

ten Luft/Wasser-Gleichgewichts erkennbar<sup>[11]</sup>. Darüber hinaus wird die langfristige Rolle der Ozeane als Depot und als Quelle für den Eintrag in die Atmosphäre deutlich. Die Ergebnisse zeigen, daß mit richtigen und signifikanten Daten – eine Grundforderung der Umsetzung des Analytischen Prozesses der modernen Analytischen Chemie – für die globale Umweltchemie allgemeine chemische Beziehungen deutlich werden. Sie wird damit auf der Basis von Tatsachen modellierbar und somit in Teilbereichen vorhersagbar.

### Experimentelles

Einzelheiten der Probenahme an Bord der „Polarstern“ auf Fahrten von Bremerhaven nach Punta Arenas (Chile) 1990 (Luftproben 1–12) und von Kapstadt nach Bremerhaven 1991 (Luftproben 13–27, Wasserproben 1–6) finden sich in Lit. [12]. [13]. Die Probenahmeregionen sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

Weitere Einzelheiten zur Bestimmung der atmosphärischen Spurenstoffe durch hochvolumige Probenahme (500–1000 m<sup>3</sup>) unter Adsorption an vorgereinigtem Kieselgel sowie Probenaufarbeitung unter strenger Kontrolle einer möglichen Kontamination, Vortrennung durch Absorptionsflüssigkeitschromatographie sowie Trennung und Nachweis durch hochauflösende Kapillar-Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetection (HRGC-ECD) sind in Lit. [13] beschrieben. Die Hexachlorcyclohexane im Oberflächenwasser wurden nach einer in Lit. [14] beschriebenen Methode analysiert (Adsorption an vorgereinigtem Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer (XAD-2), Probenaufarbeitung und Bestimmung mit HRGC-ECD) [12].

Eingegangen am 30. September 1993 [Z 6382]

- [1] K. Ballschmiter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 501–528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 487–515. Diese Übersicht ermöglicht den Zugang zu einem weiten Spektrum der in diesem Zusammenhang interessierenden Literatur.
- [2] D. Mackay, *Multimedia Environmental Models: the Fugacity Approach*, Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA, 1991; D. Mackay, S. Paterson, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 427–436.
- [3] *Lindan-Informationen über einen Wirkstoff* (Hrsg.: Centre International d'Etudes du Lindan (C.I.E.L.), Schillinger, Freiburg, 1983).
- [4] D. A. Hinckley, T. F. Bidleman, C. P. Rice, *J. Geophys. Res.* **1991**, *96*, 7201–7213; W. E. Cotham, T. F. Bidleman, *Chemosphere* **1991**, *22*, 165–188; D. A. Kurtz, E. L. Atlas in *Long Range Transport of Pesticides* (Hrsg.: D. A. Kurtz), Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA, 1990, S. 143–160.
- [5] K. Rango Rao, *Pentachlorophenol: Chemistry, Pharmacology and Environmental Toxicology*, Plenum, New York, 1978, S. 402; *Stoffbericht Pentachlorphenol*, (Hrsg.: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA)), VCH, Weinheim, 1986, S. 55–64.
- [6] *Stoffbericht Hexachlorbenzol* (Hrsg.: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA)), S. Hirzel, Stuttgart, 1993, im Druck.
- [7] R. Engst, R. M. Macholz, M. Kujawa, *Res. Rev.* **1977**, *68*, 59–90.
- [8] J. R. Kucklick, D. A. Hinckley, T. F. Bidleman, *Mar. Chem.* **1991**, *34*, 197–209.
- [9] Diese Ergebnisse modifizieren und verfeinern die im Grundsatz gleichen Aussagen für den Nordatlantik von H. Iwata, S. Tanabe, N. Sakai, R. Tatsukawa, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 1080–1098.
- [10] Berechnet für eine mittlere Konzentration von  $1.5 \times 10^6$  OH-Radikalen pro cm<sup>3</sup> und eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für  $\alpha$ - und  $\gamma$ -HCH von  $0.6 \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (C. Zetsch, *Z. Umweltchem. Ökotoxikol.* **1991**, *3*, 59–64).
- [11] Der Massenfluß in der Atmosphäre und im globalen ozeanischen System wird bisher nur wenig in die Diskussion der Ausbreitung von organischen Spurenstoffen eingebettet [1]. Der Austausch von Luftmassen zwischen Troposphäre und Stratosphäre wird auch oft unterschätzt (E. R. Reiter, *Rev. Geophys. Space Phys.* **1975**, *13*, 459–474). Für den östlichen Südpazifik könnte über Messung der Gehalte in der Luft in einem genügend weiten Bereich im Verlauf der Küste von Chile überprüft werden, ob ein dem Südatlantik gleichartiges temperaturreguliertes Luft/Wasser-Gleichgewicht vorliegt. Die weiträumigen Gehalte im Oberflächenwasser ließen sich dann allein aus den Luftwerten berechnen. Das von uns „Ulmer 4-W-Ansatz“ – Was, Wieviel, Wo, Warum – genannte Konzept einer globalen Umweltchemie, die auf der Basis einer leistungsfähigen Analytischen Chemie die Chemie der untersuchten Verbindungen und die globalen Massenflußphänomene zu verbinden sucht, ist mit den hier geschilderten Ergebnissen beispielhaft bestätigt.
- [12] J. Schreitmüller, Dissertation, Universität Ulm, **1994**.
- [13] R. Wittlinger, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1987**, *16*, 2497–2513; J. Schreitmüller, K. Ballschmiter, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *348*, 226–239.
- [14] W. Krämer, Dissertation, Universität Ulm, **1987**.

