

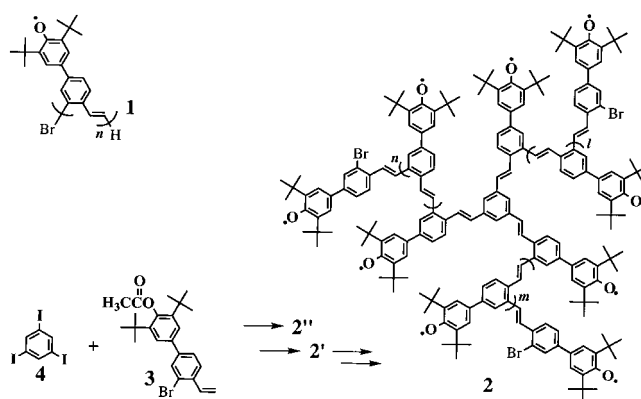
Ein stabiles Polyphenoxyl mit sternförmiger π -Konjugation: Oktett-Zustand im Mittel**

Hiroyuki Nishide,* Makoto Miyasaka und Eishun Tsuchida

Eine große Herausforderung ist die Suche nach Synthesen für organische Verbindungen mit sehr hohem Spin (bedingt durch magnetische Ordnung, die intramolekular über die Bindungen vermittelt wird). Man verspricht sich davon Materialien, deren Magnetismus nur auf organischen Komponenten beruht.^[1] Die High-spin-Anordnung im Grundzustand wurde für kreuzkonjugierte Polyradikale nachgewiesen und für Radikale in Polymerhauptketten, z. B. Poly(1,3-phenylencarbon)^[1b] und Poly(1,3-phenylenphenylmethin).^[1c] Auch pseudo-zweidimensional verzweigte, zyklische und leiterartige Analoga wurden hergestellt, um die Spinquanzenzahl S bei niedriger Temperatur zu erhöhen.^[2] Das Ziel war dabei, den Schaden durch einen Radikal- oder Spindefekt zu verringern, der sich bei kreuzkonjugierten Polyradikalen fatal auswirkt. Darüber hinaus waren diese Polyradikale bei Raumtemperatur chemisch nicht stabil.

Es gibt noch ein weiteres Konzept für organische High-spin-Verbindungen: π -konjugierte lineare Polymere mit angeknüpften Radikalgruppen am Polymer-Rückgrat, die mit dem Rückgrat π -konjugiert sind, um die ferromagnetische Kopplung der Radikale zu gewährleisten.^[1c] Bei dieser Art von Polyradikalen reagiert die Spin-Anordnung zwischen den ungepaarten Elektronen nicht empfindlich auf Spindefekte, die bei Radikalpolymeren mit zunehmender Molekülgröße unvermeidlich sind, weil die magnetische Wechselwirkung über das π -konjugierte Polymer-Rückgrat vermittelt wird. Ein weiterer Vorteil ist, daß die eingebauten Radikalgruppen aus einer Reihe von chemisch stabilen organischen Radikalen gewählt werden können. Wir stellten kürzlich Poly(1,2-phenylenvinyl) mit Di-*tert*-butylphenoxyl als angehängter Radikalgruppe her, das ein durchkonjugiertes Rückgrat enthält und bei dem eine weitreichende ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen möglich ist: **1**, mit einer Spinkonzentration von 0.7 pro Monomereinheit, weist S -Werte von $4/2$ – $5/2$ auf.^[3] Wir berichten hier über unsere erfolgreiche Erhöhung sowohl von S als auch der Stabilität des Polyradikals durch Erweiterung von **1** zum sternförmigen **2** (Schema 1).

