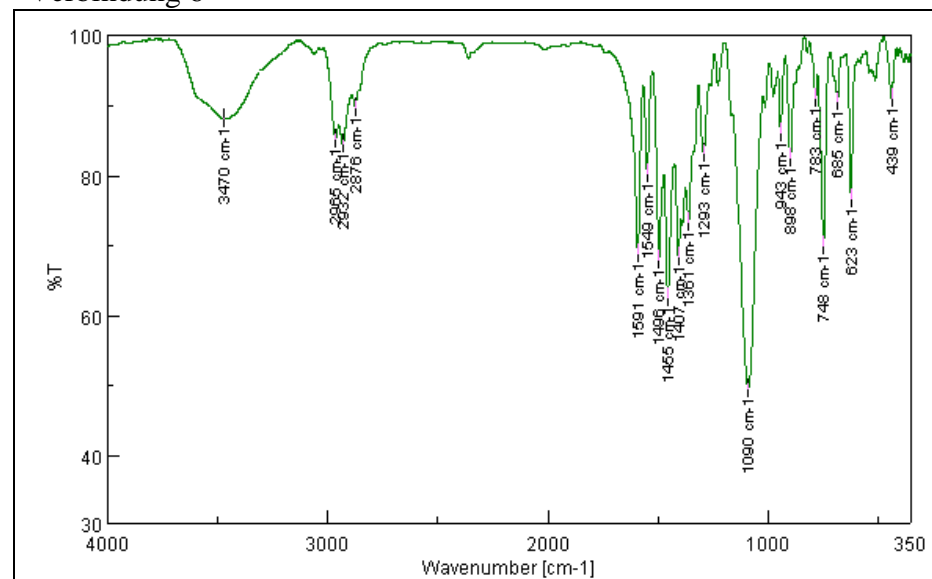
Verbindung 3



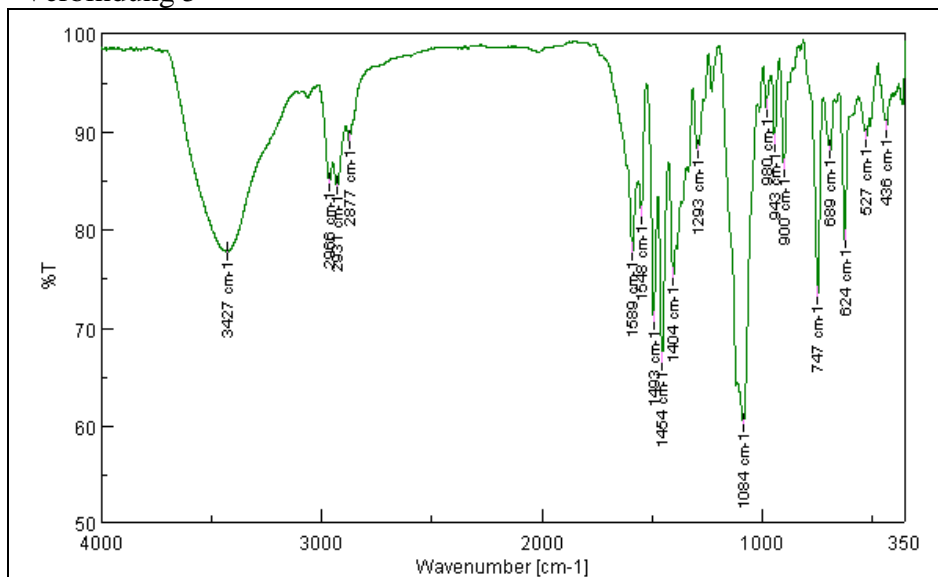
Verbindung 4



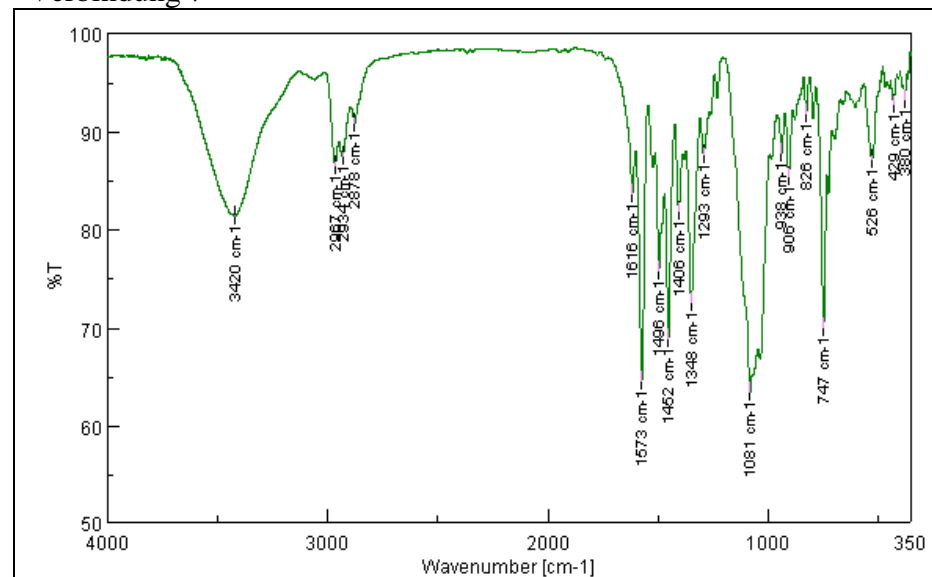
Verbindung 6



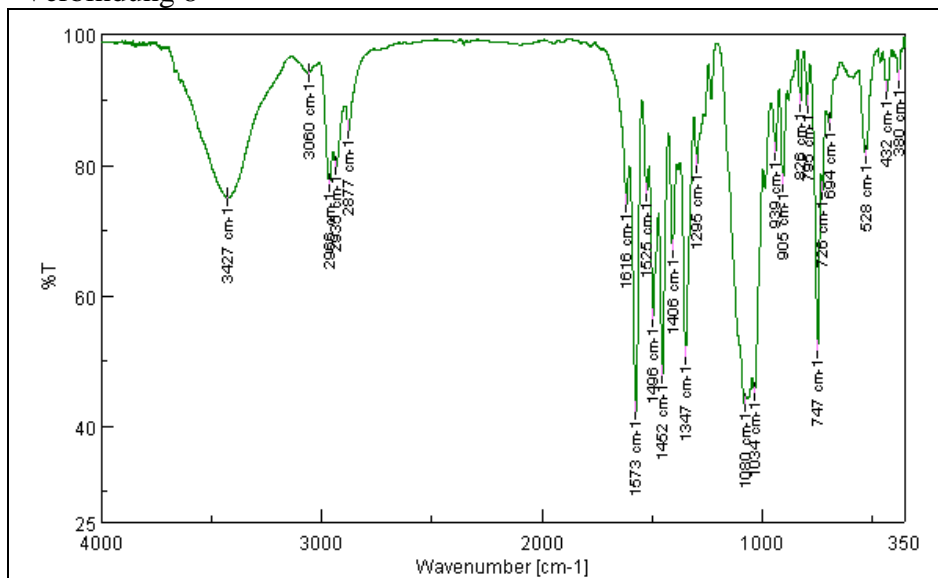
Verbindung 5



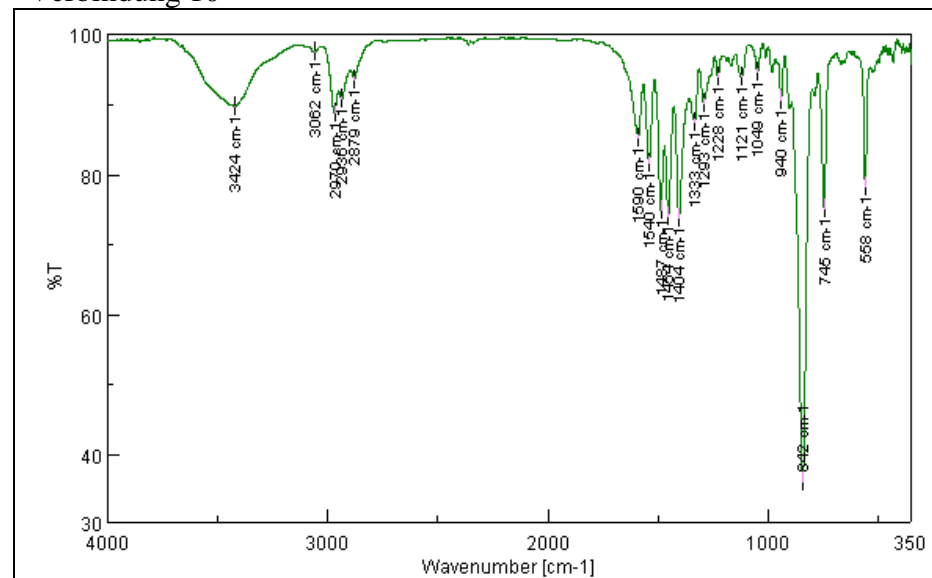
Verbindung 7



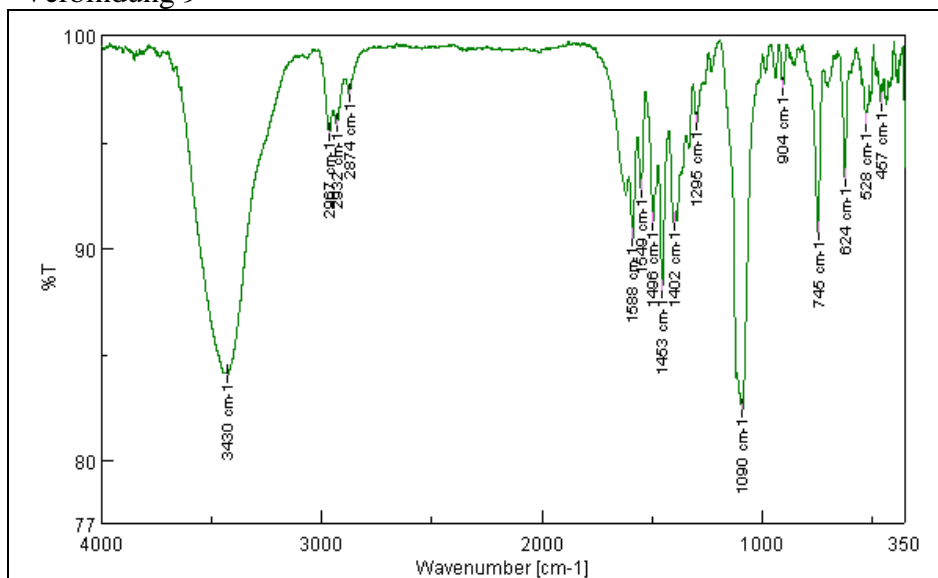
Verbindung 8



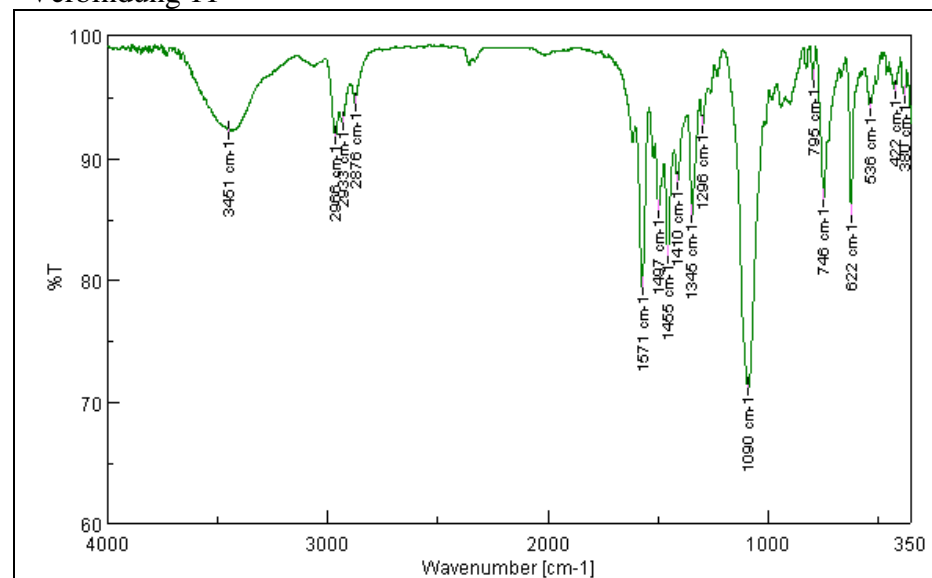
Verbindung 10



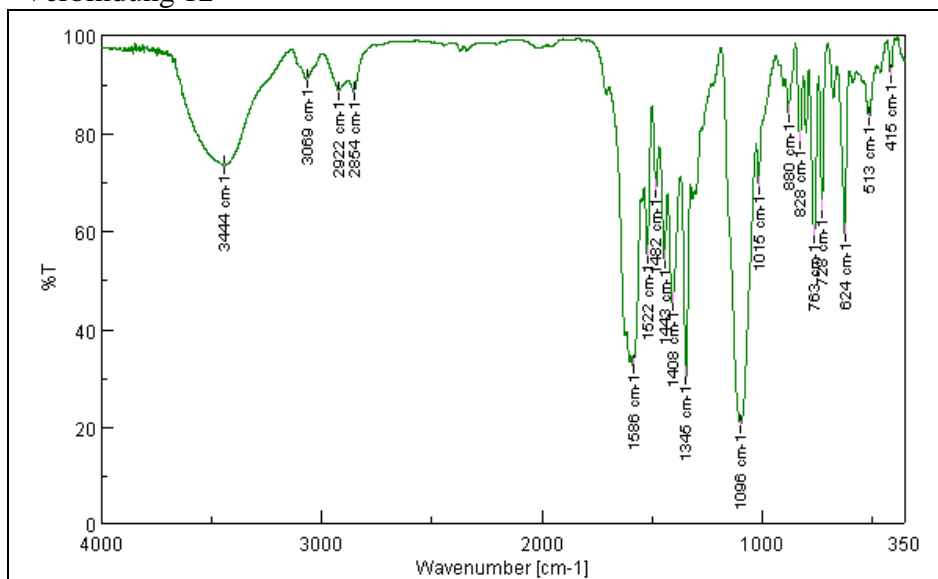
Verbindung 9



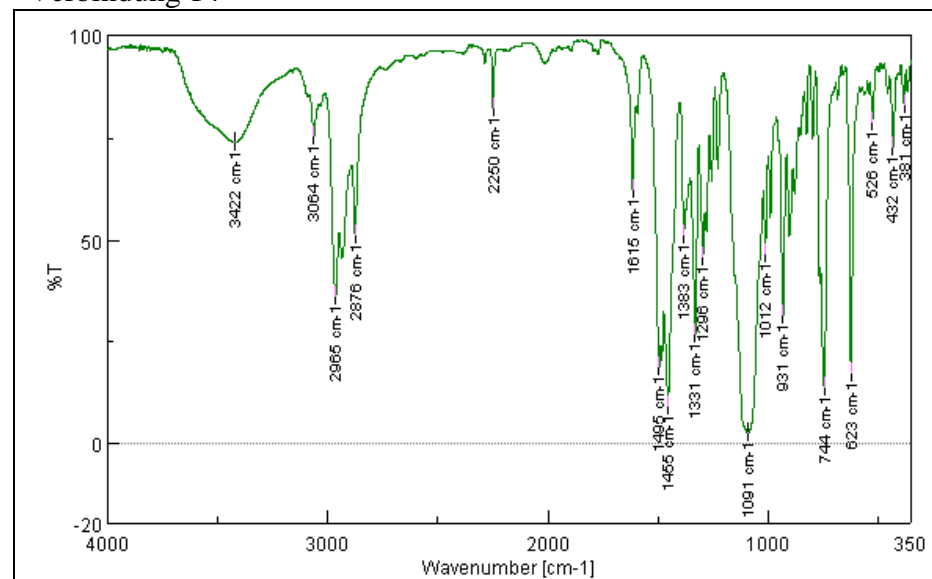
Verbindung 11



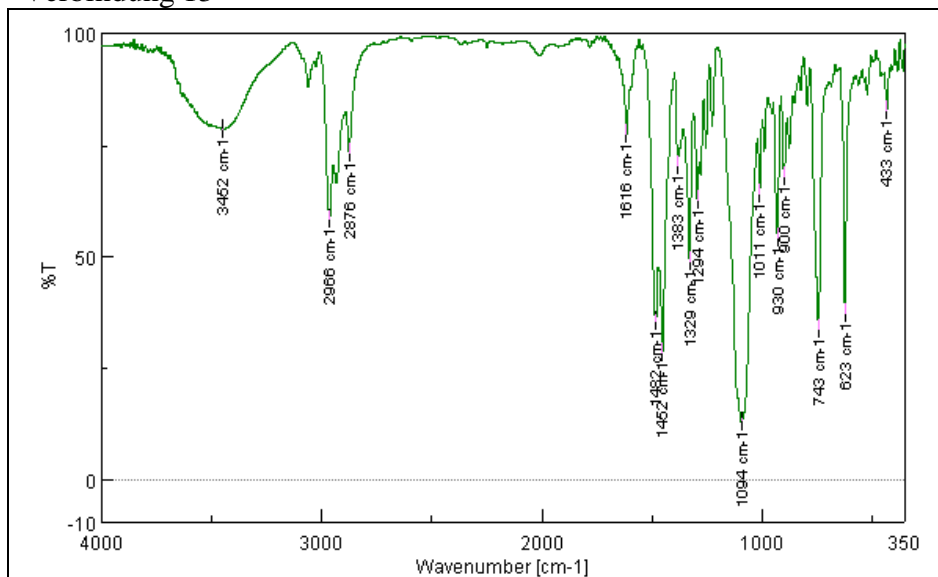
Verbindung 12



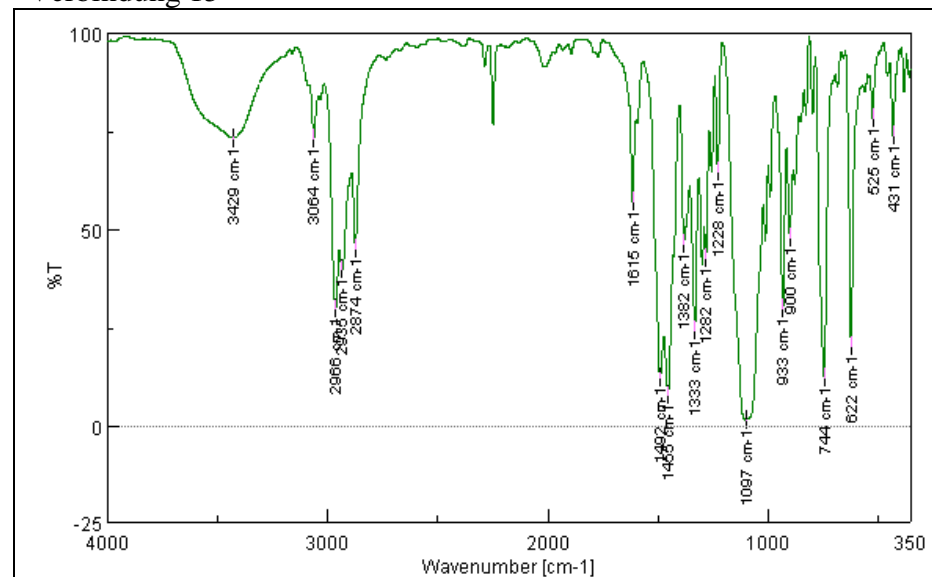
Verbindung 14



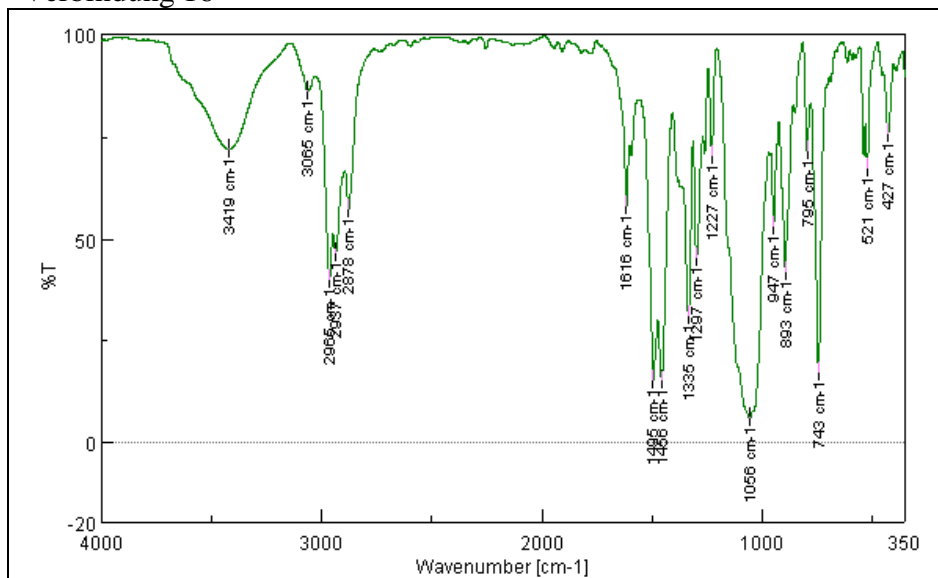
Verbindung 13



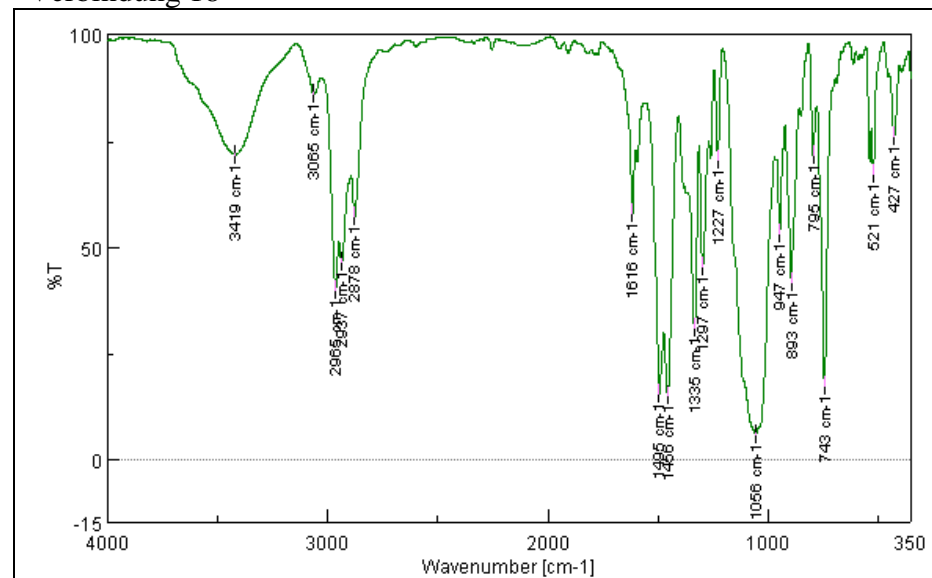
Verbindung 15



