

Metallakronen mit stabilen Radikalliganden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

im Promotionsfach Chemie

der

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

Sascha Pietruska

Geboren am 04.06.1988 in Mainz

Mainz, 02.03.2020

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2020

Abstract

Since the discovery of molecular compounds that offer a high energy barrier U_{eff} against relaxation of magnetization, research focused on increasing the spin ground state S and magnetic anisotropy D that are related via $U_{\text{eff}} = |D|S^2$. As systematical manipulation and control of D and S on a molecular scope has not been accomplished yet, influence of magnetic coupling between covalently connected spin centers in polynuclear complexes represents another interesting field of study. Thus, an additional parameter for tuning the magnetic properties of complexes is available. In former work metallacrowns with 12-MC-4 structural motif have proven as extraordinarily suitable compounds for realizing high spin multiplicity in their spin ground states. Additionally, the 12-MC-4 motif shows ideal matching coordination environment for cyclic arrangement of transition metals to obtain coparallel alignment of their anisotropy axes. Both aspects expressing themselves in high-spin complexes well equipped with high total magnetic anisotropy.

In this work the novel concept of influencing multiplicity of spin ground state by enlarging the total count of spin centers via decoration of metallacrowns scaffold with organic radicals in various coordination modes is introduced. Furtherly aiming for characterization and understanding of magnetic exchange pathways between radicals and paramagnetic metal centers for systematically manipulation of coordination modes of all radical carrying ligands. Thus leading to desired highest possible total spin to create strong single-molecule magnets. As starting materials for complex synthesis different ligands (**L2**, **L3**, **L4**, **co-L2**) deriving from salicyl hydroxamic acid (**L1**) and benzoic acid (**co-L1**) were used. Complexes $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L}2)\text{-4}}]\}_2(\text{HNEt}_3)_4 \cdot 12\text{MeOH}$ (**K1**), $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L}4)\text{-4}}]$ (**K2**), $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L1})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn}(\text{III})\text{N}(\text{L}4)\text{-4}}]$ (**K3**), $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L2})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_3[12\text{-MC}_{\text{Mn}(\text{III})\text{N}(\text{L}1)\text{-4}}] \cdot (\text{DMF})_5$ (**K4**), $\text{Y}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga}(\text{III})\text{N}(\text{L}1)\text{-4}}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (**K6**) and $\text{Dy}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga}(\text{III})\text{N}(\text{L}1)\text{-4}}] \cdot (\text{MeCN}) \cdot (\text{Me}_2\text{CO})_2$ (**K7**) have been obtained via conversion with metal salts and magnetically characterized.

Kurzzusammenfassung

Die Forschung an molekularen Verbindungen, die eine hohe Energiebarriere U_{eff} gegen die Relaxation der Magnetisierung zeigen, konzentriert sich, seit der Entdeckung dieser Verbindungsklasse im Jahre 1993, auf die Steigerung des Spingrundzustandes S und der magnetischen Anisotropie D , die über $U_{\text{eff}} = |D|S^2$ miteinander in Beziehung stehen. Der Einfluss der magnetischen Kopplung zwischen kovalent verknüpften Spinzentren in mehrkernigen Komplexen stellt eine weitere wichtige Kenngröße zur möglichen Einflussnahme auf die magnetischen Eigenschaften von Komplexverbindungen dar und eröffnet somit ein vielseitiges und interessantes Forschungsgebiet, da die systematische Manipulation und Kontrolle von D und S alleine auf molekularer Ebene nicht zufriedenstellend abgeschlossen wurde. In vorangehenden Arbeiten wurde gezeigt, dass das Strukturmotiv von Metallakronen des 12-MC-4-Typus im Besonderen dazu geeignet ist, Verbindungen zu erzeugen, die sich durch einen Spingrundzustand hoher Multiplizität auszeichnen und zusätzlich eine ideale Koordinationsumgebung besitzen, in der die Anisotropieachsen zyklisch verbrückter Übergangsmetallionen coparallel zueinander ausgerichtet sind. Die resultierenden high-spin-Komplexverbindungen sind mit einer hohen magnetischen Gesamtanisotropie ausgestattet.

In dieser Arbeit wird das neuartige Konzept vorgestellt, das Gerüst magnetisch anisotroper Metallakronen über Dekoration mit organischen Radikalen um eine variable Anzahl zusätzlicher Spinzentren in verschiedenen Koordinationsmodi zu bereichern und so Einfluss auf die Multiplizität des Spingrundzustandes zu nehmen. Weiterhin wird das Ziel verfolgt, die relevanten magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen Radikalen und paramagnetischen Metallzentren zu charakterisieren und den Koordinationsmodus der radikaltragenden Liganden so anzupassen, dass die magnetische Kopplung zwischen allen Spinzentren im größtmöglichen Gesamtspin mündet, um auf diese Weise potente Einzelmolekülmagneten zu gewinnen. Als Ausgangsmaterialien zur Komplexsynthese dienen verschiedene Liganden (**L2**, **L3**, **L4**, **co-L2**), deren Donorfunktionalitäten von Salicylhydroxamsäure (**L1**) oder Benzoesäure (**co-L1**) abgeleitet sind. Durch Umsetzung mit Metallsalzen konnten die Verbindungen $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L}2)\text{-4}}]\}_2(\text{HNEt}_3)_4 \cdot 12\text{MeOH}$ (**K1**), $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L}4)\text{-4}}]$ (**K2**), $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L1})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn}(\text{III})\text{N}(\text{L}4)\text{-4}}]$ (**K3**), $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L2})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_3[12\text{-MC}_{\text{Mn}(\text{III})\text{N}(\text{L}1)\text{-4}}] \cdot (\text{DMF})_5$ (**K4**), $\text{Y}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga}(\text{III})\text{N}(\text{L}1)\text{-4}}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (**K6**) und $\text{Dy}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga}(\text{III})\text{N}(\text{L}1)\text{-4}}] \cdot (\text{MeCN}) \cdot (\text{Me}_2\text{CO})_2$ (**K7**) synthetisiert und magnetisch charakterisiert werden.

Danksagung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Einführung in den Einzelmolekülmagnetismus	1
1.2. Semichinone und Nitronylnitroxide und ihre Komplexverbindungen	6
1.3. Metallakronen als magnetische Verbindungen	21
2. Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit	33
3. Ergebnisse und Diskussion	41
3.1. Semichinone als Radikalbaustein für Liganden	42
3.1.1. 3d-Metallakronen der Semichinone und der SQ-Vorläuferverbindungen	46
3.1.2. Derivatisierungsversuche von K1 und von L2	56
3.2. Nitronylnitroxide als Radikalbaustein für Liganden	62
3.2.1. 3d-Metallakronen der Nitronylnitroxide und der NIT-Vorläuferverbindungen	65
3.2.2. Ga(III)-Ln(III)-Metallakronen der Nitronylnitroxide	96
4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick	105
5. Experimentalteil	113
5.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen	113
5.2. Instrumentelle Analytik	114
5.3. Synthese der Liganden	116
5.4. Synthese der Komplexverbindungen	150
5.5. IR-Transmissionsspektren	157
5.6. NMR-Spektren	164
5.7. Röntgendiffraktometrie	195
6. Literaturverzeichnis	199

1. Einleitung

1.1. Einführung in den Einzelmolekülmagnetismus

Die fundamentale Herausforderung in der synthetischen Chemie besteht darin, größtmögliche Kontrolle über die strukturelle Beschaffenheit angestrebter Verbindungen zu erhalten und damit gezielten Einfluss auf die korrespondierenden Eigenschaften dieser Materialien nehmen zu können. Dies gilt im besonderen Maße, da der traditionelle Miniaturisierungstrend, vor allem in der Datenverarbeitungstechnik, auch unter dem Gesichtspunkt zunehmender Ressourcenknappheit und fortwährend wachsender Maßgaben an die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Hardware, immer höhere Ansprüche an die verarbeiteten Materialien stellt.

Die parallele Ausrichtung der magnetischen Momente in einem ferromagnetischen Festkörper ist wohlbekannt und wird seit Jahrzehnten in konventionellen Festplatten zur Datenspeicherung genutzt.

Einzelmolekülmagnete (engl.: **Single-molecule magnets, SMMs**) sind molekulare Materialien, die nach dem Abschalten eines externen Magnetfeldes eine Vorzugsrichtung ihrer Magnetisierung beibehalten, da die Relaxation der Magnetisierung in den Gleichgewichtszustand durch eine Energiebarriere inhibiert ist. Dadurch sind diese Moleküle grundsätzlich als Medien zur Informationsspeicherung und -verarbeitung in spinbasierten elektronischen Bauteilen geeignet. Der erste Durchbruch auf diesem Gebiet gelang *Sessoli et al.* 1993 mit der magnetischen Charakterisierung eines gemischtvalenten Manganacetatclusters ($\text{Mn(III)}_8\text{Mn(IV)}_4(\text{OAc})_4$, Mn_{12} -Acetat) und der Entdeckung dessen langsamer Magnetisierungsrelaxation der Magnetisierung, die zu magnetischer Bistabilität unterhalb einer kritischen Temperatur (der sogenannten „Blockingtemperatur“) führt.^[1] Diese beruht auf rein intramolekularen magnetischen Wechselwirkungen. Solche Materialien unterscheiden sich von den molekularen Materialien, deren magnetisches Verhalten auf einer wirksamen intermolekularen dipolaren Austauschwechselwirkung basiert. Die Zusammensetzung einzelmolekülmagnetischer Materialien ist äußerst vielfältig. Es finden sich einkernige wie mehrkernige Komplexverbindungen basierend auf Übergangsmetallen, auf Lanthanoiden und Actinoiden in Kombination verschiedenster Liganden, die die magnetischen Eigenschaften der gebundenen Metallionen maßgeblich beeinflussen.^[2–5] Es lassen sich drei Ansätze zur Herstellung dieser magnetischen Materialien unterscheiden. Durch Verwendung diamagnetischer Brückenliganden werden die Spinzentren paramagnetischer Metallionen in eine Anordnung gebracht, die intramolekularen magnetischen Superaustausch (engl.: Superexchange) ligandenvermittelt zulässt.^[6,7] In rein organischen molekularen Magneten^[8] befinden sich die ungepaarten Elektronen in den p-Orbitalen, die über polycyclische

Kohlenwasserstoffe oder heterocyclische Ringsysteme Spinaustauschwechselwirkung zeigen können. In einem Metall-Radikal-Ansatz^[9] werden stabile organische Radikale zur Koordination von paramagnetischen Metallionen in mono- und polynuklearen Verbindungen verwendet, wodurch der effiziente direkte Austausch (engl.: Direct exchange)^[10–14] die dominante magnetische Wechselwirkung dieser Systeme wird. Weiterhin kann auf diese Weise der Gesamtwert S des Spingrundzustandes einer Komplexverbindung gesteigert werden. Eine grundlegende Bedingung für magnetische Moleküle ist, dass diese einen Spingrundzustand ungleich Null aufweisen. Dieser wirkt sich auf die effektive Energiebarriere U_{eff} aus, die üblicherweise durch $U_{\text{eff}} = |D|S^2$ für einen ganzzahligen molekularen Spin und mit $U_{\text{eff}} = |D|(S^2 - 1/4)$ für einen halbzahligen Spin beschrieben wird. D repräsentiert den axialen **ZFS**-Parameter (engl.: zero-field splitting, Nullfeldaufspaltung). Die Nullfeldaufspaltung verursacht eine magnetische Bistabilität des Spingrundzustandes in Einzelmolekülmagneten durch Aufhebung der energetischen Entartung der $2S + 1$ M_S Energieniveaus mit $-S \leq M_S \leq +S$. Für magnetische Bistabilität im Spingrundzustand, muss Anisotropie entlang der Vorzugsachse („leichte Achse“, engl.: easy-axis anisotropy) bzw. Anisotropie des *Ising*-Typs vorliegen, was sich über einen negativen D -Wert äußert. Die Aufspaltung der möglichen $2S + 1$ M_S Mikrozustände ergibt ein Doppelmuldenpotentialdiagramm, in welchem der Zustand $M_S = 0$ das Energiemaximum darstellt (Abbildung 1.1.).^[15] Das Anlegen eines externen Magnetfeldes zum Magnetisieren eines Moleküls führt zur Depopulation der energetisch höherliegenden Mikrozustände und folglich zur verstärkten Besetzung des stabilsten Zustandes. In einem sehr hohen Magnetfeld erfolgt dies bis zu einem Sättigungswert. Wird die Ausrichtung des externen Magnetfeldes umgekehrt oder die Probe aus dessen Wirkungsbereich entfernt, wird die energetische Bevorzugung einer Magnetisierungsrichtung aufgehoben und der Ausgangszustand zweifacher Entartung der Mikrozustände bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtes wiederhergestellt. Diese Relaxation kann auf vier verschiedenen Wegen geschehen, die in überwiegend temperaturabhängige und überwiegend feldabhängige Prozesse unterteilt werden. Der *Orbach*- und *Raman*-Relaxationsprozess zeichnen sich beide durch überwiegende Temperaturabhängigkeit aus und gehorchen einem *Arrhenius*-Ansatz oder höheren Abhängigkeiten. Während sich beim *Orbach*-Prozess die Relaxation der Magnetisierung durch Energiedissipation in Form einer Spin-Phonon-Wechselwirkung vollzieht, erfolgt beim *Raman*-Prozess Entmagnetisierung unter intermediärer Besetzung eines virtuellen Zustandes. Das **Quantentunneln der Magnetisierung (QTM)** zwischen den stabilsten M_S -Zuständen und der Direkte Prozess zwischen angeregten M_S -Niveaus erfolgen überwiegend feldabhängig. Um QTM zu vermeiden, muss eine möglichst große energetische Separierung von Spingrundzustand und erstem angeregten Zustand vorliegen.

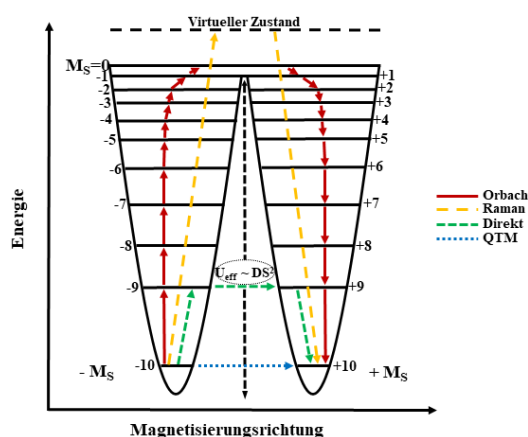


Abbildung 1.1.: Auftragung der energetischen Lage der zweifach entarteten M_S -Niveaus gegen die Magnetisierungsrichtung eines Systems mit $S = 10$ und der Energiebarriere U_{eff} (Darstellung nach [15]). Farblich unterschieden, werden die möglichen Relaxationsprozesse dargestellt.

Der Wert von U_{eff} wird häufig in *Kelvin* (K) angegeben und ist über $1,44 \text{ K} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ ebenso in Wellenzahlen quantifizierbar.^[16] So lässt sich die Energiebarriere des Mn_{12} -Acetats von *Sessoli et al.* mit 61 K oder ca. 42 cm^{-1} beziffern.^[1]

In der Absicht, die effektive Energiebarriere in Einzelmolekülmagneten zu steigern, lag der Fokus über einen langen Zeitraum darauf, Verbindungen zu synthetisieren, die einen sehr hohen Spingrundzustand aufweisen.^[17–21] Die Steigerung des Spinwertes ist jedoch unausweichlich mit einer Zunahme der Nuklearität und der Bildung großer molekularer Cluster verbunden, in denen eine parallele Anordnung der einzelnen Anisotropieachsen der beteiligten Metallionen nur unzureichend gewährleistet werden kann und es somit zumindest zu einer teilweisen Kompensation der Einzelionenanisotropie und somit zu einer reduzierten Anisotropie des gesamten Clusters kommt.^[22,23] Deshalb steht die Darstellung von molekularen Systemen mit hoher Gesamtanisotropie im Mittelpunkt der aktuellen Forschung. Hierzu eignet sich im Besonderen die Implementierung der dreiwertigen 4f-Ionen, da diese in besonders hoher Ausprägung den relativistischen Effekt der Spin-Bahn-Kopplung (engl.: **spin-orbit coupling**, **SOC**) zeigen, der sich in einer außerordentlich hohen Einzelionenanisotropie äußert. Lediglich die trivalenten Ionen mit leerer (Lanthan(III)), halbgefüllter (Gadolinium(III)) und vollständig gefüllter (Lutetium(III)) 4f-Schale sind magnetisch vollständig isotrop. Die besonders ausgeprägte SOC verursacht in den anisotropen Ln(III)-Ionen, dass nunmehr nicht mehr der Spingrundzustand S , sondern vielmehr der Gesamtdrehimpuls J , aufgrund des nicht vollständig unterdrückten Bahndrehimpulses L , als gute Quantenzahl für die Beschreibung der elektronischen Zustände berücksichtigt werden muss. *Ishikawa et al.* gelang 2003 der erste

Nachweis von SMM-Verhalten in reinen Lanthanoidkomplexen^[24] ohne d-Metallionenbeteiligung indem sie eine Serie sandwichförmiger Komplexe, in denen Ln(III)-Ionen von zwei Phthalocyanindianionen (Pc^{2-}) koordiniert werden, erzeugten und deren magnetische Eigenschaften untersuchten. Als Gegenion im Gitter fungiert nicht koordinierendes Tetrabutylammonium (TBA^+). Die Synthese der Terbium(III)-Verbindung dieser Familie wurde zuvor bereits von den beiden Forschungsgruppen um *Konami* und *Cian* beschrieben.^[25,26] Im Zuge der magnetischen Charakterisierung der dargestellten Komplexe, wurde bei der Dy(III)- und der isostrukturellen Tb(III)-Verbindung SMM-Verhalten nachgewiesen. Um auszuschließen, dass das beobachtete magnetische Verhalten auf intermolekularer Kopplung und der Ausbildung einer magnetischen Fernordnung zurückzuführen ist, wurden beide Proben zur magnetischen Verdünnung in einer vollständig diamagnetischen Matrix aus $(\text{Y(III)Pc}_2)(\text{TBA})$ eingebettet. Dies führte zu einer Erhöhung der Energiebarriere. Es wurden 28 cm^{-1} bzw. ca. 20 K bei der Dy(III)- und 230 cm^{-1} bzw. ca. 160 K bei Tb(III)-Sandwichverbindung gefunden. Somit konnte die langsame Relaxation der Magnetisierung beider Komplexe zweifelsfrei als molekulare Eigenschaft bestätigt werden und intermolekularer magnetischer Austausch als Ursache für die Auffindbarkeit einer Magnetisierung ausgeschlossen werden. Die Aufhebung der Entartung der einzelnen M_J -Niveaus wird hier ausschließlich durch das Ligandenfeld verursacht. Obwohl dieser Effekt um Größenordnungen schwächer ausgeprägt ist als die Spin-Bahn-Kopplung, handelt es sich doch um den entscheidenden Einfluss, der die langsame magnetische Relaxation dieser Verbindungsklasse hervorruft.^[2]

Die Valenzelektronen der trivalenten Lanthanoidionen befinden sich in 4f-Orbitalen, die eine diffuse Verteilung der Elektronendichte zeigen. Ln(III)-Ionen besitzen deshalb grundsätzlich eine geringere Überlappung mit den p-Orbitalen der gebundenen Liganden als dies bei den Komplexen der 3d-Metalle der Fall ist. Dies ruft in den Koordinationsverbindungen der ersten Übergangsmetallreihe einen ausgeprägten kovalenten Charakter der Metall-Ligand-Bindungen und eine stärkere Kopplung zwischen den magnetisch relevanten Orbitalen hervor. Magnetische Austauschwechselwirkungen können gezielt dazu genutzt werden, einen Spingrundzustand hoher Spinmultiplizität zu generieren und diesen von energetisch niedrigliegenden angeregten Zuständen zu separieren, wodurch leistungsfähige Einzelmolekülmagnete dargestellt werden können.^[27–29] Die Art des eingesetzten Liganden und dessen Koordinationsgeometrie bestimmen somit maßgeblich die magnetische Anisotropie und den Grundzustand von übergangsmetallbasierten SMM und lassen über ihr Design großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften dieser Cluster zu.^[30]

Zusätzlich zu dem Aufwand, der betrieben werden muss, um Moleküle mit hohem Spingrundzustand und hoher axialer magnetischer Anisotropie zu erzeugen, muss die Stärke und der Charakter der magnetischen Austauschwechselwirkung zwischen den spintragenden

Zentren berücksichtigt werden. Die Austauschwechselwirkung wird mit dem Austauschparameter J angegeben (nicht zu verwechseln mit der oben erwähnten Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses J). Als einfaches Beispiel zur Veranschaulichung des Austauschparameters J soll ein dinuklearer Kupfer(II)-Komplex dienen. In diesem interagieren die beiden paramagnetischen Metallzentren mit den lokalen Spins $S_{\text{Cu1}} = S_{\text{Cu2}} = \frac{1}{2}$ über verbrückende Liganden via Superaustausch. Diese magnetische Kopplung bewirkt, dass sich die Verbindung elektronisch nur noch über den Gesamtspin $S = 0$ oder $S = 1$ beschreiben lässt. Die beiden möglichen Varianten der Spinpaarung werden energetisch durch den Austauschparameter J mit $J = E(S = 0) - E(S = 1)$ in einen Grundzustand und einen angeregten Zustand separiert. Ist $S = 0$ der Grundzustand, handelt es sich um einen antiferromagnetischen Austausch mit $J < 0$. Wird der Grundzustand hingegen durch $S = 1$ beschrieben, liegt eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Spinzentren mit $J > 0$ vor. Eine detailliertere Betrachtung dieser sogenannten isotropen Wechselwirkungen bietet die Literatur von *Kahn*.^[7] Werden ionische Spinzentren in Komplexverbindungen mittels radikalischer Liganden verknüpft, führt das zu sehr starken magnetischen Wechselwirkungen der Metallzentren untereinander sowie zwischen den Liganden und den koordinierten Metallionen, da dieser Austausch über den direkten Mechanismus verläuft. Im Gegensatz zum Superaustausch, der indirekt durch diamagnetische Brückenliganden via Spinpolarisation vermittelt wird, verläuft die magnetische Kommunikation entlang verbrückend wirkender paramagnetischer Liganden, bei ausreichend hoher Spindichte auf den Brückenatomen, über einen direkten Austauschmechanismus. Wie bereits zuvor beschrieben, ist eine hinreichend große energetische Separierung des Grundzustandes von angeregten Zuständen zwingend notwendig, da sonst die Magnetisierung schnelle Relaxation unter Einbezug angeregter Zustände erfahren kann. Zusätzliches QTM, das im Besonderen begrenzend auf U_{eff} in lanthanoidbasierten SMM wirkt, erfordert rationales Ligandendesign. Der Einsatz von Radikalen ermöglicht hier, vor allem wegen der diffusen Elektronendichteverteilung innerhalb halbbesetzter Donororbitale, eine effektivere Überlappung mit den relativ stark abgeschirmten 4f-Valenzorbitalen. Auf diese Weise wird häufig ein starker magnetischer Austausch erreicht.^[14] Da eine direkte Beziehung zwischen J -Kopplungsparametern und energetischer Separierung von Grund- und angeregtem Zustand besteht, sollte J möglichst groß sein, was über einen solchen direkten magnetischen Austausch gewährleistet wird.

1.2. Semichinone und Nitronylnitroxide und ihre Komplexverbindungen

Komplementär zu den bereits erwähnten übergangsmetallbasierten Systemen mit d- bzw. f-orbitalzentriertem Paramagnetismus, sind die rein organischen Radikale, als Verbindungen, die ungepaarte Elektronen in p-Orbitalen besitzen. Sie zeichnen sich häufig durch eine hohe Reaktivität aus. Wenige Vertreter zeigen eine ausreichend hohe Stabilität, um isoliert zu werden. Darunter finden sich die Nitronylnitroxide und die Semichinone.

Hinsichtlich der Bedeutung für diese Arbeit wird der Stoffklasse der Nitronylnitroxide im Rahmen der theoretischen Einführung ein höherer Stellenwert eingeräumt.

Para-Benzochinon lässt sich durch hydratisierte Elektronen zu Semichinonanion reduzieren und zur Neutralform protonieren.^[31] Dies kann in einem Puls-Radiolyse-Experiment geschehen. Um entstehende Hydroxylradikale abzufangen, die zum Abbau der Semichinone beitragen, wird unter Zugabe von *tert*-Butanol oder Isopropanol gearbeitet.^[32]

Ortho-Semichinon lässt sich ebenfalls durch Reduktion des *o*-Benzochinons darstellen. Weiterhin wird in der Literatur dessen Darstellung über Oxidation des 1,2-Dihydroxybenzols (Catechol) oder durch Komproportionierung von Catechol und *o*-Benzochinon beschrieben.^[33] Semichinone sind instabil und kurzlebig, da sie schnell zu den entsprechenden Catecholen und Benzochinonen disproportionieren.^[34] Häufig werden deshalb die Vorläuferverbindungen von *ortho*-Semichinon in 3- und 5- bzw. in 3- und 6-Position mit sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen substituiert, worüber *ortho*-Semichinone eine kinetische Stabilisierung erfahren (vgl. Abb. 1.2.).^[35,36]

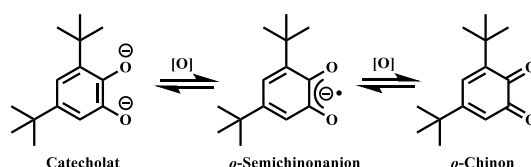


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der Beziehung zwischen Catechol, *o*-Semichinon und *o*-Chinon.

Auch mit stabilisierenden Substituenten sind *ortho*-Semichinone nur bei tiefen Temperaturen handhabbar. Deshalb werden sie überwiegend in-situ generiert und in Form von Metallkomplexen isoliert, was ihre Reaktivität mindert.^[37,38]

Semichinone besitzen in Koordinationsverbindungen vor allem wegen des Phänomens der **Valenztautomerie (VT)** große Bedeutung. Hierbei handelt es sich häufig um Co(III)-Komplexe, in denen als Ligand *ortho*-Dihydroxybenzol entweder in zweifach deprotonierter Form als Dianion oder in zweifach deprotonierter und zugleich oxidierter Form als Semichinonradikalanion vorliegt und dementsprechend das Cobaltzentrum tri- oder divalent erscheint, was in Abbildung 1.3. dargestellt ist.

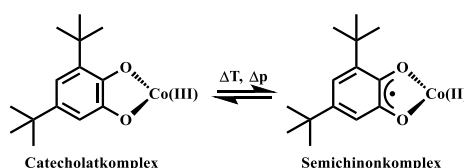


Abbildung 1.3.: Schematische Darstellung von Valenztautomerie innerhalb eines Cobalt-Catechol- bzw. eines Cobalt-Semichinonkomplexes.

Buchanan et al. veröffentlichten bereits 1980 eine derartige Verbindung, in der ein Co(III)-Ion von zwei 3,5-Di-*tert*-butylcatecholatomolekülen und einem 2,2'-Bipyridin in oktaedrischer Geometrie koordiniert wird. Valenztautomerie wird hier zwischen dem Cobaltzentrum und einer der beiden Catecholateinheiten beobachtet, während die andere als diamagnetisches Dianion vorliegt (Abb. 1.4., links).^[39]

Der VT-Übergang ist eine Kombination von Metall-Ligand-Ladungstransfer (engl.: **Metall-Ligand-Charge-Transfer, MLCT**) mit einem Wechsel des Gesamtspins des Metallions. Oberhalb der Tautomerisierungstemperatur wird das Metallion als high-spin d^7 Co(II) mit Semichinonradikalanion (engl.: **Semiquinone, SQ $\cdot^-$**) betrachtet. Im Zuge einer Temperaturniedrigung vollzieht der Komplex einen Wechsel hin zum vollständig diamagnetischen low-spin d^6 Co(III) und koordinierendem Catecholdianion. Als externe Stimuli für Valenztautomerie eignen sich unter anderem Temperatur- und Druckänderungen. Der high-spin-Zustand von Co(II) zeichnet sich, im Vergleich zum low-spin-Zustand, durch größere Metall-Ligand-Bindungslängen, eine höhere Dichte an vibronischen Zuständen und eine höhere Spinmultiplizität aus, weshalb dieser bei höheren Temperaturen eine Entropiebegünstigung erfährt und reversibel populierte wird.^[40] Zweikernige redoxaktive Komplexe dieser Art (Abb. 1.4., rechts) sind von großem Interesse, da sie sich zur Realisierung dreistufiger molekularer Schalter eignen.^[41–43]

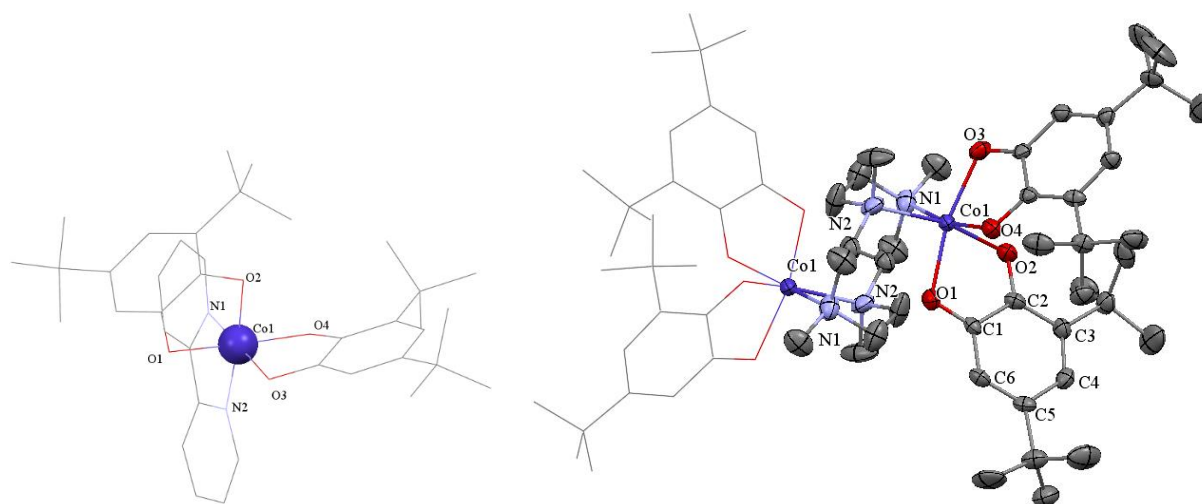


Abbildung 1.4.: Einkerniger (links) (Darstellung nach [39]) und zweikerniger (rechts) (Darstellung nach [41]) valenztautomerer Co(III)-Komplex als Molekülstrukturdarstellung und in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Violett - Co(III), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

Shultz et al. gelang 2009 die Darstellung von heteroradikalischen Cobaltkomplexen der Form $\text{NIT-SQ-Co}^{\text{III}}(\text{py})_2\text{Cat-NIT}^{[44]}$ (Abb. 1.5.), wobei **NIT** (von **Nitronylnitroxid**) einen weiteren Typus organischer Radikale bezeichnet. Das Co(III)-Ion ist durch jeweils transständige Catechol- und Pyridinliganden oktaedrisch koordiniert. Die Catecholatligenanden besitzen in 3-Position einen *tert*-Butylsubstituenten und sind zusätzlich in 5-Position kovalent mit einer NIT-Einheit verknüpft. Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen brachten die Erkenntnis hervor, dass eine starke ferromagnetische Wechselwirkung von $+234\text{ cm}^{-1}$ zwischen den vollständig delokalisierten Elektronen der Catechol-Co(III)-Diade und den peripheren NIT-Radikalen dem Komplex einen high-spin-Grundzustand von $S = 3/2$ verleiht und, dass kein Hinweis dafür gefunden wird, dass bei 300 K ein niedriger Gesamtspin von $S = 1/2$ populiert ist. Die Distanz zwischen den beiden lokalisierten, ungepaarten Elektronen der NIT-Radikale beträgt ca. 22 Å , weshalb deren langreichweitige ferromagnetische Anordnung bemerkenswert ist. Der Vergleich mit der homologen Verbindung, in der zwischen den NIT-Einheiten und der Catechol-Cobalt-Diade eine 1,4-Phenylenbrücke installiert wurde, zeigt eine starke Minderung der relevanten magnetischen Wechselwirkungen.^[44]

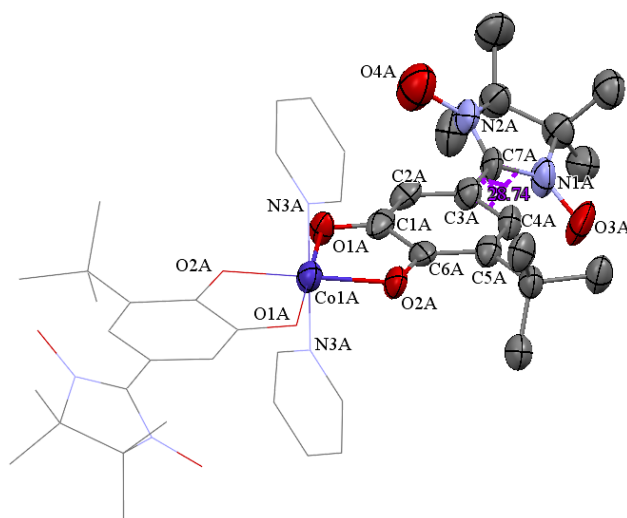


Abbildung 1.5.: Einkerniger, valenztautomerer, heteroradikalischer Co(III)-Komplex mit langreichweitiger magnetischer Wechselwirkung (Darstellung nach [44]) in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Violett - Co(III), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

Shultz et al. ermöglichte mit der Synthese und Charakterisierung heteroradikalischer NIT-SQ-Komplexe die einzigartige thematische Verknüpfung valenztautomerer Übergangsmetallkomplexe mit der besonders vielseitigen Stoffklasse der persistenten NIT-Radikale, die Gegenstand der nachfolgenden theoretischen Einführung sind. Diese zeigen in der, dargestellten Struktur (Abb. 1.5.) eine äußerst langreichweitige magnetische Wechselwirkung, die durch den direkten magnetischen Austausch innerhalb der Cobalt-Semichinon-Substruktur ermöglicht wird.

2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethyl-2-imidazolin-1-oxyl-3-oxid, (2-Phenyl**nitronyl**nitroxid oder **NIT**-Benzol), dessen Synthese und Charakterisierung 1968 von *Osiecki* und *Ullman* beschrieben wurde, besitzt ein hohes Maß an Stabilität.^[45] Moleküle aus dieser Verbindungsklasse tragen das gemeinsame Charakteristikum einer Nitrongruppe und einer am Kohlenstoffatom des Nitrons gebundenen Nitroxid-Radikal-Einheit. Die hohe Delokalisierungsenergie der NO-Bindung von ca. 134 kJ/mol wirkt einer Radikaldimerisierung über die Nitroxidfunktion entgegen, da auf diese Weise die Bildung einer schwachen Peroxidbindung die Folge wäre.^[46] Das freie Elektron ist vollständig über die fünfatomige ONCNO-Einheit delokalisiert, was sich durch die zwei in Abbildung 1.6. gezeigten Grenzstrukturen verdeutlichen lässt.

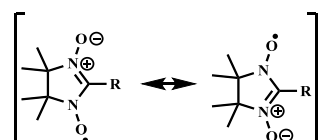


Abbildung 1.6.: Darstellung mesomerer Grenzstrukturen des NIT-Radikals zur Verdeutlichung der Resonanzstabilisierung.

Neben der Resonanzstabilisierung erfolgt eine Stabilisierung durch den sterischen Anspruch der Methylgruppen und durch *Coulombsche* Abstoßungskräfte zweier Moleküle aufgrund der negativen Formalladung am Sauerstoffatom. Während andere Nitroxide Wasserstoffatome in α -Position besitzen, liegen im Nitronylnitroxid nur tertiäre α -Kohlenstoffatome mit Methylsubstituenten vor, weshalb diese nicht in Nitrone und *N*-Hydroxylamine disproportionieren und im Festkörper und in Lösung stabil sind. Unter anderem diesen Vorteilen haben sie ihre breite Anwendung als Spinlabel zu verdanken.^[47] Der heterocyclische Fünfring ist nicht planar. Die beiden NO-Gruppen allerdings liegen mit dem Kohlenstoffatom in 2-Position in einer Ebene.^[48] Die tertiären Kohlenstoffatome in 4- und 5-Position liegen aufgrund des sterischen Anspruchs der vier Methylgruppen außerhalb der Ebene, die durch das delokalisierte π -System aufgespannt wird. Im NMR-Experiment können diesen vier Methylgruppen insgesamt zwei Signale zugeordnet werden.^[49] Durch Modifizierung der Substituenten R in 2-Position des Nitronylnitroxides wurde eine Vielzahl rein organischer Nitronylnitroxide als Spinlabel^[50–52], zur Bestimmung der entsprechenden Elektronendichteverteilung^[53–55] und zur Charakterisierung der magnetischen Austauschwechselwirkungen^[56–58] dargestellt. Über Variation der Art der Substitution kann die Anordnung der Moleküle im Kristallgitter beeinflusst werden, was in der Regel durch nichtkovalente Wechselwirkungen geschieht. So erregten Nitronylnitroxide besondere

Aufmerksamkeit, als mit der β -Phase des 4-Nitrophenylnitronylnitroxides der erste rein organische Ferromagnet entdeckt wurde.^[59] Die Synthese einer großen Vielfalt an Nitronylnitroxiden mit verschiedensten Substitutionsmustern ist häufig dadurch motiviert, Kontrolle über die Orientierung der Moleküle im Raum zu erhalten.^[60] Durch Einführung von Donor- und Akzeptorgruppen können sich Nitronylnitroxide über Wasserstoffbrücken als Dimere, in kolumnaren oder in dreidimensionalen Überstrukturen orientieren.^[60–62] Die magnetischen Eigenschaften dieser Netzwerke lassen sich jedoch, trotz der weitreichenden Fernordnung, nur unzureichend vorhersagen und Packungseffekte haben großen Einfluss auf die intermolekularen magnetischen Austauschwechselwirkungen.^[63]

Der Charakter von Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen stabilen organischen Radikalen, zum Beispiel auf Basis der Nitronylnitroxide, kann, neben der intermolekularen Wechselwirkung, die von der Orientierung und vom Abstand der einzelnen Moleküle im Kristallverbund abhängt, auch über die Art der Konnektivität zwischen ihnen, also intramolekular, beeinflusst werden. So wurden Strukturen beschrieben, in denen zwei Nitronylnitroxide über Biphenyl-^[64] (**I-I**), 2,6-Bispyrazolylpyridin-^[65] (**I-II**), Terpyridin-^[66] (**I-III**), Tolan-^[67] (**I-IV**) und Pyrenverbrückung^[68] (**I-V**) intramolekular wechselwirken (Abbildung 1.7.).

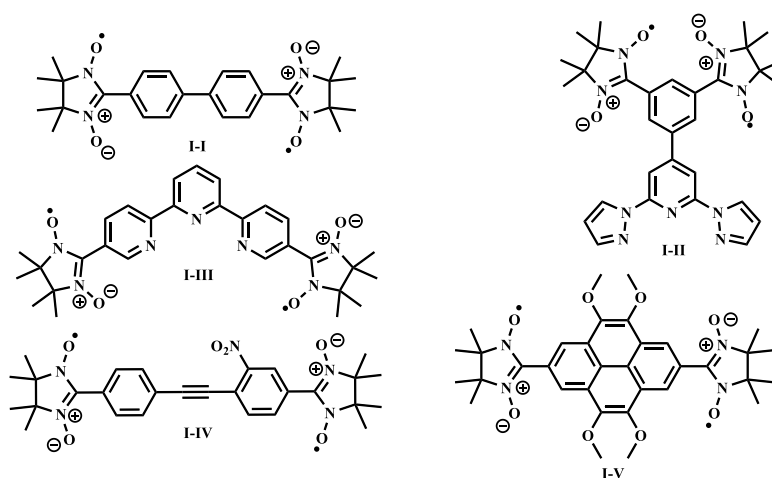


Abbildung 1.7.: Beispiele von Diradikalen auf NIT-Basis zur Untersuchung intramolekularer magnetischer Austauschwechselwirkungen.

Die Darstellung und Charakterisierung von über Terphenylen-, Terthiophylen- sowie gemischter Phenylen-Thiophylen-Strukturen (**I-VI a** und **I-VI b**) verbrückten NIT-Radikalen (Abb. 1.8.), diente *Kolanji* und *Baumgarten* et al. der Untersuchung des intramolekularen

Einflusses der magnetischen Austauschwechselwirkung vom Abstand und von der Orientierung der Radikaleinheiten zueinander.^[69]

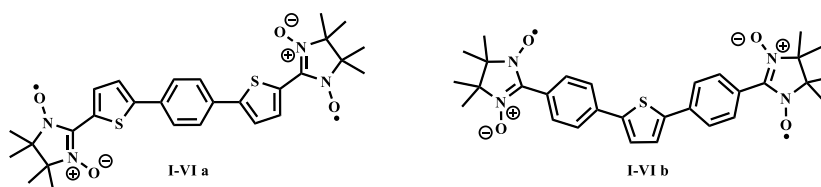


Abbildung 1.6.: Beispiele verschiedener intramolekularer Orientierungen von NIT-Radikalen zueinander zur Untersuchung des Einflusses auf magnetische Wechselwirkungen.

Mit dem Ziel, die Größen der inter- und intramolekularen magnetischen Kopplungen anzugleichen, um durch Anlegen eines externen Feldes eine geordnete magnetische Phase zu erhalten, wurde die Planarität des Gesamtsystems erhöht. Dazu wurden Benzothiophen-NIT-Verbindung (**I-VII**) erzeugt (Abb. 1.7.), die sich über starke π - π -Wechselwirkungen zu Dimeren anordnen.^[70]

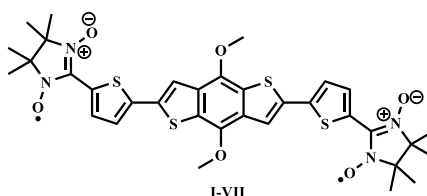


Abbildung 1.7.: Benzothiophenbasierte NIT-Verbindung.

Spiroverknüpfte NIT-Diradikale (**I-VIII**) dienten *Frank* et al. zur Untersuchung von Austauschwechselwirkungen über sp^3 -Zentren.^[71]

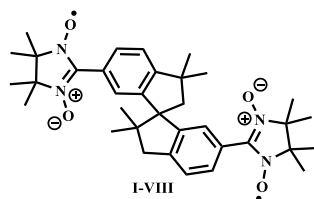


Abbildung 1.8.: Spiroverknüftes NIT-Diradikal.

Über die Verknüpfung zweier Nitronylnitroxideinheiten mit Hilfe einer photoaktiven Azobenzolgruppe^[72] durch *Hamachi* et al. (**I-IX**) (Abb. 1.9., links) oder einer Diarylethengruppe^[73] (**I-X**) (Abb. 1.9., rechts) durch *Matsuda* et al., wurden Systeme mit photoschaltbarer intramolekularer Austauschwechselwirkung erzeugt.

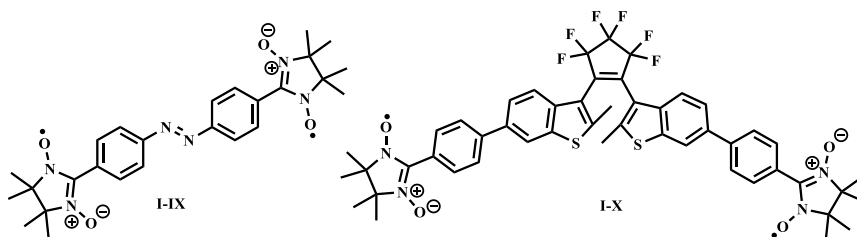


Abbildung 1.9.: Photoaktive NIT-Diradikale.

Weiterhin finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele für Nitronylnitroxide, die mit koordinationsfähigen funktionellen Gruppen ihren Einzug in die Komplexchemie gefunden haben und prominente Vertreter der, bereits in Kapitel 1.1. erwähnten, Metall-Radikal-Systeme darstellen. Die ersten Untersuchungen der Eignung von Nitronylnitroxiden als Komplexbildner für offenschalige 3d-Metalle waren auf EPR-spektroskopische Studien der **Hexafluoracetylacetonatkomplexe (hfacac-Komplexe)** von Cu(II), Mn(II) und V(IV)O in Lösung begrenzt.^[74,75] Die Koordination der Metallionen erfolgt hier direkt über die Nitroxidgruppe des NIT, die nur eine geringe Lewisbasizität besitzt. Um eine Steigerung der Lewisacidität des Metallions zu erwirken, ist die Verwendung elektronegativer Coliganden (z. B. hfacac) nötig. Die Gruppen von *Gatteschi* und *Rey* konnten auf diese Weise vielfältigste lineare Kettensysteme der Struktur **I-XI** (Abb. 1.10.) sowie helikale Kettensysteme und Ringmotive mit übergangsmetallverbrückenden NIT-Radikalen studieren.^[9,76,77]

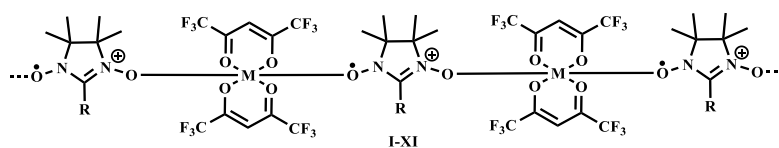


Abbildung 1.10: Lineares Kettensystem NIT-Verbrückter Übergangsmetallzentren.

Da der sterische Anspruch der elektronenziehenden Coliganden die Dimensionalität der Verbindungen beschränkt, die über dieses Konzept synthetisch realisierbar sind, wurden Mono- und Dinitronylnitroxide erzeugt, die in ihren Substituenten R Donoratome aufweisen (Abb. 1.11.). Der Substituent R repräsentiert in diesen Beispielen Pyridyl- (**I-XII**, **I-XIII**), Bipyridyl- (**I-XIV**), oder Imidazolylfunktionalitäten (**I-XV**).

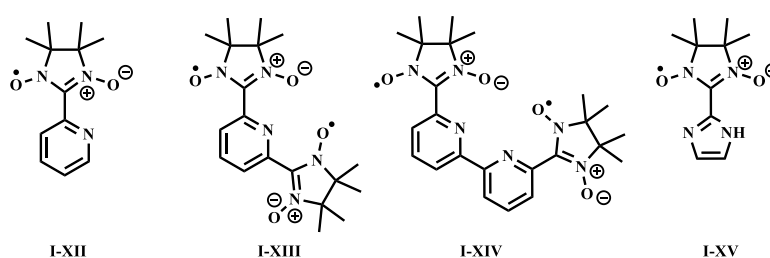


Abbildung 1.11.: NIT-Radikale mit koordinationsfähigen Substituenten.

Die Ausstattung von Nitronylnitroxiden mit aromatischen Heterozyklen, die zur NIT-Gruppe *ortho*-ständige Stickstoffatome besitzen, ermöglicht die Koordination von Metallionen ohne Coliganden. Auf diese Weise ist die Darstellung diskreter Moleküle^[78] und mehrdimensionaler^[79] Strukturen möglich wie in Abb. 1.12. mit zwei Beispielen gezeigt.

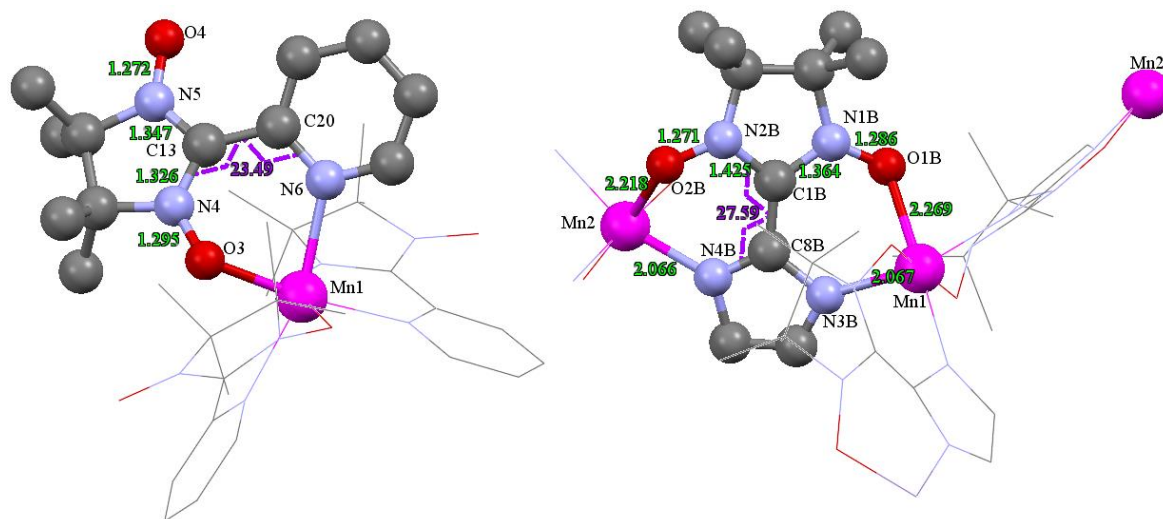


Abbildung 1.12.: Beispiele für nulldimensionale (links) (Darstellung nach [78]) und mehrdimensionale (rechts) (Darstellung nach [79]) Mn(II)-Komplexe mit koordinierenden Nitronylnitroxidliganden. Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Magenta - Mn(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde eine Vielzahl an Seltenerdkomplexen mit pyridinsubstituierten Nitronylnitroxiden dargestellt. Poneti et al. gelang 2007 die Synthese eines zweikernigen Dy(III)-Komplexes durch Umsetzung von Dy(III)-hexafluoracetylacetonat mit einem 4-NIT-Pyridin. Dieser Komplex zeigte SMM-Verhalten mit einer Energiebarriere von 13,7 K.^[80] Dy(III) liegt hier achtfach koordiniert vor. Eine Verbrückung wird jeweils durch die *para*-positionierten Pyridinstickstoffatome und durch die NO-Einheiten des NIT-Fragmentes erreicht. Die Verwendung verbrückend wirkenden Nitronylnitroxides mit bromiertem Pyridylsubstituenten durch Xu et al. 2008, zeigt in einem ähnlichen Gd(III)-Komplex erwartungsgemäß kein SMM-Verhalten, da Gadolinium(III) aufgrund seiner 4f⁷-Elektronenkonfiguration ein unterdrücktes Bahndrehmoment und keine magnetische Anisotropie aufweist.^[81] Dies macht es jedoch möglich zu erkennen, dass in diesem Komplex aufgrund der zwei unterscheidbaren Bindungsmodi, zwei verschiedene magnetische Kopplungen koexistieren. Eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung wirkt zwischen der NO-Einheit und Gd(III) und eine sehr schwache antiferromagnetische ist entlang der Bindung des Pyridinstickstoffatoms zum Gadolinium(III)-Ion gerichtet. Der isostrukturelle Tb(III)-Komplex zeigt hingegen eine Energiebarriere von 23,7 K.^[82]

Eine weitere Variationsmöglichkeit in der Darstellung einzelnelektronischer Seltenerdkomplexe mit chelatisierenden Nitronylnitroxiden als Liganden stellt die Verwendung eines *ortho*-Hydroxyphenylsubstituenten am NIT dar. Mit diesem wurde von Liu et al. 2012

eine zweifach radikalverbrückte zweikernige Dy(III)-Verbindung mit einer Energiebarriere von 7,6 K erhalten.^[83] Hier werden die Dysprosium(III)-Ionen durch jeweils zwei hfacac-Liganden koordiniert und weitere drei Koordinationsstellen durch Phenoxysauerstoffatome bzw. Nitroxideinheiten besetzt, sodass sich insgesamt eine siebenzählige Koordinationsgeometrie für beide Dy(III)-Ionen ergibt (vgl. Abb. 1.13., links). In enger struktureller Analogie hierzu steht eine Serie dreier Komplexe basierend auf Dy(III), Gd(III) und Eu(III), die von Mei et al.^[84] 2013 publiziert wurde in denen Verbrückung durch den gleichen phenoxymodifizierten NIT-Liganden stattfindet. Hier wird eine Absättigung hin zum siebenfach koordinierten Ln(III)-Ion mit **Acetylacetonat (acac)** anstelle von hfacac erreicht (vgl. Abb. 1.13., rechts). Die resultierenden Verbindungen zeigen nun jedoch kein SMM Verhalten mehr. Auf diese Weise wird die große Abhängigkeit der lanthanoidbasierten SMM vom Ligandenfeld unterstrichen.

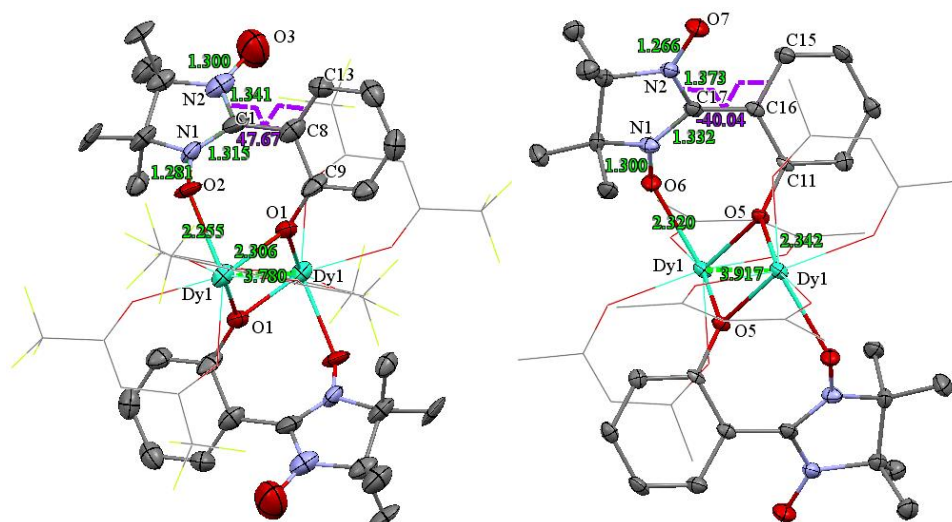


Abbildung 1.13.: ORTEP-Darstellungen mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit zweikerniger Dy(III)-NIT-Komplexe mit hfacac- (links) (Darstellung nach [83]) und acac-Coliganden (rechts) (Darstellung nach [84]). Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Türkis - Dy(III), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff, gelb - Fluor.

Einkernige Lanthanoid(III)-Komplexe mit Nitronylnitroxiden wurden unter Verwendung von *para*-NIT-substituiertem Benzoessäuremethylester und den hexafluoroacetylacetonaten von Gd(III), Tb(III) und Dy(III) erhalten. Unter diesen zeigte der Dy(III)-Komplex eine Energiebarriere von 20 K.^[85] Zhou et al. gelang die Darstellung eines einkernigen Terbium(III)-Komplexes mit *p*-NIT-Ethoxybenzol, der SMM-Verhalten und eine Energiebarriere von 29,3 K

besitzt.^[86] Der analoge Dy(III)-Komplex von *Bernot et al.* zeigte kein SMM-Verhalten.^[87] *Y. Wang et al.* konnte eine Serie isostruktureller einkerniger Ln(III)-Komplexe mit 4-NIT-tert-Butylbenzol synthetisieren und strukturell aufklären. Ein Ln(III)-Ion ist von drei bidentaten hfacac-Liganden und von zwei monodentaten NIT-Liganden über deren NO-Funktionen umgeben, wodurch es achtfach koordiniert in verzerrt dodekaedrischer Geometrie vorliegt (Abb. 1.14., links). Die Komplexe mit Eu(III), Dy(III), Ho(III) und Er(III) zeigen zwischen den Spinzentren schwache antiferromagnetische und der Tb(III)-Komplex schwache ferromagnetische Wechselwirkungen. Keiner dieser fünf Komplexe zeigt SMM-Verhalten.^[88] Hingegen besitzt der einkernige Tb(III)-Komplex von *X. Wang et al.* eine Energiebarriere von 27,1 K ohne angelegtes externes Magnetfeld. In diesem wird Tb(III) achtfach von drei hfacac- und einem Pyrid-2-yl-NIT-Chelatliganden gebunden. (Abb. 1.14., rechts)^[89] *Mei et al.* führten eine Variation der acetylacetonatbasierten Coliganden durch, um deren Einfluss auf die Energiebarriere zu untersuchen. Dazu wurden einkernige Dy(III)-Verbindungen mit acac- und Trifluoracetylacetonatcoliganden (**tfacac**) hergestellt. Die magnetische Charakterisierung bestätigte den großen Einfluss, den eine Änderung des lokalen Ligandenfeldes auf die Fähigkeit zur langsamen Magnetisierungsrelaxation in lanthanoidbasierten Einzelmolekülmagneten hat, da lediglich der acac-Komplex von Dy(III) SMM-Verhalten zeigte.^[90]

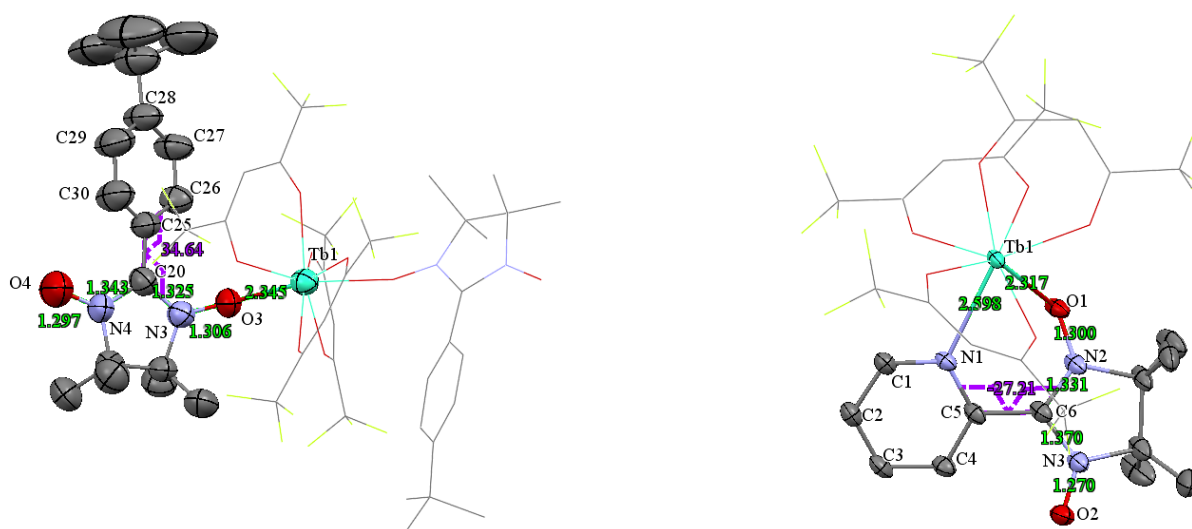


Abbildung 1.14.: ORTEP-Darstellungen mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit einkerniger Tb(III)-Verbindungen mit mono- (links) (Darstellung nach [88]) bzw. bidentaten (rechts) (Darstellung nach [89]) NIT-Liganden. Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Türkis - Tb(III), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau – Kohlenstoff, gelb - Fluor.

Die Vielfalt der Variationsmöglichkeiten, die zur Bildung von Strukturen mit intramolekularen magnetischen Austauschwechselwirkungen führt, findet ihren Höhepunkt in gemischten 2p-3d-4f-Strukturen, deren Dimensionalitäten von diskreten Molekülen^[91] über eindimensionale Ketten^[92,93] (vgl. Abb. 1.15. links) bis zu größeren Clusterverbindungen^[94] (vgl. Abb. 1.15., rechts) reichen.

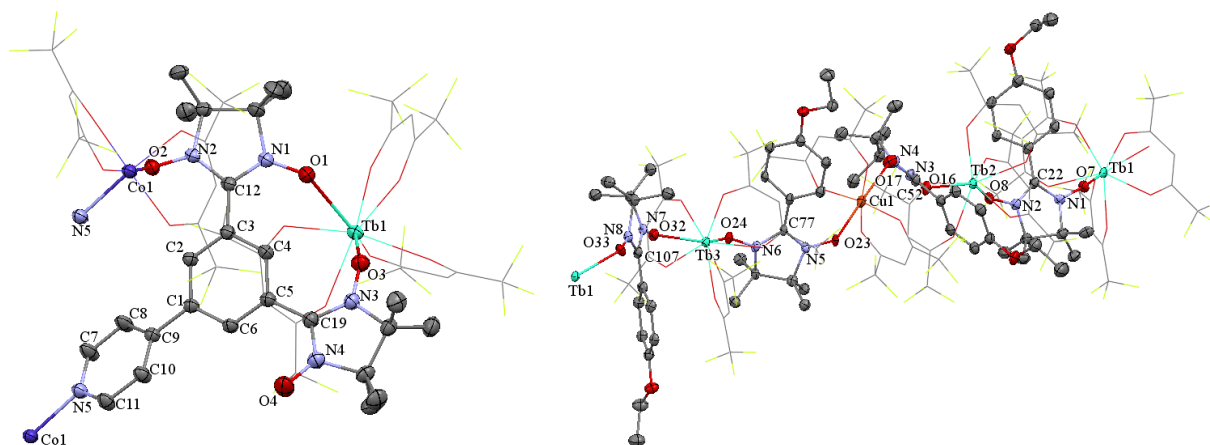


Abbildung 1.15.: ORTEP-Darstellungen mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit von linearer (links) (Darstellung nach [91]) und clusterartiger (rechts) (Darstellung nach [93]) Co(II)-Tb(III)-NIT-Struktur. Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Türkis - Tb(III), violett – Co(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff, gelb - Fluor.

Schatzschneider und *Rentschler* et al. gelang es durch Ligandensubstitution an Kupfer(II)-acetat mit 4-NIT-Benzoessäure ein Kupfer(II)-Dimer zu erhalten, dessen Cu(II)-Ionen über vier 4-NIT-Benzoat-Moleküle verbrückt sind (Abb. 1.16.). Der intramolekulare, carboxylatvermittelte Superaustausch zwischen beiden homovalenten Cu(II)-Zentren ist die dominierende magnetische Wechselwirkung. Intermolekulare magnetische Wechselwirkung zwischen benachbarten NIT-Einheiten sowie intramolekularer Austausch zwischen zwei NIT-Einheiten tritt nur untergeordnet bzw. vernachlässigbar auf.^[95] *Jung* et al. verallgemeinerten dieses Erkenntnis für ähnliche homovalente Mangan(II)- und Co(II)-Dimere.^[96] Berechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ergaben, dass die Spindichte im Bereich der Carboxylatgruppe nur gering ist und der Triplettzustand der dimeren Kupfereinheit aufgrund der starken Cu-Cu-Austauschwechselwirkung von 150 cm⁻¹ für eine NIT-Cu-Kopplung unzureichend populierte ist.^[95]

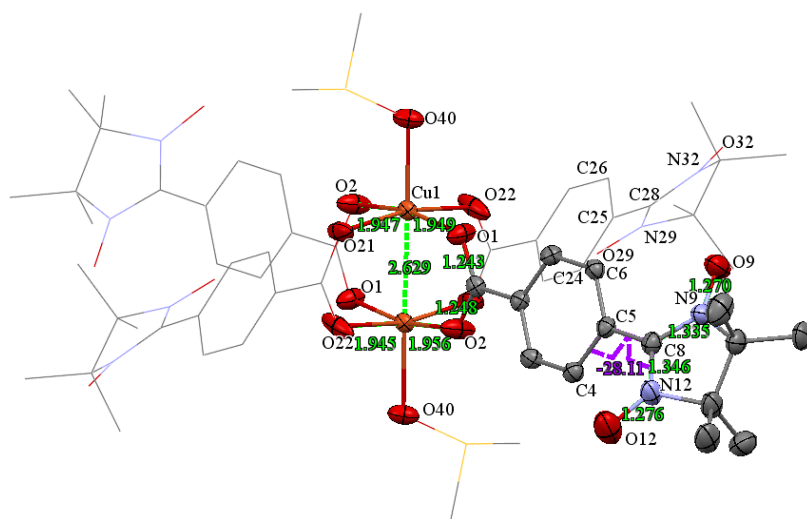


Abbildung 1.16.: ORTEP-Darstellungen mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines vierfach durch 4-NIT-Benzoat verbrückten Cu(II)-Dimers (Darstellung nach [95]). Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Orange - Cu(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau – Kohlenstoff, gelb - Schwefel.

Jung und *Rentschler* et al. zeigten weiterhin anhand einer anderen homovalenten Kupferverbindung, dass schwache langreichweitige (ca. 8,5 Å) antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen benzoatvermittelt zwischen einem Nitronylnitroxidradikal und einem ferromagnetisch gekoppelten ($J = +28 \text{ cm}^{-1}$) Cu(II)-Dimer existieren.^[97] (Abb. 1.17., links)

Eine analoge Verbindung stellt das, durch 4-NIT-Benzoat verbrückte, heterovalente Mn(III)-Mn(IV)-Dimer von *Marlin* et al. dar (Abb. 1.17., rechts). Zwei antiferromagnetisch koppelnde Manganionen ($J = -127 \text{ cm}^{-1}$) werden hier durch einen gemeinsamen diamagnetischen, hexadentaten Liganden koordiniert. Der sehr schwachen magnetischen Austauschwechselwirkung zwischen NIT-Radikal und dem dimeren gemischtvalenten Metallspinzentrum gelingt es in diesem Komplex, die sehr große Distanz von ca. 8,8 Å zu überwinden.^[98]

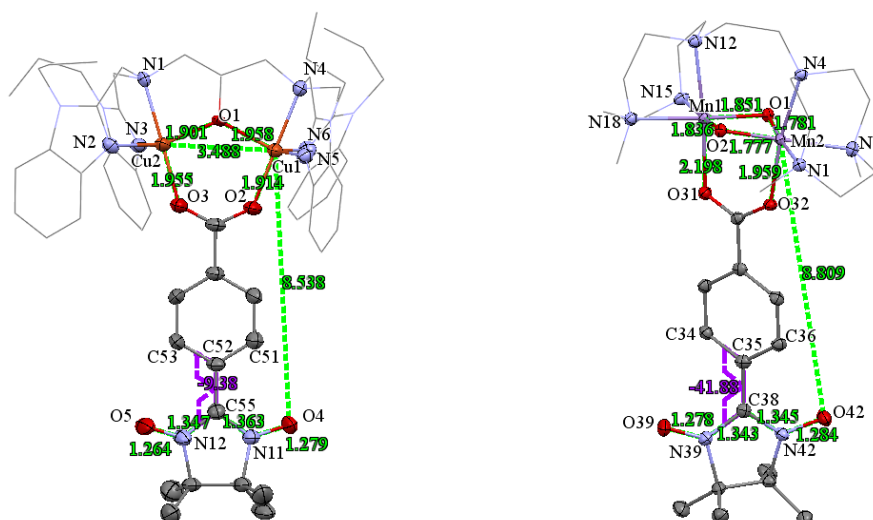


Abbildung 1.17.: ORTEP-Darstellungen mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit der langreichweitigen magnetischen Wechselwirkung innerhalb eines radikal-verbrückten Cu(II)-Dimers mit zusätzlichem diamagnetischen Liganden (links) (Darstellung nach [97]) und eines analog gekoppelten Mn(III)-Mn(IV)-Dimers (rechts) (Darstellung nach [98]). Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Orange - Cu(II), violett – Mn(III/IV), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau – Kohlenstoff.

Mangan(III)-Ionen eignen sich hervorragend zur Generierung von Einzelmolekülmagneten. Der *Jahn-Teller*-Effekt (JT-Effekt) führt in oktaedrisch koordinierten (O_h -Symmetrie) Mn(III)-Ionen aufgrund der d^4 -Konfiguration zu einer Symmetrierniedrigung, die sich über eine tetragonale Verzerrung und die Ausbildung einer lokalen D_{4h} -Symmetrie äußert. Dies wiederum bewirkt, dass der Spin- und der Bahndrehimpulsbeitrag in diesem Ion nicht mehr getrennt voneinander betrachtet werden können. Der elektronische Grundzustandsterm des freien d^4 -Ions entspricht einem 5D -Zustand, der im oktaedrischen Ligandenfeld eine weitere Aufspaltung in einen 5E - und einen 5T -Zustand erfährt. Der 5E -Term repräsentiert hier den Grundzustand und wird über Spin-Bahn-Kopplung zweiter Ordnung insofern beeinflusst, dass im tetragonalen Feld eine zusätzliche Aufspaltung in einen $^5B_{1g}$ -Grundzustand stattfindet.^[99] Dieser mischt mit den energetisch darauffolgenden Energieniveaus, wodurch es sogar zu einer Wechselwirkung mit dem 3E_g -Zustand kommt, der seinen Ursprung im 3H -Niveau des freien Ions besitzt. Dies verleiht d^4 -Systemen wie dem Mn(III)-Ion eine große axiale Anisotropie des *Ising*-Typs, die von einer ausgeprägten Nullfeldaufspaltung begleitet wird.^[100–102] In Kombination mit seinem relativ hohen Spinwert von $S = 2$, ist ein Mn(III)-Ion somit ein idealer Baustein für Einzelmolekülmagneten, da seine Anisotropieachse parallel zur JT-Achse der

jeweiligen Koordinationsumgebung orientiert ist und somit eine einfache Vorhersage der Gesamtanisotropie mehrkerniger Mn(III)-Komplexe ermöglicht.

1.3. Metallakronen als magnetische Verbindungen

Das Prinzip der einfachen Vorhersag- und Manipulierbarkeit magnetischer Eigenschaften durch geometrische Korrelation magnetisch anisotroper Metallionen nutzend, stellen Metallakronen (engl.: **Metallacrowns**, **MCs**) ein außerordentlich gut geeignetes Strukturmotiv für synthetische Chemiker dar. Um die Anisotropieachsen der zugrundeliegenden paramagnetischen Ionen in einem sogenannten „bottom-up-approach“ spontan und selbstorganisiert in eine koaxiale Anordnung zu zwingen, bietet ihr molekularer Aufbau außerordentlich vielfältige Möglichkeiten der Einflussnahme.

Metallakronen stellen die anorganischen Analoga der organischen Kronenethern dar. Sie besitzen Metallionen in ihrem zyklischen und nahezu planaren Grundgerüst, dessen Konnektivität sich über die allgemeine Wiederholungseinheit aus Metallion, Stickstoff und Sauerstoff, $-[M-N-O]-$, beschreiben lässt. Ringbildende Metallionen können hierbei V(V)O^[103,104], Mn(III)^[105,106], Fe(III)^[107,108], Cu(II)^[109], Co(III)^[110], Ga(III)^[111–114], Ni(II)^[115,116] und Zn(II)^[116,117] sein. Das allgemeine Strukturmotiv eines Vertreters dieser Stoffklasse ist in Abbildung 1.18. dargestellt.

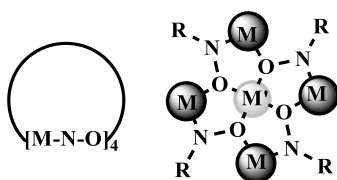


Abbildung 1.18.: Schematische Darstellung einer Metallakrone des 12-MC-4-Typs (rechts) mit vier Wiederholungseinheiten der Form $-[M-N-O]-$ (links).

