

- [9] Siehe z.B.: a) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 69–121; b) U. S. Schubert, C. Eschbaumer, P. Andres, H. Hofmeier, C. H. Weidl, E. Herdtweck, E. Dulkeith, A. Morteani, N. E. Hecker, J. Feldmann, *Synth. Met.* **2001**, 121, 1249–1252.
- [10] a) G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1649–1655; b) C. M. Harris, T. N. Lockyer, N. C. Stephenson, *Aust. J. Chem.* **1966**, 19, 1741–1743; c) J. Pickardt, B. Staub, K. O. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1217–1224.
- [11] a) B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1404–1407; b) T. Togano, N. Nagao, M. Tsuchida, H. Kumakura, K. Hisamatsu, F. S. Howell, M. Mukaida, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 195, 221–225.
- [12] a) O. Hien, C. Eschbaumer, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1156–1161; b) C. Eschbaumer, U. S. Schubert, *Macromol. Symp.* **2001**, 163, 177–187.
- [13] B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **2001**, 85, 460–461.
- [14] J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2002**, 35, 4560–4563; J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 555–560; J.-F. Gohy, B. G. G. Lohmeijer, S. K. Varshney, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2002**, 35, 7427–7435.

Gezielte Synthese von ferromagnetisch gekoppelten Komplexen mit modifizierten 1,3,5-Trihydroxybenzolliganden**

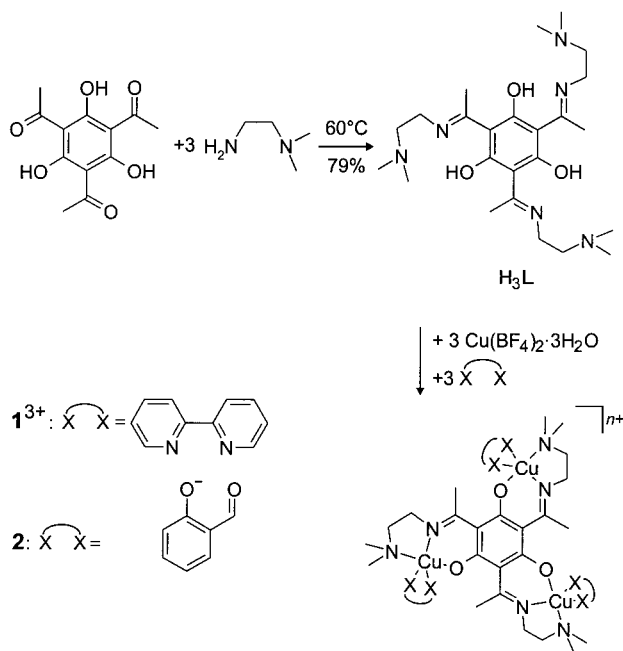
Thorsten Glaser,* Mareike Gerenkamp und Roland Fröhlich

Professor Karl Wieghardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Die gezielte Synthese von Magneten, die aus molekularen Einheiten aufgebaut sind, hat in den letzten Jahren große Bedeutung erlangt. Als wichtigster Punkt hat sich hierbei das Zusammenfügen von molekularen Bausteinen zu supramolekularen magnetischen Materialien erwiesen.^[1] Wie Kahn betonte, bildet die gezielte Synthese von molekularen Bausteinen mit *ferromagnetischen* Wechselwirkungen zwischen paramagnetischen Zentren die Basis für die Entwicklung neuer Klassen von molekularen Magneten.^[2] Einen Ansatz zur Synthese von Materialien mit ferromagnetischen Wechselwirkungen liefert die *m*-Phenylenverbrückung von organischen Radikalen auf der Basis des Spinpolarisierungsmechanismus.^[3] Dieses Konzept wurde unter Verwendung von

Pyrimidin und Resorcinol als Brückenliganden bereits erfolgreich für zweikernige Übergangsmetallkomplexe angewendet.^[4] Ein dreikerniger Komplex mit verbrückendem 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phloroglucin) weist sogar ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den drei koordinierten (Tp*)Mo^{VO}Cl-Komplexeinheiten auf (Tp* = Tris((3,5-dimethylpyrazolyl)hydroborat)).^[5]

Die Verbrückung von drei Komplexeinheiten mit Metallen der ersten Übergangsreihe durch Phloroglucin ist wegen der geringen Stabilität solcher Komplexe schwierig. Wir haben daher einen Ansatz entwickelt, bei dem zur Stabilisierung Seitenarme mit weiteren chelatisierenden Koordinationsstellen in 2,4,6-Position mit dem Phloroglucingrundgerüst verknüpft werden. Abrahams et al. beschrieben einen ähnlichen Ansatz unter Verwendung von Azophenylfunktionen in 2,4,6-Position.^[6] Wir berichten hier über den Phloroglucin-abgeleiteten Liganden H₃L, der drei paramagnetische Kupferzentren durch drei Koordinationsstellen pro Metallzentrum verbrücken kann (Schema 1). Diese Verbrückung führt aufgrund von Spinpolarisierung zu ferromagnetischen Wechselwirkungen mit dem größtmöglichen Spingrundzustand.



