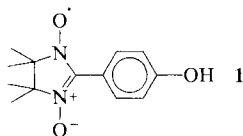


Aufbau organischer Festkörper mit intermolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrücken**

Von Esteve Hernández, Montse Mas, Elies Molins, Concepció Rovira und Jaume Veciana*

Der Ferromagnetismus rein organischer molekularer Festkörper hat in den letzten Jahren beträchtliches Interesse geweckt^[1]. Bis heute sind nur drei organische Moleküle mit offenschaliger Elektronenkonfiguration – freie Radikale oder Radikationen – mit derartigen magnetischen Eigenschaften im festen Zustand bekannt^[2]. Da Ferromagnetismus ein dreidimensionales Phänomen ist^[3], ist es nicht nur notwendig, geeignete offenschalige Moleküle zu finden, sondern diese müssen darüber hinaus auch in Form dreidimensionaler Netzwerke angeordnet werden. In diesen supramolekularen Einheiten müssen dann noch die korrekten elektronischen Mechanismen zur parallelen, d. h. ferromagnetischen (FM) Spinausrichtung benachbarter Moleküle in drei oder zwei Raumrichtungen wirksam sein^[4]. Strukturmodifikationen oder chemische Funktionalisierungen stabiler offenschaliger Moleküle sind ein vielversprechender Zugang zu supramolekularen Einheiten^[5], in denen die natürliche Neigung zur antiparallelen, d. h. antiferromagnetischen (AF) Spinausrichtung vermieden wird^[1, 4].

Die Verwendung von Elementen zum gezielten Kristalldesign (crystalline design elements, CDE)^[6] ist eine der direktesten Möglichkeiten zur gezielten Anordnung von Molekülen im Raum und daher zur Steuerung der elektronischen Wechselwirkungen in kristallinen und nichtkristallinen Festkörpern^[7]. Es schien daher von Interesse, die grundlegenden Bedingungen für die Beeinflussung der Kristallstruktur und damit der magnetischen Eigenschaften organischer molekularer Feststoffe zu untersuchen^[5]. Wir berichten hier über das Nitronylnitroxid-Radikal **1**^[8], bei dem erstmals Wasserstoffbrücken als CDE zu kristallinen, supramolekularen Einheiten mit intermolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen führten.



Untersuchungen von **1** schienen erfolgversprechend, da diese Verbindung viele der strukturellen und elektronischen Voraussetzungen zur Bildung von FM-Ordnung, zumindest über kurze Distanzen, erfüllt: 1) Semiempirische MO-Berechnungen ergaben deutliche elektronische Polarisierungen der N-O- und O-H-Bindungen im Sinne von $\overset{+0.09}{\text{N}} - \overset{-0.34}{\text{O}}$ bzw. $\overset{-0.27}{\text{O}} - \overset{+0.24}{\text{H}}$ ^[9], was dafür spricht, daß in H-Brücken die NO-Gruppen als Acceptoren und die OH-Gruppen als Donoren fungieren können; 2) die nicht kollineare Anordnung der NO- und OH-Gruppen zueinander und die Tatsache, daß Wasserstoffbrückenbindungen gewöhnlich stark gerichtet sind^[7], könnten die Bildung eines Festkörpergitters von hoher Dimensionalität begünstigen; 3) MO-Berechnun-

gen^[9] im Rahmen der UHF-Näherung sagen voraus^[10], daß **1** über die meisten elektronischen Voraussetzungen für FM-Kopplungen in molekularen Festkörpern entweder nach dem McConnell-I-Mechanismus oder nach dem Charge-Transfer-Mechanismus unter Verwendung der Grenzorbitale^[4, 11, 12] verfügt.

Das Radikal **1** wurde nach Literaturangaben hergestellt und aus Toluol kristallisiert^[13]. Die Röntgenstrukturanalyse ergab zwei kristallographisch unabhängige Moleküle A und B in der asymmetrischen Einheit mit nur geringen Strukturunterschieden (Abb. 1)^[14]. Die Phenylringe beider Moleküle sind nahezu coplanar mit den OH-Gruppen, bilden jedoch Winkel von 32.7(1) und 33.6(2)° mit der Ebene der α -Nitronylnitroxid-Einheit O-N-C-N-O.