So wie die organischen Kronenether können auch Metallakronen Gastionen in ihrem Zentrum binden. Die Ausdehnung dieser Kavität korreliert erwartungsgemäß mit der Größe des zyklischen Systems. Bei einer Vanadium(V)-basierten 9-Metallakrone-3 (9-MC-3), also einer Struktur, die insgesamt neun Ringatome besitzt, von denen drei Sauerstoffatome und drei V(V)-Ionen sind, beträgt der Radius der Kavität 0,35 Å. 0,6 Å misst dagegen der Radius einer Fe(III)-

basierten 12-MC-4 und 0,77 Å werden bei einer 15-MC-5 basierend auf Mn(III)-Ionen gefunden.^[104] Es wurden Metallakronen beschrieben, die größer als Strukturen des Typs 30-MC-10 sind, wobei diese meist andere Wiederholungseinheiten besitzen.^[118–121] Als zentral koordinativ gebundene Metallionen wurden Hauptgruppenmetallionen wie Na(I)^[106], Mg(II)^[122] und Ca(II)^[123], 3d-Metallionen wie Mn(II)^[105], Cu(II)^[109], Fe(III)^[108] und Co(II)^[110] sowie die meisten der trivalenten Lanthanoidionen^[113,114,124] in der Literatur genannt. Konventionsgemäß wird die Zusammensetzung von Metallakronen mit der allgemeinen Halbstrukturformel $M^+X[\text{Anzahl Ringatome-MC}_{MZ(L)}\text{-Anzahl Sauerstoffatome im Ring}]Y$ beschrieben. Dabei ist M^+ das zentral gebundene Gastion, X repräsentiert koordinierende Anionen und Lösemittelmoleküle, M sind die ringbildenden Metallionen und L steht für den Hauptliganden. Z benennt das dritte ringbildende Atom und stellt meistens ein Stickstoffatom dar. Y fasst alle nichtkoordinierenden Gegenionen und Lösemittelmoleküle zusammen. Hydroxamsäuren repräsentieren die Stoffklasse, die am häufigsten zur Synthese von Metallakronen eingesetzt wird. Die prominenteste Vertreterin unter den Hydroxamsäuren ist die Salicylhydroxamsäure (engl.: **salicylhydroxamic acid**, **H₃sha**), deren dreifach deprotonierte Form in der Literatur überwiegend mit „**shi**“ bzw. „**shi**³⁻“ abgekürzt wird, was auf die englischsprachige Bezeichnung „**salicylhydroximate**“ zurückzuführen ist (vgl. Abb. 1.19.).

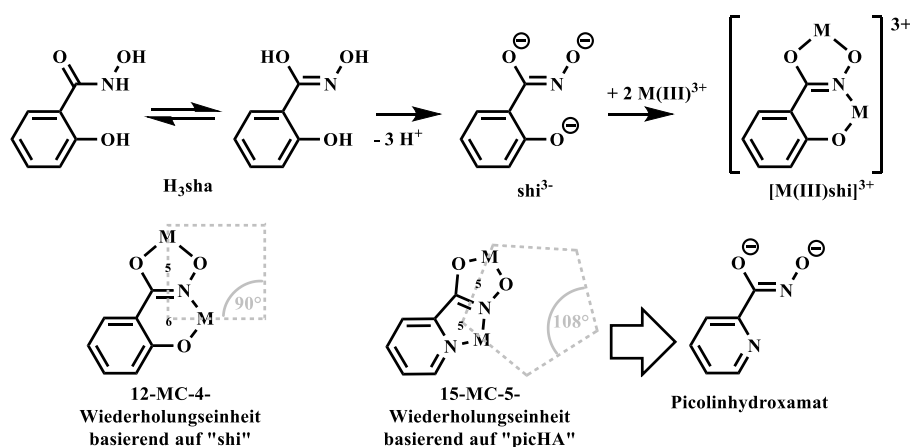


Abbildung 1.19.: Schematische Darstellung tautomerer Formen von H₃sha, des Trianions shi³⁻ und der beiden Bindungstaschen am Beispiel der Koordination zweier trivalenter Metallionen (oben). Unten: Vergleichende Darstellung der Konnektivitäten zwischen Metallionen und shi sowie zwischen Metallionen und **picha** (**picolin hydroxamic acid**, deutsch: Picolinhydroxamsäure). Die resultierenden Bindungswinkel und Ringgrößen beider Bindungstaschen führen entweder zur Ausbildung von 12-MC-4- oder 15-MC-5-Strukturen.

Wie bereits erwähnt, ist die Größe der zentralen Kavität eine wichtige Eigenschaft der Metallakronen. Sie ist abhängig von der Anzahl der Wiederholungseinheiten im Zyklus. Diese wiederum wird vom Bindungswinkel zwischen zwei benachbarten Koordinationstaschen vorgegeben und ist somit abhängig von der Geometrie des Hauptliganden. Salicylhydroxamat (shi) bildet mit zwei Metallionen einen sechs- und einen benachbarten fünfgliedrigen Ring, die zusammen einen Winkel von 90° aufspannen. Diese Geometrie führt zur Anordnung von drei zyklisch verknüpften Wiederholungseinheiten unter Bildung einer 12-MC-4-Struktur. Die Verwendung von Picolinhydroxamsäure, deren Koordination zur Bildung zweier benachbarter Fünfringe mit etwas größeren Winkeln von (idealerweise) 108° führt, bietet einen Zugang zu 15-MC-5-Strukturen. Zusätzlich zu diesem strukturellen Unterschied, erfolgt die Koordination von Metallionen durch Picolinhydroxamat über ein (Pyridin-) Stickstoffatom anstelle eines phenolischen Sauerstoffs. Diese hohe Variabilität von Metallakronen erlaubt Chemikern vielfältigste Möglichkeiten der Anpassung im Sinne des „molecular engineering“^[125] (Vgl. Abb. 1.20.).

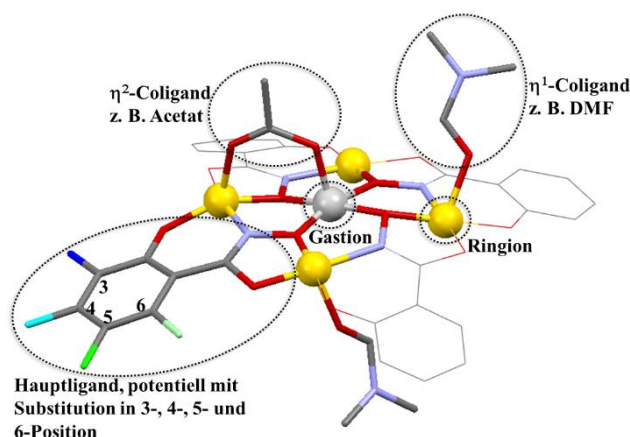


Abbildung 1.20.: Allgemeine Übersicht über die strukturellen Variationsmöglichkeiten in Metallakronen am Beispiel einer beliebigen heterometallischen 12-MC-4.

Salicylhydroxamat bildet das organische Rückgrat der ersten, 1989 von *Lah* und *Pecoraro*^[105] publizierten Metallakrone mit der Molekülstruktur $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn}}^{\text{III}}\text{N}(\text{shi})\text{-4}](\text{DMF})_6$, die aus der Reaktion von Mangan(II)-acetat mit Salicylhydroxamsäure in **Dimethylformamid (DMF)** hervorgeht. Die Komplexverbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und ist in der nachfolgenden Abbildung 1.21. dargestellt.

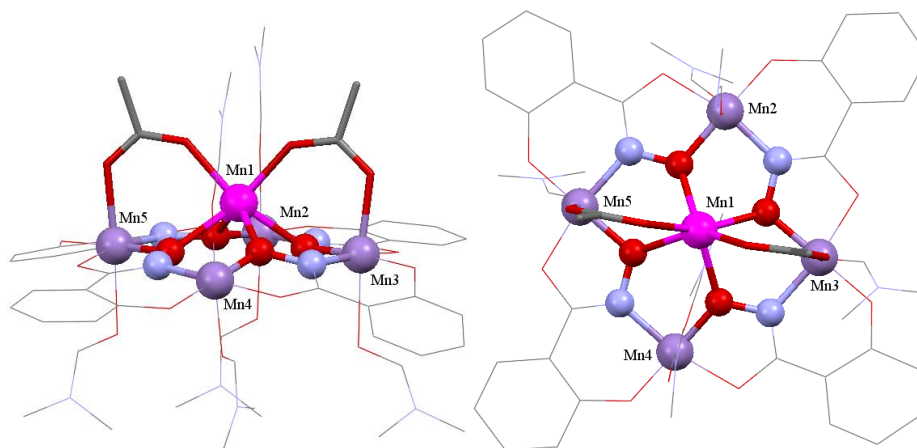


Abbildung 1.21.: Molekülstruktur von $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn}^{\text{III}}\text{N}(\text{shi})\text{-4}](\text{DMF})_6$ in Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts) (Darstellungen nach [105]). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen verzichtet. Farbschema: Violett - $\text{Mn}(\text{III})$, magenta - $\text{Mn}(\text{II})$, rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

Hier befinden sich alle ringbildenden $\text{Mn}(\text{III})$ -Ionen in oktaedrischer Koordinationsgeometrie, die durch dative Bindungen mit den Carbonyl- und Hydroxamatsauerstoffatomen eines Moleküls Salicylhydroxamsäure und durch das Phenolatsauerstoffatom und das Hydroxamatstickstoffatom des nächsten benachbarten Moleküls shi^{3-} ausgebildet werden. In axialer Position werden die zwei $\text{Mn}(\text{III})$ -Ionen Mn3 und Mn5 durch Carboxylatsauerstoffatome von Acetationen koordiniert. Die $\text{Mn}(\text{III})$ -Ionen Mn2 und Mn4 gehen ebenfalls axial ausgerichtete Bindungen zu DMF-Molekülen ein. Auf der gegenüberliegenden Seite der ebenen 12-MC-4-Struktur werden alle axialen Vakanzen der vier $\text{Mn}(\text{III})$ -Ionen von DMF besetzt. Im Zentrum der Metallakrone wird das $\text{Mn}(\text{II})$ -Ion Mn1 durch vier Sauerstoffatome von vier verschiedenen Hydroxamatmolekülen und die verbleibenden zwei Carboxylatsauerstoffatome der Acetationen gebunden, sodass sich für dieses Manganion eine trigonal-prismatische Koordinationsumgebung ergibt. Das Zentralion befindet sich außerhalb der Ebene, die durch die vier Metallionen im Ring aufgespannt wird. Die Koordination der Acetationen erfolgt verbrückend in Form einer Diagonale zwischen Mn3 , Mn1 und Mn5 .

Die strukturelle Vielfalt in der Familie der Metallakronen wird dadurch erweitert, dass die einfache Kausalität zwischen der Verwendung von Picolinhydroxamsäure und 15-MC-5- bzw. Salicylhydroxamsäure und 12-MC-4-Motiven, wie sie vorangehend in Abbildung 1.19. dargelegt wurde, kein hinreichendes Kriterium für die Vorhersagbarkeit von Strukturen ist. So zeigten Jankolovits et al. eine substanzielle Lösemittelabhängigkeit des Aufbaus verschiedener Zink(II)-Metallakronen mit zentralen Lanthanoid(III)-Gastionen.^[126] Bereits 2005 berichteten

Dendrinou-Samara et al. von der Reorganisation einer manganbasierten Metallakrone 15-MC-5 unter dem Einfluss von **Dimethylsulfoxid (DMSO)**: Mangan(II)-chlorid in Methanol wurde mit Salicylhydroxamsäure durch Zugabe von Ethanolat als Base und Formiat als verbrückender Coligand umgesetzt. Die Zugabe eines Überschusses an **Pyridin (Py)** führte zur Bildung von $M^{II}(HCOO)_2[15-MC_{Mn^{III}N(shi)}-5](Py)_7 \cdot Py \cdot 1,9MeOH \cdot H_2O$. Diese Struktur ist in Abbildung 1.22. dargestellt (links). Das Lösen dieses Komplexes in DMSO führte zur partiellen Abspaltung von Pyridin aus den äquatorialen Positionen der 15-MC-5-Struktur, was deren Umwandlung in eine 12-MC-4-Struktur induzierte (Abb. 1.22., rechts).^[127]

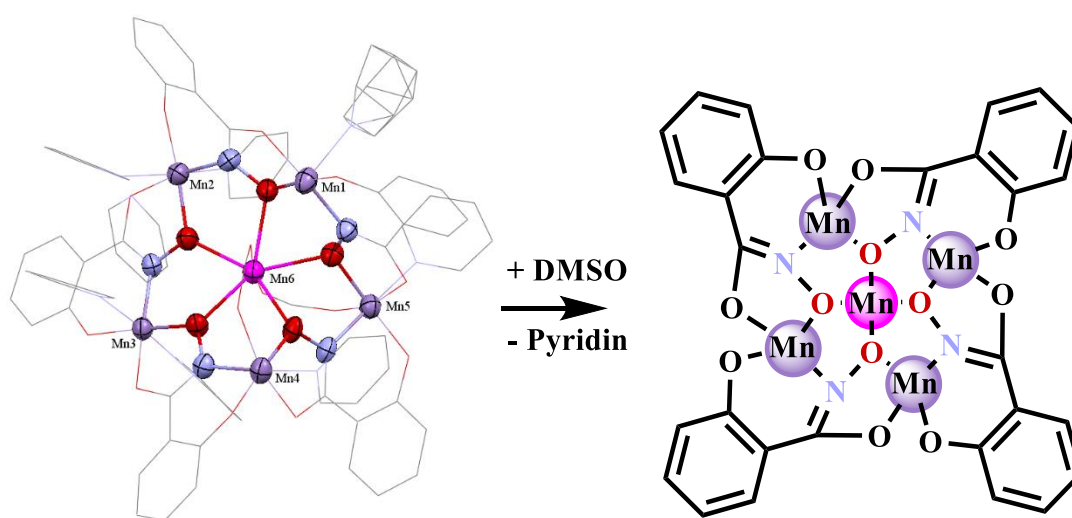


Abbildung 1.22.: Schematische Darstellung der Umwandlung von $M^{II}(HCOO)_2[15-MC_{Mn^{III}N(shi)}-5](Py)_7 \cdot Py \cdot 1,9MeOH \cdot H_2O$ unter dem Einfluss von DMSO. Links: Molekülstruktur in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen verzichtet. Farbschema: Violett - Mangan(III), magenta - Mangan(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff. Ein Py-Ligand ist fehlgeordnet (Darstellung nach [127]). Rechts: Darstellung des Produktes nach Abspaltung von Pyridin.

Da nur wenige Lösemittel Umwandlungsreaktionen von Metallakronen induzieren, ist die hohe strukturelle Integrität - selbst in Lösung - ein besonderes Charakteristikum dieser Verbindungsklasse.^[128] Damit sind Metallakronen anderen Koordinationsverbindungen, auch wenn diese thermodynamisch stabil sind, hinsichtlich ihrer kinetischen Stabilität überlegen^[129] und eignen sich deshalb in besonderem Maße als molekulare Basis für die Entwicklung von funktionellen Materialien in Oberflächenanwendungen. Die Anpassung und Verbesserung ihrer

magnetischen Eigenschaften und ihre Adressierbarkeit bilden deshalb heutzutage einen der Forschungskernpunkte an Metallakronen.

Die besondere Konnektivität zwischen den strukturbildenden paramagnetischen Zentren von Metallakronen ermöglicht effektive magnetische Austauschwechselwirkungen entlang kurzer Kopplungspfade. Dies führt, in Kombination mit der Möglichkeit von selektiver Substitution des Gastions^[130], dazu, dass Metallakronen unter den Koordinationsverbindungen von herausragendem Interesse für magnetochemische Untersuchungen sind. Dabei wird ihr Verhalten als Einzelmolekülmagnet sowohl mit als auch ohne externes statisches Magnetfeld untersucht. Die Auswahl der nachfolgend beschriebenen Verbindungen beschränkt sich auf Strukturen des Typs 12-MC-4, da diese von besonderer Relevanz für diese Arbeit sind. Es soll jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass fast jeder Strukturtyp unter den Metallakronen Vertreter mit Zugehörigkeit zur SMM-Familie besitzt^[131].

Die erste Metallakrone, die eine Energiebarriere für die Relaxation ihrer Magnetisierung zeigte, war die oben beschriebene Mn(III)₄-12-MC-4-Struktur von *Lah* et al. mit zentralem Mn(II)-Ion.^[105] Nach Synthese und struktureller Charakterisierung vergingen 20 Jahre, bis im Jahre 2011 *Zaleski* et al. die magnetische Charakterisierung dieser Pionierverbindung in den Vordergrund rückte.^[132] Es wurde eine Energiebarriere von 21 K bzw. 14,7 cm⁻¹ ermittelt. Die vier ringbildenden Mn(III)-Ionen zeigen untereinander und mit dem zentral gebundenen Mn(II)-Ion starke antiferromagnetische Wechselwirkungen, weshalb diese Struktur einen low-spin-Grundzustand von $S = 1/2$ besitzt. Energetisch niedrig liegende angeregte Zustände sind nur wenig separiert von diesem Grundzustand und führen zu einer relativ geringen Energiebarriere. Die Existenz einer Energiebarriere lässt sich darüber erklären, dass die planare Einbettung der Mn(III)-Zentren in das zyklische Motiv eine parallele Ausrichtung der einzelnen Jahn-Teller-Achsen und der korrelierenden Vektoren der axialen magnetischen Anisotropieachsen verursacht (vgl. Abschnitt 1.2.). Die damit einhergehende hohe molekulare Anisotropie vermag es, den niedrigen Wert des Spingrundzustandes, verursacht durch die dominante antiferromagnetische Kopplung innerhalb des Ringsystems, zu überkompensieren. Die Darstellung einer großen Bandbreite von Metallakronen mit der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Ln}^{\text{III}}\text{M}^{\text{I}}(\text{OAc})_4[12\text{-MC}_{\text{Mn}}^{\text{III}}\text{N}(\text{shi})\text{-4}](\text{H}_2\text{O})_4\cdot\text{DMF}_6$ durch *Azar* et al. 2014^[133] und die magnetische Charakterisierung analoger Mn(III)-basierter Metallakronen mit zentralem Ln(III) als Gastion durch *Boron* et al. 2016, gingen mit einer deutlichen Ausweitung der strukturellen Vielfalt einher.^[134] Die Einführung eines Dy(III)-Gastions anstelle des divalenten Manganions wurde mit der Absicht durchgeführt, die molekulare Anisotropie um die intrinsische Anisotropie des 4f-Ions zu steigern und führte in einer Bestimmung des dynamischen Magnetismus über eine AC-Suszeptibilitätsmessung (Alternating Current, deutsch: Wechselstrom) zum Nachweis eines signifikanten phasenverschobenen Signals (engl.: Out-of-Phase-Signal)^[134], was als wichtiges Kriterium für SMM-Eigenschaften zu werten ist. Die Koordination anderer Lanthanoidionen führte zu Verbindungen, deren magnetische

Charakterisierung keinen Hinweis auf SMM-Verhalten lieferte und weitere strukturelle Variationen auf dem Gebiet der Mangan(III)-basierten Metallakronen bewirkten keine Bereicherung der Familie der Einzelmolekülmagnete. Auch nicht die Arbeit von *Qin et al.*^[135], in der die zusätzliche Koordination von Alkalimetallionen, wie sie von *Azar et al.* und *Boron et al.* beschrieben wurde, durch Einführung nichtkoordinierender Ammoniumionen vermieden werden konnte, um somit erstmals eine Auswahl dimetallischer 3d-4f-12-MC-4 zu isolieren. Die Arbeit von *Athanasopoulou* und *Rentschler et al.*^[136] baut auf diesem Konzept unter Verwendung anderer Ln(III)-Ionen und verbrückender Pivalationen auf.

Da auch die Einführung zweiwertiger Hauptgruppenmetallionen wie zum Beispiel Ca(II) von *Koumoussi et al.*^[123] keinen Einzelmolekülmagneten hervorbrachte lässt sich folgern, dass die Koordination des zentralen Mn(II)-Ions in den erwähnten Mn(II)-Mn(III)₄-Strukturen einen entscheidenden Einfluss auf das SMM-Verhalten dieser Verbindungen hat. Generell zeigte keine Mn(III)₄-Metallakrone mit diamagnetischem Zentralion eine Energiebarriere für die Relaxation ihrer Magnetisierung. Als ursächlich hierfür können Anisotropieeffekte ausgeschlossen werden, da das zweiwertige Mangan im high-spin-Zustand eine ebenso vollständig isotrope Elektronenverteilung aufweist. Gd(III)-Ionen können zum Vergleich mit Mn(II)-Ionen genutzt werden, da sie aufgrund ihrer 4f⁷-Konfiguration eine halbgefüllte äußere Schale und entsprechend eine vergleichbar isotrope Elektronenverteilung besitzen. Beim Vergleich des magnetischen Verhaltens wird jedoch deutlich, dass es sich bei der analogen heterometallischen Mn(III)/Gd(III)-Metallakrone nicht um einen SMM handelt.^[133,136] Werden diamagnetische Y(III)-Ionen in einer analogen Metallakrone (Bu₄N)Y^{III}(OAc)₄[12-MC_{Mn}^{III}_{N(shi)}-4](MeOH)₄ zentral koordiniert, zeigt diese Verbindung ebenfalls kein SMM-Verhalten. Wird auf der, dem Y(III)-Ion entgegengesetzten Ebene des 12-MC-4-Systems, zusätzlich ein Octacyanowolfram(V)-Fragment gebunden, so zeigt diese zweifach überkappte Metallakrone besonderes magnetisches Verhalten. *Cao et al.* wiesen 2016, eine dominierende ferromagnetische Anordnung der Spins des zyklischen Systems, dirigiert durch das zusätzliche paramagnetische Zentrum, nach, die dem sechskernigen Molekül einen Spingrundzustand von $S = 11/2$ und eine Energiebarriere von ca. 18 K verleiht.^[137] *Happ* und *Rentschler et al.* gelang es bereits 2014, die erste heterometallische Metallakrone, die sich ausschließlich aus 3d-Ionen zusammensetzt, darzustellen.^[138] Ihre 12-MC-4-Struktur besteht aus vier ringbildenden Fe(III)- und einem, in der Kavität gebundenen, Cu(II)-Ion. Die Verwendung von monodentaten Chloridionen zur Ladungskompensation, anstelle der häufig eingesetzten bidentaten Carboxylationen, vermeidet die Bildung der homometallischen Eisenmetallakrone und ermöglicht das Einbringen von Cu(II) in die zentrale Kavität. Die Kupfer(II)-Eisen(III)-Metallakrone zeigt eine dominante ferromagnetische Anordnung der Fe(III)-Spins und unterscheidet sich dadurch von der analogen homometallischen Cu(II)-12-MC-4, deren Metallionen im Ring antiferromagnetisch angeordnet sind. Das Verhältnis zwischen der radialen (Cu(II)-Fe(III); J_1) und der tangentialen (Fe(III)-Fe(III); J_2)

Austauschwechselwirkung beträgt ca. 13 und verleiht dieser Metallakrone einen Spingrundzustand von $S = 11/2$. Zur Veranschaulichung der dirigierenden Wirkung des zentralen Cu(II)-Ions wurde dieses Konzept von *Happ* und *Rentschler* et al. als „Magnetic Director Approach“ etabliert. Das Verhältnis J_1/J_2 des heterometallischen 3d-4f-5d-Komplex von *Cao* et al. beträgt ca. 12 und der resultierende high-spin-Grundzustand beruht auf dem gleichen „Director“-Prinzip. Die schwächere radiale Kopplung resultiert hier aus der Position des paramagnetischen Wolfram(V)-Ions im Verhältnis zur 12-MC-4-Ebene. Mit einem Ionenradius von über 300 pm ist es um ein Vielfaches größer als ein Cu(II)-Ion, dessen Ionenradius lediglich 73 pm beträgt, weshalb ein Cu(II)-Ion hervorragend in der zentralen Kavität Platz findet (Abb.1.23.). Dadurch ist eine effektive Überlappung zwischen den $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen (vermittelt über Hydroxamatsauerstoffatome) der jeweils magnetisch koppelnden Eisen-Kupfer-„Ionenpaare“ möglich. Die resultierende antiferromagnetische Wechselwirkung erreicht einen Wert für J_1 von -49 cm^{-1} . Der entsprechende Superaustausch im Fall der Mangan-Wolfram-Wechselwirkung wird über vier Cyanidobrückenliganden erwirkt und beträgt lediglich $-15,05 \text{ cm}^{-1}$.

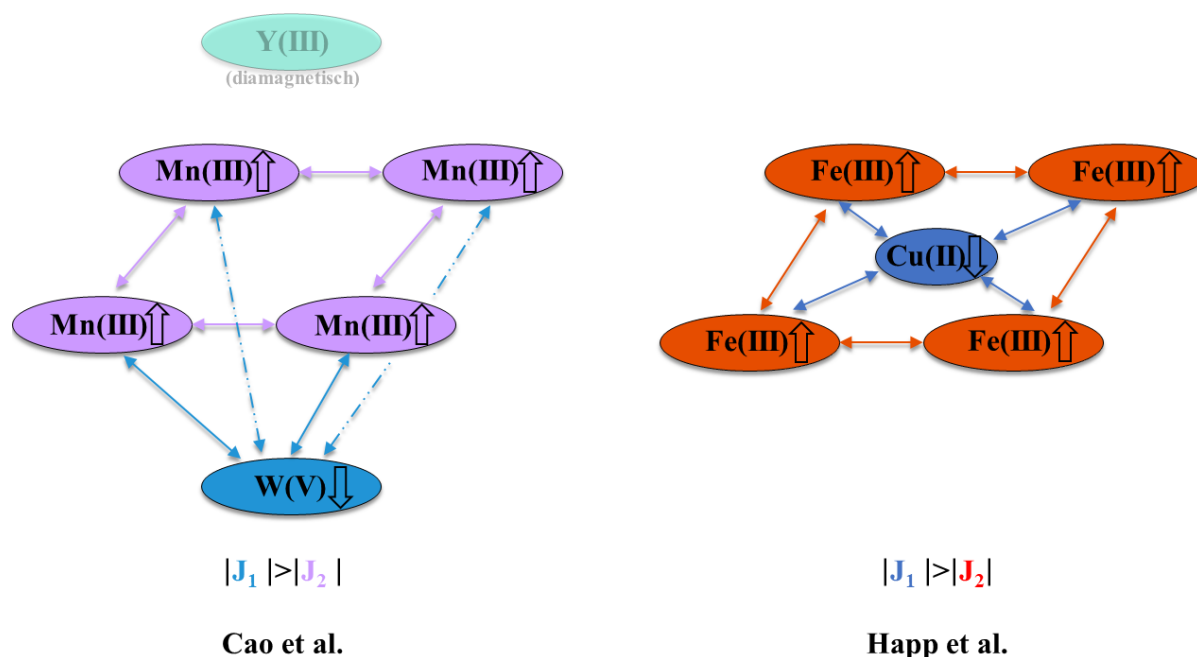


Abbildung 1.23.: Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse und der resultierenden Kopplungspfade im $Y^{III}W^V[12-MC_{Mn^{III}N(shi)-4}]$ -Fragment (links) und im $Cu^{II}[12-MC_{Fe^{III}N(shi)-4}]$ -Fragment (rechts).

Die koordinative Absättigung der acetatverbrückten Y(III)-Mn(III)-12-MC-4 mit einem Octacyanidowolframat(V)-Ion durch *Cao et al.* repräsentiert ein Beispiel einer nachträglichen Modifizierung einer Metallakrone mit einem magnetisch anisotropen Übergangsmetallion (d^1 -Konfiguration des Wolfram(V)-Ions). Die koordinative Implementierung der magnetisch anisotropen Lanthanoid(III)-Ionen in manganbasierte 12-MC-4-Strukturen brachte nur wenige Verbindungen mit interessanten magnetischen Eigenschaften oder sogar der Fähigkeit zur langsamen magnetischen Relaxation hervor. Es soll an dieser Stelle aber nicht die Fülle komplizierterer und völlig andersartiger Metallakronen mit vielfältigsten Strukturmustern verschwiegen bleiben, die SMM-Verhalten zeigen.^[139,140]

Eine Abwandlung der Koordinationsumgebung, die Metallakronen mit 12-MC-4-Motiv zentral eingebetteten Lanthanoid(III)-Ionen bietet, stellt die Familie der heterometallischen 3d-4f-12-MC-4 auf Basis zyklisch verbrückter Fe(III)-Ionen dar. *Lou et al.* publizierten 2018 vier neuartige Moleküle, unter denen die Dy(III)-Verbindung mit einer Energiebarriere von ca. 5 K das einzige ist, das SMM-Verhalten zeigt. Hier bildet Salicylhydroxamsäure mit trivalenten Eisenionen das Ringmotiv, in dessen zentraler Kavität jeweils ein trivalentes Lanthanoidion gebunden ist. Der Ladungsausgleich wird durch η^2 -Benzoat- respektive wasserstoffbrückenbildende Pyridiniumionen gewährleistet und die koordinative Absättigung durch Pyridinmoleküle erreicht.^[141]

Die herausragenden magnetischen Eigenschaften der Lanthanoidionen, die ihren Ursprung in dem hohen Bahnmoment und der besonders starken Spin-Bahn-Kopplung haben^[4,142,143], in Kombination mit der rigiden und vorteilhaften Geometrie der Metallakronen, bringen Forscher dazu, weitere Variationen dieses Strukturmotivs darzustellen und zu untersuchen. Ein Beispiel ist die Arbeit von *Li et al.*^[117] Ein Ytterbium(III)-Ion befindet sich hier eingebettet in die diamagnetische Zink(II)-basierte 12-MC-4 (Abb. 1.24.). Basierend auf unterschiedlichen Koordinationsumgebungen, aufgebaut durch Chinaldinhydroxamsäure (Chinolin-2-hydroxamsäure), zeigen diese Komplexe Energiebarrieren von bis zu 23 K in einem statischen Magnetfeld von 600 Oe. Da ihre magnetischen Eigenschaften ausschließlich auf der Existenz des zentralen paramagnetischen Yb(III)-Ions beruhen, werden sie als **Single-ion magnets (SIM)** bezeichnet.

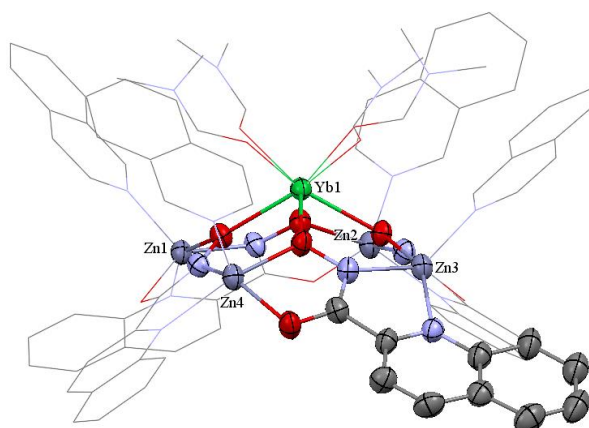


Abbildung 1.24.: ORTEP-Darstellungen mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Ytterbium(III)-SIM mit diamagnetischen ringbildenden Zn(II)-Ionen (Darstellung nach [117]). Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Grün - Yb(III), graublau – Zn(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau – Kohlenstoff.

Ebenso sind diamagnetische Hauptgruppenmetallionen dazu befähigt, mit Hydroxamsäuren Metallakronen auszubilden. Mit thematischer Fokussierung auf die magnetischen Eigenschaften von Ga(III)-Ln(III)-Metallakronen repräsentiert die Arbeit von *Athanasopoulou* et al. die erste Doppeldeckerstruktur dieser Zusammensetzung.^[114] Das spintragende Dysprosium(III)-Zentrum in einer Kavität zwischen zwei vollständig diamagnetischen Gallium(III)-basierten 12-MC-4-Ebenen gehört ebenfalls zur Familie der SIM-Verbindungen. Das Dy(III)-Ion befindet sich eingebettet zwischen den beiden Ebenen zweier 12-MC-4-Fragmente, wodurch es in einer verzerrt quadratisch-antiprismatischen Koordinationsumgebung vorliegt. AC-Suszeptibilitätsmessungen ergaben eine Energiebarriere von 39 K (bzw. 27,1 cm⁻¹). Die Gallium(III)-Ionen liegen jeweils in verzerrt quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebungen vor, die aus der üblichen Vierfachkoordination innerhalb des 12-MC-4-Zyklus und einer zusätzlichen Hydroxidobrücke zur benachbarten Kronenstruktur resultiert (Abb. 1.25.).

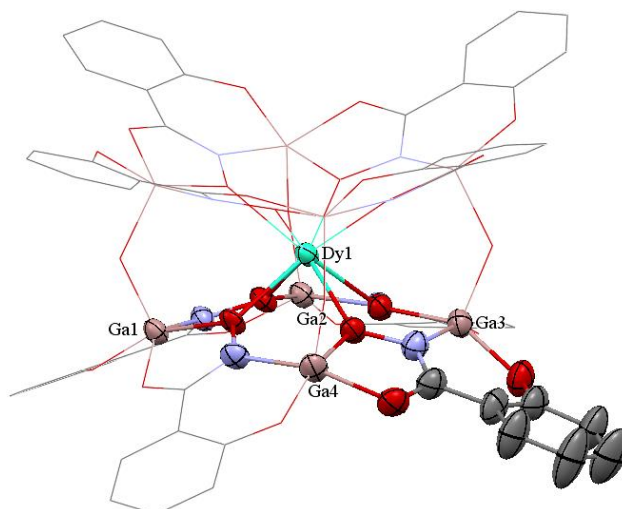


Abbildung 1.25.: ORTEP-Darstellungen mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Dysprosium(III)-SIM in einer 12-MC-4-Doppeldeckerstruktur mit diamagnetischen ringbildenden Ga(III)-Ionen (Darstellung nach [114]). Auf die Darstellung von Wasserstoffatomen wird verzichtet. Farbschema: Türkis - Dy(III), rosa – Ga(III), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau – Kohlenstoff.

Anhand der Gegenüberstellung einiger herausragender Metallakronen des 12-MC-4-Strukturtyps sollte die besondere Bedeutung dieser Verbindungsklasse für die Darstellung von Einzelmolekülmagneten hervorgehoben werden. Weiterführende Überlegungen und grundlegende magnetostrukturelle Optimierung sind nötig, um künftig eine praktische Anwendung dieser Materialien zu ermöglichen.

2. Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit

Der Einsatz paramagnetischer Liganden zur Darstellung von SMM-Koordinationsverbindungen bietet den Vorteil, dass magnetische Kommunikation nach dem direkten Austauschmechanismus zwischen metallischen Spinzentren ligandvermittelt stattfinden kann. Auf diese Weise werden starke magnetische Wechselwirkungen ermöglicht, die wiederum eine ausgeprägte energetische Separierung des Spingrundzustandes von angeregten Zuständen herbeiführen können. Werden zusätzlich Metallzentren mit hohem Spinmoment in einer Orientierung zueinander arrangiert, die einer coparallelen Anordnung der Vektoren ihrer Anisotropieachsen entspricht, können potente Einzelmolekülmagneten mit hohen effektiven Energiebarrieren und hohen Blockingtemperaturen entstehen. Metallakronen der 12-MC-4-Familie besitzen grundsätzlich das Potential dazu, diesen hohen Ansprüchen an eine vorteilhafte Koordinationsumgebung gerecht zu werden. So lässt bereits der Vergleich und die Interpretation kristallographisch ermittelter Bindungslängen in Kupfer(II)- oder Mangan(III)-basierten Verbindungen zu, die Orientierung der jeweiligen Jahn-Teller-Achsen nachzuvollziehen. Die entsprechend korrelierten Vektoren der axialen Anisotropien verlaufen quasi-parallel und fördern so, dass Systeme mit ausgeprägter molekularer Anisotropie durch konstruktives „Aufsummieren“ der Einzelionenanisotropien erzeugt werden können.^[131]

Als Herausforderung für die Generierung eines hohen Gesamtspins stellt sich die intrinsische Eigenschaft von 12-MC-4-Metallakronen dar, dass eine dominierend antiferromagnetische Wechselwirkung entlang des zyklischen Motivs eine Auslöschung des resultierenden Spinmomentes bewirkt, wodurch lediglich der verbleibende Spin eines paramagnetischen Zentralions zum S-Wert beitragen kann. Dies lässt verstehen, weshalb bisher mit diesem Strukturmotiv lediglich relativ niedrige effektive Energiebarrieren erzielt wurden. Wird, im Gegensatz dazu, die Wechselwirkung des zentralen Metallions mit den Metallionen des Rings (J_1) im Vergleich zur Wechselwirkung benachbarter Metallionen des Rings (J_2) verstärkt, so resultiert ab einem bestimmten Verhältnis J_1/J_2 eine dominierend ferromagnetische Anordnung der magnetischen Momente der ringbildenden Ionen. Dieses Konzept wurde von *Rentschler* und Mitarbeitern an heterometallischen Kupfer-Eisen-Metallakronen bzw. von *Cao et al.* an 12-MC-4-Verbindungen der Form $Y(III)W(V)Mn(III)_4$ beschrieben und ist in der Literatur als „Magnetic Director Approach“ etabliert.^[110,137,144]

Wird stattdessen der magnetische Austausch J_1 in Metallakronen über direkten Austausch radikalvermittelt erfolgen, könnte dies ebenso eine ferromagnetische Ausrichtung der Ringmetallionen provozieren. Als weitere vorteilhafte Eigenschaft radikaltragender Liganden kann in diesem Zusammenhang das zusätzliche Spinmoment, das so in die Struktur eingebracht

2. Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit

wird, betrachtet werden. Diese Idee verfolgend, sind zwei grundlegende Ansätze zur Inkorporation von radikaltragenden Liganden in ein 12-MC-4-Gerüst denkbar.

1) Wird das Rückgrat eines strukturbildenden Hauptliganden mit einem organischen Radikal kovalent modifiziert, so besetzt dieses eine Position in der Peripherie des ebenen Ringmotives. Eine derartig konstruierte 12-MC-4 kann als komplexes Tetraradikal mit einem zusätzlichen Spinmoment von $4 \times S = 1/2$ angesehen werden.

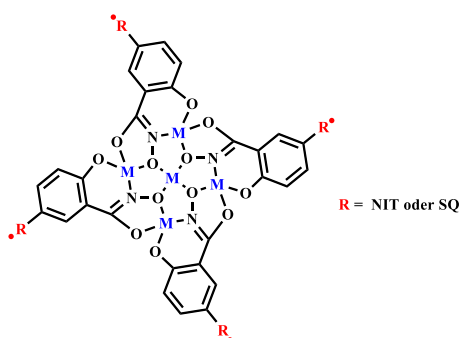


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einer 12-MC-4-Struktur mit Radikalsubstitution innerhalb des Rückgrats des Komplexes.

Der Einfluss eines oder mehrerer solcher zusätzlicher paramagnetischer Zentren auf die magnetischen Wechselwirkungen innerhalb von Metallakronen ist bisher nicht beschrieben. Die skizzierte Variante lässt die Verwendung unterschiedlicher Radikalbausteine zu. So bieten sich Nitronylnitroxide wegen ihrer vergleichsweise einfachen synthetischen Zugänglichkeit und wegen ihrer hohen Persistenz als periphere Substituenten in hydroxamsäurebasierten Hauptliganden an. Auch Semichinonradikale stellen ein geeignetes Substitutionsmuster für den Aufbau paramagnetischer Hydroxamsäuren dar. Die Arbeiten von *Schatzschneider* et al. sowie *Caneschi* und *Pontillon* et al. zeigen, dass eine Phenolat- bzw. eine Thiomethylgruppe in *para*-Position zu NIT-Funktionen an substituierten aromatischen Systemen, mit mesomeren Grenzstrukturen beschrieben werden kann, die Spindichte auf diesen Substituenten vermuten lassen (Abb. 2.2.). Dies konnte durch DFT-Rechnungen unterstützt werden.^[53,145,146]

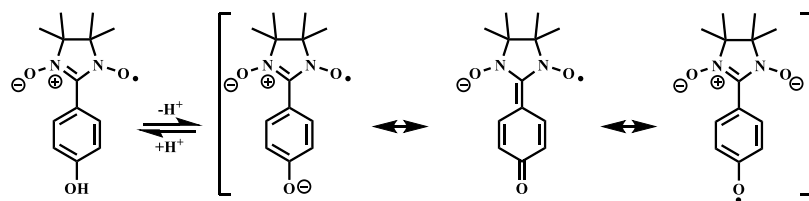


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung mesomerer Grenzstrukturen eines *para*-hydroxysubstituierten NIT-Benzols.

Salicylhydroxamsäure trägt ebenfalls eine Hydroxyfunktion, die zu magnetischen Wechselwirkungen eines delokalisierten NIT-Spinzentrums in *para*-Position mit den offenschaligen Metallzentren des Kronenmotivs grundsätzlich befähigt ist (Abb. 2.3.).

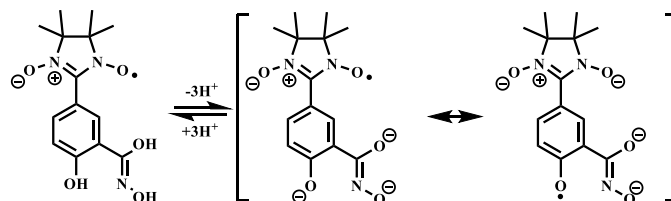


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung mesomerer Grenzstrukturen einer NIT-substituierten Salicylhydroxamsäure nach vorangehender Deprotonierung.

Gleiches gilt für einen *p*-SQ-Substituenten, der über Deprotonierung und anschließende Oxidation eines *p*-Catecholsubstituenten erzeugt werden kann (Abb. 2.4.).

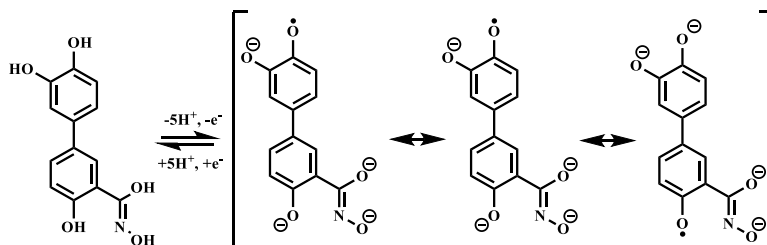


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung mesomerer Grenzstrukturen einer SQ-substituierten Salicylhydroxamsäure nach vorangehender Deprotonierung.

Beide Funktionalitäten sind zudem in der Lage, über ihre Donoratome zusätzliche Metallionen zu koordinieren und so potentiell ein Netzwerk weiterer Spinzentren in der direkten Umgebung der Metallakronen aufzubauen (s. Kapitel 1). Grundsätzlich besteht somit auch die Möglichkeit, Metallakronen über Brückenionen miteinander zu multidimensionalen übergeordneten Strukturen zu verknüpfen (s. Abb. 2.5.). Im Falle von NIT-Brücken, wird hierzu die synergetische Anhebung der Lewisacidität des verbrückenden Metallions durch hfacac-Coliganden erforderlich sein. (vgl. Abb. 2.5., unten)

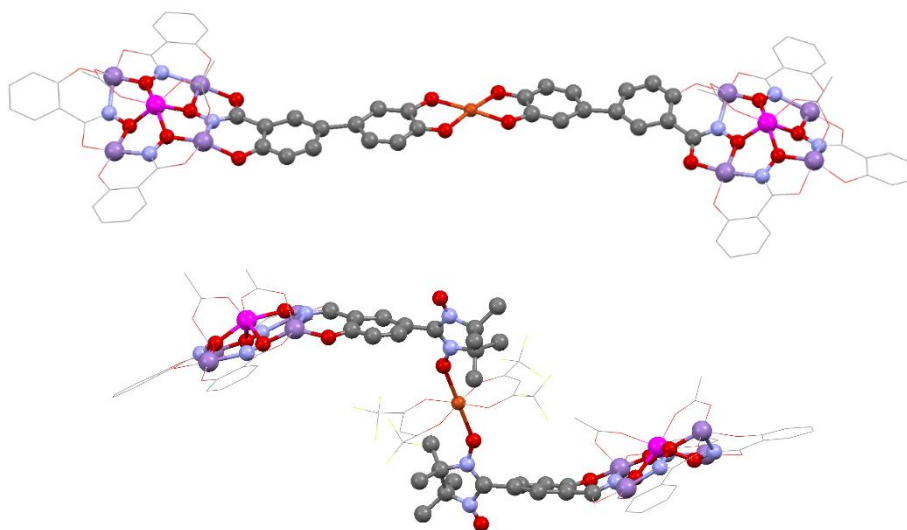


Abbildung 2.5.: Kugel-Stab-Darstellungen (Kraftfeldstrukturoptimierungen mit *Avogadro*) von fiktiven, Cu(II)-verbrückten 12-MC-4-Strukturen über periphere SQ-Substituenten (oben) oder periphere NIT-Substituenten (unten). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird jeweils lediglich einer der vier Substituenten der strukturbildenden shi^3 -Einheiten vollständig abgebildet und auf die Darstellung von Wasserstoffatomen verzichtet. Farbschema: Violett - Mangan(III), magenta - Mangan(II), Orange – Kupfer(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau – Kohlenstoff, gelb – Fluor.

Dadurch könnte eine signifikante Austauschwechselwirkung mit den koordinierenden Metallionen und über diese hinaus mit benachbarten Spinzentren möglich sein. Die Synthese neuartig funktionalisierter Semichinone und Nitronylnitroxide mit konjugationsfähigen Donorgruppen, die stabile Bindungen zu offenschaligen Metallionen ausbilden und somit starke magnetische Kopplungen vermitteln, ist daher von besonderem Interesse.

Des Weiteren ist ein Ziel dieser Arbeit, zusätzlich eine Unterscheidung zwischen salicyl- und anthranilhydroxamsäurebasierten Hauptliganden mit peripheren, kovalent gebundenen

Radikalen zu erreichen, um den Einfluss einer Abwandlung der Donoratome im Chelatmotiv auf die magnetische Austauschwechselwirkung zu untersuchen. Von Stickstoffdonoren werden stärkere Ligand-Metall-Bindungen erwartet, was sich positiv auf die Effektivität der magnetischen Wechselwirkung und über eine Steigerung des molekularen ZFS-Parameter D äußern sollte.^[147] Die Grundstruktur und die Koordinationsumgebung des zentralen Gastions sollen bei diesem Ansatz unangetastet bleiben. Jedoch erhöht eine Variation der Donoratome im Liganden die Auswahl geeigneter Metallionen, was zur gezielten Anpassung der Eigenschaften der Metallakrone beiträgt.

2) Organische Radikale lassen sich ebenso als Substitutionsmuster etablierter Coliganden wie Carboxylate, Boronate und Phosphonate zur koordinativen Absättigung bestehender Kronenstrukturen nutzen. Die bidentate Donorfunktion des Coliganden weist hierbei in Richtung der Metallakrone und das Radikalmotiv befindet sich in einer abgewandten Position. Dieser Ansatz und eine Dekoration von Metallakronen, die bereits durch radikaltragende Hauptliganden aufgebaut sind, macht die Erzeugung von di-, hexaradikalischen 12-MC-4-Strukturen denkbar (Abb. 2.6.).

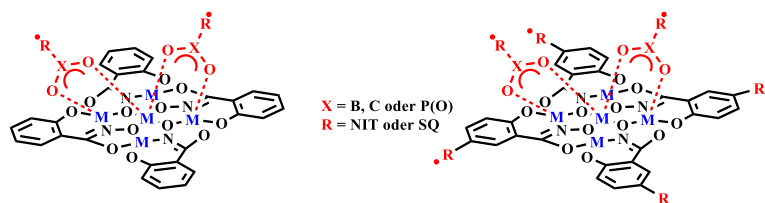


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung zweier möglicher 12-MC-4-Strukturen mit axialständigen radikalischen Coliganden (links) und zusätzlicher Radikalsubstitution innerhalb des Rückgrats des Hauptliganden.

Werden trivalente Metallionen wie zum Beispiel Dysprosium(III) im Zentrum der Metallakrone gebunden, zeigen analoge Strukturen eine vierfache Überlappung mit Carboxylatcoliganden, worüber sogar Octaradikale erhalten werden könnten.

Ähnliche polyradikalische Strukturen von *Fidan* et al. konnten bisher als substituiertes Phosphazen^[148] oder metallfreies, radikal-substituiertes Phthalocyanin^[149] dargestellt werden. Polyradikalische Komplexverbindungen mit verwandten Strukturelementen wurden basierend auf diamagnetischen Metallaporphyrinen mit nachträglich gebundenen NIT-Pyridinen untersucht.^[150] Paramagnetische Metallzentren bilden die Koordinationszentren in sechskernigen, radförmigen Cu(II)-Strukturen, die durch formgebende NIT-Pyrimidin-

Liganden aufgebaut werden.^[151]

Je nach Koordinationsmodus wird eine solche Implementierung neben dem klassischen Superaustausch zwischen ringbildendem und zentralem Ion J_1 , der jeweils über den Hydroxamatsauerstoff des Hauptliganden vermittelt wird, einen weiteren magnetischen Austauschpfad zwischen diesen Metallzentren über eine radikalische Brücke (J_{1b}) ermöglichen. Handelt es sich bei der paramagnetischen Brücke um ein molekulares Fragment mit ausreichend hoher Spindichte, könnte diese zusätzliche radiale Kopplung zwischen Zentrum und Zyklus durch direkten Austausch erfolgen und so das Verhältnis zwischen den Kopplungsparametern J_{1b} und J_2 zugunsten einer dominant ferromagnetischen Anordnung der ringbildenden Ionen erzwingen. In vorangehenden Arbeiten wurden stets diamagnetische Carboxylate in axialer Position zur koordinativen Absättigung von Metallakronen verwendet. Dies gilt sowohl für die Vertreter des homometallischen Typs $Mn(III)_4Mn(II)$ ^[105] und des hetero-trimetallischen Typs $Ln(III)M(I)Mn(III)_4$ ^[133,134], als auch für den hetero-bimetallischen Typ $Ln(III)Mn(III)_4$ ^[136]. Die von *Boron* et al. beschriebene Korrelation zwischen der Basizität des verbrückend wirkenden Säurerestes^[134] und den SMM-Eigenschaften der betrachteten Metallakronen kann durch Verwendung von 4-NIT-Benzoat zusätzlich vervollständigt werden. Die NIT-Funktionalität in 4-Position zur Carboxylgruppe übt einen negativen induktiven Effekt aus und wird so eine Verringerung des pK_B -Wertes der gesamten Gruppe bewirken, wodurch solche Lanthanoid(III)-zentrierte 12-MC-4 Einzelmolekülmagneten sein sollten.

Zusätzlich ist das NIT-Rückgrat dieser axial gebundenen Benzoate dazu in der Lage, weitere Metallzentren unter Zunahme der Gesamtnuklearität zu binden, was schematisch anhand einer Auswahl konstruierter Strukturvariationen verdeutlicht werden soll (vgl. Abb. 2.7.)

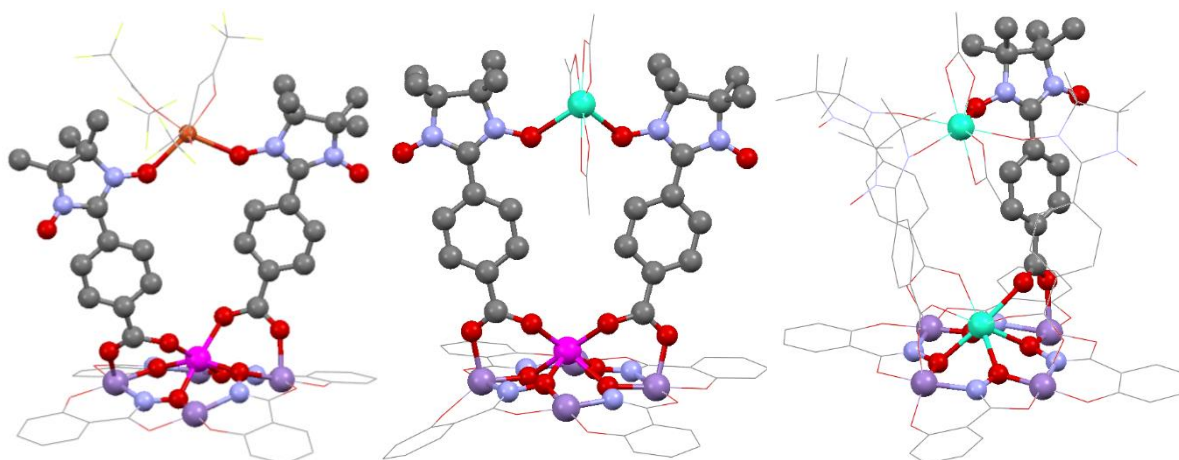


Abbildung 2.7.: Kugel-Stab-Darstellungen (Kraftfeldstrukturoptimierungen mit *Avogadro*) verschiedener fiktiver Cu(II)- (links) und Dy(III)-verbrückter (mittig und rechts) 12-MC-4-Strukturen. Die Verbrückung erfolgt in Abhängigkeit der Ladung des Zentralions zweifach oder vierfach, wodurch bi- oder tetradentate Koordinationstaschen für externe Metallzentren geformt werden. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen verzichtet. Farbschema: Türkis – Dysprosium(III), violett - Mangan(III), magenta - Mangan(II), Orange – Kupfer(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau – Kohlenstoff, gelb – Fluor.

3. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise zur Herstellung und vollständigen Charakterisierung der Liganden, die zur Synthese von Komplexverbindungen eingesetzt wurden (Abb. 3.1.), im Detail geschildert. Anschließend werden die erhaltenen Komplexe in ihrer molekularen Struktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse sowie anderer strukturgebender Analysetechniken und in ihren magnetischen Eigenschaften mit Hilfe der **SQUID**-Magnetometrie (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice, deutsch: supraleitende Quanteninterferenzeinheit) beschrieben sowie ihre Bedeutung für die Thematik der „radikaldekorierten Metallakronen“ diskutiert.

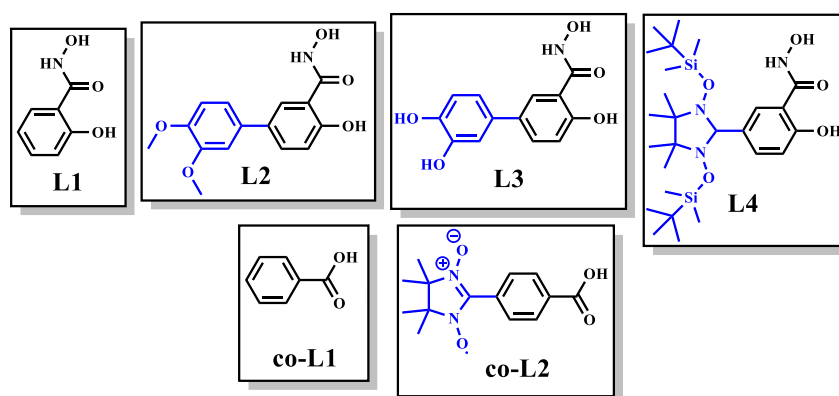


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung aller Komplexbildner, die zur Synthese von Koordinationsverbindungen im Rahmen dieser Dissertation hergestellt oder kommerziell erhalten wurden. Strukturelle Variationen in der Peripherie der Liganden werden blau hervorgehoben.

In dieser Arbeit wird eine Unterscheidung bezüglich der Koordination von Liganden vorgenommen. Salicylhydroxamsäure und ihre Derivate, werden im Weiteren, da sie nach dreifacher Deprotonierung als Grundbausteine für Metallakronen dienen, als Hauptliganden (**L1 – L4**) bezeichnet. Solche Moleküle, die der koordinativen Absättigung der in situ entstehenden Metallakronen dienen, werden weiterhin als Coliganden bezeichnet (**co-L1** und **co-L2**)

3.1. Semichinone als Radikalbaustein für Liganden

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Syntheserouten, die einen Zugang zu neuartig substituierten und potentiell zu Radikalen derivatisierbaren Liganden bieten, beschrieben.

Hierbei wurde zuerst auf die Darstellung eines semichinonsubstituierten Hauptliganden in der Absicht hingearbeitet, einen potenten bidentaten Sauerstoffdonor in der Peripherie des MC-Systems zu installieren und so einen effektiven magnetischen Austausch mit zusätzlichen Metallionen möglich zu machen (vgl. Abb. 2.5., oben).^[152,153] In Abbildung 3.1. finden sich diese Zielverbindungen unter den Bezeichnungen **L2** und **L3**. Die Hauptliganden, die im Zuge dieser Arbeit synthetisiert werden konnten, basieren grundlegend auf dem Strukturmotiv substituierter Varianten der Salicylhydroxamsäure **L1**. Die Syntheseroute ging dabei zuerst von 5-Bromsalicylsäure aus, welche über säurekatalysierte Veresterung zum entsprechenden Methyl- bzw. Ethylester umgesetzt^[154] wurde, um anschließend eine palladiumkatalysierte *Suzuki*-Kupplung^[155,156] mit 3,4-Dimethoxybenzylboronsäure (Veratrylboronsäure) zu den entsprechend substituierten Biphenylprodukten durchzuführen (Abb. 3.2.).

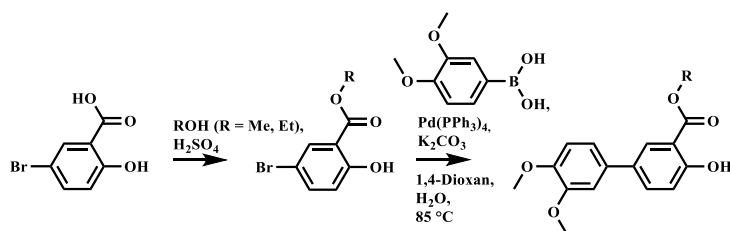


Abbildung 3.2.: Reaktionsschema der Darstellung der 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäureester.

Dieser Syntheseweg wurde jedoch verworfen, da er nach jedem Reaktionsschritt eine säulenchromatographische Reinigung der Produkte erfordert. Die direkte Umsetzung von 5-Bromsalicylsäure mit Veratrylboronsäure unter *Suzuki*-Bedingungen und die anschließende Veresterung des Rohproduktes erwies sich als geeigneterer Weg (Abb. 3.3.).

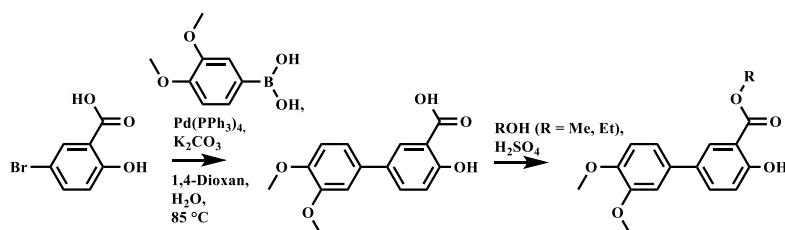


Abbildung 3.3.: Reaktionsschema der alternativen Darstellung der 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäureester.

Die abschließende Umsetzung der Säure zu ihren Estern ist vorteilhaft, da die Ester eine deutlich höhere Löslichkeit besitzen und sich deshalb einfacher säulenchromatographisch an Kieselgel reinigen lassen. Außerdem birgt die freie Säure als direkte Vorstufe in der Synthese von Hydroxamsäuren den Nachteil, dass hier, unter den erforderlichen alkalischen Reaktionsbedingungen ($\text{pH} > 10$)^[157,158], die Aktivität der Carboxylatfunktion zu gering ist und ein nukleophiler Angriff seitens des Hydroxylamins erschwert ist (Abb. 3.4.).

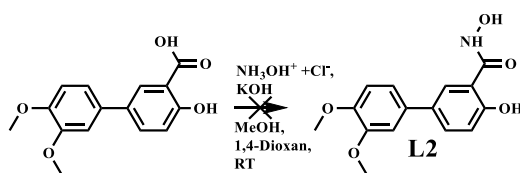


Abbildung 3.4.: Reaktionsschema des erfolglosen Darstellungsversuchs von **L2** ausgehend von 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäure.

Auch die Variante, die Carbonsäure in situ mit Chlorameisensäureethylester und *N*-Methylmorpholin zum gemischten Anhydrid umzusetzen und dann mit, einem Gemisch aus Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumhydroxid zur Hydroxamsäure umzusetzen, zeigte keinen Erfolg (Abb. 3.5.).^[158,159]

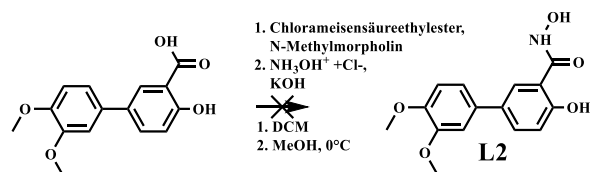


Abbildung 3.5.: Reaktionsschema des alternativen erfolglosen Darstellungsversuchs von **L2** ausgehend von 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäure.

Eine einfachere Syntheseroute konnte unter Verwendung des 5-Iodsalicylsäuremethylesters, der im weiteren Verlauf der präparativen Arbeit kommerziell erhalten werden konnte, begangen werden. Die Pd-katalysierte *Suzuki*-Kupplung dieser Verbindung mit Veratrylboronsäure verläuft unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen (60 °C) (Abb. 3.6.), wodurch die Verseifung des Methylesters in einem alkalischen Milieu, das unter den Bedingungen der *Suzuki*-Reaktion vorliegt, eine untergeordnete Rolle spielt.

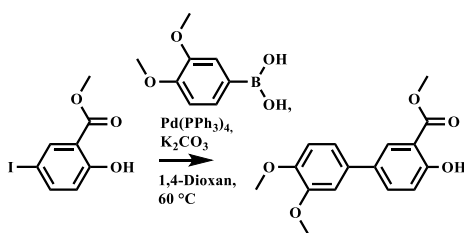


Abbildung 3.6.: Reaktionsschema der Darstellung von 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäuremethylester ausgehend von 5-Iodsalicylsäuremethylester.

Außerdem ermöglicht die Verwendung des 5-Iodsalicylsäuremethylesters die Darstellung des gewünschten Produktes in einer einstufigen Synthese. Strukturell sind die Bedingungen für ein Gelingen der Kupplungsreaktion günstig. Die oxidative Addition des elektronenarmen 5-Iodsalicylsäuremethylesters („Aryl-Iod“) an das elektronenreiche Pd(0)-Zentrum sowie der anschließende nukleophile Angriff der elektronenreichen 3,4-Dimethoxybenzylboronsäure auf den intermediären Aryl-Pd(II)-Iod-Komplex (Transmetallierung) sind elektronisch bevorzugt.^[160] Die Synthese von **L2** erfolgte dann ausgehend von diesem Kupplungsprodukt durch Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid und KOH in einem Methanol/Dioxan-Gemisch in leichter Abwandlung der literaturbekannten Methode (Abb. 3.7.).^[161] Die geringe Löslichkeit des Methylesters in Methanol machte die Zugabe von 1,4-Dioxan unabdingbar.

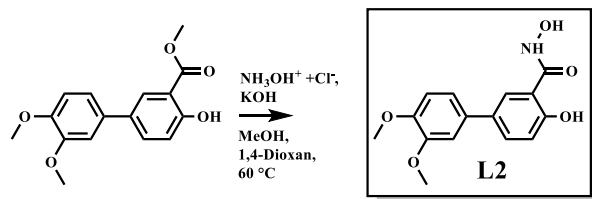


Abbildung 3.7.: Reaktionsschema der Darstellung von **L2** ausgehend von 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäuremethylester.

3.1.1. 3d-Metallakronen der Semichinone und der SQ-Vorläuferverbindungen

Setzt man **L2** mit Kupfer(II)-chlorid und Triethylamin in Methanol um, bildet sich beim Rühren über Nacht ein mikrokristalliner Niederschlag. Entfernt man diesen filtrativ und lässt aus dem Filtrat langsam Lösemittel verdampfen, so bilden sich grüne, plättchenförmige Kristalle des Komplexes **K1** (Abb. 3.8.).

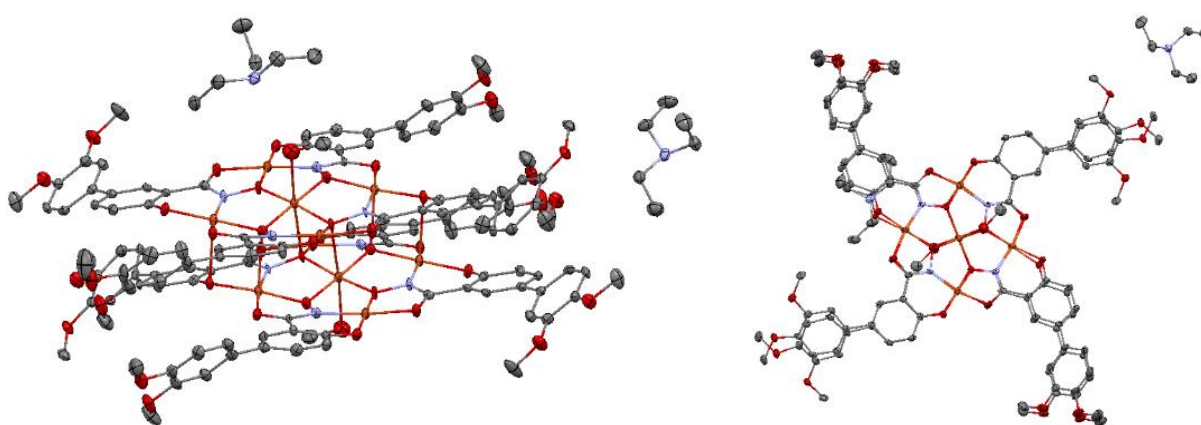


Abbildung 3.8.: Molekülstruktur von **K1** ($\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L}2)\text{-4}}]\}_2(\text{HNEt}_3)_4 \cdot 12\text{MeOH}$) in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen und nichtkoordinierenden Lösemittelmolekülen verzichtet. Farbschema: Orange - Cu(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

Dieser Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Dabei binden acht Moleküle des Hauptliganden insgesamt zehn Kupfer(II)-Ionen, wodurch eine Doppeldeckerstruktur zweier Cu(II)-zentrierter 12-MC-4-Metallakronen gebildet werden.^[162] Jede der beiden kristallographisch identischen Metallakronen setzt sich aus fünf Cu(II)-Ionen zusammen, von denen lediglich das zentrale Cu(II)-Ion Cu1 bzw. Cu1' durch Bindungen zu den axialständigen Sauerstoffatomen O21 bzw. O21' koordinierender Methanolmoleküle und verbrückenden Hydroxamatsauerstoffatomen O3 bzw. O3' der jeweils korrespondierenden Hälfte des Doppeldeckers in oktaedrischer Koordinationsgeometrie

vorliegt. Die ringbildenden Kupferionen Cu2, Cu3, Cu4, und Cu5 (bzw. Cu2' - Cu5') befinden sich in unterschiedlichen Koordinationsgeometrien. Cu2 und Cu4 (bzw. Cu2' und Cu4') sind quadratisch-pyramidal koordiniert während Cu3 und Cu5 (bzw. Cu3' und Cu5') quadratisch-planar koordiniert vorliegen. Dabei werden die äquatorialen, in der Ebene der Metallakrone liegenden, Koordinationsstellen von Hydroxamatsauerstoffatomen und -stickstoffatomen sowie von Carbonyl- bzw. Phenolatsauerstoffatomen der Hauptliganden besetzt. Die verbleibende Vakanz der fünffachkoordinierten Cu(II)-Ionen wird von verbrückenden Phenolat- oder Hydroxamatsauerstoffatomen der benachbarten Doppeldeckerhälfte besetzt, sodass insgesamt sechs verbrückende O-Cu-Bindungen zwischen den Ebenen der Metallakronen vorliegen. Im Falle der oktaedrisch koordinierten Cu(II)-Ionen entsprechen diese Bindungen der elongierten JT-Achse (Abb. 3.9.).

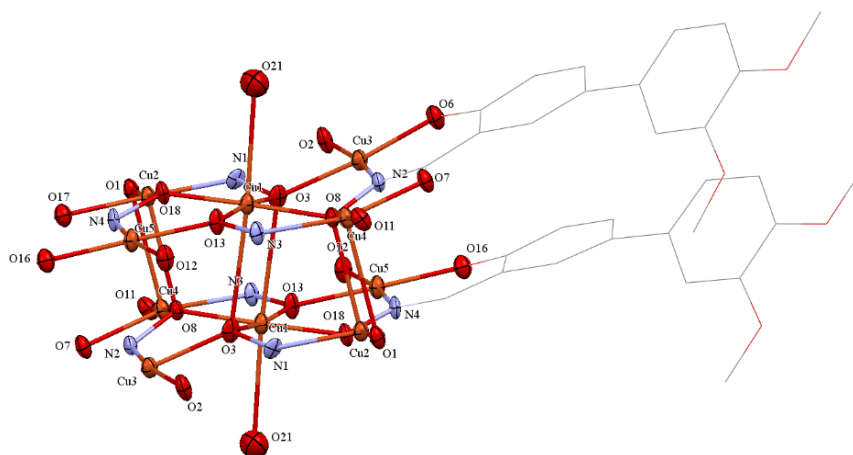


Abbildung 3.9.: Doppeldeckerstruktur der Metallakrone **K1** mit koordinativen Verknüpfungen der 12-MC-4-Untereinheiten.

Die Möglichkeit zur Ausbildung einer solchen Vielzahl an Verbrückungen zwischen beiden 12-MC-4-Hälften, lässt sich dadurch verstehen, dass beide Cu(II)₄Cu(II)-Fragmente annähernd planar sind (Abb. 3.9.). Dies spiegelt sich in der Größe des Winkels, der zwischen einander gegenüberliegenden ringbildenden Ionen mit dem zentralen Ion geformt wird, wider (Cu2-Cu1-Cu4 (177,52°) und Cu3-Cu1-Cu5 (176,93°)). Beide Winkel erreichen annähernd 180°, die eine ideal planare Struktur aufweisen würde. In Tabelle 3.1. findet sich eine Auflistung weiterer Atomabstände, Bindungslängen und -winkel, die der strukturellen Beschreibung von **K1** dienlich sind.

Tabelle 3.1.: Ausgewählte Atomabstände sowie Bindungs- und Torsionswinkel der Struktur **K1**.

Ion	Cu1-Cu- Abstand	Cu2-Cu- Abstand	Cu1-O-Cu- Bindungswinkel	Cu2-O-Cu- Bindungswinkel	Cu-N-O-Cu- Torsionswinkel
Cu2	3,259 Å		117,07°		-N1-O3-Cu3 165,27°
Cu3	3,226 Å		115,73°		-N2-O8-Cu4 164,89°
Cu4	3,259 Å		115,91°		-N3-O13-Cu5 177,43°
Cu5	3,281 Å		121,90°		-N4-O18-Cu2 163,61°
Cu1'	3,416 Å		92,49°		
Cu2'	3,634 Å		109,23°		
Cu3'	4,063 Å		119,80°		
Cu4'		3,323 Å		92,08° via O1; 95,67° via O8	

Die aromatischen Substituenten in der Peripherie des Hauptliganden **L2** zeigen eine deutliche Orientierung zueinander, die sich mit der Existenz zusätzlicher π - π -Wechselwirkungen zwischen den beiden Doppeldeckerebenen erklären lässt (Abb. 3.10.). Der sterische Anspruch der Methoxygruppen in 3- und 4-Position des externen Phenylsubstituenten verursacht in alternierender Abfolge, dass zwei der vier Molekülperipherien gestaffelt zueinander angeordnet sind (Abb. 3.10., oben). Hier beträgt der mittlere Abstand zwischen zwei sich überlagernden Phenylgruppen 3,57 Å (Phenyl, innenliegend) und 3,86 Å (Phenyl, außenliegend). Interessanterweise führt der Raumanspruch der Methoxygruppen in den anderen beiden Molekülfragmenten zu einer deutlichen Aufweitung zwischen den π -Ebenen, wodurch die Methoxytermini ekliptisch zu einander orientiert sind (Abb. 3.10., unten). Es finden sich mittlere Abstände zwischen den π -Systemen von 3,98 Å (Phenyl, innenliegend) und 4,18 Å (Phenyl, außenliegend). Weiterhin lässt sich erkennen, dass zwischen den kondensierten aromatischen Systemen eine Torsion um die jeweilige C-C-Verknüpfung vorliegt. Die Torsionswinkel beider Ebenen unterschieden sich dabei um jeweils ca. 7 °, sodass die innenliegenden Phenylgruppen durchschnittlich ca. 0,3 Å weiter voneinander entfernt sind und entsprechend schwächere Wechselwirkungen miteinander aufweisen sollten.

