Nitroxylradikal-Metallkomplexe

Nitroxyl Radical Metal Complexes

RUDOLF WEISSGERBER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München

und

KARL E. SCHWARZHANS

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

(Z. Naturforsch. **31b**, 208–216 [1976]; eingegangen am 14. Juli 1975)

Complexes, Radicalic Ligands, Magnetic Behaviour

A series of complexes formed between metal ions and the stable free radicals 3-carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrroline-1-oxyl, 3-carboxy-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine-1-oxyl, 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl and glyoxal-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-iminopiperidine-1-oxyl) has been prepared. The magnetic moments and the EPR spectra of the complexes and the free ligands have been investigated. Some of the complexes show a temperature dependent interaction between the radicalic groups of the ligands.

Metallkomplexe mit Nitroxylradikalen als Liganden wurden in neuerer Zeit verschiedentlich beschrieben^{1–8}. Sowohl Liganden als auch Komplexverbindungen weisen eine beachtliche Stabilität auf. Neben dem Di-*tert*-butylnitroxyl-radikal dienten vor allem Radikale mit cyclischem Grundgerüst als Liganden. Die Komplexe eignen sich als Modellsubstanzen für biochemisch wichtige Metallchelate wie sie z. B. in der Atmungskette auftreten.

Mit 3-Carboxy-2.2.5.5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl und dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren 3-Carboxy-2.2.5.5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl als Liganden wurde eine Reihe von Metallkomplexen dargestellt. Ferner wurden in Ergänzung früherer Arbeiten^{7,8} mehrere Komplexe mit Derivaten des 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin-1-oxyls als Liganden synthetisiert. Alle isolierten Verbindungen wurden auf ihre magnetischen und EPR-spektroskopischen Eigenschaften hin untersucht.

In Tab. I sind die untersuchten Liganden und Komplexe abgekürzt, wie sie jeweils im weiteren angegeben werden, aufgeführt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. E. SCHWARZHANS, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Österreich.

Tab. I. Untersuchte Verbindungen (die radikalischen Liganden sind im Komplex jeweils mit (L1) bis (L6) abgekürzt).

3-Carboxy-2.2.3.3-tetramethylpyrrolin-1-oxyl = (L1)H

3-Carboxy-2.2.3.3-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl = (L2)H

4-Amino-2.2.3.3-tetramethylpiperidin-1-oxyl = (L3)

Glyoxal-bis(2.2.6.6-tetramethyl-4-iminopiperidin-1-oxyl) = (L4)

2.2.6.6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl-4-(N-salicylaldimin) = (L5)H

2.2.6.6-Tetramethylpiperidon(4)-1-oxyl-thiosemicarbazone = (L6)H

Die Komplexe $\text{Cu}(\text{L}1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{L}2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegen im Festzustand als Dimere vor mit einer Molekülstruktur, die der bekannten Struktur des Kupferacetatmonohydrats entspricht⁹.

Die Molekulargewichtsbestimmung von $\text{Cu}(\text{L}1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in CHCl_3 ergab den Wert 770. Der Unterschied zum theoretischen Molgewicht 895 läßt sich durch einen teilweisen Zerfall des dimeren Moleküls in Lösung erklären. Gleiches wird beim Kupferacetat beobachtet⁹.

Auch für die Verbindungen $\text{Co}(\text{L}1)_2$ und $\text{Co}(\text{L}2)_2$ muß im Festzustand eine dimere Struktur gefordert werden. Beide Komplexe werden durch starkes

Abb. 1. Strukturvorschläge für die Komplexe $\text{Cu}(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})$ und $\text{Cu}(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})$.

Trocknen aus ursprünglich isolierten Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{L}1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Co}(\text{L}2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Die osmotrische Molgewichtsbestimmung in CHCl_3 ergab für $\text{Co}(\text{L}1)_2$ 587 (Monomeres: 424,9) und für $\text{Co}(\text{L}2)_2$ 557 (Monomeres: 428,9). Es wird in Lösung also wieder starke Dissoziation beobachtet, was auch durch die UV-Spektren bestätigt wird. Letztere weisen die Signalformen oktaedrischer Kobaltverbindungen auf, obwohl im Festzustand, wie magnetische Messungen zeigen, das Kobalt(II)-ion keine oktaedrische Liganenanordnung besitzt. Außerdem ist die Lage des Absorptionsmaximums lösungsmittelabhängig (CH_2Cl_2 : $\lambda_{\text{max}} = 578 \text{ nm}$, Aceton: $\lambda_{\text{max}} = 572 \text{ nm}$). Bei der Dissoziation des dimeren Komplexes treten also Lösungsmittelmoleküle in die Koordinationssphäre des Metallions ein.

Für die Komplexe $\text{Pd}_3(\text{L}1)_4\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pd}_3(\text{L}2)_4[(\text{L}2)\text{H}]_2\text{Cl}_2$ können Strukturvorschläge gemacht werden, in denen drei Palladium(II)-Ionen durch Carboxylatbrücken verbunden sind (s. Abb. 2).

Das Absorptionssignal der Carboxylatbrücken wird im IR bei 1535 cm^{-1} , das Signal der Streck-schwingung der endständigen Pd-Cl-Gruppierungen im FIR-Spektrum bei 335 cm^{-1} bzw. 328 cm^{-1} gefunden¹⁰.