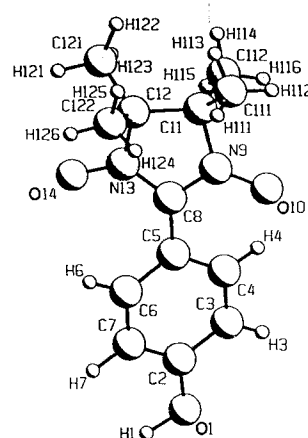


Abb. 1. Struktur des Konformers A von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Konformationen A [und B]: H1-O1 1.04(4) [1.08(4)], O1-C2 1.360(4) [1.368(4)], C5-C8 1.452(4) [1.445(4)], C8-N9 1.362(4) [1.330(4)], N9-O10 1.274(3) [1.289(3)], C8-N13 1.340(4) [1.360(4)], N(13)-O(14) 1.283(3) [1.275(3)]; O10-N9-C8 125.0(2) [126.1(2)], N9-C8-N13 107.3(2) [107.0(2)], C8-N13-O14 127.0(2) [126.5(2)], H1-O1-C2 116.2(2) [107.2(2)].

Die räumliche Anordnung der Moleküle im Kristall ist in Abbildung 2 dargestellt. Überraschenderweise bildet nur eine der beiden NO-Gruppen starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den OH-Gruppen benachbarter Moleküle^[15]. Diese H-Brücken treten zwischen Molekülen identischer Konformation auf und führen zu Zickzackketten entlang der *a*-Achse (Abb. 2a). Jede dieser Ketten ist mit entlang der *b*-Achse translatorisch äquivalenten Nachbarketten verzahnt. Die Verzahnung geschieht durch Wechselwirkungen zwischen den O-Atomen der freien NO-Gruppen der einen Kette und den H-Atomen vicinaler CH₃-Gruppen der Nachbarketten. Die aus den kristallographischen Daten abgeleitete Charakterisierung dieser C-H...O-Wechselwirkungen als Wasserstoffbrückenbindungen^[7] wird durch spektroskopische Daten gestützt^[15]. Die Kristallstruktur von **1** kann daher als ein zweidimensionales, zur *ab*-Ebene paralleles, Wasserstoff-verbrücktes Netzwerk betrachtet werden (Abb. 2a). Darüber hinaus sind diese 2D-Netzwerke entlang der *c*-Achse dicht gepackt, wobei die intermolekularen Abstände zwischen 3.5 und 4.0 Å betragen (Abb. 2b). Von größter Wichtigkeit ist die bei der Analyse dieser dicht gepackten Struktur gemachte Beobachtung, daß keine signifikante intermolekulare Überlappung der SOMOs besteht, wie sie üblicherweise für das Auftreten von AF-Wechselwirkungen in molekularen Festkörpern verantwortlich gemacht wird^[4, 12]. Tatsächlich werden innerhalb und zwischen den 2D-Flächen nur Kontakte gefunden, wie sie gemeinhin als Ursache intermolekularer FM-Wechselwirkungen gelten^[16]. Diese lokalen strukturellen Begebenheiten legen daher die

[*] Dr. J. Veciana, E. Hernández, M. Mas, Dr. E. Molins, Dr. C. Rovira
Institut de Ciència de Materials de Barcelona
Campus de la U.A.B., E-08193 Bellaterra (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Programa Nacional de Nuevos Materiales (C. I. C. y T., Grant MAT 91/0553) gefördert. Wir danken Dr. B. Martínez (Laboratori de Propietats Elèctriques i Magnètiques, ICMAB) für die Ausführung der magnetischen Messungen.