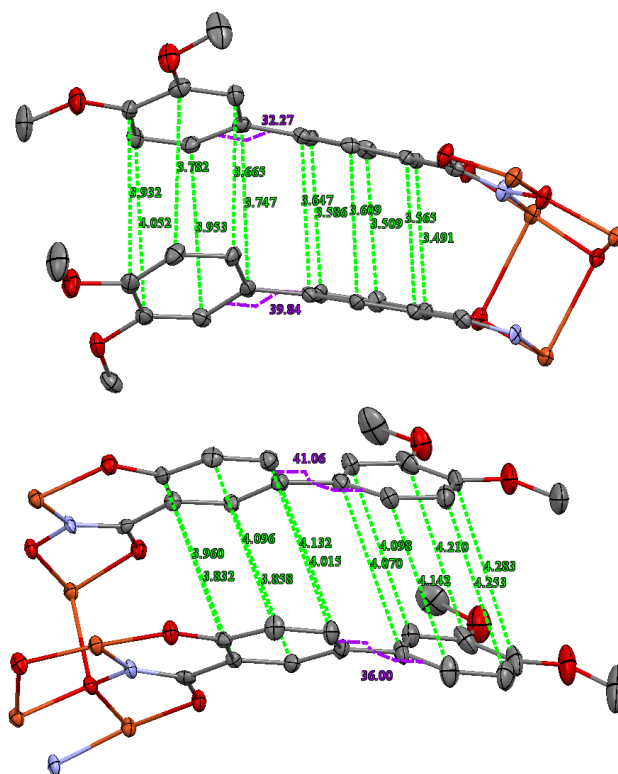


Abbildung 3.10.: Intramolekulare π - π -Wechselwirkung zwischen gestaffelter (oben) und ekliptischer (unten) Peripherie des Hauptliganden mit Bindungslängen und Torsionswinkeln zwischen den Phenyleinheiten.

Die Gesamtladung zweier verbrückter 12-MC-4-Einheiten errechnet sich zu -4 und wird durch vier Triethylammoniumkationen in der Elementarzelle kompensiert. Zusätzlich finden sich zwölf nichtkoordinierende Methanol- und fünf Wassermoleküle in der Elementarzelle.

In Abbildung 3.12. wird der Verlauf einer temperaturabhängigen Messung des Produktes der molaren Suszeptibilität χ_M und Temperatur T von **K1** dargestellt. Die Auswertung der magnetischen Daten erfolgte unter Berücksichtigung aller zehn Cu(II)-Ionen innerhalb der Doppeldeckerstruktur. Der Fit der Daten erfolgte mit Hilfe der Software PHI.^[163] Eine Abschätzung der intramolekularen magnetischen Austauschwechselwirkungen erfolgte in Anlehnung an das, in der Literatur etablierte, Kopplungsschema^[110,144,164,165] (vgl. Abb. 3.11.) und unter Anwendung des Austausch-Hamilton-Operators $\hat{H}_{\text{ex}}(\text{MC})$ (Gleichung 3.1.). Dabei wurden abweichende Bindungslängen und -winkel innerhalb der Kronenstruktur vernachlässigt.

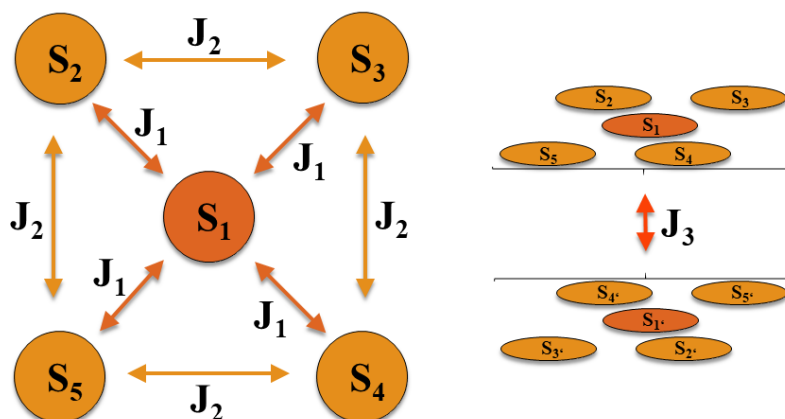


Abbildung 3.11.: Kopplungsschema zur vereinfachten Visualisierung möglicher magnetischer Austauschwechselwirkungen in 12-MC-4-Strukturen und ihren homologen Doppeldecker (Darstellung nach [110]).

Weiterhin können dipolare Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren, die unabhängig von chemischen Bindungen durch den Raum wirksam sind, aufgrund der relativ großen Abstände zwischen den Cu(II)-Ionen vernachlässigt und die magnetische Charakterisierung auf den Superaustausch über O- bzw. N-O-Bindungen begrenzt werden. Die berücksichtigten Austauschwechselwirkungsparameter sind J_1 , J_2 und J_3 . Der radiale Parameter J_1 beschreibt den Superaustausch der zentralen Kupferionen mit den jeweils nächsten ringbildenden Kupferionen über die Hydroxamatsauerstoffatome. J_2 quantifiziert den tangentialen Superaustausch der ringbildenden Cu(II)-Ionen mit dem jeweils benachbarten Cu(II)-Ion, der über die Hydroxamatsauerstoffatome und -stickstoffatome vermittelt wird. Diese Notation wird in den nachfolgenden Auswertungen der magnetischen Daten von 12-MC-4-Strukturen beibehalten. Mit J_3 wird die Wechselwirkung zwischen den beiden Metallakronenfragmenten innerhalb der Doppeldeckerstruktur bezeichnet. Diese umfasst weitere, nicht trivial in ihrer Effektivität differenzierbare, magnetische Kopplungen zwischen den Kupferionen der beiden 12-MC-4-Fragmente (Cu1-Cu5 bzw. Cu1'-Cu5'), wobei lediglich Wechselwirkungen über maximal ein Brückenatom berücksichtigt werden. Bei den magnetisch relevanten kupferbasierten Orbitalen handelt es sich um Kombinationen der vollbesetzten d_{z^2} - und der halbbesetzten $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale. Deshalb wird für J_3 , der Literatur entsprechend, ein sehr schwacher antiferromagnetischer Austausch erwartet.^[166]

$$\hat{H}_{\text{ex}}(\text{MC}) = -2J_1 \hat{S}_1(\hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \hat{S}_4 + \hat{S}_5) - 2J_2(\hat{S}_5\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_4\hat{S}_5) - 2J_3(\hat{S}_1\hat{S}_{2'} + \hat{S}_1\hat{S}_{1'} + \hat{S}_1\hat{S}_{3'} + \hat{S}_4\hat{S}_{2'})$$

Gleichung 3.1.

Als Grundlage zur Berechnung des Verlaufs des $\chi_{\text{M}}T$ -Produktes von **K1** wurde das Molekulargewicht **MW** (engl.: **Molar Weight**) abzüglich der nichtkoordinierenden Lösemittelmoleküle eingesetzt ($\text{MW}(\text{K1}) = 3398,45 \text{ g mol}^{-1}$). Bei 300 K erreicht das $\chi_{\text{M}}T$ -Produkt von **K1** einen Wert von $3,80 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$, welcher in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Wert für zehn unabhängige Cu(II)-Zentren mit $S = 1/2$ ($3,75 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$) steht. Der weitere Verlauf der Kurve lässt jedoch vermuten, dass für höhere Temperaturen ein deutlich zu hoher Wert für das $\chi_{\text{M}}T$ -Produkt erhalten wird, was mit einem nicht vernachlässigbaren Anteil niedermolekularer paramagnetischer Verunreinigungen der Probe erklärt werden kann. Mit sinkender Temperatur nimmt die Suszeptibilität kontinuierlich ab, was für die Existenz antiferromagnetischer Austauschwechselwirkungen spricht, und erreicht zwischen 20 K und 10 K ein Plateau mit einem $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von ca. $1,10 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$. Im weiteren Verlauf fällt die Kurve nur wenig stärker ab. Der Wert des $\chi_{\text{M}}T$ -Produktes im Bereich des Plateaus übertrifft den theoretisch erwarteten Wert für zwei isolierte Spinzentren mit $S = 1/2$, was ebenfalls dem Beitrag einer paramagnetischen Verunreinigung mit deutlich niedrigerer Molmasse als **K1** zugeordnet werden kann. Durch Fitten des Kurvenverlaufs konnten die Austauschwechselwirkungsparameter $J_1 = -70(2) \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -51,0(5) \text{ cm}^{-1}$ und $J_3 = -6,3(6) \text{ cm}^{-1}$ erhalten werden, die in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten vergleichbarer Doppel-^[167] oder Dreifachdeckerstrukturen^[168] von Kupfermetallakronen sind. Lediglich das gyromagnetische Verhältnis für die Cu(II)-Ionen von $g_{\text{Cu}} = 2,502(5)$, das ebenfalls durch Berechnung der besten Regressionsfunktion der $\chi_{\text{M}}T$ -Kurve erhalten wurde, ist viel zu hoch, was ebenfalls auf den nicht vernachlässigbaren Anteil paramagnetischer Verunreinigung zurückzuführen ist.

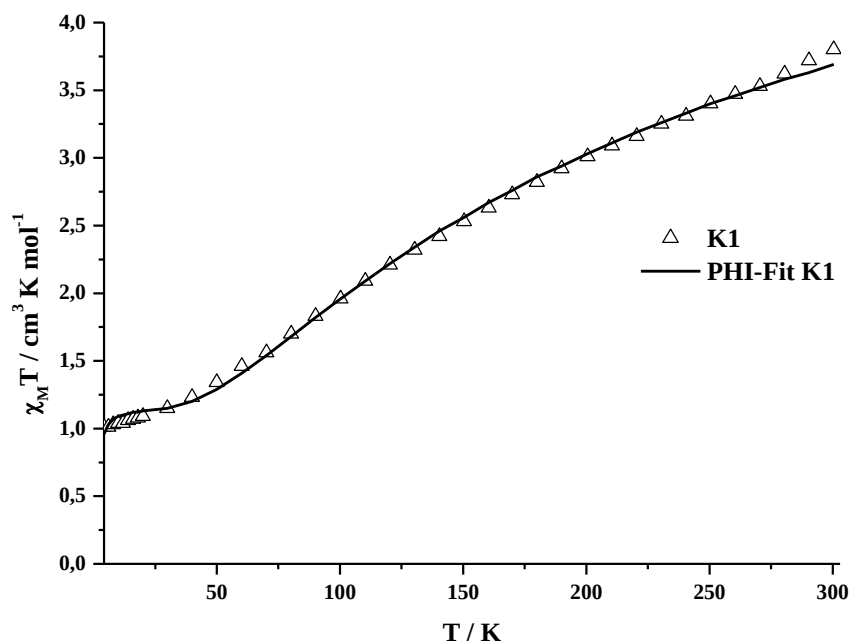


Abbildung 3.12.: Temperaturabhängiges Verhalten der molaren Suszeptibilität von **K1** (aus Methanol) in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T (Δ). Schwarze Linie: PHI Fit.

In weiteren Versuchen, die Cokristallisation niedermolekularer, kupferbasierter Verunreinigungen zu vermeiden und so **K1** als Reinstoff darzustellen, wurde ein Aliquot der Reaktionslösung sorgfältig filtrativ vom ersten Niederschlag getrennt und im Stickstoffstrom bis zur völligen Trockenheit eingengt. Anschließend wurde der Rückstand aus Aceton umkristallisiert und filtriert. Nach wenigen Tagen langsamen Verdampfens des Lösemittels und fortwährender Filtration mikrokristalliner Niederschläge konnten grüne Kristalle erhalten werden. Diese wurden mit Hilfe der Infrarottransmissionsspektroskopie (**IR**-Transmissionsspektroskopie) analysiert. Ein Vergleich mit dem IR-Transmissionsspektrum von **K1** (aus Methanol) (Abb. 3.13.) zeigte große Übereinstimmung weshalb eine Probe auch dieser Verbindung magnetisch charakterisiert wurde.

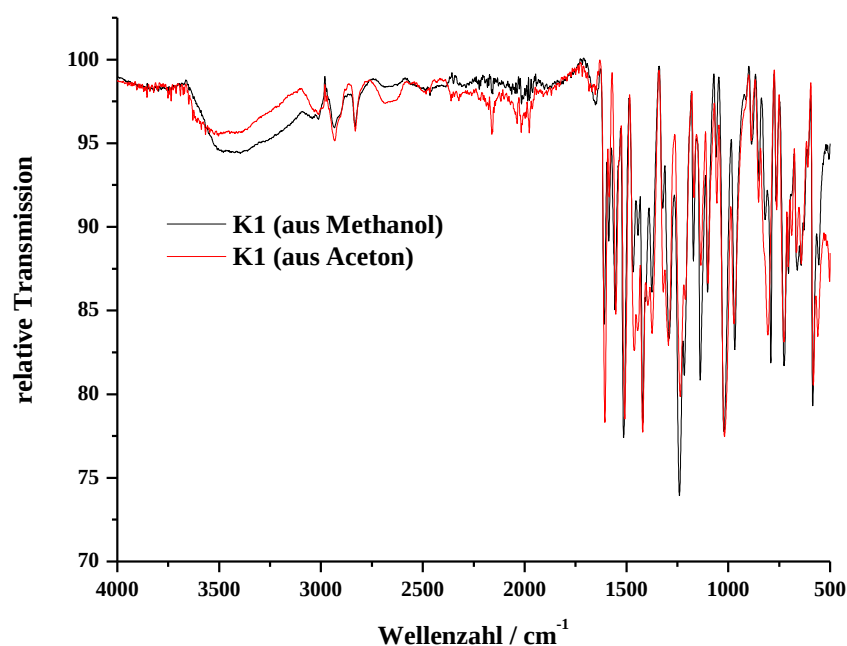


Abbildung 3.13.: Vergleichende Darstellung der IR-Transmissionsspektren von **K1** aus Methanol (schwarze Linie) und **K1** aus Aceton (rote Linie).

Da via Vergleich der IR-Transmissionsspektren kein Unterschied zwischen den jeweils erhaltenen kristallinen Proben festgestellt werden konnte, wurde die Auswertung der magnetischen Daten unter Berücksichtigung der gleichen Parameter und des gleichen Kopplungsschemas durchgeführt (Abb. 3.11. und Gleichung 3.1.). Das Fehlen von IR-Banden, die Carbonylschwingungen zugeordnet werden können, lässt vermuten, dass während der Umkristallisation aus Aceton kein Ligandenaustausch von Methanol gegen Aceton stattgefunden hat. Deshalb wurde zur Auswertung der magnetischen Daten die gleiche Molare Masse vorausgesetzt. In Abbildung 3.14. wird der Verlauf einer temperaturabhängigen Messung des χ_M -T-Produktes von **K1** (aus Aceton) dargestellt.

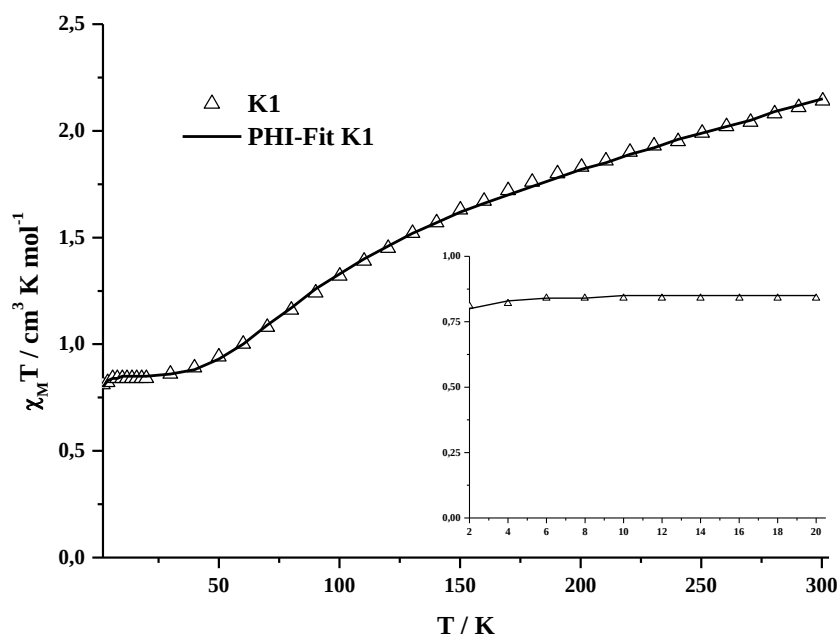


Abbildung 3.14.: Temperaturabhängiges Verhalten der molaren Suszeptibilität von **K1** (aus Aceton) in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T (Δ). Schwarze Linie: PHI Fit.

Bei 300 K erreicht das $\chi_M T$ -Produkt von **K1** (aus Aceton) einen Wert von $2,14 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$, der viel niedriger ist als der theoretisch erwartete Wert für zehn magnetisch unabhängige Cu(II)-Ionen mit $S = 1/2$ ($3,75 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$). Dies spricht für die Existenz starker antiferromagnetischer Wechselwirkungen innerhalb der Metallakrone und zusätzlich dafür, dass der in Abbildung 3.12. dargestellte Verlauf des $\chi_M T$ -Produktes (**K1** aus Methanol) maßgeblich durch den Beitrag niedermolekularer paramagnetischer Verunreinigungen beeinflusst wird. Auch der hypothetische weitere Verlauf der Kurve in Abbildung 3.14. lässt, im Vergleich mit der Kurve in Abbildung 3.12., einen niedrigeren maximalen Hochtemperaturwert für das $\chi_M T$ -Produkt erwarten. Mit sinkender Temperatur nimmt die Suszeptibilität kontinuierlich ab und erreicht zwischen 30 K und 4 K ein Plateau mit einem $\chi_M T$ -Wert von ca. $0,84 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$. Zwischen 4 K und 2 K wird nur noch eine sehr geringe Abnahme der molaren Suszeptibilität beobachtet. Auch die Probe von **K1**, die aus Aceton kristallisiert wurde, überschreitet den theoretisch erwarteten Tieftemperaturwert von $\chi_M T$ ($0,75 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$) leicht. Die geeignetste Regression des Kurvenverlaufs konnten unter Berücksichtigung der Austauschwechselwirkungsparameter $J_1 = -148,2(6) \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = -75,8(2) \text{ cm}^{-1}$ und $J_3 = -1,5(3) \text{ cm}^{-1}$ sowie eines gyromagnetischen Verhältnisses der Cu(II)Ionen von $g_{\text{Cu}} = 2,137(2)$ erhalten werden. Diese Werte sind in Einklang mit den Parametern literaturbekannter Verbindungen ähnlicher

Zusammensetzung.^[138,164,166,169] Der magnetochemische Vergleich beider Proben von **K1** lässt somit den Schluss zu, dass die Fällung aus Methanol und anschließende Umkristallisation aus Aceton einen deutlichen Reinigungseffekt auf die Doppeldeckerverbindung hatte, da die Regression des Kurvenverlaufs des temperaturabhängigen $\chi_M T$ -Produktes J-Parameter liefert, die besser mit den theoretisch erwarteten verglichen werden können.

3.1.2. Derivatisierungsversuche von K1 und von L2

Der Versuch, **K1** ($\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L}2)\text{-4}}]\}_2(\text{HNEt}_3)_4 \cdot 12\text{MeOH}$) mit Hilfe von Bortribromid (BBr_3) nach einer abgewandelten Variante von *Mc. Omie*^[170] und *Banwell*^[171] zu demethylieren und anschließend mit einer verdünnten methanolischen NaIO_4 -Lösung^[172] eine Oxidation zum Semichinon zu erreichen, verblieb ohne Ergebnis. Deshalb wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit das Ziel verfolgt, den Hauptliganden in bereits demethylierter Form anzubieten, was zur Darstellung von **L3** geführt hat. Dazu wurde 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäuremethylester in **Dichlormethan (DCM)** gelöst und bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer 1 M Lösung von BBr_3 (2,2 Äquivalente) in DCM zur Reaktion gebracht, wodurch die Bildung des zweifach demethylierten Catecholderivates gelingt (Abb. 3.15.).

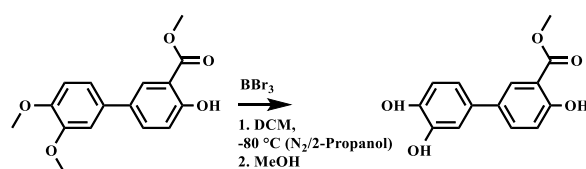


Abbildung 3.15.: Reaktionsschema der Darstellung von 5-(3,4-Dihydroxyphenyl)-salicylsäuremethylester.

Wird die Reaktionszeit zu lang und die Reaktionstemperatur sowie der zugegebene Überschuss der BBr_3 -Lösung zu hoch gewählt, findet zusätzlich Demethylierung des Methylesters unter deutlicher Verminderung der Ausbeute statt. Die, im Weiteren erforderliche, Oxidationslabilität des 1,2-Dihydroxyaromaten lässt sich bereits über das Auftreten einer Braunfärbung auf den Kieselgelplatten erkennen, die zur Reaktionskontrolle via Dünnschichtchromatographie verwendet wurden. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde diese Verbindung unter alkalischen Bedingungen mit Hydroxylaminhydrochlorid zur Hydroxamsäure **L3** weiterverarbeitet (Abb. 3.16.).

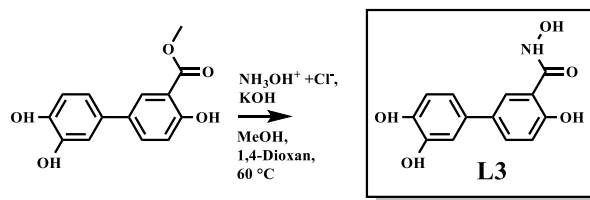


Abbildung 3.16.: Reaktionsschema der Darstellung von **L3** ausgehend von 5-(3,4-Dihydroxyphenyl)-salicylsäuremethylester.

Die abschließende Trennung der, als Hauptkomponente erhaltenen, dihydroxyphenyl-funktionalisierten Salicylhydroxamsäure, von der Carbonsäure, die das Produkt der konkurrierenden Verseifungsreaktion der Esterfunktion darstellt, konnte jedoch nicht realisiert werden (vgl. ^1H -NMR-Spektrum in Abb. 5.68.). Deshalb wurde der verunreinigte Hauptligand **L3** in Komplexsynthesen eingesetzt, die jedoch ohne Ergebnis blieben.

Um einen Liganden in Koordinationsverbindungen einsetzen zu können, der nach erfolgreicher Komplexierung lediglich einem Demethylierungsschritt unterzogen werden muss, um zum SQ-Liganden oxidiert werden zu können, wurde eine Syntheseroute entwickelt, deren Zielverbindung einer guajakylsubstituierten Salicylhydroxamsäure entspricht. Dazu wurde 2-Methoxyphenol (Guajakol) mit elementarem Iod unter Einwirkung von KOH iodiert^[173] und anschließend eine Substitution des aciden phenolischen Protons unter Bildung des Benzylethers erreicht^[174] (Abb. 3.17.). Das Schützen der Hydroxylgruppe ermöglicht die Bildung des lithiierten Aromaten, der als Ausgangsverbindung in der Borylierungsreaktion dient.

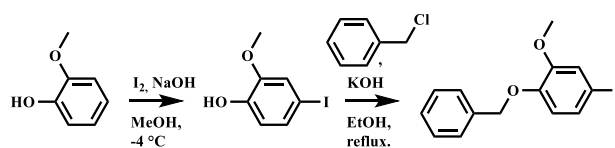


Abbildung 3.17.: Reaktionsschema der Darstellung von 1-Iodo-3-Methoxy-4-(phenoxymethyl)-benzol.

Das Schützen mit Trimethylsilylchlorid (TMS-Cl)^[175] verlief ebenfalls erfolgreich. Die nachfolgende Metallierung und Borylierung mit Triisopropylborat^[176] unter Bildung der TMS-geschützten Guajakol-4-boronsäure führte zu keinem definierten Produkt (Abb. 3.18.).

3. Ergebnisse und Diskussion

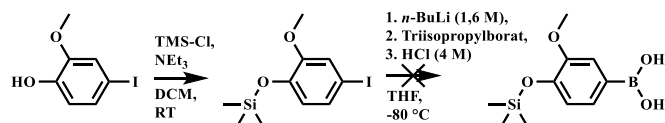


Abbildung 3.18.: Reaktionsschema des erfolglosen Darstellungsversuchs der TMS-geschützten Guajakol-4-boronsäure.

Ausgehend vom Benzylether verliefen Lithiierung und anschließende Borylierung erfolgreich wodurch der Benzylether der Guajakol-4-boronsäure dargestellt wurde (Abb. 3.19.).

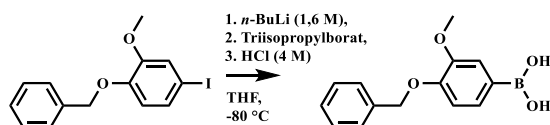


Abbildung 3.19.: Reaktionsschema der Darstellung des Benzylethers von Guajakol-4-boronsäure.

Neben der freien Boronsäure wurde hier das cyclische Boroxin (trimeres Anhydrid der Boronsäure) als Reaktionsprodukt massenspektrometrisch identifiziert, welches unter den Bedingungen der *Suzuki*-Kupplung hydrolysieren und erwartungsgemäß reagieren sollte.^[177] Die anschließende Pd-katalysierte Kupplung mit 5-Iodsalicylsäuremethylester unter *Suzuki*-Bedingungen brachte jedoch nicht das angestrebte Produkt hervor (Abb. 3.20.), weshalb dieser Syntheseweg nicht weiter beschritten wurde.

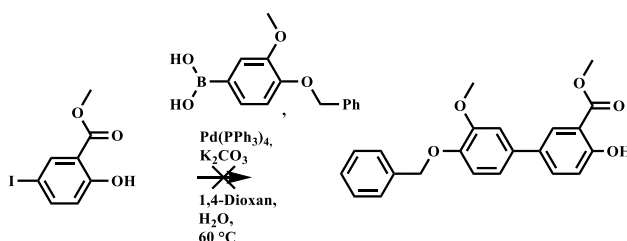


Abbildung 3.20.: Reaktionsschema des erfolglosen Darstellungsversuches von 5-(4-Benzyloxy-3-methoxy)-salicylsäuremethylester.

Wie bereits in Kapitel 2 erörtert, stellt die Variation des Donorsystems innerhalb des Hauptliganden ein lohnenswertes Ziel dar, da an diesen Strukturen der Einfluss der geänderten Elektronendichteverteilung in der Ligand-Metall-Bindung auf das magnetische Verhalten des

Gesamtkomplexes untersucht werden kann. Dazu wurde ausgehend von 5-Bromanthranilsäure über *Suzuki*-Reaktion mit 3,4-Dimethoxybenzolboronsäure die veratrylsubstituierte Anthranilsäure dargestellt, welche anschließend, ohne weitere Reinigung, säurekatalysiert mit Methanol verestert wurde (Abb. 3.21.).

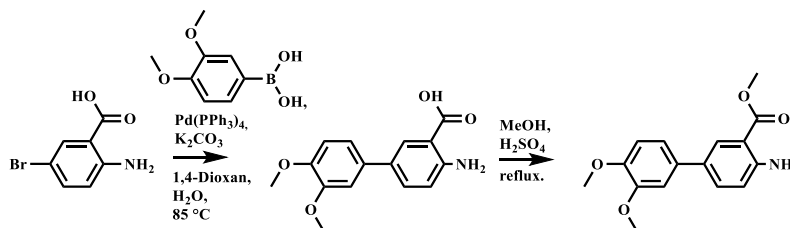


Abbildung 3.21.: Reaktionsschema der Darstellung des 5-(3,4-Dimethoxy)-anthranilsäuremethylesters.

Der Methylester ließ sich jedoch anschließend nicht mit Hydroxylaminhydrochlorid im alkalischen Milieu zur substituierten Anthranilhydroxamsäure umsetzen. Diese Reaktion wurde mehrmals bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (0 °C, RT und 60 °C) durchgeführt, wobei nach wässriger Aufarbeitung stets der Methylester zurückgewonnen wurde (Abb. 3.22.).

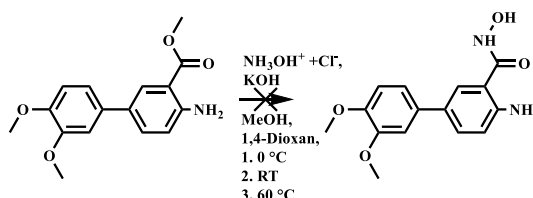


Abbildung 3.22.: Reaktionsschema des erfolglosen Darstellungsversuchs von 5-(3,4-Dimethoxy)-anthranilhydroxamsäure.

Ursächlich hierfür könnte die, zur Carbonylfunktion des Esters, *ortho*-ständige Aminogruppe sein, deren positiver Mesomerieeffekt einen nukleophilen Angriff des Hydroxylamins erschwert. Deshalb wurde eine abgewandelte Synthesestrategie gewählt, im Zuge derer 5-Bromanthranilsäuremethylester bzw. -ethylester nach vorheriger Acylierung der Aminofunktion mit Acetanhydrid^[178] mit Nitriersäure^[179] zur elektrophilen Aktivierung in 3-Position nitriert wurde. Der so erhaltene Ethylester bzw. Methylester der 2-Acetyl-amino-5-

3. Ergebnisse und Diskussion

brom-3-nitrobenzoesäure konnte anschließend erfolgreich in einer *Suzuki*-Reaktion in 5-Position mit Veratrylboronsäure umgesetzt werden. Ausgehend vom Methylester ist die anschließende Entschützung der acylierten Aminogruppe^[180] unter Erhalt von 5-(3,4-Dimethoxy)-3-nitroanthranilsäuremethylester gelungen (Abb. 3.23.).

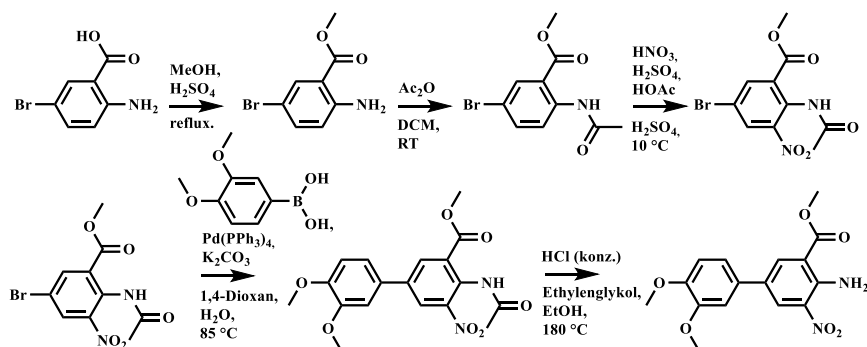


Abbildung 3.23.: Schematische Darstellung der Syntheseroute zur Darstellung von 5-(3,4-Dimethoxy)-3-nitroanthranilsäuremethylester.

Die Umsetzung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumhydroxid unter den etablierten Bedingungen konnte jedoch auch hier nicht abgeschlossen und der gewünschte Ligand nicht erhalten werden (Abb. 3.24.).

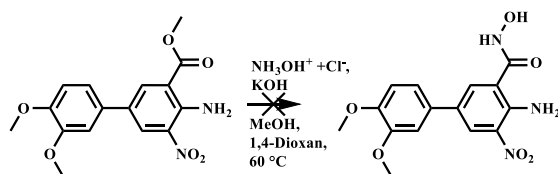


Abbildung 3.24.: Reaktionsschema des erfolglosen Darstellungsversuchs von 5-(3,4-Dimethoxy)-3-nitroanthranilhydroxamsäure.

Da sich die Darstellung von Radikalen des Semichinongrundtypus nur mit unzureichendem Erfolg, sowohl vor Komplexbildungsreaktionen (a priori) als auch im Komplexverbund (a posteriori), unter den gewählten Reaktionsbedingungen, verwirklichen ließ, wurde im Weiteren der Versuch unternommen, einen einfacheren synthetischen Zugang zu radikaldekorierten

Derivaten der Salicylhydroxamsäure zu erschließen. Deshalb wird im nächsten Abschnitt dieser Arbeit der Fokus auf die Erzeugung und Anwendung von Nitronylnitroxiden gelegt.

3.2. Nitronylnitroxide als Radikalbaustein für Liganden

In diesem Abschnitt werden Syntheserouten beschrieben, die Zugang zu Radikalen bieten, die auf der Stoffklasse der Nitronylnitroxide basieren. Die daraus resultierenden Hauptliganden entsprechen in ihrem Strukturmotiv substituierten Varianten der Salicylhydroxamsäure **L1**. Zur Darstellung von Nitronylnitroxiden entsprechend der *Ullman*-Methode benötigt man 2,3-Dihydroxylamino-2,3-dimethylbutan, das durch Dimerisierung von 2-Nitropropan zu 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan und dessen nachfolgender Reduktion dargestellt wird (Abb. 3.25).^[181]

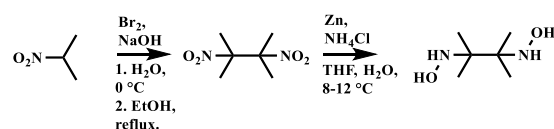


Abbildung 3.25.: Reaktionsschema der Darstellung von 2,3-Dihydroxylamino-2,3-dimethylbutan.

Die Reinigung des so erhaltenen Rohproduktes erfolgte über *Soxhlet*-Extraktion in leichter Variation zur literaturbekannten Vorgehensweise mit DCM anstelle von Chloroform, welches zur Stabilisierung Ethanol enthält. Dieser könnte unter Einwirkung des Dihydroxylamins zu Acetaldehyd oxidiert werden. Acetaldehyd könnte anschließend ebenfalls eine Kondensationsreaktion mit dem Dihydroxylamin eingehen, wodurch eine erhebliche Verringerung der Ausbeute verursacht werden könnte. Zusätzlich lässt die Verwendung von DCM niedrigere Extraktionstemperaturen zu, und verursacht so bei langen Extraktionszeiten eine geringere Menge thermischer Abbauprodukte. Darauf folgend wurde das Dihydroxylamin mit 5-Formylsalicylsäuremethylester unter Ringschluss zur NIT-Vorläuferverbindung kondensiert. Die anschließende nukleophile Substitution des Methylesters durch Hydroxylamin unter alkalischen Bedingungen zur NIT-substituierten Salicylhydroxamsäure gelang weder bei Raum- noch bei erhöhter Temperatur und lieferte kein definiertes Reaktionsprodukt (Abb. 3.26.).

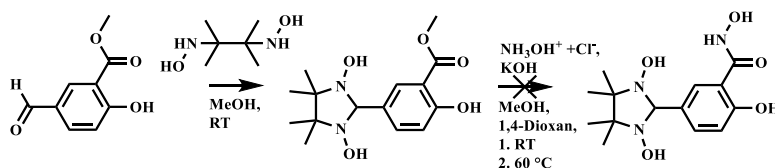


Abbildung 3.26.: Reaktionsschema des erfolglosen Umsetzungsversuchs von 5-(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolyl)-salicylsäuremethylester zur korrespondierenden Hydroxamsäure.

Nach beendeter Reaktion wurde stets eine wässrige Aufarbeitung des Reaktionsgemischs unter Zusatz verdünnter Säuren (Salzsäure oder Essigsäure) durchgeführt, wobei sich das Reaktionsgemisch blau färbte. Nach Separation des blauen Farbstoffs mit organischen Extraktionsmitteln wie Ethylacetat, Dichlormethan oder Cyclohexan, wurde das Lösemittel vollständig entfernt und der Rückstand massenspektrometrisch analysiert, wobei kein Hinweis auf NIT-Salicylhydroxamsäure oder ihre Vorläuferverbindung gefunden werden konnte. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass Hydroxamsäuren, als relativ starke Säuren, den Abbau des Imidazolinsystems über eine Dehydratisierungsreaktion befördern können.^[45,148] Pütz et al. konnten den säureinduzierten Abbau von Nitronylnitroxiden spektroskopisch bestätigen.^[182] In anderen Arbeiten wird explizit dazu geraten, ESR-Experimente an Verbindungen, die Nitronylnitroxide enthalten, in Toluol anstelle der verhältnismäßig protischen Lösemittel Chloroform und Dichlormethan durchzuführen.^[66,183] Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Hydroxamsäuren die Lebensdauer von Radikalen reduzieren^[184], weshalb Polymerchemiker radikalische Polymerisationen möglichst mit Monomeren durchführen, in denen Hydroxamsäurefunktionen maskiert vorliegen und diese erst nach abgeschlossener Kettenreaktion freisetzen.^[185,186]

Deshalb wurde der Versuch unternommen, das Reaktionsgemisch mit festem CO₂ zu neutralisieren, um ein Ansäuern der Lösung zu vermeiden, was ebenfalls nicht die Bildung des gewünschten Produktes beförderte. Deshalb wurde eine abgewandelte Syntheseroute beschrieben, die im Anschluss an die Darstellung des imidazolidinsubstituierten Salicylsäuremethylesters die Einführung von **Tertiärbutyldimethylsilylschutzgruppen (TBDMS)** vorsieht.^[69] Diese Reaktion verläuft über den äquimolaren Zusatz von Imidazol basenvermittelt als nukleophile Substitution von Chlorid aus Chlortertiärbutyldimethylsilan durch die *N*-Hydroxylgruppen des Imidazolidins. Zusätzlich erfolgte hier reproduzierbar die Silylierung der phenolischen OH-Gruppe. Die Tri-TBDMS-Verbindung wurde nachfolgend unter alkalischen Bedingungen mit Hydroxylaminhydrochlorid zur substituierten Salicylhydroxamsäure **L4** umgesetzt, was unter Abspaltung der phenolischen TBDMS-Schutzgruppe in 2-Position gelingt (Abb. 3.27.).

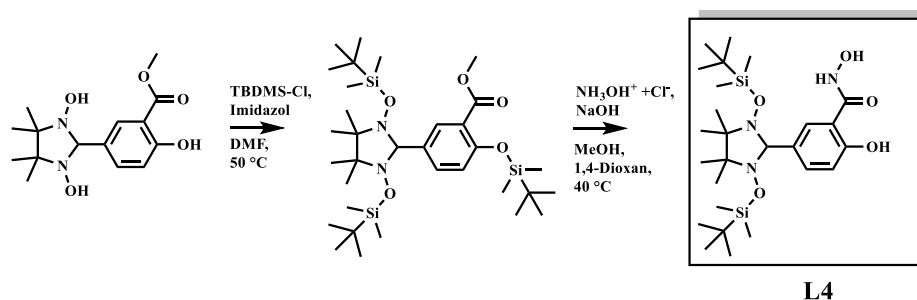


Abbildung 3.27.: Reaktionsschema der Darstellung von **L4**.

Die Einführung von TMS-Schutzgruppen^[187] stellte sich als nicht zielführend heraus, da diese nicht die nötige Stabilität während der Bildung der Hydroxamsäure unter alkalischen Bedingungen zeigten. **L4** sollte im Weiteren mit Übergangsmetallsalzen im basischen Milieu zu 12-MC-4-Verbindungen umgesetzt werden. Anschließend sollten die TBDMS-Gruppen unter Einwirkung von **Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF)** abstrahiert und ohne weitere Aufarbeitung unter dem Einfluss geeigneter Oxidationsmittel in das Nitronylnitroxid überführbar sein.^[69,188]

3.2.1. 3d-Metallakronen der Nitronylnitroxide und der NIT-Vorläuferverbindungen

Die Reaktion von **L4** mit Kupfer(II)-perchlorat und Morpholin in Methanol lieferte in nahezu quantitativer Ausbeute einen grünen, mikrokristallinen Niederschlag, der über Filtration von der Mutterlauge separiert wurde. Grüne, plättchenförmige Kristalle von **K2**, dessen Molekülstruktur in Abbildung 3.28. dargestellt wird, konnten nach einer Woche durch langsames Einengen aus dieser methanolischen Lösung gewonnen werden.

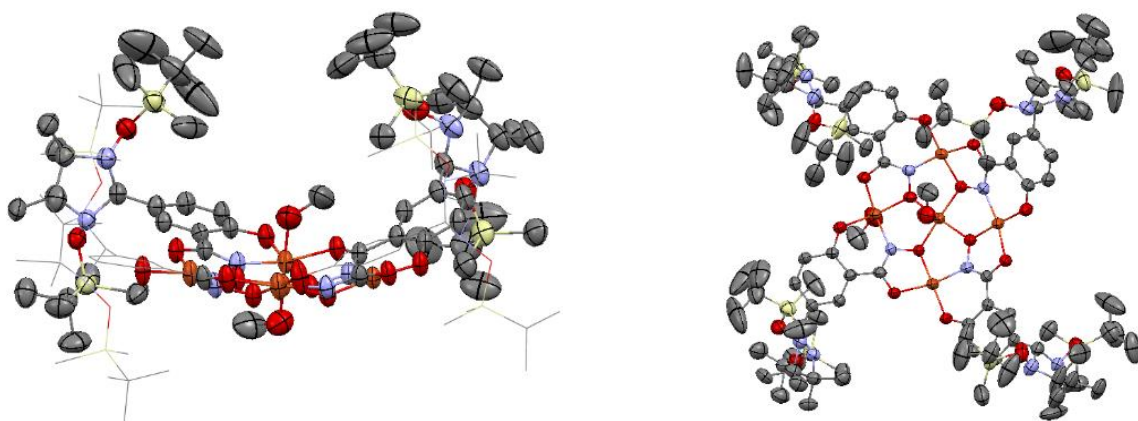


Abbildung 3.28.: Molekülstruktur von **K2** ($\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L4})\text{-4}]$) in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen verzichtet. Farbschema: Orange - Cu(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, gelb - Silicium, grau - Kohlenstoff.

K2 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Einheitszelle, die coplanar, jedoch zueinander um 180° verdreht vorliegen, sodass Cu2 mit Cu4' und Cu5 mit Cu3' deckungsgleich sind (Abb. 3.29. rechts und Abb. 3.30.). Die vier silylgeschützten NIT-Salicylhydroxamsäureeinheiten sind vollständig deprotoniert und spannen zusammen mit vier Cu(II)-Ionen (Cu2-Cu5) in der erwarteten Konnektivität M-N-O das zyklische Gerüst einer 12-MC-4 auf. In ihrem Zentrum ist ein weiteres Cu(II)-Ion (Cu1) gebunden, was zu einer Gesamtladung von -2 des Moleküls führt.

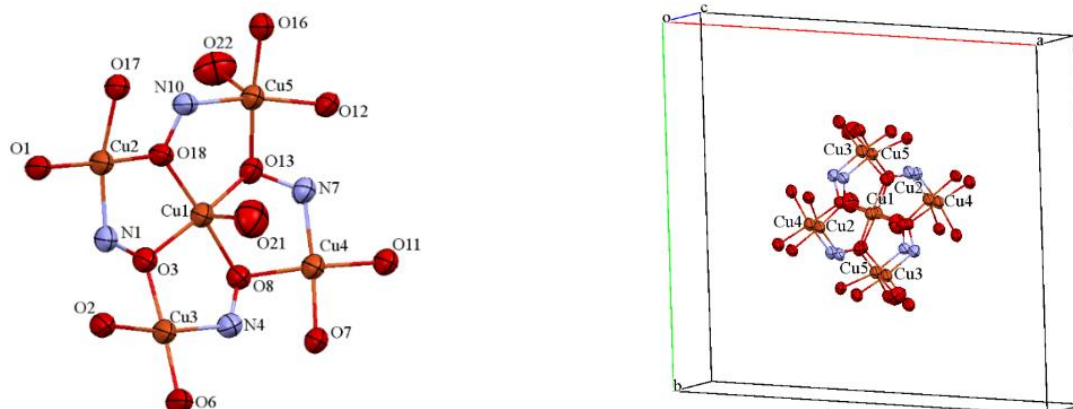


Abbildung 3.29.: Darstellung des Kronenmotivs von **K2**.

Drei der vier Kupferionen im Ring (Cu2, Cu3, Cu4) sind dabei vierfach in quadratisch-planarer Form koordiniert. Das verbleibende ringbildende Kupferion Cu5 wird zusätzlich in axialer Position von einem Molekül Methanol über das Sauerstoffatom O22 koordiniert, sodass es sich in einer quadratisch-pyramidalen Umgebung befindet. Hierbei beträgt die Bindungslänge zwischen O22 und Cu5 2,441(5) Å (Jahn-Teller-Achse). Auch das zentrale Kupferion Cu1 liegt quadratisch-pyramidal koordiniert vor, da es eine Bindung zu einem Methanol-Molekül über das Sauerstoffatom O21 in axialer Position besitzt. Die Bindungslänge zwischen Cu1 und O21 beträgt 2,448(5) Å. Die Donoratome in den äquatorialen Positionen der Kupferionen des Ringsystems (Cu2-Cu5) werden von den Sauerstoff- und Stickstoffatomen der Hydroxamato- sowie der Carbonylfunktionen und den Sauerstoffatomen der Phenolatgruppen gestellt. In Tabelle 3.2. findet sich eine Aufstellung der wichtigsten Bindungswinkel und Metallionenabstände innerhalb der Molekülstruktur von **K2**.

Tabelle 3.2.: Metallionenabstände und Bindungswinkel innerhalb der Molekülstruktur von **K2**.

Ion	Cu1-Cu(x)- Abstand	Cu1-O-Cu(x)- Bindungswinkel	Cu(x)-N-O-Cu(x)- Torsionswinkel
Cu2	3,298 Å	120,95°	-N1-O3-Cu3 156,15°
Cu3	3,250 Å	115,65°	-N4-O8-Cu4 158,66°
Cu4	3,236 Å	114,66°	-N7-O13-Cu5 156,48°
Cu5	3,233 Å	113,08°	-N10-O18-Cu2 169,83°

Die beiden kristallographisch identischen Metallakronen innerhalb der Einheitszelle liegen einander flächig mit ihren zyklischen 12-MC-4-Motiven zugewandt vor. Dabei findet sich ein mittlerer Abstand beider Ringe zueinander, der ca. 16 Å beträgt und durch die voluminösen Silylschutzgruppen verursacht wird (Abb. 3.31.), weshalb beide 12-MC-4-Einheiten als voneinander magnetisch isolierte Moleküle betrachtet werden können. Die beiden Ringsysteme zeigen sich hierbei als zueinander konvex gewölbt, was sich in einem größeren Bindungsabstand zwischen den zentralen Kupferatomen Cu1 und Cu1' im Vergleich zu den jeweils, einander gegenüberliegenden, ringbildenden Kupferatomen zeigt (Abb. 3.30.). Die jeweiligen intermolekularen Abstände werden in Tabelle 3.3. aufgeführt.

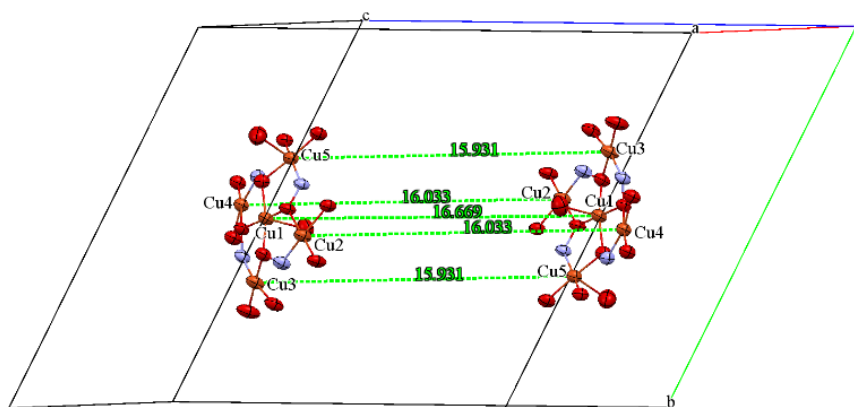


Abbildung 3.30.: Konvexe Wölbung der 12-MC-4-Einheiten in der Elementarzelle von **K2**.

Tabelle 3.3: Intermolekularer Metallionenabstand zwischen beiden 12-MC-4 innerhalb einer EZ.

Ionen	Cu(x)-Cu(x)- Abstand
Cu1-Cu1'	16,669 Å
Cu2-Cu4'	16,033 Å
Cu3-Cu5'	15,931 Å
Cu4-Cu2'	16,033 Å
Cu5-Cu3'	15,931 Å

Diese konvexe Wölbung kann zusätzlich über die Angabe der Winkel beschrieben werden, die durch die Kupferionen Cu2-Cu1-Cu4 ($167,86^\circ$) und Cu3-Cu1-Cu5 ($165,73^\circ$) aufgespannt sind. Bei planaren 12-MC-4-Strukturen würden diese Winkel 180° betragen. Dadurch wird eine große Kavität zwischen beiden Metallakronen innerhalb der Elementarzelle gebildet. Im Inneren dieser Kavität befinden sich vermutlich zwei Morpholiniumionen, die aus Gründen der Elektroneutralität Teil der Struktur sein müssen. Elektronendichte, die nicht mit letzter Sicherheit im Zuge der Strukturverfeinerung zugeordnet werden kann, kann als Indiz hierfür gewertet werden. Weiterhin sieht man, dass die Peripherie des Hauptliganden im Vergleich zur Ebene des 12-MC-4-Systems verdreht ist ($44,72^\circ$, Torsionswinkel), sodass nicht von einer freien Drehbarkeit um die C-C-Bindung zwischen C30 und C34 ausgegangen werden kann, vermutlich induziert durch den großen sterischen Anspruch der Silylschutzgruppen am Imidazolingerüst (Abb. 3.31.).

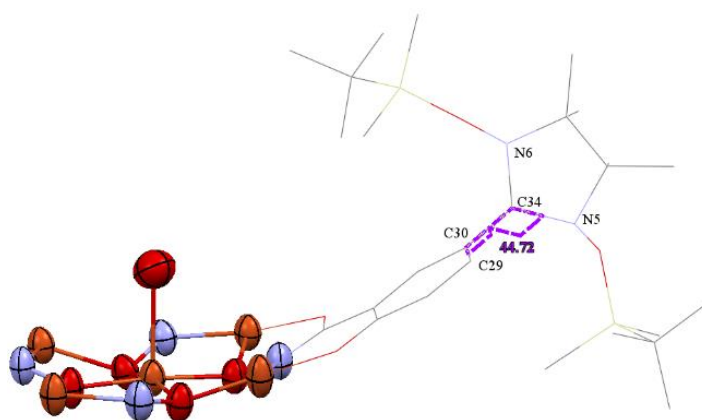


Abbildung 3.31.: Kronenmotiv von **K2** mit Torsion zwischen Shi- und Imidazolinregion innerhalb des Hauptliganden

K2 konnte nur in sehr geringer Menge in kristalliner Form erhalten werden. Da Cu(II)-Ionen aufgrund ihres einzelnen ungepaarten Elektrons lediglich ein schwaches magnetisches Signal verursachen, wurde die magnetische Charakterisierung anhand des Filtrerrückstandes, der in nahezu quantitativer Ausbeute und in einer großen Menge erhalten werden konnte, ohne anschließende Umkristallisation angestrebt. Der Niederschlag wurde nach Fällung noch einige Male mit Methanol gewaschen und so von nicht umgesetztem Ligand und Cu(II)-perchlorat getrennt. Um sicherzustellen, dass es sich bei der pulverförmigen und der kristallinen Probe von **K2** um die gleiche Verbindung handelt, wurden beide Verbindungen mit Hilfe der IR-

Spektroskopie analysiert. Dabei wurden nahezu deckungsgleiche IR-Transmissionsspektren erhalten (Abb. 3.32.).

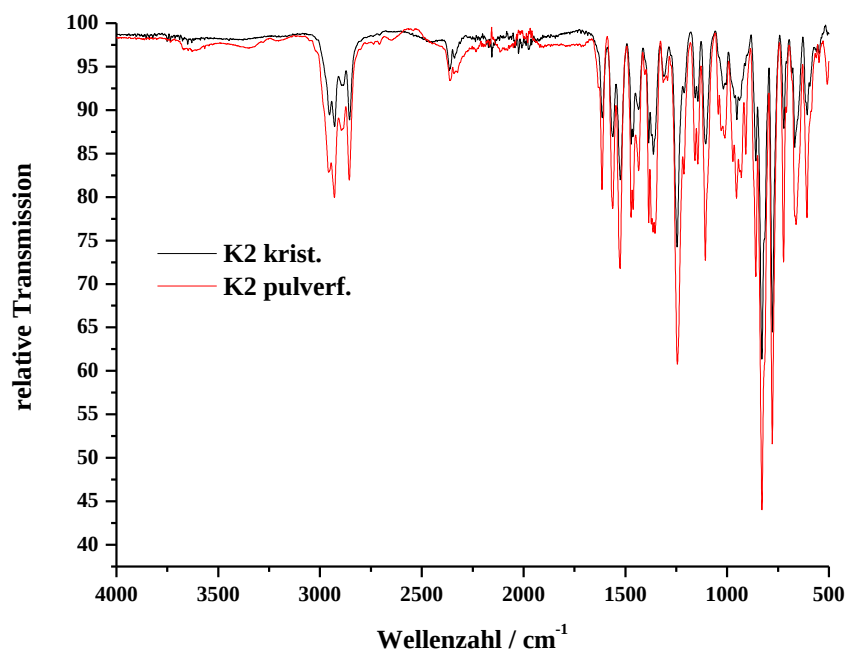


Abbildung 3.32.: Vergleichende Darstellung der IR-Transmissionsspektren von **K2** nach (schwarze Linie) und **K2** vor (rote Linie) Umkristallisation aus Methanol.

Eine zusätzliche pulverdiffraktometrische Röntgenanalyse (engl.: Powder **X-Ray Diffraction**, deutsch: Pulver-**XRD**) des mikrokristallinen Fällungsproduktes konnte jedoch nicht den Beweis erbringen, dass es sich hierbei um die gleiche Verbindung handelt, wie sie mit Hilfe der Einkristallröntgendiffraktometrie (Einkristall-XRD) aufgeklärt wurde. Da das Pulver-XRD indessen keinen Aufschluss darüber liefert, ob es sich um eine völlig andere Verbindung oder lediglich um eine analoge Metallakrone mit abweichender Kristallmorphologie bzw. abweichender Einheitszelle handelt, wurde in weiteren Experimenten das Pulver eingesetzt.

Die Auswertung der magnetischen Daten wurde vergleichend auf Basis des Molekulargewichts von **K2** mit zwei Morpholiniumionen (MW = 2705,43 g/mol) und ohne diese (MW = 2529,17 g/mol) durchgeführt. Bei **K2** handelt es sich nicht um einen Doppeldecker einer Metallakrone, sondern um eine isolierte 12-MC-4-Struktur, weshalb lediglich J_1 und J_2 im Austausch-Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{ex}}(\text{MC})$ (Gleichung 3.2.), der die Grundlage der magnetischen Charakterisierung bildet, berücksichtigt werden müssen. Dieser Operator besitzt keine

Parameter, die die Wechselwirkung zwischen benachbarten 12-MC-4-Unterstrukturen beschreiben.

$$\hat{H}_{\text{ex}}(\text{MC}) = -2J_1 \hat{S}_1(\hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \hat{S}_4 + \hat{S}_5) - 2J_2(\hat{S}_5\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_4\hat{S}_5) \quad \text{Gleichung 3.2.}$$

Dabei wurden abweichende Bindungslängen und -winkel innerhalb der Kronenstruktur vernachlässigt. Weiterhin können langreichweitige dipolare Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren aufgrund der relativ großen Cu-Cu-Abstände (Tabelle 3.3.) vernachlässigt und die magnetische Charakterisierung auf den Superaustausch über O- bzw. N-O-Bindungen begrenzt werden.

Die Auftragung des $\chi_M T$ -Produktes von **K2** gegen die Temperatur ist in Abbildung 3.33. dargestellt. Wie bereits oben erläutert, wurde die molare Suszeptibilität auf Basis zweier verschiedener molarer Massen berechnet, da Ungewissheit darüber besteht, ob Morpholiniumionen in der Molekülstruktur enthalten sind. Die Kurvenverläufe beider Varianten sind analog. Bei Annahme einer höheren Molmasse durch Berücksichtigung von Morpholiniumgegenionen ist der Verlauf von $\chi_M T$ gegen T von **K2** generell bei höheren Werten zu finden. Der Raumtemperaturwert beider Graphen ($\Delta = 1,01 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und $\square = 1,08 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$) ist deutlich niedriger als der theoretisch erwartete ($1,875 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$), für fünf ungekoppelte Cu(II)-Ionen mit $S = 1/2$. Dies spricht für starke antiferromagnetische Kopplung der Spinzentren und wurde bereits bei der magnetischen Charakterisierung von **K1** beobachtet. Der Kurvenverlauf lässt darauf schließen, dass das $\chi_M T$ -Produkt bei steigender Temperatur zunehmen wird. Beide Kurven fallen mit sinkender Temperatur ab und erreichen bei 30 K ein Plateau mit $\chi_M T$ -Werten von $\Delta = 0,39 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und $\square = 0,42 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Die Annahme einer Molekülstruktur von **K2** ohne Morpholiniumionen korreliert hier besser mit dem erwarteten Tieftemperaturwert für dieses System mit einem isolierten Spingrundzustand von $S = 1/2$ ($0,375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$). Plausible Regressionen für die $\chi_M T$ -Kurven konnten unter Erhalt radialer Austauschwechselwirkungsparameter J_1 ($J_1 = -135(1) \text{ cm}^{-1}$ für Δ und $J_1 = -136(1) \text{ cm}^{-1}$ für $\square$) und tangentialer Austauschwechselwirkungsparameter J_2 ($J_2 = -73,8(3) \text{ cm}^{-1}$ für Δ und $J_2 = -73,8(3) \text{ cm}^{-1}$ für $\square$) berechnet werden. Die jeweiligen gyromagnetischen Verhältnisse betragen $2,043(3)$ bzw. $2,114(3)$ und unterscheiden sich somit deutlich, wobei ein g-Wert von $2,043(3)$ zu niedrig im Vergleich mit Literaturwerten für Cu(II)-Ionen in ähnlicher Koordinationsgeometrie erscheint. Dies lässt darauf schließen, dass die Berücksichtigung von Morpholiniumionen für den Fit von $\chi_M T$ gegen T (Abb. 3.33.), wenngleich Einkristall-XRD diese Ionen nicht in der Elementarzelle von K2 auflösen konnte, sinnvollere magnetochemische

Parameter liefert, die in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten kupferbasierten 12-MC-4-Verbindungen liegen.^[164,166,169,189]

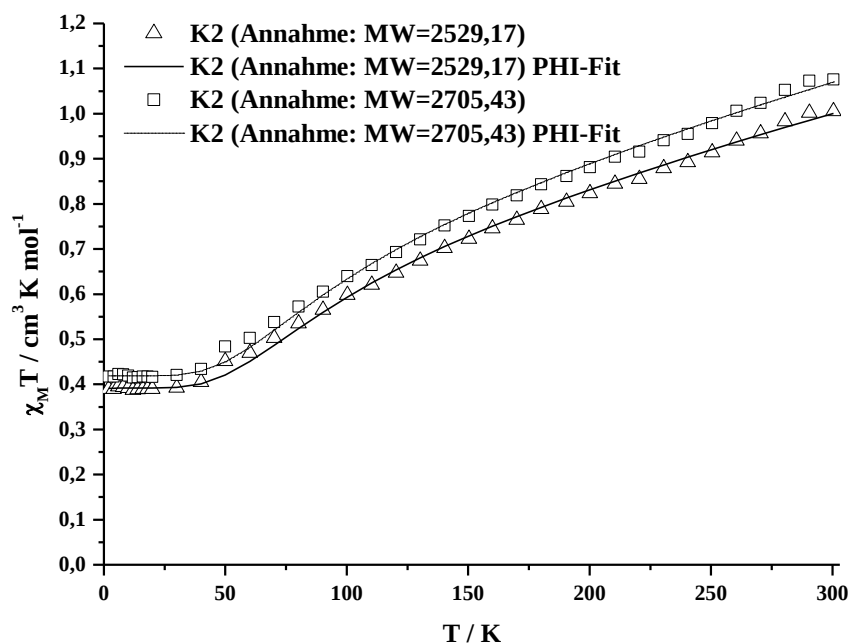


Abbildung 3.33.: Temperaturabhängiges Verhalten der molaren Suszeptibilität von **K2** unter der Annahme unterschiedlicher MW in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T (Δ und $\square$). Durchgehende und gestrichelte Linie: PHI Fit.

Die Umsetzung von **K2** zu entsprechenden radikalischen Derivaten erfolgt im ersten Reaktionsschritt unter Abspaltung der Silylschutzgruppen. Dazu wurde ein Äquivalent von **K2** als mikrokristallines Pulver in Tetrahydrofuran (THF) unter Rühren gelöst und 24 Äquivalente einer 1 M TBAF-Lösung in THF bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 3.34.). Nach 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer vollständig von THF befreit und anschließend in Aceton aufgenommen. Dabei blieb ein unlöslicher Feststoff zurück, der von der grünen Lösung getrennt wurde. Über Nacht konnten durch langsames Verdampfen des Acetons Kristalle erhalten werden, deren Qualität nicht ausreichte, um eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.

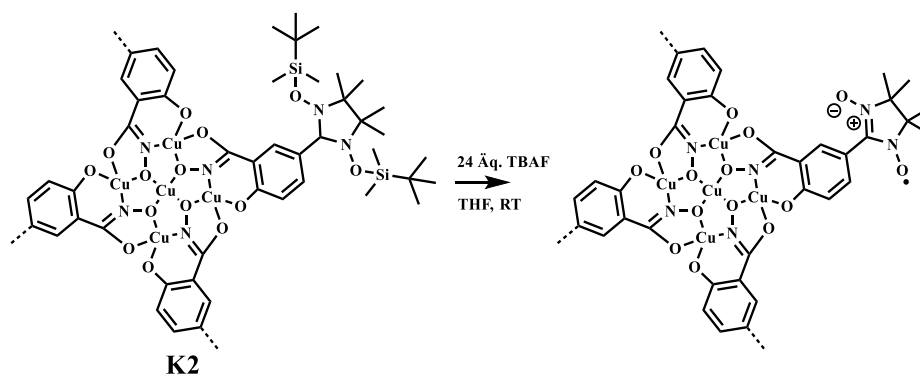


Abbildung 3.34.: Schematische Darstellung der Reaktion von **K2** mit TBAF in THF.

Ein Vergleich der IR-Transmissionsspektren der eingesetzten Komplexverbindung **K2** und des Produktes der Reaktion mit TBAF zeigt deutliche Ähnlichkeiten der Lage und Intensität der detektierten Absorptionsbanden (Abb. 3.35., links). Um eine qualitative Zuordnung der Banden im IR-Transmissionsspektrum von **K2** nach Umsetzung mit TBAF zu erreichen, wurde dieses mit dem IR-Transmissionsspektrum von 4-NIT-Benzoesäure (**co-L2**) (Abb. 3.35., rechts) verglichen. Dabei konnte keine eindeutige Übereinstimmung der Lage und Intensität charakteristischer Banden, die für die Existenz von Nitronylnitroxiden sprechen, erkannt werden, da diese Banden häufig in einem weiten Energiebereich von bis zu 100 cm^{-1} auftreten.^[190,191]

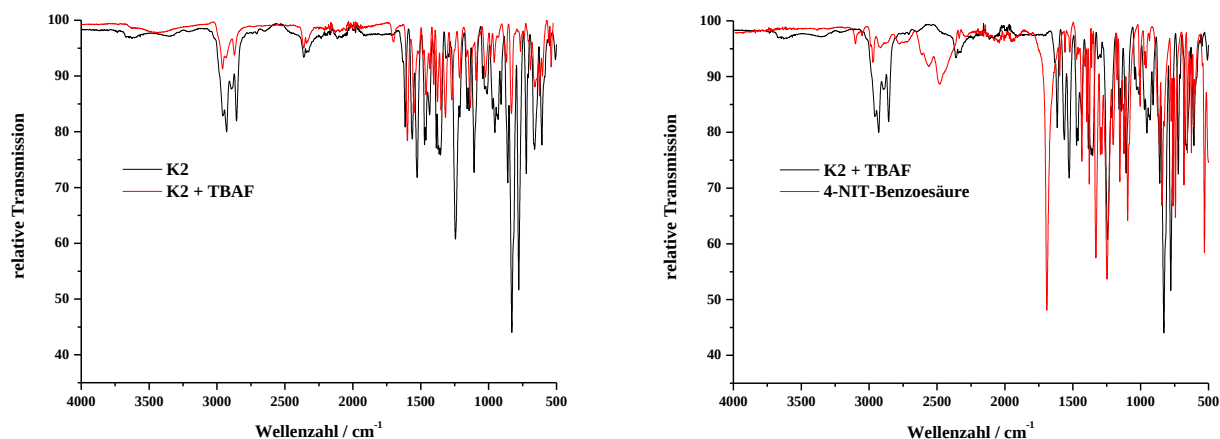


Abbildung 3.35.: Vergleichende Darstellungen der IR-Transmissionsspektren von **K2** vor (schwarze Linie) und **K2** nach (rote Linie) Umsetzung mit 24 Äq. 1 M TBAF-Lösung in THF (links) und des Produktes der Reaktion von **K2** mit TBAF (schwarze Linie) im Vergleich mit 4-NIT-Benzoessäure (rote Linie) (rechts).

Mit Hilfe der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR-Spektroskopie) konnte ein Quintettsignal gefunden werden, welches zwei äquivalenten Stickstoffatomen mit einem Kernspin von $I = 1$ zugeordnet werden kann, was ein qualitativer Nachweis für Nitronylnitroxide ist. Ein Beweis dafür, dass die a posteriori durchgeführte Funktionalisierung der Metallakrone **K2** unter Erhalt der strukturellen Integrität gelungen ist, konnte auf diese Weise nicht erbracht werden.

Eine eindeutige massenspektrometrische Charakterisierung des Produktes der oben beschriebenen Reaktion erwies sich als schwierig. Die Dominanz des Signals, das dem Tetrabutylammoniumion (MW = 242,2845 g/mol) zugeordnet werden kann, machte es nötig, hochverdünnte Proben im sogenannten „Negativionenmodus“ zu analysieren, weshalb Signale, die hohen Molekulargewichten zugeordnet werden können, nur mit unzureichend geringer relativer Intensität detektiert werden konnten. Diese Signale haben wenig Aussagekraft, da sie sich kaum vom Untergrundrauschen abheben und nicht mit letzter Sicherheit bestimmten Molekülen zugeordnet werden können. Um den störenden Einfluss des zugesetzten Fremdions Tetrabutylammonium zu vermindern, wurden Reaktionen, analog der oben beschriebenen Prozedur, unter Verwendung eines geringeren Überschusses der 1 M TBAF-Lösung durchgeführt. Die quantitative Entschützung eines Moleküls von **K2** erfordert acht Äquivalente Fluoridionen, sodass die zugegebene Menge TBAF sukzessive von 24 auf acht Äquivalente herabgesetzt und das resultierende Reaktionsgemisch anschließend massenspektrometrisch analysiert wurde. Auch hierbei konnte kein definiertes Entschützungprodukt detektiert

werden. In einer abgewandelten Methode zur Trennung des Reaktionsgemisches wurde dieses nach Destillation des Tetrahydrofurans in Chloroform aufgenommen und mit Hilfe einer automatisierten Größenausschlusschromatografie fraktioniert. Dies geschah in Zusammenarbeit mit am *Max-Planck-Institut für Polymerforschung* in Mainz.

Grundlegend hierfür war die Annahme, dass das Edukt **K2** den größten hydrodynamischen Radius besitzt und dieser, mit zunehmender Abstrahierung der sterisch anspruchsvollen Silylschutzgruppen, differenzierbar abnimmt. Diese Vorgehensweise brachte ebenfalls keinen Erfolg, da einmaliges Durchlaufen der Säulenkaskade und Separieren von eluierten Fraktionen keinen Trenneffekt zeigte. Mehrmaliges Durchlaufen führte zu keiner Verbesserung und nach massenspektrometrischer Analyse der einzelnen Fraktionen wurde wiederholt Tetrabutylammonium als dominanter Molekülpeak erkannt.

Des Weiteren wurde das unbestimmte kristalline Produkt der oben beschriebenen Reaktion nach Filtration und Trocknung mit Hilfe des SQUID-Magnetometers analysiert. Dabei fällt auf, dass bei 300 K ein höheres χ_M T-Produkt gefunden wird ($4,28 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$), als es theoretisch für den Fall vollständiger Entschützung des Vorläuferkomplexes **K2** unter Bildung eines Tetradikalkomplexes mit fünf Cu(II)-Spinzentren zu erwarten wäre ($3,375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$). Noch gravierender erscheint die Abweichung von der theoretischen Erwartung, wenn man eine hypothetische Extrapolation des weiteren Verlaufs durchführt. Dies spricht dafür, dass nicht das gewünschte Produkt erhalten wurde, sondern ein Gemisch der unterschiedlich vollständig desilylierten Kupferkomplexe (einfach bis vierfach) und niedermolekularen paramagnetischen Cu(II)-Salzen, die aufgrund ihres geringeren Molekulargewichtes einen verhältnismäßig großen Einfluss auf das χ_M T-Produkt haben. Der temperaturabhängige Verlauf des χ_M T-Produktes ist in Abbildung 3.36. dargestellt.

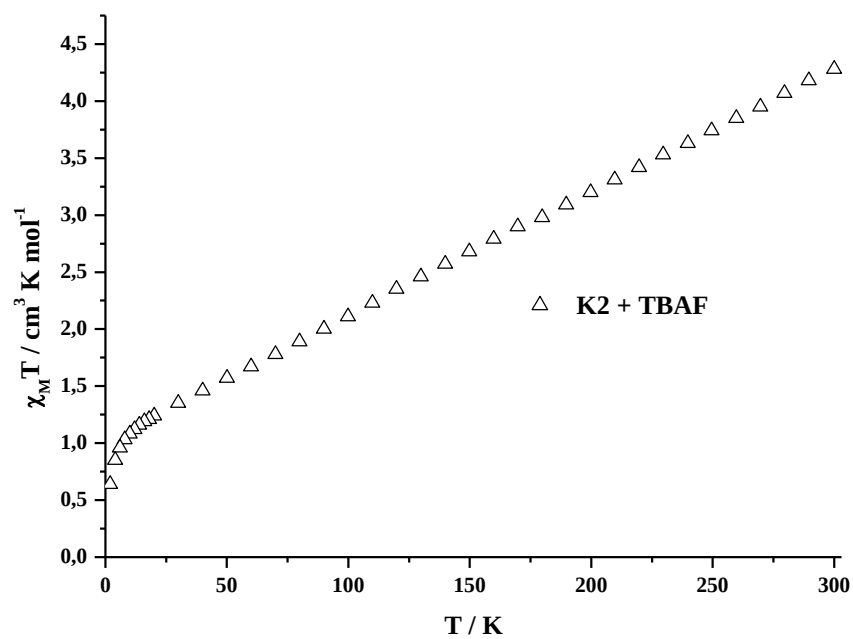


Abbildung 3.36.: Temperaturabhängiger Verlauf des $\chi_M T$ -Produktes des Reaktionsproduktes der Umsetzung von **K2** mit TBAF.