Schema 1. Synthese des Liganden H₃L und Umsetzung zu den Komplexen 1³⁺ und 2.

Zur Synthese des Liganden wird 2,4,6-Triacetyl-1,3,5-trihydroxybenzol mit drei Äquivalenten *N,N*-Dimethylethylenediamin umgesetzt, wobei H₃L in guter Ausbeute entsteht (Schema 1). Die Umsetzung von H₃L mit Cu(BF₄)₂·3H₂O in Gegenwart von NEt₃ ergibt eine für Cu^{II}-Phenolatokomplexe typische grüne Lösung. Die Koordinationssphäre der drei Kupferionen wird durch Zugabe von drei Äquivalenten eines zweizähligen Liganden abgesättigt. Mit Bipyridin (bpy) erhält man [L{Cu^{II}(bpy)}₃](BF₄)₃ 1-(BF₄)₃ und mit Salicylaldehyd (Hsal) [L{Cu^{II}(sal)}₃] 2. Große, für eine Röntgenstrukturanalyse^[7] geeignete Einkristalle von 1-(BF₄)₃·2MeOH·HNMe₂·1.5H₂O wurden durch Diffundieren von *n*-Pentan in

[*] Dr. T. Glaser, Dipl.-Chem. M. Gerenkamp
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49)251-833-3108
E-mail: tglaser@uni-muenster.de

Dr. R. Fröhlich
Institut für Organische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
48149 Münster (Deutschland)

[**] T.G. dankt Prof. F. E. Hahn, Münster, für seine großzügige Unterstützung sowie Dr. E. Bill, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim, für die Ausführung der magnetischen und EPR-spektroskopischen Messungen und wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für T.G.) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (Kooperationsbereich Neue Materialien) gefördert.

die Reaktionslösung erhalten. Abbildung 1a zeigt die Struktur von 1^{3+} und veranschaulicht die Verbrückung der drei Kupferzentren durch L^{3-} . Die Kupferionen sind durch ein Phenolato-Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome des Liganden L^{3-} sowie durch zwei bpy-Stickstoffatome koordiniert. Die drei Kupferionen sind quadratisch-pyramidal koordiniert,

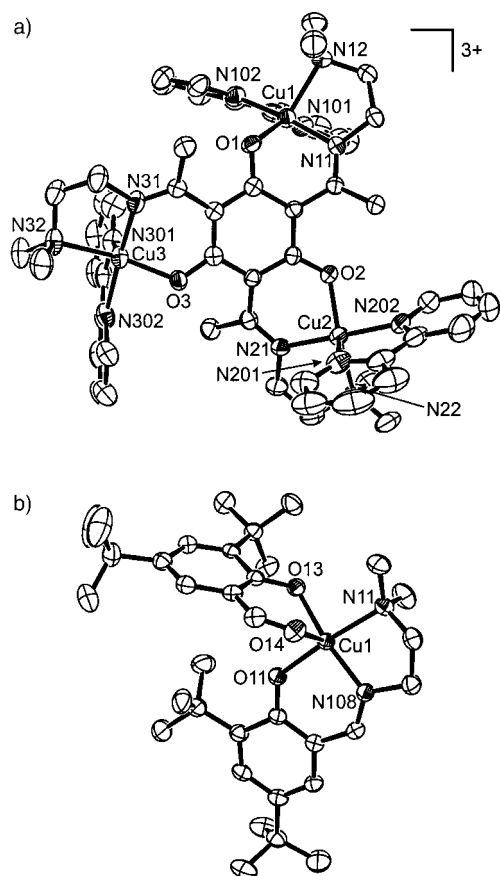


Abbildung 1. a) Molekülstruktur von 1^{3+} ; ausgewählte Bindungslängen [Å]: Cu1-O1 1.932(4), Cu2-O2 1.937(4), Cu3-O3 1.930(4); b) Molekülstruktur von 3 ; ausgewählte Bindungslänge [Å]: Cu1-O11 1.915(2). (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome sind weggelassen.)

wobei die Cu1- und Cu2-Umgebungen in Richtung einer trigonalen Bipyramide verzerrt sind. Anhand der vergleichenden Charakterisierung von 2 und $1-(BF_4)_3$ durch Elementaranalysen, FT-IR, ESI-MS, UV/Vis/NIR-Absorptions- und EPR-Spektroskopie sowie magnetische Messungen kann 2 als $[L\{Cu^{II}(\text{sal})\}_3]$ formuliert werden.

Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität (SQUID, 2–300 K, 1.0 T) pulverförmiger Proben von $1-(BF_4)_3$ und 2 zeigen einen Anstieg des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} mit sinkender Temperatur im Einklang mit den erwarteten ferromagnetischen Wechselwirkungen (Abbildung 2). Unterhalb von 4 K fällt μ_{eff} von 2 wegen des Auftretens schwacher intermolekularer antiferromagnetischer Wechselwirkungen ab. In $1-(BF_4)_3$ vergrößert eine diamagnetische Verdünnung durch die drei Gegenanionen die Abstände zwischen den dreikernigen Einheiten, sodass die antiferromagnetische Wechselwirkung nur sehr

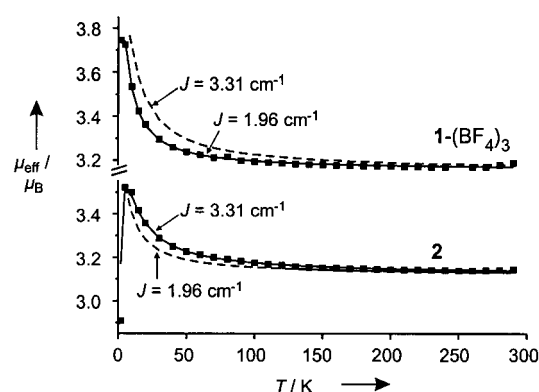
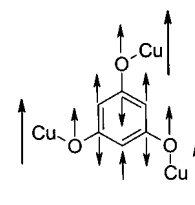


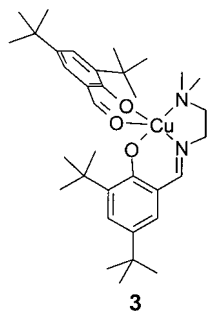
Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit von μ_{eff} für $1-(BF_4)_3$ und 2 . Die durchgezogenen Linien entsprechen den besten Anpassungen ($J = 1.96 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.10$, $\chi_{\text{TIP}} = 246 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $\theta = -0.083 \text{ K}$ für $1-(BF_4)_3$; $J = 3.31 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$, $\chi_{\text{TIP}} = 100 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $\theta = -1.03 \text{ K}$ für 2). Die gestrichelten Linien entsprechen zur Verdeutlichung der Genauigkeit der erhaltenen Werte Simulationen mit den J -Werten des jeweils anderen Komplexes.

schwach ist. Die intermolekulare Kopplung wurde bei den Ausgleichsrechnungen durch eine Weiss-Konstante θ berücksichtigt. Trotz der kleinen strukturellen Unterschiede der drei Kupferzentren in $1-(BF_4)_3$ konnte unter Verwendung eines einzigen J -Wertes ($H = -2J(S_1 S_2 + S_2 S_3 + S_3 S_1) + \sum \mu_B g_i S_i B_i$) eine gute Anpassung an die experimentellen Daten erhalten werden. Der beste Angleich ergibt $J = +1.96 \text{ cm}^{-1}$ für $1-(BF_4)_3$ und $J = +3.31 \text{ cm}^{-1}$ für 2 . Beide Komplexe weisen somit ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Kupferzentren auf. Die Ergebnisse zeigen, dass sich mit Phloroglucin als Brückenligand Komplexe mit ferromagnetischer Wechselwirkung gezielt aufbauen lassen.