Die Acetoxylvorstufe **2''** wurde in einer Eintopfsynthese durch die Pd-katalysierte Heck-Reaktion des Styrols **3** mit 1,3,5-Triiodbenzol **4**, dem Kern des sternförmigen Polymers, hergestellt (siehe *Experimentelles*). Molekulargewicht und Polymerisationsgrad DP ($=l+m+n+6$ für **2**) des sternförmigen Polymers wurden durch das Verhältnis von **3** zu **4**



Schema 1. **1** und Synthese von **2**.

während der Polymerisation gesteuert. In jedem Polymer hatten alle Iodgruppen vollständig abgereagert. Der durch Lichtstreuung gemessene DP war im Einklang mit dem elementaranalytisch ermittelten Bromidgehalt, was für eine lineare Struktur der Seitenketten spricht. 14 ¹³C-NMR-Signale, die den Benzolringen und Vinylengruppen zugeordnet wurden, stützen sowohl die Kopf-Schwanz-verknüpfte Struktur der Seitenketten als auch die 1,3,5-trivinylensubstituierte Benzolstruktur des Kerns. **2''** wurde vollständig zum entsprechenden Hydroxypolymer **2'** hydrolysiert. Daneben wurden auch die Tri- und Hexaradikalverbindungen **5** und **6** hergestellt.

Das Hydroxypolymer **2'** (DP = 33, 42, 70) wurde mit einem geringen Überschuß an *n*Bu₄NOH in 2-Methyltetrahydrofuran (2Me-THF) in das Phenolatpolymer überführt und dann heterogen mit wäßriger K₃[Fe(CN)₆]-Lösung zum Polyradikal **2** oxidiert. **2** ist auch in den üblichen Lösungsmitteln wie Benzol, THF und Chloroform löslich. Seine UV-Absorption war gegenüber der von **5**, **6** und **1** ($\lambda_{\text{max}} = 420, 423$ bzw. 425 nm) bathochrom zu $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm verschoben und weist auf eine π -Konjugation im Rückgrat von **2** hin.

Eine Lösung von **2** in Chloroform wurde unter Sauerstoffausschluß zu einem transparenten, bräunlich-grünen und spröden Film verarbeitet; das glasartige Verhalten^[4] wird der starren Struktur von **2** zugeschrieben. Im festen Zustand war **2** sogar bei Raumtemperatur stabil. Die Halbwertszeiten der Radikale **2**, **1** und **3** betrugen 3.4, 1.2 bzw. 0.1 d. Die Konjugation mit dem sternförmigen Rückgrat und/oder die weitgehend planare Gerüststruktur erhöhen die chemische Stabilität der angeknüpften Phenoxylradikale in **2**.

Das ESR-Spektrum von **2** bei niedriger Spinkonzentration ließ eine Hyperfeinaufspaltung bei $g = 2.004(2)$ erkennen, die durch die 5–7 Protonen der Phenoxyl- und der Phenylvinylengruppe bedingt ist. Die Spindichteverteilung zum Kern von **2** wurde durch die Hyperfeinstruktur des ESR-Spektrums der Kern-Modellverbindung **5** bei niedriger Spinkonzentration nachgewiesen (Abb. 1 a). Diese ESR-spektroskopischen Ergebnisse legen eine effektiv delokalisierte Spin-

[*] Prof. H. Nishide, M. Miyasaka, Prof. E. Tsuchida
Department of Polymer Chemistry
Waseda University, Tokyo 169–8555 (Japan)
Fax: (+81)3-3209-5522
E-mail: nishide@mn.waseda.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch Zuschüsse (Förder-Nr. 277/08246101 und 09305060) des Ministeriums für Bildung, Wissenschaft und Kultur, Japan, und durch das Project on Precision Polycondensation von NEDO R&D. Die Autoren danken Prof. A. Rajca (University of Nebraska) für seine hilfreichen Kommentare.