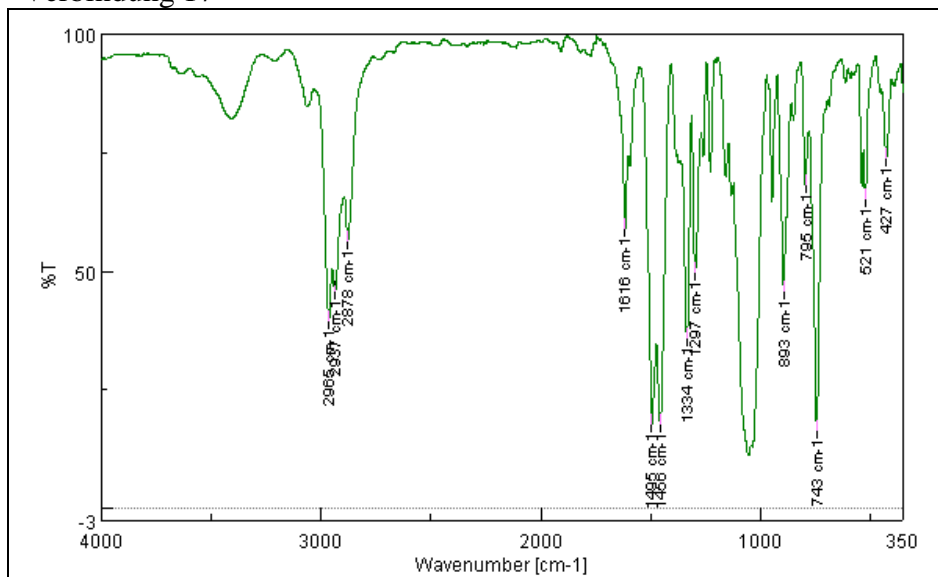
Verbindung 16



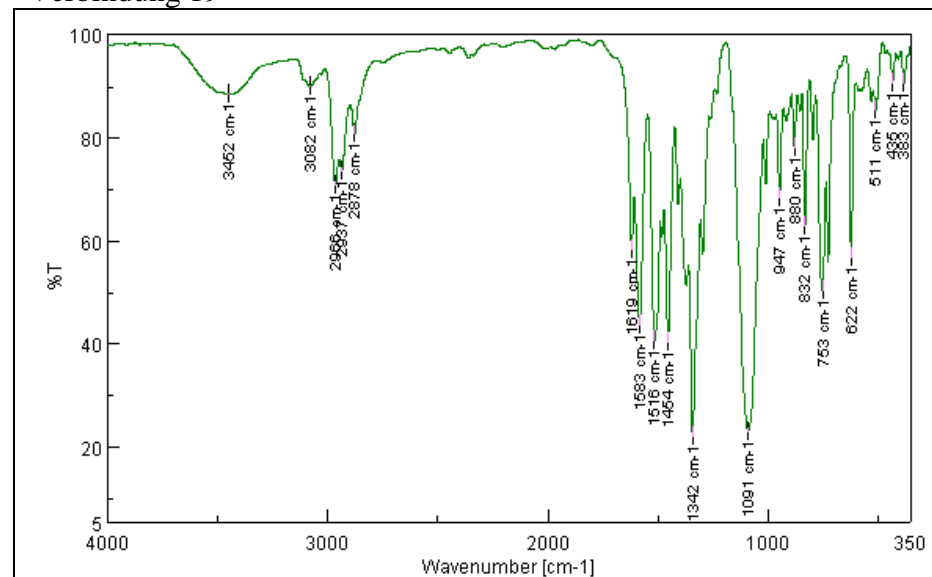
Verbindung 18



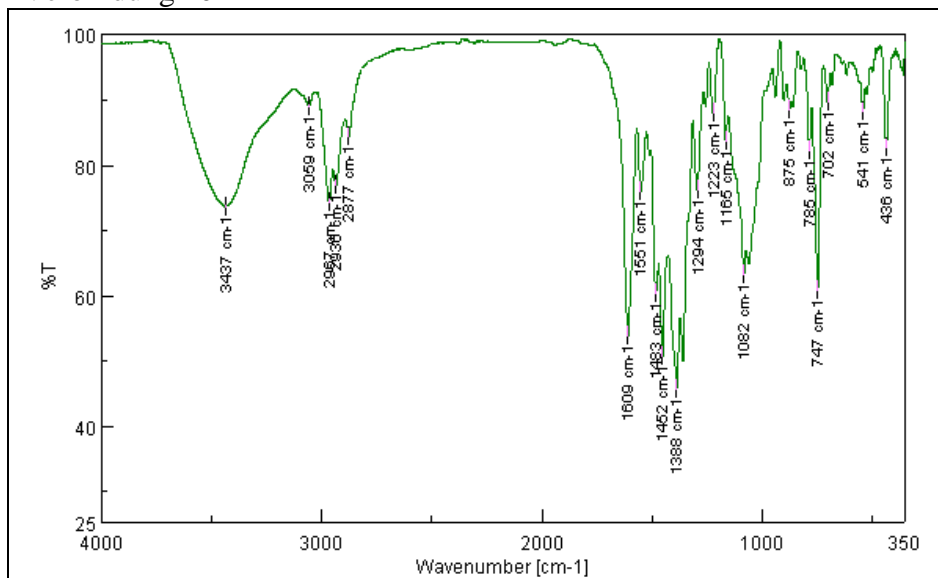
Verbindung 17



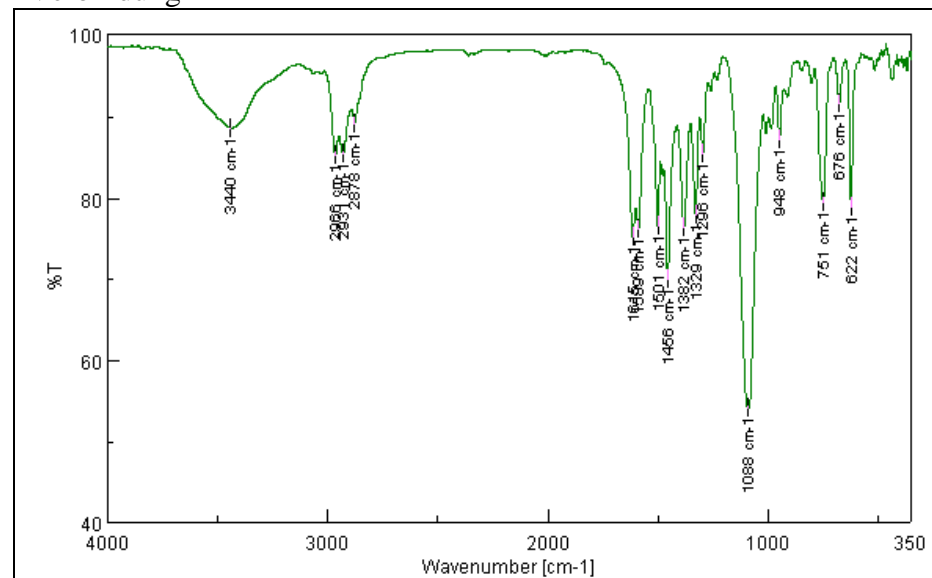
Verbindung 19



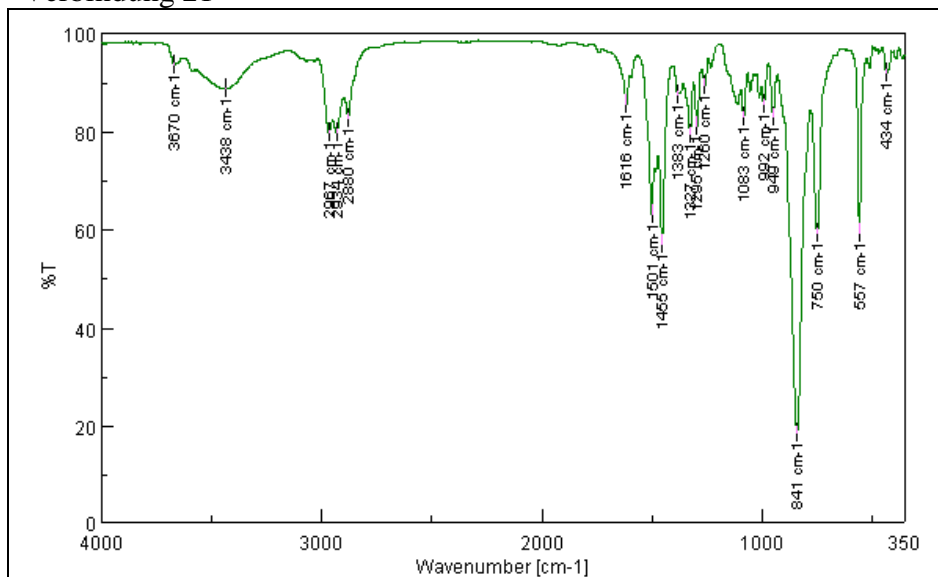
Verbindung 20



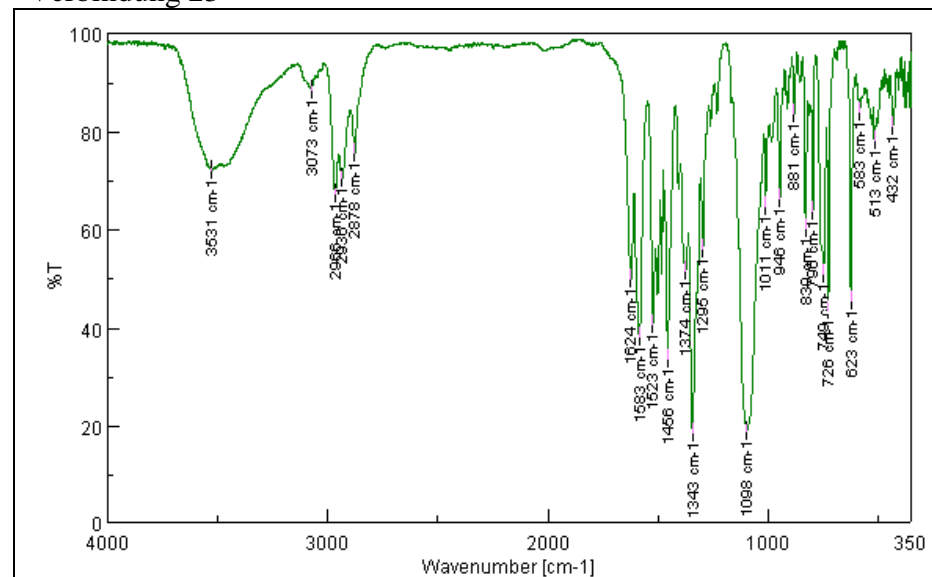
Verbindung 22



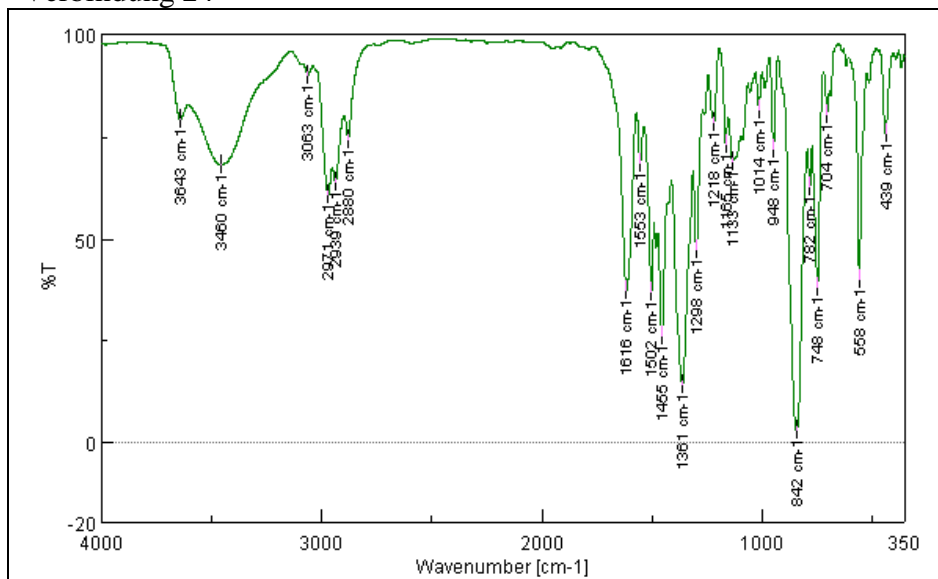
Verbindung 21



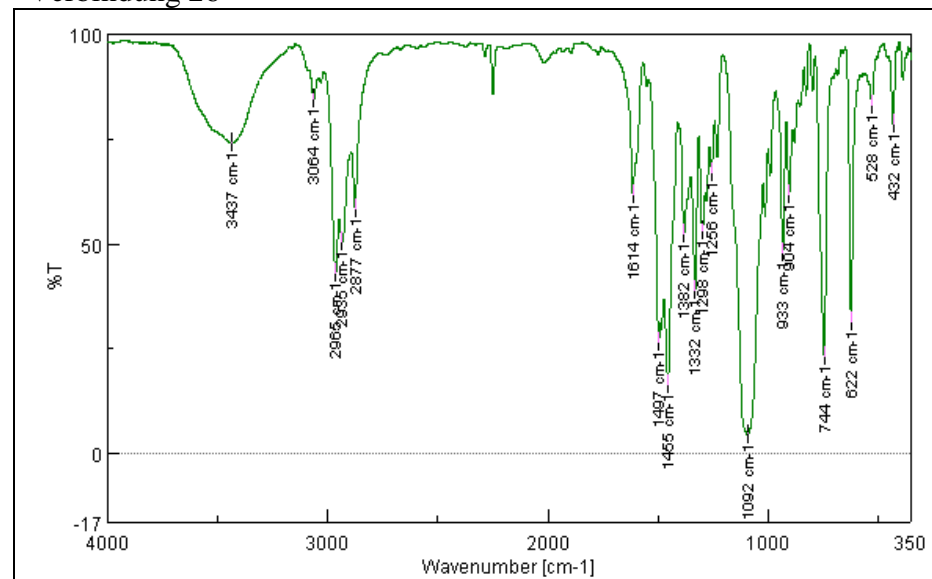
Verbindung 23



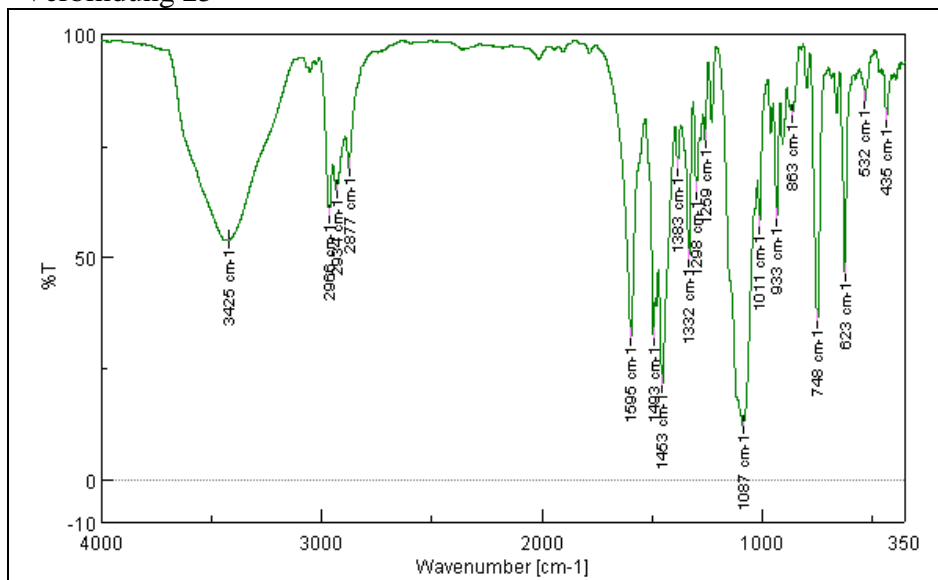
Verbindung 24



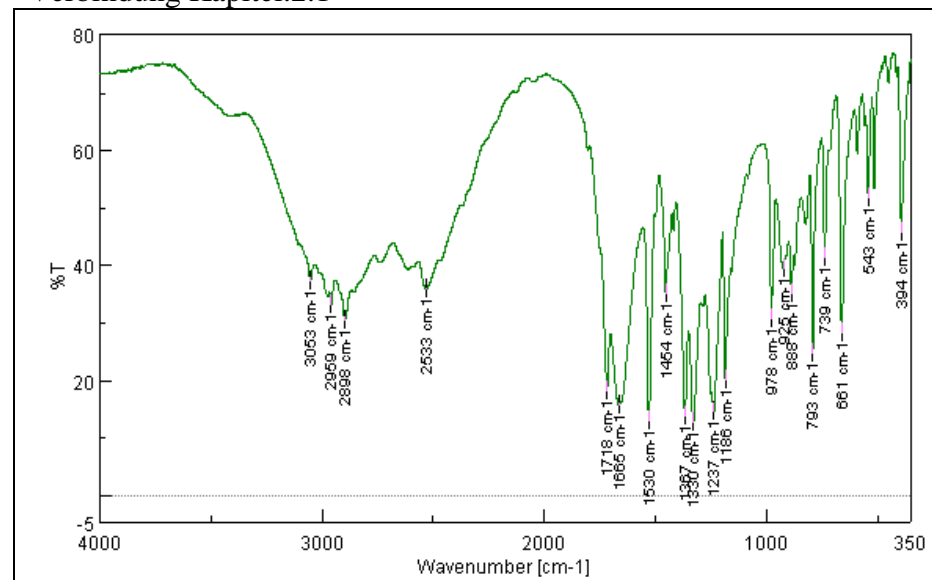
Verbindung 26



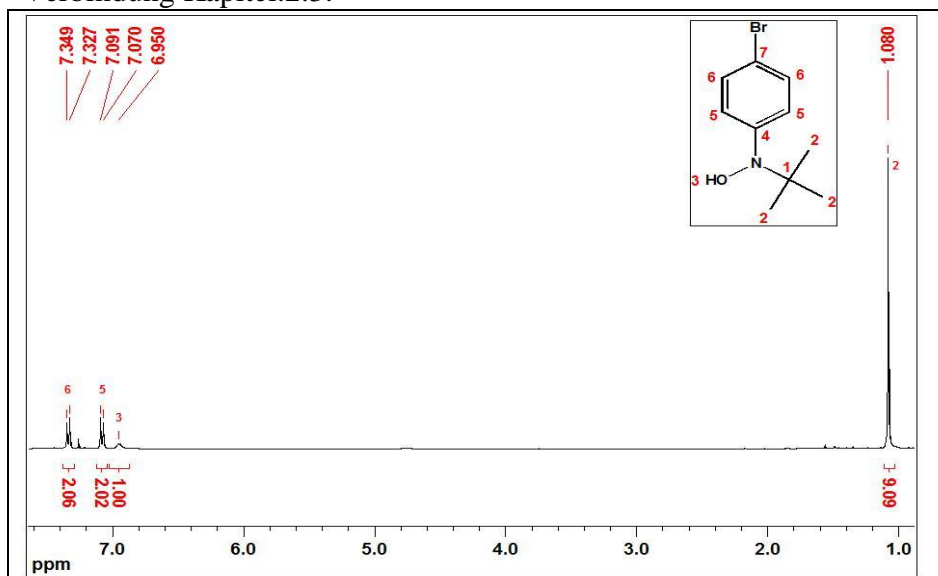
Verbindung 25



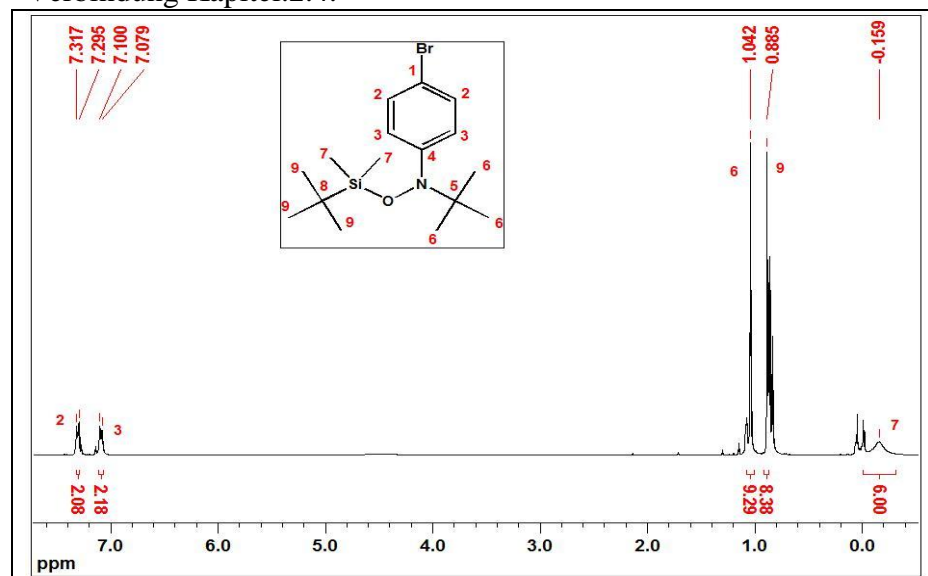
Verbindung Kapitel.2.1



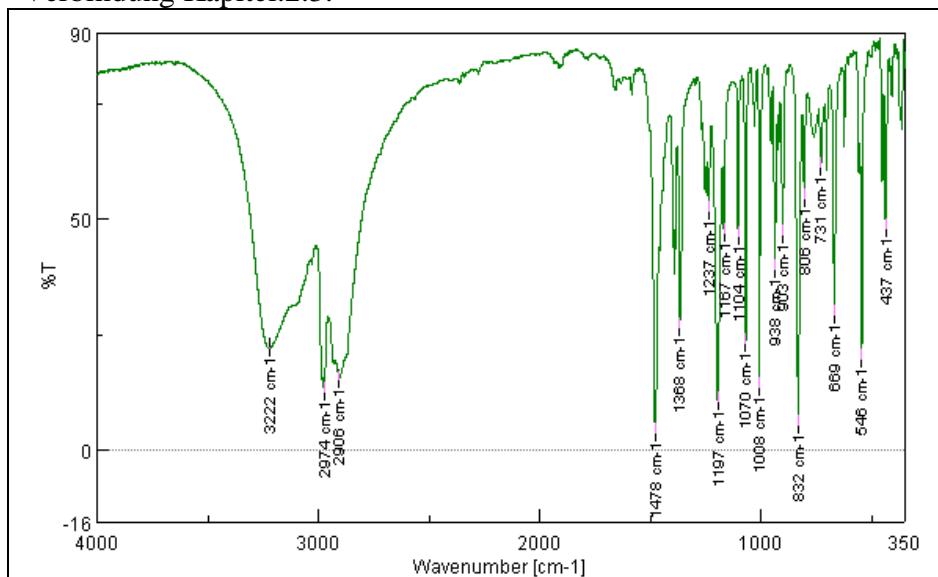
Verbindung Kapitel.2.3.