In Analogie zu einem von Ung et al. beschriebenen Phloroglucin-verbrückten Komplex^[5] sollten die ferromagnetischen Wechselwirkungen durch den Spinpolarisierungsmechanismus erzeugt werden (Schema 2). Die ferromagnetische Wechselwirkung in 2 ist etwas stärker als in $1-(BF_4)_3$. Wir nehmen an, dass dies durch unterschiedliche Koordinationsgeometrien der Kupferionen in den beiden Komplexen verursacht wird. Zur Überprüfung haben wir den zu 2 analogen einkernigen Komplex 3 hergestellt, der aufgrund der Koordination des sal⁻-Liganden eine quadratisch-pyramidale Struktur hat (Abbildung 1b). Bei einer solchen Struktur zeigt das magnetische Orbital $d_{x^2-y^2}$ direkt auf die Orbitale des Sauerstoff-Donoratoms von L^{3-} , wodurch eine gute Überlappung resultiert. Durch die trigonal-bipyramidale Verzerrung in $1-(BF_4)_3$ rotiert das magnetische Orbital aus der basalen Ebene und erzeugt eine schlechtere Überlappung mit den Orbitalen



Schema 2. Vereinfachte Darstellung des Spinpolarisierungsmechanismus: Die drei großen Pfeile repräsentieren den ungepaarten Spin der drei Cu^{II} -Ionen und die kleineren Pfeile die Richtung der Polarisierung der Elektronenwolken der verbrückenden Atome. Man beachte, dass die Spindichten der Cu^{II} -Zentren und der daran koordinierten Sauerstoffatome aufgrund von Spindelokalisierung in die gleiche Richtung zeigen.



des Sauerstoff-Donoratoms von L^{3-} , wodurch die schwächere Kopplung hervorgerufen wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Phloroglucin-abgeleitete Ligand H_3L drei Kupferionen in einer *m*-Phenyleneanordnung verbrücken kann. Die beiden Komplexe **1**-(BF_4)₃ und **2** weisen ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Kupferzentren auf, die durch den Spinpolarisierungsmechanismus erzeugt werden.

Wir beabsichtigen, diese neue Ligandenklasse zum gezielten Aufbau neuer magnetischer Materialien auf zweierlei Weise einzusetzen: 1) Synthese von dreikernigen Komplexen mit hohem Spingrundzustand und großer magnetischer Anisotropie durch Verwendung von Metallionen wie Mn^{III} und Cr^{III} als potenzielle Kandidaten für Einzelmolekülmagnete und 2) Synthese von zweidimensionalen Schichtstrukturen und magnetischen Dendrimeren als Kandidaten für Magnete auf Molekülbasis.

Experimentelles

1-(BF_4)₃: Eine Lösung von 240 mg (0.824 mmol) $Cu(BF_4)_2 \cdot 3H_2O$ in 20 mL Methanol wird unter Rühren mit einer Lösung von 127 mg (0.275 mmol) H_3L in 15 mL Methanol versetzt. Zu der olivgrünen Lösung wird eine Lösung von 129 mg (0.824 mmol) bpy und 83 mg (0.824 mmol) NEt_3 in 15 mL Methanol tropfenweise zugegeben. Durch langsames Eindiffundieren von *n*-Pentan in die filtrierte Lösung erhält man große schwarze Einkristalle, die mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 170 mg (43 %). ESI-MS (Methanol) von **1**-(ClO_4)₃: m/z (%): 608.8 (28) [**1**-(ClO_4)₃-2 ClO_4]²⁺, 530.7 (51) [**1**-(ClO_4)₃-bpy-2 ClO_4]²⁺, 373.0 (100) [**1**-(ClO_4)₃-3 ClO_4]³⁺; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1568 (m, br, C=N), 1341 (w, C=O), 1084 (w, bpy), 1058 (s, br, BF_4^-), 778 cm^{-1} (m, bpy); UV/Vis/NIR (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 243 (51 000), 304 (73 000), 322 (57 000), 468 (2700), 598 nm (1100); C, H, N -Analyse ber. für $C_{54}H_{67}N_{12}O_5Cu_3B_3F_{12}$ (%): C 45.83, H 4.77, N 11.88; gef.: C 45.63, H 4.42, N 11.67.

2: Eine Lösung von 278 mg (0.954 mmol) $Cu(BF_4)_2 \cdot 3H_2O$ in 10 mL Ethanol wird unter Rühren mit einer Lösung von 147 mg (0.318 mmol) H_3L in 12 mL Ethanol versetzt. Zu der olivgrünen Lösung wird eine Lösung von 116 mg (0.954 mmol) Hsal und 257 mg (2.53 mmol) NEt_3 in 10 mL Ethanol tropfenweise zugegeben und weitere vier Stunden gerührt, wobei ein olivgrüner mikrokristalliner Niederschlag ausfällt, der mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 120 mg (37 %). ESI-MS (Methanol) von **2**: m/z (%): 802.3 (12) [**2**-2sal+ CH_3O]⁺, 788.2 (19) [**2**-2sal+OH]⁺, 712.3 (12) [**2**-3sal+2 CH_3O]⁺, 385.7 (11) [**2**-2sal]²⁺, 333.6 (100) [**2**-3sal+OH]²⁺; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1645 (s, C=O), 1568 (m, br, C=N), 1352 (w, sal, C=O), 1341 (w, L^{3-} , C=O), 897 (w, sal), 762 cm^{-1} (w, sal); UV/Vis/NIR (CH_3CN): λ_{max} (ϵ) = 238 (72 000), 327 (47 000), 445 (sh), 602 nm (600); C, H, N -Analyse ber. für $C_{45}H_{54}N_6O_5Cu_3$ (%): C 53.32, H 5.37, N 8.29; gef.: C 52.98, H 5.22, N 8.23.