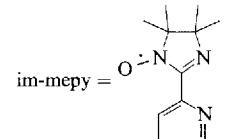
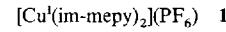
### Starke, über ein diamagnetisches Cu<sup>I</sup>-Ion vermittelte ferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen Iminonitroxid-Liganden in [Cu<sup>I</sup>(im-mepy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sup>\*\*</sup>

Hiroki Oshio\*, Takashi Watanabe, Akihiro Ohto, Tasuku Ito\* und Umpei Nagashima

Molekulare Einheiten mit inter- oder intramolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen sind unverzichtbar für den Aufbau von molekularen Ferromagneten. Um bei hoher Temperatur eine magnetische Ordnung zu erzielen, sind starke ferromagnetische Wechselwirkungen nötig. Diese pflanzen sich dann fort, wenn die magnetischen Orbitale orthogonal zueinander sind<sup>[1]</sup>. Mit einer orthogonalen Anordnung der paramagnetischen Baueinheiten gelang es, die Spins paramagnetischer Verbindungen wie Cu<sup>II</sup>-V=O<sup>IV</sup><sup>[2]</sup> und Cr<sup>III</sup>-Ni<sup>III</sup>-Komplexe parallel auszurichten und damit ferromagnetische Wechselwirkungen zu erzielen<sup>[3]</sup>. Nach diesem Konzept wurde kürzlich auch beim Aufbau diamagnetischer Metallkomplexe mit organischen Radikalen verfahren: In Ti<sup>IV</sup><sup>[4]</sup> und Ga<sup>III</sup>-Semichinon-Komplexen<sup>[5]</sup> zeigen die Liganden ferromagnetische Austauschwechselwirkungen, und Messungen der magnetischen Suszeptibilität ergaben Austauschkopplungskonstanten  $J$  von  $-56 \text{ cm}^{-1}$  ( $H = JS_1S_2$ ) bzw.  $7.8 \text{ cm}^{-1}$  ( $H = -2JS_1S_2$ ).

Die intensiv untersuchten Metallkomplexe mit den erstmals von Ullman et al. hergestellten Nitronylnitroxid- und Iminonitroxid-Radikalen<sup>[6]</sup> als Liganden sind paramagnetisch, und einige von diesen Komplexen zeigen spontane Magnetisierung<sup>[7]</sup>. Cu<sup>I</sup>-Ionen bevorzugen eine tetraedrische Koordinationsgeometrie<sup>[8]</sup>; wenn also zwei zweizähnige radikalische Liganden die tetraedrische Koordinationssphäre aufbauen, schließen zwei Ebenen der beiden Liganden einen Diederwinkel von  $90^\circ$  ein (oder zwei magnetische Orbitale der radikalischen Liganden stehen orthogonal zueinander), und eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Liganden sollte auftreten. Wir berichten nun über eine recht starke Wechselwirkung dieses Typs zwischen zwei Iminonitroxid-Liganden im Cu<sup>I</sup>-Komplex **1**.