In der Absicht, durch Implementierung organischer Spinzentren in einer manganbasierten Metallakrone eine high-spin-Struktur mit hoher magnetischer Gesamtanisotropie darzustellen, wurde der Hauptligand **L4** mit Mangan(II)-Verbindungen unter basischen Reaktionsbedingungen umgesetzt, wobei in situ Mn(III)-Ionen unter dem Einfluss von Luftsauerstoff gebildet und von Haupt- und Coliganden gebunden werden.^[192,193] Anschließendes Abstrahieren der TBDMS-Schutzgruppen unter dem Einfluss von Fluoridionen und Oxidation der labilen Imidazolinstruktur unter Bildung einer NIT-Struktur, bietet Zugang zu einer Tetradikalkomplexverbindung.

Die Reaktion von **L4** mit Mangan(II)-chlorid, **co-L1** (Benzoessäure) und Triethylamin in Acetonitril führt nach einer Woche und mehrfacher Filtration der Reaktionslösung zur Isolierung von **K3** in Form eines braunen Pulvers. Anschließendes Umkristallisieren aus einem Gemisch von DMF und Chloroform (1:5) führt zur Kristallisation von **K3** in Form dunkelbrauner plättchenförmiger Kristalle, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren.

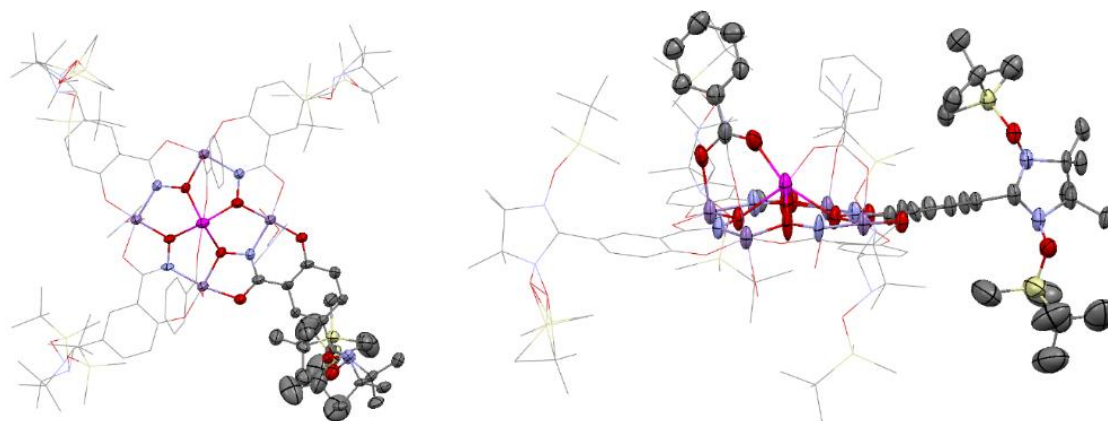


Abbildung 3.37.: Molekülstruktur von **K3** ($\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L1})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L4)}-4]$) in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Seitenansicht (rechts) und Draufsicht (links). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen verzichtet. Farbschema: Violett - Mangan(III), magenta - Mangan(II), rot - Sauerstoff, gelb - Silicium, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

K3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P21/c mit vier Molekülen je Elementarzelle. Vier trivalente Manganionen bilden ein zyklisches 12-MC-4-Gerüst. Im Zentrum befindet sich ein divalentes Manganion. Dreifache Deprotonierung der vier Hauptliganden führt zu einer Nettoladung von 2+, die durch zwei verbrückende Benzoationen kompensiert wird. Dabei erfolgt diese Verbrückung aus sterischen Gründen in Form einer Diagonalen. Einer der beiden

Coliganden koordiniert die Manganionen Mn1 und Mn2 über die Carboxylatsauerstoffatome O21 und O22 und der andere Coligand die Manganionen Mn1 und Mn4 über die Sauerstoffatome O23 und O24. Die Bindungslängen der Carboxylat-O-Mangan(III) bzw. Carboxylat-O-Mangan(II)-Bindungen werden in Tabelle 3.4. aufgeführt. Auffällig ist hierbei, dass die Bindungen zwischen Mn(III)-Ionen und Carboxylatsauerstoffatomen entgegen der Erwartung einer stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung zwischen hochgeladenen Mn(III)-Ionen und Sauerstoffatomen, länger sind als die entsprechenden Mn(II)-O-Bindungen. Der Vergleich mit der analogen Bindungssituation in der Metallakrone $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn}}^{\text{III}}\text{N}(\text{shi})\text{-4}](\text{DMF})_6$ von *Lah* und *Pecoraro*^[105], zeigt die gleiche Tendenz der Bindungslängen. Eine Erklärung hierfür ist, dass die betroffenen Mn(III)-Ionen mit anisotroper Elektronenverteilung und nahezu perfekter quadratisch-pyramidaler Koordinationsgeometrie eine deutliche tetragonale Streckung dieser Bindungsachse zeigen, wohingegen das zentrale Mn(II)-Ion eine isotrope Orbitalbesetzung und eine trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie besitzt (Abb. 3.38.). Die Bestimmung der Geometrie der Mn(III)-Ionen Mn2 und Mn4 erfolgte nach der Methode von *Reedjik* und *Addison* et al.^[194] und liefert einen Trigonalitätsindex $\tau = 0,07$, der konsistent mit einer quadratisch-pyramidalen Geometrie ist. Eine perfekte quadratisch-pyramidale Geometrie würde sich in einem τ -Wert von 0 und eine trigonal-bipyramidale Geometrie in einem τ -Wert von 1 äußern.

Tabelle 3.4.: Bindungslängen von Mn-Ionen zu Carboxylatsauerstoffatomen.

Bindungspartner	Mn(x)-O(x)-Abstand
Mn1-O22	2,080(7) Å
Mn2-O21	2,110(7) Å
Mn1-O24	2,107(6) Å
Mn4-O23	2,129(6) Å

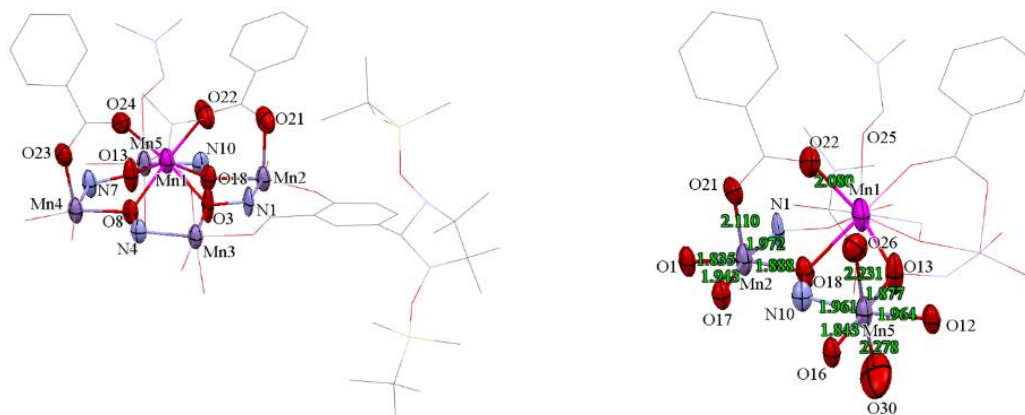


Abbildung 3.38.: Ausschnitte der Molekülstruktur von **K3** in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit hervorgehobenem 12-MC-4-Motiv (links) und ausgewählten Bindungslängen (rechts). Farbschema: Violett - Mangan(III), magenta - Mangan(II), rot - Sauerstoff, gelb - Silicium, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

Die beiden Mn(III)-Ionen Mn3 und Mn 5 werden jeweils von einem DMF-Molekül koordiniert. Die Bindung erfolgt dabei über den Carbonylsauerstoff und von der gleichen Seite der Metallakronenebene, wie dies bei den Benzoationen der Fall ist. Die O-Mn-Abstände betragen 2,233(7) Å zwischen Mn3 und O25 sowie 2,231(6) Å zwischen Mn5 und O26 (Abb. 3.38. rechts). Tabelle 3.5. stellt eine Auflistung weiterer ausgewählter Bindungslängen und Torsionswinkel innerhalb von **K3** dar. Auf der, den Benzoatliganden, entgegengesetzten Seite der 12-MC-4-Ebene werden die Mn(III)-Ionen Mn3 und Mn5 jeweils zusätzlich von einem H₂O-Molekül koordiniert, sodass sich für diese Mn-Ionen eine oktaedrische Koordinationssphäre ergibt. Ein Vergleich der Bindungslängen (Abb. 3.38., rechts) zeigt auch für die sechsfachkoordinierten Mn(III)-Ionen eine deutliche tetragonale Verzerrung, wodurch axial koordinierende Liganden längere Bindungen aufweisen als die Liganden, die in der äquatorialen Ebene gebunden sind. Dies steht im Einklang mit den Erwartungen für anisotrope d⁴-Ionen.

Tabelle 3.5.: Ausgewählte Metallionenabstände und Bindungswinkel innerhalb von **K3**.

Ion	Mn1-Mn(x)- Abstand	Mn1-O-Mn(x)- Bindungswinkel	Mn(x)-N-O-Mn(x)- Torsionswinkel
Mn2	3,488 Å	115,99°	-N1-O3-Mn3 167,59°
Mn3	3,559 Å	122,39°	-N4-O8-Mn4 176,75°
Mn4	3,464 Å	117,00°	-N7-O13-Mn5 163,28°
Mn5	3,580 Å	125,63°	-N10-O18-Mn2 178,21°

Dabei ragt das zentrale Mn(II)-Ion aus der Eben heraus, die vom 12-MC-4-Zyklus aufgespannt wird. Dies lässt sich über die Winkel quantifizieren, die von Mn2-Mn1-Mn4 (138,15°) bzw. Mn3-Mn1-Mn5 (132,31°) aufgespannt werden. Es wird deutlich, dass diese Winkel, im Vergleich zu den Cu(II)-Metallakronen **K1** und **K2**, viel stärker von 180° abweichen und damit eine geringere Planarität aufweisen.

Die silylgeschützten NIT-Vorläufergruppen sind flexibel und zeigen in der Molekülstruktur von **K3**, analog zu **K2**, eine Verdrillung in Relation zur 12-MC-4-Struktur. In **K3** ist diese Verdrillung mit einem Torsionswinkel von 60,58° (Abb. 3.39.) stärker ausgeprägt und zusätzlich ist ein Achtel der Siliciumatome fehlgeordnet. Der sterische Anspruch der TBDMS-Gruppen ermöglicht eine große räumliche Separierung der Manganmetallakronen. Der geringste intermolekulare Abstand zwischen zwei Spinzentren innerhalb des Kristallgitters von **K3** beträgt ca. 12 Å, weshalb die einzelnen Moleküle als magnetisch unabhängig voneinander betrachtet werden können und dipolare magnetische Austauschwechselwirkungen vernachlässigbar sind (Abb. 3.39., rechts).

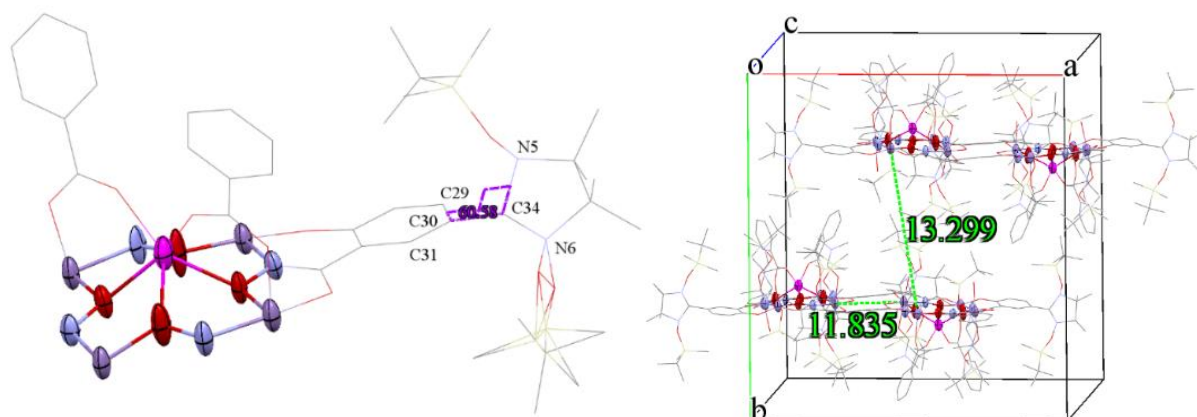


Abbildung 3.39.: Torsionswinkel innerhalb der Peripherie des Hauptliganden von **K3** in Relation zur 12-MC-4-Struktur (links) und kleinste intermolekulare Abstände zwischen Spinzentren in der Elementarzelle von **K3** (rechts).

K3 konnte in kristalliner Form nur in geringer Menge erhalten werden, weshalb eine Aufklärung der magnetischen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen mit Hilfe der SQUID-Magnetometrie nicht möglich war. Deshalb wurde der Niederschlag, der durch Fällung aus Acetonitril erhalten wurde, reproduziert und nach mehrmaligem Waschen mit Acetonitril und gründlicher Trocknung im Vakuum, analysiert. Ein Vergleich des, mit Hilfe der Software *Mercury*, berechneten Röntgenpulverdiffraktogramms, mit den Reflexen eines experimentell ermittelten Röntgenpulverdiffraktogramms, scheiterte daran, dass lediglich vollständig amorphe Proben erhalten wurden, die keine Reflexe zeigten.

Der Vergleich des IR-Transmissionsspektrums der kristallinen Probe mit dem der pulverförmigen Probe, zeigte eindeutige Übereinstimmungen der Lage und Intensität charakteristischer Banden. Die Abwesenheit einer Carbonylstreckschwingungsbande als charakteristischer Unterschied im IR-Transmissionsspektrum der Pulverprobe (Abb. 3.40., rechts) wurde als Indiz dafür gewertet, dass es sich um strukturanaloge Verbindungen handelt und als Folge der Umkristallisation aus einem Gemisch von DMF und CHCl_3 lediglich axial koordinierende Acetonitrilmoleküle (Abb. 3.40., links) durch DMF-Moleküle substituiert werden. Die pulverförmige Probe von **K3** wird deshalb mit der Summenformel $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L4)-4}]$ beschrieben. Da dieser marginale strukturelle Unterschied einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Konnektivität innerhalb der Metallakrone und die korrespondierenden magnetischen Eigenschaften der Verbindung hat, wurde die pulverförmige Probe zur magnetischen Charakterisierung von **K3** verwendet. Abbildung 3.41. (links) zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des $\chi_{\text{M}}T$ -Produktes der pulverförmigen Probe von **K3**, die durch Fällung aus Acetonitril erhalten wurde.

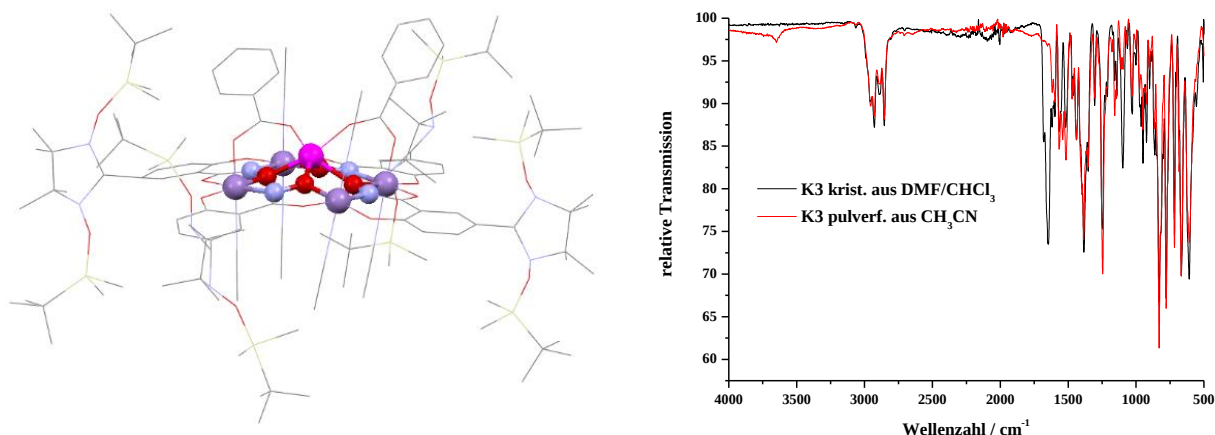


Abbildung 3.40.: Kugel-Stab-Darstellung einer berechneten Strukturvariante von **K3** ($\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L1})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L4)}-4]]$), deren Molekulargewicht die Grundlage der magnetischen Charakterisierung bildet (links) und vergleichende Darstellung der IR-Transmissionsspektren von **K3** als kristalline Probe aus DMF/ CHCl_3 (5:1) sowie **K3** als pulverförmige Probe aus CH_3CN (Strukturberechnung entsprechend der universellen Kraftfeldmethode mit der Software *Avogadro*).

Der theoretisch zu erwartende Suszeptibilitätswert ($\chi_{\text{M}}T$) bei 300 K von $16,375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für ein System, dessen Gesamtspin aus vier paramagnetischen Zentren mit jeweils $S = 2$ und einem Spinzentrum mit $S = 5/2$ zusammensetzt ist, wird nicht erreicht, was als Hinweis für eine starke intramolekulare antiferromagnetische Kopplung gewertet werden kann. Bei 300 K wird lediglich ein Hochtemperaturwert von $13,5 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ gemessen. Als Tieftemperaturwert bei 2 K werden $3,45 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ erreicht. Dieser Tieftemperaturwert ist ebenfalls niedriger als der theoretische Erwartungswert von $4,375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für das zentrale Mn(II) -Ion. Plausible Regressionen für die $\chi_{\text{M}}T$ -Verlaufskurve (Δ) konnten unter Erhalt eines radialen Austauschwechselwirkungsparameter $J_1 = -1,23(1) \text{ cm}^{-1}$ und eines tangentialen Austauschwechselwirkungsparameter $J_2 = -4,44(3) \text{ cm}^{-1}$ berechnet werden. Diese Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den J-Parametern der vergleichbaren Metallakrone $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OAc})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn}^{\text{III}}_{\text{N(Shi)}}-4](\text{DMF})_6$ von Zaleski et al., die für J_1 einen Wert von $-2,1 \text{ cm}^{-1}$ und für J_2 einen Wert von $3,15 \text{ cm}^{-1}$ besitzt (J_1 entspricht $J'/2$ und J_2 entspricht $J/2$ aus [132]).^[132] Das gyromagnetische Verhältnis der ringbildenden Mn(III) -Ionen beträgt $1,968(2)$. Das isotrope Mn(II) -Ion, dessen g-Wert mit 2,0 angenommen wurde, bleibt bei der Berechnung des g-Wertes der Mn(III) -ionen unberücksichtigt. Neben der Bestimmung des temperaturabhängigen Verhaltens des $\chi_{\text{M}}T$ -Produktes, wurde auch das feldabhängige magnetische Verhalten von **K3** ermittelt (Abb. 3.41., rechts). Die Funktionsgraphen der Magnetisierungsmessungen zeigen

deutlich auf, dass es sich bei **K3** um eine magnetisch anisotrope Struktur handelt, womit ein zusätzlicher Beleg für die koordinative Verknüpfung von vier Mn(III)-Ionen in Form einer 12-Metallakrone-4 vorliegt. Da die Magnetisierungskurve, die bei einer Temperatur von 2 K gemessen wurde, bei hohen statischen Magnetfeldern kein Plateau beschreibt, erreicht **K3** keine Sättigung der Magnetisierung. Ein Sättigungsverlauf stellt jedoch eine notwendige Bedingung dar, um in einem paramagnetischen Molekül einen separierten Spingrundzustand vorzufinden. Da dieser Nachweis für **K3** nicht gelang, wurde auf die Bestimmung des dynamischen Magnetismus mit Hilfe einer AC-Suszeptibilitätsmessung verzichtet.

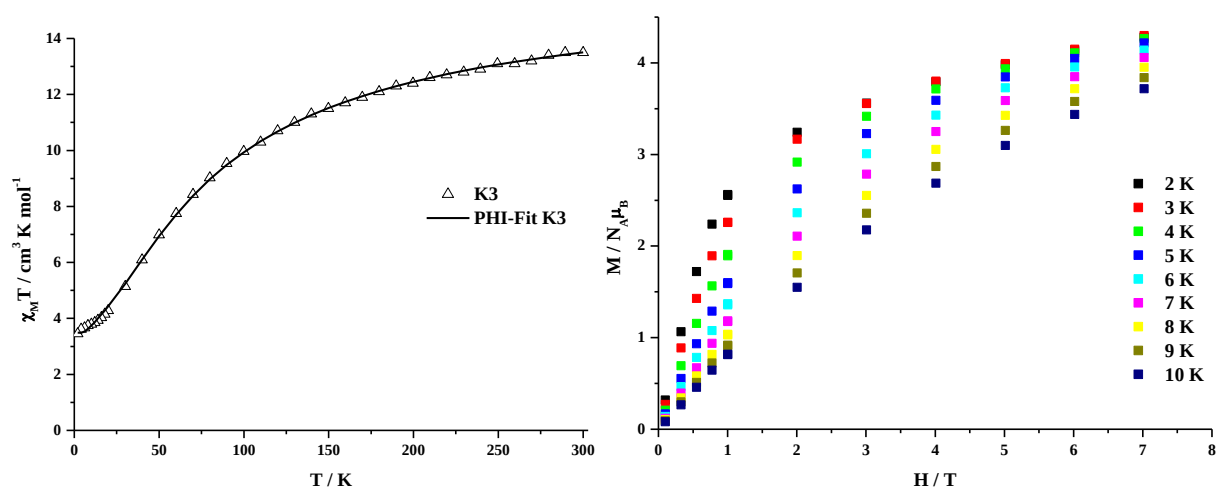


Abbildung 3.41.: Temperaturabhängiges magnetisches Verhalten von **K3** (Pulver aus Acetonitril) in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T (Δ , schwarze Linie: PHI Fit) (links) und feldabhängiges magnetisches Verhalten in der Auftragung der Magnetisierung M gegen das statische Magnetfeld H (farbige Quadrate) (rechts).

Um eine weitere Möglichkeit zu erschließen, den Einfluss von Radikalliganden auf das magnetische Verhalten von 12-MC-4-Strukturen zu untersuchen, wurde die Funktionalisierung von Metallakronen auf Basis von Salicylhydroxamsäure mit Nitronylnitroxiden als Coliganden durchgeführt. Die zweifach positive Nettoladung der gemischtvalenten $\text{Mn(III)}_4\text{Mn(II)}$ -12-MC-4 ermöglicht, im Gegensatz zu den zweifach negativen Cu(II)_5 -12-MC-4, die axiale Koordination anionischer Coliganden, wie zum Beispiel Acetat-, Benzoat- und Pivalationen. Die Implementierung von 4-NIT-Benzoesäure bietet sich hier im Besonderen an, da diese in wenigen Reaktionsstufen darstellbar ist. So lässt sich der Einfluss paramagnetischer Zentren in den verbrückenden Positionen, die in den literaturbekannten Komplexen von diamagnetischen Carboxylaten besetzt werden, nachvollziehen. Außerdem bietet die Verwendung von 4-NIT-Benzoesäure als Coligand den Vorteil, die Schwierigkeiten zu umgehen, die eine nachträgliche Freisetzung des Radikalcharakters von NIT-Vorläuferstrukturen in Metallakronen des Typs $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{12-MC}_{\text{Cu(II)N(L4)}-4}]$ (**K2**) oder $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L1})_2[\text{12-MC}_{\text{Mn(III)N(L4)}-4}]$ (**K3**) erzeugen. Um geeignete Komplexverbindungen zu erhalten, wurde Salicylhydroxamsäure (**L1**) mit Mangan(II)-Verbindungen unter basischen Bedingungen mit 4-NIT-Benzoesäure (**co-L2**), die in einer Variante der publizierten Methode von Bätz et al. ^[195] entsprechend des Reaktionsschemas in Abbildung 3.42. dargestellt wurde, zur Reaktion gebracht.

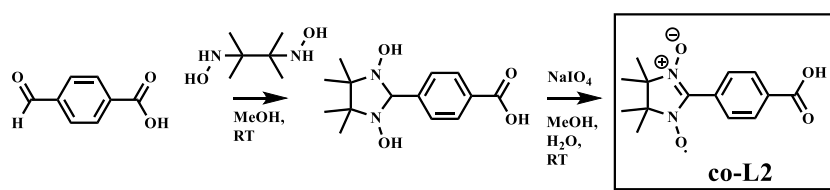


Abbildung 3.42.: Reaktionsschema der Darstellung von **co-L2**.

2-NIT-Ameisensäure, die, aufgrund der größeren räumlichen Nähe zwischen verbrückten paramagnetischen Metallzentren und NIT-Radikal eine effektivere magnetische Wechselwirkung zeigen würde, neigt, insbesondere im basischen Milieu, zur Decarboxylierung und ist somit nicht als Ligand geeignet.^[196]

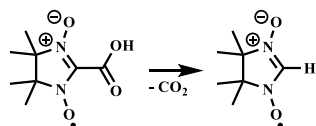


Abbildung 3.43.: Abbaureaktion durch Decarboxylierung von 2-NIT-Ameisensäure.

Die Umsetzung von **L1**, $\text{Mn(II)Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und NEt_3 in Ethanol mit einer ethanolischen Lösung von **co-L2** und NEt_3 verlief nach mehrstündigem Rühren unter Bildung eines Niederschlages, der aus DMF umkristallisiert wurde. Nach wenigen Tagen langsamen Einengens der DMF-Lösung wurde **K4** in Form dunkelbrauner Stäbchen kristallisiert.

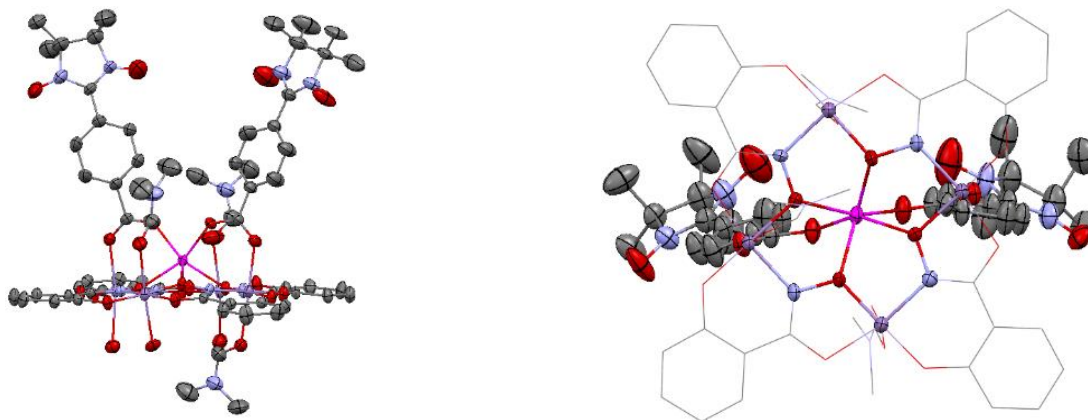


Abbildung 3.44.: Molekülstruktur von **K4** ($\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L2})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_3[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L1)-4}]\cdot(\text{DMF})_5$) in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen verzichtet. Farbschema: Violett - Mangan(III), magenta - Mangan(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

K4 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Vier vollständig deprotonierte Salicylhydroxamsäureeinheiten spannen zusammen mit vier kristallographisch unterscheidbaren Mn(III)-Ionen (Mn2, Mn3, Mn4 und Mn5) in der erwarteten Konnektivität M-N-O das zyklische Gerüst einer 12-MC-4 auf. In ihrem Zentrum ist ein Mn(II)-Ion Mn1 sechsfach in trigonal-prismatischer Koordinationsgeometrie gebunden, was zu einer zweifach positiven Gesamtladung des Moleküls führt. Zur Ladungskompensation komplexieren zwei 4-NIT-Benzoate verbrückend zwischen Mn2 und Mn1 und Mn4 und Mn1. Dabei erfolgt diese Verbrückung erwartungsgemäß aus sterischen Gründen in einer Diagonalen (vgl. hierzu Strukturbeschreibung von **K3**). Die Bindungslängen der einzelnen Bindungen von Manganionen zu Carboxylatsauerstoffatomen sind in Tabelle 3.6. aufgelistet. Das Mn(II)-Ion Mn1 ragt um ca. 1,26 Å aus der Ebene heraus, die von den vier Mn(III)-Ionen gebildet wird. In **K4** werden Winkel zwischen Mn2-Mn1-Mn4 von 136,31° und zwischen Mn3-Mn1-Mn5 von 135,01° gefunden. Beim Vergleich der analogen Winkel in **K3** wird deutlich, dass diese Winkel in **K4** weniger stark divergieren, was sich in einer höheren Molekülsymmetrie widerspiegelt.

Zwei Mn(III)-Ionen des Rings Mn3 und Mn5 werden beide von der gleichen Seite von jeweils einem DMF-Molekül koordiniert. Die Koordination erfolgt dabei jeweils über das Carbonylsauerstoffatom. Die O-Mn(III)-Abstände betragen 2,301(7) Å zwischen Mn3 und O21 und 2,260(5) Å zwischen Mn5 und O22.

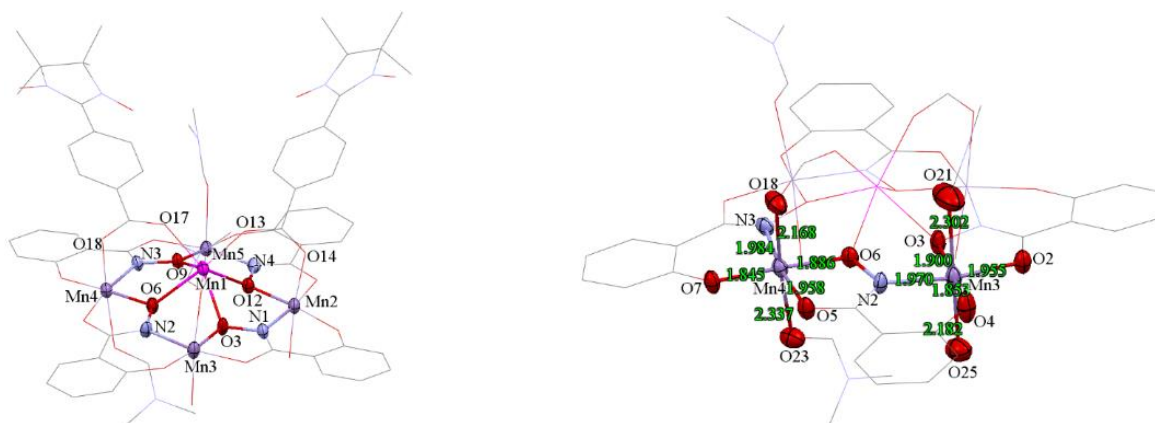
Tabelle 3.6.: Bindungslängen von Mn-Ionen zu Carboxylatsauerstoffatomen in **K4**.

Bindungspartner	Mn(x)-O(x)- Abstand
Mn1-O13	2,085(13) Å
Mn2-O14	2,209(4) Å
Mn1-O17	2,13(6) Å
Mn4-O18	2,167(4) Å

Auf der gegenüberliegenden Seite der 12-MC-4-Ebene besitzen drei der vier ringbildenden Mn(III)-Ionen (Mn2, Mn3 und Mn5) jeweils eine Bindung zu einem H₂O-Molekül. Die O-Mn(III)-Abstände betragen 2,402(8) Å zwischen Mn2 und O24 und 2,181(6) Å zwischen Mn3 und O25 und 2,260(9) Å zwischen Mn5 und O26. Das Mn(III)-Ion Mn4 besitzt in dieser verbleibenden axialen Position eine Bindung zu einem DMF-Molekül über das Sauerstoffatom O23 mit einer Bindungslänge von 2,335(5) Å, sodass sich alle Mn(III)-Ionen der Metallakrone sechsfach koordiniert in einer tetragonal verzerrten oktaedrischen Koordinationssphäre befinden. Die tetragonale Verzerrung äußert sich in **K4** (analog zu **K3**) in einer Streckung der Bindungen senkrecht zur ebenen 12-MC-4-Struktur (Abb. 3.45.). In Tabelle 3.7. sind die intramolekularen Mn-Mn-Abstände und Mn-O-Mn-Bindungswinkel sowie ausgewählte Torsionswinkel entlang der zyklischen Wiederholungseinheit innerhalb von **K4** aufgelistet.

Tabelle 3.7.: Ausgewählte Metallionenabstände und Bindungswinkel innerhalb von **K4**.

Ion	Mn1-Mn(x)- Abstand	Mn1-O-Mn(x)- Bindungswinkel	Mn(x)-N-O-Mn(x)- Torsionswinkel
Mn2	3,489 Å	115,29°	-N1-O3-Mn3 178,23°
Mn3	3,435 Å	114,06°	-N2-O6-Mn4 174,50°
Mn4	3,521 Å	120,75°	-N3-O9-Mn5 163,25°
Mn5	3,647 Å	124,91°	-N4-O2-Mn2 173,69°

Abbildung 3.45.: Kronenmotiv in **K4** (links) und ausgewählte Bindungslängen in einem Ausschnitt der Molekülstruktur von **K4** (rechts).

Der geringere Raumanpruch des Hauptliganden **L1** (Salicylhydroxamsäure) im Vergleich zu **L4** (TBDMS-geschützte NIT-Salicylhydroxamsäure) bewirkt, dass die Moleküle der Mn₅-Metallakrone in **K4** kleinere Abstände zueinander einnehmen (Abb.3.46., rechts), als die Moleküle der silylgeschützten Mn₅-Metallkrone in **K3** (Abb. 3.39., rechts). Der geringste intermolekulare Abstand zwischen einer spintragenden Nitroxidfunktion und einem paramagnetischen Metallzentrum eines benachbarten Moleküls beträgt ca. 8 Å und ist damit groß genug, um diese Spinzentren, im Sinne dipolarer Wechselwirkungen, als magnetisch voneinander isoliert zu betrachten. Die Orientierung der beiden 12-MC-4-Einheiten innerhalb der Elementarzelle von **K4** verursacht jedoch kurze intermolekulare Abstände von ca. 3 Å zwischen benachbarten Nitroxidfunktionen, sodass dipolare magnetische Austauschwechselwirkung^[197] denkbar sein können (Abb. 3.46., rechts). Die intramolekularen Abstände zwischen organischen Radikalen und paramagnetischen Metallionen betragen ca. 9 Å (Abb. 3.46., links) und liegen damit im Bereich vergleichbarer literaturbekannter

Verbindungen, in denen langreichweitige magnetische Wechselwirkungen via Superaustausch nachgewiesen werden konnten.^[95,98,198]

Die NIT-Funktionen im Rückgrat der verbrückend wirkenden Benzoationen weisen kleine Torsionswinkel entlang der Bindungsachsen zwischen den Kohlenstoffatomen C33 und C36 bzw. zwischen C47 und C50 von ca. 13° respektive ca. 11° auf. (Abb. 3.46., links). Die Größe dieses Torsionswinkels spricht dafür, dass die Konjugation zwischen der NIT-Funktion und der Phenylenbrücke nicht gehemmt sein sollte und deshalb eine Spindichte Verteilung ausgehend vom Nitronylnitroxid über die Benzoatstruktur via Spinpolarisationsmechanismus möglich sein sollte.^[56]

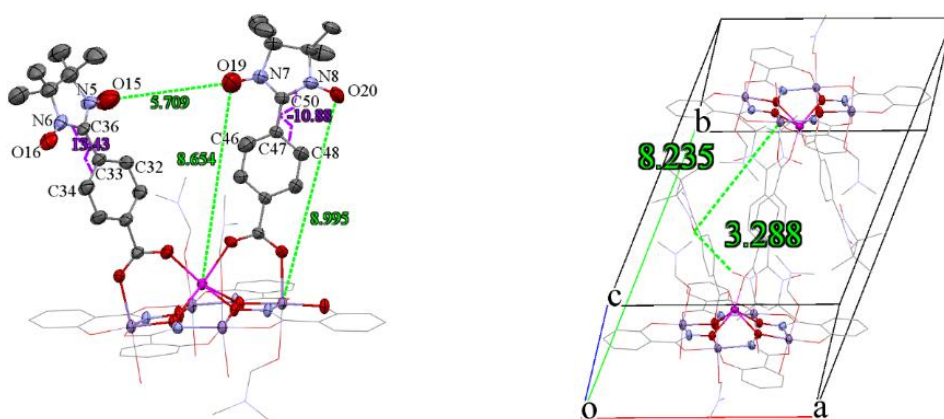


Abbildung 3.46.: Kleinste intramolekulare Abstände zwischen Spinzentren und Torsionswinkel innerhalb des Coliganden (links) und kleinste intermolekulare Abstände zwischen Spinzentren innerhalb der Elementarzelle von **K4** (rechts).

Als Grundlage zur Berechnung des Verlaufs des Produktes der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur $\chi_M T$ von **K4** wurde die molare Masse abzüglich der nichtkoordinierenden Lösemittelmoleküle eingesetzt (MW (**K4**) = 1701,06 g mol⁻¹). Das temperaturabhängige magnetische Verhalten von **K4** wird in Abbildung 3.47. (links) dargestellt. Das $\chi_M T$ -Produkt fällt von 14,56 cm³Kmol⁻¹ bei 300 K auf 4,85 cm³Kmol⁻¹ bei 6 K ab und steigt erneut leicht an, sodass bei 2 K ein Tieftemperaturwert von 5,97 cm³Kmol⁻¹ gemessen wird. Der theoretisch zu erwartende Hochtemperaturwert von 17,125 cm³Kmol⁻¹ für ein System, dessen Gesamtspin sich aus vier paramagnetischen Mn(III) Zentren mit jeweils $S = 2$, einem Mn(II)-Ion mit $S = 5/2$ sowie zwei unabhängigen organischen Radikalen mit jeweils $S = 1/2$ zusammensetzt, wird deutlich unterschritten, was als Hinweis für eine starke intramolekulare antiferromagnetische Kopplung gewertet werden kann. Das $\chi_M T$ -Produkt von

4,85 cm³Kmol⁻¹ bei 6 K hingegen bildet den theoretischen Erwartungswert von 5,125 cm³Kmol⁻¹, (Mn(II) mit $S = 5/2$ und 4,375 cm³Kmol⁻¹ + 2x NIT mit $S = 1/2$ und 0,375 cm³Kmol⁻¹), der bei 2 K vorliegen sollte, gut ab und führt zu der Behauptung, dass alle Spinmomente der Mn(III)-Ionen bei tiefen Temperaturen aufgrund der dominanten tangentialen antiferromagnetischen Wechselwirkung eine antiparallele Anordnung zueinander einnehmen. Es verbleiben die Spinmomente der beiden NIT-Radikale und des Mn(II)-Gastions. Ein erneuter Anstieg des $\chi_M T$ -Produktes im Temperaturbereich zwischen 6 K und 2 K lässt sich mit der Existenz einer magnetisch Anisotropen Struktur sowie der Existenz einer cokristallisierten paramagnetischen Verunreinigung erklären, deren Beitrag zum $\chi_M T$ -Produkt bei niedrigen Temperaturen sichtbar wird. Eine weitere Erklärung für dieses magnetische Verhalten könnte eine kurzreichweitige (ca. 3 Å) intermolekulare ferromagnetische Wechselwirkung zwischen benachbarten Nitroxideinheiten sein. Ein plausibler Fit des Kurvenverlaufs war nicht möglich. Unter Berücksichtigung aller sieben Spinzentren in **K4** entsteht eine Matrix, die zu groß ist, um diagonalisiert zu werden, sodass bereits die Simulation des Kurvenverlaufs mit PHI nicht gelang. Deshalb wurde ein vereinfachter Fit unter Vernachlässigung des Spinmomentes der NIT-Radikale und unter Berücksichtigung einer 4%igen einkernigen paramagnetischen Verunreinigung durch Mn(II)-Ionen mit $S = 5/2$ durchgeführt. Dazu wurden von jedem Suszeptibilitätswert des experimentell ermittelten Verlaufs des $\chi_M T$ -Produktes 0,75 cm³Kmol⁻¹ als konstanter paramagnetischer Beitrag zweier NIT-Radikale subtrahiert und anschließend mit Hilfe von PHI gefittet. Darauf folgende Addition von 0,75 cm³Kmol⁻¹ zu jedem $\chi_M T$ -Produkt der Wertepaare des PHI-Fits lieferte die Regressionskurve, die in Abbildung 3.47. (links) dargestellt ist. Die Fitparameter für den magnetischen Austausch, die so erhalten wurden ($J_1 = -0,73(4)$ cm⁻¹, $J_2 = -4.87(7)$ cm⁻¹, $g = 2.033(5)$), sind in guter Übereinstimmung mit den Austauschwechselwirkungsparametern in vergleichbaren Mn(III)₄Mn(II)-Metallakronen.^[132,137] Die Abwesenheit eines nachweisbaren Einflusses auf die Kurvenregression des temperaturabhängigen $\chi_M T$ -Produktes von **K4** durch Vernachlässigung der beiden außenliegenden Radikale, kann als Indiz dafür gewertet werden, dass die organischen Spinzentren keine langreichweitige magnetische Wechselwirkung mit den metallischen Spinzentren des 12-MC-4-Systems eingehen.

Die Bestimmung des feldabhängigen magnetischen Verhaltens von **K4** (Abb. 3.47., rechts) zeigt bei hohen statischen Magnetfeldern eine Sättigung der Magnetisierung, weshalb auf die Existenz eines energetisch separierten Spingrundzustandes für diese Verbindung geschlossen werden kann. Zusätzlich führt die Interpretation der feldabhängigen Messung zu der berechtigten Annahme, dass es sich bei **K4** um ein magnetisch anisotropes Molekül handelt. Dies äußert sich darin, dass die Messkurven der Auftragungen von M gegen H bei verschiedenen Temperaturen (2-10 K) auffächern und sich bei einem sehr hohen Magnetfeld von 7 Tesla nicht in einem Punkt vereinigen, was indikativ für die Besetzung verschiedener Unterzustände des Spingrundzustandes ist.

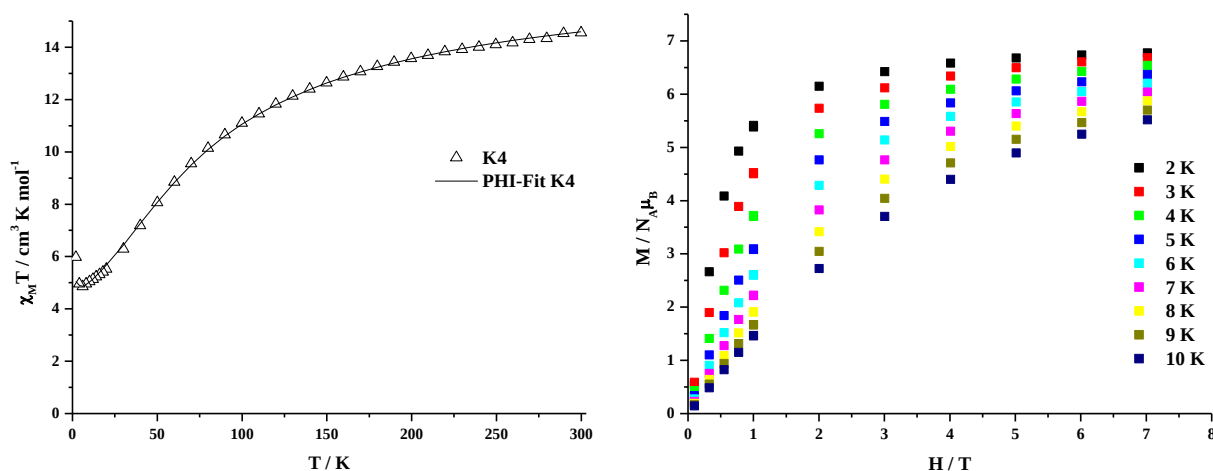


Abbildung 3.47.: Temperaturabhängiges magnetisches Verhalten von **K4** (Δ) mit PHI-Fit (durchgezogene Linie) in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T (links). Feldabhängiges magnetisches Verhalten in der Auftragung der Magnetisierung M gegen das statische Magnetfeld H (farbige Quadrate) (rechts).

Da für **K4** kristallographisch und magnetometrisch (vgl. $\chi_M T$ -Kurve in Abb. 3.47., links) die koordinative Verknüpfung von vier Mn(III)-Ionen in einem Komplex mit coparallel angeordneten Anisotropieachsen und einem Spingrundzustand von $S \neq 0$ bestätigt wurde, erfolgte eine Messung des dynamischen Magnetismus. Zur Klärung, ob es sich bei **K4** um einen SMM handelt, wurde eine frequenzabhängige AC-Suszeptibilitätsmessung mit einem magnetischen Wechselfeld von 3 Oe in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 1400 Hz ohne zusätzliches statisches Magnetfeld durchgeführt, wobei ein Out-of-Phase-Signal detektiert wurde. Um die Relaxation der Magnetisierung durch QTM zu unterdrücken und eine hohe Intensität des Resonanzsignals χ'' zu erhalten, wurde die AC-Suszeptibilitätsmessung unter Einfluss eines zusätzlichen statischen **DC**-Magnetfeldes (**D**irect **C**urrent, deutsch: Gleichstrom) von 1200 Oe wiederholt. Dabei wurde eine frequenz- und temperaturabhängige Resonanz des Imaginärteils der komplexen AC-Suszeptibilität χ'' bestimmt (Abb. 3.49.), worüber auf eine langsame Relaxation der Magnetisierung in **K4** geschlossen werden kann.

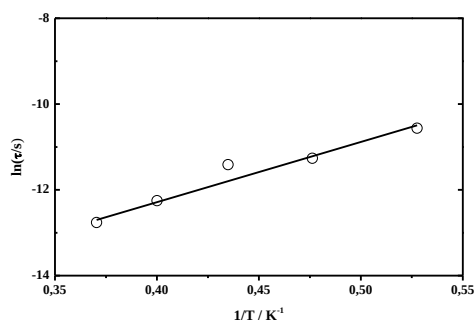


Abbildung 3.48.: Auftragung des natürlichen Logarithmus der Relaxationszeit der Magnetisierungsrelaxation τ von **K4** gegen die reziproke Temperatur $1/T$. Die durchgezogene Linie stellt, unter der Annahme eines ausschließlich thermisch aktivierten *Orbach*-Relaxationsprozesses, die beste Regressionsgerade entsprechend der *Arrhenius*-Gleichung (Gleichung 3.3.) dar.

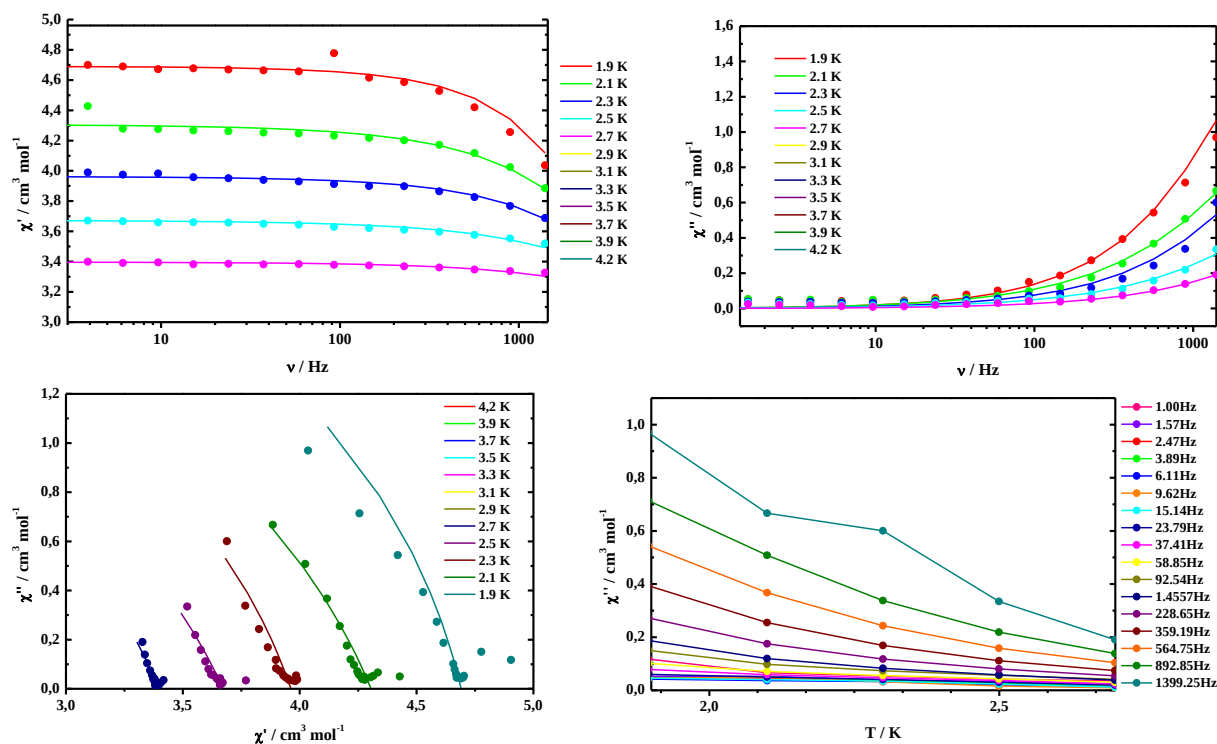


Abbildung 3.49.: AC-Suszeptibilitätsmessungen von **K4** in einem DC-Magnetfeld von 1200 Oe und ihre besten Regressionskurven. Frequenzabhängiges Signal des Realteils der AC-Suszeptibilität χ' (oben links). Frequenzabhängiges Signal des Imaginärteils der AC-Suszeptibilität χ'' (oben rechts). *Cole-Cole*-Plot (unten links). Temperaturabhängige Auftragung von χ'' (unten rechts, hier dienen durchgezogene Linien nur zur Veranschaulichung der Werteentwicklung).

In der Auftragung von χ'' gegen T (Abb. 3.49., unten rechts) erkennt man jedoch lediglich die Ausläufer des Out-of-Phase-Signals, was indikativ dafür ist, dass nur eine niedrige Anisotropiebarriere in **K4** existiert. Eine weitere Darstellungsmöglichkeit der langsamen Magnetisierungsrelaxation bietet die Auftragung in einem Cole-Cole-Plot (Abb. 3.49., unten links). Zur Quantifizierung der Relaxationszeit τ und der effektiven Energiebarriere U_{eff} wurde ein allgemeines *Debye-Modell*^[199] angewandt. Die Berechnung der besten Regressionen erfolgte unter Verwendung des *CC-Fit*-Programms von *Chilton*^[200], welches die *Cole-Cole*-Gleichung (Gleichung 3.3.) zur Bestimmung der isothermen Suszeptibilität χ_T , der adiabatischen Suszeptibilität χ_S , des *Cole-Cole*-Parameters α und der Relaxationszeit τ , für jede gemessene Temperatur verwendet. Die Relaxationsrate $1/\tau$ gehorcht einem *Arrhenius*-Gesetz (Gleichung 3.4.). Zur Berechnung einer Regression, die eine gute Beschreibung der Auftragung von $1/\tau$ gegen $1/T$ darstellt, wurden verschiedene Relaxationsprozesse berücksichtigt wie das feldabhängige QTM und der Direkte Prozess sowie die beiden temperaturabhängigen Relaxationsprozesse nach *Orbach* und *Raman*. Da die Messung des dynamischen Magnetismus in einem statischen Magnetfeld von 1200 Oe durchgeführt wurde, kann der Einfluss von QTM auf die Magnetisierungsrelaxation vernachlässigt werden. Die Abnahme von χ'' mit zunehmender Temperatur ist bezeichnend dafür, dass temperaturabhängige Relaxationsprozesse dominant sind. Für eine vorherrschend durch den *Orbach*-Prozess beeinflusste Magnetisierungsrelaxation spricht, dass der Kurvenverlauf im *Arrhenius*-Plot (Abb. 3.48.) einen linearen Verlauf zeigt. Der *Raman*-Prozess hingegen würde aufgrund einer höheren Temperaturabhängigkeit einen nichtlinearen Kurvenverlauf bewirken. Auf diese Weise wurde eine Relaxationszeit $\tau_0 = 1,68 \times 10^{-8}$ s und eine effektive Energiebarriere $|U_{\text{eff}}| = 9,76 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Dieser Wert der effektiven Energiebarriere von **K4** ist vergleichbar mit den Werten, die von ähnlichen Mn(II)-zentrierten Metallakronen^[132] erreicht werden, sodass kein positiver Einfluss der koordinierenden 4-NIT-Benzoate auf die magnetische Härte dieser gemischtvalenten Mn(III)-Mn(II)-12-MC-4-Verbindungen festgestellt werden kann. Jedoch wurde das Ziel erreicht, eine radikaldekorierte Metallakrone mit einzelmolekülmagnetischen Eigenschaften darzustellen und vollständig zu charakterisieren.

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad \text{Gleichung 3.3.}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \cdot \exp\left(\frac{-U_{\text{eff}}}{kT}\right) \quad \text{Gleichung 3.4.}$$

Mit dem Ziel, zusätzliche paramagnetische Zentren in die äquatoriale Ebene eines 12-MC-4-Zyklus zu installieren und dadurch eine Steigerung der Relaxationsbarriere im Vergleich zu **K4** zu erreichen, wurde **L4** anstelle von **L1** mit Mangan(II)-chloriddihydrat und 4-NIT-Benzoesäure (**co-L2**) in Acetonitril unter Einwirkung von Triethylamin umgesetzt. Langsames Einengen dieser Reaktionslösung führte zur Kristallisation von **K5**. Die Qualität der Kristalle reichte jedoch nicht aus, eine abschließende Strukturverfeinerung der Daten, die über Einkristall-XRD ermittelt wurden, durchzuführen. Eine Charakterisierung mit Hilfe der IR-Transmissionsspektroskopie ermöglicht den Vergleich von **K5** mit Vorläufer- und ähnlichen Komplexverbindungen. Zum Vergleich dient im Besonderen der Energiebereich zwischen 1585 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} , in dem die IR-Absorptionsbanden der C-N-Doppelbindung innerhalb der Iminofunktion von Shi^{3-} und ihren Derivaten erscheint ($(\text{-C=N-})_{\text{Shi}}$).^[201] Dazu wurde das IR-Spektrum von **K5** mit dem IR-Spektrum von **L4** nach Deprotonierung mit drei Äquivalenten NEt_3 verglichen (Abb. 3.51., links). Es wird deutlich, dass zwei charakteristische Banden, die der C=N-Bindung zugeordnet werden können, im IR-Spektrum von **L4** (deprotoniert) bei 1632 cm^{-1} und 1606 cm^{-1} und im IR-Spektrum von **K5** deutlich dazu verschoben bei 1612 cm^{-1} und 1589 cm^{-1} , vorliegen. Diese Verschiebung kann als Hinweis dafür gewertet werden, dass es zur Komplexbildung zwischen Manganionen und **L4** gekommen ist. Ein zusätzlicher Vergleich der IR-Transmissionsspektren von **K4** und **K5** (Abb. 3.51., rechts) lässt ein ähnliches Muster der Lage charakteristischer Banden erkennen, was wiederum ein Indiz dafür ist, dass es sich bei **K5** um eine Metallakrone handelt, die mit der vereinfachten Summenformel $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L2})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)}}\text{N(L4)-4}]$ beschrieben werden kann. Unklarheit besteht darin, wie viele Lösemittelmoleküle als zusätzliche Coliganden fungieren und dadurch die Koordinationsgeometrie der einzelnen Manganionen beeinflussen.

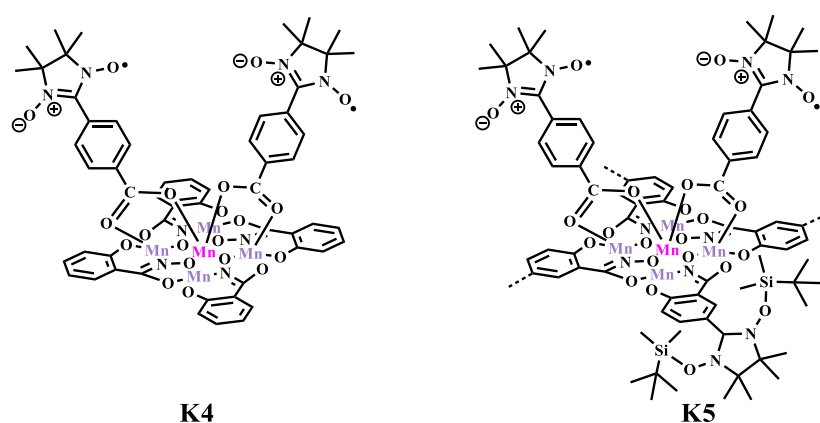


Abbildung 3.50.: Vereinfachte Molekülstruktur von **K4** (links) und **K5** (rechts) im direkten Vergleich. Mn(III)-Ionen sind in violett und Mn(II)-Ionen sind in magenta dargestellt.

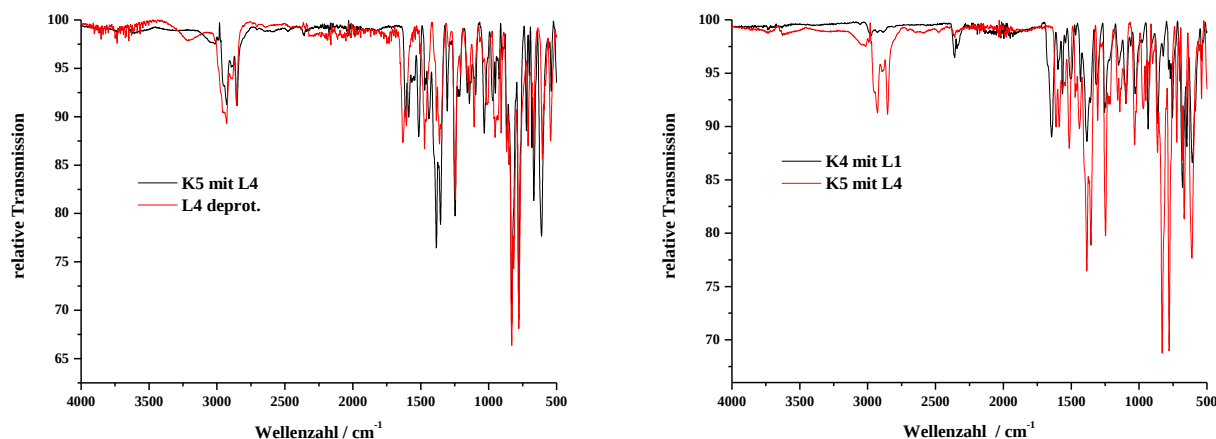


Abbildung 3.51.: Vergleichende Darstellung der IR-Transmissionsspektren von **K4** und **K5** (links) sowie **K5** und **L4** in deprotonierter Form (rechts).

K5 wurde mit Hilfe des SQUID-Magnetometers magnetisch charakterisiert. Dazu wurde der temperaturabhängige Verlauf des $\chi_M T$ -Produktes aufgetragen und unter der Annahme ausgewertet, dass keine Lösemittelmoleküle koordinativ an die 12-MC-4-Struktur gebunden sind und **K5** ein Molekulargewicht von $MW \approx 3000$ g/mol hat. Der temperaturabhängige Verlauf von $\chi_M T$ ist in Abbildung 3.52. (links) dargestellt.

Der theoretisch zu erwartende Hochtemperaturwert bei 300 K von $17,125 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für ein System, dessen Gesamtspin sich aus vier paramagnetischen Mn(III) Zentren mit jeweils $S = 2$, einem Mn(II)-Ion mit $S = 5/2$ sowie zwei unabhängigen organischen Radikalen mit jeweils $S = 1/2$ zusammensetzt, wird deutlich unterschritten, was als Hinweis für eine starke intramolekulare antiferromagnetische Kopplung gewertet werden kann. Es wird lediglich ein Hochtemperaturwert von $13,22 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ erreicht. Im Bereich zwischen 16 K und 6 K wird ein Plateau mit einem $\chi_M T$ -Produkt von ca. $4,2 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ erreicht. Auch dieser Wert unterschreitet deutlich den theoretischen zu erwartenden Tieftemperaturwert von $5,125 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, bevor das $\chi_M T$ -Produkt leicht ansteigt und bei 2 K einen Wert von $4,98 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ erreicht, der den theoretisch erwarteten Tieftemperaturwert gut abbildet. Das Ergebnis der Bestimmung des feldabhängigen magnetischen Verhaltens von **K5** lässt vermuten, dass eine magnetisch anisotrope 12-MC-4-Struktur vorliegt. Die Interpretation der magnetischen Eigenschaften ohne genaue Kenntnis der molekularen Struktur von **K5** bleibt jedoch rein spekulativ.

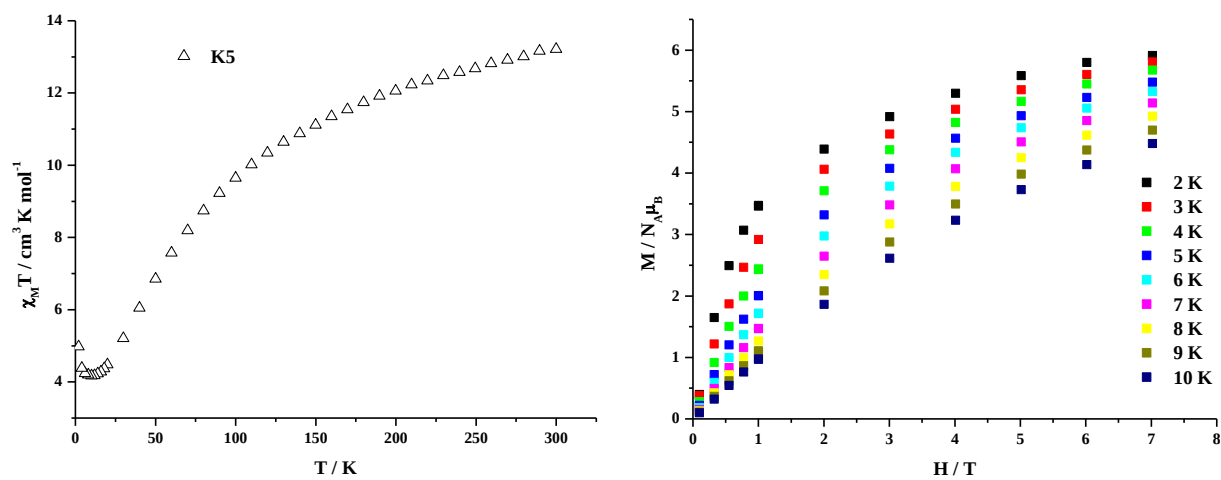


Abbildung 3.52.: Temperaturabhängiges magnetisches Verhalten von **K 5** in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T (Δ) (links) und feldabhängiges magnetisches Verhalten in der Auftragung der Magnetisierung M gegen das statische Magnetfeld H (farbige Quadrate) (rechts).

3.2.2. Ga(III)-Ln(III)-Metallakronen der Nitronylnitroxide

Sämtliche Komplexverbindungen, die bisher in dieser Arbeit vorgestellt wurden, sind homo- oder heterovalente 3d-Übergangsmetallbasierte Verbindungen der 12-MC-4-Familie. Kürzlich wurde beobachtet, dass die kombinierte Verwendung von diamagnetischen und paramagnetischen Metallionen innerhalb derselben SMM-Verbindung, zur Steigerung der effektiven Energiebarriere gegen Magnetisierungsrelaxation führen kann. In diesem Zusammenhang werden in der Literatur unter anderem Zn(II), Mg(II) und Al(III) als Beispiele für geschlossenschalige Metallionen genannt.^[202–204] Außerdem haben Ga(III)-Ionen ihre Eignung, diamagnetische Verdünnung herbeizuführen und so eine effektive Abschirmung intermolekularer dipolarer Wechselwirkungen von paramagnetischen Dy(III)-Ionen in 12-MC-4-Strukturen abzuschwächen, unter Beweis gestellt.^[112,114] Auf diese Weise ist eine effektive Unterdrückung der Magnetisierungsrelaxation via QTM gelungen. Die Synthese und Untersuchung des Einflusses zusätzlicher paramagnetischer Zentren auf die magnetischen Eigenschaften radikaldekorierte gemischter Ga(III)-Ln(III)-Metallakronen stellt eine neuartige Variationsmöglichkeit zur Darstellung potenter SIM-Verbindungen dar. In einem ersten Syntheseversuch wurde dazu ein diamagnetisches Y(III)-Salz mit **L1** und **co-L2** (4-NIT-Benzoesäure) zur Synthese eingesetzt, um die magnetische Charakterisierbarkeit zu vereinfachen, da paramagnetische Signale ausschließlich durch die NIT-Funktionen der Ligandensphäre verursacht werden können und nicht durch das starke magnetische Signal eines paramagnetischen Ln(III)-Ions überlagert werden. In weiterführenden Versuchen wurde der Fokus auf die Darstellung einer Dy(III)-zentrierten Metallakrone gelegt, da die magnetischen Eigenschaften des derzeit potentesten Einzelmolekülmagneten mit einer Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = 1541 \text{ cm}^{-1}$, den *Layfield et al.* 2018 veröffentlichte, auf einer Dy(III)-Verbindung beruhen.^[205]

Die Reaktion von **L1** mit Gallium(III)-nitrathydrat, Yttrium(III)-nitrat und **co-L2** in Methanol unter Zugabe von Triethylamin führt nach mehrstündigem Rühren zur Bildung eines blauen, mikrokristallinen Niederschlages. Dieser wurde nach Filtration und Trocknung an der Luft aus Aceton umkristallisiert, wodurch **K6** in Form blauer, blockartiger Kristalle erhalten wurde. **K6** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe P4/ncc, wobei sich vier Moleküle in der Elementarzelle befinden. Dabei werden vier kristallographisch identische trivalente Galliumionen zyklisch in Form einer 12-MC-4-Struktur durch vier Moleküle Salicylhydroxamsäure verbrückt (Abb. 3.53.).

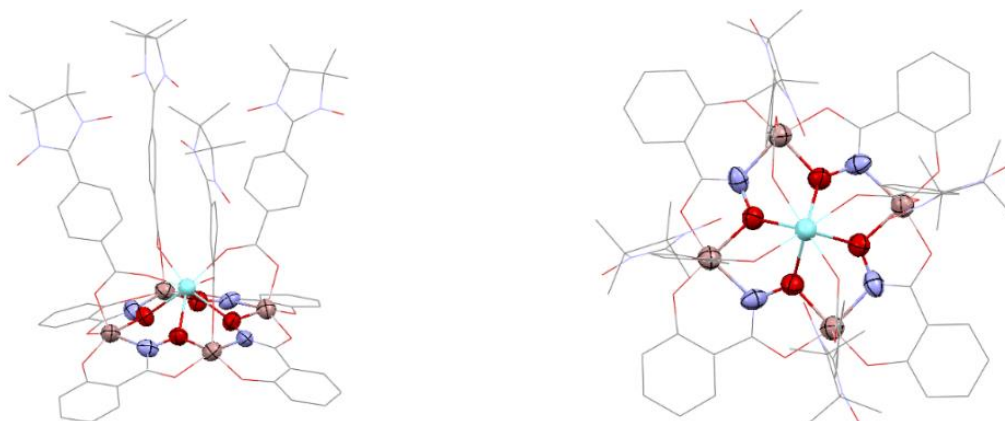


Abbildung 3.53.: Molekülstruktur von **K6** ($\text{Y}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga}(\text{III})\text{N}(\text{L1})\text{-4}}]\cdot(\text{H}_2\text{O})_5$) in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen und nichtkoordinierenden Lösemittelmolekülen verzichtet. Farbschema: Türkis - Yttrium(III), blass rot - Gallium(III), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

Im Zentrum dieses C_4 -symmetrischen 12-MC-4-Zyklus ist ein Y(III)-Ion koordinativ über die vier Hydroxamatsauerstoffatome (O3) der Ga-N-O-Wiederholungseinheit gebunden. Die Länge der Y(III)-Hydroxamatsauerstoff-Bindungen beträgt 2,279(9) Å. Das Y(III)-Ion befindet sich ca. 1,48 Å oberhalb der Ebene, die durch die vier Ga(III)-Ionen beschrieben wird, wodurch von einer Ga-Y-Ga-Diagonale ein Winkel von 131,73° aufspannt wird. Dieser Winkel ist kleiner als in den analogen homometallischen Manganmetallakronen, da das Y(III)-Zentralion einen größeren Raumbedarf hat und deshalb einen größeren Abstand zur Ringstruktur einnimmt. Weitere vier Vakanzen des Y(III)-Ions werden von vier Carboxylatsauerstoffatomen (O5) des 4-NIT-Benzoats besetzt, sodass sich für das Y(III)-Ion eine quadratisch-antiprismatische Koordinationssphäre ergibt (Abb. 3.54.). Die Länge dieser O5-Y(III)-Bindungen beträgt 2,322(9) Å. Die Gesamtladung der Y(III)Ga(III)₄-Struktur beträgt -1. Chow et al. beschreiben eine ähnliche Ln(III)Ga(III)₄-Metallakrone mit vierfacher Benzoatverbrückung, deren Ladungsausgleich durch ein Pyridinium-Pyridin-Addukt gewährleistet wird.^[113] In **K6** hingegen konnte im Zuge der Strukturverfeinerung kein Gegenkation gefunden werden. Alle vier Ga(III)-Ionen liegen äquatorial koordiniert durch Hydroxamat- und Carbonylsauerstoffatome einer Shi³⁻-Einheit und durch das Phenolatsauerstoffatom sowie das Hydroxamatstickstoffatom der nächsten benachbarten Shi³⁻-Einheit vor. In axialer Position sind die Ga(III)-Ionen zusätzlich durch das Carboxylatsauerstoffatom (O4) eines 4-NIT-Benzoats gebunden. Die 1,2-Phenylreste der Shi³⁻-Einheiten beschreiben eine konkave Wölbung, sodass alle Ga(III)-Ionen in leicht verzerrter quadratisch-

pyramidaler Koordinationsgeometrie vorliegen, was sich über einen Trigonalitätsindexparameter von $\tau = 0,1$ quantifizieren lässt.^[194] Der Abstand der Ga(III)-Ionen zum zentralen Y(III)-Ion beträgt 3,637 Å und zu benachbarten Ga(III)-Ionen im Zyklus 4,694 Å. Der Torsionswinkel entlang der Bindungen der Ga-N-O-Ga-Repetitionseinheit beträgt 177,87° und beschreibt somit eine nahezu perfekt planare Unterstruktur. Zusätzlich befinden sich fünf nicht koordinierende Wassermoleküle in der Elementarzelle, von denen vier in quadratischer Anordnung den Freiraum zwischen zwei benachbarten Molekülen der verbrückten 12-MC-4-Struktur besetzen, der durch die konkave Wölbung der Metallakrone eröffnet wird (Abb. 3.55., links).