Abb. 2. Strukturvorschläge für die Komplexe $\text{Pd}_3(\text{L}1)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ und $\text{Pd}_3(\text{L}2)_4[(\text{L}2)\text{H}]_2\text{Cl}_2$ (R_1 und R_2 siehe Abb. 1).

Die Verbindungen $\text{Ni}(\text{L}1)_2[(\text{L}1)\text{H}] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{L}2)_2[(\text{L}2)\text{H}] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ haben im Festzustand vernetzte, polymere Strukturen, deren Zerfall in Lösung stark konzentrationsabhängig ist. Die Molekulargewichtsbestimmung in CHCl_3 ergab für erste-
re die folgenden Werte:

Konzentration mg/ml	Gefundenes Molgew.
6,99	479
9,67	579
20,34	699

Der zweitgenannte Komplex war für Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl_3 zu wenig löslich. Eine vollständige Entwässerung der beiden Nickelverbindungen gelang auch bei erhöhter Temperatur nicht. Diese Beobachtung stimmt mit Untersuchungen an Nickel(II)-acetat und seinen verschiedenen Solvaten überein¹¹.

In $\text{Pt}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2$ liegt ein quadratisch-planarer Komplex mit bevorzugter *cis*-Anordnung der Liganden vor, wie sich aus zwei Banden des IR-Spektrums (300 cm^{-1} , 310 cm^{-1}) im Bereich terminaler Pt-Cl-Schwingungen ergibt.

Der Komplex $\text{Pt}(\text{L}4)\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ konnte auch bei erhöhter Temperatur nicht wasserfrei erhalten werden.

Die magnetischen Momente im festen Zustand wurden bei den angegebenen Temperaturen mit einer Gouy'schen Waage gemessen. Als Vergleichssubstanz diente dabei $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, dessen magnetisches Verhalten im angegebenen Temperaturbereich bekannt ist. Die einzelnen Suszeptibilitäten wurden bei verschiedenen Magnetfeldwerten gemessen, um eventuelle feldabhängige Anteile ausschließen zu können.

Die magnetischen Momente in Lösung wurden nach EVANS¹² bestimmt. Eine Abhängigkeit der Meßwerte von der Konzentration konnte in dem durch das Meßverfahren zugänglichen Konzentrationsbereich nicht festgestellt werden.

Zur Berechnung der theoretisch zu erwartenden Momente ist es zweckmäßig ein Kopplungsschema anzunehmen, nach dem am Metall jeweils gekoppelte, an den radikalischen Liganden dagegen ungekoppelte Spins vorliegen. Eine Verbindung mit n ungekoppelten und m gekoppelten Spins muß nach diesem Schema ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{m \cdot (m + 2) + 3n}$ BM aufweisen. Ein eventueller Bahnmomentbeitrag wird dabei nicht berücksichtigt.

Sowohl $\text{Cu}(\text{L}1)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wie auch $\text{Cu}(\text{L}2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen antiferromagnetisches Verhalten, ähnlich dem Kupfer(II)-acetatmonohydrat¹³. Mit sinkender Temperatur nimmt das gemessene magnetische Moment ab (Tab. II).

Tab. II. Magnetische Momente der Kupferkomplexe bei verschiedenen Temperaturen.

T [°K]	295	200	180	148	77
μ_{eff} [BM] $\text{Cu}(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})$	2,82	2,52		2,44	2,31
μ_{eff} [BM] $\text{Cu}(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})$	2,83		2,56	2,49	2,46

Nimmt man an, daß bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes die Austauschwechselwirkung zwischen den beiden paramagnetischen Metallionen zu einer antiparallelen Spineinstellung der ungepaarten Elektronen in nahezu allen Doppelmolekülen führt, so läßt sich ein theoretisches magnetisches Moment von 2,45 BM errechnen. Für den Fall vollständig paralleler Spineinstellung ergibt sich ein theoretisches magnetisches Moment von 3,0 BM. Die gefundenen magnetischen Momente der restlichen Verbindungen sind in Tab. III aufgeführt.

Tab. III. Effektive magnetische Momente in Bohrschen Magnetonen, gemessen im Festzustand und in Lösung. Das verwendete Lösungsmittel ist in Klammern angegeben: A = Aceton, C = Chloroform, D = Dimethylsulfoxid.

Verbindung	Messung im Festzustand		Messung in Lösung
	$T = 296$ °K	$T = 77$ °K	$T = 296$ °K
(L1)H	1,76	1,90	1,82 (A)
(L2)H	1,76	1,73	1,80 (A)
$\text{Co}(\text{L}1)_2$	4,73	4,58	5,60 (A)
$\text{Co}(\text{L}2)_2$	4,78	4,68	5,20 (A)
$\text{Ni}(\text{L}1)_2[(\text{L}1)\text{H}](\text{H}_2\text{O})_{1/2}$	3,89	3,81	4,20 (A)
$\text{Ni}(\text{L}2)_2[(\text{L}2)\text{H}](\text{H}_2\text{O})_{1/2}$			4,18 (A)
$\text{Pt}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2$	2,86	2,72	3,16 (D)
$\text{Zn}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2$	2,32	2,36	2,28 (C)
$\text{Pt}(\text{L}4)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	4,41	3,16	3,25 (D)

Tetraedrische Kobalt(II)-Komplexe weisen erfahrungsgemäß magnetische Momente auf, die auf Grund von Bahnmomentbeiträgen höher liegen als der reine Spinwert. In Lösung liegen hier, wie auch die UV-Spektren zeigen, oktaedrisch koordinierte Kobalt(II)-Ionen vor, für deren magnetisches Moment ebenfalls starke Bahnmomentbeiträge anzunehmen sind.