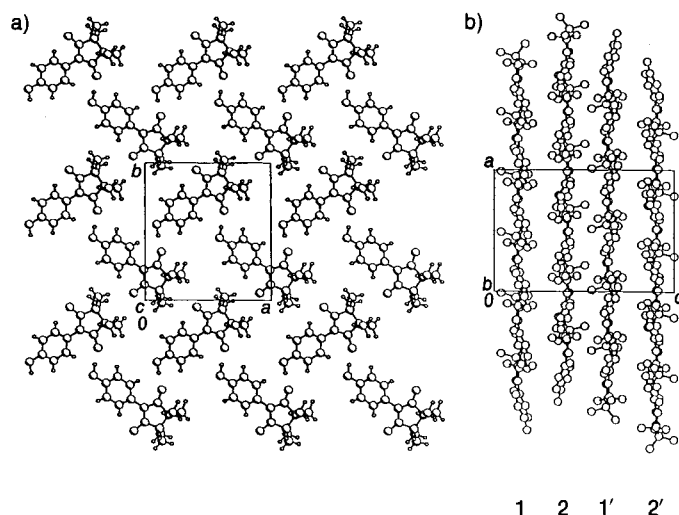


Abb. 2. Anordnung von **1** im Kristall. a) Zweidimensionales, Wasserstoff-verbrücktes Netzwerk der Moleküle in A-Konformation projiziert auf die *ab*-Ebene. b) Packung entlang der *c*-Achse. Das zweidimensionale Netzwerk **1** wird von Molekülen in A-Konformation, das Netzwerk **2** von solchen in B-Konformation gebildet. Die Netzwerke **1'** und **2'** sind über eine zweizählige Dreh-schraubenachse parallel zu *c* zu den Netzwerken **1** bzw. **2** symmetrieäquivalent. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Wasserstoffbrücken von OH und CH zu O (A ≡ ungestrichenen, B ≡ gestrichenen Zahlen; Symmetriecode: (i) *x, y, z*, (ii) $-0.5 + x, -y, z$, (iii) $-0.5 + x, 1 - y, z$, (iv) $0.5 + x, 1 - y, z$, (v) $0.5 + x, -y, z$, alle Abstände und Winkel erfüllen die geometrischen Anforderungen an Wasserstoffbrückenbindungen [7]; zur Atomnumerierung siehe Abb. 1): H1⁽ⁱ⁾...O14⁽ⁱⁱ⁾ 1.65(4), H1⁽ⁱ⁾...O10⁽ⁱⁱⁱ⁾ 1.61(4), H113⁽ⁱ⁾...O10^(iv) 2.39(3), H122⁽ⁱ⁾...O10^(iv) 2.34(3), H116⁽ⁱ⁾...O14^(v) 2.61(4), H121⁽ⁱ⁾...O14^(v) 2.45(3); O1-H1⁽ⁱ⁾...O14⁽ⁱⁱ⁾ 165.(1), O1'-H1⁽ⁱ⁾...O10⁽ⁱⁱⁱ⁾ 177.(5), C111-H113⁽ⁱ⁾...O10^(iv) 168.(3), C121-H122⁽ⁱ⁾...O10^(iv) 167.(2), C112'-H116⁽ⁱ⁾...O14^(v) 159.(3), C121'-H121⁽ⁱ⁾...O14^(v) 163.(3).

Möglichkeit von FM-Wechselwirkungen mit charakteristischen Intensitäten entlang der drei Raumachsen nahe.

Hinweise auf dreidimensionale magnetische Wechselwirkungen in **1** ergaben sich aus Einkristall-ESR-Experimenten bei Raumtemperatur. Die Spektren enthielten ein einzelnes, durch Austausch verengtes Signal von reiner Lorentz-Form, unabhängig von der Orientierung des Kristalls. Dies ist charakteristisch für Austauschkopplungen in sich über drei Dimensionen erstreckenden Spinsystemen^[17]. Die statische magnetische Suszeptibilität wurde in einem SQUID-Magnetometer über einen Temperaturbereich von $1.8 \leq T \leq 250$ K in einem externen Magnetfeld der Stärke 10 kOe an 20 mg Probensubstanz aus mehreren Kristallen von **1** untersucht. Die paramagnetische Suszeptibilität ist in Abbildung 3 dargestellt. Bei Temperaturen über 5 K befolgen die Daten das Curie-Weiss-Gesetz $\chi_p = C/(T - \Theta)$ mit $C = 0.379 \text{ emu K mol}^{-1}$ und $\Theta = 0.8 \text{ K}$. Der Hochtemperaturwert von $\chi_p T$ ($0.37 \text{ emu K mol}^{-1}$) liegt nahe dem für nicht-koppelnde $S=1/2$ -Systeme mit $g = 2.006$ erwarteten Wert (0.376). Bei Temperaturen unter 50 K steigt $\chi_p T$ kontinuierlich bis auf $0.48 \text{ emu K mol}^{-1}$ bei 1.8 K. Dieser hohe Wert ist ein klarer Hinweis auf die Existenz intermolekularer FM-Wechselwirkungen in **1**. Unterhalb von 5 K weichen die Werte der paramagnetischen Suszeptibilität zunehmend von der Curie-Weiss-Kurve, die aus den Werten bei höherer Temperatur extrapoliert wurde, ab (Abb. 3a). Über den gesamten Temperaturbereich von 1.8 bis 250 K betrachtet, stimmen die experimentellen Werte sehr viel besser mit den nach dem ferromagnetischen 1D-Heisenberg-Modell^[18] berechneten Daten überein (Kopplung innerhalb der Ketten $J/k = 0.49 \text{ K}$, $S = 1/2$). Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die FM-Kopplungen innerhalb der Ketten dominieren. Leider sind die weiteren magnetischen Spinwechselwirkungen die-