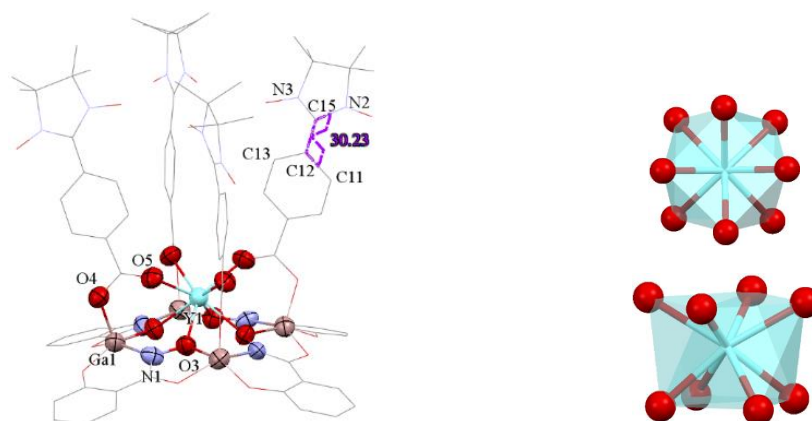


Abbildung 3.54.: Bindungsdetails und Torsionswinkel innerhalb der Molekülstruktur von **K6** (links). Quadratisch-antiprismatisches Koordinationspolyeder der Y(III)O₈-Substruktur (rechts).

Die vier äquivalenten 4-NIT-Benzoationen weisen einen Torsionswinkel entlang der Bindungsachsen zwischen den Kohlenstoffatomen C12 und C15 von ca. 30° auf. (Abb. 3.54., links). Die Größe dieses Torsionswinkels spricht dafür, dass die Konjugation zwischen NIT-Funktion und der 1,4-Phenylenbrücke nur geringfügig gehemmt ist und deshalb eine Spindichte Verteilung ausgehend vom organischen Radikal über die Benzoatstruktur via Spinpolarisationsmechanismus möglich sein sollte, wenngleich dieser Torsionswinkel deutlich größer ist, als in **K4**. Der geringste intramolekulare Abstand zwischen einer Nitroxidfunktion in der Peripherie von **co-L2** und dem diamagnetischen Y(III)-Ion im Zentrum der Metallakrone beträgt ca. 8 Å (Abb. 3.55., rechts). Eine homologe Struktur mit paramagnetischen Ln(III)-Ion anstelle des Y(III) sollte somit zu langreichweitigem Superaustausch befähigt sein.^[95,98,198] Aufgrund der kleinen intramolekularen Distanz zwischen den organischen Spinzentren von ca.

4 Å ist dipolare magnetische Wechselwirkung durch den Raum möglich. Die Molekülpackung innerhalb des Kristallgitters von **K6** verursacht außerdem einen kürzesten intermolekularen Abstand von ca. 5 Å (Abb. 3.55., links) zwischen benachbarten Nitroxidfunktionen, sodass dipolare magnetische Austauschwechselwirkung möglich sein können.

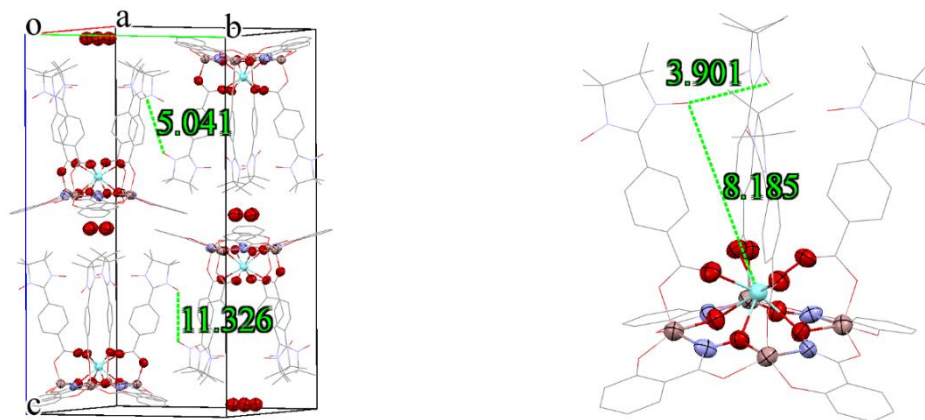


Abbildung 3.55.: Kürzester inter- (links) und intramolekularer (rechts) Abstand zwischen Spinzentren in **K6**.

K6 konnte nur in schlechter Ausbeute und in einer geringen Menge, die für eine magnetische Charakterisierung unzureichend war, in kristalliner Form isoliert werden. Deshalb wurde eine temperaturabhängige Messung des $\chi_M T$ -Produktes des pulverförmigen Niederschlages dieser Verbindung vorgenommen (Abb. 3.56., links). Bei 300 K wird ein $\chi_M T$ -Wert von $1,4 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ gefunden, der leicht unterhalb des theoretisch erwarteten Wertes ($1,5 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) für vier unabhängige Spinzentren, die jeweils einen Spinwert von $S = 1/2$ besitzen, liegt. Die diamagnetischen Ga(III)-Ionen und das Y(III)-Ion tragen nicht zum $\chi_M T$ -Produkt bei. Mit abnehmender Temperatur im Bereich zwischen 300 K und 80 K nimmt der $\chi_M T$ -Wert erst langsam und nahezu linear ab, bevor im Bereich unter 80 K eine rapide Abnahme der Suszeptibilität erfolgt. Bei 4 K wird ein $\chi_M T$ -Wert von $0,7 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ bestimmt. Aus technischen Gründen konnte keine Suszeptibilitätsmessung im Temperaturbereich unter 4 K durchgeführt werden, sodass keine Aussage über das magnetische Verhalten von **K6** bei 2 K getroffen werden kann. Eine qualitative Interpretation des temperaturabhängigen Verlaufs von $\chi_M T$ lässt die Aussage zu, dass sich kurze intra- (ca. 4 Å) und intermolekulare Abstände (ca. 5 Å) zwischen benachbarten Nitroxidgruppen über dipolare antiferromagnetische Wechselwirkungen und eine Abnahme des $\chi_M T$ mit abnehmender Temperatur äußern. Ein vergleichbares magnetisches Verhalten zeigt die zweikernige Cu(II)-Verbindung von

Schatzschneider (Abb. 1.16.), die eine Verringerung des $\chi_M T$ -Produktes unterhalb von 30 K aufgrund des dipolaren antiferromagnetischen Austauschs zwischen NO-Einheiten benachbarter Moleküle über einen Distanz von ca. 3,5 Å bis 4 Å hervorbringt.^[95] Die Messung des feldabhängigen Magnetismus von **K6** (3.56., rechts) liefert die Erkenntnis, dass bei hohen externen Magnetfeldern keine Sättigungsmagnetisierung erreicht wird, weshalb auf eine weiterführende AC-Suszeptibilitätsmessung verzichtet wurde.

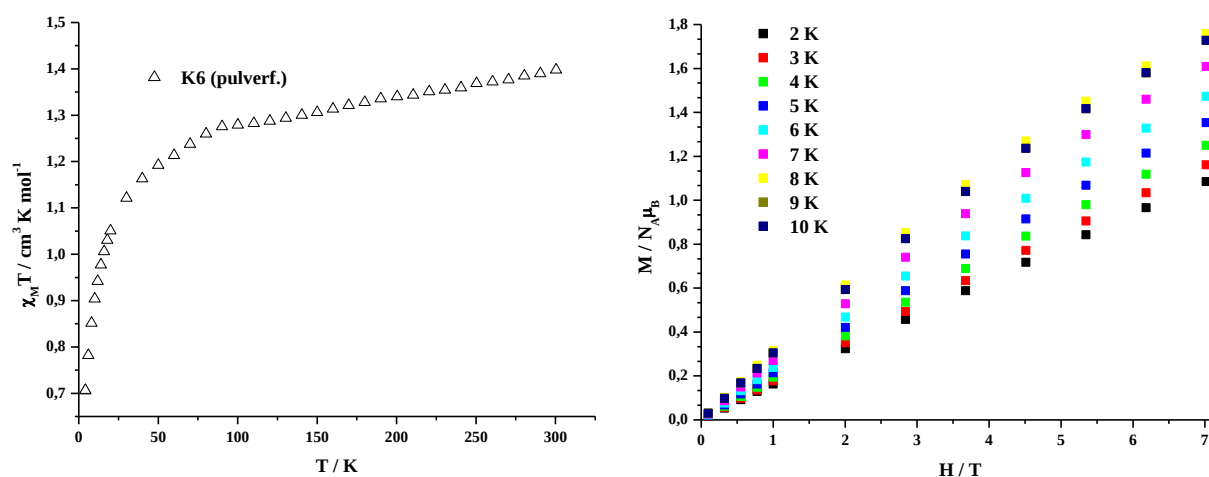


Abbildung 3.56.: Temperaturabhängiges magnetisches Verhalten von **K6** in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T (Δ) (links) und feldabhängiges magnetisches Verhalten in der Auftragung der Magnetisierung M gegen das statische Magnetfeld H (farbige Quadrate) (rechts).

K6 wurde in kristalliner Form nur in einer unzureichenden Menge erhalten, weshalb die magnetische Charakterisierung lediglich mit der pulverförmigen Probe durchgeführt wurde, ist eine präparative Änderung vorgenommen worden. Dem Reaktionsgemisch wurde zusätzlich Tetrabutylammoniumperchlorat zugesetzt, um die Kristallisation der anionischen 12-MC-4-Struktur durch Zugabe eines sterisch anspruchsvollen Gegenkations zu fördern. Da diese Vorgehensweise zu einer leichten Erhöhung der Ausbeute und einer beschleunigten Kristallisation führte, konnte genügend Material dieser Darstellungsvariante von **K6** erhalten werden, um eine magnetische Charakterisierung mit Hilfe des SQUID-Magnetometers vorzunehmen. Das Ergebnis der $\chi_M T$ -Messung entspricht jedoch nicht der Erwartung, da ein viel zu großer Wert der molaren Suszeptibilität bei 300 K gemessen wurde, was auf die Bildung von niedermolekularem Y(III)- oder Ga(III)-Komplexen mit 4-NIT-Benzoat zurückzuführen sein kann, welche aufgrund ihres geringen Molekulargewichts unverhältnismäßig stark bei der Berechnung des temperaturabhängigen Verlaufs der molaren Suszeptibilität gewichtet werden.

Die Reaktion von **L1** (Salicylhydroxamsäure) mit Gallium(III)-nitrathydrat, Dysprosium(III)-nitrat und **co-L2** (4-NIT-Benzoesäure) in Methanol unter Zugabe von NEt_3 führt nach mehrstündigem Rühren zur Bildung eines blauen, mikrokristallinen Niederschlages. Dieser wurde filtriert und getrocknet und anschließend aus einem Gemisch von Aceton und Acetonitril (50:1) umkristallisiert, wodurch **K7** in Form blauer, blockartiger Kristalle erhalten wurde (Abb. 3.57.). **K7** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4/n$. Zwei Moleküle einer $\text{Dy(III)Ga(III)}_4\text{-12-MC-4}$ füllen zusammen mit zwei nichtkoordinierenden Aceton- und einem nichtkoordinierenden Acetonitrilmolekül die Elementarzelle. Vier kristallographisch identische Ga(III)-Ionen sind zyklisch durch vier Shi^{3-} -Einheiten verbrückt.

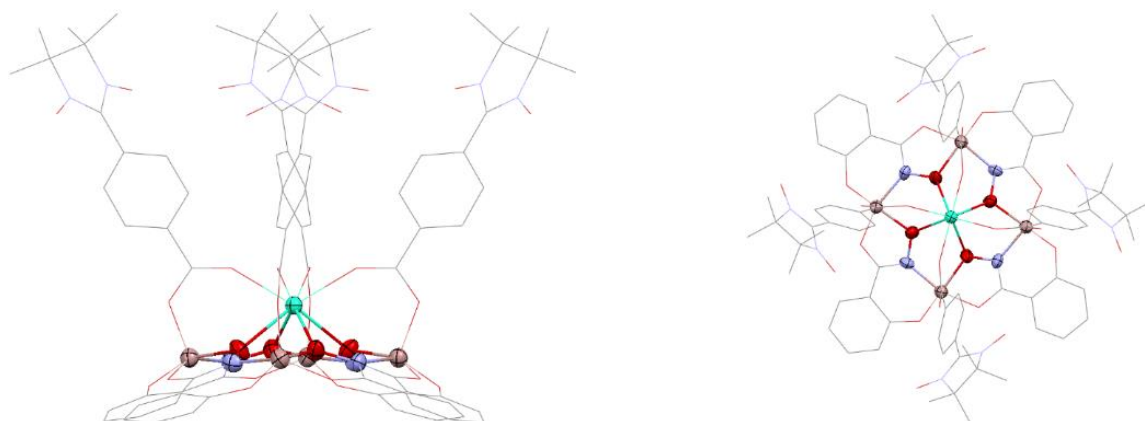


Abbildung 3.57.: Molekülstruktur von **K7** ($\text{Dy}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga(III)N(L1)-4}] \cdot (\text{MeCN}) \cdot (\text{Me}_2\text{CO})_2$) in ORTEP-Darstellung mit 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Seitenansicht (links) und Draufsicht (rechts). Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen und nichtkoordinierenden Lösemittelmolekülen verzichtet. Farbschema: Türkis - Dysprosium(III), blass rot - Gallium(III), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau - Kohlenstoff.

Die Molekülstrukturen der Metallakronen **K6** und **K7** besitzen einen sehr ähnlichen Aufbau, weshalb im Folgenden nur verkürzt einige Details der Dy(III) -Verbindung diskutiert werden. Im Zentrum der Komplexverbindung mit vierzähliger Rotationssymmetrie ist ein Dy(III) -Ion über die vier Hydroxamatsauerstoffatome des Shi^{3-} -Liganden gebunden (Abb. 3.58.). Die Länge dieser Dy(III)-O3 -Bindung beträgt $2,326(6) \text{ \AA}$ und ist somit etwas länger als die vergleichbare Bindung zwischen Y(III) -Ion und O3 in **K6**. Der Abstand des Dy(III) -Ions zur Ga_4 -Ebene beträgt ca. $1,65 \text{ \AA}$ und der Winkel, den eine Ga-Dy-Ga -Diagonale einschließt, beträgt $127,13^\circ$. Dieser Winkel ist kleiner als in den vergleichbaren Mn(II)Mn(III)_4 - (**K4**) oder

Y(III)Ga(III)₄-MCs (**K6**). Die Länge der Bindung zwischen Dy(III)-Ion und den Carboxylatsauerstoffatomen O5 beträgt 2,362(6) Å. Das Dy(III)-Ion befindet sich in einer quadratisch-antiprismatischen Koordinationssphäre (Abb. 3.58.). Ein Gegenkation zum Ladungsausgleich wird auch in **K7** nicht gefunden. Der Trigonalitätsindexparameter τ , mit dem die Abweichung der realen fünfzähligen Koordinationsgeometrie der Ga(III)-Ionen von der idealen quadratisch-pyramidalen bemessen wird, beträgt 0,12. Der Abstand der Ga(III)-Ionen zum zentralen Dy(III)-Ion beträgt 3,713 Å und zu benachbarten Ga(III)-Ionen im Zyklus 4,702 Å. Der Torsionswinkel entlang der Bindungen der Ga-N-O-Ga-Repetitionseinheit beträgt 178,43°. Die 12-MC-4-Struktur in **K7** stellt somit unter den genannten Strukturen diejenige mit der höchsten Planarität dar. Die vier äquivalenten 4-NIT-Benzoationen weisen einen Torsionswinkel entlang der Bindungsachsen zwischen den Kohlenstoffatomen C12 und C15 von ca. 33° auf. (Abb. 3.58., links). Die Größe dieses Torsionswinkels spricht dafür, dass die Konjugation zwischen NIT-Funktion und der 1,4-Phenylenbrücke nur geringfügig unterbunden sein sollte und deshalb eine Spindichte Verteilung ausgehend vom organischen Radikal über die Benzoatstruktur via Spinpolarisationsmechanismus möglich sein sollte, wenngleich dieser Torsionswinkel deutlich größer ist, als in **K4**.

Der geringste intramolekulare Abstand zwischen einer Nitroxidfunktion im Rückgrat von **co-L2** und dem diamagnetischen Y(III)-Ion im Zentrum der Metallakrone **K6** beträgt ca. 8 Å (Abb. 3.55., rechts). Die homologe Struktur mit paramagnetischen Dy(III)-Ion (**K7**) sollte somit, aufgrund des intramolekularen Abstands zwischen Dy(III)-Ion und Nitroxidfunktion von ca. 9 Å, zu einer langreichweitigen magnetischen Kommunikation via Superaustausch befähigt sein. [95,98,198]. Die Molekülpackung innerhalb des Kristallgitters von **K7** verursacht zwischen benachbarten Spinzentren einen kürzesten intermolekularen Abstand von ca. 5 Å (Abb. 3.59., links) und einen kürzesten intramolekularen Abstand von ca. 6 Å (Abb. 3.59., rechts).

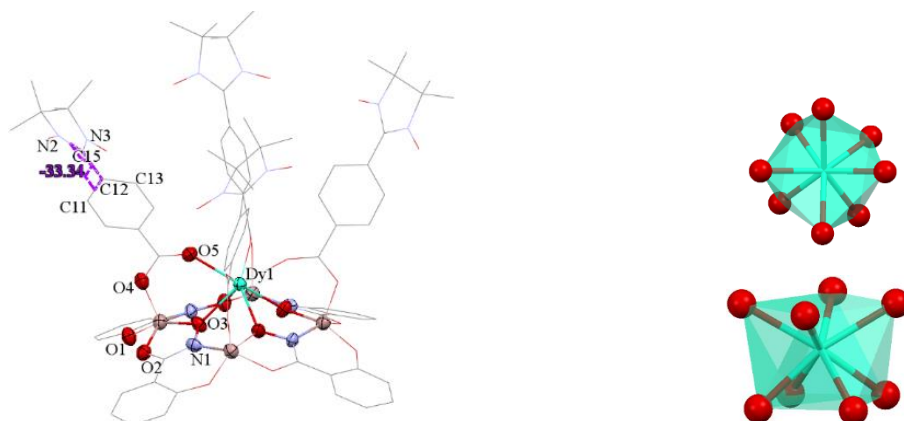


Abbildung 3.58.: Bindungsdetails und Torsionswinkel innerhalb der Molekülstruktur von **K7** (links). Quadratisch-antiprismatisches Koordinationspolyeder der Dy(III)O₈-Substruktur (rechts).

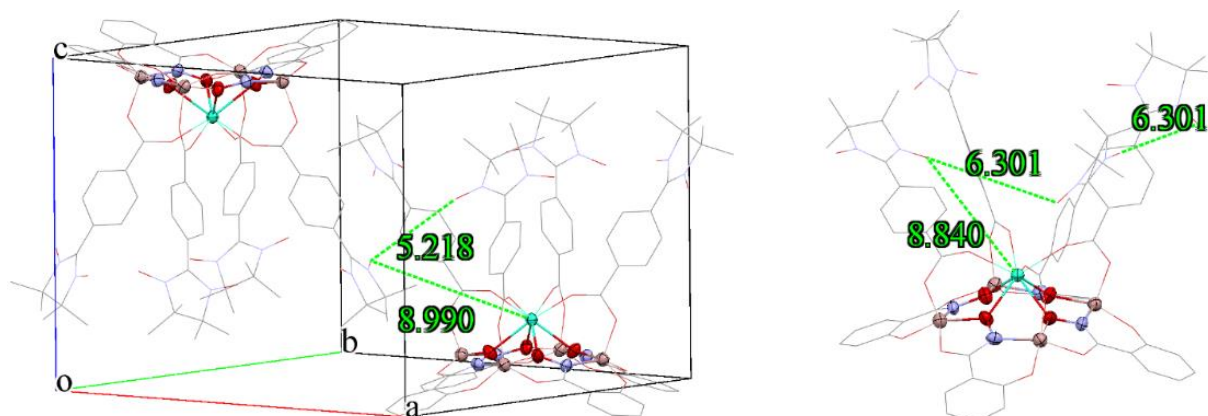


Abbildung 3.59.: Kürzeste inter- (links) und intramolekulare (rechts) Abstände zwischen Spinzentren in **K7**.

Um eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von **K7** durchführen zu können, musste der Ertrag einer Vielzahl parallel angesetzter Komplexbildungsreaktionen vereinigt werden, da jeweils nur eine äußerst geringe Menge von unter 1 mg isoliert werden konnte. Das Ergebnis der $\chi_M T$ -Messung widerspricht der theoretischen Erwartung, da bei 300 K ein temperaturabhängiger Wert des $\chi_M T$ -Produktes von $19,08 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ gemessen wurde, der den Erwartungswert von $15,67 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für ein einzelnes Dy(III)-Ion mit ($^6\text{H}_{15/2}$, $S = 5/2$, $L = 5$,

$J = 15/2$, und $g = 4/3$, $14,17 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$)^[206] und vier magnetisch unabhängigen NIT-Radikalen mit $S = 1/2$ ($4 \times 0,375 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) deutlich überschreitet. Dieser Wert sinkt mit abnehmender Temperatur auf einen Tieftemperaturwert bei 2 K von $11,77 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ und ist auf eine sukzessive thermische Depopulation der *Stark*-Energieniveaus zurückzuführen.^[89] Die Messung der feldabhängigen Magnetisierung von **K7** lässt erkennen, dass es sich um ein System mit molekularer Anisotropie handelt. Da die Magnetisierung keinen Sättigungswert unter hohen externen Magnetfeldern erreicht, findet sich jedoch kein Hinweis auf einen gut separierten Spingrundzustand, der eine notwendige Bedingung für die effektive Unterdrückung der Magnetisierungsrelaxation über QTM darstellt. Deshalb wurde auf die Messung des dynamischen Magnetismus verzichtet.

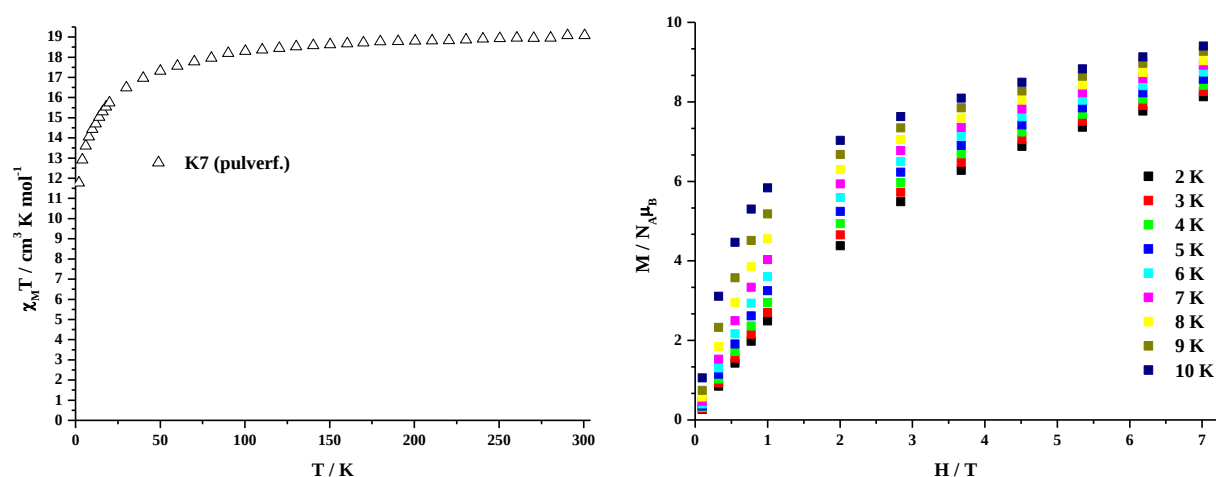


Abbildung 3.60.: Temperaturabhängiges magnetisches Verhalten von **K7** in der Auftragung $\chi_M T$ gegen T (Δ) (links) und feldabhängiges magnetisches Verhalten in der Auftragung der Magnetisierung M gegen das statische Magnetfeld H (farbige Quadrate) (rechts).

4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

In der Absicht, magnetisch anisotrope Metallakronen mit zusätzlichem organischen Paramagnetismus in der Ligandensphäre zu dekorieren und so high-spin-Verbindungen mit einzelmolekülmagnetischen Eigenschaften darzustellen, wurden in dieser Arbeit verschiedene Komplexverbindungen (**K1** – **K7**) erzeugt und magnetisch charakterisiert.

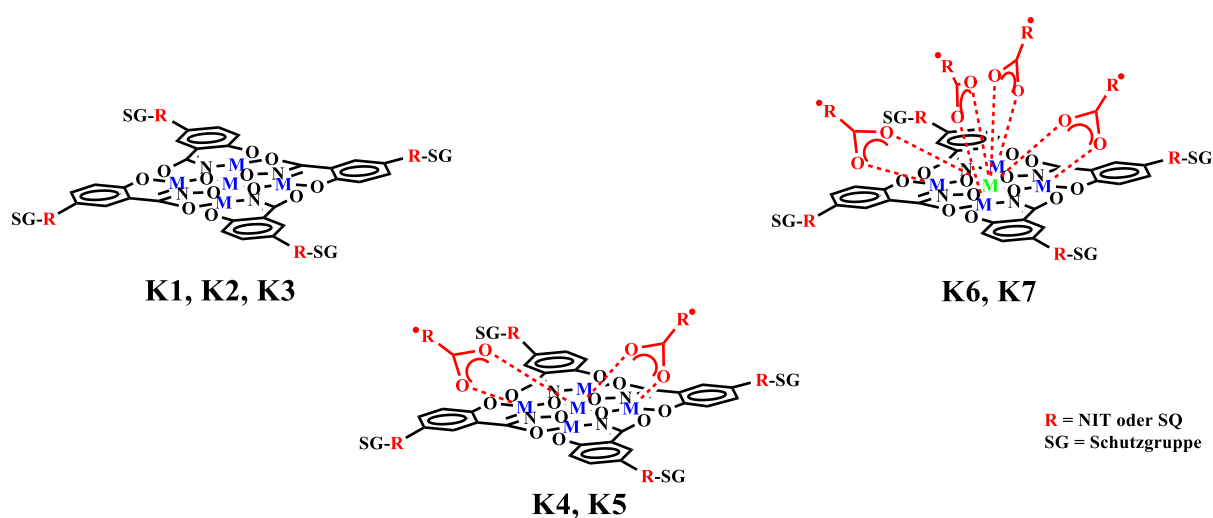


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung und Einordnung des strukturellen Aufbaus der Metallakronen, die in dieser Arbeit beschrieben wurden.

Um Semichinonradikale in der Ligandensphäre von Metallakronen zu implementieren, wurde in einer mehrstufigen Synthese 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylhydroxamsäure (**L2**) dargestellt. Die Umsetzung dieses Liganden mit Kupfer(II)-chlorid unter Einwirkung von Triethylamin führte zur Bildung einer homometallischen Kupfermetallakrone des 12-MC-4-Strukturtypus mit der Summenformel $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L}2)\text{-4}}]\}_2(\text{HNEt}_3)_4 \cdot 12\text{MeOH}$ (**K1**). **K1** ist ein Doppeldecker zweier planarer Pentakupfer(II)-untereinheiten, die insgesamt sechsfach über Phenolat- und Hydroxamatsauerstoffatome verknüpft sind. Die magnetische Charakterisierung von **K1** erbrachte den erwarteten Spingrundzustand von $S = 1$ für den Doppeldeckertypus zweier 12-MC-4-Cu(II)Metallakronen mit dem radialen Austauschwechselwirkungsparameter $J_1 = -148,2(6) \text{ cm}^{-1}$, der die magnetische Wechselwirkung zwischen zentralem Metallion und den Metallionen des Rings beschreibt und dem

Wechselwirkungsparameter $J_2 = -75,8(2) \text{ cm}^{-1}$, der die tangentielle Kopplung benachbarter Metallionen des Rings beschreibt. J_3 beträgt $-1,5(3) \text{ cm}^{-1}$ und dient der Beschreibung der intermolekularen magnetischen Wechselwirkung zwischen den beiden 12-MC-4-Einheiten. Es wurde ein gyromagnetisches Verhältnis der Cu(II)-Ionen von $g_{\text{Cu}} = 2,137(2)$ ermittelt. Der Aufbau einer vergleichbaren Metallakrone mit der Absicht, die zentrale Kavität der Doppeldeckerstruktur mit einem Ln(III)-Ion zu beladen und so Moleküle mit SMM-Verhalten erhalten zu können, wurde erprobt. Jedoch ist es nicht gelungen, ein von **K1** abweichendes Reaktionsprodukt zu erhalten. Eine nachträgliche (a posteriori) Entschützung und Oxidation von **K1** mit Bortribromid verlief unspezifisch und nicht unter Erhalt eines definierten radikaldekorierten Komplexes. Deshalb wurde die Synthese einer Salicylhydroxamsäure mit 3,4-Dihydroxyphenylsubstituent (**L3**) realisiert, um so nach abgeschlossener Komplexbildung eine Demethylierungsreaktion unter harschen Reaktionsbedingungen obsolet zu machen, wodurch die strukturelle Integrität der Metallakronen gewahrt bleiben sollte. Die Synthese des Liganden **L3** ist gelungen. Die Reinigung des Produktes bedarf einiger Optimierung, da die freie Carbonsäure, die das Nebenprodukt der Hydroxamsäuresynthese ausgehend vom Methylester im alkalischen Medium darstellt, durch Umkristallisieren aus einer Vielzahl von Lösemittelgemischen nicht entfernt werden konnte. Deshalb gilt es, eine Darstellungsmethode für Hydroxamsäuren anzuwenden, die zur Vermeidung der Verseifung beiträgt. Weiterhin sollte als Vorläufer in Semichinonsynthesen bevorzugt ein 3,5-Di-*tert*-butylcatechol verwendet werden, um so durch sterische Abschirmung eine deutlich erhöhte Stabilität gegenüber Radikalabbaureaktionen zu erreichen.

Um den Einfluss einer Änderung der Elektronendichteverteilung in den Metall-Ligand-Bindungen zu untersuchen, wurde das Ziel verfolgt, ein *N*-Donormolekül auf Basis von Anthranilhydroxamsäure zu erzeugen. Die nukleophile Substitution des 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-anthranilsäuremethylesters mit Hydroxylamin führte zu keinem positiven Ergebnis, da die Elektrophilie des Methylesters mit *ortho*-ständiger Aminogruppe zu gering ist. Deshalb wurde eine variierte Syntheseroute beschritten, die eine elektronische Aktivierung über Nitrierung vorsieht. Der letzte Reaktionsschritt scheiterte und konnte aus Mangel an Rohstoff nicht optimiert werden.

Die Synthese eines Derivates der Salicylhydroxamsäure, deren Rückgrat sich potentiell zu einem Nitronylnitroxid umsetzen lässt, brachte das Molekül **L4** (TBDMS-geschützte NIT-Salicylhydroxamsäure) hervor. Die Verwendung dieser Verbindung in einer Reaktion mit Kupfer(II)-perchlorat und Morpholin brachte eine 12-MC-4-Struktur der Formel $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2[12\text{-MC}_{\text{Cu(II)N(L4)}}\text{-4}]$ (**K2**) hervor. In dieser Verbindung handelt es sich um isolierte Moleküle einer konvex gewölbten Kupfer(II)-Metallakrone, deren magnetische Charakterisierung einen Spingrundzustand von $S = 1/2$ anzeigt. Auch diese Verbindung zeigt eine antiferromagnetische Anordnung der zyklischen Cu(II)-Ionen, wodurch bei 2 K lediglich das zentrale Cu(II)-Ion zum magnetischen Moment beiträgt. Der Kurvenfit lässt auf Basis des

Kopplungsschemas (Abb. 3.11.) eine Berechnung der Austauschwechselwirkungsparameter zu, die als $J_1 = -136(1) \text{ cm}^{-1}$ und $J_2 = -73,8(3) \text{ cm}^{-1}$ quantifiziert wurden. Das gyromagnetische Verhältnis der Cu(II)Ionen beträgt $g_{\text{Cu}} = 2,114(3)$. Die Umsetzung von **K2** mit einem Überschuss an TBAF-Lösung, um alle acht Silylschutzgruppen in der Peripherie des Hauptliganden zu abstrahieren, verlief ohne definiertes Ergebnis, da nur sehr dünne Kristalle erhalten wurden, die für eine XRD-Analyse ungeeignet waren. Die magnetometrische Untersuchung dieses Entschützungsproduktes lässt vermuten, dass ein wesentlicher Teil der Probe aus niedermolekularen paramagnetischen Verbindungen zusammengesetzt ist. Eine kristallographische Untersuchung des Reaktionsproduktes ist unerlässlich, um die Frage zu klären, ob das gewünschte Tetraradikal als Produkt erhalten wurde.

Die Umsetzung von **L4** mit Mn(II)-chlorid erforderte die Zugabe eines anionischen Coliganden und führte mit Benzoessäure (**co-L1**) unter dem Einfluss von Triethylamin zur Bildung einer Manganmetallakrone mit der Summenformel $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L1})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L4)-4}}]$ (**K3**). Das zyklische Strukturmotiv einer 12-MC-4 wird von vier deprotonierten Molekülen des Hauptliganden und vier Mn(III)-Ionen aufgebaut. In der zentralen Kavität ist ein Mn(II)-Ion gebunden. Zur Wahrung der Elektroneutralität und zur koordinativen Absättigung der axialen Bindungsvakanzen erfolgt Verbrückung zwischen zwei Mn(II)-Mn(III)-Paaren durch zwei Benzoatliganden. Die Bestimmung des temperaturabhängigen Verlaufs des $\chi_{\text{M}}T$ -Produktes liefert Hinweise auf die Existenz eines Spingrundzustandes von $S = 5/2$ durch eine dominante antiferromagnetische Anordnung der Mn(III)-Ionen entlang des Ringsystems. Eine plausible Regression der $\chi_{\text{M}}T$ -Verlaufskurve konnte unter Erhalt eines radialen Austauschwechselwirkungsparameters $J_1 = -1,23(1) \text{ cm}^{-1}$ und eines tangentialen Austauschwechselwirkungsparameters $J_2 = -4,44(3) \text{ cm}^{-1}$ berechnet werden. Das gyromagnetische Verhältnis der ringbildenden Mn(III)-Ionen beträgt 1,968(2). Zusätzlich wurde das feldabhängige magnetische Verhalten von **K3** ermittelt, wobei gezeigt werden konnte, dass es sich bei **K3** um eine magnetisch anisotrope Struktur handelt.

Die Reaktion von **L1** mit Mn(II)-chlorid und **co-L2** (4-NIT-Benzoessäure) im basischen Milieu einer ethanolischen Triethylaminlösung führte zur Bildung von **K4** mit der Summenformel $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L2})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_3[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L1)-4}}] \cdot (\text{DMF})_5$. Eine quantitative Auswertung der Messwerte des statischen Magnetismus durch Berechnung einer Regressionskurve war nicht möglich, da die benötigte Matrix aufgrund ihrer Dimensionen nicht diagonalisiert werden konnte. Ein vereinfachter Fit des Kurvenverlaufs von $\chi_{\text{M}}T$ gegen T unter Vernachlässigung des Spinbeitrages der beiden NIT-Radikale in **K4** lieferte für $J_1 = -0,73(4) \text{ cm}^{-1}$ für $J_2 = -4,87(7) \text{ cm}^{-1}$ und für $g = 2,033(5)$. Eine qualitative Evaluation des magnetischen Verhaltens von **K4** lässt den Schluss zu, dass ein Spingrundzustand von $S = 5/2$ vorliegt. Die Interpretation der Messdaten, die durch Bestimmung der feldabhängigen Magnetisierung erhalten wurden, lieferte die berechnete Annahme, dass **K4** als magnetisch anisotrope high-spin-Verbindung langsame Magnetisierungsrelaxation zeigt, was zusätzlich durch die

4. Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Detektion eines Out-of-Phase-Signals bestärkt wurde. Unter Annahme eines Relaxationsprozesses nach *Orbach*, wurde eine effektive Energiebarriere von $|U_{\text{eff}}| = 9,76 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Wurde in einer analogen Reaktion **L4** mit Mn(II)-chlorid unter Einwirkung von NEt_3 in Acetonitril umgesetzt, wurde **K5** erhalten. Die Qualität der Kristalle reichte jedoch nicht aus, um die Molekülstruktur von **K5** mit Hilfe der Einkristall-XRD zu bestimmen, weshalb Strukturaufklärung nur durch den Vergleich mit IR-Transmissionsspektren ähnlicher Verbindungen, der das Aufstellen einer vereinfachten Summenformel $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L2})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L4)}-4}]$ zulässt, und über eine magnetische Charakterisierung möglich ist. Eine qualitative Auswertung der magnetischen Daten liefert für **K5** einen Spingrundzustand von $S = 5/2$.

Als Variation zur 4-NIT-Benzoesäure als axialständigen Coliganden wurden 5-(1,3-[(Dimethyl-*tert*-butyl)-silyl]-oxi)-4,4,5,5-tetramethylimidazoliny]-benzoesäure (**co-L3**) und 5-(4,4,5,5-Tetramethylimidazoliny-1-oxyl-3-oxid)-salicylsäure (**co-L4**) dargestellt (Abb. 4.2.). Die Verwendung von **co-L3** dient nicht der direkten Steigerung eines organischen Spinbeitrages in Metallakronen. Vielmehr könnte die kombinierte Verwendung der sterisch anspruchsvollen Komplexbildner **co-L3** und **L4** die intermolekularen Abstände zwischen paramagnetischen Zentren in den Elementarzellen von Metallakronen vergrößern und so, im Sinne einer diamagnetischen Verdünnung, die Wirksamkeit von intermolekularen magnetischen Wechselwirkungen weiter herabsetzen. Die Verwendung von **co-L4** könnte zu einer Variation der Distanzen intramolekularer Austauschpfade zwischen benachbarten Spinzentren in Metallakronen beitragen, da die NIT-Funktionalität *meta*-ständig zur koordinierenden Carboxylfunktion positioniert ist. Außerdem könnte eine andere Position des NIT-Radikals auch eine veränderte Lebensdauer des Radikals nach sich ziehen, da die *meta*-Position weniger exponiert ist und deshalb weniger zugänglich für Radikalabbaureaktionen ist.

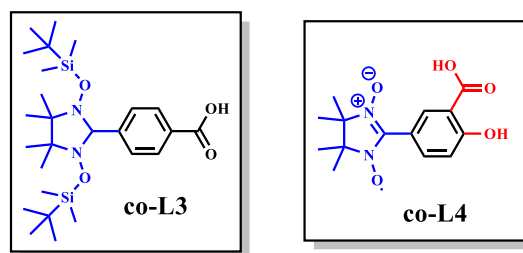


Abbildung: 4.2.: Strukturformeln von **co-L3** und **co-L4**.

Um Ln(III)-Ionen zur effektiven Abschirmung vor intermolekularer magnetischer Wechselwirkungen in eine diamagnetische Matrix in Form einer 12-MC-4 einzubetten und so

potente SIM-Verbindungen mit hoher molekularer Anisotropie darzustellen, wurde **L1** mit Ln(III)-nitrat und **co-L2** in methanolischer Lösung von Triethylamin zur Reaktion gebracht. Die Reaktion mit Y(III)-nitrat erfolgte in der Absicht, die magnetische Charakterisierung des schwachen paramagnetischen Signals verbrückender NIT-Carboxylate ohne die Beeinflussung und Überlagerung durch das enthaltene Ln(III)-Ion zu ermöglichen und führte zur Bildung von **K6**. Die Molekülstruktur von **K6** setzt sich aus einer 12-MC-4-Einheit mit vier Ga(III)-Ionen im zyklischen Wiederholungsmotiv und einem zentralen Y(III)-Ion zusammen und wird mit der Formel $\text{Y}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga(III)N(L1)-4}}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ beschrieben. Im Gegensatz zu den Manganmetallakronen **K3**, **K4** und **K5**, in denen zweifache Benzoat- bzw. 4-NIT-Benzoatverbrückung zwischen zentralem und äußeren Metallionen beobachtet wird, erfolgt in **K6** eine vierfache Verbrückung durch 4-NIT-Benzoatmoleküle. Die magnetische Charakterisierung von **K6** liefert Hinweise dafür, dass antiferromagnetische Wechselwirkung durch den Raum zwischen benachbarten Nitronylnitroxiden in der Molekülperipherie wirksam sind. Die Verwendung von Dy(III)-nitrat in einer vergleichbaren Synthese führt zur Kristallisation von $\text{Dy}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga(III)N(L1)-4}}] \cdot (\text{MeCN}) \cdot (\text{Me}_2\text{CO})_2$ (**K7**). Die Bestimmung der temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften lieferte, basierend auf einem Tieftemperaturwert für das $\chi_{\text{M}}T$ -Produkt bei 2 K von $11,77 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, die Erkenntnis, dass **K7** einen high-spin-Grundzustand mit $S \neq 0$ besitzt. Die Messung der feldabhängigen Magnetisierung von **K7** lässt vermuten, dass es sich um ein System mit molekularer Anisotropie handelt. Da die Magnetisierung keinen Sättigungswert unter hohen externen Magnetfeldern erreicht, findet sich jedoch kein Hinweis auf einen gut separierten Spingrundzustand, weshalb auf die Messung des dynamischen Magnetismus verzichtet wurde. Die Einbettung eines zusätzlichen paramagnetischen Metallions in die tetradentate Kavität oberhalb des zentralen Y(III)- oder Dy(III)-Ions, die von vier nichtkoordinierenden Nitroxidfunktionen aufgespannt wird, stellt ein lohnenswertes Ziel künftiger Studien dar. Diese Kavität, deren räumliche Ausdehnung maßgeblich vom Ion im Zentrum des MC-Zyklus abhängt (Abb. 4.3.), unterscheidet sich darüber hinaus auch in der Auswahl der zur Verfügung stehenden Donoratome von der Kavität, die vom MC-Zyklus gebildet wird. Dies könnte der Darstellung weiterer heterometallische Metallakronen dienlich sein.^[197,207] Des Weiteren könnte ein Spinzentrum in dieser „Nitroxidkavität“, bei geeigneter Ausrichtung seiner Anisotropieachse, zur Erhöhung des Spingrundzustandes und zur konstruktiven Beeinflussung der Gesamtanisotropie beitragen.^[208,209]

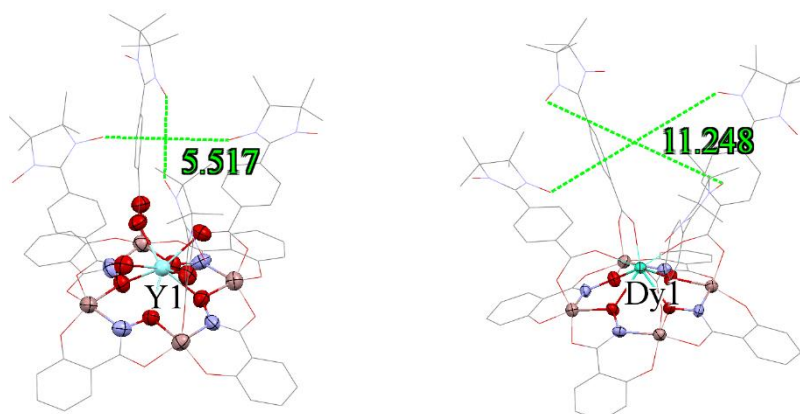


Abbildung 4.3.: Diagonale zwischen koordinationsfähigen Nitroxidfunktionen („Nitroxidkavität“) in der Peripherie des 4-NIT-Benzoatligen von **K6** (links) und **K7** (rechts).

Periphere Nitroxiddonorgruppen in axialständigen Benzoatcoliganden könnten auf diese Weise sogar dazu in der Lage sein, Verknüpfungen zu weiteren Metallakronen auszubilden. (Abb. 4.4.). Derartig koordinativ gekuppelte Verbände von 12-MC-4-Einheiten konnten bisher nur unter Verwendung geschlossenschaliger, bifunktionaler Carboxylate wie zum Beispiel Isophthalat, Terephthalat und das Dianion des 4,4'-Dicarboxydiphenylethers (odba^{2-}), synthetisiert werden. Pecoraro und Mitarbeiter konnten auf diesem Weg Metallakronen zu Dimeren verknüpfen^[210] und Wang et al. gelang der Aufbau supramolekularer Architekturen über die koordinative Verknüpfung von Dy(III)-zentrierten Mn(III)-12-MC-4-Untereinheiten. Durch magnetische Charakterisierung der erhaltenen Materialien konnte hierbei nur für eine dimere Struktur des Typs $\{\text{MC}\}(\text{odba})_4\{\text{MC}\}$, wenngleich diese ein deutlich niedrigeres $\chi_{\text{M}}\text{T}$ -Produkt als die Trimere aufwies, SMM-Verhalten nachgewiesen werden. Die verbrückten $\{\text{MC}\}_3$ -Strukturen waren trotz höherer Nuklearität und höherem S-Wert nicht zur langsamen Relaxation ihrer Magnetisierung imstande, da ihre molekulare Anisotropie durch teilweise Kompensation unzureichend hoch ist.^[211]

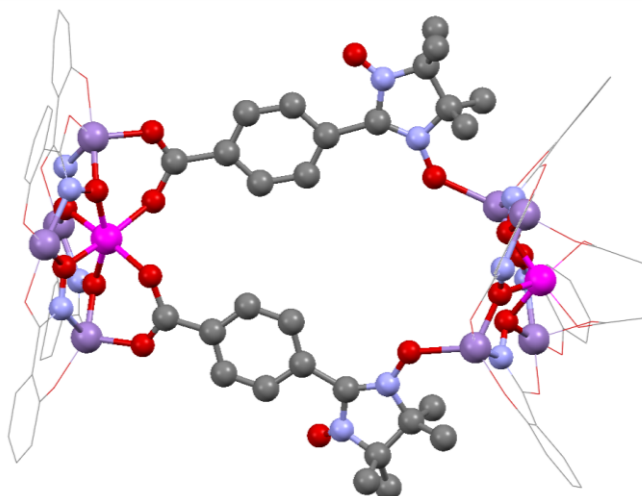


Abbildung 4.4.: Konstruierte Kugel-Stab-Darstellung (Kraftfeldstrukturoptimierung mit *Avogadro*) eines zweifach NIT-verbrückten Mn(II)Mn(III)₄-Dimers. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung von Wasserstoffatomen verzichtet. Farbschema: Violett - Mangan(III), magenta - Mangan(II), rot - Sauerstoff, blau - Stickstoff, grau – Kohlenstoff

5. Experimentaltteil

5.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen

Chemikalien und Lösemittel

Die verwendeten Chemikalien und Lösemittel wurden von den Firmen *Acros*, *Sigma Aldrich*, *Deutero*, *Alfa Aesar*, *Fluka*, *Fischer Scientific*, *Merck*, *Roth* und *TCI* bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet.

Dünnschichtchromatographie

Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Aluminiumfolien *60 F254* der Firma *Macherey-Nagel* eingesetzt. Die Detektion der Substanzen erfolgte durch Eigenfarbe, Fluoreszenzlöschung bei 254 nm und Eigenfluoreszenz bei 360 nm.

Präparative Säulenchromatographie

Als stationäre Phase für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Korngrößen 0.040-0.063 mm und 0.063-0.200 mm der Firma *Merck* verwendet. Die Mischungsverhältnisse der Lösemittel für die mobile Phase sind für die jeweilige Chromatographie im Text angegeben.

Schutzgas

Als Inertgas wurde Argon der Firma *Linde* verwendet, das mit Hilfe eines Kupfer-Katalysators (Firma *Fluka*) und einer Reihe von Trockentürmen (gefüllt mit Blaugel bzw. Kaliumhydroxid) von Sauerstoff, Kohlendioxid und Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

5.2. Instrumentelle Analytik

Röntgenstrukturanalyse

Röntgenstrukturanalysen von einkristallinen Proben wurden an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz gemessen. Alle Details zu den Messtemperaturen, den angewandten Strahlungsarten oder verwendeten Gerätetypen werden in den entsprechenden Tabellen im Anhang aufgelistet. **K1** wurde von Frau *Regine Jung-Pothmann* und **K2-K7** wurden von Herrn *Dr. Dieter Schollmeyer* gemessen. Die Strukturverfeinerung wurde von Herrn *Dr. Luca Carrella* mit dem Programm *Olex 2.1* unter Anwendung von *SHELXL*^[212] und *SHELXS/T/D*^[213] durchgeführt. Die Kristallstrukturen wurden anschließend mit dem Programm *Mercury 4.1* visualisiert.

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden bei Raumtemperatur mit einem *Nicolet 5700 FT-IR*-Spektroskop der Firma *Thermo Electron* in einem Wellenzahlenbereich von 500 bis 4000 cm⁻¹ aufgenommen. Bevor die Proben gemessen wurden, wurde der Hintergrund gemessen und vom Spektrum abgezogen. Die abgebildeten Spektren stellen jeweils eine Mittelung aus 32 Einzelmessungen dar und wurden mit Hilfe der Software *Omnic (7.3)* der *Thermo Electron Cooperation* einer Grundlinienkorrektur unterzogen.

Elementaranalysen

Der prozentuale Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde im mikroanalytischen Labor der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit einem *Elementa Vario EL* beziehungsweise *Elementa Vario EL 2* bestimmt.

Kernresonanzspektroskopie

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem *Bruker DRX 400* bei Raumtemperatur und 400 MHz beziehungsweise 100 MHz gemessen. Die verwendeten Lösemittel sind jeweils der Beschreibung im Experimentalteil (Kapitel 5.3. und 5.4.) zu entnehmen. Alle chemischen Verschiebungen werden in der Einheit ppm angegeben und das Lösemittelsignal wurde als interner Standard genutzt. Zur Darstellung und Auswertung der Spektren wurde das Programm *MestReNova 11.0* verwendet.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden an einem *Quantum Design MPMS-XL SQUID* Magnetometer in einem Temperaturbereich zwischen 2 und 300 K durchgeführt.

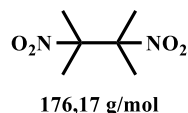
Dazu wurden die Proben in einer Gelatinekapsel eingewogen und mit Hilfe eines Kunststoffstrohhalmes im Magnetometer platziert. Die gemessene Magnetisierung pro Volumen wurde unter Berücksichtigung der Beträge des Probenhalters und der Gelatinekapsel mit der Software *julX 1.4.1*^[214] korrigiert. Die Berechnung der molaren magnetischen Suszeptibilitäten erfolgte unter Einbeziehung der molaren Massen der jeweiligen Analyten. Die diamagnetischen Beiträge der Proben χ_D wurden mit Hilfe der Gleichung 5.1. berücksichtigt, und stehen in Einklang mit den Werten, die unter Anwendung der *Pascal*-Konstanten erhalten werden.^[215]

$$\chi_D \approx -\frac{MW}{2} 10^{-6} \text{emu mol}^{-1}$$

Gleichung 5.1.

5.3. Synthese der Liganden

2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan



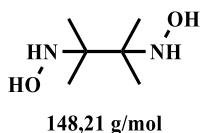
Vorschrift

REN-SP-331

In einem Dreihalsrundkolben (1 L) mit aufgesetztem Tropftrichter, Rückflusskühler und Innenthermometer wurde Natriumhydroxid (40,00 g, 1 mol, 1 Äq.) in 170 mL Wasser unter Eiskühlung gelöst. Der Lösung wurde 2-Nitropropan (89,09 g, 90 mL, 1 mol, 1 Äq.) zugefügt und das Gemisch auf 0 °C gekühlt. Brom (79,905 g, 26 mL, 0,5 mol, 0,5 Äq.) wurde unter starkem Rühren so tropfenweise hinzugegeben, dass es sich stets sofort entfärbte und die Innentemperatur 0 °C nicht überstieg. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und anschließend portionsweise 330 mL Ethanol zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und die Fällung des Produktes im Eisfach bei -18 °C über Nacht vervollständigt. Der Niederschlag wurde mit Hilfe eines Büchnertrichters filtriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Nach Umkristallisation aus Methanol (200 mL) und nachfolgender Trocknung im Vakuum konnte 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (72,63 g, 0,41 mol, Ausbeute = 82%) isoliert werden.

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 1.67 (s, 12H, -CH₃).

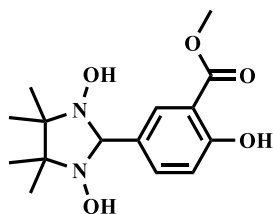
¹³C-NMR: (100 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 92.27 (-C-NO₂), 22.3 (-CH₃).

2,3-Dihydroxylamino-2,3-dimethylbutan**Vorschrift****REN-SP-337**

In einem Dreihalsrundkolben (1 L) mit aufgesetztem Tropftrichter, Rückflusskühler und Innenthermometer wurde 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutan (17,6 g, 0,1 mol, 1 Äq.) in 300 mL absolutem THF und 50 mL Wasser gelöst. Es wurde Zinkpulver (27,0 g, 0,41 mol, 4,1 Äq.) zugefügt und im Eisbad auf eine Innentemperatur von 8 °C gekühlt. Unter Stickstoffatmosphäre und starkem Rühren wurden 150 mL einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung (43g (NH₄Cl), 0,8 mol, 8 Äq) innerhalb von ca. zwei Stunden topfenweise so zugegeben, dass die Innentemperatur zwischen 8 °C und 12 °C verblieb. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und anschließend über Nacht im Kühlschrank. Das Reaktionsgemisch wurde mit Hilfe eines Büchnertrichters filtriert und der Filtrerrückstand mit 400 mL absolutem THF gewaschen. Die gesammelten Filtrate wurden im Vakuum auf ca. 80 mL eingeeengt und auf 5 °C abgekühlt. Der Rückstand wurde mit 30 g Natriumchlorid und 50 g Natriumcarbonat vermengt und mit 500 mL Dichlormethan Hilfe einer Soxhletapparatur für 72 Stunden extrahiert. Dichlormethan wurde im Vakuum so lange eingeeengt, bis 2,3-Dihydroxylamino-2,3-dimethylbutan (4,002g, 0,027 mol, Ausbeute = 27%) aus der bräunlichen Lösung auszufallen begann und mit Hilfe eines Büchnertrichters filtriert und mit kaltem Dichlormethan gewaschen wurde.

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 6.95 (s, 2H, -OH), 5.39 (s, 2H, -NH), 0.99 (s, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 61.49 (-C-NHOH,), 20.84(-CH₃).

5-(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazoliny)-salicylsäuremethylester

310,35 g/mol

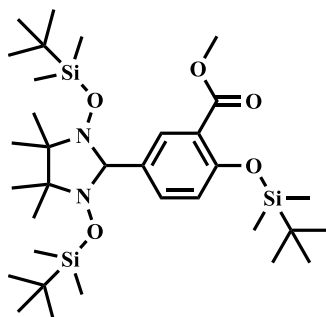
Vorschrift**REN-SP-336**

In zwei separaten Schlenkkolben (100 mL) wurde in jeweils 40 mL Methanol 5-Formylsalicylsäuremethylester (2,926 g, 16,24 mmol, 1 Äq.) und 2,3-Dihydroxylamino-2,3-dimethylbutan (2,407 g, 16,24 mmol, 1 Äq.) gelöst und unter Rühren mit Argon entgast. Beide Lösungen wurden vereinigt und über Nacht unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Mit Hilfe eines Büchnertrichters wurde der farblose Niederschlag durch Filtration von der gelblichen Mutterlauge getrennt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und so lange unter Argonatmosphäre gerührt, bis erneut farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde ebenfalls filtriert und mit Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrerrückstände wurden im Vakuum getrocknet und das Produkt (3,729 g, 12,02 mmol, Ausbeute = 74%) als farbloses Pulver erhalten.

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 10.49 (s, 1H, Ar-OH), 7.88 (ds, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.75 (s, 2H, N-OH), 7.60 (dd, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 2.5 Hz, 1H, Ar-H (C4)), 6.97 (d, ³J = 8.5 Hz, 1H, Ar-H (C3)), 4.45 (s, 1H, -N-CH-N-), 3.91 (s, 3H, -COOCH₃), 1.05 (m, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 169.54 (-COOCH₃), 159.69 (Ar-C-OH), 136.07 (Ar-C-COOCH₃), 133.03 (Ar-C-H), 129.83 (Ar-C-H), 116.69 (Ar-C-H), 111.92 (Ar-C-H), 89.53 (-N-C-N-), 66.04 (-N-C-C-N-), 52.46 (-COOCH₃), 40.15, 24.43 (-CH₃), 17.18 (-CH₃).

5-(1,3-[(Dimethyl-*tert*-butyl)-silyl]-oxy)-4,4,5,5-tetramethylimidazoliny)-2-[(dimethyl-*tert*-butyl)-silyl]-oxy)-benzoesäuremethylester



653,14 g/mol

Vorschrift

REN-SP-338

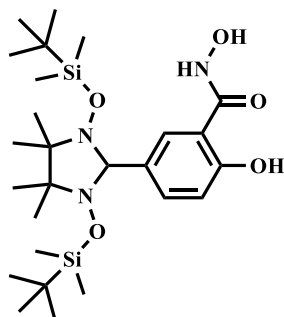
In einem Schlenkkolben (250 mL) wurden 175 mL Dimethylformamid mit Argon entgast. Darin wurde 5-(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazoliny)-salicylsäuremethylester (4,9 g, 15,79 mmol, 1 Äq.) gelöst und Imidazol (9,675 g, 142,11 mmol, 9 Äq.) sowie *tert*-Butyldimethylchlorsilan (10,71 g, 71,06 mmol, 4,5 Äq.) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 48 Stunden bei 50 °C unter Argonatmosphäre gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Ethylacetat und Wasser extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Ethylacetat im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Chloroform gelöst und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Chloroform, 100%). 5-(1,3-[(Dimethyl-*tert*-butyl)-silyl]-oxy)-4,4,5,5-tetramethylimidazoliny)-2-[(dimethyl-*tert*-butyl)-silyl]-oxy)-benzoesäuremethylester (8,3 g, 12,71 mmol, 80%) wurde als farbloses Öl erhalten.

DC: $R_f = 0,83$ (CHCl_3).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 7.76 (s, 1H, Ar-*H* (C6)), 7.42 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-*H* (C4)), 6.85 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-*H* (C3)), 4.58 (s, 1H, -N-CH-N-), 3.85 (s, 3H, -COOCH₃), 1.14 (s, 12H, -N-C-CH₃), 1.01 (s, 9H, Ar-OSi-*t*-Bu-*H*), 0.79 (s, 18H, N-O-Si-*t*-Bu-*H*), 0.17 (s, 6H, Ar-O-Si-CH₃), -0.04 (s, 6H, N-OSi-CH₃), -0.84 (s, 6H, N-O-Si-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 167.20 (-COOCH₃), 155.40 (Ar-C-OH), 135.27 (Ar-C-COOCH₃), 134.16 (Ar-C-H), 121.83 (Ar-C-H), 121.49 (Ar-C-H), 93.34 (-N-C-N-), 67.98 (-N-C-C-N-), 51.88 (-COOCH₃), 26.37, 25.95, 24.88, 18.52, 18.07, 17.27, -3.64, -4.35, -4.39, -4.57.

ESI-HR-MS: berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{65}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_3^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 653,4195, gefunden: 653,4188.

5-(1,3-[(Dimethyl-*tert*-butyl)-silyl]-oxy)-4,4,5,5-tetramethylimidazoliny)-salicylhydroxamsäure (L4)

539,86 g/mol

Vorschrift**REN-SP-311**

In einem Schlenkkolben (250 mL) wurde 5-(1,3-[(Dimethyl-*tert*-butyl)-silyl]-oxy)-4,4,5,5-tetramethylimidazoliny)-2-[(dimethyl-*tert*-butyl)-silyl]-oxy)-benzoesäuremethylester (3,74 g, 5,73 mmol, 1 Äq.) in 70 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit Argon entgast. In einem separaten 100 mL Rundkolben wurde Natriumhydroxid (1,719 g, 42,98 mmol, 7,5 Äq.) in 77 mL entgastem Methanol gelöst und mit Hydroxylaminhydrochlorid (1,991 g, 28,65 mmol, 5 Äq.) versetzt. Dieses Gemisch wurde ca. 20 Minuten gerührt. Die frisch präparierte methanolische Hydroxylaminlösung wurde vollständig zur Lösung des Methylesters gegeben und unter Rühren für 48 Stunden auf 40 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit halbkonzentrierter Essigsäurelösung neutralisiert und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten. Dieser wurde in wenig Chloroform aufgenommen, wodurch **L4** (1,701 g, 3,15 mmol, Ausbeute = 55%) als farbloses Pulver gefällt wurde.

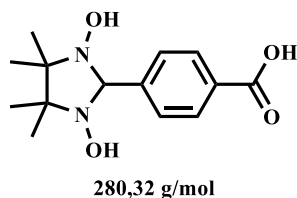
¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-*d*₆); δ [ppm] = 12.49 (s, 1H, -NH-OH), 11.39 (s, 1H, -NH-OH), 9.29 (s, 1H, Ar-OH), 7.68 (s, 1H, Ar-*H* (C6)), 7.39 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-*H* (C4)), 6.92 (d, ³*J* = 8.5 Hz, 1H, Ar-*H* (C3)), 4.49 (s, 1H, -N-CH-N-), 1.12 (s, 12H, -N-C-CH₃), 0.77 (s, 18H, N-O-Si-*t*-Bu-*H*), -0.05 (s, 6H, N-O-Si-CH₃), -0.87 (s, 6H, N-O-Si-CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, DMSO-*d*₆); δ [ppm] = 166.19, 159.73, 134.83, 129.47, 117.27, 112.24, 93.25, 67.33, 26.11, 24.42, 17.61, 16.81, -3.99, -4.88.

Elementaranalyse: Gefunden: 57,45% C; 10,37% H; 7,62% N.

Berechnet: 57,85% C; 9,15% H; 7,78% N.

ESI-HR-MS: berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_3\text{O}_5\text{Si}_2^+$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$): 540,3284, gefunden: 540,3289.

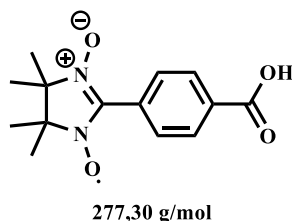
4-(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazoliny)-benzoesäure**Vorschrift****REN-SP-351**

In zwei separaten Schlenkkolben (100 mL) wurde in jeweils 50 mL Methanol 4-Formylbenzoesäure (3,003 g, 20,00 mmol, 1 Äq.) und 2,3-Dihydroxylamino-2,3-dimethylbutan (2,964 g, 20,00 mmol, 1 Äq.) gelöst und unter Rühren mit Argon entgast. Beide Lösungen wurden vereinigt und über Nacht unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Mit Hilfe eines Büchnertrichters wurde der farblose Niederschlag durch Filtration von der gelblichen Mutterlauge getrennt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und so lange unter Argonatmosphäre gerührt, bis erneut farbloser Feststoff ausfiel. Dieser wurde ebenfalls filtriert und mit Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrerrückstände wurden im Vakuum getrocknet und das Produkt (3,756 g, 13,40 mmol, Ausbeute = 67%) als farbloses Pulver erhalten.

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 12.67 (s, 1H, Ar-COOH), 7.92 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (s, 2H, N-OH), 7.60 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, Ar-H), 4.57 (s, 1H, -N-CH-N-), 1.09 (s, 6H, -CH₃), 1.05 (s, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 167.67 (-COOH), 147.04 (Ar-C-COOH), 128.79 (Ar-C-H), 128.50 (Ar-C-H), 89.94 (-N-C-N-), 66.35 (-N-C-C-N-), 24.39 (-CH₃), 17.23 (-CH₃).

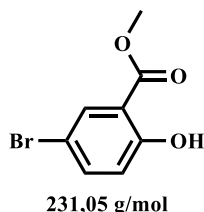
ESI-HR-MS: berechnet für C₁₄H₂₁N₂O₄⁺ ([M+H]⁺): 281,1496, gefunden: 281,1496.

4-(4,4,5,5-Tetramethylimidazolyl-1-oxyl-3-oxid)-benzoesäure (co-L2)**Vorschrift****REN-SP-344**

In einem Scheidetrichter (500 mL) wurde 4-(1,3-Dihydroxy-4,4,5,5-tetramethylimidazolyl)-benzoesäure (2,244 g, 8,01 mmol, 1 Äq.) in 150 mL Methanol suspendiert. Dazu wurde eine Lösung von Natriumperiodat (2,14 g, 10,01 mmol, 1,25 Äq.) in 200 mL Wasser gegeben und für fünf Minuten intensiv geschüttelt. Die resultierende blaue Lösung wurde so lange portionsweise mit ca. 30 mL Chloroform extrahiert bis keine Blaufärbung der organischen Phase mehr beobachtet wurde. Die wässrige Phase wurde so lange portionsweise mit halbkonzentrierter Essigsäure versetzt und mit Chloroform extrahiert, bis sie keine Blaufärbung mehr aufwies. Die vereinigten Chloroformphasen wurden mehrfach mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuum auf ca. 50 mL eingengt. Mit 0,2 M wässriger Natriumcarbonatlösung wurde die Chloroformphase so lange portionsweise extrahiert, bis sie nicht mehr blau gefärbt war. Die gesammelten wässrigen Phasen wurden mehrfach mit Chloroform gewaschen und danach so lange mit halbkonzentrierter Essigsäure versetzt und mit Chloroform extrahiert, bis sie keine Blaufärbung mehr zeigten. Die vereinigten Chloroformfraktionen wurden mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum auf ca. 10 mL eingengt. Die blaue Lösung wurde auf ca. 300 mL *n*-Hexan gegeben und, nach Lagerung im Kühlschrank über Nacht, mit Hilfe eines Büchnertrichters filtriert, wodurch **co-L2** (1,75 g, 6,31 mmol, Ausbeute = 79%) als blauer, kristalliner Feststoff isoliert wurde.

ESI-HR-MS: berechnet für $C_{14}H_{17}N_2O_4^+$ ($[M]^+$): 277,1188, gefunden: 277,1181.

5-Bromsalicylsäuremethylester



Vorschrift

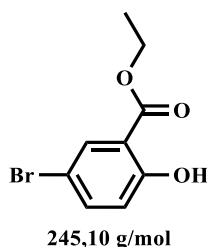
REN-SP-024

In einem Rundkolben (50 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler und Trockenrohr (Calciumchlorid) wurde 5-Bromsalicylsäure (1,04 g, 4,79 mmol, 1 Äq.) in 30 mL Methanol gelöst und mit 4 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde Methanol im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser und Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1), wodurch 5-Bromsalicylsäuremethylester (0,800 g, 3,46 mmol, Ausbeute = 72%) als gelbliches Öl erhalten wurde.

DC: $R_f = 0,46$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2); δ [ppm] = 10.68 (s, 1H, Ar-OH), 7.96 (ds, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.54 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H (C4)), 6.88 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H (C3)), 3.94 (s, 3H, -COOCH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 169.63 (-COOCH₃), 160.70 (Ar-C-OH), 138.56 (Ar-C-H), 132.34 (Ar-C-H), 119.70 (Ar-C-H), 113.95 (Ar-C-COOCH₃), 110.94 (Ar-C-Br), 52.74 (-COOCH₃).

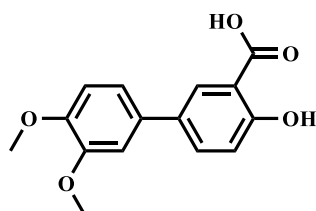
5-Bromsalicylsäureethylester**Vorschrift****REN-SP-021**

In einem Rundkolben (100 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler und Trockenrohr (Calciumchlorid) wurde 5-Bromsalicylsäure (4,00 g, 18,43 mmol, 1 Äq.) in 50 mL Ethanol gelöst und mit 4 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde Ethanol im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser und Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 5:1), wodurch 5-Bromsalicylsäureethylester (2,39 g, 9,75 mmol, Ausbeute = 53%) als farbloses Öl erhalten wurde.

DC: $R_f = 0,62$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 5:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2); δ [ppm] = 10.78 (s, 1H, Ar-OH), 7.98 (ds, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.54 (dd, $^3J = 8.9$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 1H, Ar-H (C4)), 6.88 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1H, Ar-H (C3)), 4.40 (q, $^3J = 7.10$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.40 (t, $^3J = 7.10$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 169.25 ($-\text{COOCH}_3$), 160.79 (Ar-C-OH), 138.43 (Ar-C-H), 132.30 (Ar-C-H), 119.68 (Ar-C-H), 114.22 (Ar-C- COOCH_3), 110.85 (Ar-C-Br), 62.05 ($-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 14.29 ($-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$).

5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäure

274,27 g/mol

REN-SP-002

In einem Schlenkkolben (500 mL) wurden 300 mL Toluol unter Rühren für ca. 30 Minuten mit Argon entgast. Im Argongegenstrom wurden 5-Bromsalicylsäure (2 g, 9,22 mmol, 1 Äq.) und 3,4-Dimethoxyphenylboronsäure (2,098 g, 11,53 mmol, 1,25 Äq.) hinzugefügt. In einem separaten Rundkolben (100 mL) wurden 100 mL einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (38,22 g, 276,55 mmol, 30 Äq.) mit Argon unter Rühren innerhalb von 30 Minuten entgast. Mit Hilfe einer Transferkanüle wurde die Kaliumcarbonatlösung in das Reaktionsgemisch überführt. Die resultierende Lösung wurde im Argongegenstrom mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) (0,28 g, 0,24 mmol, 0,026 Äq.) versetzt und über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion das Toluol im Vakuum befreit. Der Rückstand wurde 2 M Salzsäure angesäuert. Anschließend wurde mit Dichlormethan und Wasser extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1). 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäure (1,289 g, 4,70 mmol, Ausbeute = 51%) wurde als gelbliches Pulver erhalten.

DC: $R_f = 0,12$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1).

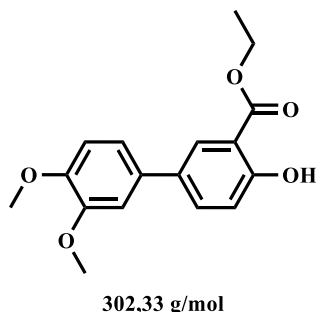
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, DMSO- d_6); δ [ppm] = 7.98 (ds, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-*H* (C6)), 7.80 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-*H* (C4)), 7.17 – 7.09 (m, 2H, Ar-*H*), 7.06 – 6.98 (m, 2H, Ar-*H*), 3.84 (s, 3H, Ar-O- CH_3), 3.78 (s, 3H, Ar-O- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, DMSO- d_6); δ [ppm] = 171.99 (-COOH), 160.23 (Ar-C-OH), 149.23, 148.36, 133.97, 132.05, 131.58, 127.61, 118.52, 117.81, 113.31, 112.38, 110.11, 55.70 (Ar-O CH_3).

FD-MS: m/z : 275,6 (100 %, M^+), (berechnet: 274,3).

Elementaranalyse: FD-MS: Gefunden: 65,39% C; 4,63% H.

Berechnet: 65,69% C; 5,15% H.

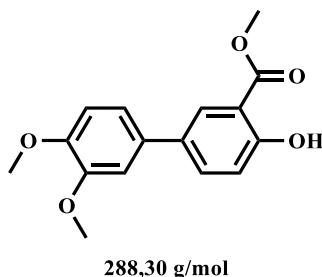
5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäureethylester**Vorschrift****REN-SP-013**

In einem Rundkolben (25 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler und Trockenrohr (Calciumchlorid) wurde 5-Bromsalicylsäureethylester (0,1 g, 0,365 mmol, 1 Äq.) in 7 mL Ethanol gelöst und mit 0,5 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde Ethanol im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser und Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1), wodurch 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäureethylester (0,09 g, 0,298 mmol, Ausbeute = 82%) als farbloses Pulver erhalten wurde.