Für die Verbindungen $\text{Pd}_3(\text{L}1)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}_3(\text{L}2)_4[(\text{L}2)\text{H}]_2 \cdot \text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{L}5)_2$, $\text{Pt}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2$ und $\text{Pt}(\text{L}6)_2$ wird eine quadratisch-planare Koordination der Zentralmetallionen erwartet. Das magnetische Moment der Verbindungen wird hierbei allein durch die ungepaarten Elektronen in den Liganden hervorgerufen.

Der Komplex $\text{Pt}(\text{L}4)\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigt eine deutliche reversible Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments. Während des Abkühlens muß eine zunehmende tetragonale Verzerrung des Moleküls angenommen werden.

EPR-Messungen

In Tab. IV sind die Linienbreiten (entnommen aus dem Abstand der Extrema des ersten Ableitungssignals) und die g-Faktoren der polykristallinen Verbindungen bei Raumtemperatur angegeben.

Tab. IV. Parameter der EPR-Spektren der polykristallinen Verbindungen (l. asym. = leicht asymmetrische Signalform).

Verbindung (Messung bei 296 °K)	Linienbreite H [G]	g-Faktor	Bemerkungen
(L1)H	8,75	2,0063	l. asym.
(L2)H	5,5	$\langle 2,0029(g_{ }) \rangle$ $\langle 2,0069(g_{\perp}) \rangle$	asym.
$\text{Cu}(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})$	340	2,0335	
$\text{Cu}(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})$	120	2,0335	l. asym.
$\text{Ni}(\text{L}1)_2[(\text{L}1)\text{H}](\text{H}_2\text{O})_{1/2}$	410	2,0066	
$\text{Ni}(\text{L}2)_2[(\text{L}2)\text{H}](\text{H}_2\text{O})_{1/2}$	9,5	2,0060	l. asym.
$\text{Zn}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2$	10,5	2,0066	
$\text{Zn}(\text{L}4)\text{Cl}_2$	10,5	2,0072	
$\text{Pt}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2$	7,0	2,0066	l. asym.
$\text{Pt}(\text{L}4)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	10	2,0066	l. asym.
$\text{Pt}(\text{L}6)_2$	10	2,0066	
$\text{Pd}(\text{L}5)_2$	17	2,0072	
$\text{Pd}_3(\text{L}1)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	12,5	2,0066	
$\text{Pd}_3(\text{L}2)_4[(\text{L}2)\text{H}]_2\text{Cl}_2$	10	2,0066	
$\text{Co}(\text{L}4)\text{J}_2$	ca. 1000	2,017	
$\text{Co}(\text{L}1)_2$	390	2,0215	
$\text{Co}(\text{L}2)_2$	710	1,973	
(Messung bei 77 °K)			
$\text{Cu}(\text{L}1)_2(\text{H}_2\text{O})$	16,4	2,0072	
$\text{Cu}(\text{L}2)_2(\text{H}_2\text{O})$	21,2	2,0061	

Die g-Faktoren stimmen mit wenigen Ausnahmen in etwa mit den g-Faktoren der reinen Liganden überein. Lediglich die Kupfer- und Kobaltkomplexe besitzen deutlich höhere bzw. niedrigere Werte für g.

Die Signale zeigen teilweise eine leichte Asymmetrie, die beim Liganden (L2)H so stark ist, daß zwei deutlich verschiedene g-Werte aus dem Spektrum entnommen werden können (Abb. 3).

Abb. 3. EPR-Spektrum von (L2)H im Festzustand bei +20 °C.

Die Komplexe mit Zink, Platin oder Palladium als Zentralmetall unterscheiden sich in den Linienbreiten nicht wesentlich von denen der freien Radikale. Mit Halbwertsbreiten ΔH von 7–17 G liegen sie im Bereich der an rein organischen Biradikalen gefundenen Werte¹⁴.

Dagegen wird bei den Verbindungen $\text{Cu}(\text{L1})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{L2})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{L1})_2[(\text{L1})\text{H}] \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{L4})\text{J}_2$, $\text{Co}(\text{L1})_2$ und $\text{Co}(\text{L2})_2$ eine starke Linienverbreiterung beobachtet. Hier tritt also das Zentralmetall offenbar intermolekular mit den Radikalzentren benachbarter Liganden in Wechselwirkung, wozu eine gewisse räumliche Nähe zwischen Metallion und Radikalzentrum notwendig ist. Zum einen wird dadurch bei der EPR-Messung die Relaxationszeit des ungepaarten Elektrons im Nitroxylradikal verkürzt, was zur Linienverbreiterung führt, zum anderen wird das am Ort eines Elektrons herrschende lokale Magnetfeld durch das Eigenmagnetfeld der ungepaarten Metallelektronen beeinflusst (Dipolverbreiterung). So besitzt z.B. das EPR-Signal von $\text{Cu}(\text{L1})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Cu}(\text{L2})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 77 K mit 15–20 G nur mehr eine Halbwertsbreite ΔH , die in der Größenordnung von ΔH der reinen Liganden liegt. Wie die magnetischen Messungen zeigen, sind bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs nahezu keine ungepaarten Metallelektronen mehr vorhan-

den, die eine Linienverbreiterung hervorrufen könnten, während sie für die genannten Komplexe bei Raumtemperatur Halbwertsbreiten von 340 G bzw. 120 G verursachen.