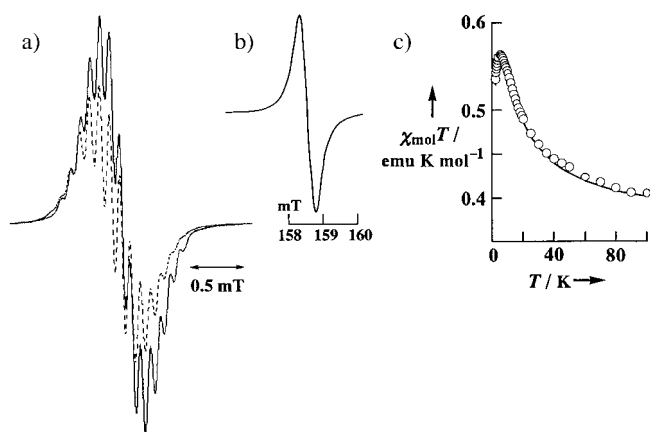


Abb. 1. a) ESR-Spektrum der Kern-Modellverbindung **5** bei niedriger Spinkonzentration in Toluol bei Raumtemperatur (die gestrichelte Linie steht für die Simulation, $a_{\text{H}} = 0.10, 0.09$ und 0.08 mT). b) $\Delta M_s = \pm 2$ -ESR-Signal von **5** bei hoher Spinkonzentration bei 77 K. c) Auftragung von $\chi_{\text{mol}}T$ gegen T für **5** (Spinkonzentration 0.9) in 2Me-THF. Die durchgezogene Linie ist die theoretische Kurve, berechnet nach Gleichung (1) für $2J = 19 \text{ cm}^{-1}$, $\theta = -0.29 \text{ K}$, $x_1 = 0$, $x_2 = 0.13(2)$, $x_3 = 0.86(8)$.^[5]

verteilung über das gesamte sternförmige Polyradikal nahe, wahrscheinlich wegen seiner weitgehend planaren, also sterisch wenig gehinderten Struktur. Die ESR-Spektren von **2**, **5** und **6** bei hoher Spinkonzentration in glasförmig erstarrtem Toluol wiesen mit $\Delta M_s = \pm 2$ einen verbotenen Übergang auf, der auf eine Triplett-Spezies bei $g = 4.021(8)$ zurückzuführen ist (Abb. 1b).

Die statische magnetische Suszeptibilität und die Magnetisierung der Polyradikale wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS-7) in gefrorenem 2Me-THF oder Toluol gemessen. Die Magnetisierungskurven des Tiradikals **5** wurden neben der Brillouin-Kurve für $S = 3/2$ bei $< 3 \text{ K}$ dargestellt und weisen auf einen Quartett-Grundzustand des Tiradikals hin. Abb. 1c zeigt für **5** das Produkt aus der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_{mol} und T , aufgetragen gegen T : $\chi_{\text{mol}}T$ steigt wie bei ferromagnetischen Spezies bei tiefer Temperatur ausgehend vom theoretischen Wert ($\chi_{\text{mol}}T = 0.375$) für $S = 1/2$, der nach der van-Vleck-Formel^[5] [Gl. (1)] erhalten wurde; man erhält die Spinaus-

$$\chi_{\text{mol}}T = (N_A g^2 \mu_B^2 T) / (k(T - \theta)) \{ x_3 [1 + \exp(-2J/kT)] + 10 \exp(J/kT) / 12 [1 + \exp(-2J/kT) + 2 \exp(J/kT)] + x_2 / (3 + \exp(-2J/kT)) + x_1 / 4 \} \quad (1)$$

tauschkopplungskonstante (J , positiv für ferromagnetische Verbindungen) der ferromagnetischen Wechselwirkung. Der Wert $2J = 19 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ für **5** ist größer als der Wert ($6 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$) für das entsprechende Diradikalanalogon 1-[2'-Methyl-5-(3'',5''-di-*tert*-butyl-4''-oxyphenyl)styryl]-2-[4'-(3'',5''-di-*tert*-butyl-4''-oxyphenyl)styryl]benzol. Dieses Ergebnis beweist, daß der 1,3,5-trisubstituierte Benzolkern als effektiver Koppler zur Verknüpfung von drei Polyradikalseitenketten dient.

Der Einschub in Abb. 2 zeigt die $\chi_{\text{mol}}T$ -Auftragungen für die Polyradikale **2** und **6**, die ungefähr dieselbe Spinkonzentration von ca. 0.7 und unterschiedlichen Polymerisationsgrad DP aufweisen. Der für ferromagnetische Spezies typische $\chi_{\text{mol}}T$ -Anstieg bei tiefer Temperatur ist bei Polyradikalen

mit hohem Molekulargewicht noch verstärkt, d.h., er entspricht der Anzahl von Spins im Polyradikal. Das sternförmige Polyradikal weist eine effektivere Wechselwirkung als das entsprechende lineare Polyradikal auf. Abb. 2 zeigt die