DC: $R_f = 0,48$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2); δ [ppm] = 10.81 (s, 1H, Ar-OH), 8.05 (ds, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.68 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, Ar-H (C4)), 7.10 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, Ar-H (C6')), 7.06 (ds, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H (C2')), 7.02 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-H (C3)), 6.94 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H (C5')), 4.45 (q, $^3J = 7.12$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.90 (s, 3H, Ar-O- CH_3), 3.86 (s, 3H, Ar-O- CH_3), 1.43 (t, $^3J = 7.12$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 170.17 ($-\text{COOCH}_3$), 160.77 (Ar-C-OH), 149.22 (Ar-C-O CH_3), 148.48 (Ar-C-O CH_3), 134.17 (Ar-C-H), 133.14 (Ar-C-H), 132.35 (Ar-C-H), 127.76 (Ar-C-H), 119.05 (Ar-C-H), 117.94 (Ar-C-H), 112.69 (Ar-C-H), 111.55 (Ar-C-H), 110.17 (Ar-C-H), 61.59 ($-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 56.01 (Ar-C-O CH_3), 14.27 ($-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$).

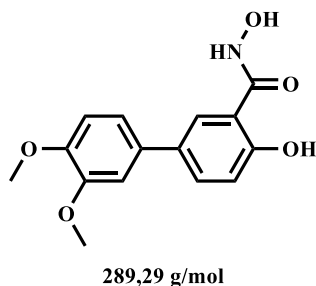
5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäuremethylester**Vorschrift****REN-SP-182**

In einem Schlenkkolben (500 mL) wurden 250 mL 1,4-Dioxan unter Rühren für ca. 30 Minuten mit Argon entgast. Im Argongegenstrom wurden 5-Iodsalicylsäuremethylester (3 g, 10,79 mmol, 1 Äq.) und 3,4-Dimethoxyphenylboronsäure (2,159 g, 11,87 mmol, 1,1 Äq.) hinzugefügt. In einem separaten Rundkolben (100 mL) wurden 70 mL einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (30 g, 216 mmol, 20 Äq.) mit Argon unter Rühren innerhalb von 30 Minuten entgast. Mit Hilfe einer Transferkanüle wurde die Kaliumcarbonatlösung in das Reaktionsgemisch überführt. Die resultierende Lösung wurde im Argongegenstrom mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium-(0) (0,249 g, 0,22 mmol, 0,022 Äq.) versetzt und über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch im Vakuum vom 1,4-Dioxan befreit und mit 2 M Salzsäure angesäuert. Anschließend wurde mit Dichlormethan und Wasser extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1). 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäuremethylester (2,036 g, 7,06 mmol, Ausbeute = 66%) wurde als farbloses Pulver erhalten.

DC: $R_f = 0,44$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 10.74 (s, 1H, Ar-OH), 8.00 (ds, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.66 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, Ar-H (C4)), 7.11 – 6.99 (m, 3H, Ar-H (C2', C6')), 6.93 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H (C5')), 3.99 (s, 3H, $-\text{COOCH}_3$), 3.96 (s, 3H, Ar-O- CH_3), 3.92 (s, 3H, Ar-O- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 170.63 ($-\text{COOCH}_3$), 160.75 (Ar-C-OH), 149.30 (Ar-C- OCH_3), 148.55 (Ar-C- OCH_3), 134.36 (Ar-C-H), 133.10 (Ar-C-H), 132.49 (Ar-C-H), 127.82 (Ar-C-H), 119.07 (Ar-C-H), 118.06 (Ar-C-H), 112.53 (Ar-C-H), 111.61 (Ar-C-H), 110.14 (Ar-C-H), 56.10 ($-\text{COOCH}_3$), 52.48 (Ar-C- OCH_3).

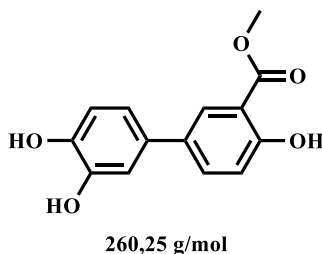
5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylhydroxamsäure (L2)**Vorschrift****REN-SP-205**

In einem Schlenkkolben (250 mL) wurde 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäuremethylester (2,018 g, 7 mmol, 1 Äq.) in 100 mL 1,4-Dioxan gelöst und mit Argon entgast. In einem separaten Rundkolben (250 mL) wurde Kaliumhydroxid (2,357 g, 42 mmol, 6 Äq.) in 100 mL entgastem Methanol gelöst und mit Hydroxylaminhydrochlorid (1,459 g, 21 mmol, 3 Äq.) versetzt. Dieses Gemisch wurde ca. 20 Minuten gerührt. Die frisch präparierte methanolische Lösung des Hydroxylamins wurde im Argongegenstrom vollständig zur Lösung des Methylesters 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäuremethylester gegeben und unter Rühren für 48 Stunden auf 60 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit halbkonzentrierter Essigsäurelösung neutralisiert und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten, der aus Ethylacetat umkristallisiert, wodurch **L2** (1,282 g, 4,41 mmol, Ausbeute = 63%) als brauner, kristalliner Feststoff erhalten wurde.

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 12.31 (s, 1H, -NH-OH), 11.65 (s, 1H, -NH-OH), 9.44 (s, 1H, Ar-OH), 7.94 (ds, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.70 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.22 (ds, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.18 (dd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.02 (d, ³J = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 6.97 (d, ³J = 8.6 Hz, 1H, Ar-H), 3.84 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 3.77 (s, 3H, Ar-O-CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 166.51 (-COOCH₃), 158.76 (Ar-C-OH), 149.10 (Ar-C-OCH₃), 148.20 (Ar-C-OCH₃), 132.06 (Ar-C-H), 131.40 (Ar-C-H), 130.85 (Ar-C-H), 124.27 (Ar-C-H), 118.35 (Ar-C-H), 117.83 (Ar-C-H), 113.83 (Ar-C-H), 112.22 (Ar-C-H), 110.12 (Ar-C-H), 55.66 (Ar-C-OCH₃), 55.61 (Ar-C-OCH₃).

FD-MS: m/z = 289,2 (100 %, M⁺), (berechnet: 289,1).

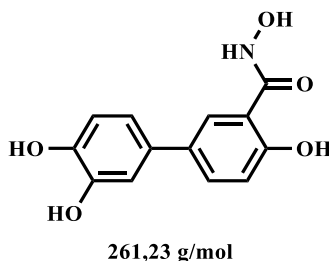
5-(3,4-Dihydroxyphenyl)-salicylsäuremethylester**Vorschrift****REN-SP-204**

In einem sekurierten Schlenkcolben (100 mL) wurde 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylsäuremethylester (1,442 g, 5,00 mmol, 1 Äq.) in 35 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wurde im Isopropanolbad mit flüssigem Stickstoff auf -80 °C gekühlt. Mit Hilfe einer Spritze wurden dieser Lösung 11 mL einer 1 M Bortribromidlösung in Dichlormethan (11,00 mmol, 2,2 Äq.) tropfenweise über einen Zeitraum von 5 Minuten unter Rühren zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst für 1,5 Stunden bei -80 °C und anschließend weitere 1,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Reaktion durch die vorsichtige Zugabe von 20 mL Methanol abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Scheidetrichter überführt und mit Hilfe von Ethylacetat und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform/Methanol = 5:1). 5-(3,4-Dihydroxyphenyl)-salicylsäuremethylester (0,705 g, 2,71 mmol, Ausbeute = 54%) wurde als gelblicher Feststoff erhalten.

DC: $R_f = 0,61$ (Chloroform/Methanol = 5:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO- d_6); δ [ppm] = 10.42 (s, 1H, Ar-OH (C2)), 9.04 (s, 2H, Ar-OH (C3, C4)), 7.87 (ds, $^4J = 2.0$ Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.69 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H (C4)), 7.02 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-H (C3)), 6.98 (ds, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H (C2')), 6.87 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H (C6')), 6.79 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H (C5')), 3.91 (s, 3H, -COOCH₃).

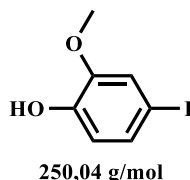
$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, DMSO- d_6); δ [ppm] = 169.19 (-COOCH₃), 158.72 (Ar-C-OH (C2)), 145.71 (Ar-C-OH (C4')), 144.99 (Ar-C-OH (C3')), 133.25 (Ar-C-H), 131.89 (Ar-C-H), 130.29 (Ar-C-H), 126.75 (Ar-C-H), 117.96 (Ar-C-H), 117.15 (Ar-C-H), 117.15 (Ar-C-H), 116.17 (Ar-C-H), 113.47 (Ar-C-H), 113.22 (Ar-C-H), 52.53 (-COOCH₃).

5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-salicylhydroxamsäure (L3)**Vorschrift****REN-SP-206**

Produkt konnte nicht von Nebenprodukt getrennt werden.

In einem Schlenkkolben (25 mL) wurde 5-(3,4-Dihydroxyphenyl)-salicylsäuremethylester (0,3 g, 1,15 mmol, 1 Äq.) bei 50 °C in 10 mL Methanol gelöst und mit Argon entgast. In einem separaten Rundkolben (10 mL) wurde Kaliumhydroxid (0,516 g, 9,2 mmol, 8 Äq.) in 11 mL entgastem Methanol gelöst und mit Hydroxylaminhydrochlorid (0,4 g, 5,75 mmol, 5 Äq.) versetzt. Dieses Gemisch wurde ca. 20 Minuten gerührt. Die frisch präparierte methanolische Lösung des Hydroxylamins wurde im Argongegenstrom vollständig zur Lösung des Methylesters gegeben und unter Rühren für 5 Stunden auf 60 °C erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 6 mL einer halbkonzentrierten Essigsäurelösung auf einen pH-Wert von ca. 5-6 eingestellt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten, der aus Ethylacetat/Cyclohexan (3:1) umkristallisiert wurde.

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-d₆); δ [ppm] = 12.21 (s, 1H, -NH-OH), 11.57 (s, 1H, -NH-OH), 9.36 (s, 1H, Ar-OH), 9.04 (s, 1H, Ar-OH), 8.92 (s, 1H, Ar-OH), 7.87 (ds, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.55 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.02 (ds, ⁴J = 2.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.92 (m, 2H, Ar-H), 6.79 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H).

3-Hydroxy-1-iod-4-methoxybenzol**Vorschrift****REN-SP-169**

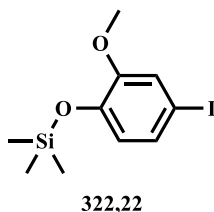
In einem Dreihalsrundkolben (500 mL) mit aufgesetztem Innenthermometer wurde 2-Methoxyphenol (Guajakol) (6,742 g, 54,31 mmol, 1 Äq.) in 300 mL Methanol gelöst. Die Lösung wurde mit einer Eis/Kochsalz-Mischung auf -4 °C gekühlt und unter Rühren mit Natriumhydroxid (3,997 g, 99,93 mmol, 1,84 Äq.) versetzt. Anschließend wurde Iod (13,785 g, 54,31 mmol, 1 Äq.) portionsweise so zugegeben, dass die Innentemperatur -4 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 1,5 Stunden unter Kühlung gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf ca. 300 mL Wasser gegeben und mit 2 M Salzsäure angesäuert. Anschließend wurde mit Dichlormethan und Wasser extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mehrfach mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Dichlormethan = 1:1). 3-Hydroxy-1-iod-4-methoxybenzol (4,909 g, 19,63 mmol, Ausbeute = 36%) wurde als gelblicher Feststoff erhalten.

DC: $R_f = 0,59$ (Cyclohexan/Dichlormethan = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 7.17 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.11 (ds, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, Ar-H (C2)), 6.68 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H (C5)), 5.60 (s, 1H, Ar-OH), 3.87 (s, 3H, Ar-O-CH₃).

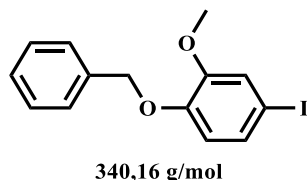
$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 147.52 (Ar-C-OH), 145.81 (Ar-C-OCH₃), 130.54 (Ar-C-H), 119.82 (Ar-C-H), 116.57 (Ar-C-H), 81.07 (Ar-C-I), 56.26 (Ar-OCH₃).

FD-MS: $m/z = 250,17$ (100 %, M^+), (berechnet: 249,95).

3-Methoxy-4-[(trimethylsilyl)-oxy]-1-iodbenzol**Vorschrift****REN-SP-183**

In einem sekurierten Schlenkkolben (250 mL) wurde 3-Hydroxy-1-iod-4-methoxybenzol (2,5 g, 10 mmol, 1 Äq.) in 100 ml trockenem DCM gelöst und mit Argon für ca. 10 Minuten entgast. Im Argongegenstrom wurde Triethylamin (5,6 mL, 40 mmol, 4 Äq.) zugesetzt und für ca. 10 Minuten gerührt. Danach wurde Trimethylsilylchlorid (5,2 mL, 40 mmol, 4 Äq.) im Argongegenstrom zugefügt und die resultierende Mischung für 48 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum zur Trockene eingengt und danach in Cyclohexan aufgenommen. Diese Suspension wurde über eine mit Kieselgut („Celite“) befüllte Glasfritte filtriert und das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit, wodurch 3-Methoxy-4-[(trimethylsilyl)-oxy]-1-iodbenzol (9,23 g, 10,00 mmol, Ausbeute = 100%) erhalten wurde.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 7.13 (m 2H, Ar-H), 6.59 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 3.79 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 0.23 (s, 9H, -Si(CH₃)₃)

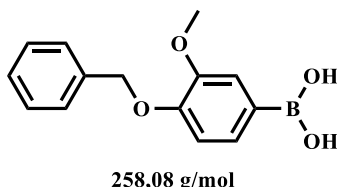
1-Iod-3-Methoxy-4-(phenoxymethyl)-benzol**Vorschrift****REN-XK-054**

In einem Zweihalsrundkolben (250 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler wurde 3-Hydroxy-1-iod-4-methoxybenzol (4,1 g, 16,4 mmol, 1 Äq.) in 100 mL Ethanol gelöst. Kaliumhydroxid (1,185 g, 18,37 mmol, 1,12 Äq.) wurde unter leichtem Erwärmen und Rühren zugesetzt. Dieser Lösung wurde Benzylchlorid (2,325 g, 18,37 mmol, 1,12 Äq.) mit einer Spritze hinzugegeben und das resultierende Gemisch über Nacht unter Rückfluss gerührt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, welcher nach beendeter Reaktion durch Filtration von der klaren Lösung getrennt wurde. Das Filtrat wurde im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand mit Ethylacetat und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde sorgfältig mit einer 2 M wässrigen Kaliumhydroxidlösung und anschließend mit Wasser gewaschen und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1), wodurch 1-Iod-3-Methoxy-4-(phenoxymethyl)-benzol (3,42 g, 10,01 mmol, 61%) als farbloser Feststoff erhalten wurde.

DC: $R_f = 0,21$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 7.45 – 7.28 (m, 5H, Ar-H), 7.19 – 7.10 (m, 2H, Ar-H), 7.17 – 7.09 (m, 2H, Ar-H), 6.66 – 6.57 (m, 1H, Ar-H), 5.12 (s, 2H, Ar- $\text{CH}_2\text{-O-}$), 3.86 (s, 3H, Ar-O- CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 150.63, 148.33, 136.78, 129.80, 128.72, 128.48, 128.10, 127.80, 127.36, 120.98, 116.02, 83.22, 71.13, 56.28.

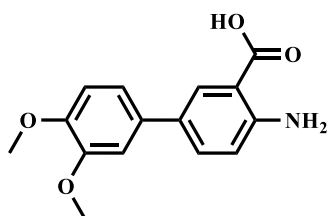
3-Methoxy-4-(phenoxymethyl)-benzolboronsäure**Vorschrift****REN-XK-057**

In einem sekurierten Schlenkkolben (250 mL) wurde 1-Iod-3-Methoxy-4-(phenoxymethyl)-benzol (1,70 g, 5 mmol, 1 Äq.) in 100 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wurde im Isopropanolbad mit flüssigem Stickstoff auf -80 °C gekühlt und tropfenweise innerhalb von 10 Minuten bei konstanter Temperatur mit 1,6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan (3,44 mL, 5,5 mmol, 1,1 Äq.) versetzt. Anschließend wurde für 30 Minuten bei -80 °C gerührt. Danach wurde Triisopropylborat (1,72 mL, 7,5 mmol, 1,5 Äq.) tropfenweise innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Es wurde über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 60 mL einer 4 M Salzsäurelösung abgebrochen, wodurch sich die farblose Lösung gelblich färbte. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, was mit einer Farbänderung zu violett verbunden war. Der Rückstand wurde mit Wasser und Ethylacetat extrahiert und die organische Phase mit 10%iger Natriumthiosulfat und Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und Ethylacetat im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton aufgenommen, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete, der mit Hilfe eines Büchnertrichters filtriert wurde, wodurch 3-Methoxy-4-(phenoxymethyl)-benzolboronsäure (0,612 g, 2,37 mmol, Ausbeute = 47%) isoliert wurde.

¹H-NMR: (400 MHz, DMSO-*d*₆); δ [ppm] = 7.90 (s, 2H, -B(OH)₂), 7.52 - 7.26 (m, 7H, Ar-H), 5.09 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 1H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 3.76 (s, 3H, Ar-O-CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, DMSO-*d*₆); δ [ppm] = 149.57, 148.22, 137.16, 128.41, 127.81, 127.51, 117.47, 112.53, 69.58, 55.40.

FD-MS: m/z: 256,10 (100 %, M⁺), (berechnet: 258,11).

5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-anthranilsäure

273,29 g/mol

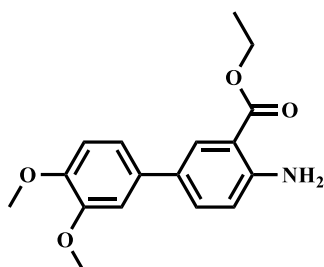
Vorschrift**REN-SP-005**

In einem sekurierten Schlenkkolben (250 mL) wurden 100 mL 1,4-Dioxan unter Rühren für ca. 30 Minuten mit Argon entgast. Im Argongegenstrom wurden 5-Bromanthranilsäure (3 g, 13,89 mmol, 1 Äq.) und 3,4-Dimethoxyphenylboronsäure (3,285 g, 18,05 mmol, 1,3 Äq) hinzugefügt. In einem separaten Rundkolben (50 mL) wurden 15 mL einer wässrigen Cäsiumcarbonatlösung (13,577 g, 41,67 mmol, 3 Äq.) mit Argon unter Rühren innerhalb von 30 Minuten entgast. Mit Hilfe einer Transferkanüle wurde die Kaliumcarbonatlösung in das Reaktionsgemisch überführt. Die resultierende Lösung wurde im Argongegenstrom mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium-(0) (0,400 g, 0,346 mmol, 0,025 Äq.) versetzt und über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch im Vakuum vom 1,4-Dioxan befreit und mit 2 M Salzsäure neutralisiert. Anschließend wurde mit Dichlormethan und Wasser extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1). 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-anthranilsäure (1,35 g, 4,94 mmol, Ausbeute = 36%) wurde als gelbliches Pulver erhalten.

DC: $R_f = 0,08$ (Cyclohexan/Aceton = 3:1).

FD-MS: m/z : 273,4 (100 %, M^+), (berechnet: 273,10).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3OD); δ [ppm] = 8.3 (ds, $^4J = 2.3$ Hz 1H, Ar-*H*), 7.51 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, Ar-*H*), 7.12 – 7.04 (m, 2H, Ar-*H*), 6.97 (d, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1$ Hz, Ar-*H*), 6.81 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-*H*), 3.89 (s, 3H, Ar-O- CH_3), 3.84 (s, 3H, Ar-O- CH_3).

5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-anthranilsäureethylester

301,34 g/mol

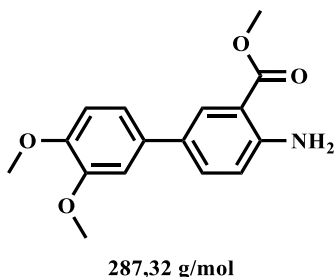
Vorschrift**REN-SP-016**

In einem Rundkolben (25 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler und Trockenrohr (Calciumchlorid) wurde 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-anthranilsäure (0,15 g, 0,55 mmol, 1 Äq.) in 15 mL Ethanol gelöst und mit 0,5 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit wässriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und Ethanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser und Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 2:1), wodurch 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-anthranilsäureethylester (0,09 g, 0,29 mmol, Ausbeute = 54%) als gelbliches Öl erhalten wurde.

DC: $R_f = 0,35$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2); δ [ppm] = 8.10 (s, 1H, Ar-H), 7.52 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 7.09 (m, 1H, Ar-H), 6.93 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 6.75 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1H, Ar-H), 5.84 (s, 2H, -NH₂), 4.36 (q, $^3J = 7.10$ Hz, 2H, -CH₂-CH₃), 3.91 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 3.86 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 1.40 (t, $^3J = 7.10$ Hz, 3H, -CH₂-CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 168.17, 149.48, 149.17, 148.07, 133.79, 132.65, 129.33, 129.13, 118.63, 117.23, 111.60, 111.21, 109.93, 60.49, 56.03, 14.46.

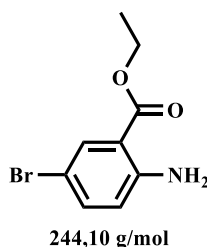
5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-anthranilsäuremethylester**Vorschrift****REN-SP-078**

In einem Rundkolben (250 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler und Trockenrohr (Calciumchlorid) wurde 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-anthranilsäure (3,00 g, 9,26 mmol, 1 Äq.) in 100 mL Methanol gelöst und mit 4 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit wässriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und Methanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser und Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1). Anschließend wurde aus Ethylacetat umkristallisiert und mit wenig kaltem Cyclohexan gewaschen wodurch 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-anthranilsäuremethylester (1,61 g, 6,13 mmol, Ausbeute = 61%) als gelblicher Feststoff erhalten wurde.

DC: $R_f = 0,31$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, DMSO- d_6); δ [ppm] = 7.93 (s, 1H, Ar-H), 7.59 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (s, 1H, Ar-H), 7.05 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 6.87 (d, $^3J = 8.6$ Hz, 1H, Ar-H), 6.72 (s, 2H, -NH $_2$), 3.82 (s, 6H, Ar-O-CH $_3$), 3.76 (s, 3H, -COOCH $_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, DMSO- d_6); δ [ppm] = 167.87 (-COOCH $_3$), 150.31 (Ar-C-OCH $_3$), 149.06 (Ar-C-OCH $_3$), 147.70 (Ar-C-NH $_2$), 132.74 (Ar-C-H), 132.49 (Ar-C-H), 127.78 (Ar-C-H), 126.97 (Ar-C-H), 117.66 (Ar-C-H), 117.22 (Ar-C-H), 112.29 (Ar-C-H), 109.57 (Ar-C-H), 108.94 (Ar-C-H), 55.56 (-COOCH $_3$), 51.51 (Ar-C-OCH $_3$).

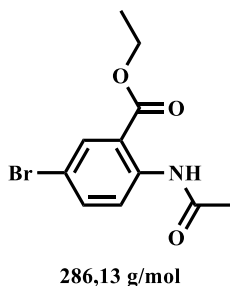
5-Bromanthranilsäureethylester**Vorschrift****REN-SP-022**

In einem Rundkolben (250 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler und Trockenrohr (Calciumchlorid) wurde 5-Bromanthranilsäure (3,06 g, 12,54 mmol, 1 Äq.) in 100 mL Ethanol gelöst und mit 4 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit wässriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und Ethanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser und Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 5:1), wodurch 5-Bromanthranilsäureethylester (2,39 g, 9,75 mmol, Ausbeute = 53%) als gelbliches Öl erhalten wurde.

DC: $R_f = 0,44$ (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CD_2Cl_2); δ [ppm] = 7.97 (ds, $^4J = 2.2$ Hz 1H, Ar-*H* (C6)), 7.32 (dd, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, 1H, Ar-*H* (C4)), 6.59 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-*H* (C3)), 5.80 (s, 2H, Ar- NH_2), 4.30 (q, $^3J = 7.10$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 1.36 (t, $^3J = 7.10$ Hz, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

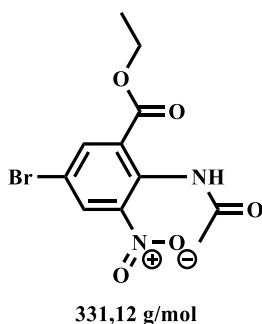
FD-MS: m/z : 243,05 (100 %, M^+), (berechnet: 242,99).

2-Acetylamino-5-brombenzoesäureethylester**Vorschrift****REN-SP-179**

In einem Rundkolben (100 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler wurde 5-Bromanthranilsäureethylester (1,405 g, 5,76 mmol, 1 Äq.) in 80 mL Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit Argon entgast. In einem separaten 50 mL Rundkolben wurde Acetanhydrid (1,62 mL, 17,23 mmol, 3 Äq.) in 20 mL Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit Argon entgast. Mit Hilfe einer Spritze wurde die Lösung des Acetanhydrids der Ethylesterlösung zugesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch in einen Scheidetrichter überführt und mehrmals mit verdünnter wässriger Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Dichlormethanphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt, wodurch 2-Acetylamino-5-brombenzoesäureethylester (1,483 g, 5,183 mmol, Ausbeute = 90%) erhalten wurde.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 11,03 (s, 1H, -NH-), 8.63 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H, Ar-H (C3)), 8.14 (ds, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.61 (dd, ³J = 9.0 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, Ar-H (C4)), 4.38 (q, ³J = 7.10 Hz, 2H, -CH₂-CH₃), 2.23 (s, 3H, -CO-CH₃), 1.42 (t, ³J = 7.10 Hz, 3H, -CH₂-CH₃).

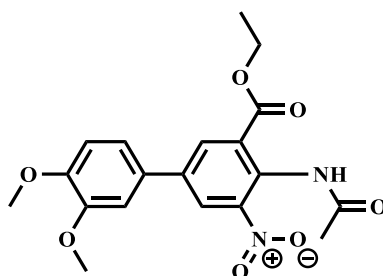
¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 169.20 (-COOCH₃), 167.31 (-NH-CO-), 140.77 (Ar-C-NH₂), 137.38 (Ar-C-H (C4)), 133.37 (Ar-C-H (C6)), 122.11 (Ar-C-H (C3)), 116.72 (Ar-C-COOCH₃), 114.84 (Ar-C-Br), 62.01 (-COOCH₂CH₃), 25.63 (-CO-CH₃), 14.29 (-COOCH₂CH₃).

2-Acetylamino-5-brom-3-nitrobenzoesäureethylester**Vorschrift****REN-SP-185**

In einem Zweihalsrundkolben (25 mL) mit aufgesetztem Innenthermometer wurde 2-Acetylamino-5-brombenzoesäureethylester (1,0 g, 3,51 mmol, 1 Äq.) in 1 mL Eisessig suspendiert. Danach wurden 3 mL konzentrierte Schwefelsäure so zugegeben, dass die Innentemperatur 35°C nicht überschritt. Die resultierende Lösung wurde im Eis/Kochsalz-Bad auf 10 °C gekühlt. In einem separaten Glasgefäß wurden konzentrierte Schwefelsäure (0,32 mL, 5,77 mmol, 1,64 Äq.) und konzentrierte Salpetersäure (0,52 mL, 8,1 mmol, 2,31 Äq.) unter Eiskühlung für ca. 10 Minuten gerührt. Diese Nitriersäurelösung wurde der Eduktlösung sehr langsam tropfenweise mit Hilfe einer Glaspipette unter starkem Rühren und Temperaturkonstanz zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf einen mit ca. 10 g Eis befüllten Büchnertrichter gegeben und der entstandene Feststoff nach ca. 15 Minuten filtriert. Der Filtrerrückstand wurde so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat Universalindikatorpapier nicht mehr rot färbte. Der Filtrerrückstand wurde vollständig in Ethylacetat aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Ethylacetat wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, wodurch 2-Acetylamino-5-brom-3-nitrobenzoesäureethylester (0,11 g, 0,33 mmol, Ausbeute = 10%)

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 10.30 (s, 1H, -NH-), 8.32 (s, 1H, Ar-H (C4)), 8.21 (s, 1H, Ar-H (C6)), 4.43 (q, ³J = 7.10 Hz, 2H, -CH₂-CH₃), 2.22 (s, 3H, -CO-CH₃), 1.44 (t, ³J = 7.10 Hz, 3H, -CH₂-CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 168.67 (-COOCH₃), 165.25 (-NH-CO-), 144.78 (Ar-C-NH-), 137.70 (Ar-C-H), 132.24 (Ar-C-H), 131.47 (Ar-C-NO₂), 124.30 (Ar-C-COOCH₃), 116.23 (Ar-C-Br), 62.92 (-COOCH₂CH₃), 24.32 (-CO-CH₃), 14.24 (-COOCH₂CH₃).

2-Acetylamino-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-nitrobenzoessäureethylester

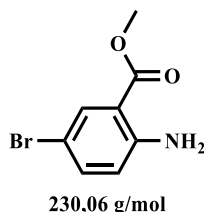
388,38 g/mol

Vorschrift**REN-SP-190**

In einem sekurierten Schlenkkolben (25 mL) wurden 6 mL 1,4-Dioxan unter Rühren für ca. 30 Minuten mit Argon entgast. Im Argongegenstrom wurden 2-Acetylamino-5-brom-3-nitrobenzoessäureethylester (0,1 g, 0,30 mmol, 1 Äq.) und 3,4-Dimethoxyphenylboronsäure (0,066 g, 0,360 mmol, 1,2 Äq.) hinzugefügt. In einem separaten Rundkolben (5 mL) wurden 1,7 mL einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (0,835 g, 6 mmol, 20 Äq.) mit Argon unter Rühren innerhalb von 30 Minuten entgast. Mit Hilfe einer Transferkanüle wurde die Kaliumcarbonatlösung in das Reaktionsgemisch überführt. Die resultierende Lösung wurde im Argongegenstrom mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium-(0) (0,014 g, 12 µmol, 0,04 Äq.) versetzt und über Nacht bei 85 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch im Vakuum vom 1,4-Dioxan befreit und mit 2 M Salzsäure neutralisiert. Anschließend wurde mit Ethylacetat und Wasser extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Dichlormethan = 3:1, dann Cyclohexan/Dichlormethan = 1:1, dann Ethylacetat/Methanol = 10:1). 2-Acetylamino-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-nitrobenzoessäureethylester (0,07 g, 0,18 mmol, Ausbeute = 60%) wurde als gelbes Pulver erhalten.

DC: $R_f = 0,53$ (Ethylacetat/Methanol = 10:1). **$^1\text{H-NMR}$:** (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 10.28 (s, 1H, -NH-), 8.35 (ds, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, Ar-H (C4)), 8.23 (ds, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.15 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1H, Ar-H (C6')), 7.05 (ds, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H (C2')), 6.97 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H (C5')), 4.45 (q, $^3J = 7.10$ Hz, 2H, -CH₂-CH₃), 3.97 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 3.94 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 2.25 (s, 3H, -CO-CH₃), 1.44 (t, $^3J = 7.10$ Hz, 3H, -CH₂-CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 168.84 (-COOCH₃), 166.38 (-NH-CO-), 149.90 (Ar-C-), 149.73 (Ar-C-), 144.73 (Ar-C-), 137.49 (Ar-C-), 132.84 (Ar-C-COOCH₃), 130.41 (Ar-C-), 127.20 (Ar-C-), 123.77 (Ar-C-), 119.73 (Ar-C-), 111.82 (Ar-C-), 110.13 (Ar-C-), 62.51 (-COOCH₂CH₃), 56.31 (Ar-O-CH₃), 56.19 (Ar-O-CH₃), 24.36 (-CO-CH₃), 14.32 (-COOCH₂CH₃).

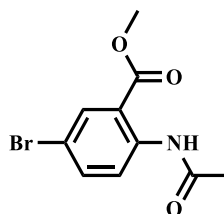
5-Bromanthranilsäuremethylester**Vorschrift****REN-SP-188**

In einem Rundkolben (25 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler und Trockenrohr (Calciumchlorid) wurde 5-Bromanthranilsäure (4,32 g, 20,00 mmol, 1 Äq.) in 100 mL Methanol gelöst und mit 4 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit wässriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und Methanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser und Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wurde mehrfach mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Dichlormethan = 2:1), wodurch 5-Bromanthranilsäuremethylester (1,700 g, 7,39 mmol, Ausbeute = 37%) als gelbliches Öl erhalten wurde.

DC: $R_f = 0,51$ (Cyclohexan/Dichlormethan = 2:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 7.96 (ds, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, Ar-*H* (C6)), 7.32 (dd, $^3J = 8.7$, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, Ar-*H* (C4)), 6.56 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1H, Ar-*H* (C3)), 5.74 (s, 2H, Ar- NH_2), 3.87 (s, 3H, $-\text{COOCH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (100 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 167.61 ($-\text{COOCH}_3$), 149.43 (Ar-C- NH_2), 136.85 (Ar-C-), 133.53 (Ar-C-*H* (C6)), 118.48 (Ar-C-*H* (C3)), 112.14 (Ar-C- COOCH_3), 107.44 (Ar-C-Br), 51.89 ($-\text{COOCH}_3$).

2-Acetylamino-5-brombenzoesäuremethylester

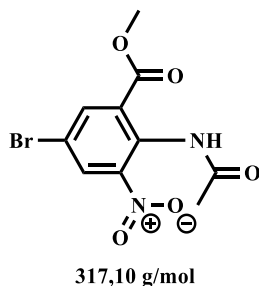
272,10 g/mol

Vorschrift**REN-SP-189**

In einem Rundkolben (250 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler wurde 5-Bromanthranilsäuremethylester (1,50 g, 6,52 mmol, 1 Äq.) in 100 mL Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit Argon entgast. In einem separaten 50 mL Rundkolben wurde Acetanhydrid (1,8 mL, 19,17 mmol, 3 Äq.) in 20 mL Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit Argon entgast. Mit Hilfe einer Spritze wurde die Lösung des Acetanhydrids der Ethylesterlösung zugesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch in einen Scheidetrichter überführt und mehrmals mit verdünnter wässriger Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen. Die Dichlormethanphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt, wodurch 2-Acetylamino-5-brombenzoesäuremethylester (1,632 g, 5,99 mmol, Ausbeute = 92%) erhalten wurde.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 10.97 (s, 1H, -NH-), 8.63 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H, Ar-H (C3)), 8.14 (s, 1H, Ar-H (C6)), 7.62 (d, ³J = 9.0 Hz, 1H, Ar-H (C4)), 3.93 (s, 3H, -COOCH₃), 2.23 (s, 3H, -CO-CH₃).

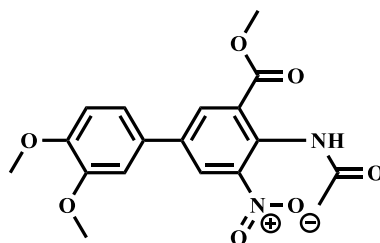
¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 169.13 (-COOCH₃), 167.67 (-NH-CO-), 140.69 (Ar-C-NH₂), 137.44 (Ar-C-H (C4)), 133.37 (Ar-C-H (C6)), 122.06 (Ar-C-H (C3)), 116.35 (Ar-C-COOCH₃), 114.83 (Ar-C-Br), 52.73 (-COOCH₃), 25.59 (-CO-CH₃).

2-Acetylamino-5-brom-3-nitrobenzoesäuremethylester**Vorschrift****REN-XK-067**

In einem Zweihalsrundkolben (50 mL) mit aufgesetztem Innenthermometer wurde 2-Acetylamino-5-brombenzoesäuremethylester (5,442 g, 20,00 mmol, 1 Äq.) in 5,44 mL Eisessig suspendiert. Danach wurden 10,21 mL konzentrierte Schwefelsäure so zugegeben, dass die Innentemperatur 35°C nicht überschritt. Die resultierende Lösung wurde im Eis/Kochsalz-Bad auf 10 °C gekühlt. In einem separaten Rundkolben (5 mL) wurden konzentrierte Schwefelsäure (1,94 mL, 36,4 mmol, 1,82 Äq.) und konzentrierte Salpetersäure (2,72 mL, 60 mmol, 3 Äq.) unter Eiskühlung für ca. 10 Minuten gerührt. Diese Nitriersäurelösung wurde der Eduktlösung sehr langsam tropfenweise mit Hilfe einer Glaspipette unter starkem Rühren und Temperaturkonstanz zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf einen mit ca. 100 g Eis befüllten Büchnertrichter gegeben und der entstandene Feststoff nach ca. 15 Minuten filtriert. Der Filterrückstand wurde so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat Universalindikatorpapier nicht mehr rot färbte. Der Filterrückstand wurde vollständig in Ethylacetat aufgenommen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Ethylacetat wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand zweimal aus Ethanol umkristallisiert, wodurch 2-Acetylamino-5-brom-3-nitrobenzoesäuremethylester (0,922 g, 2,91 mmol, Ausbeute = 15%)

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 10.23 (s, 1H, -NH-), 8.31 (ds, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H (C4)), 8.19 (ds, ⁴J = 2.3 Hz, 1H, Ar-H (C6)), 3.97 (s, 3H, -COOCH₃), 2.22 (s, 3H, -CO-CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 168.66 (-COOCH₃), 165.61 (-NH-CO-), 144.67 (Ar-C-), 137.71 (Ar-C-), 132.25 (Ar-C-), 131.36 (Ar-C-), 124.11 (Ar-C-), 116.25 (Ar-C-), 52.46 (-COOCH₃), 254.26 (-CO-CH₃).

2-Acetylamino-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-nitrobenzoesäuremethylester

374,35 g/mol

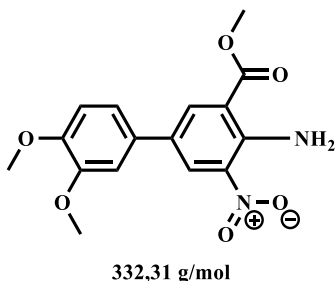
Vorschrift**REN-XK-065**

In einem sekurierten Schlenkkolben (100 mL) wurden 45 mL 1,4-Dioxan unter Rühren für ca. 30 Minuten mit Argon entgast. Im Argongegenstrom wurden 2-Acetylamino-5-brom-3-nitrobenzoesäuremethylester (0,7 g, 2,21 mmol, 1 Äq.) und 3,4-Dimethoxyphenylboronsäure (0,462 g, 2,54 mmol, 1,2 Äq) hinzugefügt. In einem separaten Rundkolben (25 mL) wurden 12 mL einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (5,845 g, 42 mmol, 20 Äq.) mit Argon unter Rühren innerhalb von 30 Minuten entgast. Mit Hilfe einer Transferkanüle wurde die Kaliumcarbonatlösung in das Reaktionsgemisch überführt. Die resultierende Lösung wurde im Argongegenstrom mit Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium-(0) (0,098 g, 84 µmol, 0,04 Äq.) versetzt und über Nacht bei 85 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch im Vakuum vom 1,4-Dioxan befreit und mit 2 M Salzsäure neutralisiert. Anschließend wurde mit Ethylacetat und Wasser extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mehrfach mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel adsorbiert und säulenchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1, dann Cyclohexan/ Ethylacetat = 1:1). 2-Acetylamino-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-nitrobenzoesäuremethylester (0,29 g, 0,77 mmol, Ausbeute = 35%) wurde als gelbes Pulver erhalten.

DC: $R_f = 0,3$ (Cyclohexan/ Ethylacetat = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, CDCl_3); δ [ppm] = 10.24 (s, 1H, -NH-), 8.35 (ds, $^4J = 2.2$ Hz, 1H, Ar-H (C4)), 8.24 (ds, $^4J = 2.1$ Hz, 1H, Ar-H (C6)), 7.15 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1H, Ar-H (C6')), 7.05 (ds, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, Ar-H (C2')), 6.97 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H (C5')), 3.99 (s, 3H, -COOCH₃), 3.97 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 3.94 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 2.25 (s, 3H, -CO-CH₃).

¹³C-NMR: (100 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 168.85 (-COOCH₃), 166.80 (-NH-CO-), 149.90 (Ar-C-), 149.72 (Ar-C-), 144.71 (Ar-C-), 137.48 (Ar-C-), 132.78 (Ar-C-COOCH₃), 130.38 (Ar-C-), 130.25 (Ar-C-), 127.23 (Ar-C-), 123.50 (Ar-C-), 119.69 (Ar-C-), 111.79 (Ar-C-), 110.02 (Ar-C-), 56.29 (Ar-O-CH₃), 56.17 (Ar-O-CH₃), 53.21 (-COOCH₃), 24.32 (-CO-CH₃).

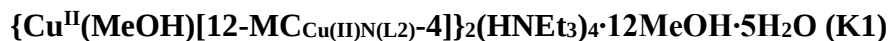
5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-nitro-anthranilsäuremethylester**Vorschrift****REN-XK-079**

2-Acetylamino-5-(3,4-dimethoxyphenyl)-3-nitrobenzoesäuremethylester (0,374 g, 1 mmol, 1 Äq) wurde in einem Rundkolben (10 mL) mit aufgesetztem Rückflusskühler in 1 mL Ethanol, 3 mL Ethylenglykol und 2 mL konzentrierter Salzsäure aufgenommen und bei 180 °C Badtemperatur unter Rückfluss für ca. 1 Stunde erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die rote Lösung mit Ethylacetat und Wasser extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand auf Kieselgel adsorbiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Cyclohexan/Ethylacetat = 3:1, dann Ethylacetat 100%) konnte 5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-nitro-anthranilsäuremethylester (0,180g, 0,54 mmol, Ausbeute = 54%) als roter Feststoff erhalten werden.

¹H-NMR: (400 MHz, CDCl₃); δ [ppm] = 8.39 (m, 4H), 7.12 (m, 2H), 7.01 (d, ³J = 7.9 Hz, 1H), 3.89 (s, 3H, -COOCH₃), 3.84 (s, 3H, Ar-O-CH₃), 3.78 (s, 3H, Ar-O-CH₃).

FD-MS: m/z = 331,97 (100 %, M⁺), (berechnet: 332,10).

5.4. Synthese der Komplexverbindungen



Vorschrift

REN-SP-063

L2 (58 mg, 0,2 mmol, 1 Äq.) wurde unter starkem Rühren in 15 mL Methanol gelöst und Kupfer(II)-chlorid (34 mg, 0,25 mmol, 1,25 Äq.) zugesetzt. Nach 10 Minuten wurde dieser Lösung Triethylamin (0,083 mL, 0,6 mmol, 3 Äq.) tropfenweise mit einer Spritze hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert und das Filtrat in einem Rollrandglas mit perforiertem Verschluss zum langsamen Einengen des Lösemittels gelagert. Zur Gewährleistung der Kristallisation wurde wiederholt filtriert. Nach einer Woche konnte **K1** (12,4 mg, 0,54 mmol, Ausbeute = 7%) in Form dunkelgrüner nadelförmiger Kristalle erhalten werden.

Röntgenstrukturanalyse: Tabelle 5.7.1.

$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L4})\text{-4}}] (\text{K2})$ **Vorschrift****REN-SP-363**

L4 (54 mg, 0,1 mmol, 1 Äq.) wurde unter starkem Rühren in 15 mL Methanol gelöst und Kupfer(II)-perchlorathexahydrat (46 mg, 0,125 mmol, 1,25 Äq.) zugesetzt. Nach 10 Minuten wurde dieser Lösung Morpholin (0,04 mL, 0,4 mmol, 4 Äq.) tropfenweise mit einer Spritze hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert und mit wenig kaltem Methanol mehrmals gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum konnte **K2** (60 mg, 0,024 mmol, Ausbeute = 95%) als grünes Pulver erhalten werden. Das Filtrat wurde in einem Rollrandglas mit perforiertem Verschluss zum langsamen Einengen des Lösemittels gelagert. Nach einer Woche konnte **K2** (9,25 mg, 0,54 mmol, Ausbeute = 22%) in Form dunkelgrüner plättchenförmiger Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren

Röntgenstrukturanalyse: Tabelle 5.7.1.

$\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L1})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_4[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L4)}-4]$ (K3**)**

Vorschrift

REN-SP-379/405

L4 (54 mg, 0,1 mmol, 1 Äq.) wurde unter starkem Rühren in 8 mL Acetonitril suspendiert und Mangan(II)-chloriddihydrat (20 mg, 0,125 mmol, 1,25 Äq.) zugesetzt. Nach 10 Minuten wurde dieser Suspension Triethylamin (0,028 mL, 0,2 mmol, 2 Äq.) tropfenweise mit einer Spritze hinzugefügt. In einem separaten Glasgefäß wurde **co-L1** (Benzoesäure) (12 mg, 0,1 mmol, 1 Äq) in 2 mL Acetonitril gelöst und mit Triethylamin 0,014 mL, 0,1 mmol, 1 Äq) versetzt. Diese Lösung wurde der Suspension hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde in einem Rollrandglas mit perforiertem Verschluss zum langsamen Einengen des Lösemittels gelagert. Nach einer Woche wurde **K3** (20 mg, 0,006 mmol, Ausbeute = 25%) in Form eines braunen Pulvers isoliert. Es wurde aus 5 mL eines 1:5 Gemisches Dimethylformamid/Chloroform umkristallisiert. Nach einer Woche konnte **K3** in Form dunkelbrauner plättchenförmiger Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren.

Röntgenstrukturanalyse: Tabelle 5.7.2.

Mn^{II}(co-L2)₂(DMF)₃(H₂O)₃[12-MC_{Mn(III)}N(L1)-4]·(DMF)₅ (K4)

Vorschrift

REN-SP-421

Salicylhydroxamsäure (**L1**) (31 mg, 0,2 mmol, 1 Äq.) wurde unter starkem Rühren in 10 mL Ethanol gelöst und Mangan(II)-chloriddihydrat (40 mg, 0,25 mmol, 1,25 Äq.) zugesetzt. Nach 10 Minuten wurde dieser Lösung Triethylamin (0,055 mL, 0,4 mmol, 2 Äq.) tropfenweise mit einer Spritze hinzugefügt. In einem separaten Glasgefäß wurde **co-L2** (55 mg, 0,2 mmol, 1 Äq) in 5 mL Ethanol gelöst und mit Triethylamin 0,028 mL, 0,1 mmol, 1 Äq) versetzt. Diese Lösung wurde der ersten Lösung hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde filtriert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen. Nach Trocknung an der Luft wurde das gräuliche Pulver aus 5 mL Dimethylformamid umkristallisiert und erneut filtriert. Das Filtrat wurde in einem Rollrandglas mit perforiertem Verschluss zum langsamen Einengen des Lösemittels gelagert. Nach einer Woche konnte **K4** (31 mg, 0,018 mmol, Ausbeute = 36%) in Form dunkelbrauner blockförmiger Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren

Röntgenstrukturanalyse: Tabelle 5.7.2.

Mn^{II}(co-L2)₂[12-MC_{Mn(III)}N(L4)-4] (K5)

Vorschrift

REN-SP-415

L4 (54 mg, 0,1 mmol, 1 Äq.) wurde unter starkem Rühren in 8 mL Acetonitril suspendiert und Mangan(II)-chloriddihydrat (20 mg, 0,125 mmol, 1,25 Äq.) zugesetzt. Nach 10 Minuten wurde dieser Suspension Triethylamin (0,028 mL, 0,2 mmol, 2 Äq.) tropfenweise mit einer Spritze hinzugefügt. In einem separaten Glasgefäß wurde **co-L2** (28 mg, 0,1 mmol, 1 Äq) in 2 mL Acetonitril gelöst und mit Triethylamin 0,014 mL, 0,1 mmol, 1 Äq) versetzt. Diese Lösung wurde der Suspension hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde in einem Rollrandglas mit perforiertem Verschluss zum langsamen Einengen des Lösemittels gelagert. Nach drei Tagen konnte **K5** (20 mg, 7 µmol, Ausbeute = 4%) in Form dunkelbrauner plättchenförmiger Kristalle erhalten.

$\text{Y}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga(III)}}\text{N(L1)}\text{-4}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (K6)

Vorschrift

REN-SP-419

Salicylhydroxamsäure (**L1**) (31 mg, 0,2 mmol, 1 Äq.) wurde unter starkem Rühren in 10 mL Methanol gelöst und Gallium(III)-nitrathydrat (55 mg, 0,2 mmol, 1 Äq.) sowie Yttrium(III)-nitrathexahydrat (20 mg, 0,05 mmol, 0,25 Äq) zugesetzt. Nach 10 Minuten wurde dieser Lösung Triethylamin (0,055 mL, 0,4 mmol, 2 Äq.) tropfenweise mit einer Spritze hinzugefügt. In einem separaten Glasgefäß wurde **co-L2** (55 mg, 0,2 mmol, 1 Äq) in 5 mL Methanol gelöst und mit Triethylamin 0,028 mL, 0,1 mmol, 1 Äq) versetzt. Diese Lösung wurde zur ersten Lösung hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es konnten ca. 50 mg eines blauen mikrokristallinen Niederschlages isoliert werden. Dieser wurde mit wenig kaltem Methanol (ca. 2 mL) so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Blaufärbung mehr zeigte. Anschließend wurde der Feststoff an der Luft getrocknet und aus 15 mL Aceton umkristallisiert. Nach 24-stündigem langsamen Einengen des Lösemittels konnte **K6** (1 mg, 0,046 μmol , Ausbeute = 0,1%) in Form blauer plättchenförmiger Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren.

Röntgenstrukturanalyse: Tabelle 5.7.3.

Dy^{III}(co-L2)₄[(12-MC_{Ga(III)}N(L1)-4]·(MeCN)·(Me₂CO)₂ (K7)

Vorschrift

REN-SP-423

Salicylhydroxamsäure (**L1**) (31 mg, 0,2 mmol, 1 Äq.) wurde unter starkem Rühren in 10 mL Methanol gelöst und Gallium(III)-nitrathydrat (55 mg, 0,2 mmol, 1 Äq.) sowie Dysprosium(III)-nitrathexahydrat (23 mg, 0,05 mmol, 0,25 Äq) zugesetzt. Nach 10 Minuten wurde dieser Lösung Triethylamin (0,055 mL, 0,4 mmol, 2 Äq.) tropfenweise mit einer Spritze hinzugefügt. In einem separaten Glasgefäß wurde **co-L2** (55 mg, 0,2 mmol, 1 Äq) in 5 mL Methanol gelöst und mit Triethylamin 0,028 mL, 0,1 mmol, 1 Äq) versetzt. Diese Lösung wurde zur ersten Lösung hinzugefügt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte ca. 50 mg eines blauen mikrokristallinen Niederschlages isoliert werden. Dieser wurde mit wenig kaltem Methanol (ca. 2 mL) so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Blaufärbung mehr zeigte. Anschließend wurde der Feststoff an der Luft getrocknet und aus 15 mL eines Aceton/Acetonitril-Gemischs (50:1) umkristallisiert. Nach 24-stündigem langsamen Einengen des Lösemittels konnte **K7** (1 mg, 0,046 µmol, Ausbeute = 0,1%) in Form blauer plättchenförmiger Kristalle erhalten werden, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich waren.

Röntgenstrukturanalyse: Tabelle 5.7.3.

5.5. IR-Transmissionsspektren

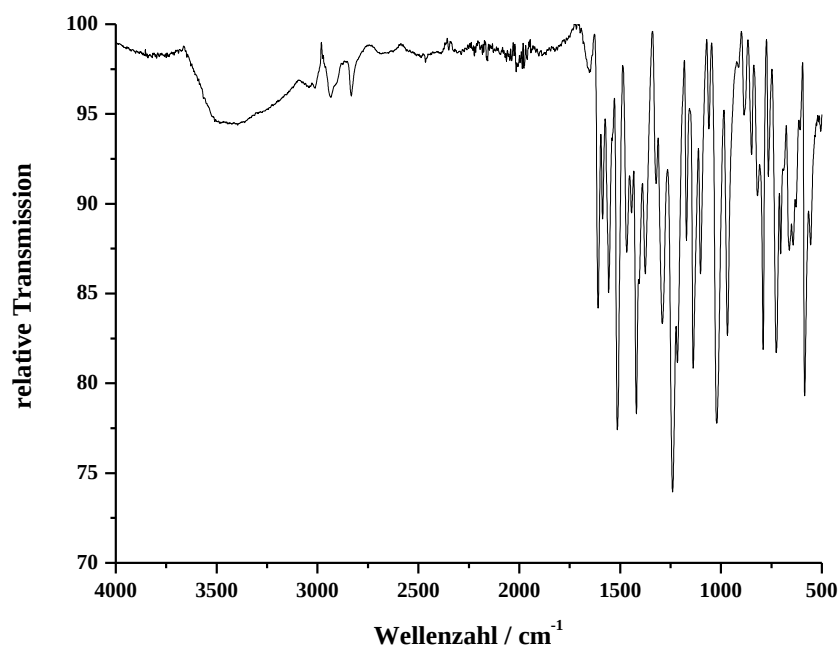


Abbildung 5.1.: IR-Transmissionsspektrum von **K1** aus MeOH.

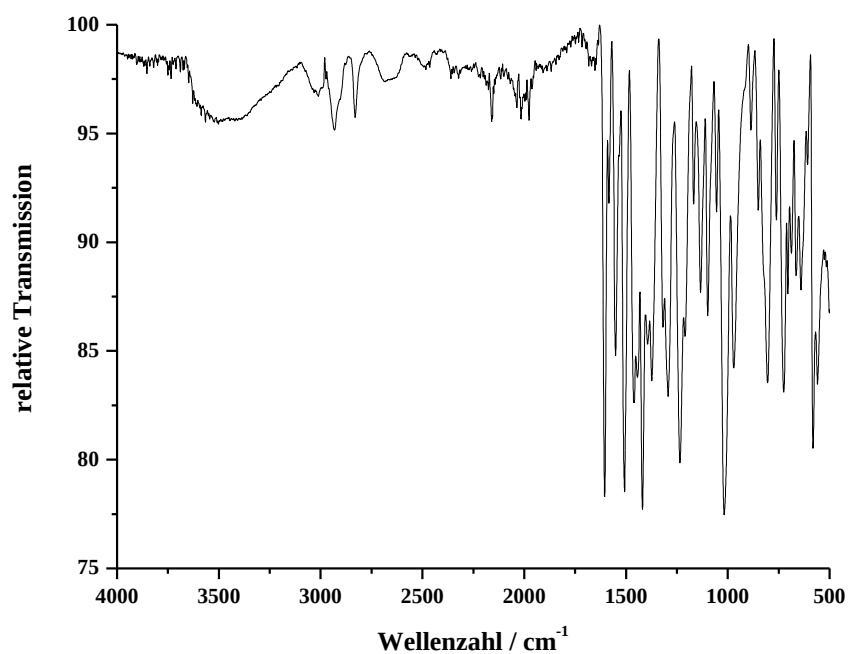


Abbildung 5.2.: IR-Transmissionsspektrum von **K1** aus Aceton.

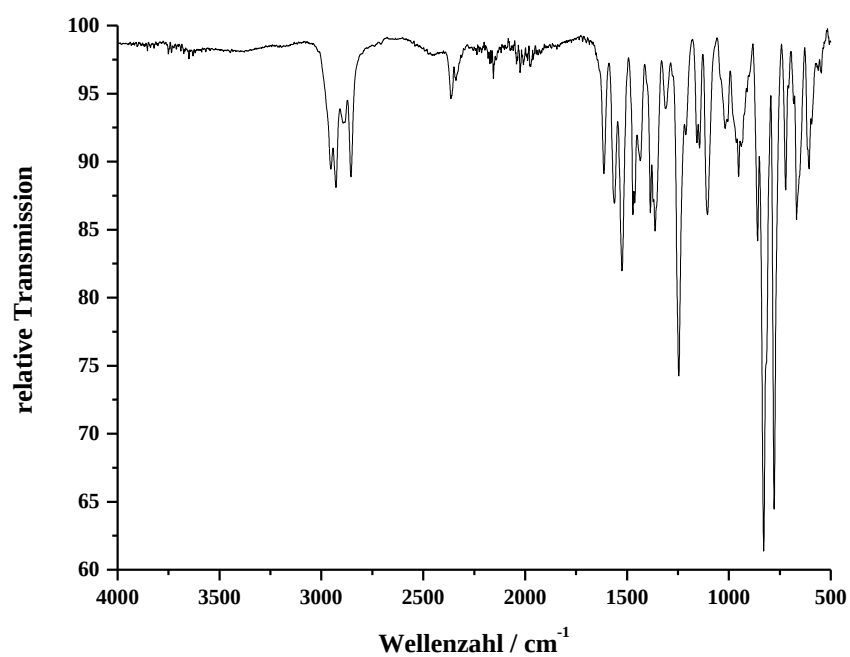


Abbildung 5.3.: IR-Transmissionsspektrum von **K2** aus MeOH.

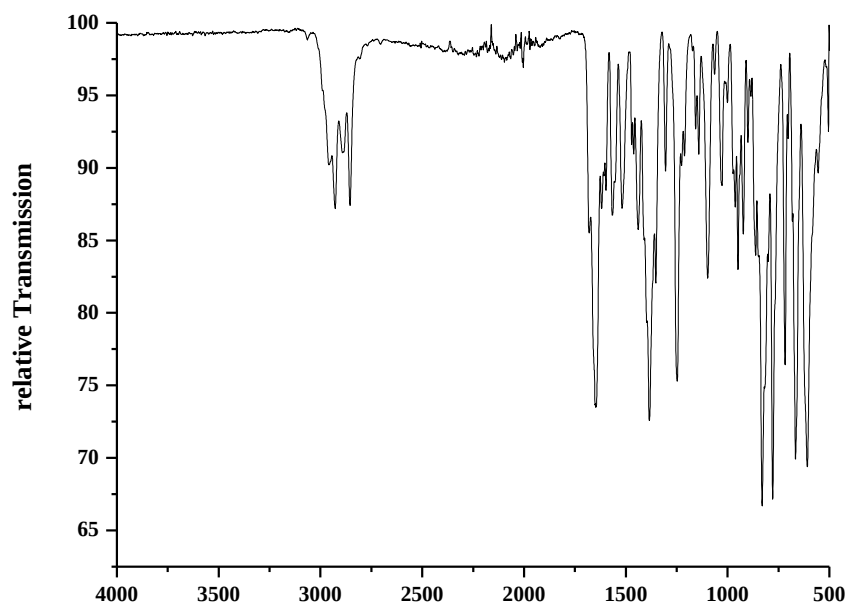


Abbildung 5.4.: IR-Transmissionsspektrum von **K3** aus DMF/CHCl₃.

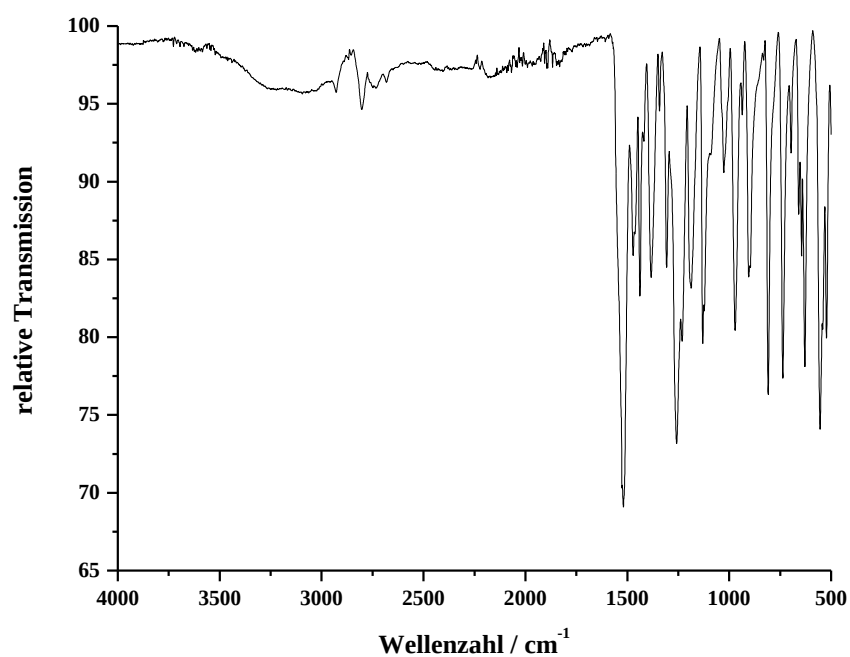


Abbildung 5.5.: IR-Transmissionsspektrum von **K4** aus DMF.

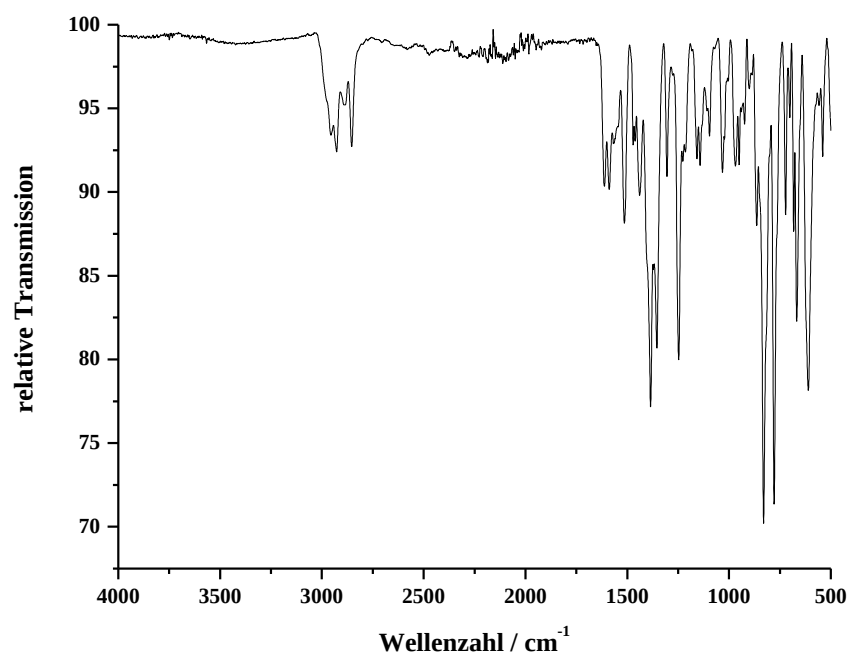


Abbildung 5.6.: IR-Transmissionsspektrum von **K5** aus CH_3CN .

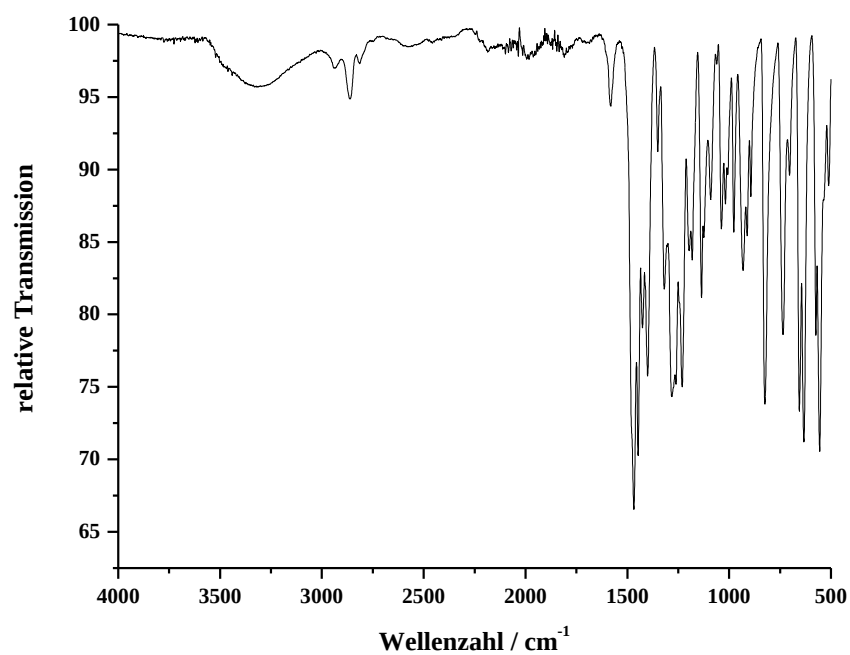


Abbildung 5.7.: IR-Transmissionsspektrum von **K6** aus Aceton.

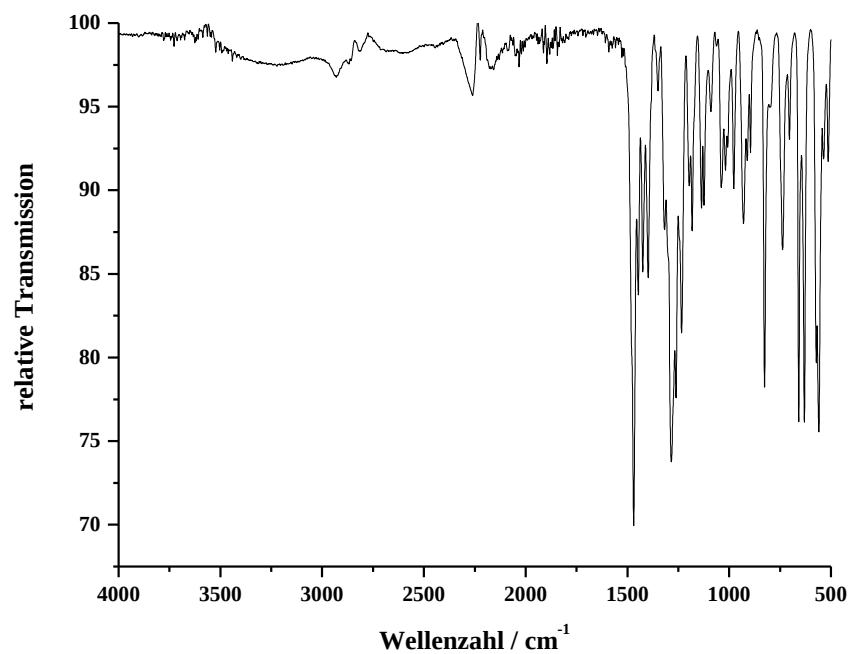


Abbildung 5.8.: IR-Transmissionsspektrum von **K7** aus Aceton.

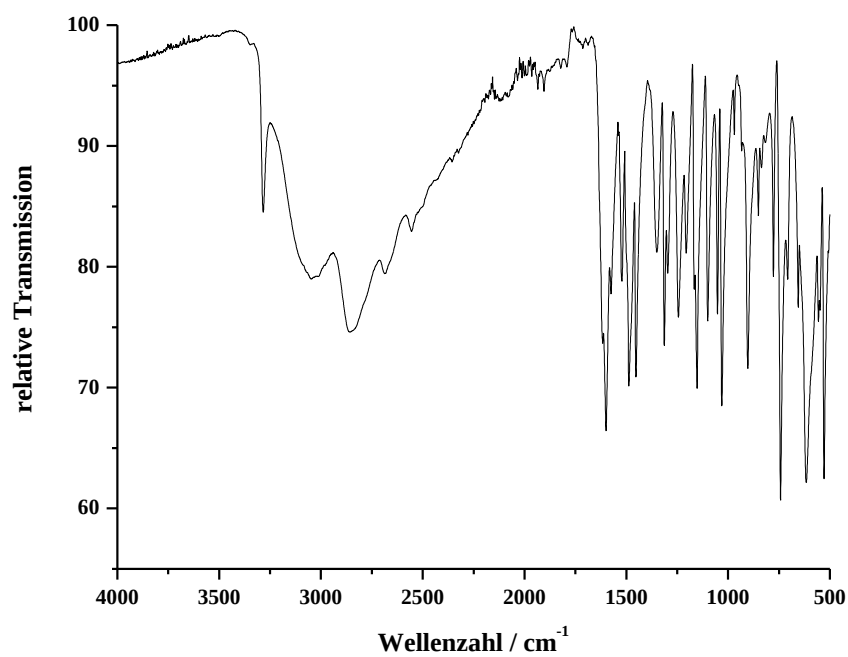


Abbildung 5.9.: IR-Transmissionsspektrum von L1.

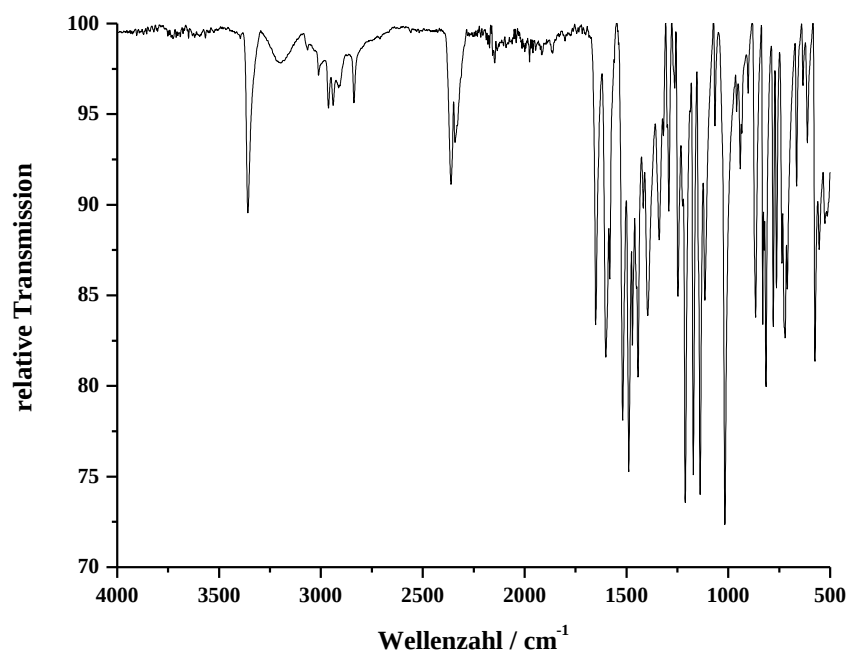


Abbildung 5.10.: IR-Transmissionsspektrum von L2.

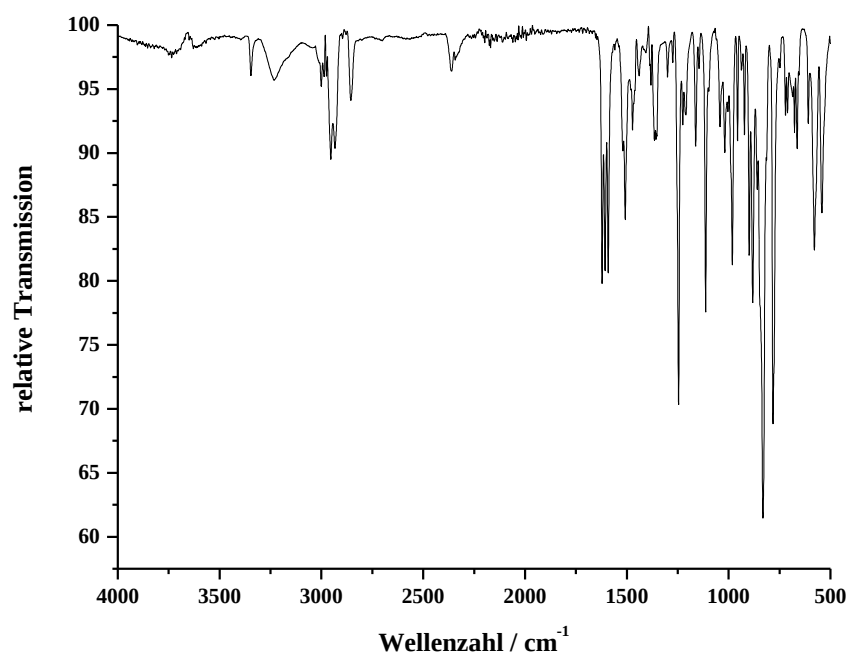


Abbildung 5.11.: IR-Transmissionsspektrum von **L4**.