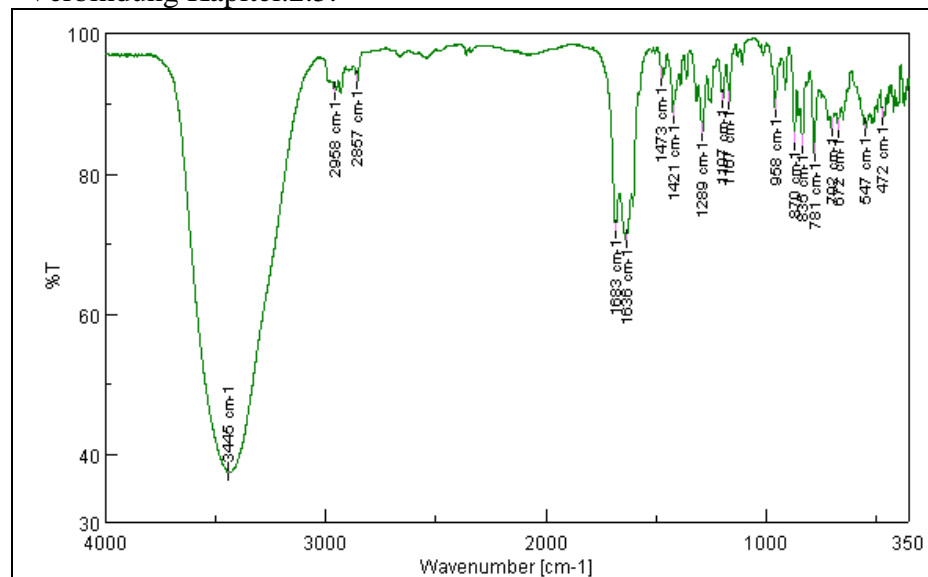
Verbindung Kapitel.2.4.



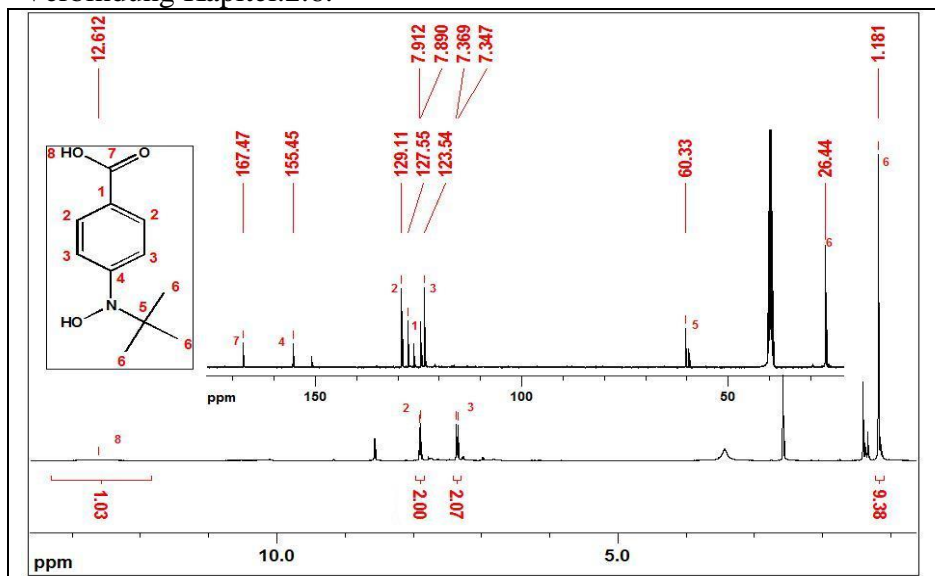
Verbindung Kapitel.2.3.



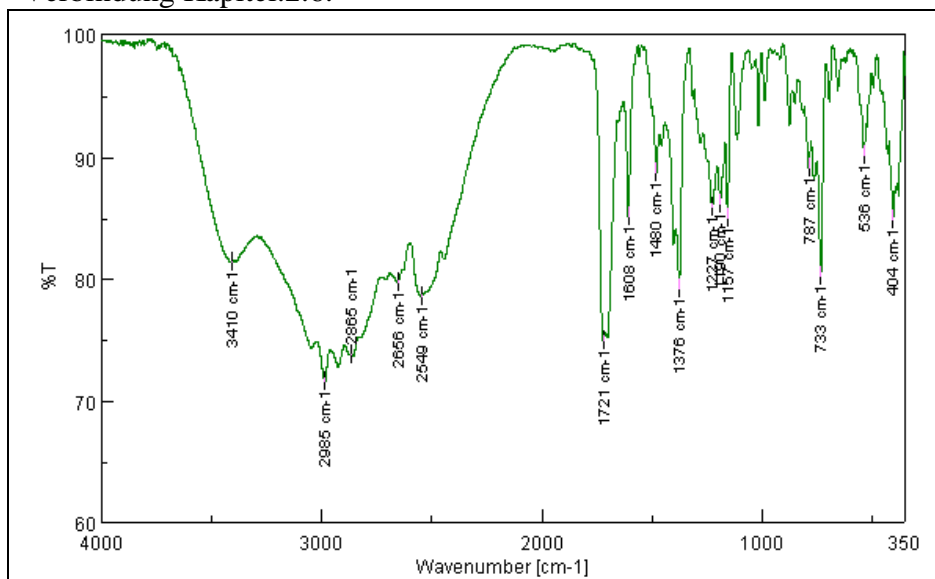
Verbindung Kapitel.2.5.



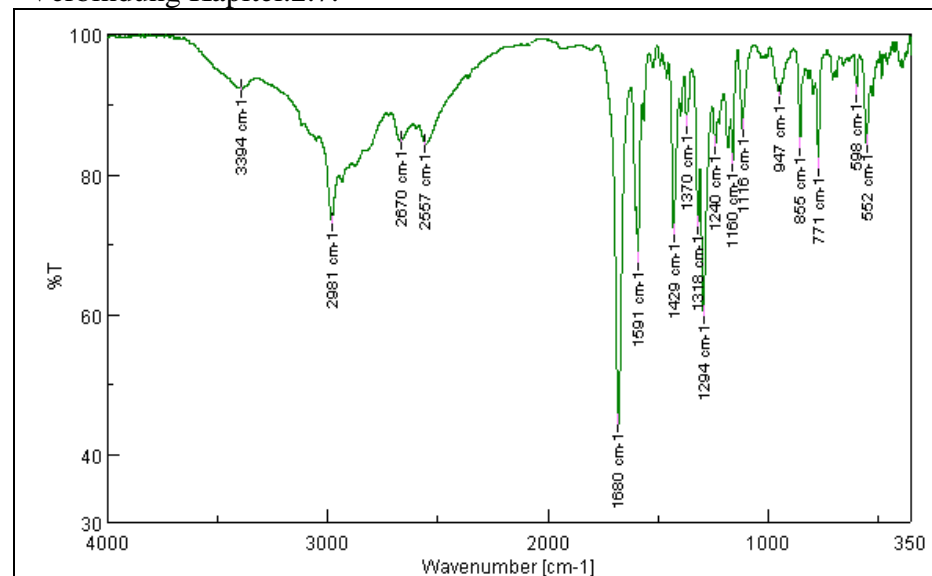
Verbindung Kapitel.2.6.



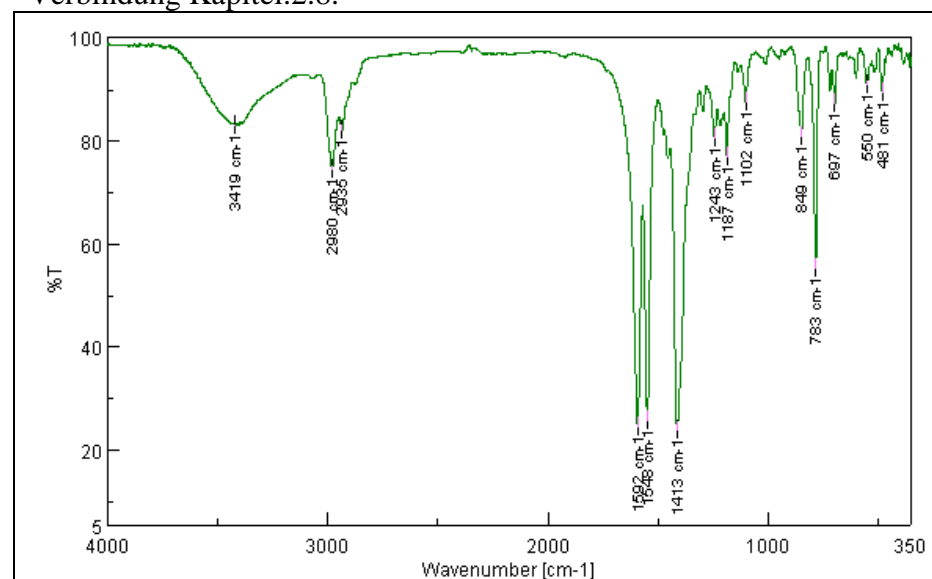
Verbindung Kapitel.2.6.



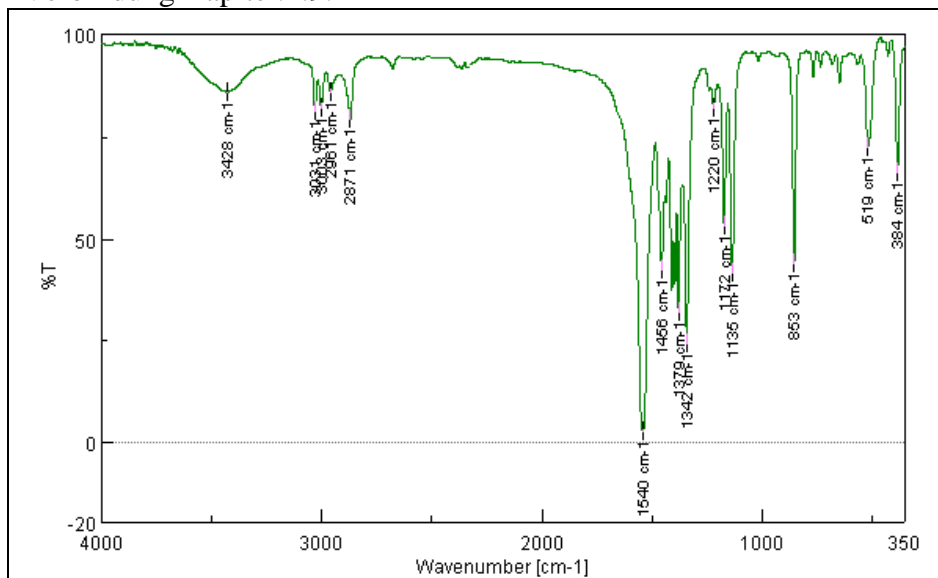
Verbindung Kapitel.2.7.



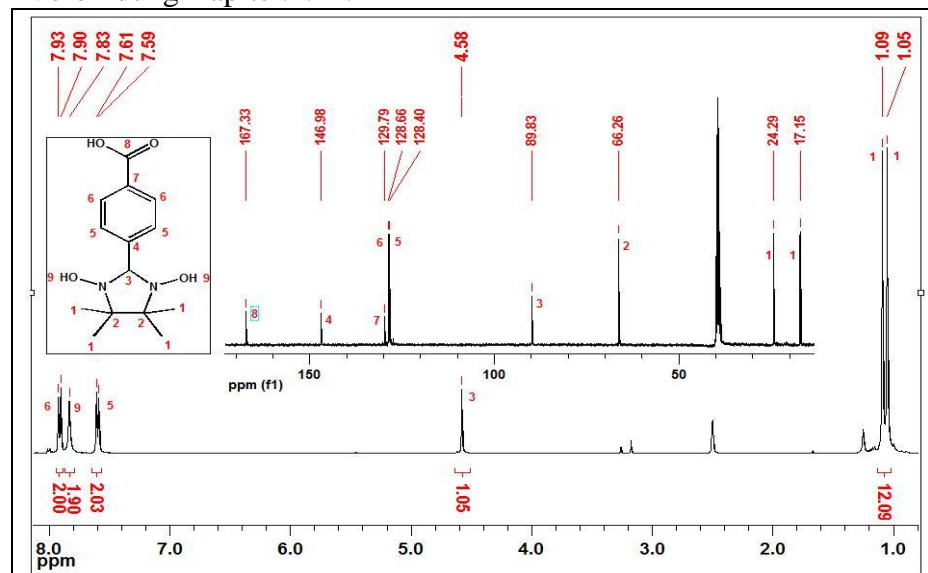
Verbindung Kapitel.2.8.



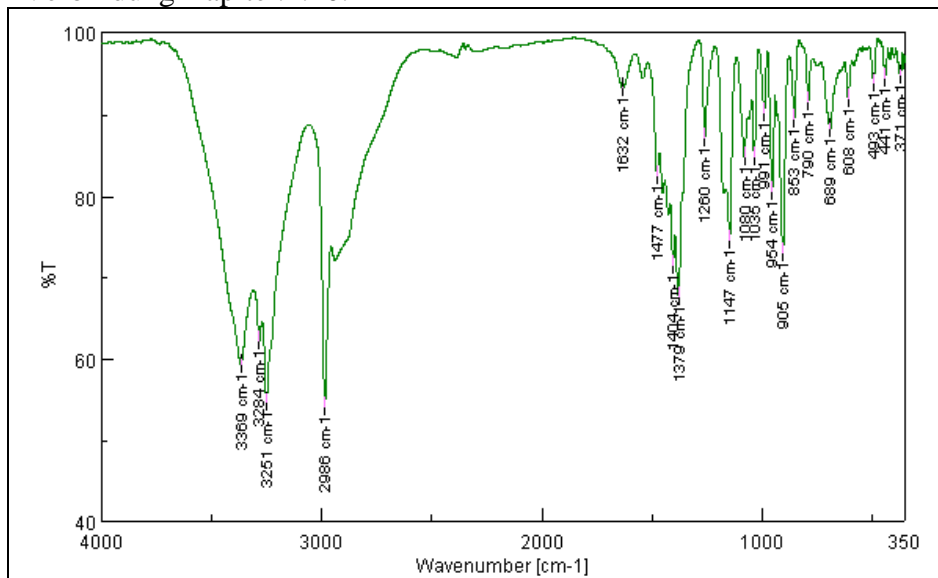
Verbindung Kapitel.2.9.



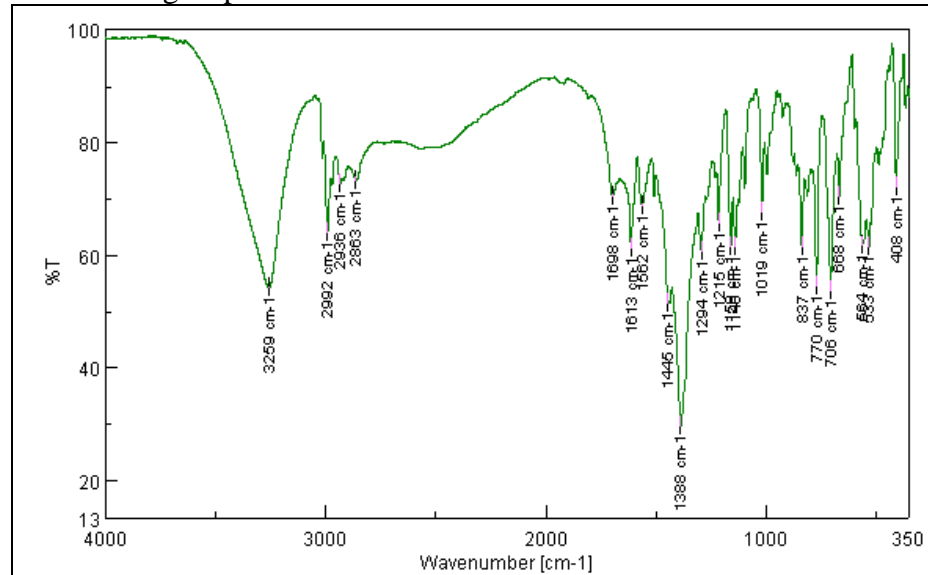
Verbindung Kapitel.2.11.



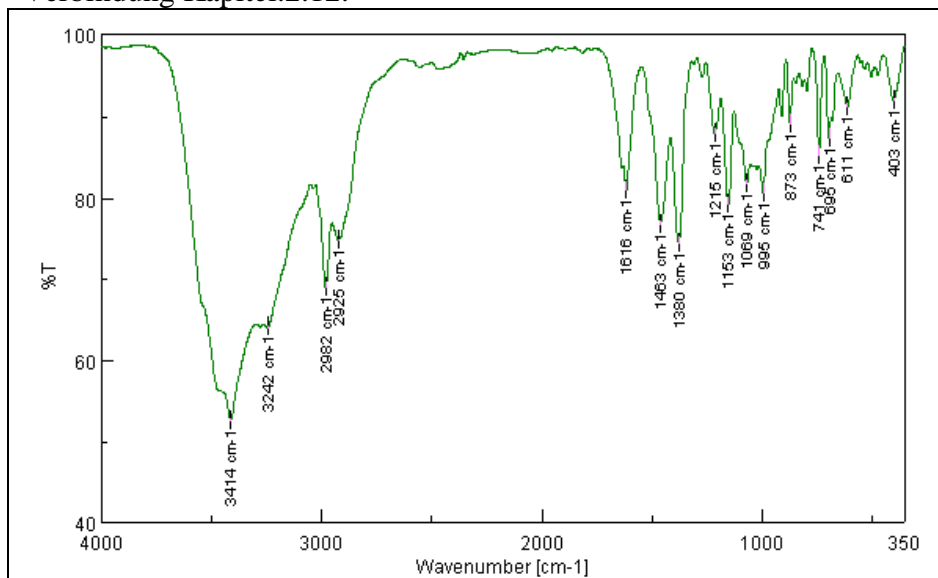
Verbindung Kapitel.2.10.



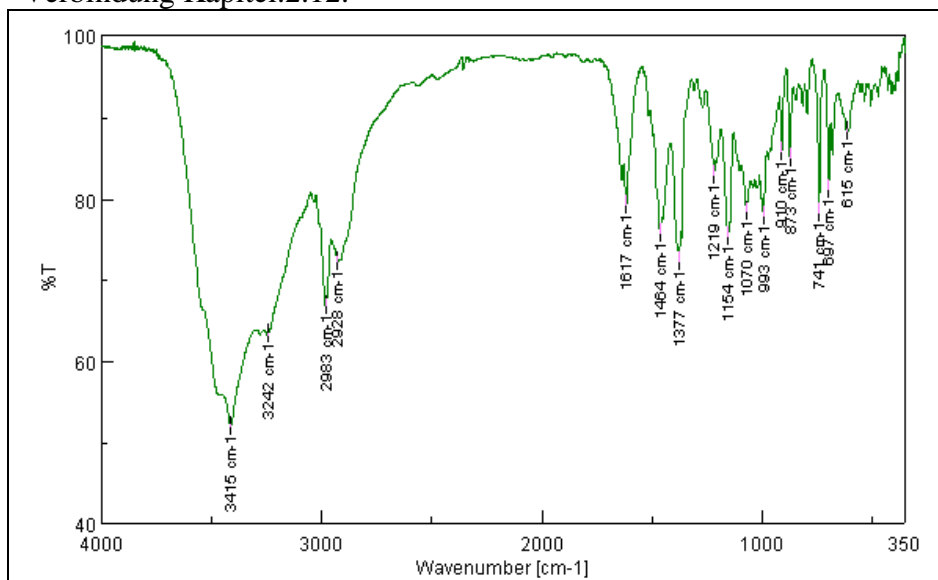
Verbindung Kapitel.2.11.