In Lösung lieferten die reinen Liganden die für Nitroxylradikale zu erwartenden Triplettpektren. Die Metallkomplexe $\text{Cu}(\text{L1})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{L2})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{L1})_2$, $\text{Co}(\text{L2})_2$, sowie die Verbindungen des Nickels mit L1 und L2, des Palladiums mit L2 und L5 und schließlich $\text{Co}(\text{L4})\text{J}_2$ zeigten in CHCl_3 -Lösung ebenfalls die typischen Triplettpektren, die sich kaum von denen der freien Radikale unterscheiden. Auch Temperaturänderung in mehreren Schritten von –70 °C bis +70 °C führte zu keiner im EPR-Spektrum erkennbaren Wechselwirkung zwischen den einzelnen Radikalzentren in einem Molekül. Etwas überraschend ist die Tatsache, daß auch bei $\text{Cu}(\text{L1})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{L2})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ keine Austauschwechselwirkung zu beobachten ist. Beide Komplexe sind im Festzustand Dimere und können als Tettraradikale betrachtet werden. In Lösung erfolgt zwar ein teilweiser Zerfall, aber ein großer Prozentsatz der Moleküle liegt noch in dimerer Form vor, in der Austauschwechselwirkungen auftreten können.

Mehrere Komplexe zeigen Austauschwechselwirkungen, was sich in zusätzlichen EPR-Absorptionen bemerkbar macht. Je nach Lage der Zusatzlinien lassen sich Fälle verschiedener Größe der Austauschenergie J unterscheiden: $J \ll a_N$, $J \approx a_N$, $J \gg a_N$. J ist die Kopplungskonstante der Hyperfeinwechselwirkung zwischen Radikalelektron und Stickstoffkern. J läßt sich unter bestimmten Bedingungen auch berechnen.

Im Spektrum von $\text{Zn}(\text{L4})\text{Cl}_2$ ist der Fall $J \ll a_N$ zu erkennen (Abb. 4). Es liegt hier ein Komplex vor, in dem trotz der Bindung des Liganden L4 an ein Zentralmetall (dabei werden die beiden Piperidininge entgegengesetzt angeordnet) eine schwache Austauschwechselwirkung möglich ist.

Abb. 4. EPR-Spektrum von $\text{Zn}(\text{L4})\text{Cl}_2$ in CHCl_3 bei –20 °C.

$\text{Zn}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Pt}(\text{L}6)_2$ und $\text{Pd}_3(\text{L}1)_4\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ weisen in ihren Lösungsspektren den Fall $J \approx 2a_N$ auf. Bei $\text{Zn}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2$ wird zunächst bei Temperaturen um -60°C eine Wechselwirkung $J \ll a_N$ ($J \approx 3 \text{ G}$) beobachtet. Bei steigender Temperatur verschwindet diese schwache Aufspaltung der Signale und oberhalb 0°C treten die vier zusätzlichen Absorptionen, die den Fall $J \approx 2a_N$ andeuten, in Erscheinung ($J_{20^\circ\text{C}} = 20 \text{ G}$, $J_{60^\circ\text{C}} = 38,5 \text{ G}$). Hier wird offensichtlich bei steigender Temperatur der Mechanismus der Austauschwechselwirkung verändert.

$\text{Pt}(\text{L}6)_2$ zeigt ebenfalls eine sehr ausgeprägte Zunahme von J bei steigender Temperatur (Abb. 5a-c). Von den anfangs sichtbaren vier zusätzlichen Absorptionen rücken je zwei, die zwischen benachbarten Linien der Haupttripletts liegen, immer näher zusammen und gehen ab etwa -20°C in eine Linie über, so daß nur mehr fünf Signale zu sehen sind und damit der Fall $J \gg a_N$ vorliegt. ($J_{-60^\circ\text{C}} = 14,8 \text{ G}$; $J_{-50^\circ\text{C}} = 20,9 \text{ G}$; $J_{-40^\circ\text{C}} = 34 \text{ G}$.)

Abb. 5a-c. EPR-Spektren von $\text{Pt}(\text{L}6)_2$ in CHCl_2 bei -60°C (a), -50°C (b) und $+20^\circ\text{C}$ (c).

Das Lösungsspektrum von $\text{Pd}_3(\text{L}1)_4\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ läßt erkennen, daß auch bei 60°C nur ein kleiner Prozentsatz der Moleküle in einer zum starken Austausch ($J \gg a_N$) günstigen sterischen Anordnung

vorliegt. Die Zusatzabsorptionen besitzen nur eine geringe Intensität.

Den Fall $J \gg a_N$ zeigt die Verbindung $\text{Pt}(\text{L}3)_2\text{Cl}_2$. Bei Temperaturerhöhung nehmen die Amplituden der 2. und 4. Linie gegenüber den Linien des Haupttripletts deutlich zu, gleichzeitig wird die Linienbreite geringer. Ein Vergleich der Intensitäten des 1. und 2. Signals zeigt, daß auch bei 60°C nur ein geringer Teil der Moleküle im Gleichgewicht in einer zum starken Austausch geeigneten Konformation vorliegt, denn das Intensitätsverhältnis I_1/I_2 beträgt 1,4. Wenn alle Komplexmoleküle eine starke Austauschwechselwirkung aufweisen, gilt aber I_1/I_2 0,5.