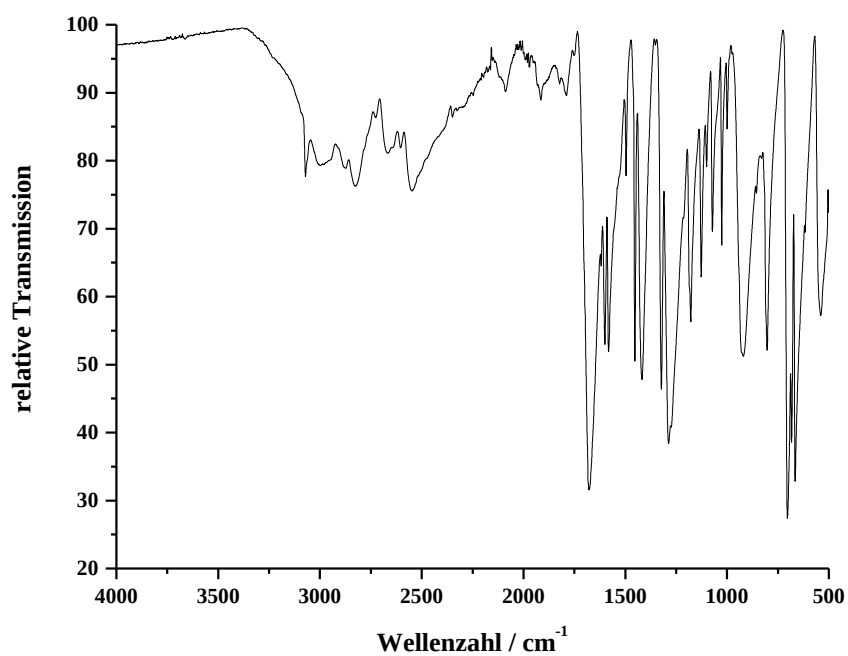


Abbildung 5.12.: IR-Transmissionsspektrum von **co-L1**.

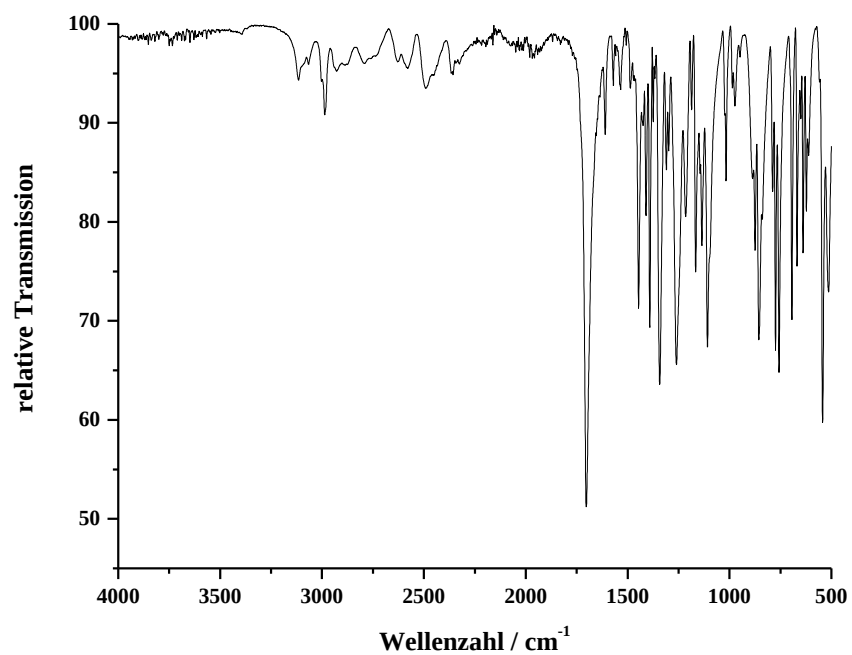


Abbildung 5.13.: IR-Transmissionsspektrum von **co-L2**.

5.6. NMR-Spektren

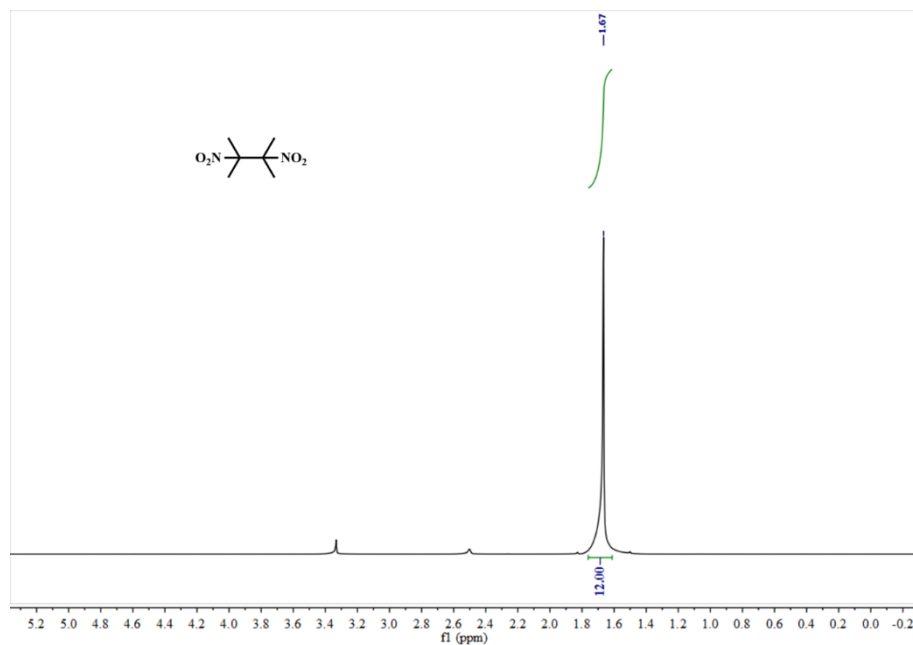


Abbildung 5.14.: ^1H -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

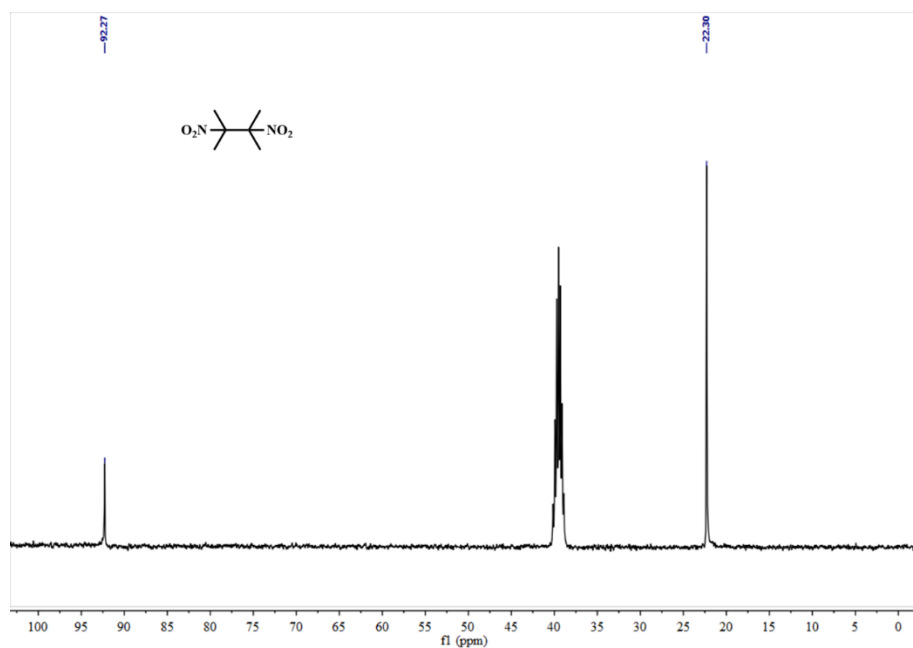
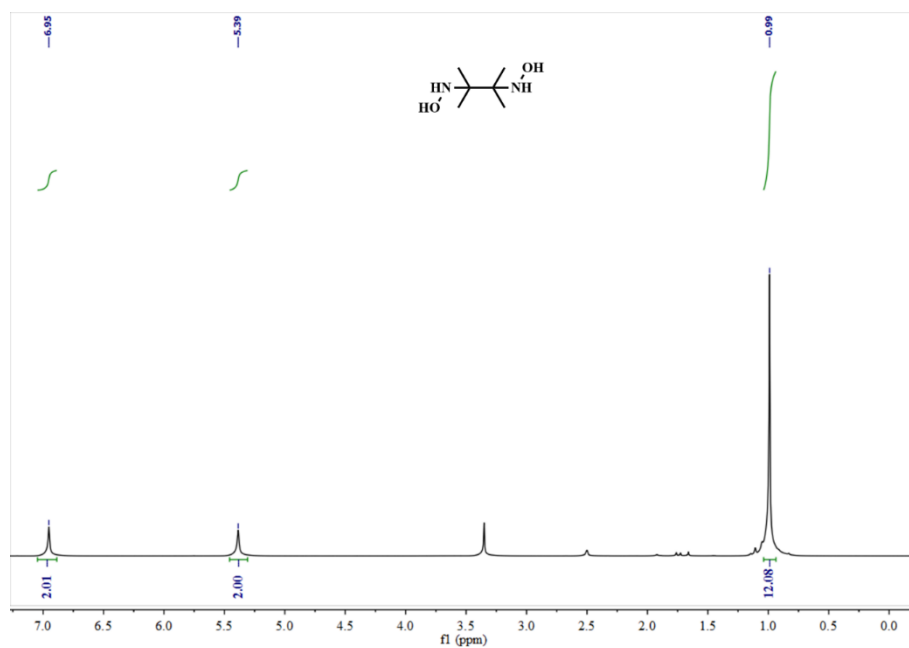
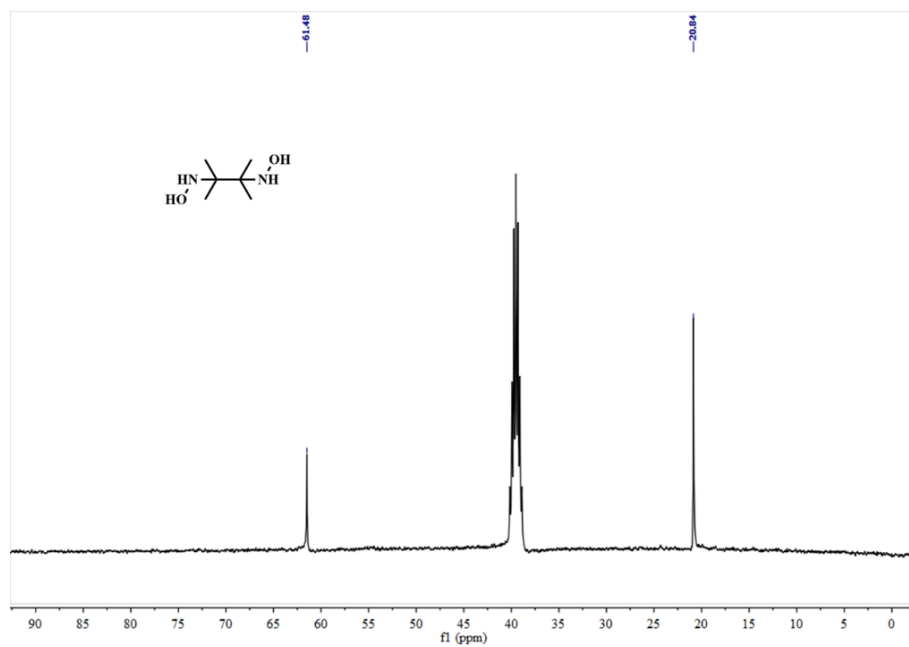


Abbildung 5.15.: ^{13}C -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.16.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.17.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

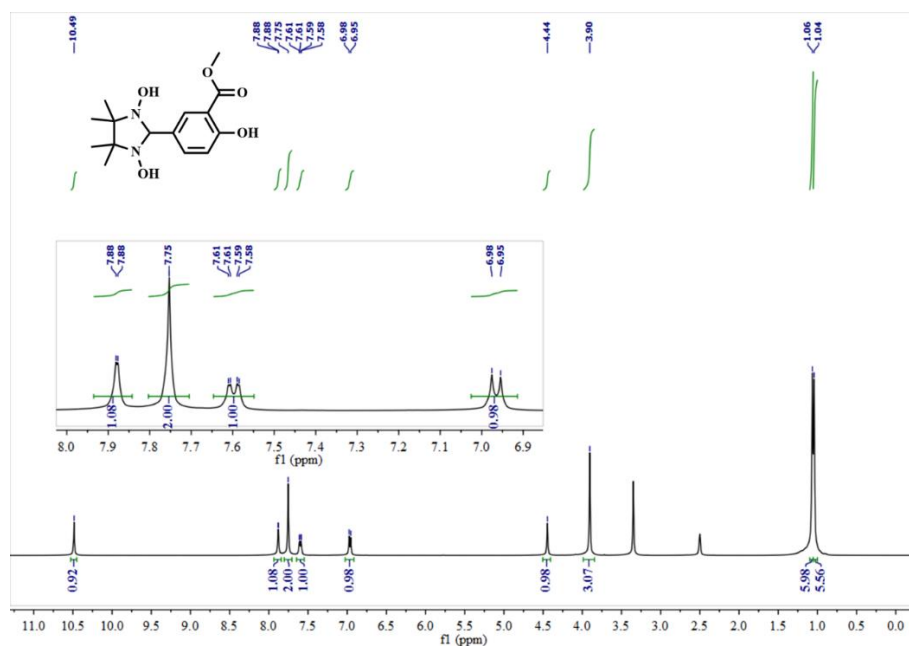


Abbildung 5.18.: ^1H -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

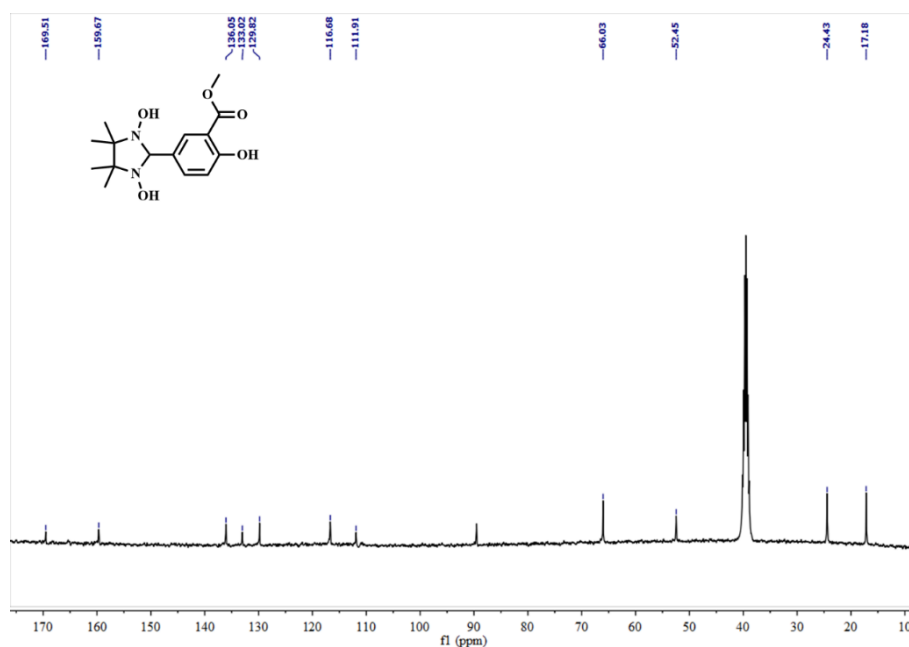
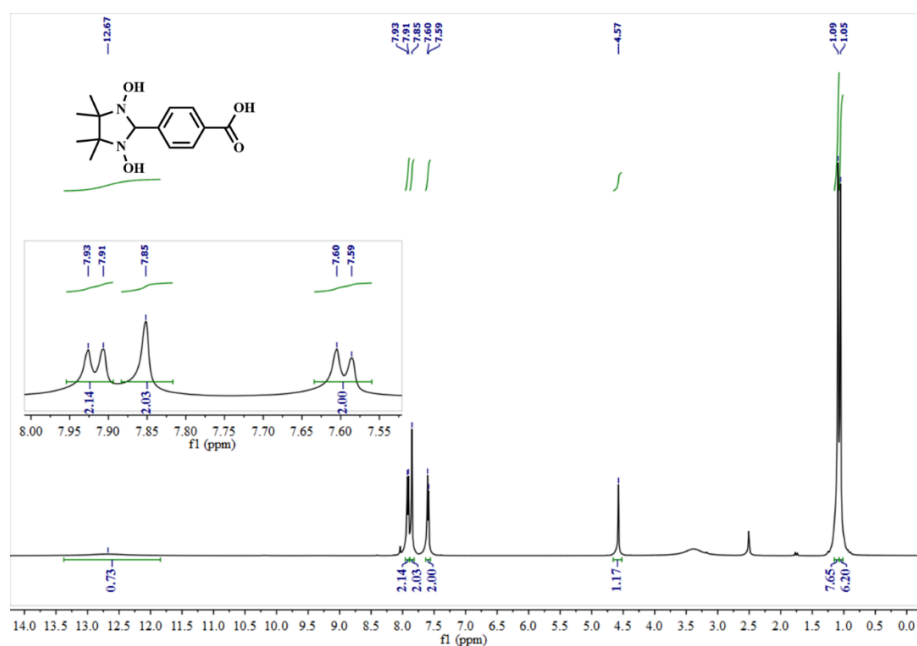
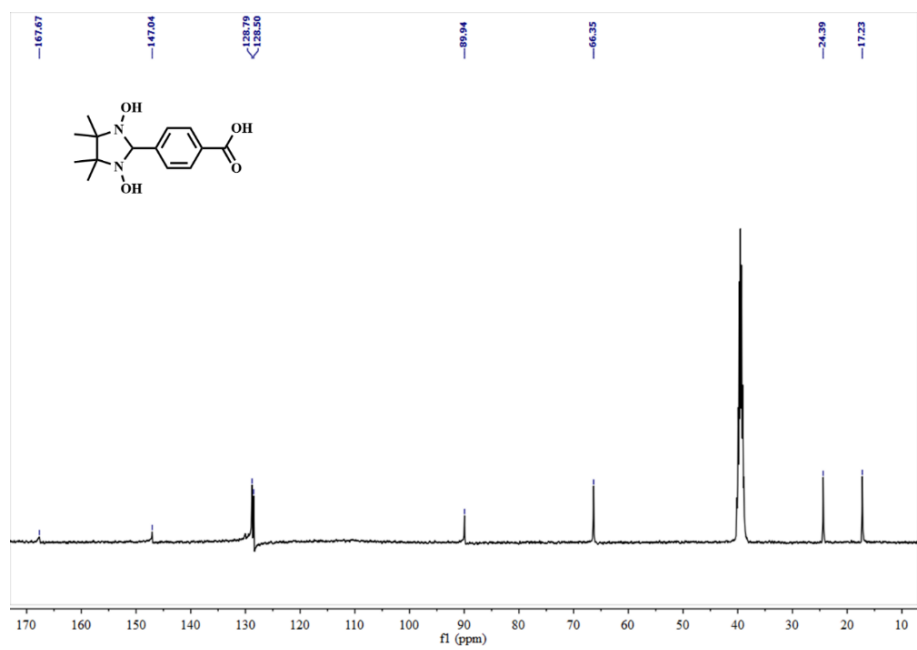


Abbildung 5.19.: ^{13}C -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.20.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.21.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

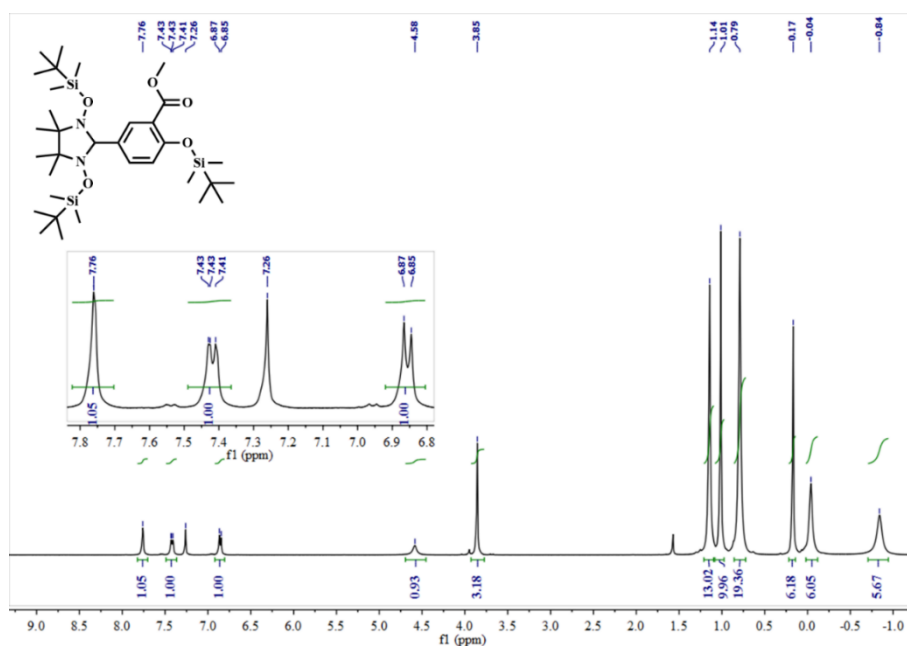


Abbildung 5.22.: ^1H -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

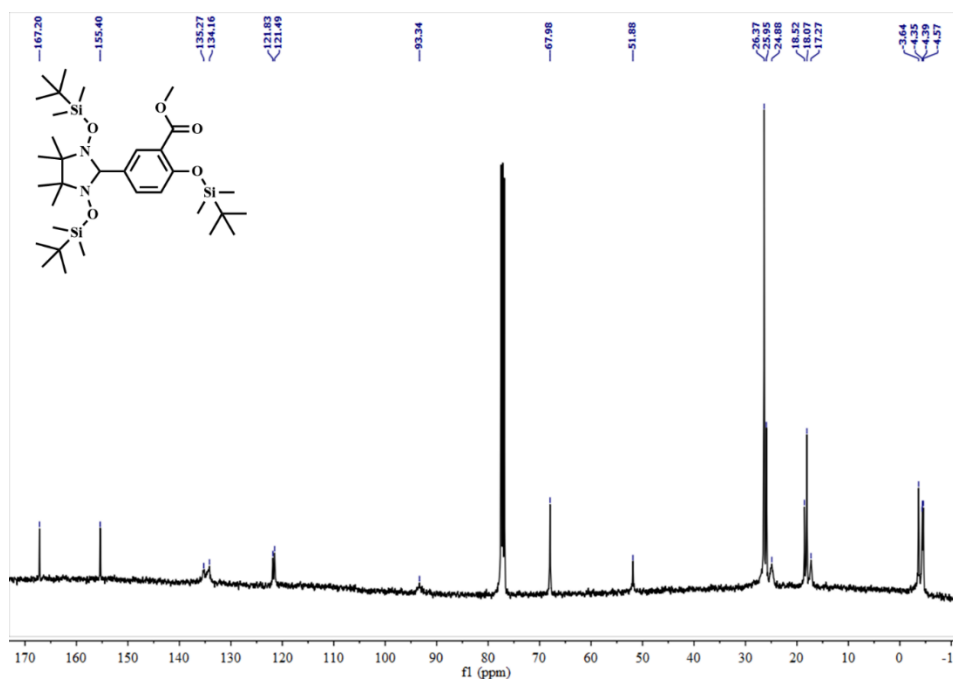
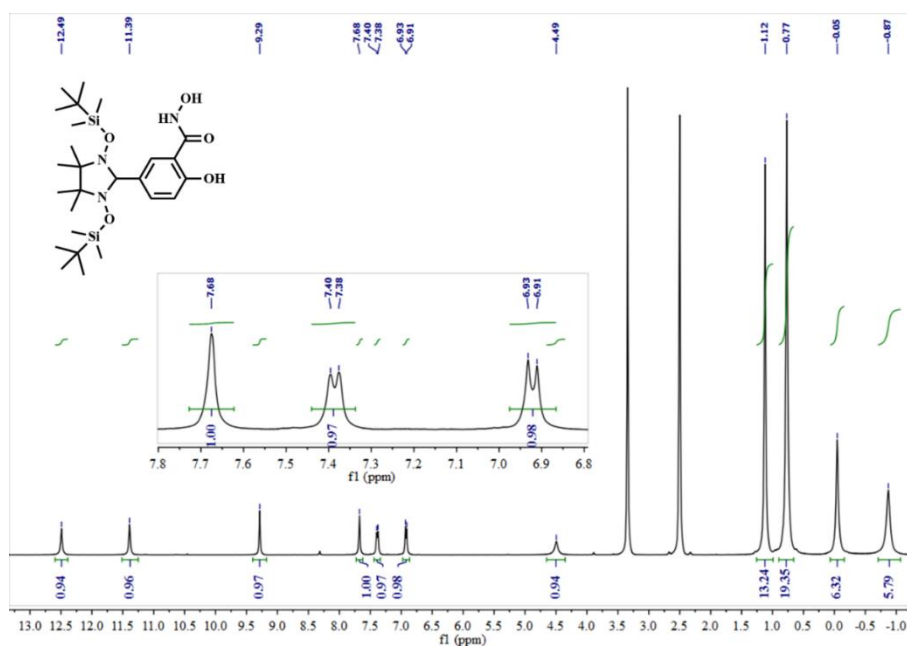
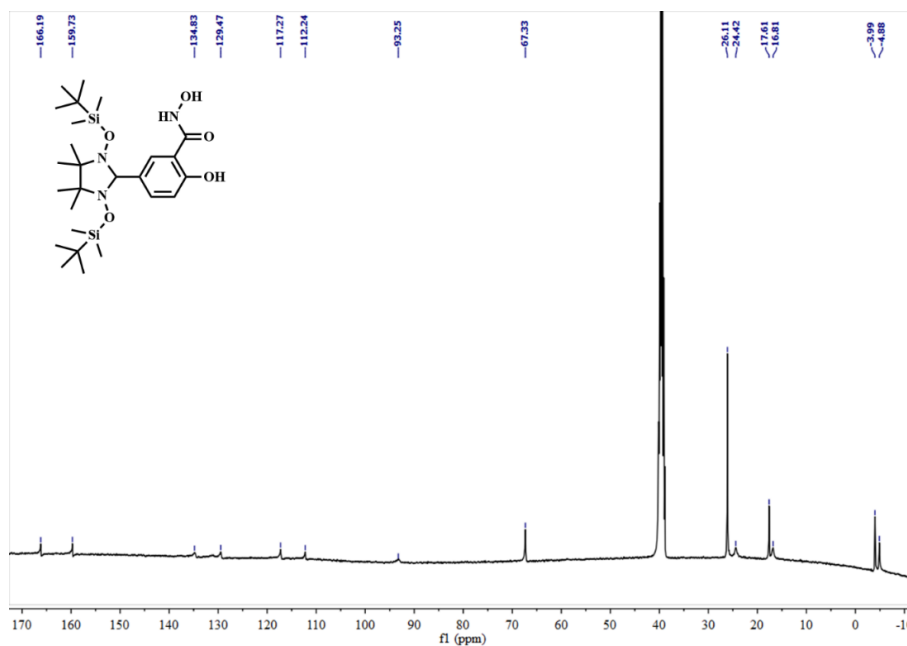


Abbildung 5.23.: ^{13}C -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.24.: ^1H -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung (**L4**).Abbildung 5.25.: ^{13}C -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung (**L4**).

5. Experimentalteil

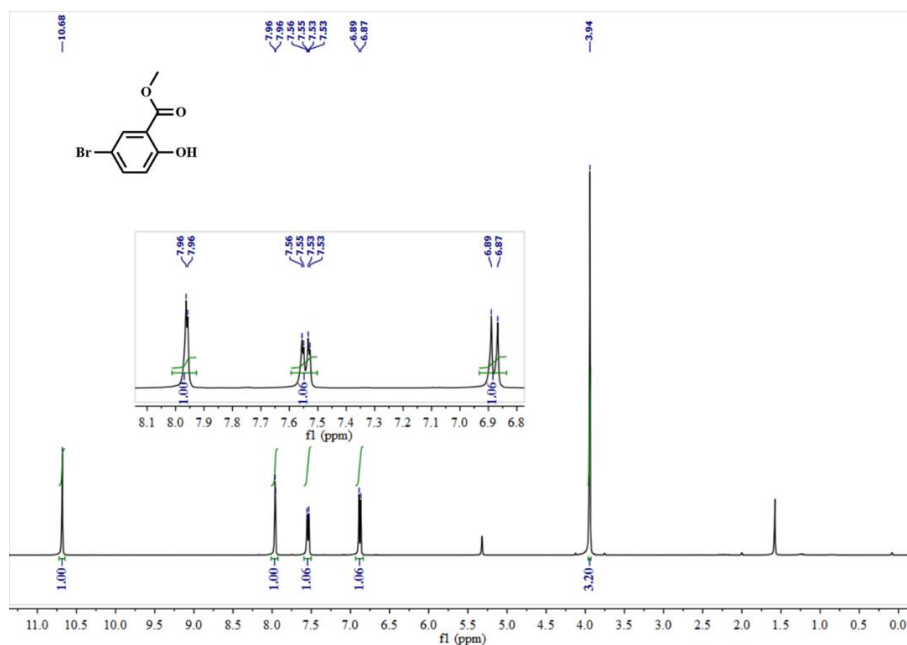


Abbildung 5.26.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der abgebildeten Verbindung.

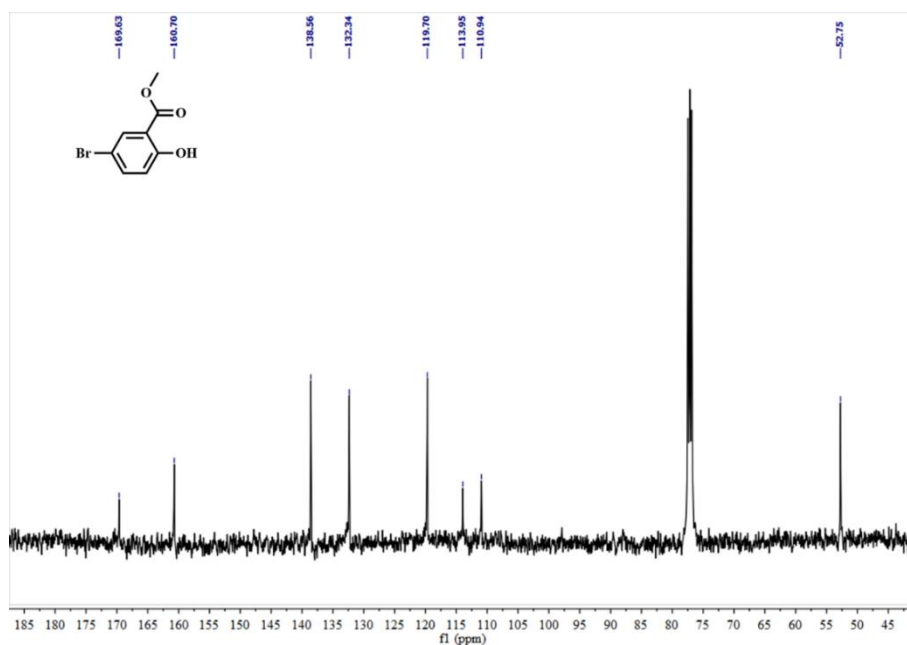
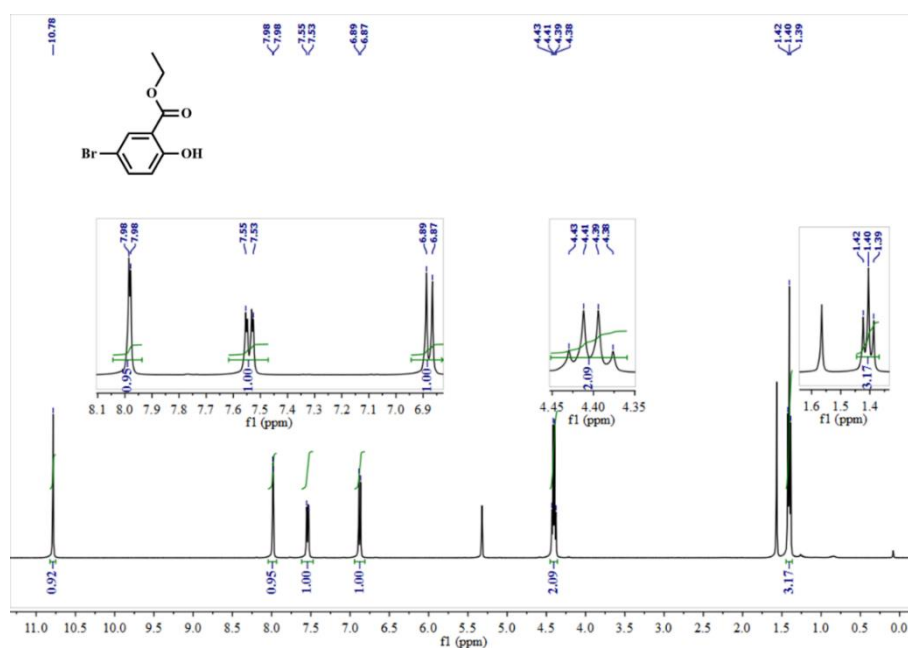
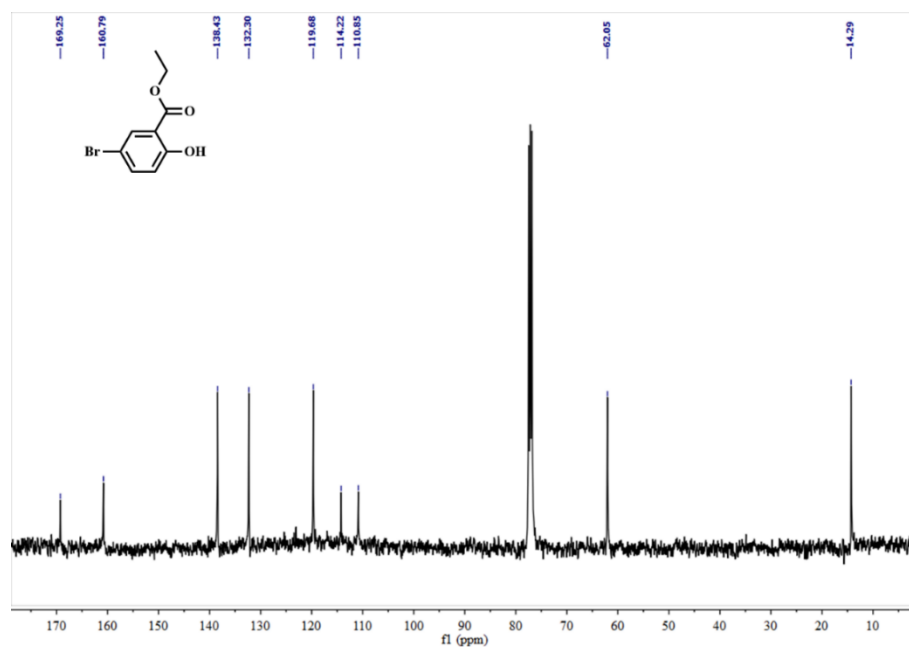


Abbildung 5.27.: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.28.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.29.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

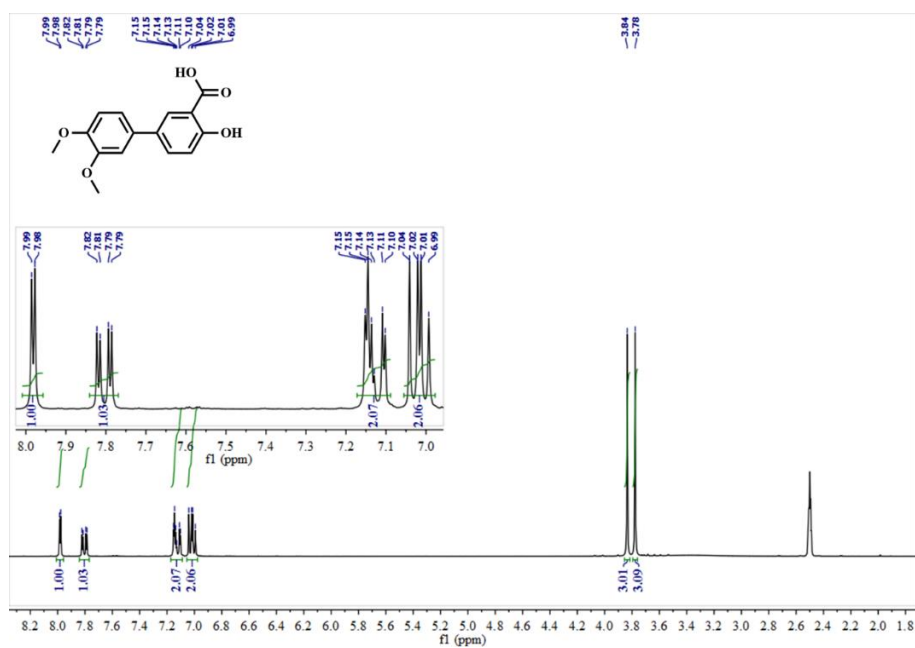


Abbildung 5.30.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

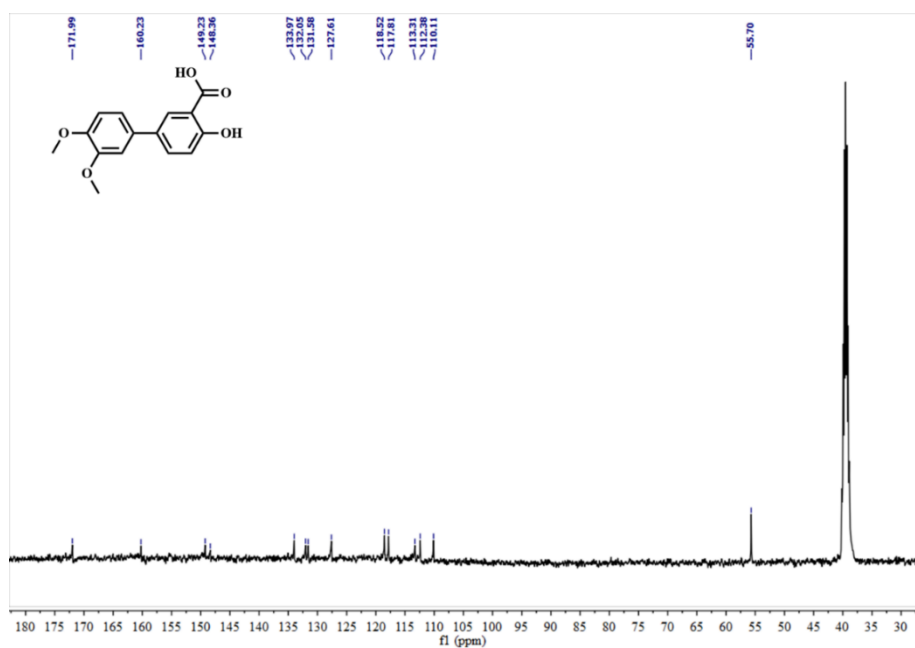
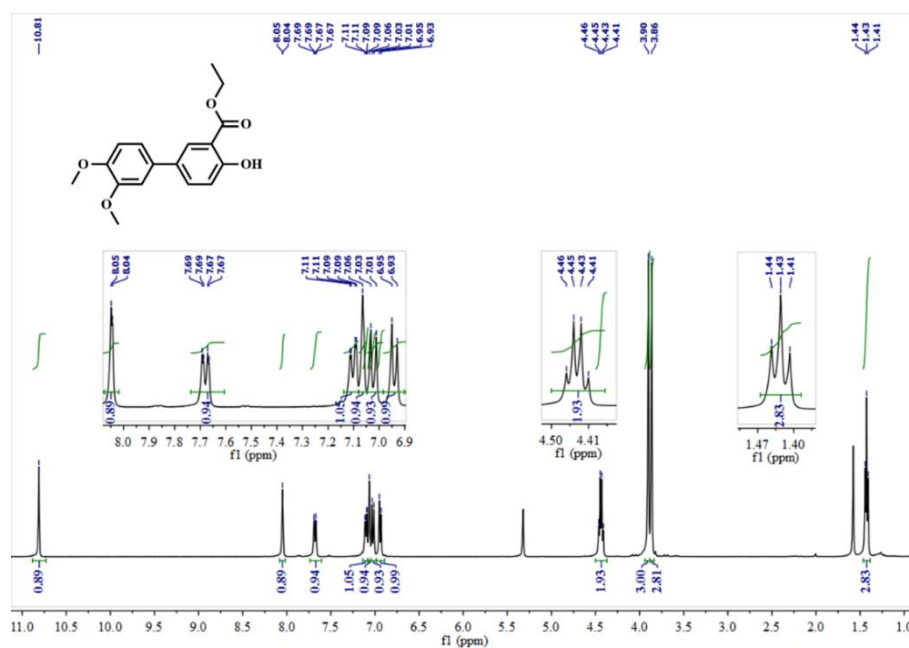
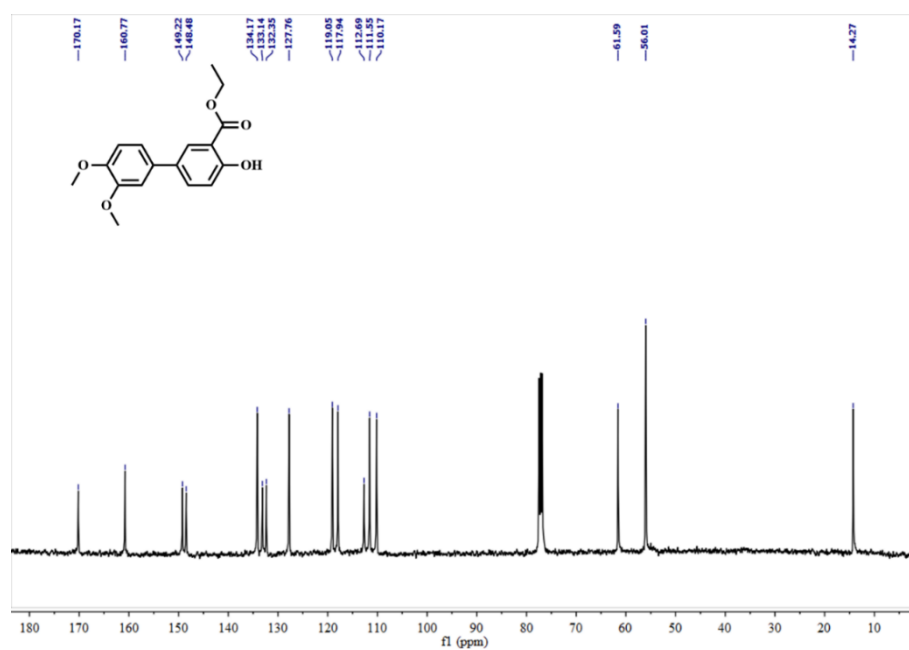


Abbildung 5.31.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.32.: ¹H-NMR-Spektrum von der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.33.: ¹³C-NMR-Spektrum von der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

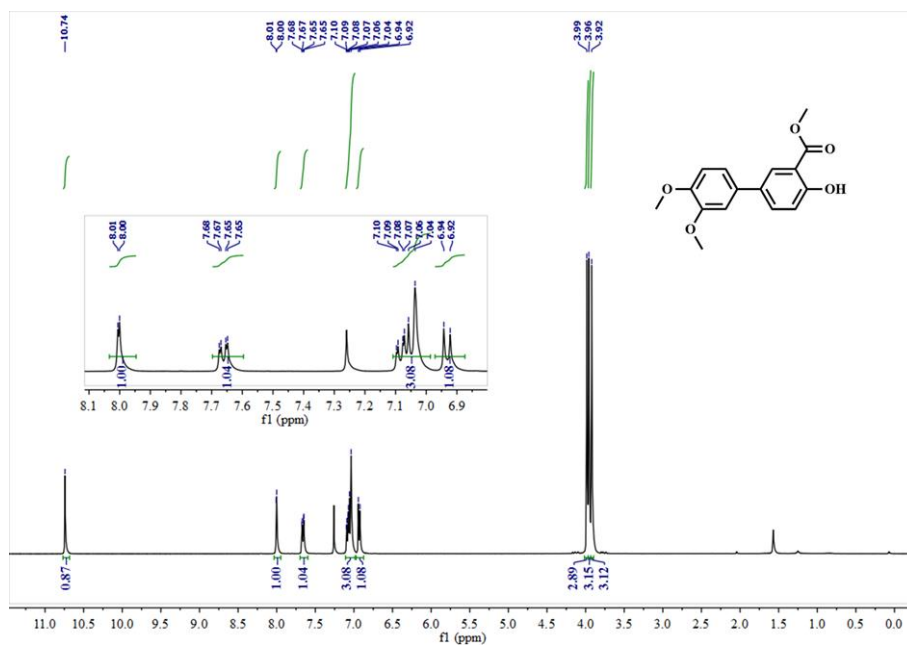


Abbildung 5.34.: ^1H -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

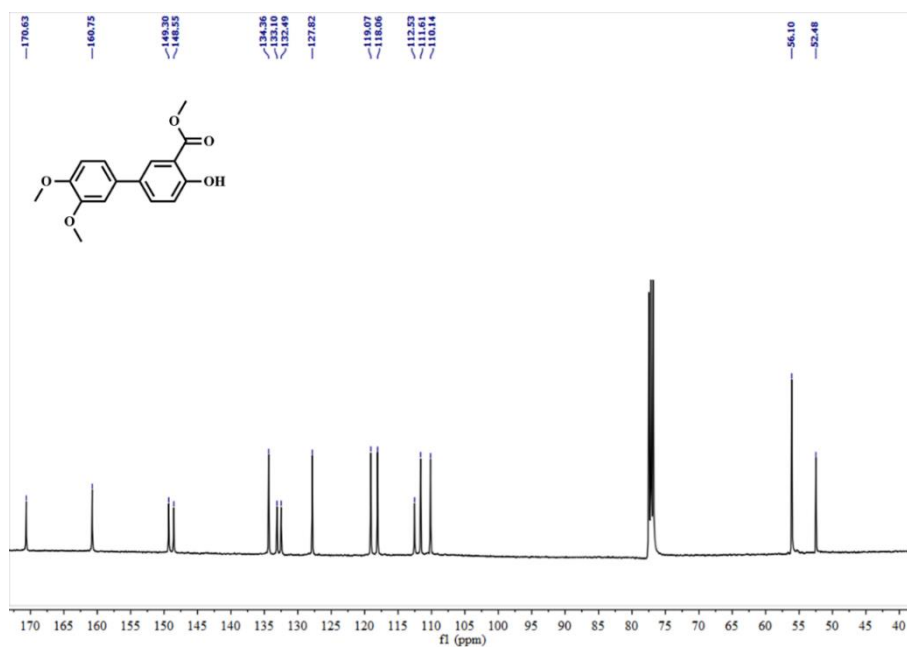
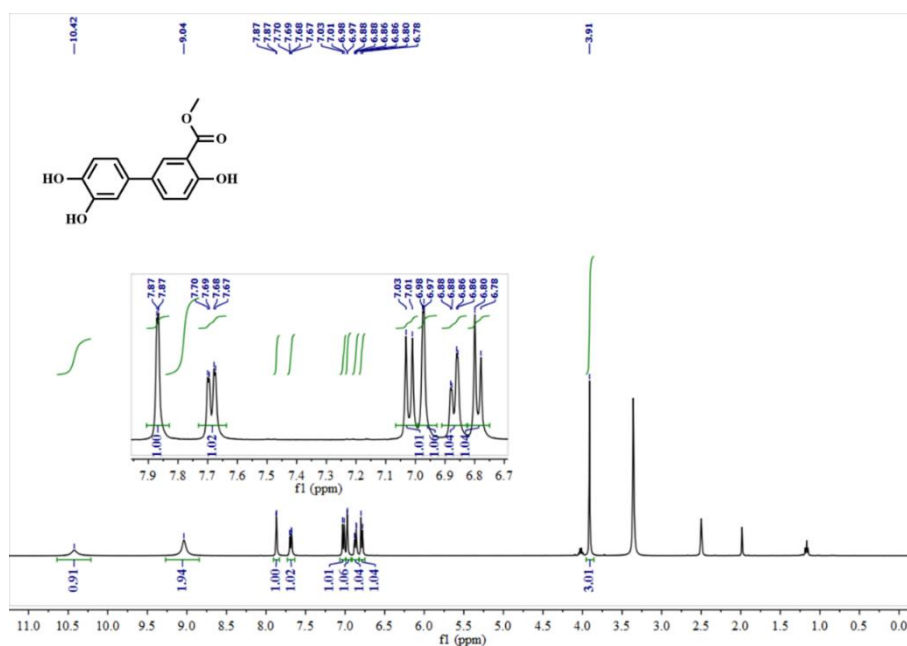
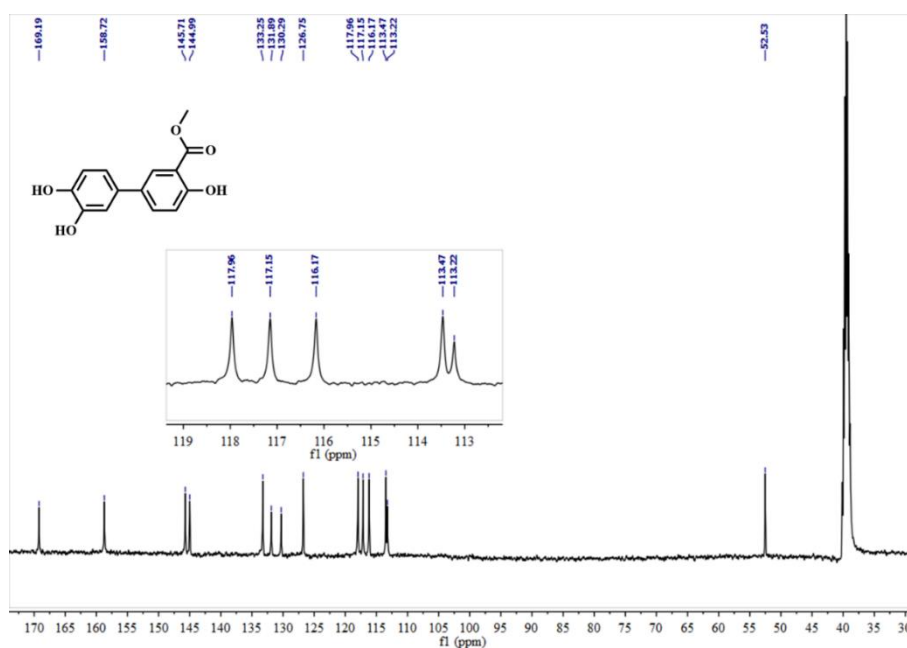


Abbildung 5.35.: ^{13}C -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.36.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.37.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

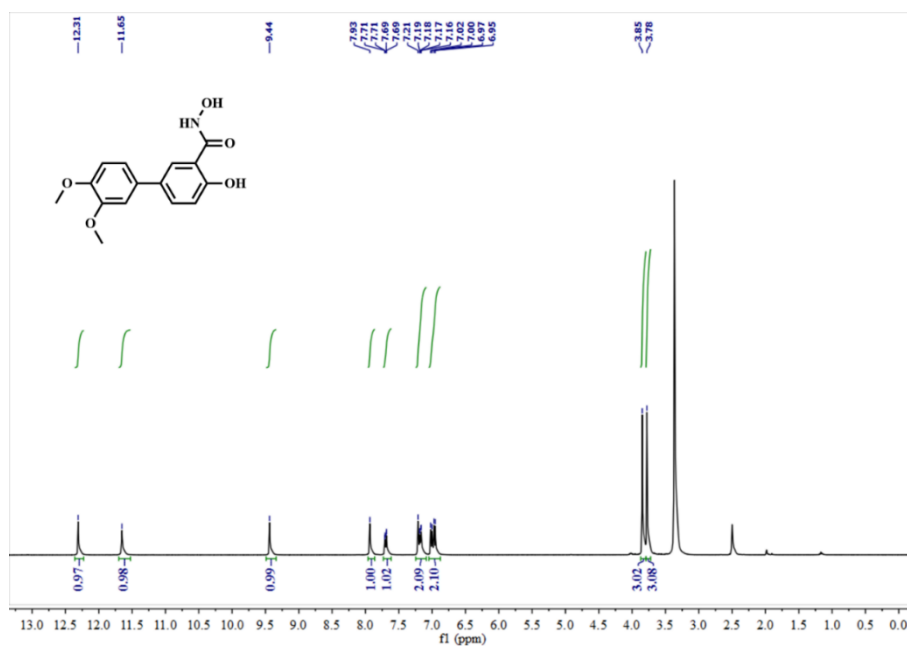


Abbildung 5.38.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung (L2).

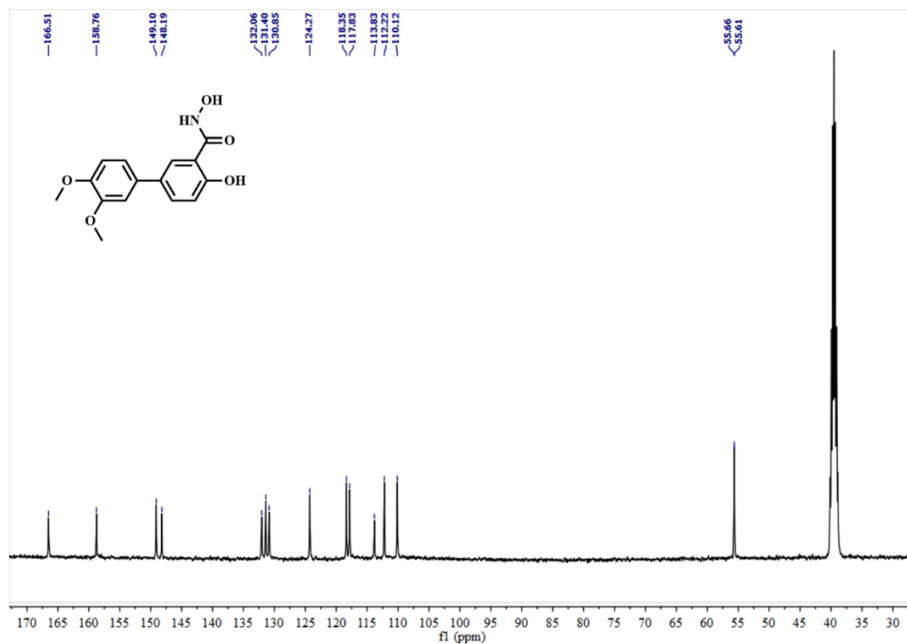


Abbildung 5.39.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung (L2).

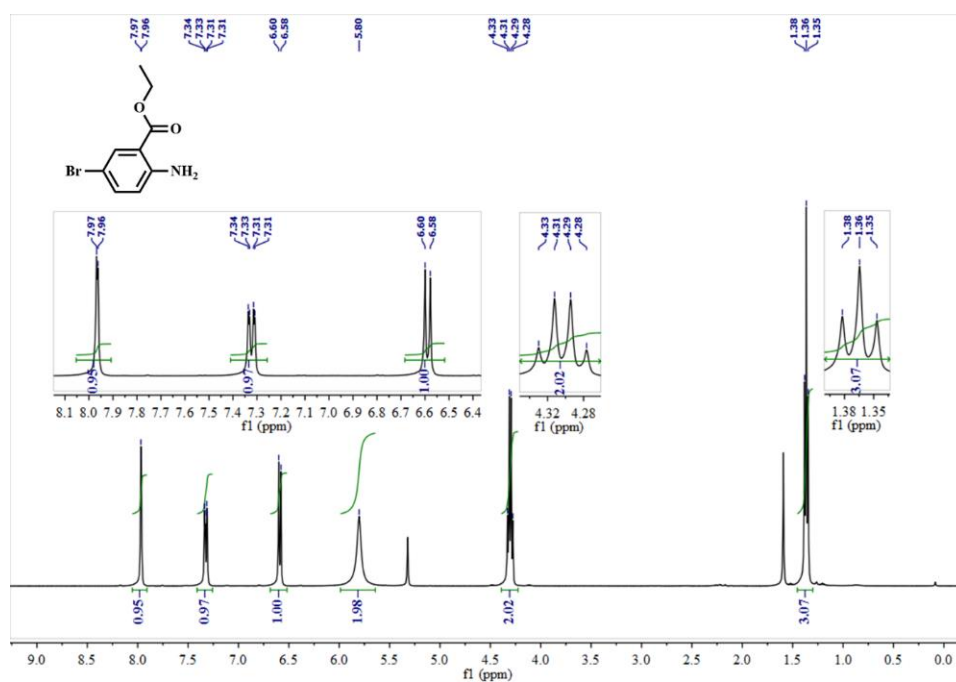


Abbildung 5.40.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

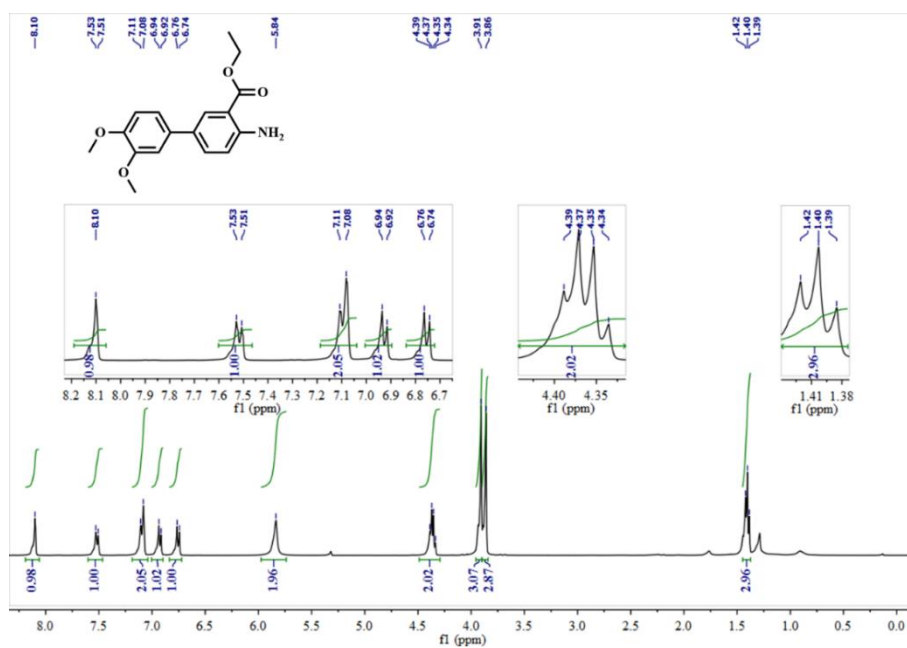


Abbildung 5.41.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

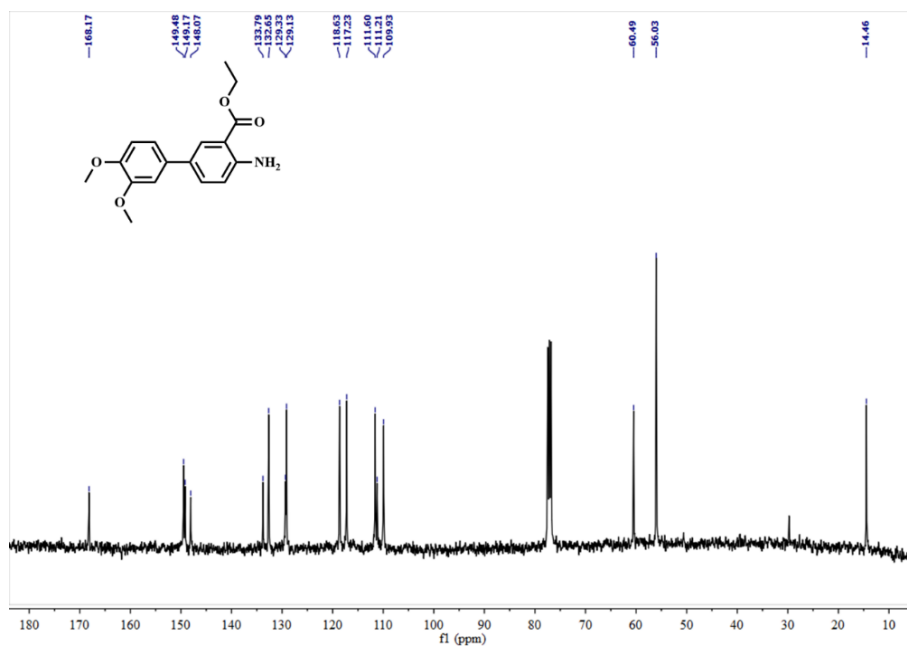
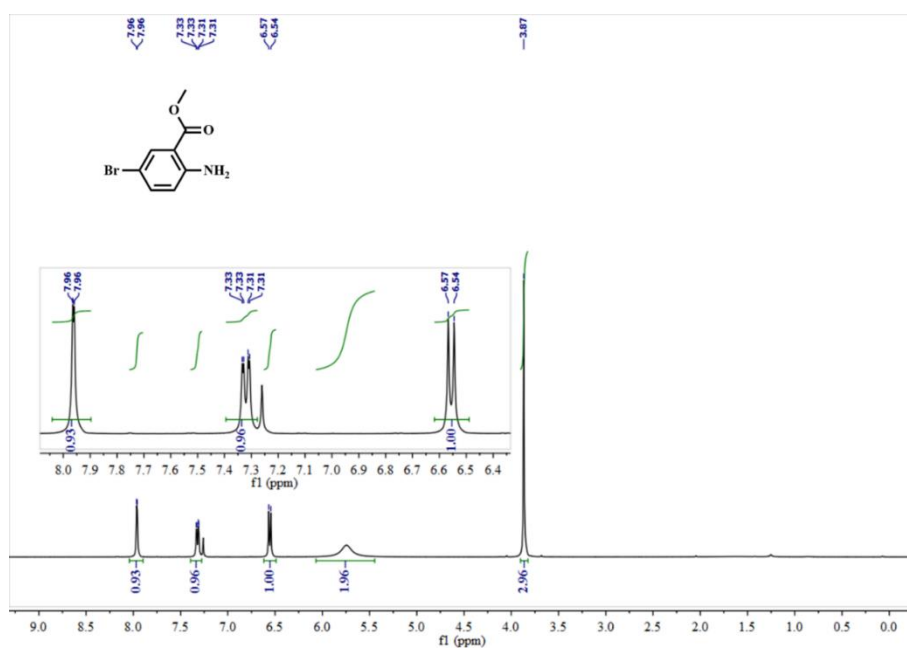
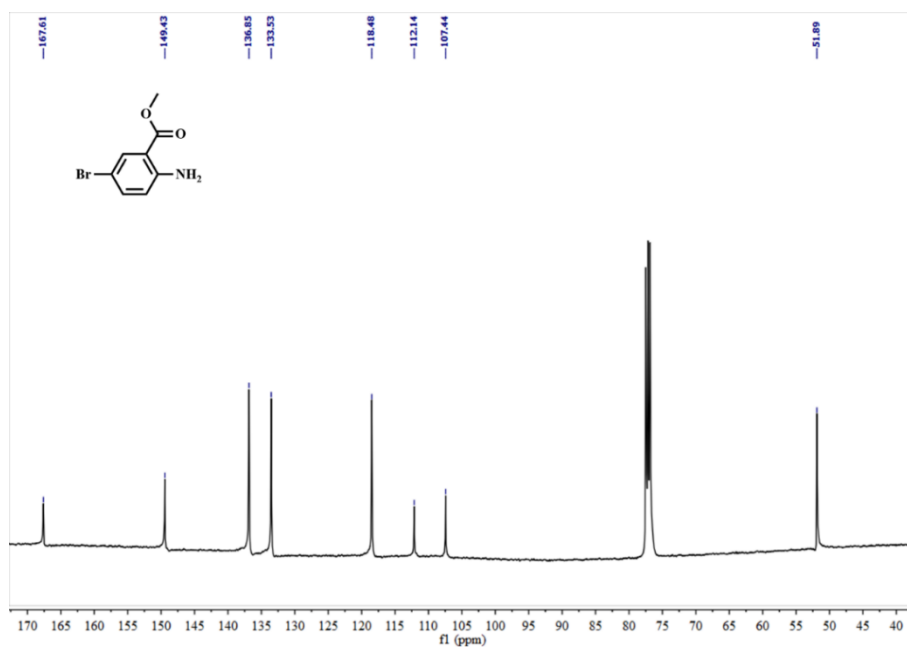


Abbildung 5.42.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.43.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.44.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

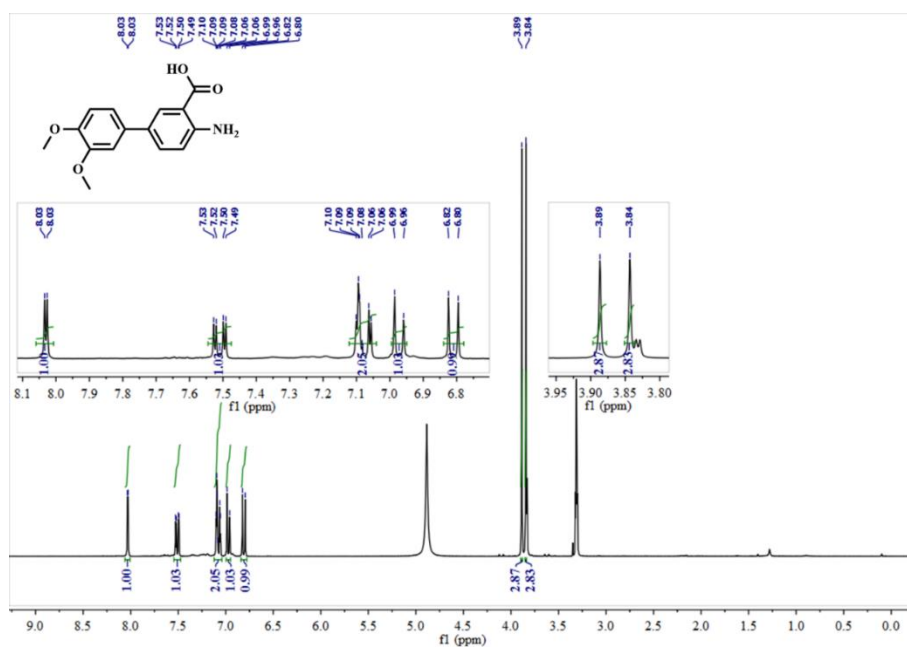
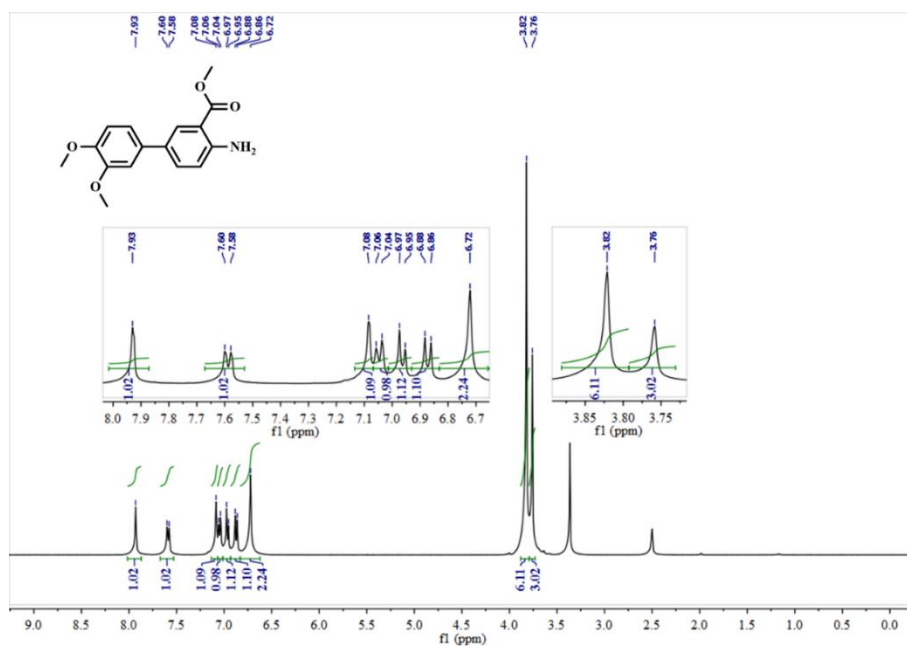
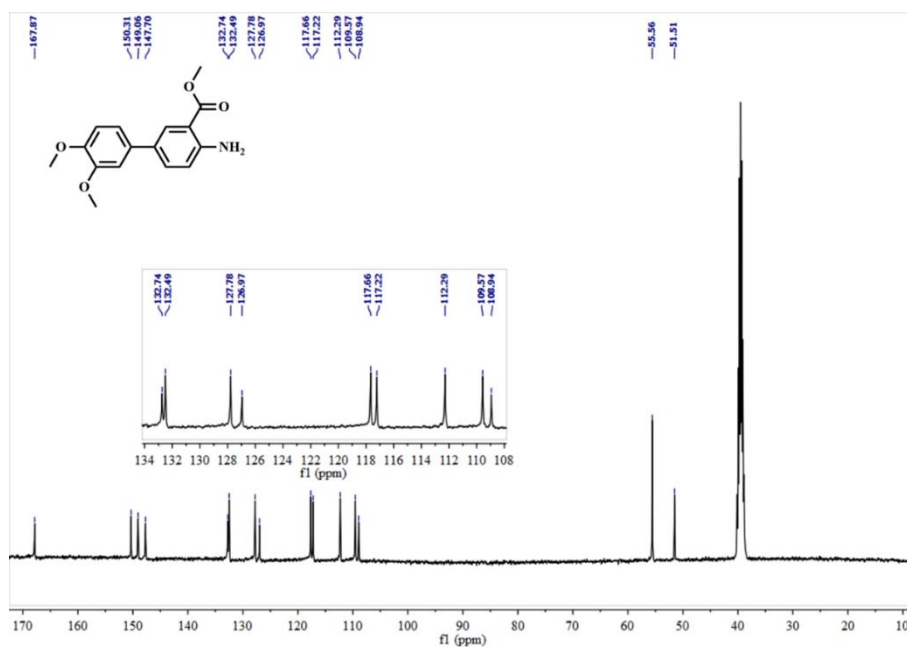


Abbildung 5.45.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.46.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.47.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

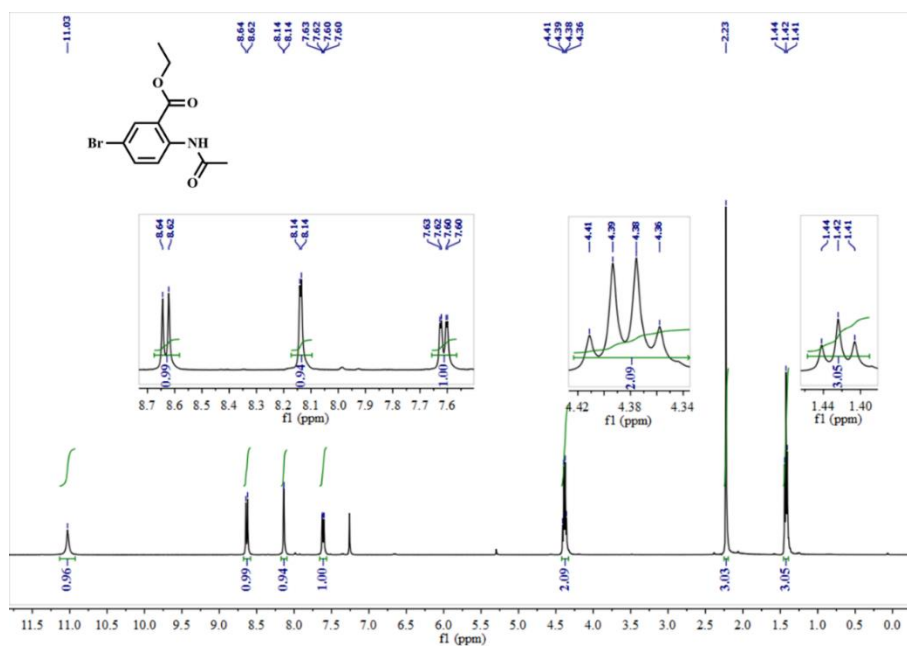


Abbildung 5.48.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

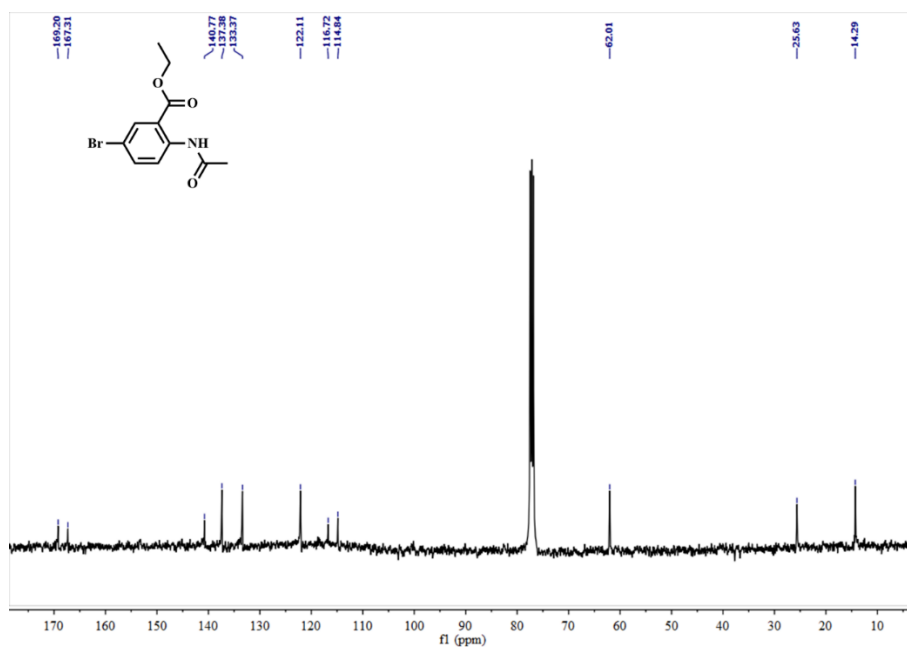
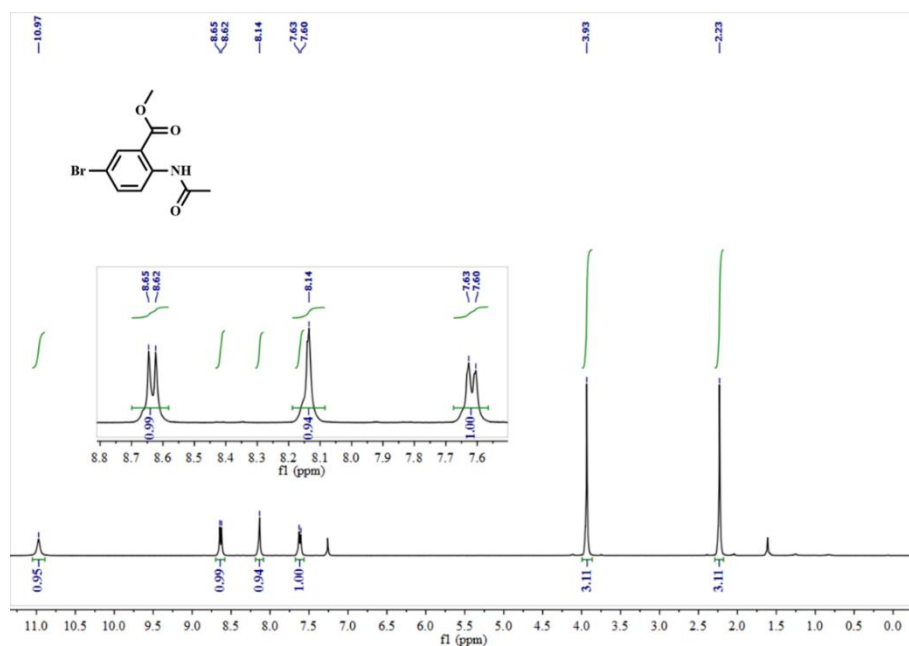
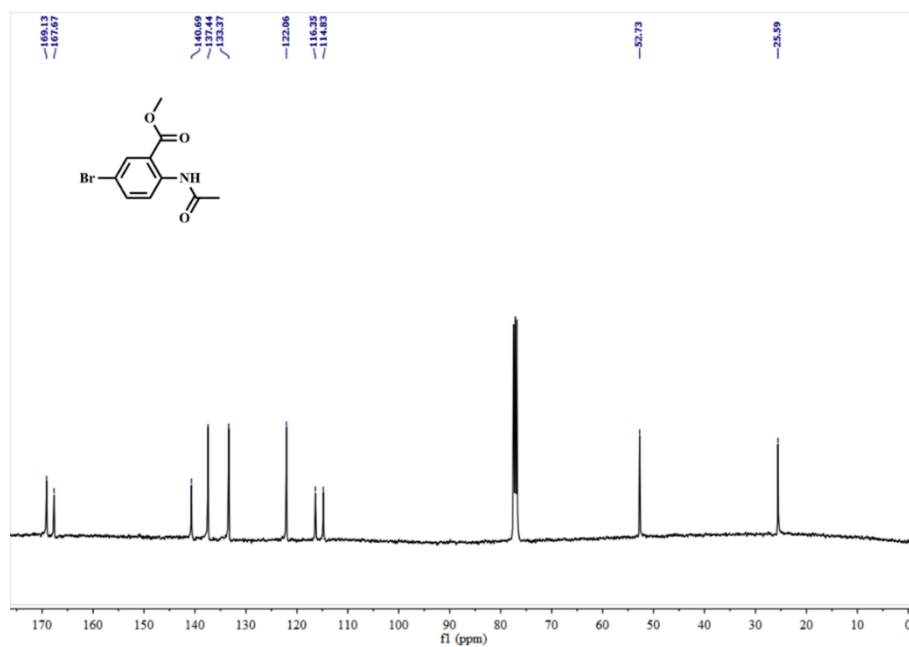


Abbildung 5.49.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.50.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.51.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

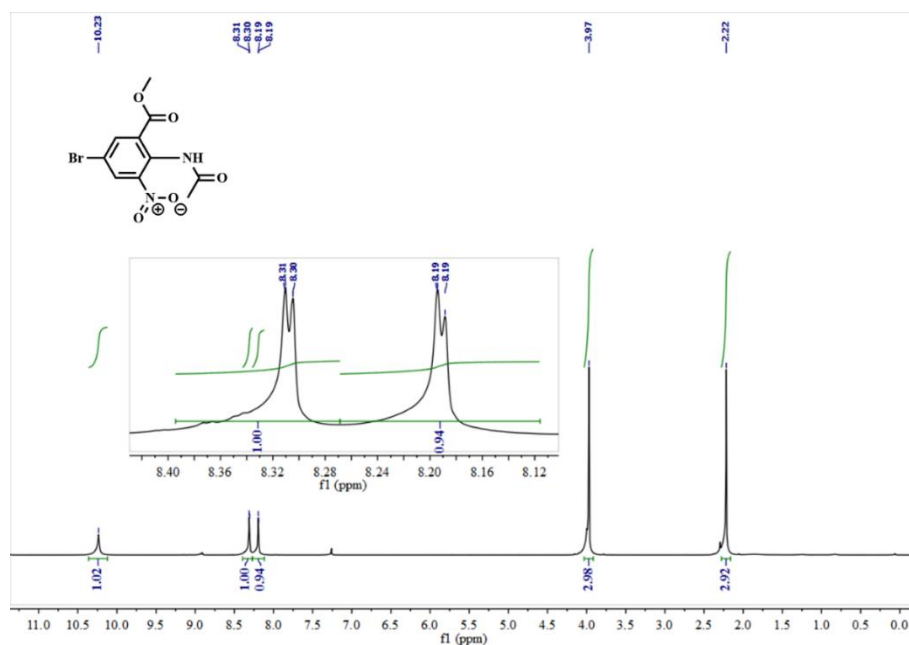


Abbildung 5.52.: ^1H -NMR- der abgebildeten Verbindung.