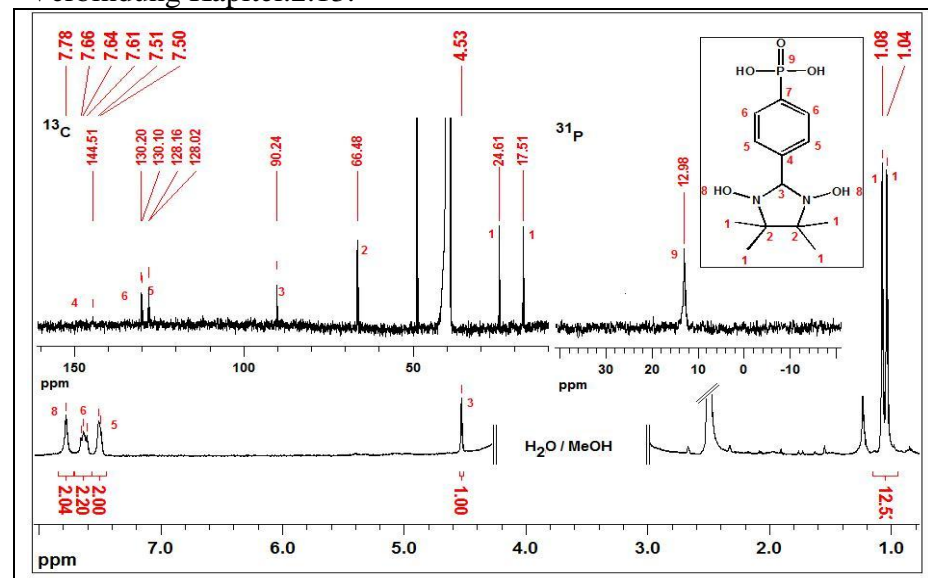
Verbindung Kapitel.2.12.



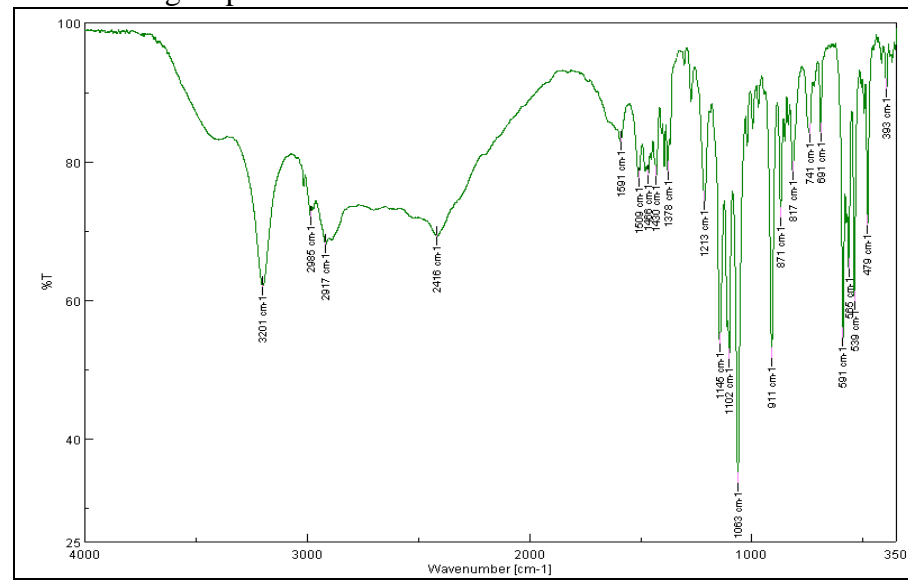
Verbindung Kapitel.2.12.



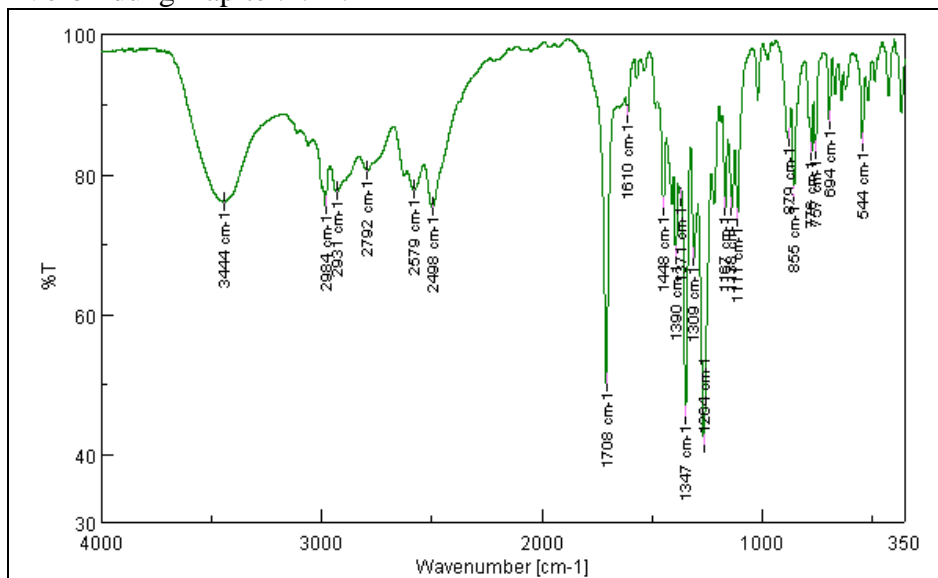
Verbindung Kapitel.2.13.



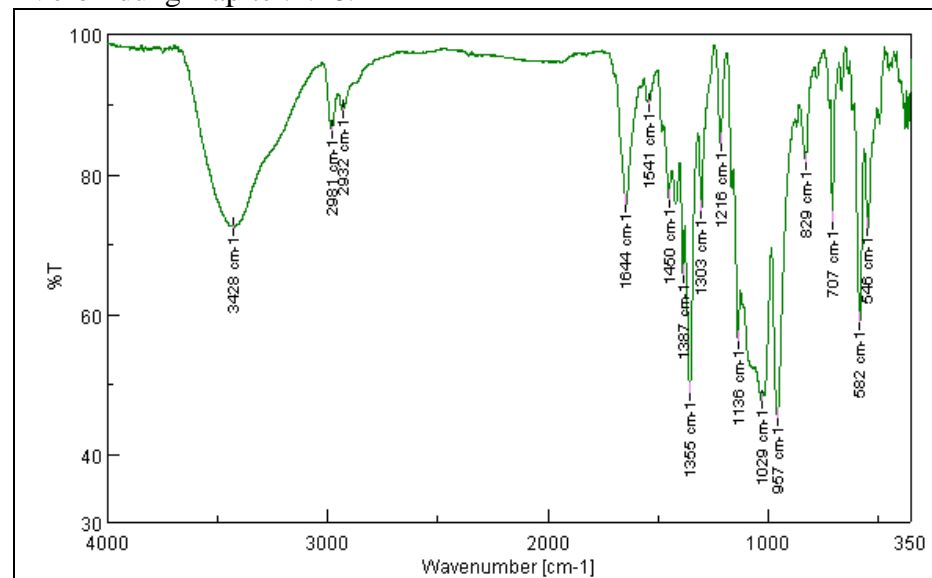
Verbindung Kapitel.2.13.



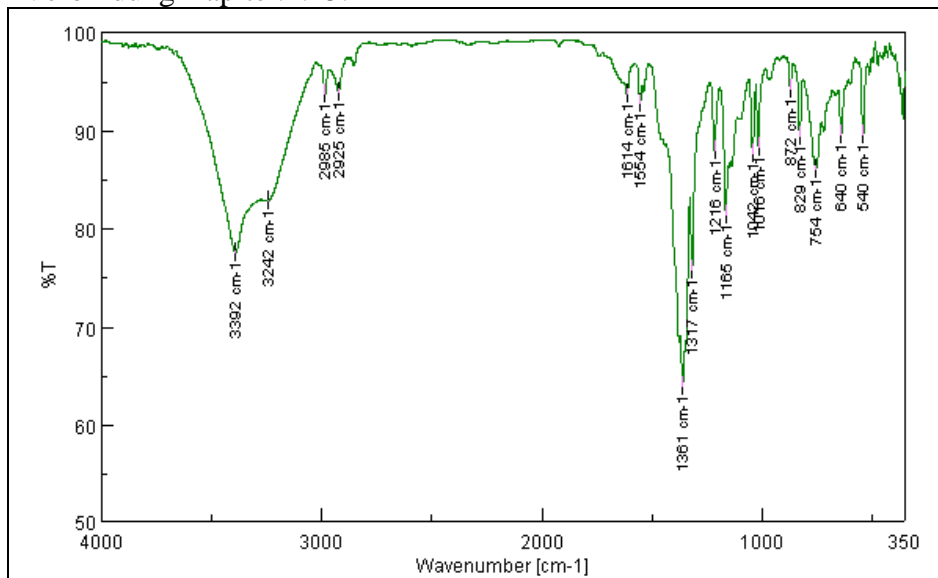
Verbindung Kapitel.2.14.



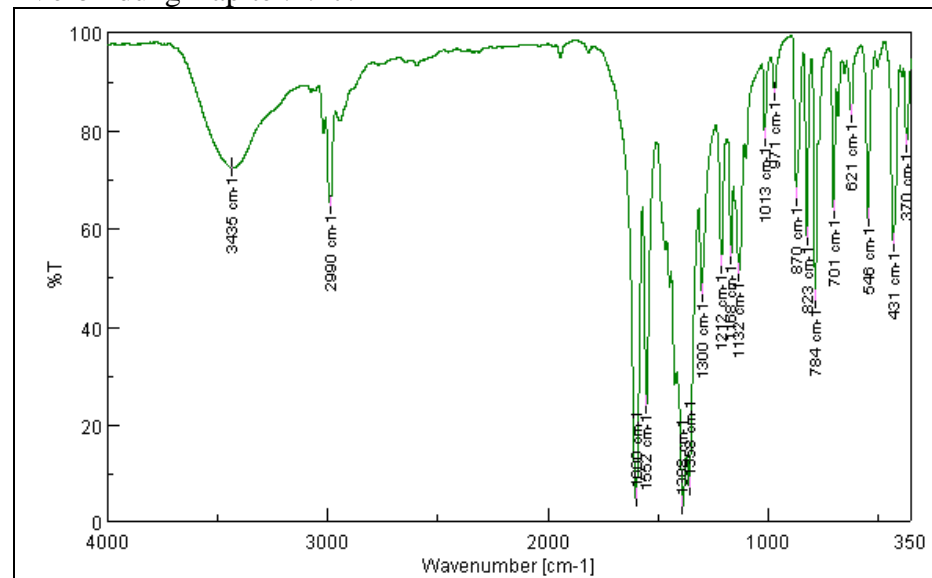
Verbindung Kapitel.2.16.



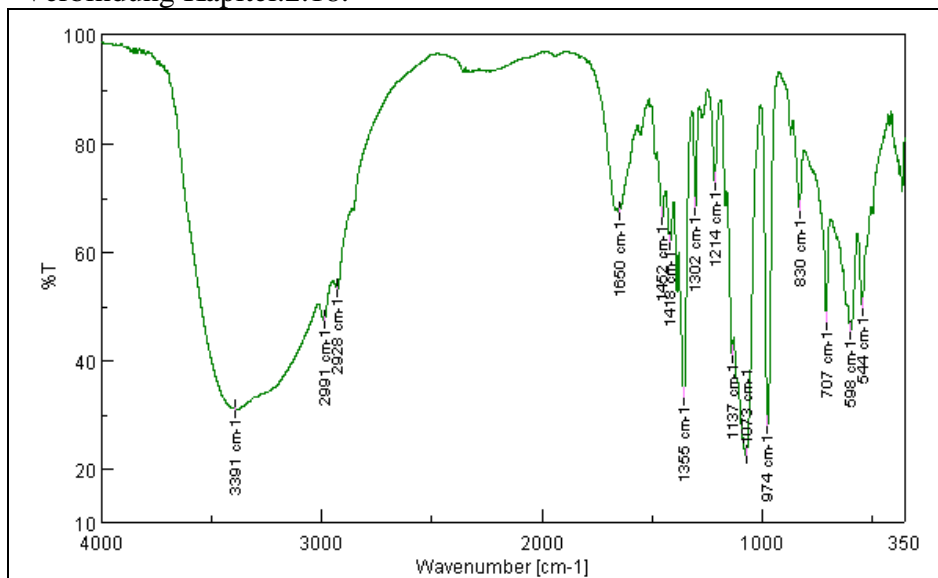
Verbindung Kapitel.2.15.



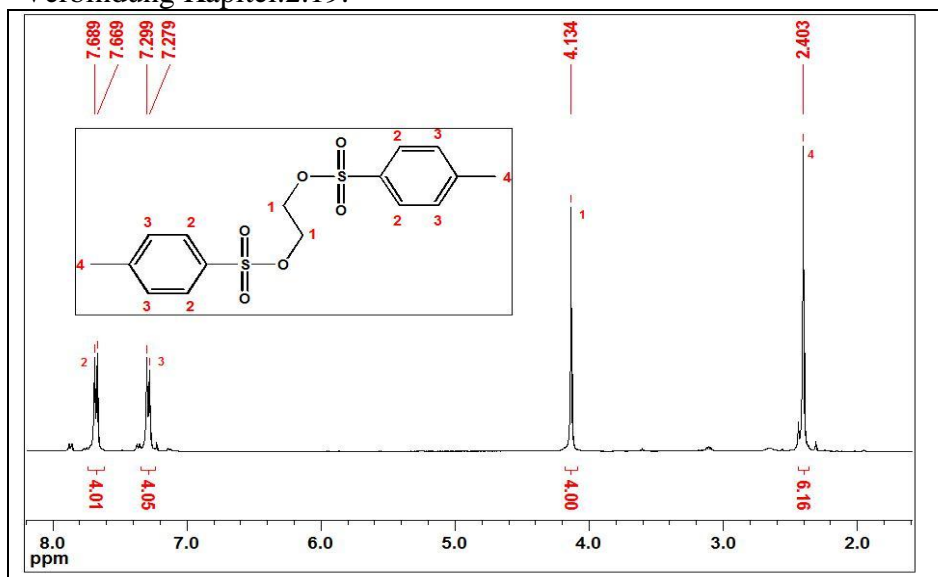
Verbindung Kapitel.2.17.



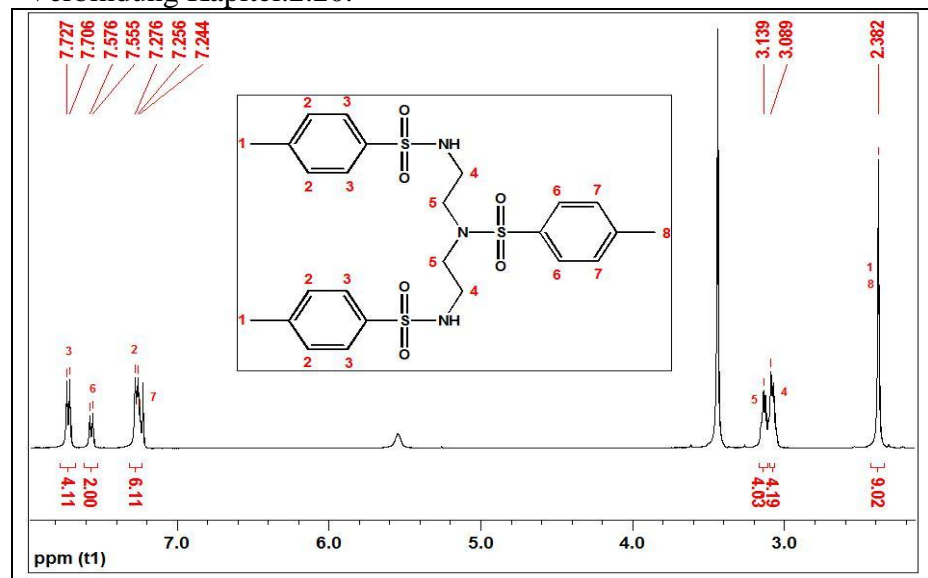
Verbindung Kapitel.2.18.



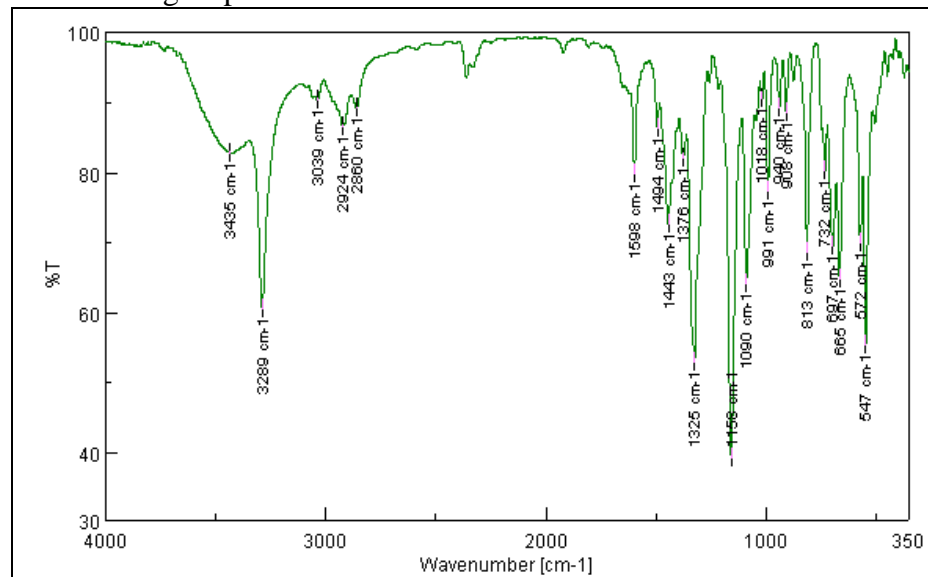
Verbindung Kapitel.2.19.



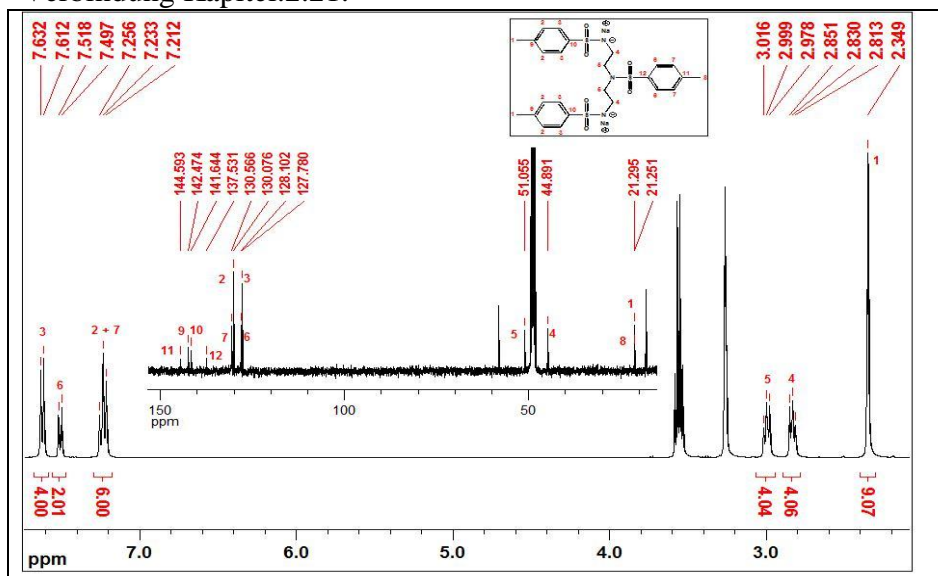
Verbindung Kapitel.2.20.



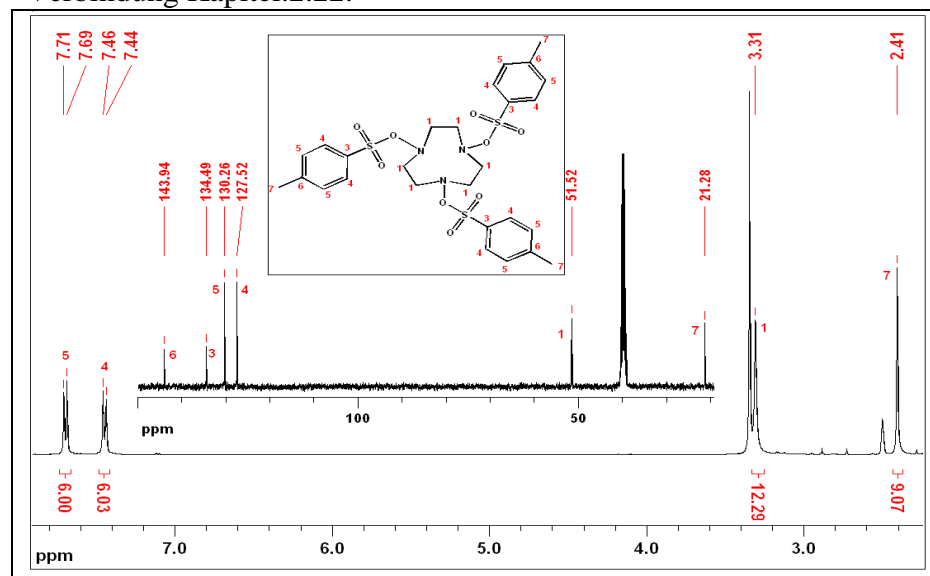
Verbindung Kapitel.2.20.