$\text{Pt}(\text{L}4)\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ zeigt als einziger Komplex mit diesem an sich starren Liganden bei 60°C eine Wechselwirkung $J \gg a_N$, die allerdings nur schwach ausgeprägt ist.

Die Struktur und die Anzahl der Signale der gelösten Komplexe erwiesen sich als vom Lösungsmittel abhängig. Über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Spinaustauschwechselwirkung in Nitroxylbiradikalen wurde schon berichtet^{5, 15, 16}.

Für den schon bekannten Komplex $\text{Zn}(\text{L}5)_2$ (Bis-[2.2.6.6-tetramethylpiperidin-1-oxyl-4-(N-salicylaldimino)]-zink(II)⁸), bei dem über große Temperaturbereiche J berechnet werden kann, wurde die Temperaturabhängigkeit von J in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt (Abb. 6). Dabei konnte J in CHCl_3 - und CH_3OH -Lösung teilweise sowohl aus dem Abstand zweier $\Delta M = 1$ -Linien, als auch aus dem Abstand zweier $\Delta M = 2$ -Linien erhalten werden^{7, 15}. Die Differenzen zwischen den nach beiden Methoden bestimmten Austauschenergien beliefen sich auf maximal 2 G.

Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Austauschenergie J von $\text{Zn}(\text{L}5)_2$ in CHCl_3 (1), CH_3OH (2) und Toluol (3).

Man erkennt in Abb. 6 deutlich unterschiedliche Kurvenverläufe. In Toluol wird ein Übergang von fallender zu steigender Austauschenergie beobachtet. Während zunächst in allen drei Lösungsmitteln mit steigender Temperatur eine für starke Austauschwechselwirkung günstige Molekülformation weniger wahrscheinlich wird, tritt in Toluol bei weiterer Temperatursteigerung offenbar eine andere Konformation auf, die wiederum eine stärkere Austauschwechselwirkung ermöglicht.

Den Einfluß der Viskosität auf die Temperaturabhängigkeit von J sieht man in Abb. 7. Hier ist $\log J$ gegen $1/T$ für Methanol und zwei Methanol-Äthylenglykol-Gemische als Lösungsmittel aufgetragen. Dieses Lösungsmittelgemisch wurde gewählt, da sich die beiden Flüssigkeiten in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften (wie z. B. Dielektrizitätskonstante, E_T -Wert¹⁷) mit Ausnahme der Viskosität nur wenig unterscheiden. Eventuelle Änderungen in den EPR-Spektren können also hauptsächlich den Viskositätsunterschieden der Lösungsmittelgemische zugeschrieben werden.

Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Austauschenergie von $Zn(L5)_2$ in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität (aus der Steigung der Geraden (1) bis (3) wurden die folgenden Werte für E erhalten):

Lösung	Mol% Glykol	$\eta_{30^\circ C}$ cSt	E Kcal/mol
(1)	0	0,67	—0,65
(2)	15,4	1,1	—0,69
(3)	42,1	2,5	—0,77

Aus den Steigungen der in Abb. 7 erhaltenen Geraden läßt sich über die Beziehung $J = J_0 \cdot \exp -E/RT$ eine scheinbare Aktivierungsenergie E für die Austauschwechselwirkung berechnen.

Eine starke Viskositätssteigerung führt also, wenn überhaupt, nur zu einer geringen Erhöhung der scheinbaren Aktivierungsenergie. Gleichzeitig wird eine allgemeine Abnahme der Austauschenergie beobachtet, was gut verständlich ist, da mit zunehmender Viskosität des Lösungsmittels intramolekulare Bewegungsvorgänge eingeschränkt werden.

Für den Spinaustausch zwischen den verschiedenen Nitroxylradikalzentren muß ein direkter Austauschmechanismus angenommen werden. Ein indirekter Austausch über das Bindungsgerüst des Komplexmoleküls kann ziemlich sicher ausgeschlossen werden, da in den Radikalen das ungepaarte Elektron nahezu vollständig auf die Nitroxylgruppe lokalisiert ist, ferner kein Einfluß der Zentralmetallionen auf die EPR-Spektren der gelösten Komplexe gefunden wurde und die Austauschenergie von der Viskosität des Lösungsmittels abhängig ist.

Für eine direkte Austauschwechselwirkung ist ein möglichst geringer Abstand zwischen den beiden wechselwirkenden Zentren notwendig. In den Lösungsspektren können auf Grund der geringen Komplexkonzentrationen nur intramolekulare Austauschwechselwirkungen auftreten. Vergleicht man die Spektren der einzelnen Verbindungen, so fällt auf, daß mit einer Ausnahme in allen Komplexen, deren Liganden einen Pyrrolin- oder Pyrrolidinring zum Grundgerüst haben, keine Austauschwechselwirkung auftritt. Wie Molekülmodelle zeigen, sind der (L2)-Rest und noch mehr der (L1)-Rest ziemlich starre Verbindungen mit nur wenigen Umklapp- und Rotationsmöglichkeiten, so daß das Fehlen von Austauschwechselwirkungen nicht weiter überrascht.