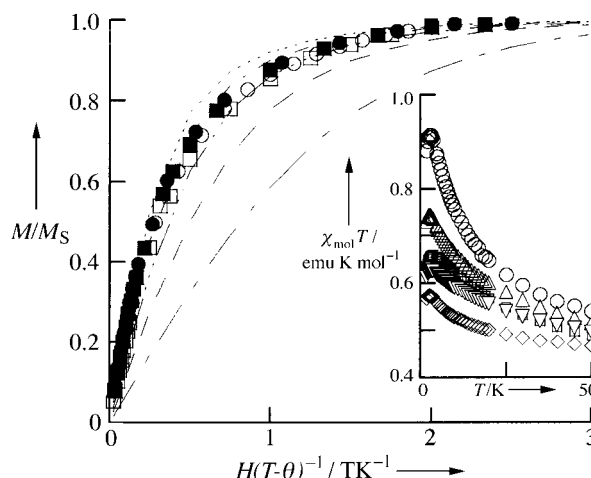


Abb. 2. Auftragung von M/M_s gegen das Verhältnis aus magnetischem Feld und Temperatur für **2** (DP = 70) mit einer Spinkonzentration von 0.80 pro Monomereinheit in 2Me-THF bei 1.8 (●), 2.0 (■), 2.5 (○) und 3 K (□) sowie die theoretischen Kurven zu den Brillouin-Funktionen für $S = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ und $9/2$. Einschub: Auftragung von $\chi_{\text{mol}}T$ gegen T für **2** mit verschiedenem Polymerisationsgrad (DP) und unterschiedlicher Spinkonzentration. DP = 70, 0.75 Spins/Einheit (○); 42, 0.68 (△); 33, 0.65 (□). Für **1** mit DP = 29 und 0.68 Spins/Einheit (▽). Für **6** mit 0.75 Spins/Einheit (◇).

Magnetisierung M des sternförmigen Polyradikals **2** (DP = 70), normiert auf gesättigte Magnetisierung M_s . Die M/M_s -Kurven für **2** liegen selbst bei einer Spinkonzentration von 0.80 beinahe auf der theoretischen Brillouin-Kurve für $S = 9/2$ bei schwachem bzw. $6/2$ bei starkem magnetischen Feld, wodurch sich das Polyradikal **2** als Mischung aus molekularen High-spin-Anordnungen^[2b, 6] oder einem dispersen Spinsystem mit durchschnittlich $S = 7/2$ auszeichnet.

Experimentelles

Polymerisation: Palladiumacetat (0.6 mmol), Tri-*o*-tolylphosphan (1.2 mmol), 1,3,5-Triiodbenzol^[7] (0.1 mmol) und Triethylamin (3.08 mmol) wurden zu einer Lösung des Monomers **3**^[2b] (6.06 mmol) in DMF (12.3 mL) gegeben. Die Lösung wurde 6 h auf 45°C und dann 18 h auf 90°C erwärmt. Das Gemisch wurde über eine Polystyrolgel-Säule getrennt und durch Umfällen aus Chloroform in Methanol gereinigt. Das Polymer fiel als gelbes Pulver in 42 % Ausbeute an. Das Molekulargewicht des Polymers wurde durch Lichtstreuungsmessungen mit einem Tosoh-LS-8000-Gerät ermittelt.

2'': $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.42$ (s, 54 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.38 (s, 9 H; OCOCH_3), 7.23–7.74 (m, 24 H; Ar, $\text{CH}=\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.53, 31.98, 36.20, 125.85, 127.40, 127.72, 128.05, 129.18, 129.39, 132.11, 135.97, 137.66, 138.45, 138.67, 142.17, 143.68, 170.76$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1765 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 960 ($\delta_{\text{C}=\text{C}}$). Korrekte Elementaranalyse. Iodgehalt unter 0.01 %, durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Fluoreszenz bei 450 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 420 \text{ nm}$) ist auf die *trans*-Stilben-Struktur zurückzuführen.