Zur Darstellung von **1** wurde eine Lösung von 0.32 g [Cu<sup>I</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sup>[9]</sup> in 25 mL Ethanol unter Stickstoff mit 0.32 g des zweizähnigen, radikalischen Liganden im-mepy<sup>[10]</sup> versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 12 h stehen gelassen, und die im Laufe dieser Zeit ausgefallenen dunkelroten Kristalle wurden abfiltriert. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **1**<sup>[11]</sup> ist in Abbildung 1 gezeigt: Das Kupferatom liegt auf einer zweizähligen Achse und wird von zwei im-mepy-Liganden koordiniert, die über diese Achse ineinander überführbar sind. Die tetraedrische Koordinationssphäre des Kupferzentrums wird von den vier Stickstoffatomen der Imino- und Pyridyl-Einheiten



[\*] Prof. H. Oshio, Prof. T. Ito, T. Watanabe, A. Ohto  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tohoku University  
Aoba-ku, Sendai 980 (Japan)

Telefax: Int. + 22/262-1077

Prof. U. Nagashima

Department of Information Sciences, Faculty of Science  
Ochanomizu University, Tokyo (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area „Molecular Magnetism“ (Area No. 228/No. 05226203) und No. 05453039 vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, Japan, gefördert.

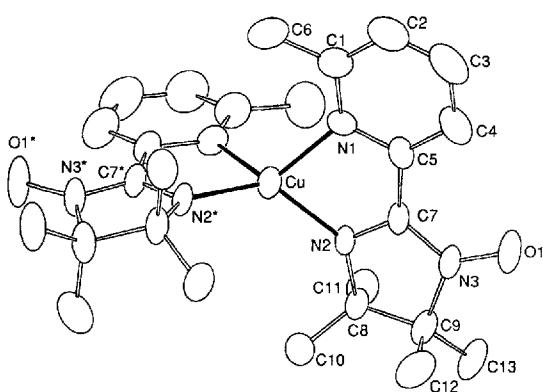


Abb. 1. Struktur des Kations von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung, Ellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Cu-N1 2.081(6), Cu-N2 1.953(5), O1-N3 1.273(7), N2-C7 1.271(7); N1-Cu-N2 81.1(2), N1-Cu-N1\* 116.8(2), N1-Cu-N2 126.0(2), N2-Cu-N2\* 131.2(2), Cu-N1-C1 128.4(6), Cu-N1-C5 111.9(4), C1-N1-C5 119.7(7), Cu-N2-C7 114.2(4), Cu-N2-C8 135.3(4), O1-N3-C7 126.1(7), N2-C7-N3 112.5(6).

gebildet. Der Diederwinkel zwischen den beiden Ebenen Cu-N2-C7-N3-O1 und Cu-N2\*-C7\*-N3\*-O1\* beträgt 88.7°.

Das UV/VIS-Spektrum von **1** in Acetonitril zeigt Absorptionsbanden bei 464 nm ( $\epsilon = 6300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und 766 nm ( $\epsilon = 5000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), die den Charge-Transfer-Übergängen von den Kupfer-d $\pi$ - zu den vorwiegend an den Pyridylimin-<sup>[12]</sup> bzw. Iminonitroxid-Einheiten<sup>[13]</sup> lokalisierten Ligand- $\pi^*$ -Orbitalen zugeordnet werden können. Temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden bis 2.0 K durchgeführt; eine Auftragung von  $\chi_m T$  gegen  $T$  ist in Abbildung 2 gezeigt ( $\chi_m$  = molare magnetische Suszeptibilität). Die Werte für  $\chi_m T$  steigen mit fallender Temperatur allmählich an und erreichen bei 40 K ein Plateau (0.96 emu mol $^{-1}$  K); der Spin-only-Wert ( $S = 1$ -Grundzustand) beträgt bei dieser Temperatur 1.0 emu mol $^{-1}$  K. Das Kupfer(1)-Kation (d $^{10}$ -Elektronenkonfiguration) ist diamagnetisch, und eine Lösung von **1** in Ethanol ist bei 293 K ESR-inaktiv. Das magnetische Verhalten von **1** lässt daher auf eine intramolekulare ferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen den Iminonitroxid-Liganden schließen. Ein jäher Abfall der  $\chi_m T$ -Werte bei Temperaturen unter 20 K könnte auf eine intermolekulare antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zurückzuführen sein. Die Suszeptibilitätsdaten folgten einer Bleaney-Bowers-Gleichung ( $H = 2JS_1S_2$ ) der Form (1)<sup>[14]</sup>, wobei der Beitrag der inter-