ses Systems zu schwach, um mit der statischen Methode bei Temperaturen über 1.8 K nachgewiesen zu werden.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung von **1** bei verschiedenen Temperaturen ist ebenfalls aus Abbildung 3 zu entnehmen, zusammen mit der theoretischen Kurve für einen idealen Paramagneten mit $S = 1/2$ und $g = 2.006$. Es ist offensichtlich, daß **1** schneller magnetisiert wird als ein idealer Paramagnet und daß der Anstieg der Magnetisierung bei Temperaturenniedrigung steiler ist. Dies ist ein weiterer Hinweis auf intermolekulare FM-Wechselwirkungen dieses Spinsystems, der in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsmessungen steht.

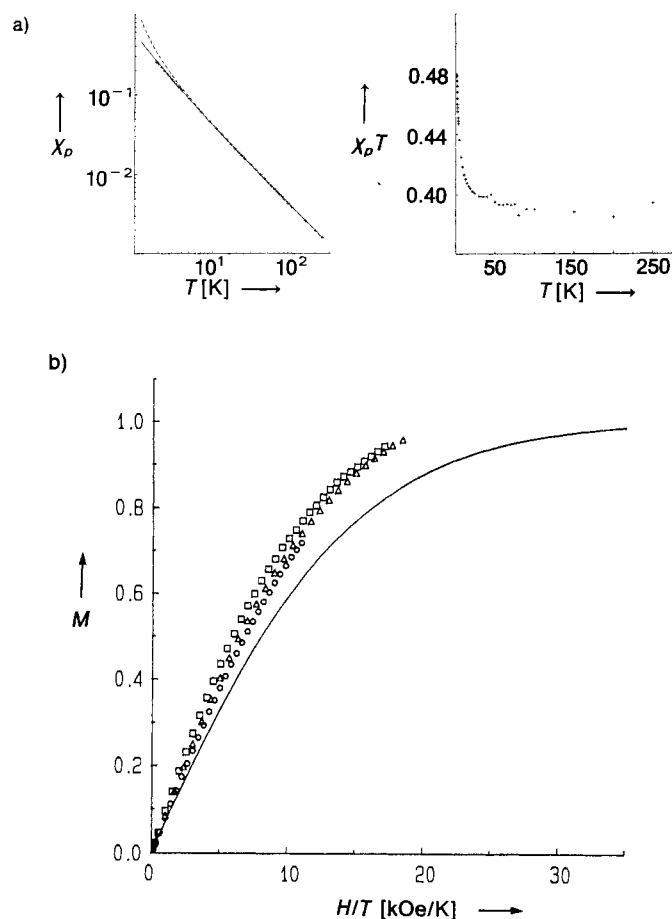


Abb. 3. a) Links: Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität χ_p [emu mol^{-1}] von **1**. Die unterbrochene Linie zeigt die Anpassung der experimentellen Daten an das Curie-Weiss-Gesetz, die durchgezogene Linie die Anpassung an das ferromagnetische 1D-Heisenberg-Modell (siehe Text). Rechts: $\chi_p T$ [emu K mol^{-1}] gegen T . b) Feldabhängigkeit der Magnetisierung M [μ_B pro Molekül] von **1** gemessen bei 2 (\square), 3 (Δ) und 5 K (\circ) in externen Feldern der Stärke $0.1 \leq H \leq 55 \text{ kOe}$.

Das magnetische Verhalten von **1** ist dem kürzlich von der β -Phase seines Analogons mit einem NO_2 - statt des OH-Substituenten bekannt gewordenen sehr ähnlich. In diesem findet unterhalb von 0.65 K der Übergang in einen ferromagnetischen Zustand statt^[2a, 19]. Es ist daher wichtig, die magnetischen Messungen auf den mK-Bereich auszudehnen, um die Gesamtheit der magnetischen Wechselwirkungen bestimmen zu können und um Aufschluß darüber zu erhalten, ob ferromagnetische Fernordnung auftritt. Experimente dieser Art werden derzeit durchgeführt.