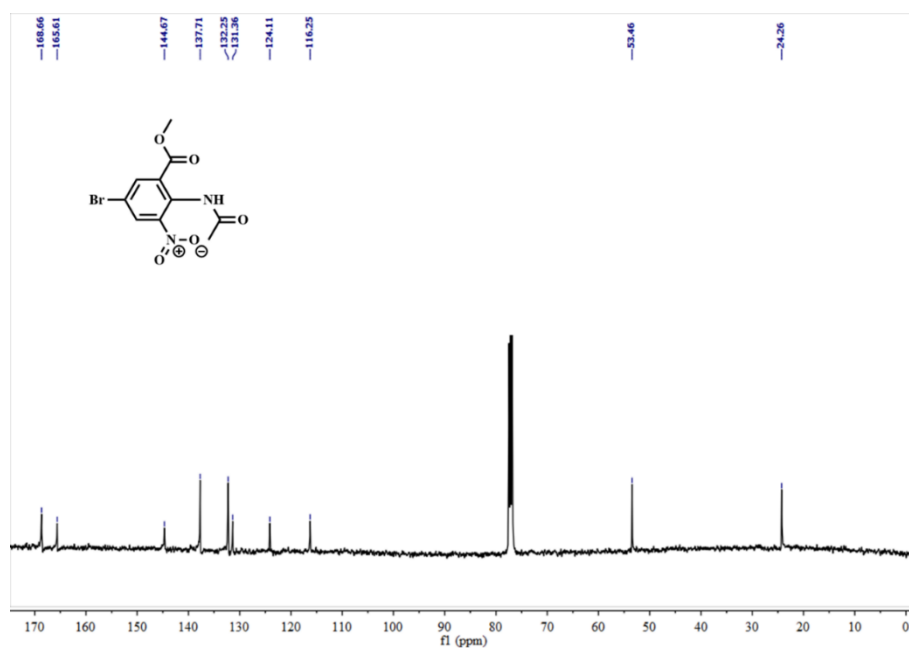
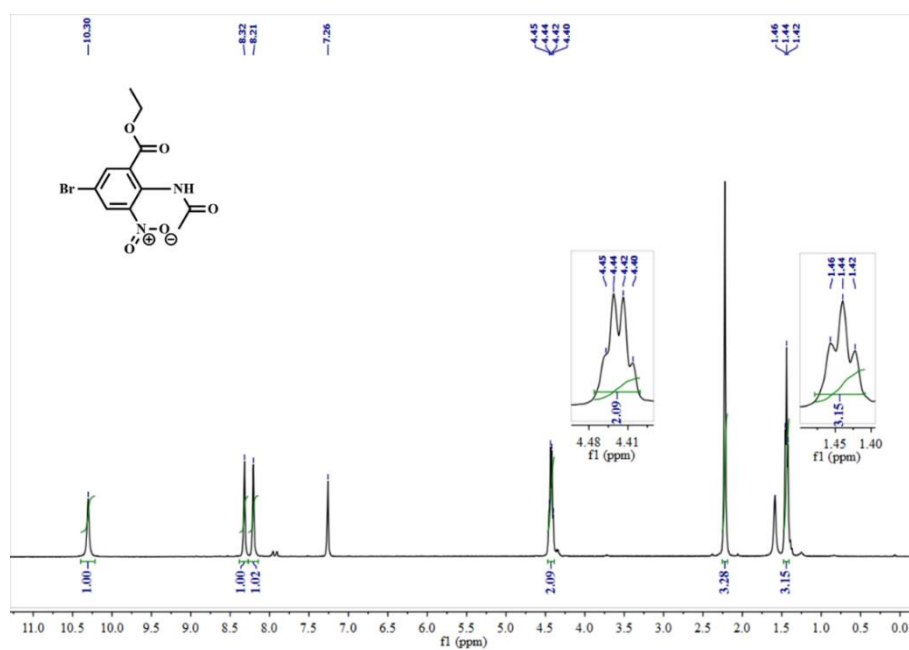
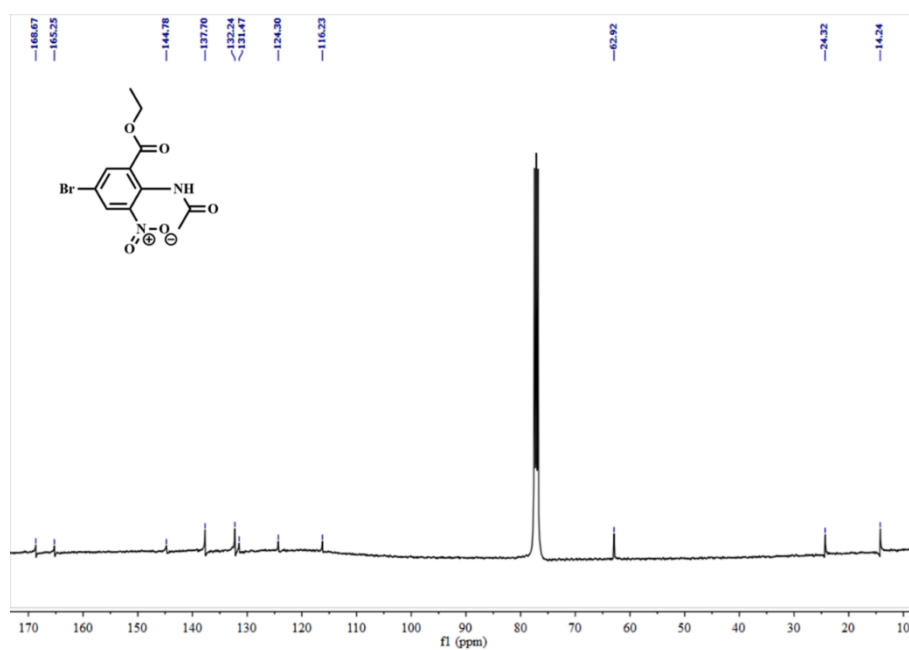


Abbildung 5.53.: ^{13}C -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.54.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.55.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

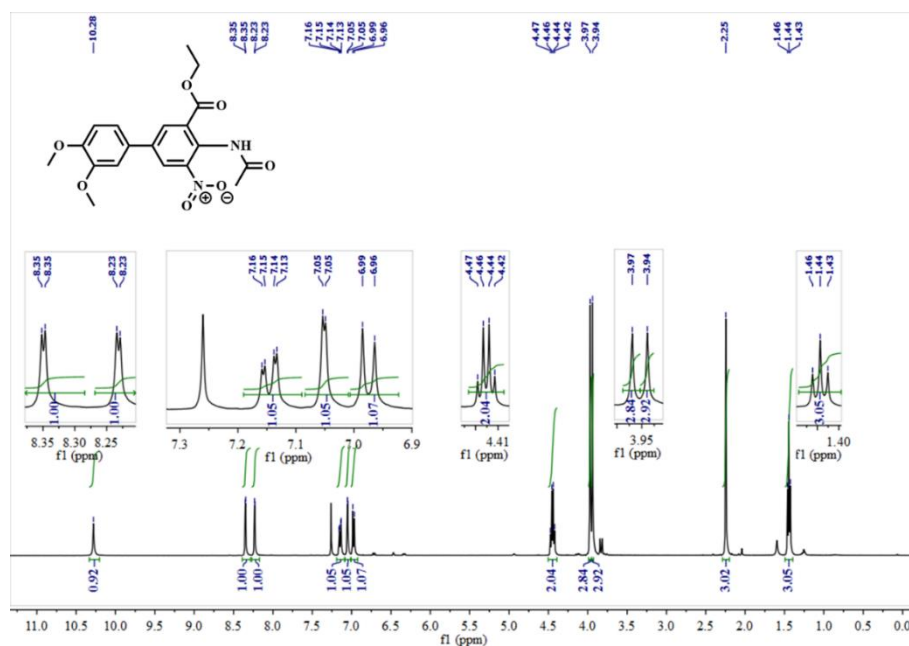


Abbildung 5.56.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

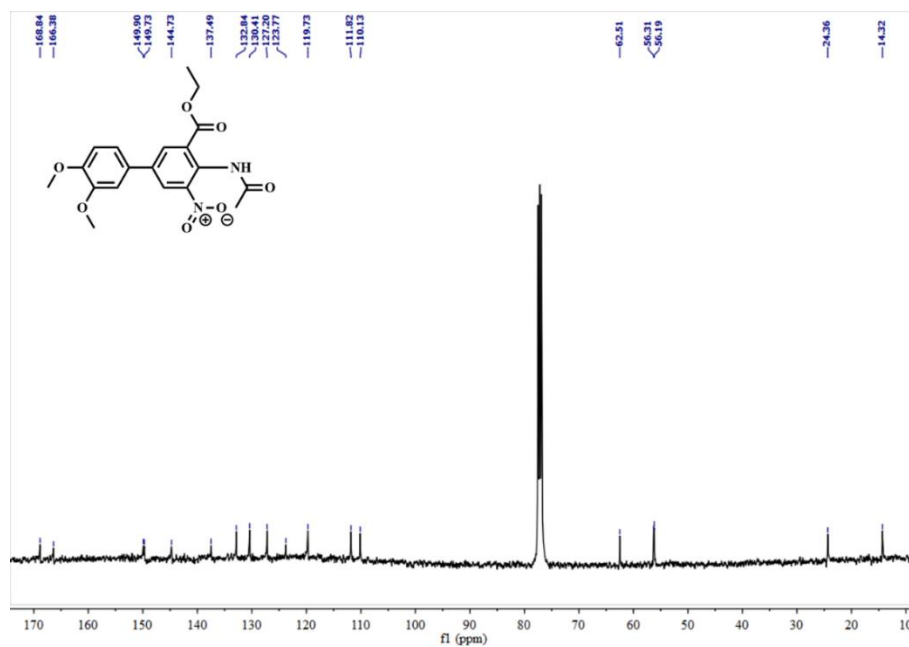
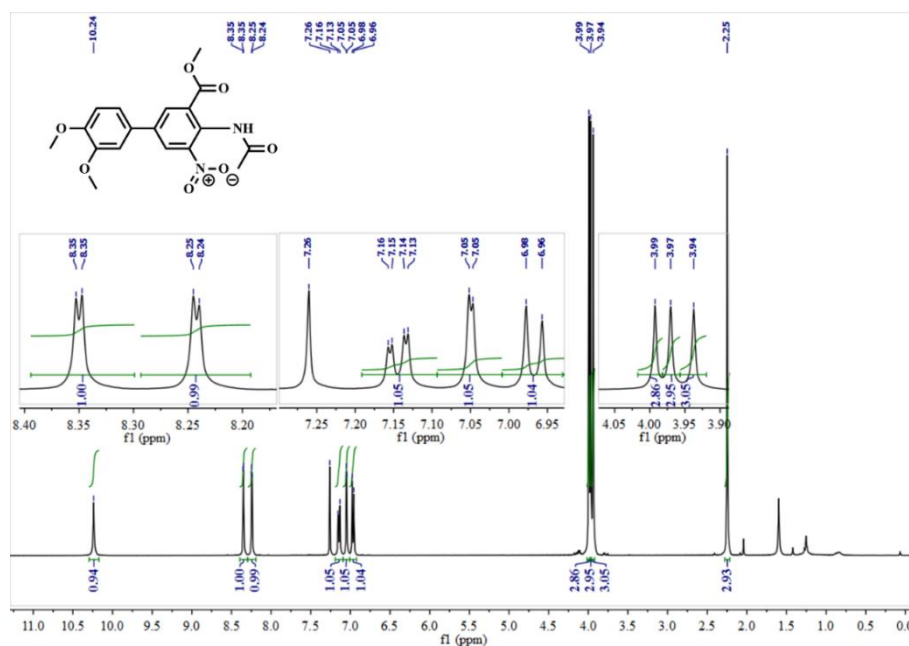
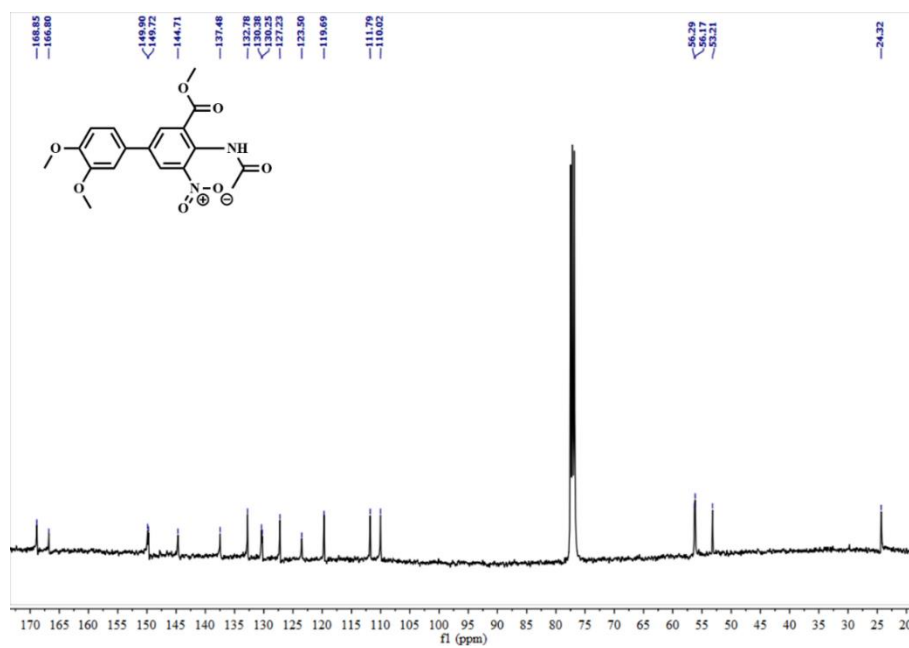


Abbildung 5.57.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.58.: ^1H -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.59.: ^{13}C -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

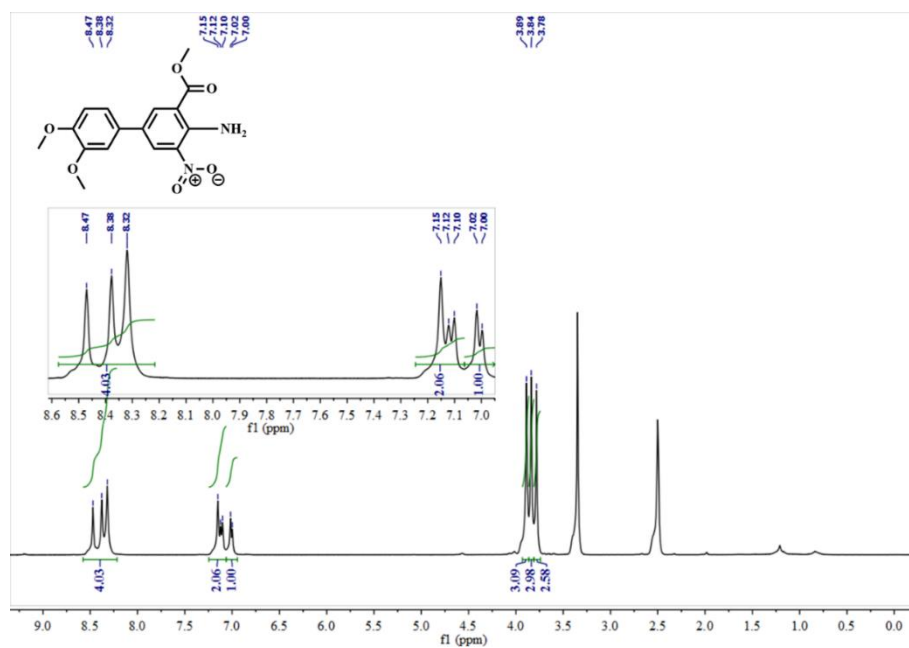
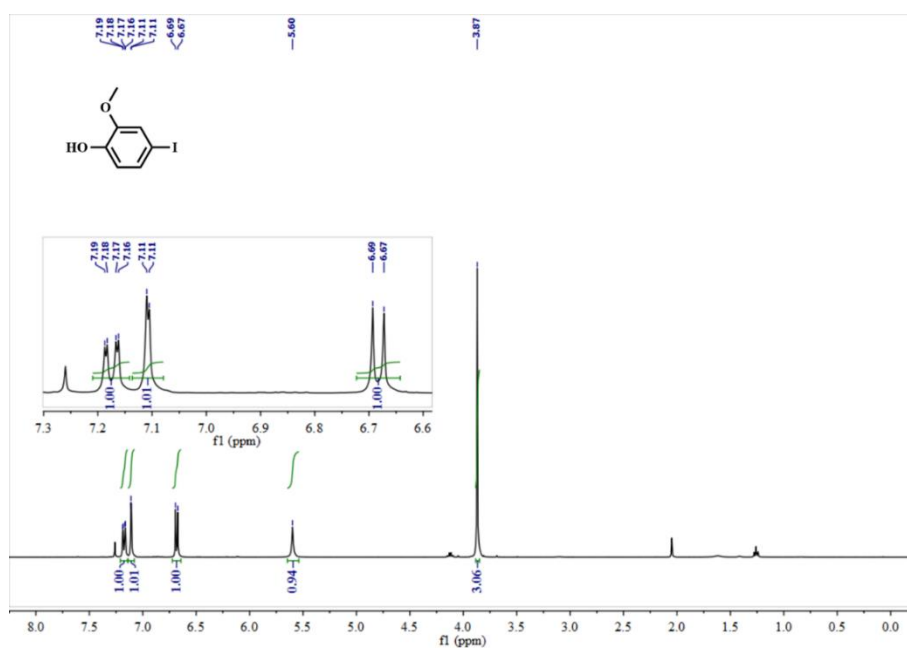
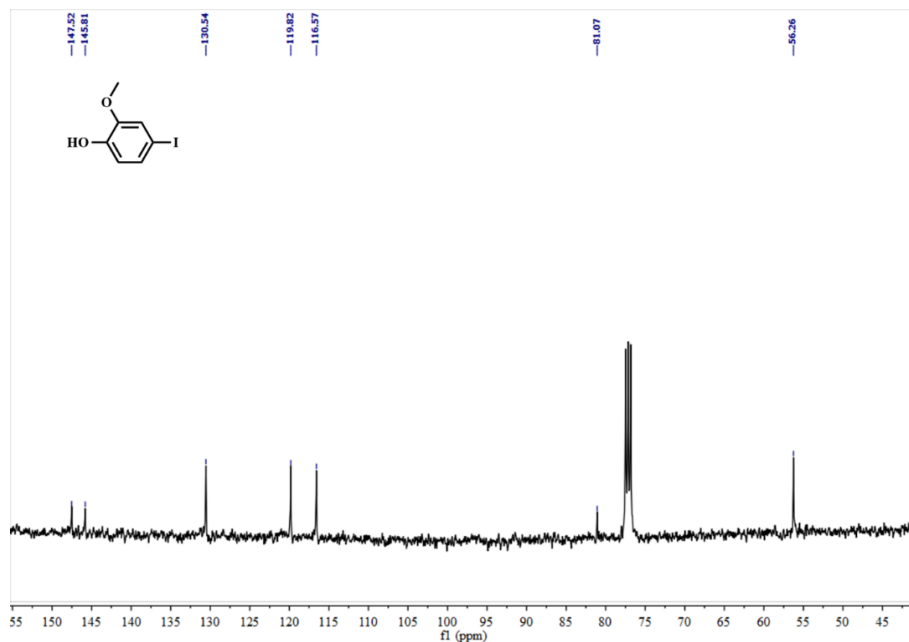


Abbildung 5.60.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.61.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.62.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

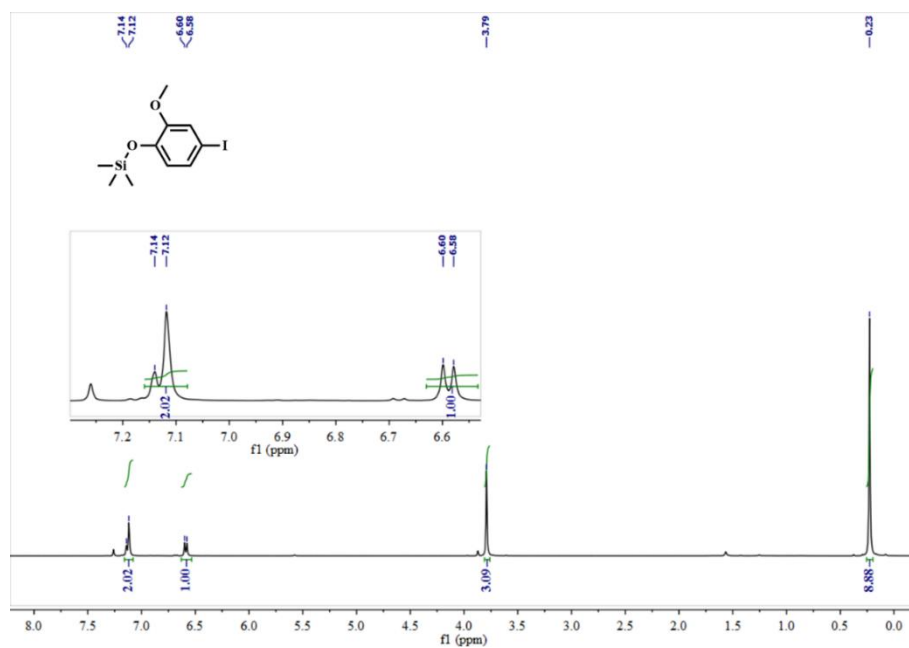
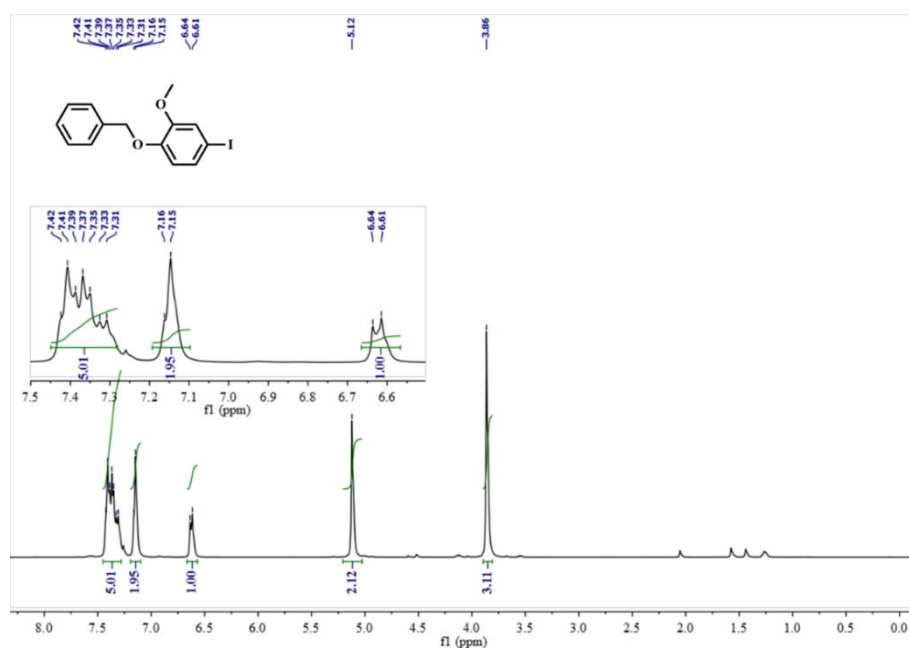
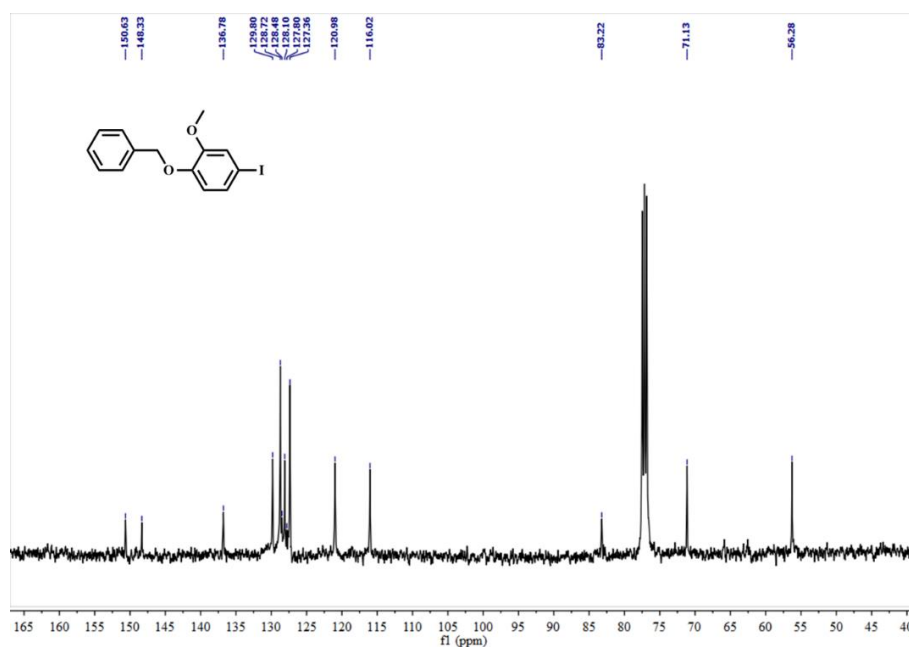


Abbildung 5.63.: ^1H -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

Abbildung 5.64.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.Abbildung 5.65.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

5. Experimentalteil

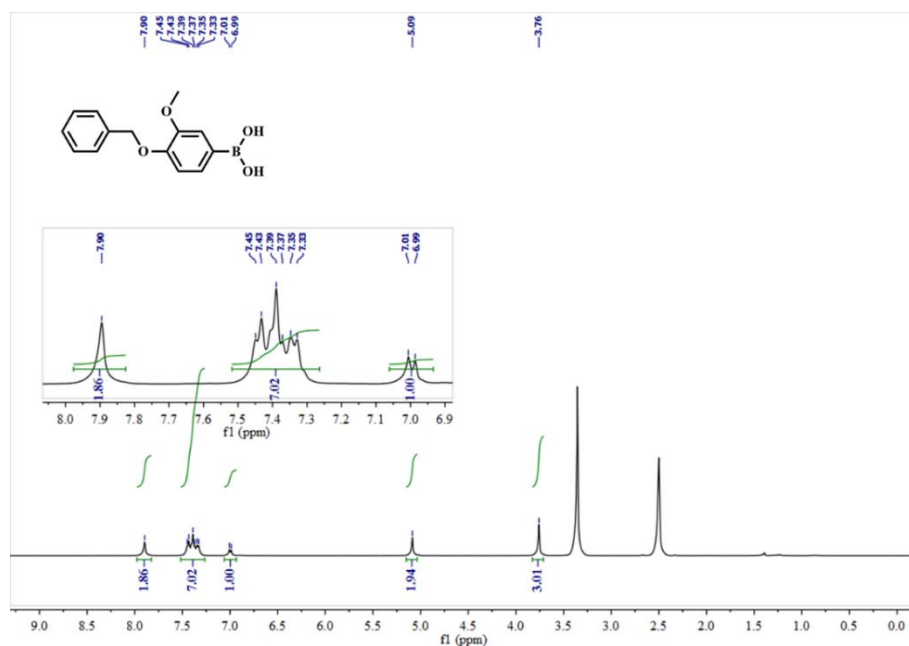


Abbildung 5.66.: ¹H-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

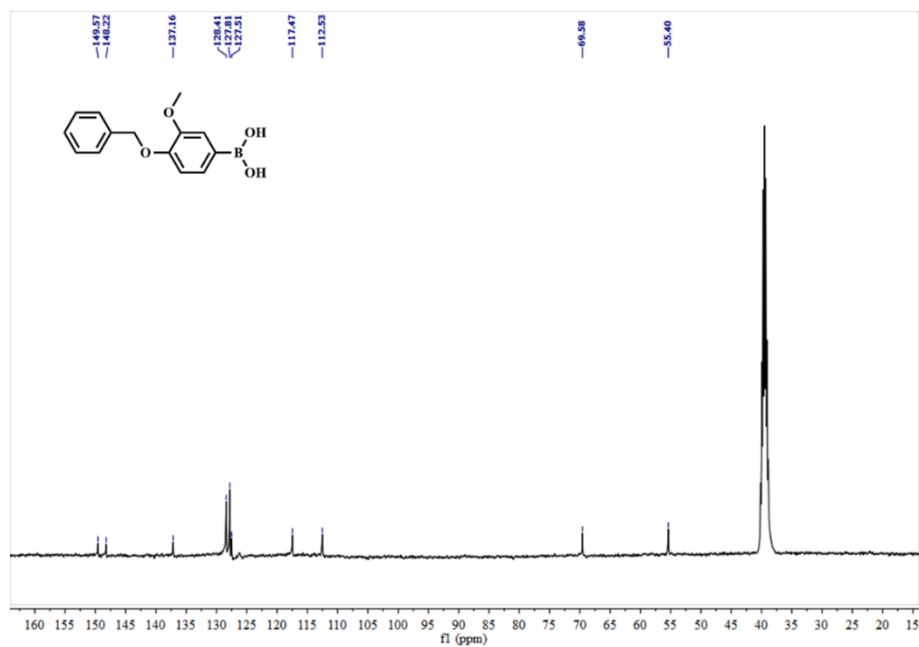


Abbildung 5.67.: ¹³C-NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung.

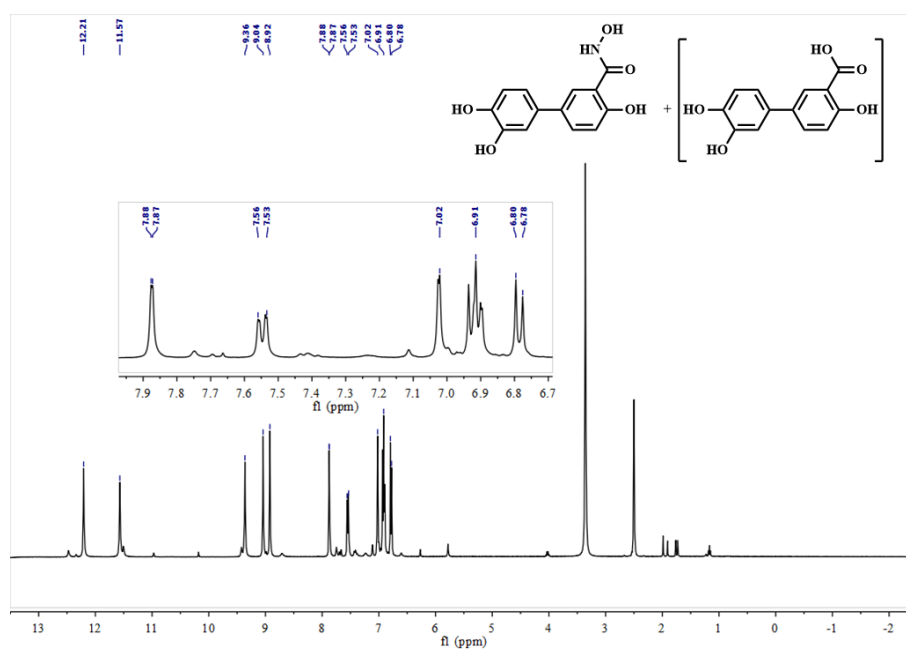


Abbildung 5.68.: ^1H -NMR-Spektrum der abgebildeten Verbindung **L3** (mit Verunreinigung).

5.7. Röntgendiffraktometrie

Tabelle 5.7.1.: Daten der Einkristall-XRD von $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L}2)\text{-4}}]\}_2(\text{HNEt}_3)_4 \cdot 12\text{MeOH}$ (**K1**) und $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2[12\text{-MC}_{\text{Cu}(\text{II})\text{N}(\text{L}4)\text{-4}}]$ (**K2**).

Verbindung	K1	K2
Summenformel	$\text{C}_{158}\text{H}_{215,20}\text{Cu}_{10}\text{N}_{12}\text{O}_{62}$	$\text{C}_{104}\text{H}_{190}\text{Cu}_5\text{N}_{12}\text{O}_{22}\text{Si}_8$
Formelgewicht / g mol^{-1}	3910,01	2527,18
Farbe und Morphologie	Grüne Plättchen	Grüne Plättchen
Kristallgröße / mm	0,25 x 0,1 x 0,02	0,21 x 0,153 x 0,12
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$
Dimensionen der Einheitszelle		
a / Å	10,3138(11)	19,6410(5)
b / Å	21,212(2)	21,0472(5)
c / Å	21,875(2)	24,5336(7)
$\alpha / ^\circ$	93,477(3)	64,2578(19)
$\beta / ^\circ$	96,767(3)	70,966(2)
$\gamma / ^\circ$	103,934(3)	78,8503(19)
Volumen / Å ³	4592,8(9)	8620,0(4)
Z	1	2
$\rho_{\text{berechnet}} / \text{g cm}^{-3}$	1,414	0,974
μ / mm^{-1}	1,219	1,06
F(000)	2033	2686
Temperatur / K	273(2)	120(2)
Diffraktometer	-	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	MoK α	MoK α
θ -Bereich für Datenerfassung	$2,373 < \theta < 27,839$	$2,48 < \theta < 28,44$
Index Bereiche	$-13 < h < 13$ $-25 < k < 28$ $-28 < l < 28$	$-25 < h < 25$ $-27 < k < 27$ $-32 < l < 32$
Gemessene Reflexe	50581	83114
Unabhängige Reflexe	21799	40966
R_{int}	0,1119	0,0747
Daten / „Restraints“ / Parameter	21799 / 42 / 1143	40966 / 72 / 1435
Güte des Fits von F^2 („GooF“)	0,857	1,028
Diskrepanzfaktoren	$R_1 = 0,0521$; $wR_2 = 0,1541$	$R_1 = 0,0817$; $wR_2 = 0,2626$

Tabelle 5.7.2.: Daten der Einkristall-XRD von $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L1})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L4)}-4}]$ (**K3**) und $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{co-L2})_2(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_3[12\text{-MC}_{\text{Mn(III)N(L1)}-4}] \cdot (\text{DMF})_5$ (**K4**).

Verbindung	K3	K4
Summenformel	$\text{C}_{124}\text{H}_{208}\text{Mn}_5\text{N}_{14}\text{O}_{29}\text{Si}_8$	$\text{C}_{80}\text{H}_{103}\text{Mn}_5\text{N}_{16}\text{O}_{31,5}$
Formelgewicht / g mol^{-1}	2858,45	2067,47
Farbe und Morphologie	Braune Plättchen	Braune Blöcke
Kristallgröße / mm	0,24 x 0,142 x 0,03	0,22 x 0,147 x 0,08
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P21/c	$\text{P}\bar{1}$
Dimensionen der Einheitszelle		
a / Å	25,0199(9)	13,8619(4)
b / Å	27,4614(11)	18,9168(5)
c / Å	25,0451(11)	20,2659(5)
$\alpha / ^\circ$	90	88,901(2)
$\beta / ^\circ$	89,461(3)	74,294(2)
$\gamma / ^\circ$	90	73,478(2)
Volumen / Å ³	17207,3(12)	4894,91(22)
Z	4	2
$\rho_{\text{berechnet}} / \text{g cm}^{-3}$	1,103	1,403
μ / mm^{-1}	0,473	0,69
F(000)	6076	2144
Temperatur / K	120	193
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	MoK α	MoK α
θ -Bereich für Datenerfassung	$2,37 < \theta < 27,94$	$2,44 < \theta < 28,58$
Index Bereiche	$-32 < h < 32$ $-36 < k < 36$ $-32 < l < 32$	$-18 < h < 18$ $-24 < k < 24$ $-26 < l < 26$
Gemessene Reflexe	87451	75845
Unabhängige Reflexe	40877	42080
R_{int}	0,1581	
Daten / „Restraints“ / Parameter	40877 / 4138 / 1703	42080 / 1926 / 2110
Güte des Fits von F^2 („GooF“)	0,968	1,126
Diskrepanzfaktoren	$R_1 = 0,1082$; $wR_2 = 0,3577$	$R_1 = 0,0828$; $wR_2 = 0,2392$

Tabelle 5.7.3.: Daten der Einkristall-XRD von $\text{Y}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga(III)N(L1)}-4] \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (**K6**) und $\text{Dy}^{\text{III}}(\text{co-L2})_4[12\text{-MC}_{\text{Ga(III)N(L1)}-4] \cdot (\text{MeCN}) \cdot (\text{Me}_2\text{CO})_2$ (**K7**).

Verbindung	K6	K7
Summenformel	$\text{C}_{84}\text{H}_{80}\text{Ga}_4\text{N}_{12}\text{O}_{33}\text{Y}$	$\text{C}_{104}\text{H}_{119}\text{Ga}_4\text{N}_{13}\text{O}_{34}\text{Dy}$
Formelgewicht / g mol^{-1}	2153,41	2536,49
Farbe und Morphologie	Blaue Blöcke	Blaue Blöcke
Kristallgröße / mm	0,2 x 0,18 x 0,14	0,14 x 0,103 x 0,05
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	P4/ncc	P4/n
Dimensionen der Einheitszelle		
a / Å	18,6836(4)	19,748(3)
b / Å	18,6836(4)	19,748(3)
c / Å	32,3914(9)	14,620(3)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	90	90
$\gamma / ^\circ$	90	90
Volumen / Å ³	11307,1(5)	5702(2)
Z	4	2
$\rho_{\text{berechnet}} / \text{g cm}^{-3}$	1,265	1,477
μ / mm^{-1}	-	1,664
F(000)	4380	2592
Temperatur / K	120	193
Diffraktometer	STOE IPDS 2T	STOE IPDS 2T
Strahlungsquelle	MoK α	MoK α
θ -Bereich für Datenerfassung	$2,44 < \theta < 27,77$	$2,49 < \theta < 26,71$
Index Bereiche	$-23 < h < 20$ $-20 < k < -23$ $-35 < l < 39$	$-24 < h < 24$ $-24 < k < 24$ $-15 < l < 18$
Gemessene Reflexe	25383	23813
Unabhängige Reflexe	6818	5611
R_{int}	0,0529	0,1174
Daten / „Restraints“ / Parameter	6818 / 306 / 471	5611 / 36 / 364
Güte des Fits von F^2 („GooF“)	1,060	1,059
Diskrepanzfaktoren	$R_1 = 0,1278$; $wR_2 = 0,3736$	$R_1 = 0,0785$; $wR_2 = 0,2078$

6. Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Novak, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, *Nature* **1993**, 365, 141–143.
- [2] H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 276, 1–33.
- [3] K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 12055–12058.
- [4] D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5110–5148.
- [5] R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2328–2341.
- [6] B. Bleaney, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1952**, 214, 451–465.
- [7] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [8] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, 33, 385–415.
- [9] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392–398.
- [10] U. Albold, H. Bamberger, P. P. Hallmen, J. van Slageren, B. Sarkar, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, 58, 9802–9806.
- [11] D. Guo, J. K. McCusker, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3257–3274.
- [12] J. A. DeGayner, I.-R. Jeon, T. D. Harris, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 6639–6648.
- [13] C. Hua, J. A. DeGayner, T. D. Harris, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7044–7053.
- [14] S. Demir, I. R. Jeon, J. R. Long, T. D. Harris, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289–290, 149–176.
- [15] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, 25, 66–71.
- [16] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1986**.
- [17] J. van Slageren, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. A. Smith, M. Helliwell, R. E. P. Winpenny, A. Cornia, A.-L. Barra, A. G. M. Jansen, E. Rentschler, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2002**, 8, 277–285.
- [18] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4766–4767.
- [19] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, 45, 4926–4929.
- [20] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, 42, 268–297.
- [21] Y. Li, W. Wernsdorfer, R. Clérac, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2376–2378.
- [22] S. Hill, S. Datta, J. Liu, R. Inglis, C. J. Milios, P. L. Feng, J. J. Henderson, E. del Barco, E. K. Brechin, D. N. Hendrickson, *Dalt. Trans.* **2010**, 39, 4693.
- [23] J. M. Frost, K. L. M. Harriman, M. Murugesu, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 2470–2491.

- [24] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694–8695.
- [25] A. De Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3162–3167.
- [26] H. Konami, M. Hatano, A. Tajiri, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 160, 163–167.
- [27] S. K. Langley, D. P. Wielechowski, V. Vieru, N. F. Chilton, B. Moubaraki, B. F. Abrahams, L. F. Chibotaru, K. S. Murray, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, 52, 12014–12019.
- [28] L. Ungur, M. Thewissen, J.-P. Costes, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6328–6337.
- [29] S. K. Gupta, T. Rajeshkumar, G. Rajaraman, R. Murugavel, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 5181–5191.
- [30] R. Ishikawa, R. Miyamoto, H. Nojiri, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 8300–8302.
- [31] P. S. Rao, E. Hayon, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 2274–2276.
- [32] M. Simic, P. Neta, E. Hayon, *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 3794–3800.
- [33] H. S. Mason, E. Spencer, I. Yamazaki, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1961**, 4, 236–238.
- [34] B. Kalyanaraman, C. C. Felix, R. C. Sealy, *Environ. Health Perspect.* **1985**, 64, 185–198.
- [35] S. Yamada, T. Matsumoto, H. Chang, *Chem. – A Eur. J.* **2019**, 25, chem.201900172.
- [36] J. Overgaard, L. H. Møller, M. A. Borup, M. Tricoire, J. P. S. Walsh, M. Diehl, E. Rentschler, *Dalt. Trans.* **2016**, 45, 12924–12932.
- [37] C. C. Felix, R. C. Sealy, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1555–1560.
- [38] B. Kalyanaraman, R. C. Sealy, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1982**, 106, 1119–1125.
- [39] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4951–4957.
- [40] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, L. Sorace, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 827–835.
- [41] H. Liang, Y. M. Na, I. S. Chun, S. S. Kwon, Y.-A. Lee, O.-S. Jung, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, 80, 916–921.
- [42] M. P. Bubnov, N. A. Skorodumova, A. A. Zolotukhin, A. V. Arapova, E. V. Baranov, A. Stritt, A. Ünal, A. Grohmann, F. W. Heinemann, A. S. Bogomyakov, et al., *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, 640, 2177–2182.
- [43] S. Bin-Salamon, S. H. Brewer, E. C. Depperman, S. Franzen, J. W. Kampf, M. L. Kirk, R. K. Kumar, S. Lappi, K. Peariso, K. E. Preuss, et al., *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4461–4467.
- [44] M. L. Kirk, D. A. Shultz, R. D. Schmidt, D. Habel-Rodriguez, H. Lee, J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18304–18313.

-
- [45] J. H. Osiecki, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1078–1079.
- [46] L. R. Mahoney, G. D. Mendenhall, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8610–8614.
- [47] J. F. W. Keana, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 37–64.
- [48] D. B. Amabilino, J. Cirujeda, J. Veciana, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1999**, *357*, 2873–2891.
- [49] A. F. de C. Alcântara, D. Piló-Veloso, H. O. Stumpf, W. B. de Almeida, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16911–16922.
- [50] A. R. Forrester, in *Landolt-Börnstein, Numer. Data Funct. Relationships Sci. Technol.* (Eds.: H. Fischer, K.-H. Hellwege), Springer Berlin, **1979**, pp. 862–894.
- [51] R. J. Weinkam, E. C. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7028–7033.
- [52] R. J. Weinkam, E. C. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7033–7038.
- [53] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. le Lirzin, E. Rentschler, *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *235*, 159–164.
- [54] N. Claiser, M. Souhassou, C. Lecomte, Y. Pontillon, F. Romero, R. Ziessel, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12896–12907.
- [55] S. Pillet, M. Souhassou, Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Lecomte, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 131–143.
- [56] M. Deumal, P. Lafuente, F. Mota, J. J. Novoa, *Synth. Met.* **2001**, *122*, 477–483.
- [57] A. Caneschi, F. Ferraro, D. Gatteschi, A. le Lirzin, M. A. Novak, E. Rentschler, R. Sessoli, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 476–478.
- [58] M. M. Matsushita, A. Izuoka, T. Sugawara, T. Kobayashi, N. Wada, N. Takeda, M. Ishikawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4369–4379.
- [59] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401–404.
- [60] V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev, *Russ. Chem. Rev.* **1999**, *68*, 345–363.
- [61] R. Endtner, C. Loick, E. Rentschler, W. Sicking, R. Boese, R. Sustmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3127–3131.
- [62] R. Endtner, E. Rentschler, D. Bläser, R. Boese, R. Sustmann, *European J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 3347–3352.
- [63] M. Minguet, D. B. Amabilino, I. Mata, E. Molins, J. Veciana, *Synth. Met.* **1999**, *103*, 2253–2256.
- [64] E. A. Mostovich, Y. Borozdina, V. Enkelmann, K. Remović-Langer, B. Wolf, M. Lang, M. Baumgarten, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 54–59.
- [65] P. Hui, K. M. Arif, R. Chandrasekar, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 2439–2446.
- [66] G. Zoppellaro, A. Ivanova, V. Enkelmann, A. Geies, M. Baumgarten, *Polyhedron* **2003**,
-

- 22, 2099–2110.
- [67] P. Ravat, Y. Borozdina, Y. Ito, V. Enkelmann, M. Baumgarten, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5840–5846.
- [68] P. Ravat, Y. Ito, E. Gorelik, V. Enkelmann, M. Baumgarten, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4280–4283.
- [69] K. Kolanji, P. Ravat, A. S. Bogomyakov, V. I. Ovcharenko, D. Schollmeyer, M. Baumgarten, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7764–7773.
- [70] K. Kolanji, L. Postulka, B. Wolf, M. Lang, D. Schollmeyer, M. Baumgarten, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 140–149.
- [71] N. L. Frank, R. Clérac, J. P. Sutter, N. Daro, O. Kahn, C. Coulon, M. T. Green, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2053–2061.
- [72] K. Hamachi, K. Matsuda, T. Itoh, H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2937–2943.
- [73] K. Matsuda, M. Irie, *Chem. - A Eur. J.* **2001**, *7*, 3466.
- [74] P. F. Richardson, R. W. Kreilick, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8183–8187.
- [75] P. F. Richardson, R. W. Kreilick, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 1149–1151.
- [76] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3936–3941.
- [77] D. Gatteschi, P. Rey, in *Magn. Prop. Org. Mater. Vol. 1* (Ed.: P.M. Lahti), Dekker, New York, **1999**, pp. 601–627.
- [78] K. Fegy, N. Sanz, D. Luneau, E. Belorizky, P. Rey, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4518–4523.
- [79] K. Fegy, D. Luneau, T. Ohm, C. Paulsen, P. Rey, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1998**, *37*, 1270–1273.
- [80] G. Poneti, K. Bernot, L. Bogani, A. Caneschi, R. Sessoli, W. Wernsdorfer, D. Gatteschi, *Chem. Commun.* **2007**, 1807–1809.
- [81] J. X. Xu, Y. Ma, G. F. Xu, C. Wang, D. Z. Liao, Z. H. Jiang, S. P. Yan, L. C. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1356–1358.
- [82] J.-X. Xu, Y. Ma, D. Liao, G.-F. Xu, J. Tang, C. Wang, N. Zhou, S.-P. Yan, P. Cheng, L.-C. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8890–8896.
- [83] R. Liu, C. Zhang, L. Li, D. Liao, J.-P. Sutter, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 12139.
- [84] X. Mei, X. Wang, J. Wang, Y. Ma, L. Li, D. Liao, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3620.
- [85] L.-L. Li, S. Liu, Y. Zhang, W. Shi, P. Cheng, *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 6118–6125.
- [86] N. Zhou, Y. Ma, C. Wang, G. Feng Xu, J.-K. Tang, J.-X. Xu, S.-P. Yan, P. Cheng, L.-C. Li, D.-Z. Liao, *Dalt. Trans.* **2009**, 715110, 8489.
- [87] K. Bernot, J. Luzon, L. Bogani, M. Etienne, C. Sangregorio, M. Shanmugam, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5573–5579.
- [88] Y. Wang, Z. Fan, X. Yin, S. Wang, S. Yang, J. Zhang, L. Geng, S. Shi, *Zeitschrift für*

-
- Anorg. und Allg. Chemie* **2016**, 642, 148–154.
- [89] X. L. Wang, L. C. Li, D. Z. Liao, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4735–4737.
- [90] X. L. Mei, Y. Ma, L. C. Li, D. Z. Liao, *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 505–511.
- [91] H. Li, J. Sun, M. Yang, Z. Sun, J. Tang, Y. Ma, L. Li, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 9757–9765.
- [92] M. Zhu, M. Yang, J. Wang, H. Li, L. Li, *Chem. - An Asian J.* **2016**, 11, 1900–1905.
- [93] M. Zhu, X. Mei, Y. Ma, L. Li, D. Liao, J.-P. Sutter, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1906.
- [94] X.-F. Wang, P. Hu, Y.-G. Li, L.-C. Li, *Chem. - An Asian J.* **2015**, 10, 325–328.
- [95] U. Schatzschneider, T. Weyhermüller, E. Rentschler, *Inorganica Chim. Acta* **2002**, 337, 122–130.
- [96] M. Jung, A. Sharma, D. Hinderberger, S. Braun, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1495–1502.
- [97] M. Jung, A. Sharma, D. Hinderberger, S. Braun, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7244–7250.
- [98] D. S. Marlin, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Rentschler, K. Wieghardt, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41, 4775–4779.
- [99] D. V. Azamat, A. G. Badalyan, A. Dejneka, V. A. Trepakov, L. Jastrabik, Z. Frait, *J. Phys. Chem. Solids* **2012**, 73, 822–826.
- [100] J. Vallejo, A. Pascual-Álvarez, J. Cano, I. Castro, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, G. De Munno, D. Armentano, W. Wernsdorfer, et al., *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, 52, 14075–14079.
- [101] R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 757–815.
- [102] C. Duboc, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5834–5847.
- [103] V. L. Pecoraro, *Inorganica Chim. Acta* **1989**, 155, 171–173.
- [104] B. R. Gibney, A. J. Stemmler, S. Pilotek, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 6008–6015.
- [105] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7258–7259.
- [106] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 878–880.
- [107] M. S. Lah, V. L. Pecoraro, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, 11, 59–84.
- [108] M. S. Lah, M. L. Kirk, W. Hatfield, V. L. Pecoraro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1606.
- [109] B. R. Gibney, D. P. Kessissoglou, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4840–4849.
- [110] P. Happ, C. Plenck, E. Rentschler, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 289–290, 238–260.
- [111] M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5857–5858.
-

- [112] X.-F. Jiang, M.-G. Chen, J.-P. Tong, F. Shao, *New J. Chem.* **2019**, 43, 8704–8710.
- [113] C. Y. Chow, S. V. Eliseeva, E. R. Trivedi, T. N. Nguyen, J. W. Kampf, S. Petoud, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 5100–5109.
- [114] A. A. Athanasopoulou, J. J. Baldoví, L. M. Carrella, E. Rentschler, *Dalt. Trans.* **2019**, 48, 15381–15385.
- [115] S. H. Seda, J. Janczak, J. Lisowski, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 792–796.
- [116] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Polyhedron* **2013**, 52, 491–499.
- [117] Q.-W. Li, J.-L. Liu, J.-H. Jia, Y.-C. Chen, J. Liu, L.-F. Wang, M.-L. Tong, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 10291–10294.
- [118] D. T. Puerta, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2003**, 9, 1278.
- [119] S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, 43, 1583–1587.
- [120] D. Moon, K. Lee, R. P. John, G. H. Kim, B. J. Suh, M. S. Lah, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7991–7993.
- [121] T. Brasey, R. Scopelliti, K. Severin, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 160–162.
- [122] L. Han, L. Qin, X. Z. Yan, L. P. Xu, J. Sun, L. Yu, H. B. Chen, X. Zou, *Cryst. Growth Des.* **2013**, 13, 1807–1811.
- [123] E. S. Koumoussi, S. Mukherjee, C. M. Beavers, S. J. Teat, G. Christou, T. C. Stamatatos, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11128.
- [124] A. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, M. Zeller, L. K. Thompson, A. W. Addison, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1320–1330.
- [125] A. von Hippel, *Science (80-.)*. **1956**, 123, 315–317.
- [126] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 7534–7546.
- [127] C. Dendrinou-Samara, A. N. Papadopoulos, D. A. Malamataris, A. Tarushi, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, E. Samaras, D. P. Kessissoglou, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 864–875.
- [128] G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4933–5003.
- [129] A. A. Athanasopoulou, C. Gamer, L. Völker, E. Rentschler, *Novel Magnetic Nanostructures*, Elsevier, **2018**.
- [130] V. L. Pecoraro, A. J. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, in *Prog. Inorg. Chem.*, Wiley-Blackwell, **2007**, pp. 83–177.
- [131] J. C. Lutter, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, in *Adv. Inorg. Chem.*, Elsevier Inc., **2018**, pp. 177–246.
- [132] C. M. Zaleski, S. Tricard, E. C. Depperman, W. Wernsdorfer, T. Mallah, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11348–11352.
- [133] M. R. Azar, T. T. Boron, J. C. Lutter, C. I. Daly, K. A. Zegalia, R. Nimthong, G. M. Ferrence, M. Zeller, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, et al., *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 1729–

-
- 1742.
- [134] T. T. Boron, J. C. Lutter, C. I. Daly, C. Y. Chow, A. H. Davis, A. Nimthong-Roldán, M. Zeller, J. W. Kampf, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 10597–10607.
- [135] Y. Qin, Q. Gao, Y. Chen, W. Liu, F. Lin, X. Zhang, Y. Dong, Y. Li, *J. Clust. Sci.* **2017**, 28, 891–903.
- [136] A. Athanasopoulou, L. Carrella, E. Rentschler, *Inorganics* **2018**, 6, 66.
- [137] F. Cao, R.-M. Wei, J. Li, L. Yang, Y. Han, Y. Song, J.-M. Dou, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 5914–5923.
- [138] P. Happ, E. Rentschler, *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 15308–15312.
- [139] C. M. Zaleski, J. W. Kampf, T. Mallah, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1954–1956.
- [140] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10022–10024.
- [141] T. Lou, H. Yang, S. Zeng, D. Li, J. Dou, *Crystals* **2018**, 8, 229.
- [142] L. Sorace, C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3092.
- [143] F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3278.
- [144] P. Happ, E. Rentschler, *Dalt. Trans.* **2014**, 43, 15308–15312.
- [145] U. Schatzschneider, T. Weyhermüller, E. Rentschler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001, 2569.
- [146] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, A. Grand, E. Ressouche, R. Sessoli, J. Schweizer, *Chem. - A Eur. J.* **1999**, 5, 3616–3624.
- [147] T. Gupta, G. Rajaraman, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8972–9008.
- [148] I. Fidan, E. Önal, Y. Yerli, D. Luneau, V. Ahsen, C. Hirel, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 11447–11453.
- [149] I. Fidan, D. Luneau, V. Ahsen, C. Hirel, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, 24, 5359–5365.
- [150] J. Fujisawa, K. Ishii, Y. Ohba, S. Yamauchi, M. Fuhs, K. Möbius, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5869–5876.
- [151] J. Omata, T. Ishida, D. Hashizume, F. Iwasaki, T. Nogami, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3954–3958.
- [152] A. L. Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 5201–5209.
- [153] F. Rohrscheid, A. L. Balch, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1542–1551.
- [154] S. Manda, I. Nakanishi, K. Ohkubo, Y. Uto, T. Kawashima, H. Hori, K. Fukuhara, H. Okuda, T. Ozawa, N. Ikota, et al., *Chem. Commun. (Camb)*. **2008**, 626–8.
- [155] A. Suzuki, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50, 6722–6737.
- [156] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457–2483.
-

- [157] Z. Rappoport, J. F. Liebman, *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*, John Wiley & Sons, Ltd, **2009**.
- [158] A. S. Reddy, M. S. Kumar, G. R. Reddy, *Med. Chem. (Los. Angeles)*. **2000**, *41*, 6285–6288.
- [159] E. R. Trivedi, S. V. Eliseeva, J. Jankolovits, M. M. Olmstead, S. Petoud, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1526–1534.
- [160] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544–4568.
- [161] O. Kreye, S. Wald, M. A. R. Meier, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 81–86.
- [162] J. Jankolovits, C. M. Andolina, J. W. Kampf, K. N. Raymond, V. L. Pecoraro, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 9660–9664.
- [163] N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini, K. S. Murray, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.
- [164] A. B. Lago, J. Pasán, L. Cañadillas-Delgado, O. Fabelo, F. J. M. Casado, M. Julve, F. Lloret, C. Ruiz-Pérez, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1817–1822.
- [165] Z. Chen, M. Jia, Z. Zhang, F. Liang, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4806–4814.
- [166] Y. Song, J.-C. Liu, Y.-J. Liu, D.-R. Zhu, J.-Z. Zhuang*, X.-Z. You*, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *305*, 135–142.
- [167] Christoph Gamer, Ligand Design for Heterometallic 3d Metallocrown Complexes, Johannes Gutenberg-University Mainz, **2018**.
- [168] A. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, M. Zeller, L. K. Thompson, I. O. Fritsky, A. W. Addison, A. D. Hunter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 4851–4858.
- [169] C. McDonald, T. Whyte, S. M. Taylor, S. Sanz, E. K. Brechin, D. Gaynor, L. F. Jones, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6672.
- [170] J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 2289–2292.
- [171] K. Hasse, A. C. Willis, M. G. Banwell, *European J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 88–99.
- [172] Z. Huang, J. Lumb, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 11543–11547.
- [173] Y. Takashima, Y. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5920–5926.
- [174] T. Fryatt, N. P. Botting, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2005**, *48*, 951–969.
- [175] T. Poisson, V. Dalla, C. Papamicaël, G. Dupas, F. Marsais, V. Levacher, *Synlett* **2007**, *2007*, 0381–0386.
- [176] P. Gandeepan, C. Cheng, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2084–2087.
- [177] S. Bruns, V. Sinnwell, J. Voss, *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 269–272.
- [178] P. Patel, G. Borah, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 443–446.
- [179] W. W. Hartman, L. A. Smith, *Org. Synth.* **1933**, *13*, 72.
- [180] Y. Peng, H. Liu, M. Tang, L. Cai, V. Pike, *Chinese J. Chem.* **2009**, *27*, 1339–1344.

-
- [181] C. Hirel, K. Vostrikova, J. Pecaut, V. Ovcharenko, P. Rey, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2007–2014.
- [182] A.-M. Pütz, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 1649–1653.
- [183] G. Zoppellaro, A. Geies, V. Enkelmann, M. Baumgarten, *European J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 2367–2374.
- [184] M. Z. Končić, M. Barbarić, I. Perković, B. Zorc, *Molecules* **2011**, *16*, 6232–6242.
- [185] G. M. Iskander, H. M. Kapfenstein, T. P. Davis, D. E. Wiley, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 751–758.
- [186] T. Johann, J. Keth, M. Bros, H. Frey, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7009–7022.
- [187] M. Shinomiya, K. Higashiguchi, K. Matsuda, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9282–9290.
- [188] T. Kurata, K. Koshika, F. Kato, J. Kido, H. Nishide, *Chem. Commun.* **2007**, *2*, 2986–2988.
- [189] A. J. Stemmler, J. W. Kampf, M. L. Kirk, B. H. Atasi, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2807–2817.
- [190] L. Rintoul, A. S. Micallef, S. E. Bottle, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2008**, *70*, 713–717.
- [191] P. Bhatt, K. Kolanji, A. Ivanova, A. Yogi, G. Jakob, M. D. Mukadam, S. M. Yusuf, M. Baumgarten, *ACS Omega* **2018**, *3*, 2918–2933.
- [192] A. A. Alaimo, E. S. Koumoussi, L. Cunha-Silva, L. J. McCormick, S. J. Teat, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, S. Mukherjee, C. Li, S. Das Gupta, et al., *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 10760–10774.
- [193] C. C. Stoumpos, I. A. Gass, C. J. Milios, N. Lalioti, A. Terzis, G. Aromí, S. J. Teat, E. K. Brechin, S. P. Perlepes, *Dalt. Trans.* **2009**, 307–317.
- [194] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [195] C. Bätz, P. Amann, H.-J. Deiseroth, L. Dulog, *Liebigs Ann. der Chemie* **1994**, *1994*, 739–740.
- [196] D. G. B. Boocock, R. Darcy, E. F. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5945–5946.
- [197] R. Ziessel, G. Ulrich, R. C. Lawson, L. Echegoyen, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1435–1448.
- [198] M. Jung, A. Sharma, D. Hinderberger, S. Braun, U. Schatzschneider, E. Rentschler, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7244–7250.
- [199] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 98–105.
- [200] D. Reta, N. F. Chilton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 23567–23575.
- [201] P. Happ, Heterometallacrowns as High-Spin Molecules, **2014**.
- [202] A. Upadhyay, C. Das, S. Vaidya, S. K. Singh, T. Gupta, R. Mondol, S. K. Langley, K.
-

- S. Murray, G. Rajaraman, M. Shanmugam, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, 23, 4903–4916.
- [203] J. Ruiz, G. Lorusso, M. Evangelisti, E. K. Brechin, S. J. A. Pope, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3586–3594.
- [204] S. K. Langley, N. F. Chilton, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6965.
- [205] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, *Science (80-.)*. **2018**, 362, 1400–1403.
- [206] S. Zhang, H. Wu, L. Sun, H. Ke, S. Chen, B. Yin, Q. Wei, D. Yang, S. Gao, *J. Mater. Chem. C* **2017**, 5, 1369–1382.
- [207] F. M. Romero, R. Ziessel, D. Luneau, *Chem. Commun.* **1998**, 1, 551–552.
- [208] J. J. Le Roy, M. Jeletic, S. I. Gorelsky, I. Korobkov, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3502–3510.
- [209] J. J. Le Roy, L. Ungur, I. Korobkov, L. F. Chibotaru, M. Murugesu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8003–8010.
- [210] T. N. Nguyen, C. Y. Chow, S. V. Eliseeva, E. R. Trivedi, J. W. Kampf, I. Martinić, S. Petoud, V. L. Pecoraro, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, 24, 1031–1035.
- [211] J. Wang, G. Lu, Y. Liu, S.-G. Wu, G.-Z. Huang, J.-L. Liu, M.-L. Tong, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 1896–1902.
- [212] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [213] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.
- [214] E. Bill, *JulX - Simul. Mol. Magn. data* **2008**.
- [215] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.