Im Vergleich zu den 5-Ring-Ligandensystemen weisen die 6-Ring-Ligandensysteme eine wesentlich erhöhte Beweglichkeit auf. Für die Mehrzahl der entsprechenden Komplexe werden auch Austauscheffekte gefunden.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden in KBr, Nujol oder Hostafon mit einem Spektrometer IR 10, die FIR-Spektren mit einem IR 11 der Fa. Beckmann aufgenommen. Zur Bestimmung der magnetischen Momente in Lösung wurde ein Varian A 60 NMR-Spektrometer benutzt. Die EPR-Spektren wurden im X-Bandbereich mit einem Varian E 3-Spektrometer, das mit einer Temperiereinrichtung E 4540 ausgerüstet war, aufgenommen. In den abgebildeten Spektren nimmt die magnetische Feldstärke von links nach rechts zu. Die Bestimmung der g-Faktoren erfolgte mit Hilfe von Relativmessungen gegen eine Probe des stabilen Radikals DPPH. Die Darstellung der Liganden (L1)H und L3 erfolgte im wesentlichen nach ROZANTSEV *et al.*¹⁸.

Bis(3-carboxy-2.2.5.5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl)-aquo-kupfer(II), Cu(L1)₂ · H₂O

Der pH-Wert einer Lösung von (L1)H und der äquimolaren Menge NaOH wird unter leichtem Er-

wärmen auf pH = 6,5–7,0 eingestellt. Sie wird mit einer ebenfalls erhitzten, möglichst konzentrierten wässrigen Lösung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Molverhältnis CuSO_4 : (L1) H = 1:2,1) unter Rühren vereinigt. Es tritt sofort eine Trübung ein und das grüne kristalline Produkt fällt aus. Es wird abgesaugt und mit wenig Wasser SO_4^{2-} frei gewaschen. Trocknen am HV (3 Std.). Gut löslich in Äthanol, Aceton und Chloroform.

Ber. C 48,30 H 6,25 N 6,25,
Gef. C 48,67 H 6,18 N 6,28.

UV $_{\text{CHCl}_3}$: λ_{max} = 678 nm, ϵ_{678} = 238.

Bis(3-carboxy-2.2.5.5-tetramethylpyrrolin-1-oxyl)-kobalt(II), Co(L1)₂

Eine äquimolare wässrige Lösung von (L1)H und NaOH (pH 6,5–7,0) wird mit einer wässrigen CoCl_2 -Lösung versetzt (Molverhältnis CoCl_2 : Ligand = 1:1,7). Das Lösungsmittel wird abgezogen und die zurückbleibende Substanz am HV 6–8 Stunden lang getrocknet. Anschließend wird mit absolutem Chloroform mehrmals extrahiert. Die blauen Lösungen werden filtriert und das CHCl_3 bis zur Trockene abgezogen. Die dunkelviolette, feinkristalline Verbindung besitzt die Zusammensetzung $\text{Co(L1)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ber. C 48,77 H 6,30 N 6,32,
Gef. C 48,94 H 6,20 N 6,02.

Durch 30-stündiges Trocknen am HV bei 80 °C wird der wasserfreie Komplex Co(L1)_2 erhalten:

Ber. C 50,89 H 6,12 N 6,59,
Gef. C 50,43 H 6,45 N 6,31.

Gut löslich in Aceton, DMSO und CHCl_3 ; Zersetzung in Äthanol und Wasser.

Darstellung von Ni(L1)₂[(L1)H] · 1/2 H₂O

Versuchsdurchführung analog der Darstellung von Co(L1)_2 (Molverhältnis $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: (L1)H = 1:1,7). Nach Abziehen des Chloroforms bleibt ein braungrüner Feststoff zurück. Er wird am HV getrocknet (35 Std., 80 °C). Gut löslich in Aceton, DMSO und CHCl_3 , Zersetzung in H_2O und EtOH.

Ber. C 52,45 H 6,64 N 6,79,
Gef. C 52,57 H 6,81 N 6,79.

Darstellung von Pd₃(L1)₄Cl₂ · 2 H₂O

Eine heiße, konzentrierte wässrige Lösung äquimolarer Mengen von (L1)H und NaOH (pH 6,5–7,0) wird mit einer heißen Lösung von Natriumtetrachloropalladat Na_2PdCl_4 in wenig H_2O versetzt (Molverhältnis Na_2PdCl_4 : (L1)H = 1:1,8). Man rührt um, gibt noch etwa die Hälfte der bereits vorhandenen Flüssigkeitsmenge an Wasser zu und läßt auf dem Wasserbad stehen. Nach wenigen Minuten fällt ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus. Man läßt abkühlen, saugt ab und wäscht gut mit

Wasser aus. Durch weiteres Erwärmen der Mutterlauge kann die Ausbeute erhöht werden. Gut löslich in DMSO.

Ber. C 37,30 H 4,84 N 4,84,
Gef. C 37,16 H 5,04 N 4,78.

Bis(3-carboxy-2.2.5.5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl)-aquo-kupfer(II), Cu(L2)₂ · H₂O

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von $\text{Cu(L1)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Grüne, feinkristalline Substanz; in Äthanol und DMSO wenig, in Aceton und Chloroform sehr wenig löslich.

Ber. C 47,80 H 7,10 N 6,21,
Gef. C 47,62 H 7,08 N 5,96.

UV $_{\text{CHCl}_3}$: λ_{max} = 678 nm; ϵ_{678} = 235.