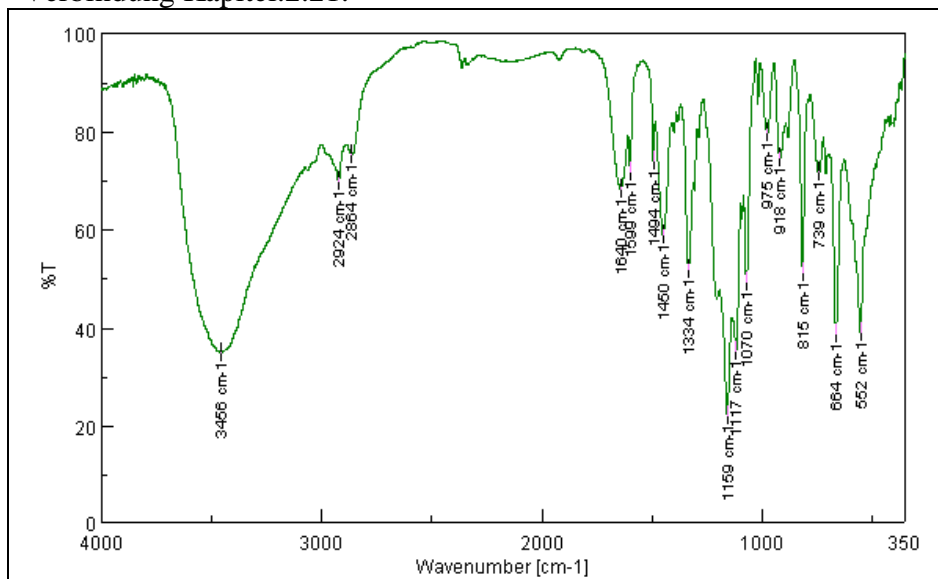
Verbindung Kapitel.2.21.



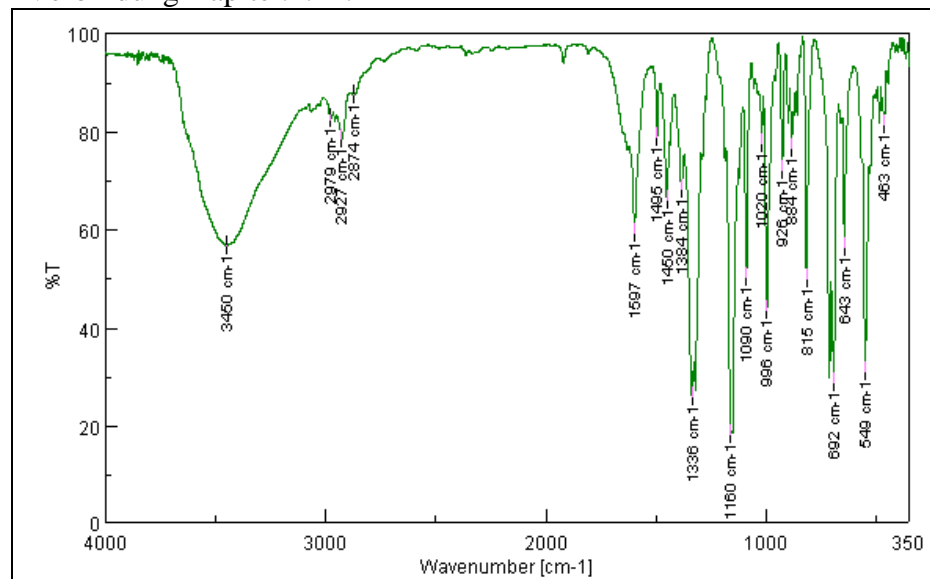
Verbindung Kapitel.2.22.



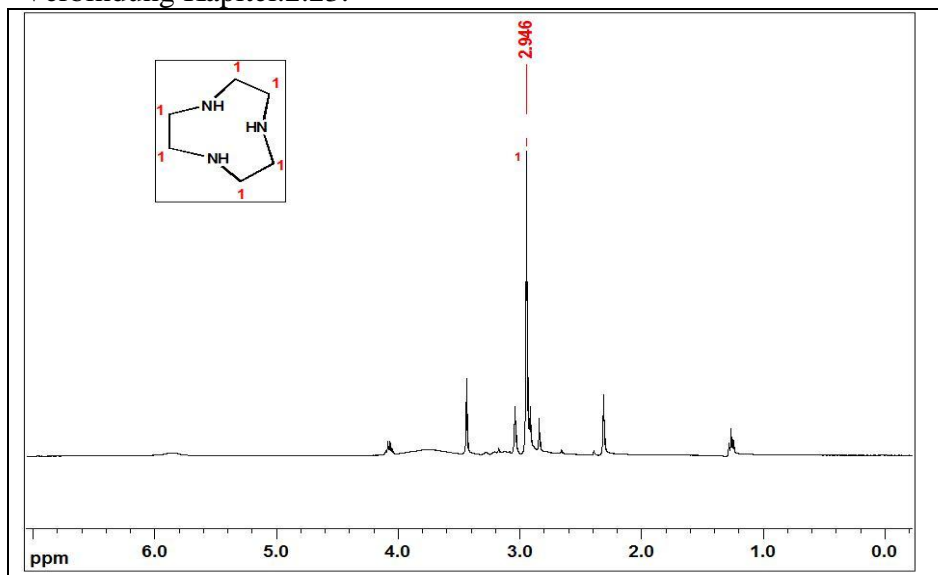
Verbindung Kapitel.2.21.



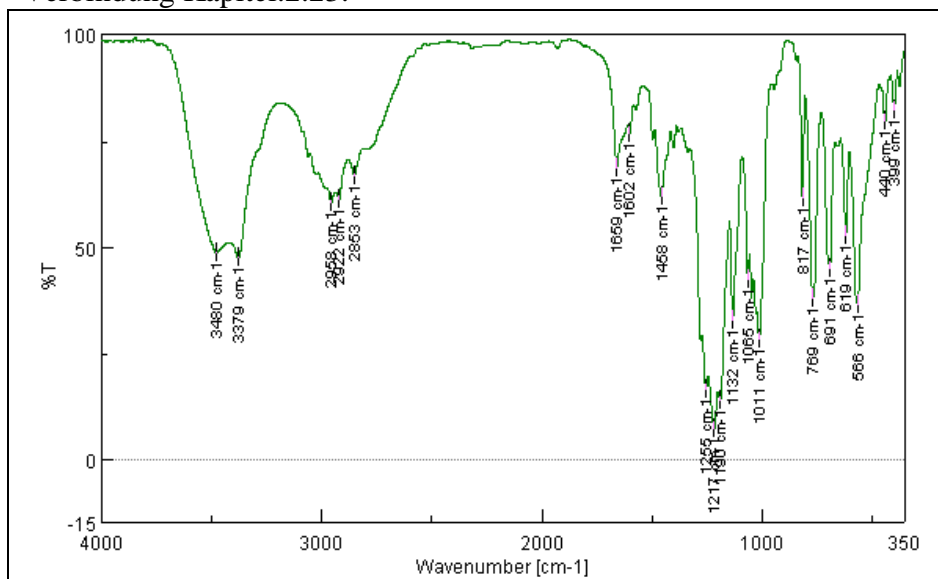
Verbindung Kapitel.2.22.



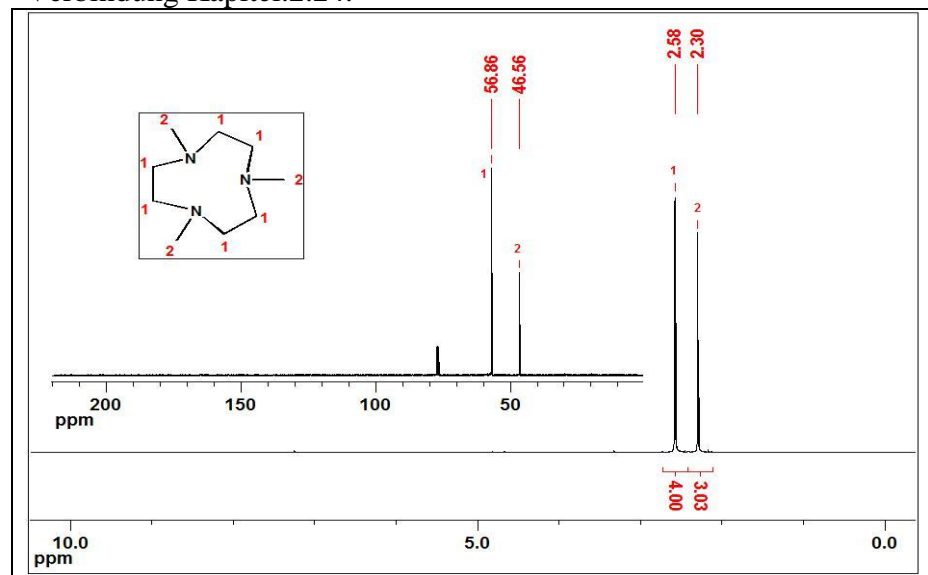
Verbindung Kapitel.2.23.



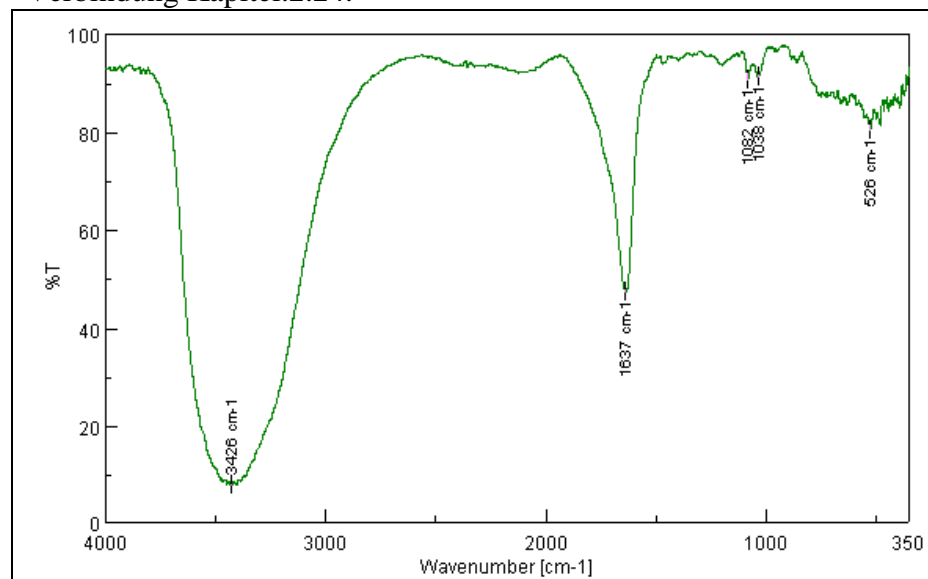
Verbindung Kapitel.2.23.



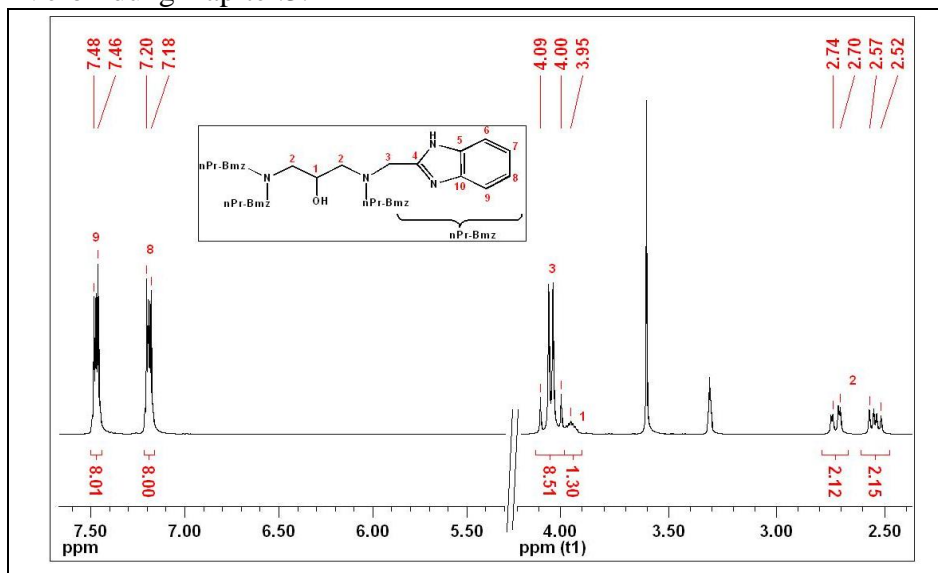
Verbindung Kapitel.2.24.



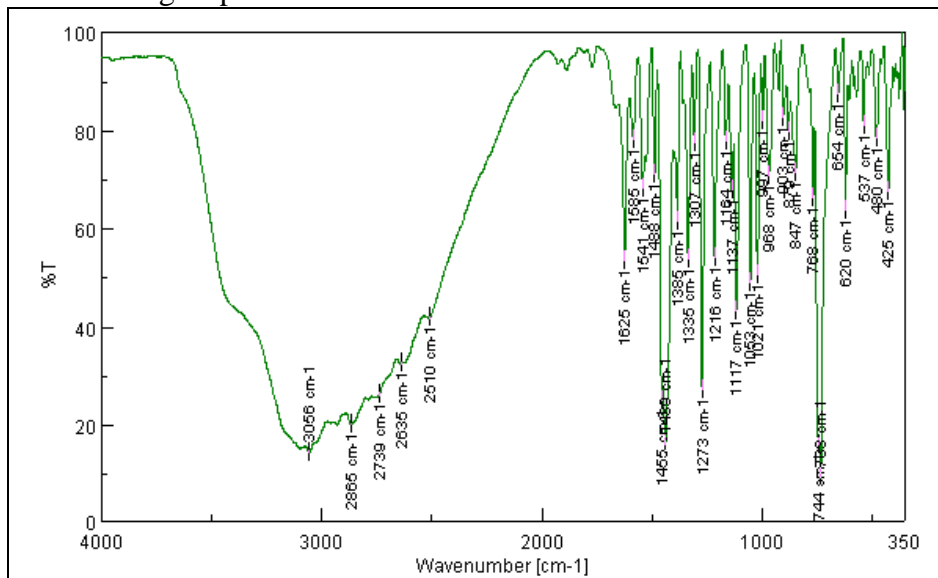
Verbindung Kapitel.2.24.



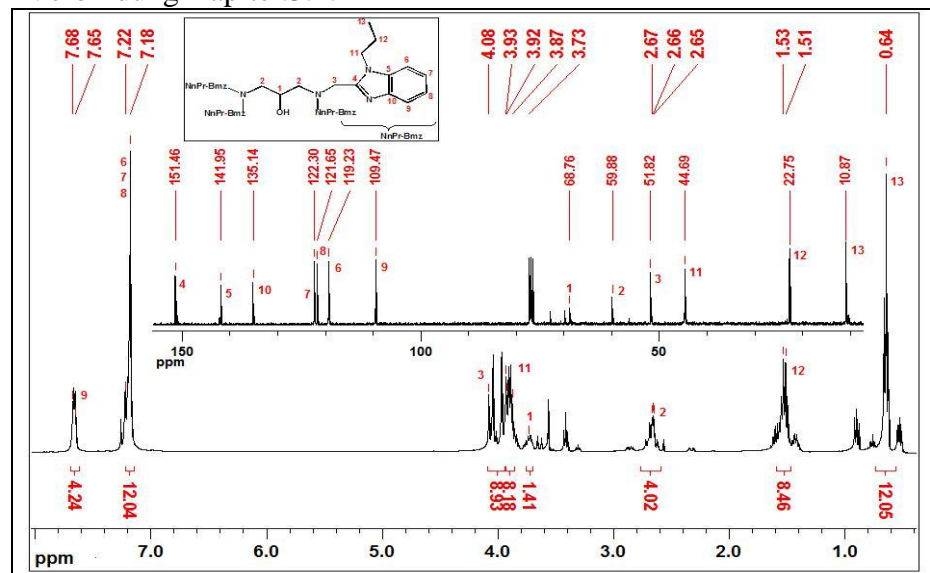
Verbindung Kapitel.3.1



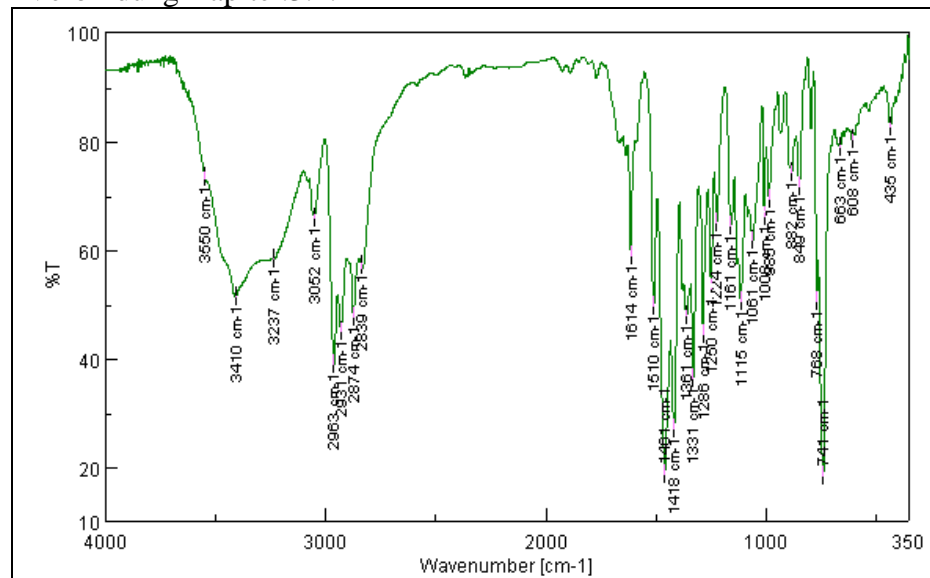
Verbindung Kapitel.3.1.



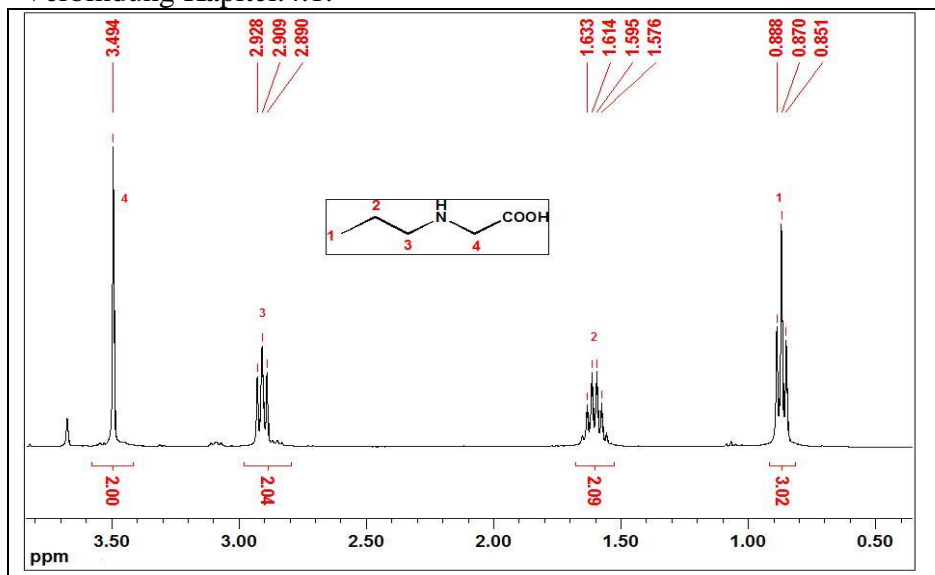
Verbindung Kapitel.3.2.



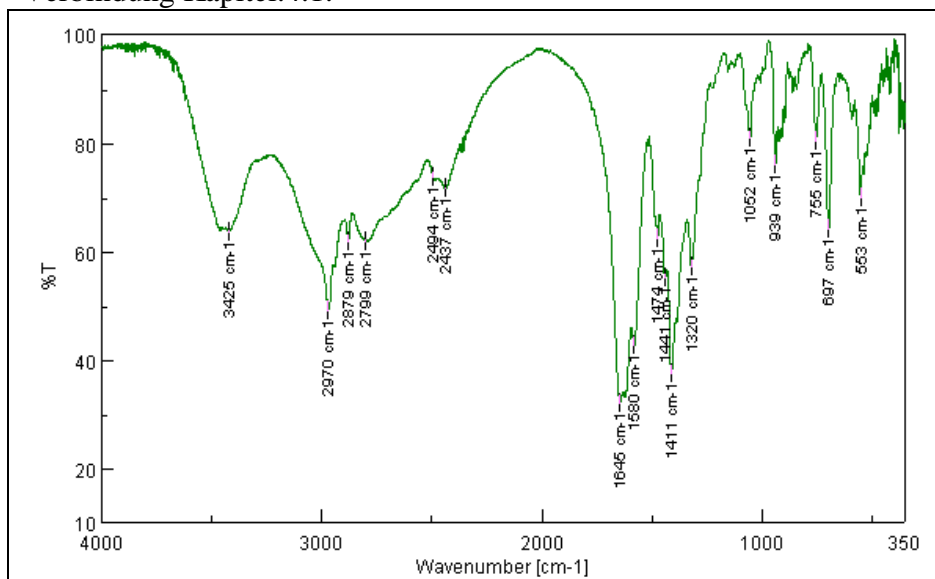
Verbindung Kapitel.3.2.