Eingegangen am 25. März 2002,
veränderte Fassung am 3. Juni 2002 [Z18975]

- [1] J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4392–4408, zit. Lit.
- [2] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 647–657.
- [3] a) H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 265–274; b) H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 179–253.
- [4] a) J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 842–851; b) V. Á. Ung, S. M. Couchman, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, F. Totti, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 365–369; c) F. Lloret, G. De Munno, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz, A. Caneschi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 143–145; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 135–138; d) A. Bencini, D. Gatteschi, F. Totti, D. N. Sanz, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 10545–10551; e) I. Fernández, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, X. Ottenwälder, Y. Journeaux, M. C. Muñoz, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3129–3132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3039–3042; f) T. Ishida, S. Mitsubori, T. Nogami, N. Takeda, M. Ishikawa, H. Iwamura, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 7059–7064.

- [5] V. Á. Ung, A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Bardwell, D. Gatteschi, J. C. McCleverty, F. Totti, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3447–3454.
- [6] B. F. Abrahams, S. J. Egan, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3535–3536.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **1**-(BF_4)₃·2MeOH·HNMe₂·1.5H₂O: $C_{58}H_{81}N_{13}O_{6.5}Cu_3B_3F_{12}$, M_r = 1515.41, schwarzer Kristall, $0.30 \times 0.30 \times 0.10$ mm, a = 19.243(1), b = 16.521(1), c = 21.633(1) Å, β = 92.18(1)°, V = 6872.4(6) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.465 g cm⁻³, μ = 10.10 cm⁻¹, Absorptionskorrektur mit SORTAV (0.751 ≤ T ≤ 0.906), Z = 4, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), λ = 0.71073 Å, T = 198 K, ω - und φ -Scans, 23 777 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $((\sin \theta)/\lambda)$ = 0.62 Å⁻¹, 13 898 unabhängige (R_{int} = 0.032) und 9859 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$), 756 verfeinerte Parameter, R = 0.087, wR^2 = 0.256, max./min. Restelektroendichte 1.68/−1.12 e Å⁻³ in der Nähe der BF_4^- -Anionen, Verfeinerung der Fehlordnung in den Anionen führte zu keiner Verbesserung des Modells, diese wurden deshalb ohne Splitpositionen mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. Solvensmoleküle (2 Methanol, 1 Dimethylamin und 1.5 Wasser) wurden jeweils mit einem gemeinsamen isotropen thermischen Parameter verfeinert, Wasserstoffatome am Stickstoffatom des Dimethylamins und an den Wassermolekülen wurden nicht lokalisiert, die übrigen geometrisch berechnet und als reitende Atome verfeinert. Röntgenstrukturanalyse von **3**: $C_{34}H_{52}N_2O_3$ -Cu, M_r = 600.32, grün-gelber Kristall, $0.25 \times 0.15 \times 0.03$ mm, a = 9.382(1), b = 13.052(1), c = 13.789(1) Å, α = 87.25(1), β = 86.88(1), γ = 87.79(1)°, V = 1683.0(3) Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.185 g cm⁻³, μ = 6.82 cm⁻¹, Absorptionskorrektur mit SORTAV (0.848 ≤ T ≤ 0.980), Z = 2, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), λ = 0.71073 Å, T = 198 K, ω - und φ -Scans, 10 380 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $((\sin \theta)/\lambda)$ = 0.62 Å⁻¹, 6793 unabhängige (R_{int} = 0.052) und 5042 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$), 375 verfeinerte Parameter, R = 0.064, wR^2 = 0.142, max./min. Restelektroendichte 0.98/−0.54 e Å⁻³; Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und als reitende Atome verfeinert. Für Datensammlung und verwendete Programme siehe H. P. Wu, R. Aumann, R. Fröhlich, E. Wegelius, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 361–368. CCDC-181141 (**1**-(BF_4)₃·2MeOH·HNMe₂·1.5H₂O) und -181142 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).