Bis(3-carboxy-2.2.5.5-tetramethylpyrrolidin-1-oxyl)-kobalt(II), Co(L2)₂

Die Versuchsdurchführung erfolgt analog der Darstellung von Co(L1)_2 . Violette, feinkristalline Substanz; gut löslich in DMSO und CHCl_3 ; Zersetzung in H_2O und Äthanol.

Ber. C 50,36 H 6,99 N 6,52,
Gef. C 50,76 H 7,34 N 6,30.

Darstellung von Ni(L2)₂[(L2)H] · 1/2 H₂O

Versuchsdurchführung erfolgt analog der Umsetzung von (L1)H mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Es wird ein braungrüner Feststoff isoliert. Gut löslich in Aceton, mäßig in CHCl_3 ; Zersetzung durch Wasser und Äthanol.

Ber. C 51,95 H 7,53 N 6,73,
Gef. C 52,13 H 7,69 N 6,78.

Darstellung von Pd₃(L2)₄[(L2)H]₂Cl₂

Eine heiße Lösung äquimolarer Mengen an (L2)H und NaOH in wenig Wasser und eine heiße wäßrige Lösung von Na_2PdCl_4 (Molverhältnis Na_2PdCl_4 : (L2)H = 1:1,7) werden vereinigt. Das Wasser wird langsam abgezogen und der Rückstand getrocknet. Anschließend wird mit CHCl_3 , das ca. 1% Äthanol enthält, extrahiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der zurückbleibende braune Feststoff am HV bei 80 °C getrocknet. Gut löslich in DMSO und Aceton, mäßig in Äthanol.

Ber. C 43,14 H 6,12 N 5,59,
Gef. C 43,25 H 6,17 N 5,50.

Der Ligand 2.2.6.6-Tetramethyl-4-aminopiperidin-1-oxyl wurde nach ROZANTSEV *et al.*¹⁸ dargestellt.

Bis(2.2.6.6-tetramethyl-4-aminopiperidin-1-oxyl)-bis(chloro)-platin(II), Pt(L3)₂Cl₂

K_2PtCl_4 und L3 werden im Molverhältnis 1:5 jeweils in wenig Wasser gelöst. Die Lösungen wer-

den vereinigt und stehengelassen. Nach ca. einer Stunde wird der entstandene orange, kristalline Niederschlag abgenutscht, mit viel Wasser, dann Aceton und Äther gewaschen und am HV etwa 30 Stunden lang getrocknet. Dabei verliert die Verbindung ihre kristalline Form. Es entsteht eine orange, pulverige Substanz. Da sie lediglich in DMSO etwas löslich ist, war eine weitere Reinigung mit den gängigen Methoden nicht möglich.

Ber. C 35,52 H 6,25 N 9,21,
Gef. C 35,99 H 6,45 N 8,92.

Bis(2.2.6.6-tetramethyl-4-aminopiperidin-1-oxyl)-bis(chloro)-zink(II), Zn(L3)₂Cl₂

Da die Verbindung sehr hygroskopisch ist, muß nach der Schlenkrohrtechnik und mit absolutierten Lösungsmitteln unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden. Dennoch konnte der Komplex nicht völlig sauber dargestellt werden, da er sich bereits mit geringsten Spuren Wasser unter Bildung eines weißen Niederschlages zersetzt.

ZnCl₂ und L3 werden im Molverhältnis 1:2,1 in wenig Aceton gelöst. Es wird von Ungelöstem abfiltriert und die Verbindung durch Zugabe von Benzol ausgefällt. Man filtriert ab und wäscht mit Hexan. Trocknen am HV.

Ber. C 45,16 H 7,95 N 11,71,
Gef. C 43,48 H 7,54 N 10,24.

Glyoxal-bis(2.2.6.6-tetramethyl-4-iminopiperidin-1-oxyl) wurde aus Glyoxalmonohydrat und L2 nach JAHR *et al.*⁸ dargestellt.

Glyoxal-bis(2.2.6.6-tetramethyl-4-iminopiperidin-1-oxyl)-bis(chloro)-bis(aquo)-platin(II), Pt(L4)Cl₂ · 2 H₂O

K₂PtCl₄ wird in CH₃OH/H₂O = 1:1, L4 in CH₃OH/H₂O = 3:2 gelöst (es sind große Mengen Lösungsmittel erforderlich, da sich beide Ausgangsstoffe in den angegebenen CH₃OH/H₂O-Gemischen nur mäßig lösen, ca. 1 mmol/100 ml). Das Molverhältnis beträgt K₂PtCl₄: L4 = 1,1:1. Die Lösungen werden filtriert und zusammengegeben. Nach Stehen über Nacht hat sich die anfangs gelborange Lösung nach dunkelrot verfärbt. Es wird langsam bis auf 1/10 des Ausgangsvolumens abgezogen. Der ausgefallene braune, flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser halogenidfrei gewaschen und am HV getrocknet.

Braune, pulverige Substanz; gut löslich in DMSO, EtOH, Aceton, CHCl₃.

Ber. C 35,98 H 5,99 N 8,40,
Gef. C 35,98 H 5,86 N 8,18.

Glyoxal-bis(2.2.6.6-tetramethyl-4-iminopiperidin-1-oxyl)-bis(chloro)-zink(II), Zn(L4)Cl₂

Man arbeitet unter N₂ als Schutzgas. ZnCl₂ wird in trockenem Aceton gelöst. Es wird filtriert und im Molverhältnis ZnCl₂: L4 = 1:1 der Ligand L4 zur

Lösung gegeben. Man gibt die gleiche Menge absolutes Benzol zu und fällt mit einem großen Überschuß an trockenem Hexan aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut mit absolutem Hexan ausgewaschen und am HV getrocknet.