2': **2''** wurde durch vollständige Entfernung der Acetylschutzgruppen mit KOH in DMSO/THF in **2'** überführt. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (s, 54 H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.24 (s, 3 H; OH), 7.39–7.78 (m, 24 H; Ar, $\text{CH}=\text{CH}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.85, 33.96, 123.43, 123.55, 126.25, 126.51, 126.78, 127.64, 128.12, 131.66, 133.68, 134.72, 135.78, 136.12, 141.44, 153.17$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3640 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{O-H}}$), 960 ($\delta_{\text{C}=\text{C}}$). $M_n = 2.1 \times 10^4$ ($M_w/M_n = 1.2$)

für DP = 70, 1.3×10^4 ($M_w/M_n = 1.2$) für DP = 42, 1.0×10^4 ($M_w/M_n = 1.2$) für DP = 33.

Oxidation: Das Hydroxypolymer **2'** wurde mit einem geringen Überschuß an *n*Bu₄NOH in 2Me-THF vollständig in das Phenolatanion umgewandelt und vorsichtig mit wäßrig-alkalischem K₃[Fe(CN)₆] unter heterogenen Bedingungen in einer Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur zu den entsprechenden Polyradikalen oxidiert.

5: 1,3,5-Tris[4'-(3'',5''-di-*tert*-butyl-4''-acetoxyphenyl)styryl]benzol **5''** wurde in einer Heck-Reaktion aus 4-(3',5'-Di-*tert*-butyl-4'-acetoxyphenyl)styrol und **4** in 63 % Ausbeute hergestellt. Korrekte Elementaranalyse. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.42 (s, 54H; C(CH₃)₃), 2.38 (s, 9H; OCOCH₃), 7.22–7.74 (m, 27H; Ar, CH=CH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.68, 31.50, 35.58, 125.21, 126.98, 127.60, 128.30, 129.09, 136.05, 137.74, 138.33, 140.99, 142.10, 142.73, 147.64, 171.12; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1765 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$), 960 ($\delta_{C=C}$); FAB-MS: *m/z* = 1122.7 (gef.), 1122.7 (ber.). **5''** wurde in alkalischer Lösung zu **5'** entschützt, das wie oben beschrieben zu **5** oxidiert wurde.

6: **6''** wurde durch Umsetzung von 2-[4'-(3'',5''-Di-*tert*-butyl-4''-acetoxyphenyl)styryl]-4-(3',5'-di-*tert*-butyl-4'-acetoxyphenyl)styrol mit **4** hergestellt. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (s, 108H; C(CH₃)₃), 2.38 (s, 18H; OCOCH₃), 7.22–7.82 (m, 48H; Ar, CH=CH); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 22.54, 22.68, 31.43, 35.59, 124.52, 125.22, 125.37, 125.44, 126.58, 126.78, 126.94, 126.99, 127.58, 129.18, 130.51, 131.12, 134.63, 135.24, 135.98, 136.31, 137.76, 138.01, 140.98, 141.36, 142.55, 142.73, 147.43, 147.67, 171.03, 171.11; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1765 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$), 962 ($\delta_{C=C}$); FAB-MS: *m/z* = 2167 (gef.), 2167.3 (ber.). **6''** wurde entschützt und zu **6** oxidiert.

Eingegangen am 26. März 1998 [Z11648]

Stichwörter: EPR-Spektroskopie • Magnetische Eigenschaften • Polymere • Polyradikale

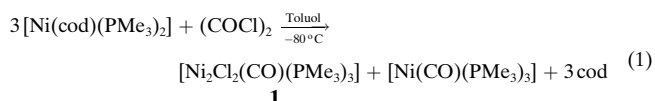
- [1] a) D. A. Dougherty, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 88–94; b) H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 346–351; c) A. Rajca, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 871–893; d) J. S. Miller, A. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399–429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385–415; e) H. Nishide, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 937–941.
- [2] a) N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 900–903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 872–874; b) A. Rajca, S. Utamapanya, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10688–10694; c) A. Rajca, K. Lu, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10335–10345; d) A. Rajca, J. Wongsriratanakul, S. Rajca, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11674–11686; e) D. Ruiz-Molina, J. Veciana, F. Palacio, C. Rovira, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 9009–9017; f) R. J. Bushby, D. R. McGill, K. M. Ng, N. Taylor, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2343–2354.
- [3] a) H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Katoh, E. Tsuchida, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 548–549; b) H. Nishide, T. Kaneko, T. Nii, K. Katoh, E. Tsuchida, P. M. Lahti, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9695–9704.
- [4] Das Polyradikal **2** war amorph und glasartig. Bei der Differenz-Scanning-Kalorimetrie wurde bis zur Zersetzungstemperatur (*T* bei 10proz. Gewichtsverlust unter N₂ = 283 °C, bestimmt durch Differenzthermoanalyse) kein Übergang glasartig → gummiartig festgestellt.
- [5] J. H. van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London, **1932**. *x*₁, *x*₂ und *x*₃ sind die Dublett-, Triplett- bzw. Quartettbruchteile (*x*₁ + *x*₂ + *x*₃ = 1). μ_B ist das Bohrsche Magneton und θ die Weiss-Konstante.
- [6] H. Nishide, *ACS Symp. Ser.* **1996**, 644, 247–257.
- [7] A. Willgerodt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 3347–3351.