Wir konnten zeigen, daß die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen offenschaligen Molekülen eine

geeignete Strategie zur Herstellung molekularer Festkörper hoher Dimensionalität ist, die sogar zu Systemen mit ferromagnetischen intermolekularen Wechselwirkungen führen kann.

Eingegangen am 10. Dezember 1992 [Z 5745]

Vergleich der Strukturen von pyramidalen Carbokationen und ihren Siliciumanaloga**

Von Eluvathingal D. Jemmis*, Govindan Subramanian, Bharatam V. Prasad, Seiji Tsuzuki und Kazutoshi Tanabe

Die Übertragung der Struktur von *nido*-B₅H₉ **1** auf das isoelektronische pyramidale Carbokation C₅H₅⁺ **2**^[1] war naheliegend^[1a, b]. Für den Übergang von der B₄H₈- zur C₄H₄-Pyramidenbasis wurden dabei die verbrückenden H-Atome eliminiert^[1a]. In der Folgezeit konnten Derivate von **2** hergestellt werden^[2]. Wir stellen nun theoretische Berechnungen am homologen Si₅H₅⁺ und an verwandten Verbindungen vor. Hier entsprechen die Strukturen mit verbrückenden H-Atomen und nicht die zu C₅H₅⁺ **2** isostrukturellen mit terminalen H-Atomen Minima auf den jeweiligen Potentialhyperflächen. Folgt man bei den Strukturen mit terminalen H-Atomen jedoch den berechneten negativen Schwingungsfrequenzen, so findet man stabilere Strukturen geringerer Symmetrie.

Die untersuchten Strukturen sind in Abbildung 1 zusammengefaßt. Bei den klassischen isoelektronischen Analoga von **1**, d. h. bei **2–5**, wird die Pyramidenbasis aus einem Kohlenstoffquadrat gebildet. Beim Austausch der vier BH₂-Gruppen von **1** gegen SiH-Gruppen resultieren die Strukturen **6–8**, wenn die terminalen H-Atome beibehalten werden, und die Strukturen **9–11**, wenn die verbrückenden H-Atome erhalten bleiben^[3].

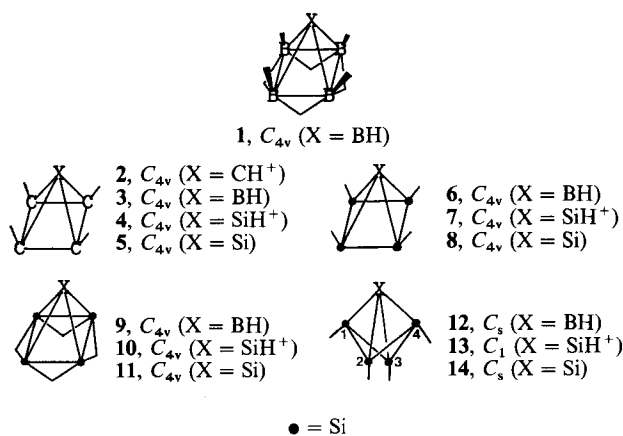


Abb. 1. Strukturen von B₅H₉ **1**, C₄H₄X (X = CH⁺, BH, SiH⁺, Si; **2–5**) und Si₄H₄X (X = BH, SiH⁺, Si; **6–14**).

Die Geometrien von **1–11** wurden zunächst mit den Programmpaketen Gaussian 82^[4c] und Gaussian 90^[4d] unter Festlegung auf C_{4v}-Symmetrie auf dem HF/6-31G*-Niveau^[4a, b] optimiert. Die anschließende Bestimmung der Kraftkonstanten auf demselben Theorieniveau ergab, daß die Strukturen **1–3**, **5** und **9–11** wirklich Minima entsprechen (Tabelle 1). Die Bedeutung der Elektronenkorrelation