Ockerfarbene, flockige Substanz; hygroskopisch; gut löslich in Aceton, mäßig in CHCl₃ und Benzol.

Ber. C 47,89 H 7,18 N 11,17,
Gef. C 48,14 H 7,60 N 10,67.

Glyoxal-bis(2.2.6.6-tetramethyl-4-iminopiperidin-1-oxyl)-bis(jodo)-kobalt(II), Co(L4)J₂

Es wird nach der Schlenkrohrtechnik unter N₂ gearbeitet. CoJ₂ und L4 werden im Molverhältnis 1:1,1 in trockenem Aceton gerührt. Der sich bildende Niederschlag wird abgenutscht, mit Aceton gewaschen und am HV getrocknet.

Dunkelbraune, pulverige Substanz; sehr wenig löslich in EtOH, Aceton CHCl₃; Zersetzung in Wasser.

Ber. C 35,46 H 5,32 N 8,27,
Gef. C 34,81 H 5,19 N 8,10.

Der Ligand 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl-4-(N-salicylaldimin) wird nach MEDZHNIKOV *et al.*⁹ dargestellt.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidin-1-oxyl-4-(N-salicylaldimino))-palladium(II), Pd(L5)₂

Lösungen von Na₂PdCl₄, (L5)H und KOH in Methanol mit dem Molverhältnis 1:2,2:2,2 werden unter Rühren vereinigt. Nach wenigen Minuten fällt ein gelber Niederschlag aus. Die Lösung wird mit einem 2-fachen Überschuß an Wasser versetzt und noch 5 Minuten gerührt. Man nutscht ab, wäscht gründlich mit H₂O und trocknet. Umkristallisiert wird aus Chloroform.

Gelbe, feinkristalline Substanz, gut löslich in Äthanol, Chloroform, Benzol und DMSO.

Ber. C 58,68 H 6,72 N 8,56,
Gef. C 58,62 H 6,80 N 8,47.

Der Ligand 2.2.6.6-Tetramethylpiperidon(4)-1-oxyl-thiosemicarbazon wurde nach D. JAHR *et al.*⁷ dargestellt.

Bis(2.2.6.6-tetramethylpiperidon(4)-1-oxyl-thiosemicarbazon)-platin(II), Pt(L6)₂

K₂PtCl₄ und (L6)H werden im Molverhältnis 1:2 in CH₃OH/H₂O = 1:1 gelöst. Die Lösungen werden zusammengegeben. Nach drei Tagen hat sich ein flockiger, gelber Niederschlag gebildet. Er wird abgenutscht, mit Wasser chloridfrei gewaschen und am HV getrocknet. Hellgelbe, pulverige Substanz; gut löslich in Aceton und CHCl₃, mäßig in EtOH, Benzol und DMSO.

Ber. C 35,35 H 5,30 N 16,40,
Gef. C 34,81 H 5,44 N 16,25.

- ¹ W. BECK, K. SCHMIDTNER und H. KELLER, Chem. Ber. **100**, 503 [1967].
- ² W. BECK und K. SCHMIDTNER, Chem. Ber. **100**, 3363 [1967].
- ³ A. A. MEDZHIKOV, L. N. KIRICHENKO und G. I. LIKHTENSTEIN, Bull. Acad. Sci. USSR **1969**, 626.
- ⁴ L. N. KIRICHENKO und A. A. MEDZHIKOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR **1969**, 2849.
- ⁵ G. R. EATON, Inorg. Nucl. Chem. Letters **8**, 647 [1972].
- ⁶ A. RASSAT und P. REY, Bull. Soc. Chim. France **1967**, 815.
- ⁷ D. JAHR, K. E. SCHWARZHANS, D. NÖTKE und P. K. BURKERT, Z. Naturforsch. **26b**, 1210 [1971].
- ⁸ D. JAHR, K. H. REBHAN, K. E. SCHWARZHANS und J. WIEDEMANN, Z. Naturforsch. **28b**, 55 [1973].
- ⁹ G. P. MIKLUCHIN, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **70**, 437 [1950].
- ¹⁰ J. R. DURIG, R. LAYTON, D. W. SINK und B. R. MITCHELL, Spectrochim. Acta **21**, 1367 [1965].
- ¹¹ H. D. HARDT und H. POHLMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **343**, 92 [1966].
- ¹² D. F. EVANS, J. Chem. Soc. **1959**, 2003.
- ¹³ B. N. FIGGIS und R. I. MARTIN, J. Chem. Soc. **1956**, 3867.
- ¹⁴ H. LEMAIRE, Bull. Soc. Chim. France **1965**, 3290.
- ¹⁵ S. H. GLARUM und J. H. MARSHALL, J. Chem. Phys. **47**, 1374 [1967].
- ¹⁶ A. B. SHAPIRO, M. G. GOLDFIELD und E. G. ROZANTSEV, Tetrahedron Letters **24**, 2183 [1973].
- ¹⁷ CH. REICHARDT und K. DIMROTH, Fortschr. Chem. Forsch. **11**, 1 [1968/69].
- ¹⁸ E. G. ROZANTSEV, „Free Nitroxyl Radicals“ S. 203 ff, Plenum Press, New York-London 1970.