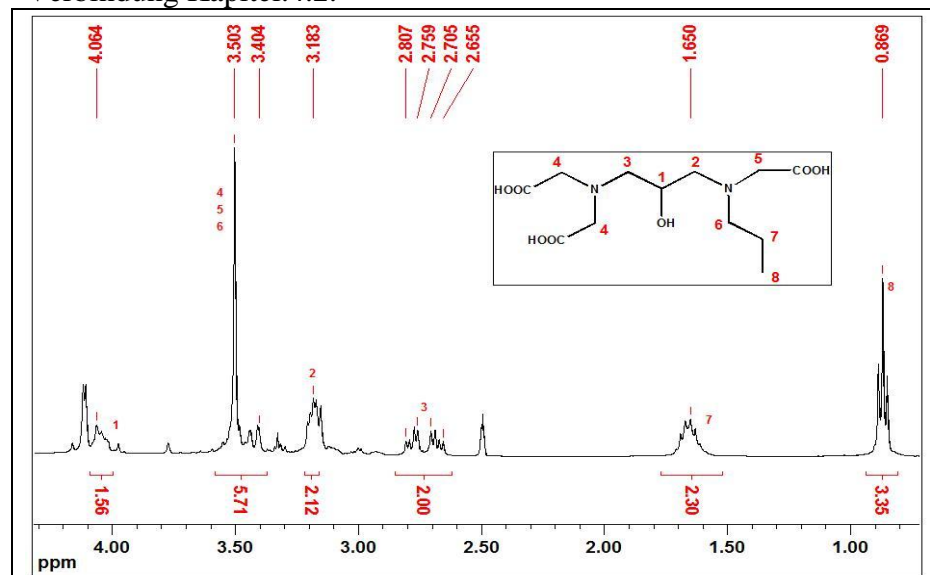
Verbindung Kapitel.4.1.



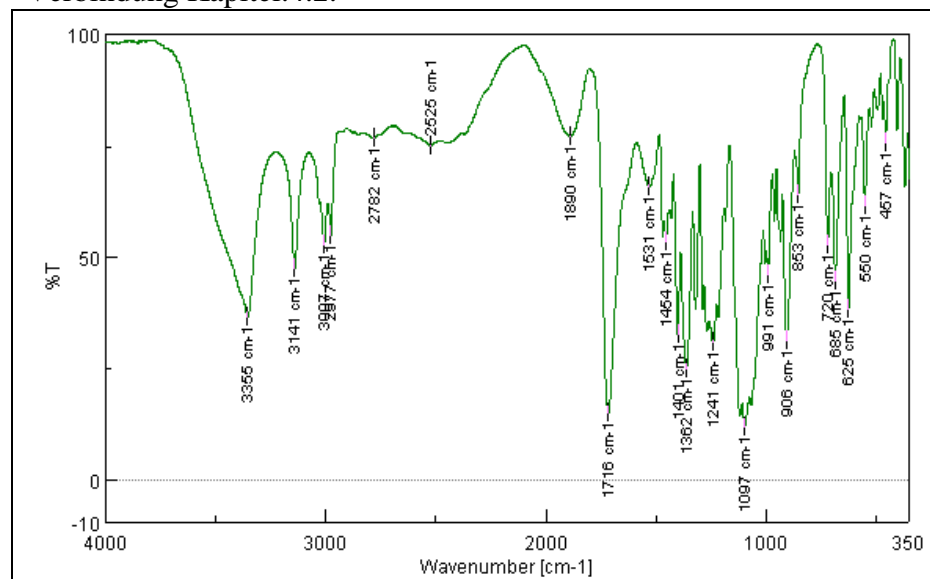
Verbindung Kapitel.4.1.



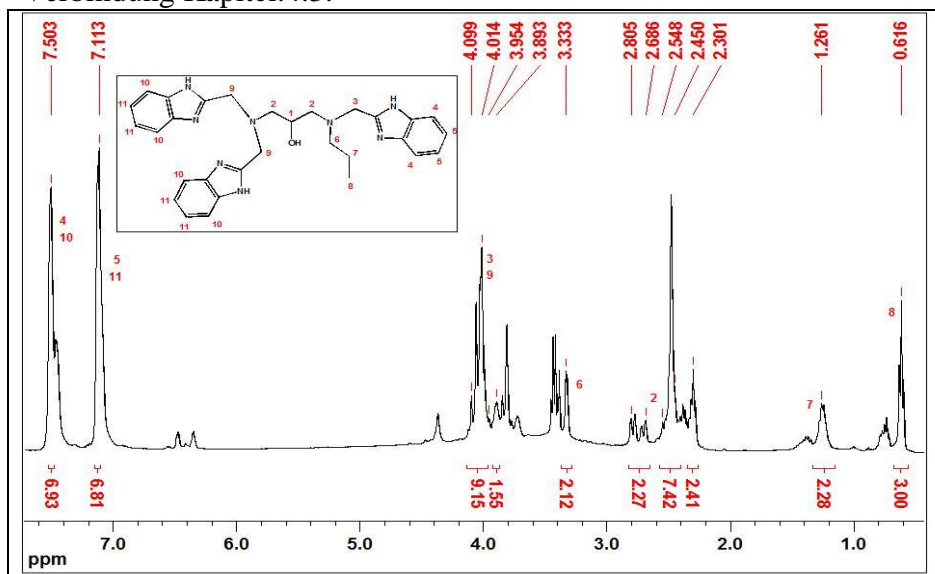
Verbindung Kapitel.4.2.



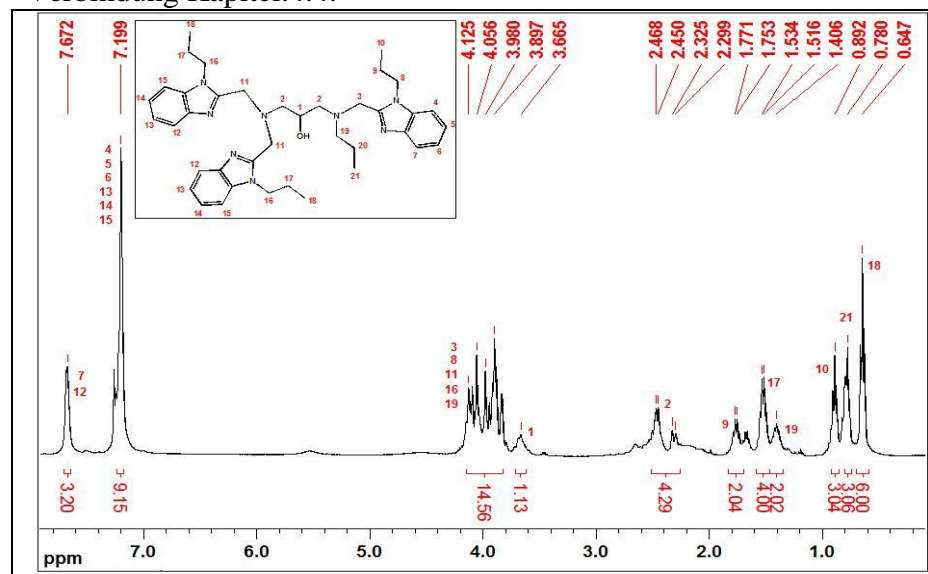
Verbindung Kapitel.4.2.



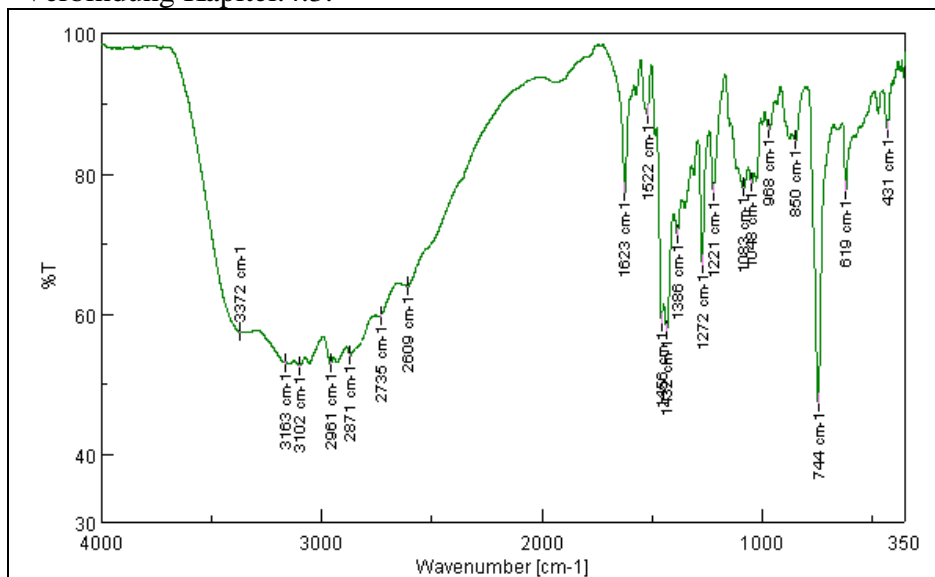
Verbindung Kapitel.4.3.



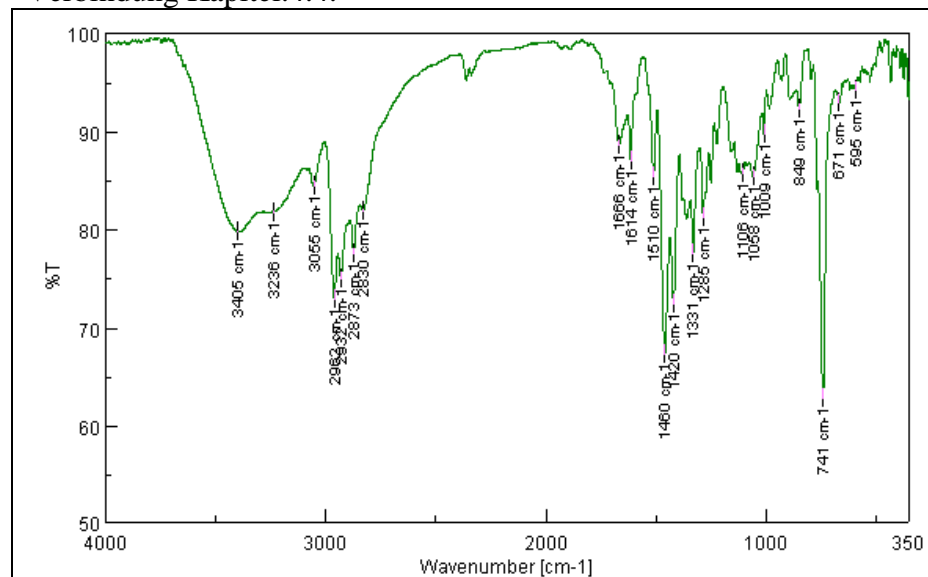
Verbindung Kapitel.4.4.



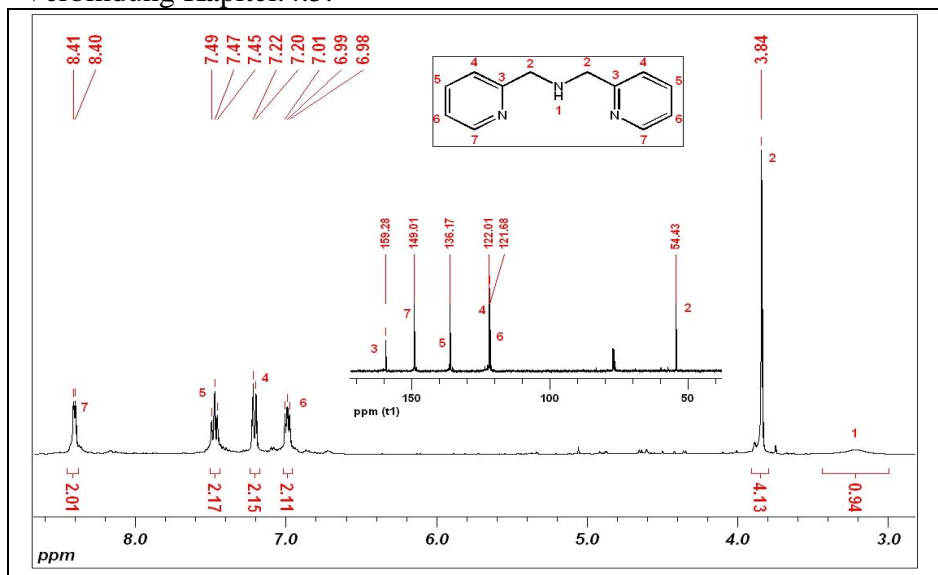
Verbindung Kapitel.4.3.



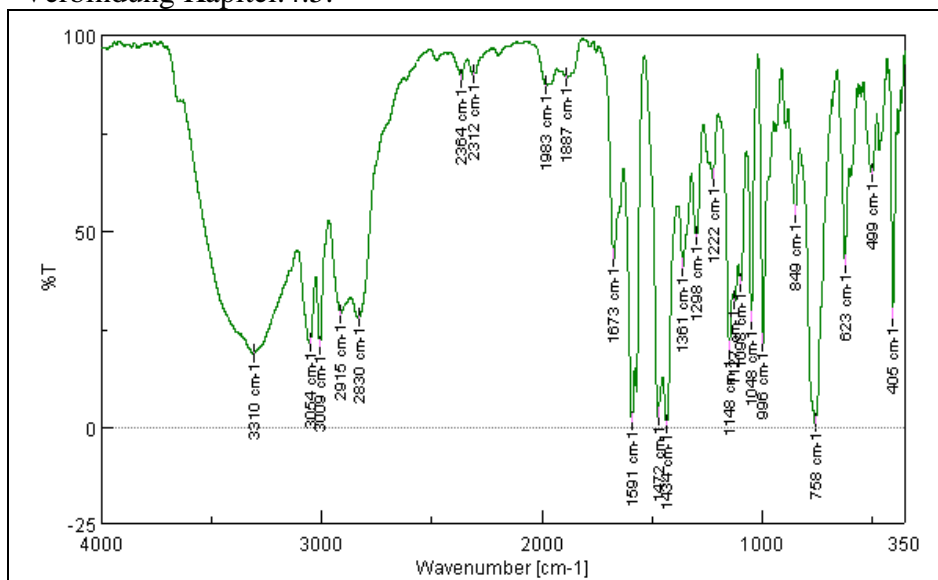
Verbindung Kapitel.4.4.



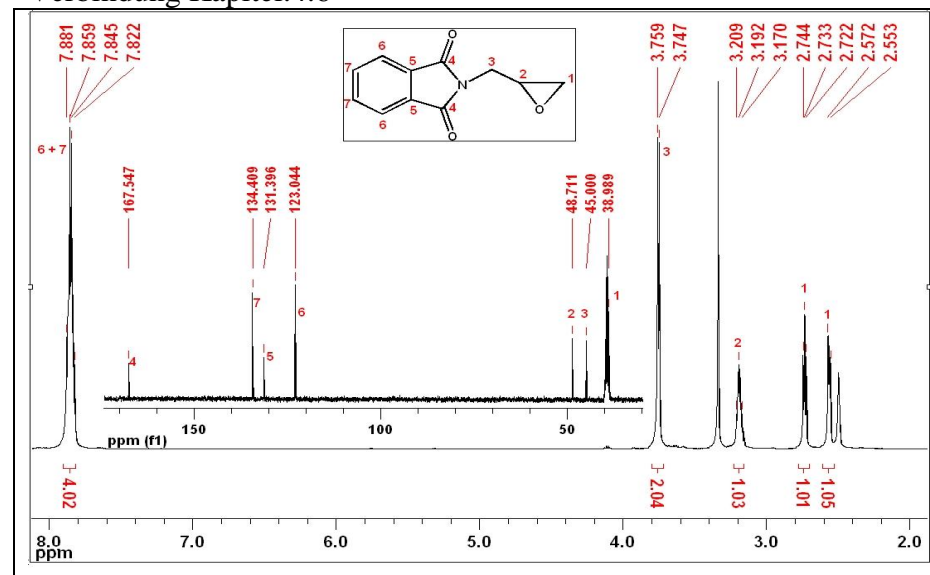
Verbindung Kapitel.4.5.



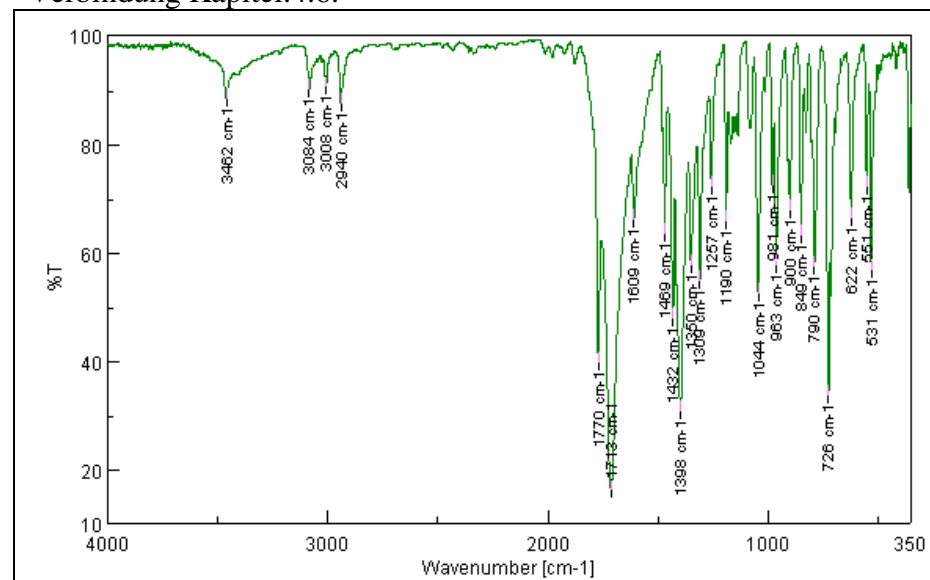
Verbindung Kapitel.4.5.



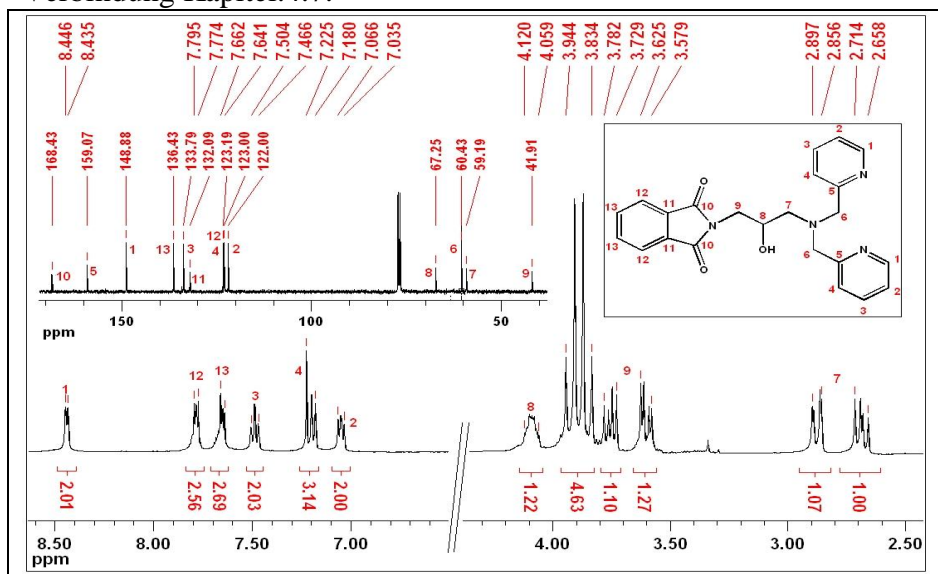
Verbindung Kapitel.4.6



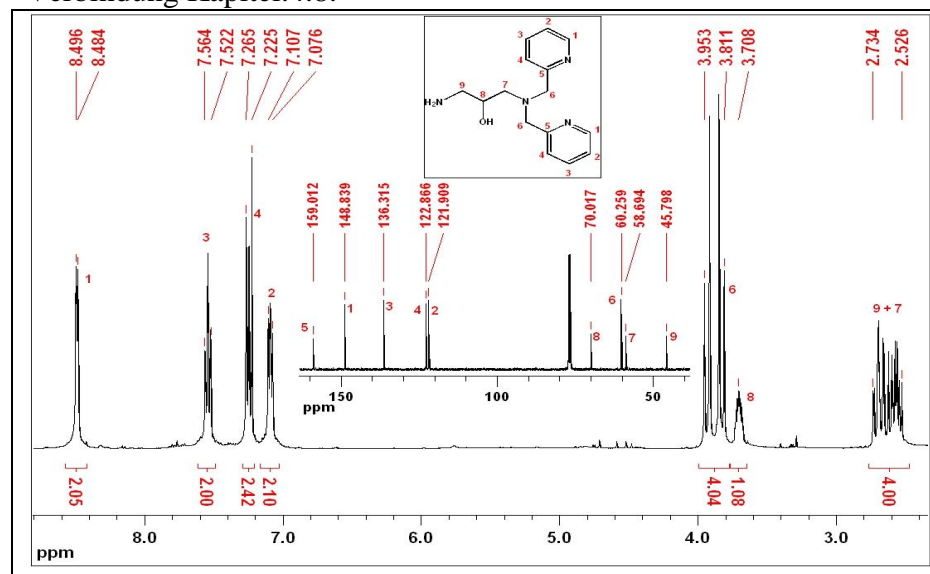
Verbindung Kapitel.4.6.



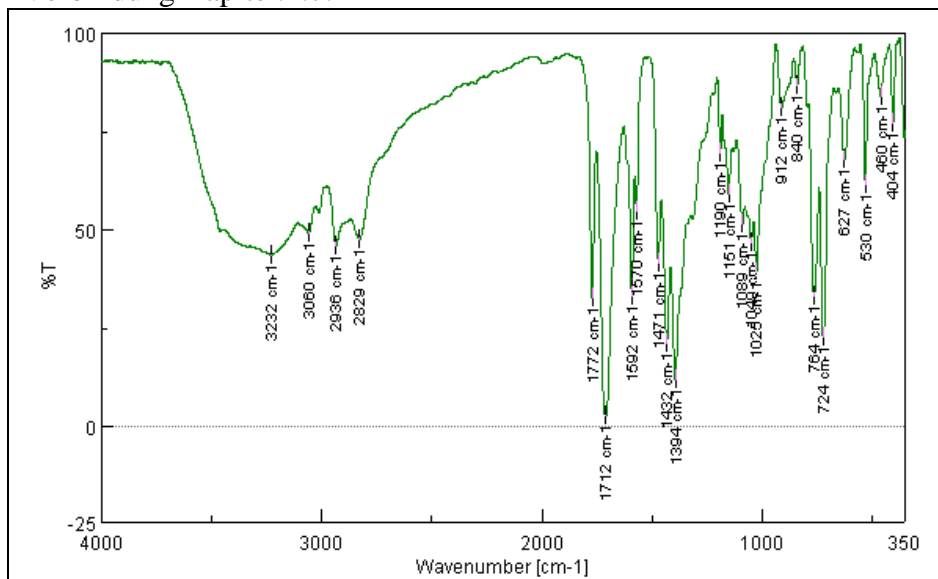
Verbindung Kapitel.4.7.