- [1] Neuere Übersichten: a) *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1989**, *176*, 1–562; b) *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1990**, *173*, 3–92; c) *Molecular Magnetic Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- [2] a) H. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401; b) P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner, J. D. Thompson, *Science* **1991**, *253*, 301; c) R. Chirelli, A. Rassat, P. Rey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1081; A. Rassat, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, im Druck.
- [3] Ferromagnetismus kann in besonderen Ausnahmefällen zweidimensional, niemals jedoch eindimensional sein; siehe R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**; F. Palacio in Lit. [1 c], S. 1–34.
- [4] Zur Beschreibung der Mechanismen ferromagnetischer Kopplung in molekularen Festkörpern aus freien Radikalen siehe: a) H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 179; b) C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.*, im Druck.
- [5] A. Caneschi, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- [6] Manchmal auch „crystal engineering tools“ genannt; dieser Ausdruck bezeichnet Substituenten, funktionelle Gruppen und Strukturmerkmale, die zu starken und gerichteten intermolekularen Bindungen wie Wasserstoff- oder Cl-Cl-Brückenbindungen führen.
- [7] P. Dauber, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 105; R. Taylor, O. Kennard, *ibid.* **1984**, *17*, 320; G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: the Design of Organic Solids*, Elsevier, New York, **1989**; M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120; J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025; M. C. Etter, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4601.
- [8] IUPAC-Name von **1**: 2-(4-Hydroxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxy-3-oxid.
- [9] MO-Berechnungen mit der MOPAC Version 5.0 (QCPE Nr. 581, J. J. P. Stewart, Department of Chemistry, Indiana University) unter Verwendung von MNDO- und AM1-Methoden.
- [10] Rechnungen dieser Art belegen sowohl das Vorhandensein von Atomen mit positiver (NO) und negativer (H-Atome der OH- und CH₃-Gruppen) Elektronenspindichte als auch die Lokalisierung der Grenzorbitale in verschiedenen Regionen des Raumes: So hat das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) Koeffizienten an beiden NO-Gruppen, während das höchste doppelt besetzte (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) überwiegend am aromatischen Substituenten lokalisiert sind.
- [11] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910.
- [12] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, **1963**, S. 167; H. M. McConnell, *Proc. R. A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1967**, *11*, 144; K. Awaga, T. Sugano, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 540.
- [13] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7049.
- [14] Kristalle von C₁₃H₁₇N₂O₃ sind orthorhombisch, Raumgruppe *Pca*2₁, *a* = 11.765(3), *b* = 12.726(4), *c* = 17.601(4) Å, *V* = 2635(1) Å³, *Z* = 8, *ρ*_{ber.} = 1.26 g cm⁻³; Enraf-Nonius CAD-4, MoKα (λ = 0.7107 Å), Graphit-Monochromator; *T* = 293 ± 3 K; Meßbereich: 2.0° < 2θ < 50°; 5023 gemessene Reflexe, davon 2647 unabhängige, von denen 1978 mit *F* > 1σ(*F*) verwendet wurden. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (MULTAN 82); Vollmatrixverfeinerung (MoLEN), Konvergenz bei *R* = 0.054, *R*_w = 0.044. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] Die OH- und CH₃-Streckschwingungen von **1** in einer verdünnten Lösung (CCl₄) und im festen Zustand (KBr) unterscheiden sich auffällig. Durch die Bildung von Wasserstoffbrücken im Festkörper nehmen die Frequenzen beider Schwingungen ab; siehe Lit. [7].
- [16] Man geht davon aus, daß sowohl kurze Abstände zwischen Atomen positiver und negativer Spindichte als auch eine intermolekulare Überlappung von SOMO/HOMO oder SOMO/LUMO intermolekulare FM-Wechselwirkungen bewirken; siehe Lit. [4, 11, 12].
- [17] R. Kubo, *Lectures in Theoretical Physics*, Interscience, New York, **1959**, S. 120; A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**, S. 135 ff.
- [18] D. D. Swank, C. P. Landee, R. D. Willet, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 2154.
- [19] Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, M. Ishikawa, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 8906.

[*] Prof. E. D. Jemmis, G. Subramanian
School of Chemistry, University of Hyderabad
Central Univ. P. O., Hyderabad – 500134 (Indien)

Dr. B. V. Prasad
Department of Chemistry
University of Alabama at Birmingham
UAB Station, Birmingham, AL 35294 (USA)

Dr. S. Tsuzuki, Dr. K. Tanabe
National Chemical Laboratory for Industry
Tsukuba, Ibaraki, 305 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Science and Technology, Neu Delhi, gefördert. E. D. J. dankt der Research School of Chemistry, Australian National University, für eine Gastprofessur, während der ein Teil der Rechnungen durchgeführt wurde.