Dichlorodinickel(0)-Komplexe mit μ^2 -CO- oder μ^2 -CS-Brückenfunktion und Trimethylphosphanliganden: homologe Zusammensetzung, aber grundverschiedener Aufbau**

Hans-Friedrich Klein*, Andreas Schmidt, Ulrich Flörke und Hans-Jürgen Haupt*

Schon lange ist bekannt, daß bei der Reduktion von Metallsalzen ein Mangel an geeigneten Stützliganden eine Clusterbildung induziert, wenn Metall-Metall-Bindungen und/oder zusätzliche Ligandbrücken gebildet werden können.^[1] In den ersten Schritten einer solchen Kondensation sollten hochreaktive Zweikern-Zwischenstufen mit niedrigen Koordinationszahlen der Metalle in niedrigen Oxidationsstufen eine wichtige Rolle spielen. Wir haben beim Nickel in Gegenwart von Trimethylphosphan und einer geeigneten Quelle für Carbonyl- oder Thiocarbonylliganden Bedingungen gefunden, die dicht an der Grenze zur Metallabscheidung eine Isolierung und Charakterisierung lückenhaft koordinierter Dinickelverbindungen der formalen Oxidationsstufe +I ermöglichen.

Bei –80 °C und unter Ausschluß koordinierender Solventien reagiert [Ni(cod)(PMe₃)₂] (cod = 1,5-Cyclooctadien) mit Oxalylchlorid nach Gleichung (1) zu einer bei 20 °C stabilen violetten Lösung, aus der mit Pentan in der Kälte schwarze Kristalle von **1** ausgefällt werden.^[2]



Der Komplex **1** löst sich mit tiefblauer Farbe gut in Ethern; die klaren Lösungen in THF scheiden jedoch nach 30 Minuten bei 20 °C einen braunen Feststoff ab, und nach drei Stunden werden als Hauptprodukte [Ni(CO)(PMe₃)₃] und NiCl₂ nachgewiesen. Lösungen in Diethylether oder Toluol sind stabiler und geben beim Abkühlen Einkristalle.

Parallel zum Carbonylkomplex **1** konnten wir unter schonenden Bedingungen den Thiocarbonyldinickelkomplex **2** analoger Zusammensetzung herstellen, der sich von **1** in seinen Eigenschaften und in seiner Struktur jedoch charakteristisch unterscheidet. Bei –80 °C und wiederum unter Ausschluß koordinierender Solventien reagiert [Ni(cod)(PMe₃)₂] mit Thiophosgen nach Gleichung (2) zu einer bei 20 °C stabilen roten Lösung, aus der durch Einengen ein rotes Öl abgeschieden wird, das innerhalb von wenigen Stunden oder einigen Tagen schwarze Nadeln des Toluol-Solvats **2**·C₇H₈ bildet. **2** zerfließt unter Diethylether zu einem roten Öl, das

[*] Prof. Dr. H.-F. Klein, Dipl.-Ing. A. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Petersenstraße 18, D-64287 Darmstadt
Fax: (+49)6151-164173
E-mail: HFKLEIN@hrz2.hrztu-darmstadt.de
Prof. Dr. H.-J. Haupt, Dr. U. Flörke
Anorganische und Analytische Chemie der Universität-GH
Warburger Straße 100, D-33095 Paderborn

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.