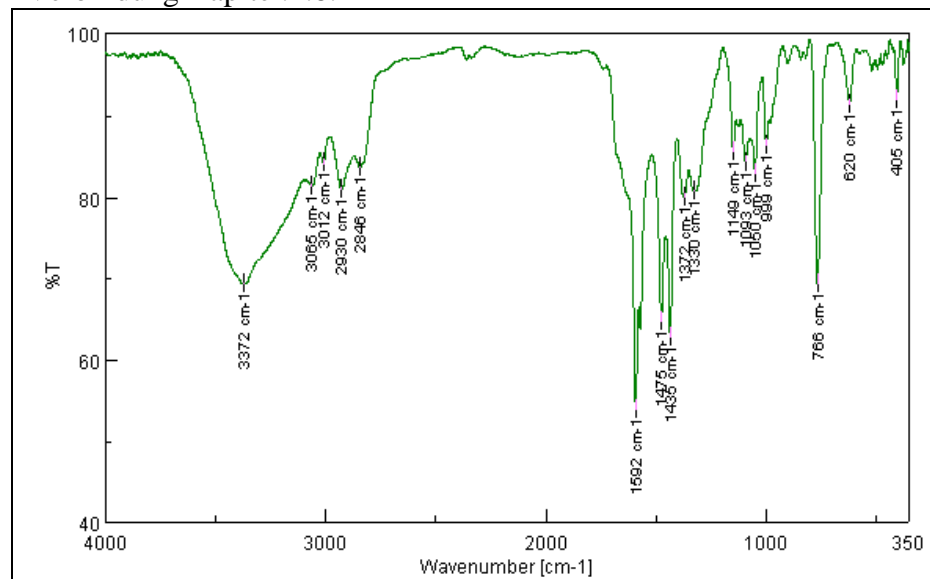
Verbindung Kapitel.4.8.



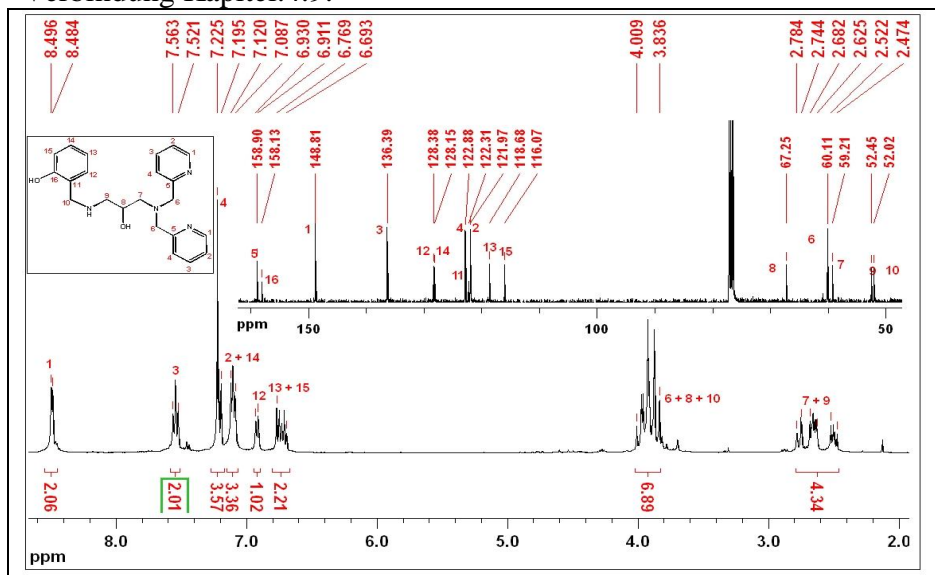
Verbindung Kapitel.4.7.



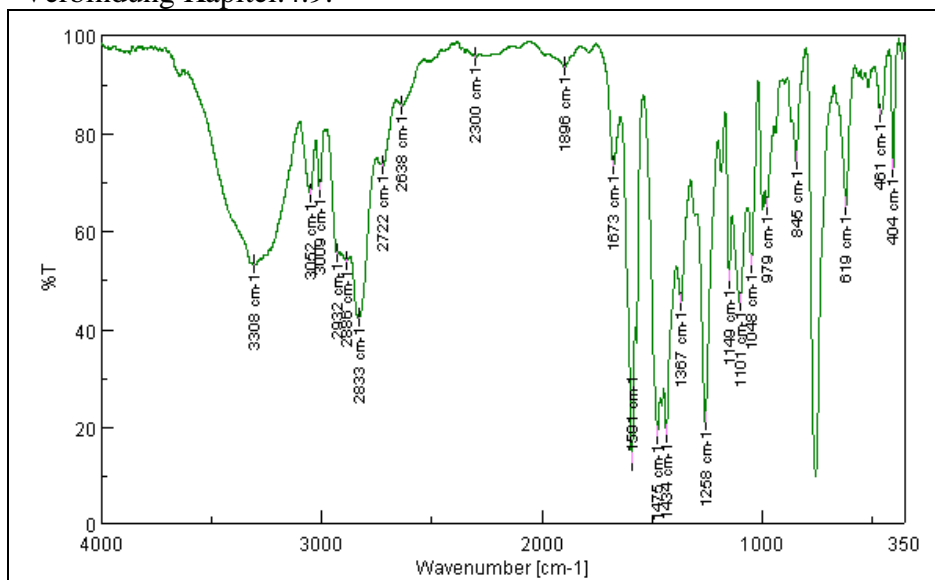
Verbindung Kapitel.4.8.



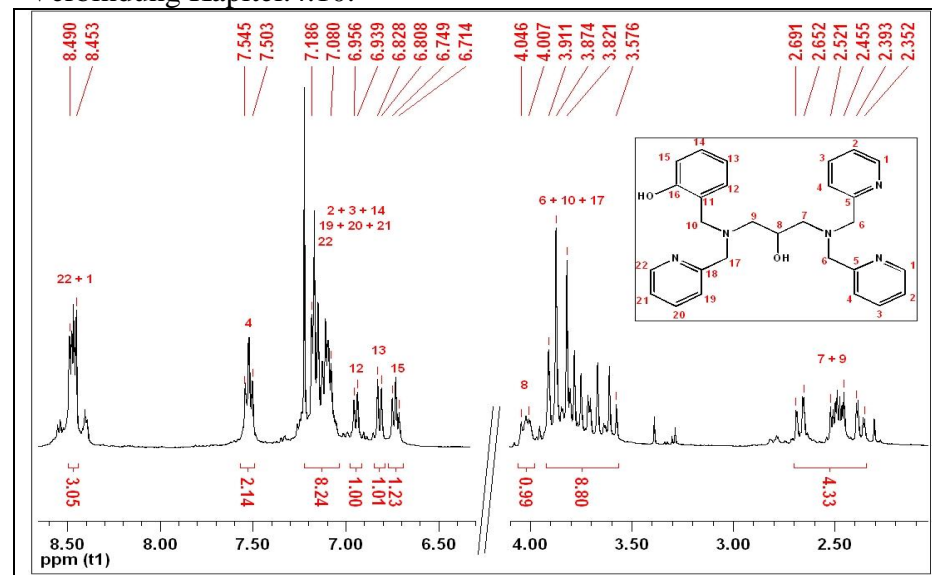
Verbindung Kapitel.4.9.



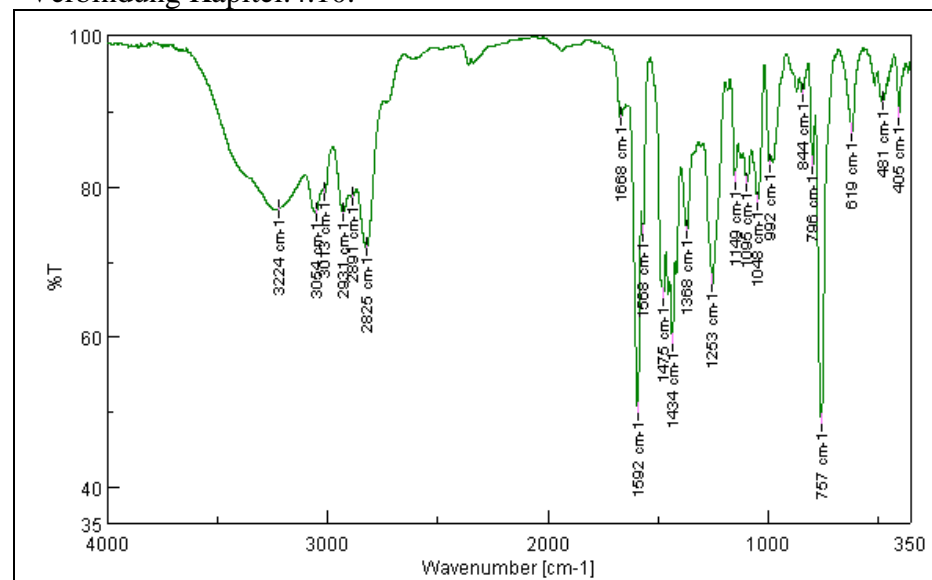
Verbindung Kapitel.4.9.



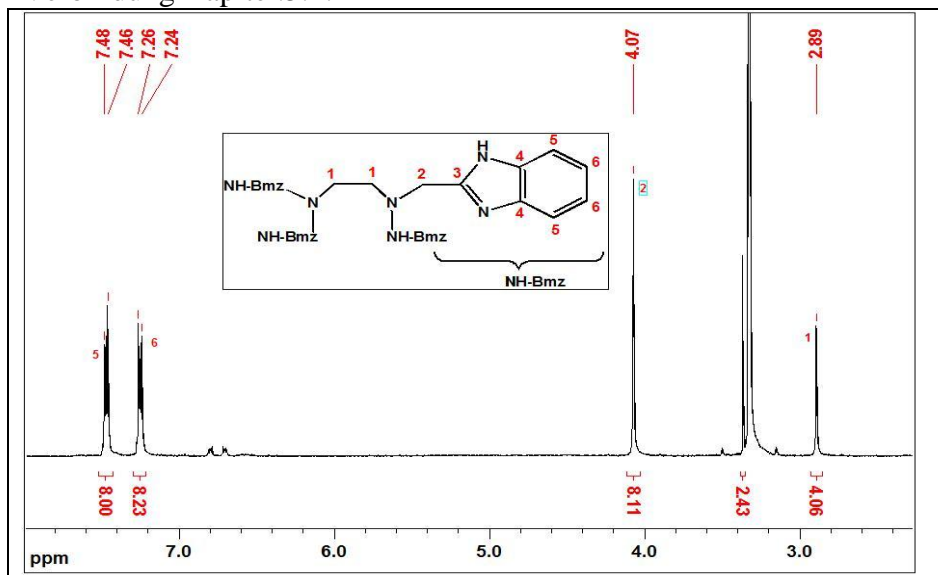
Verbindung Kapitel.4.10.



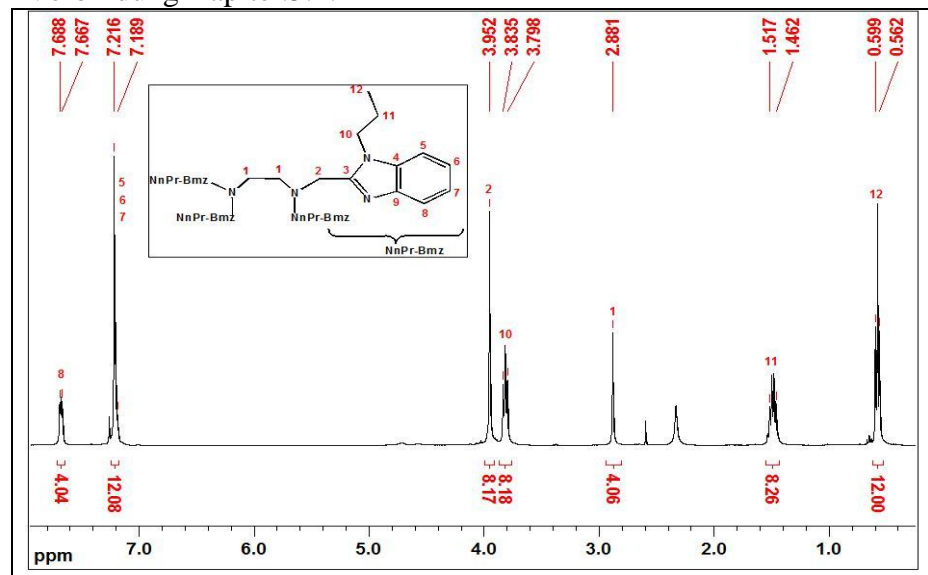
Verbindung Kapitel.4.10.



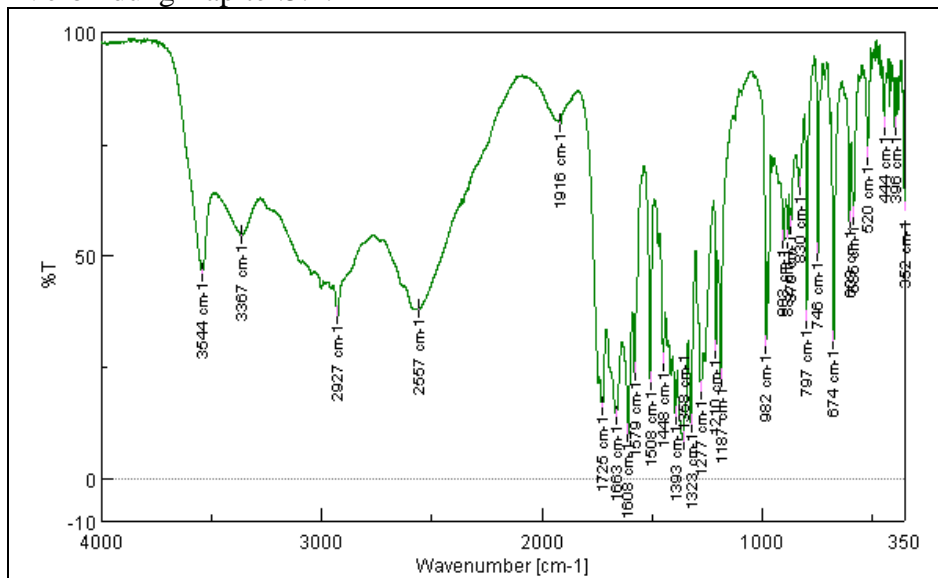
Verbindung Kapitel.5.1.



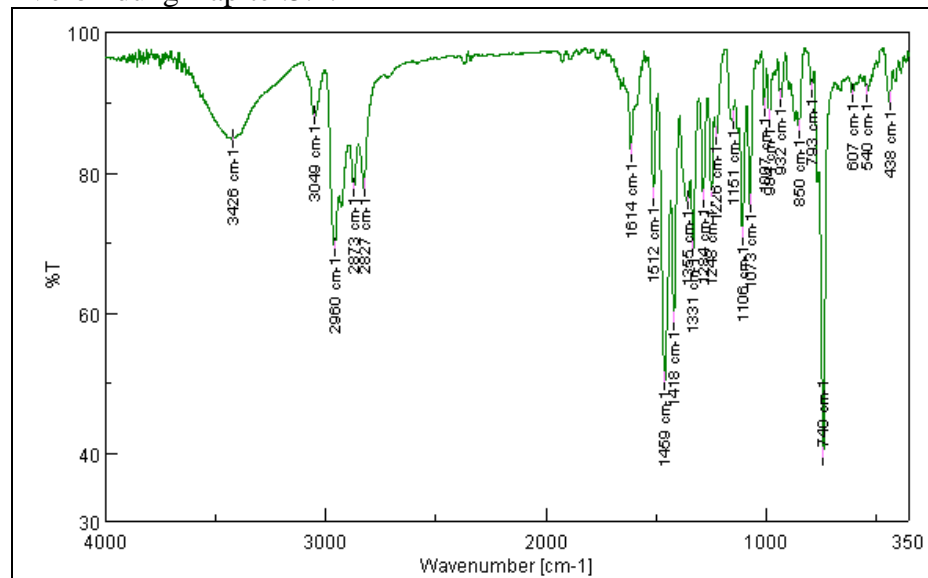
Verbindung Kapitel.5.2.



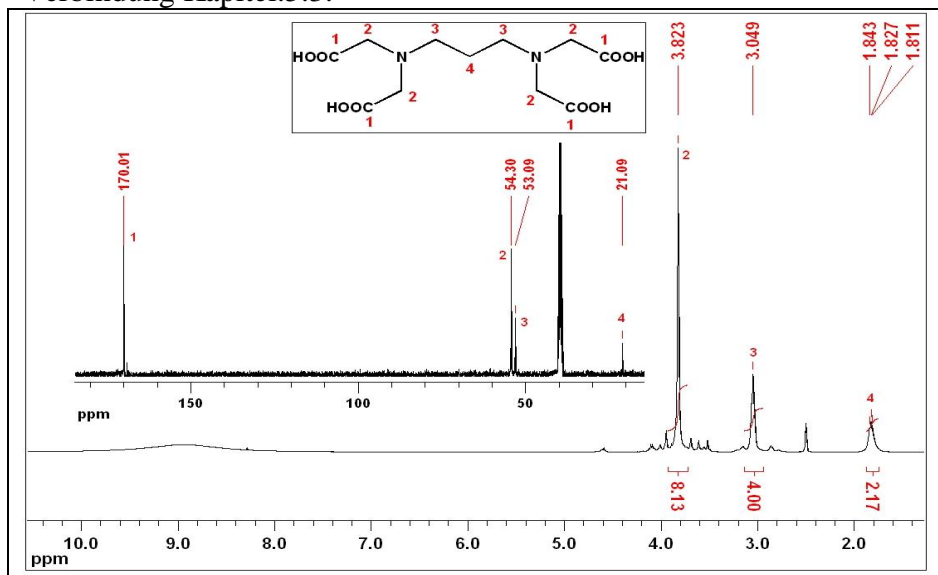
Verbindung Kapitel.5.1.



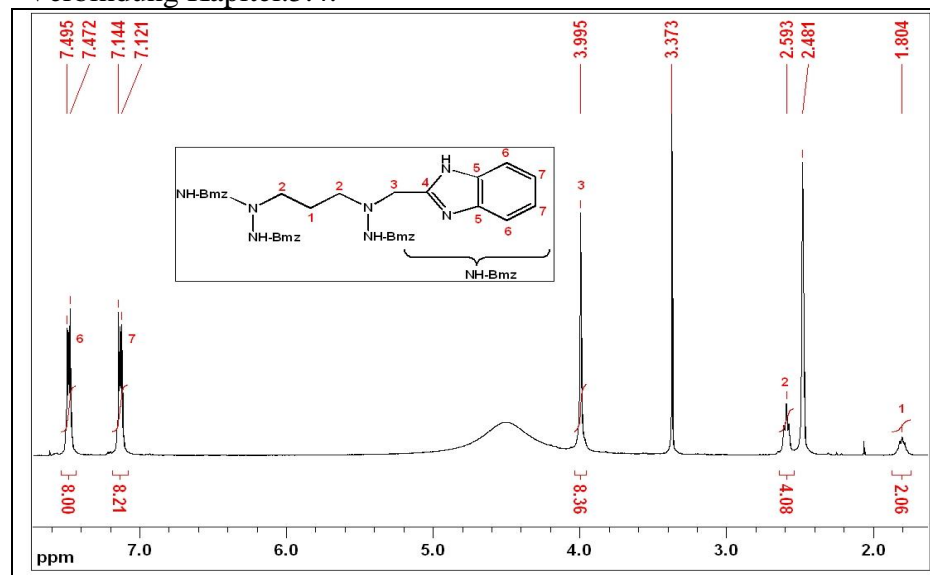
Verbindung Kapitel.5.2.



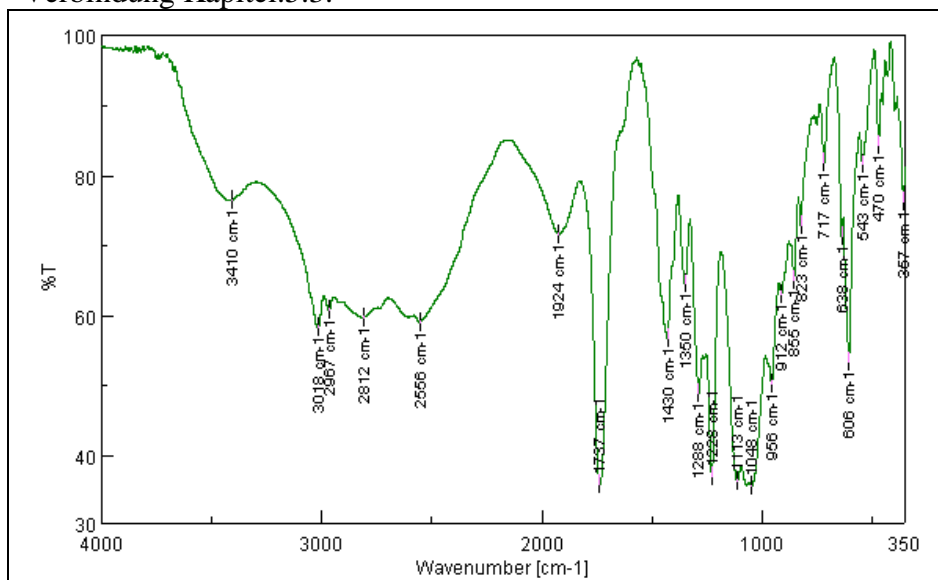
Verbindung Kapitel.5.3.



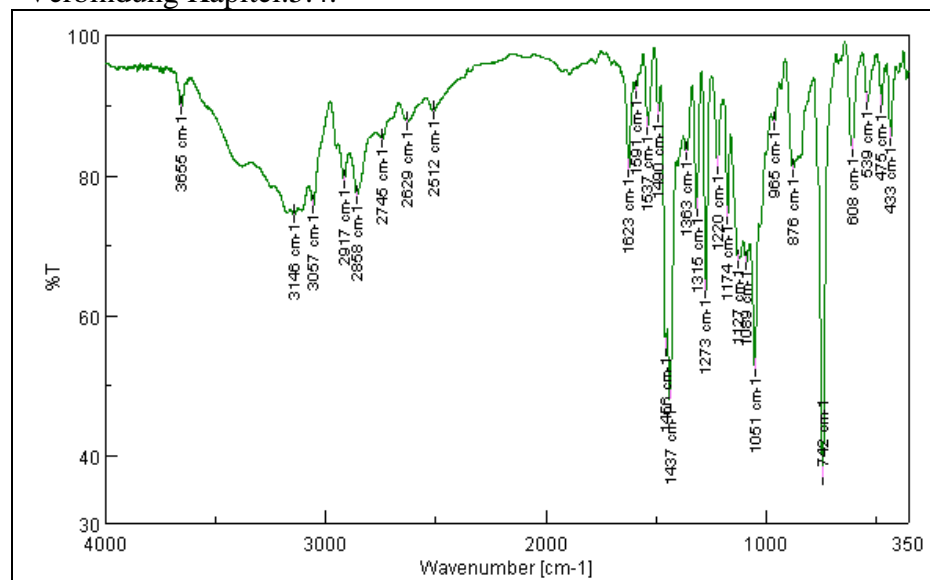
Verbindung Kapitel.5.4.



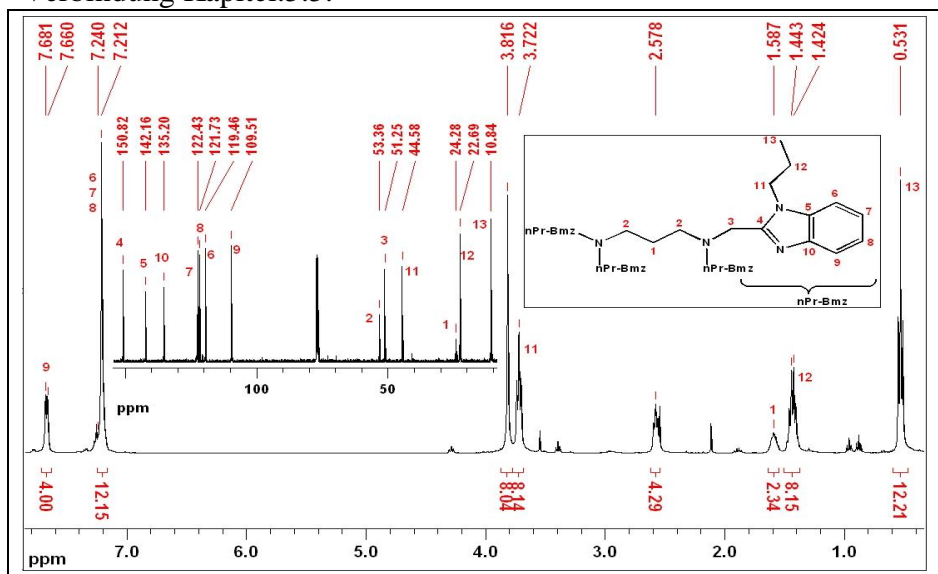
Verbindung Kapitel.5.3.



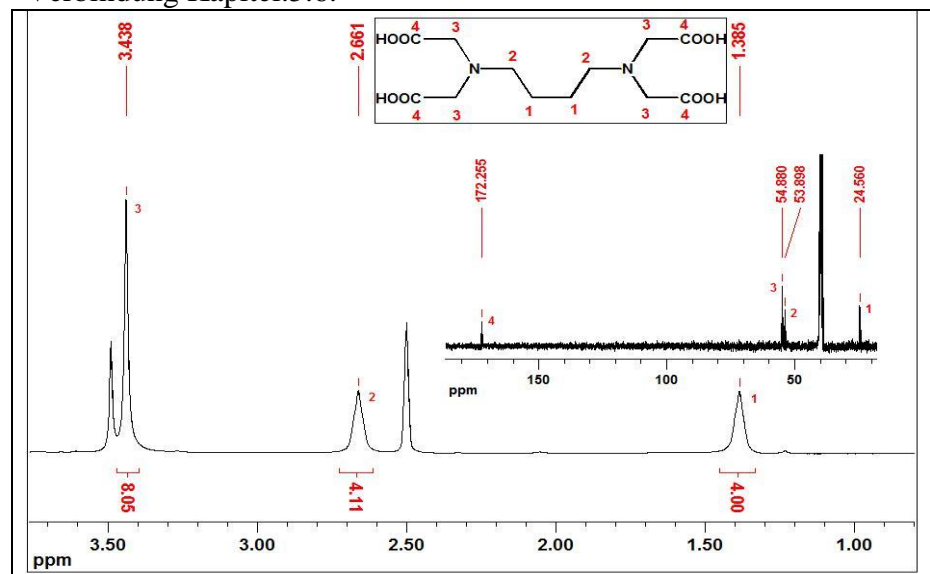
Verbindung Kapitel.5.4.



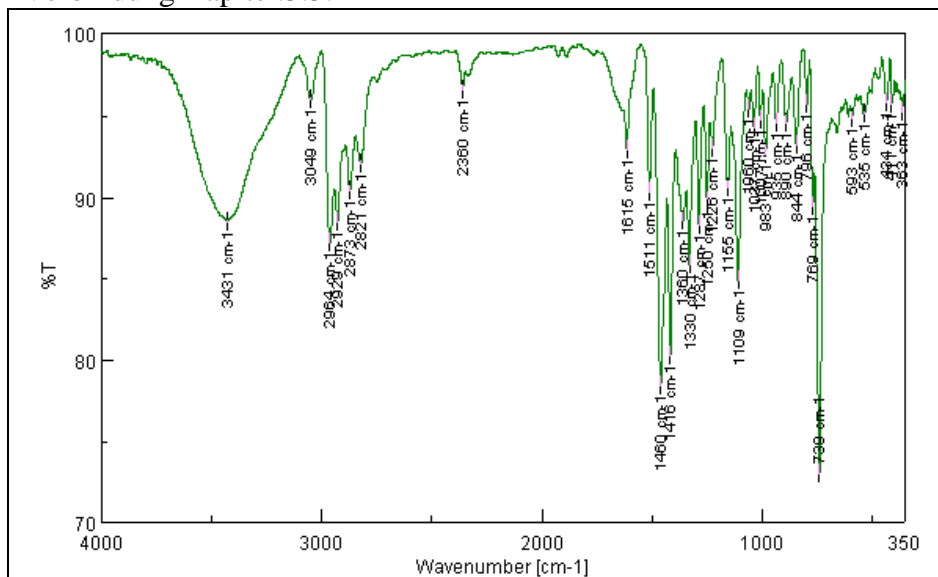
Verbindung Kapitel.5.5.



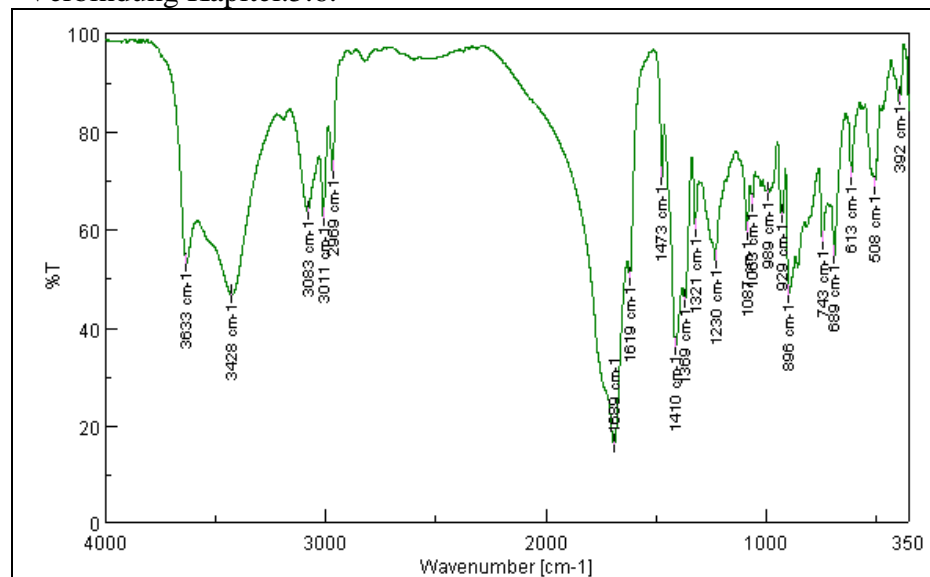
Verbindung Kapitel.5.6.



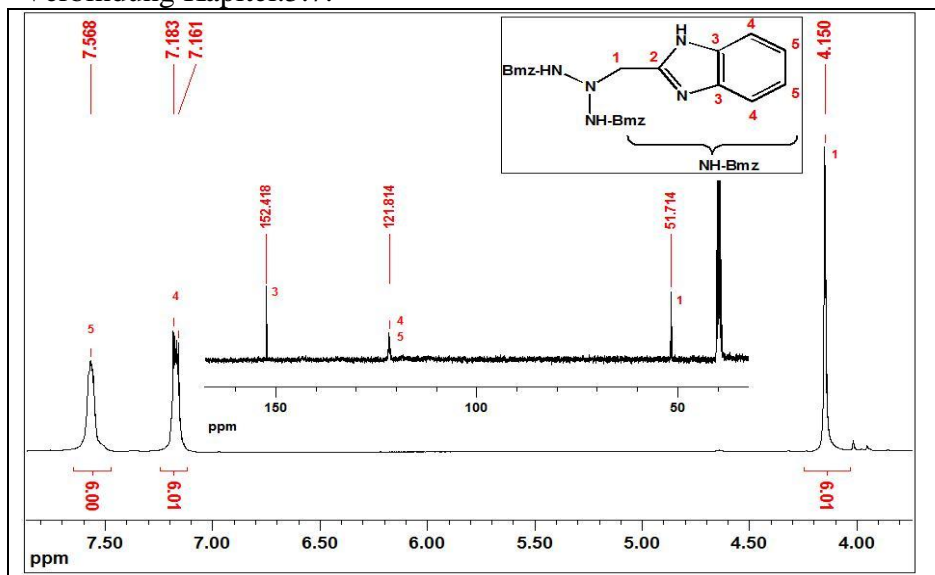
Verbindung Kapitel.5.5.



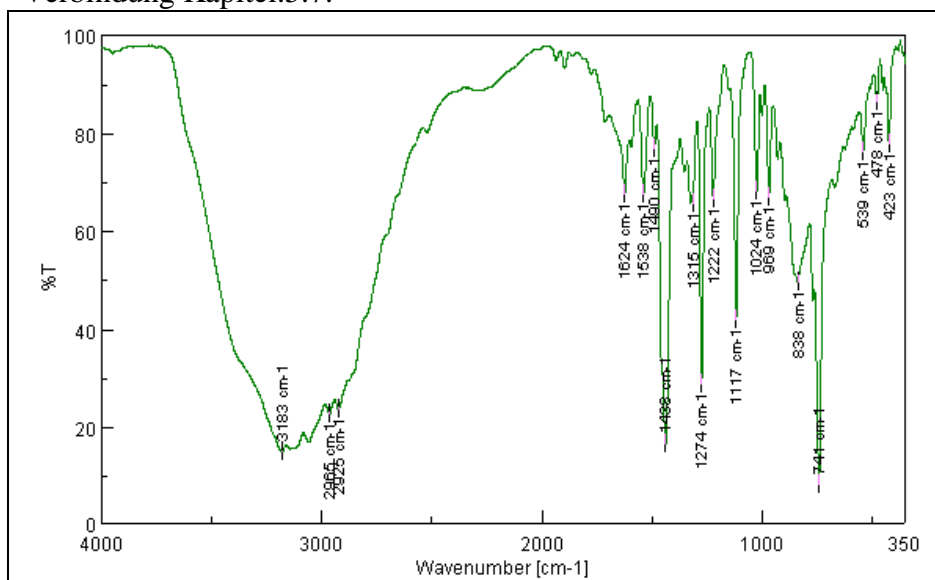
Verbindung Kapitel.5.6.



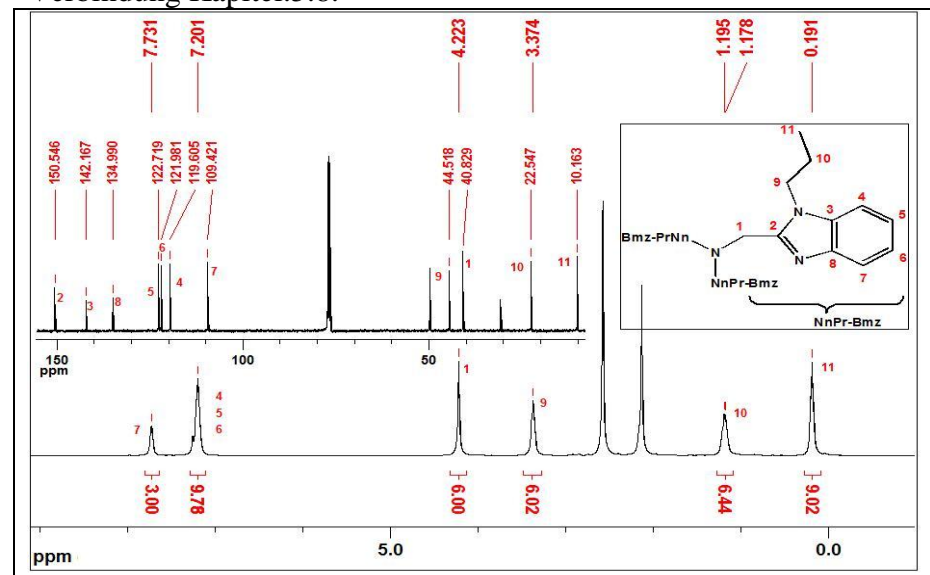
Verbindung Kapitel.5.7.



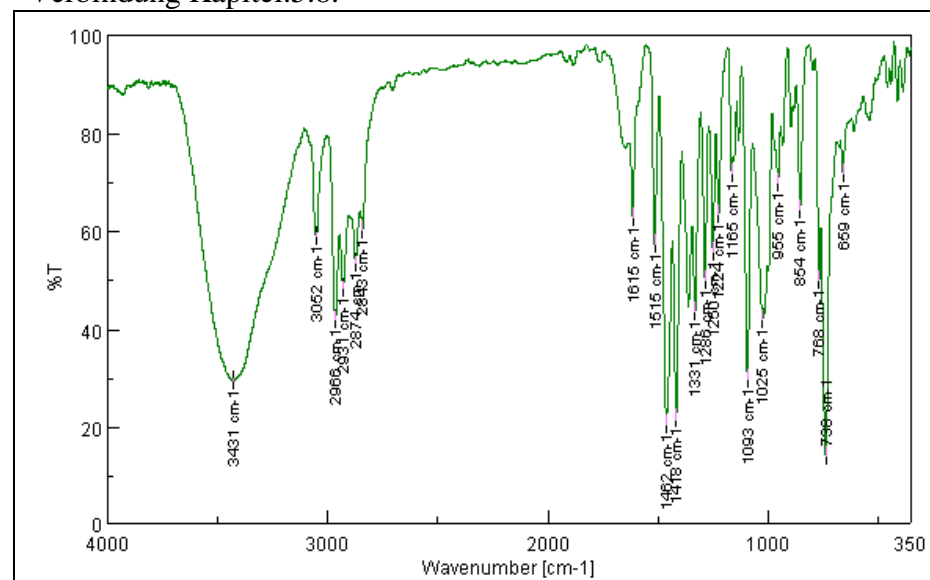
Verbindung Kapitel.5.7.



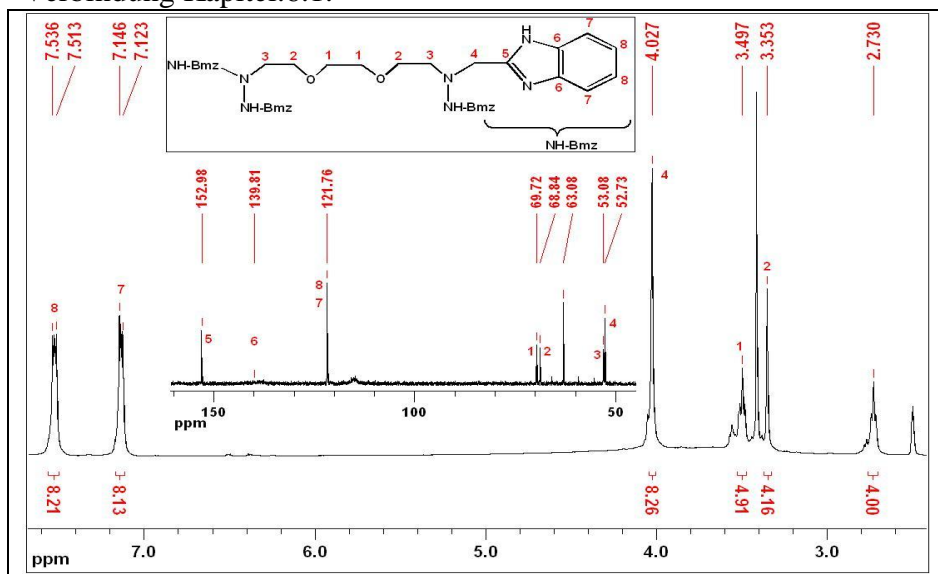
Verbindung Kapitel.5.8.



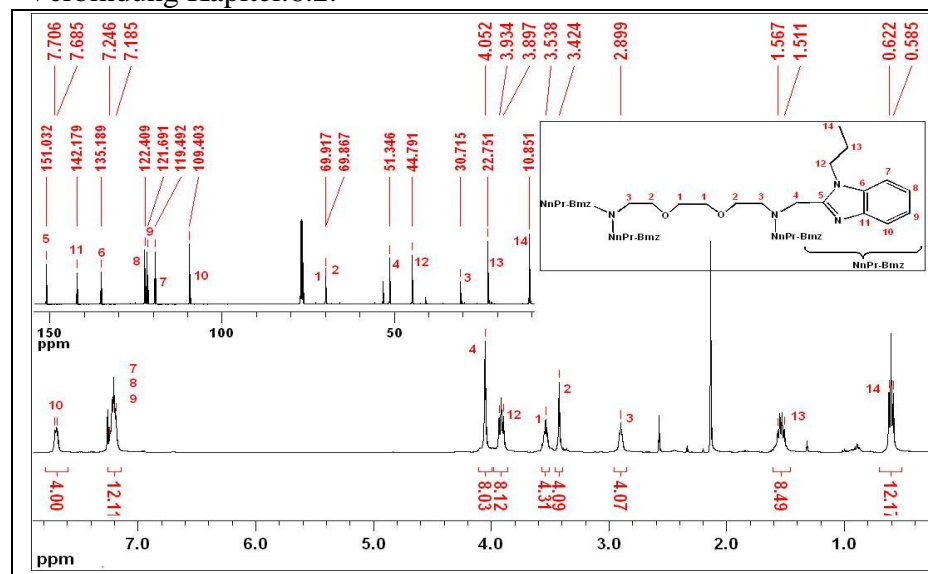
Verbindung Kapitel.5.8.



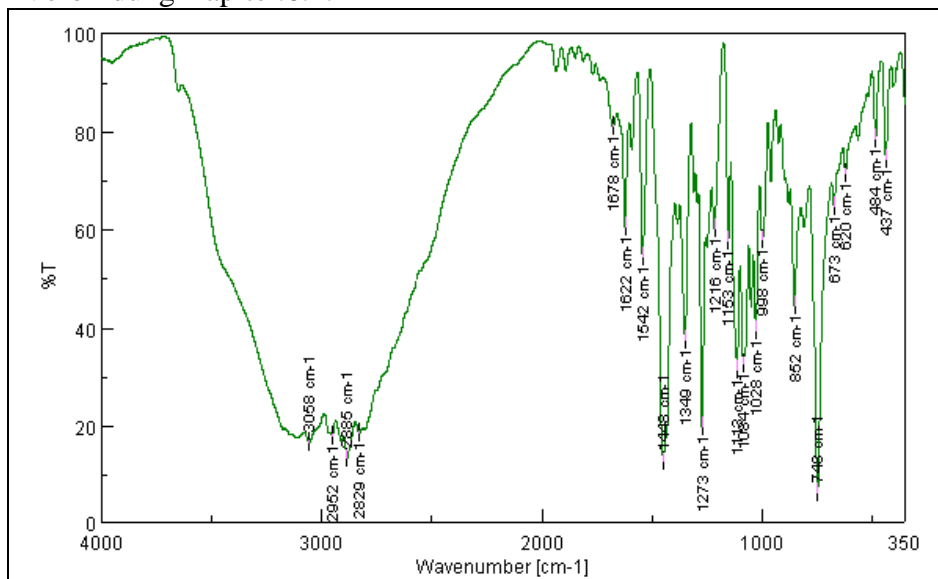
Verbindung Kapitel.6.1.



Verbindung Kapitel.6.2.



Verbindung Kapitel.6.1.



Verbindung Kapitel.6.2.