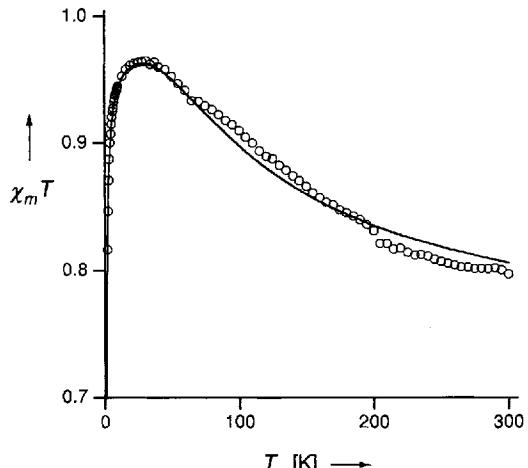


Abb. 2.  $\chi_m T$  [emu mol $^{-1}$  K] von **1** als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Linie entspricht der besten Kleinste-Fehlerquadrate-Anpassung an die Meßwerte, wobei die im Text erwähnte Bleaney-Bowers-Gleichung und die entsprechenden Parameter verwendet wurden.

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{k(T-\theta)} \left[ \frac{2}{3 + \exp(-2J/kT)} \right] \quad (1)$$

molekularen antiferromagnetischen Wechselwirkung durch den Term  $\theta$  berücksichtigt wurde. Als Parameter, die mit den experimentellen Daten am besten korrelierten, ergaben sich daraus  $2J = 102(2) \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 1.977(3)$  und  $\theta = -0.36(29) \text{ K}$ .

Die zwischen paramagnetischen Metall-Ionen über ein diamagnetisches Metall-Ion auftretenden magnetischen Wechselwirkungen galten als vernachlässigbar klein oder schwach antiferromagnetisch. Dreikernige Spezies wie Dimethylglyoximato-verbrückte Cu $^{II}$ -Ni $^{II}$ -Cu $^{II}$ -<sup>[15]</sup> und Fe $^{III}$ -Fe $^{II}$ -Fe $^{III}$ -Komplexe<sup>[16]</sup> zeigen schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen ( $J = -2.6$  bzw.  $-4.4 \text{ cm}^{-1}$ ) zwischen den terminalen Metall-Ionen; die mäßig starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkung ( $J = -36 \text{ cm}^{-1}$ ) in einem analogen Cu $^{II}$ -Pd $^{II}$ -Cu $^{II}$ -Komplex ist eine Ausnahme<sup>[15]</sup>. In diamagnetischen Semichinon-Metallkomplexen<sup>[4, 5]</sup> war das Auftreten ferromagnetischer Wechselwirkungen zwischen den Semichinon-Liganden darauf zurückzuführen, daß diese orthogonal zueinander angeordnet waren. Der hier diskutierte Iminonitroxid-Cu $^{I}$ -Komplex zeigt eine verglichen mit Semichinon-Ti $^{IV}$ - und -Ga $^{III}$ -Komplexen recht starke ferromagnetische Wechselwirkung ( $2J = +102(2) \text{ cm}^{-1}$ ;  $H = 2JS_1S_2$ ), die auf die orthogonale Anordnung der radikalischen Liganden zurückgeführt werden kann. Die starke Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen den Kupfer-d $\pi$ - und den Radikal- $\pi^*$ -Orbitalen könnte darüber hinaus eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung des High-Spin-Zustandes spielen. Das Kupfer(1)-Kation ist also bestens dafür geeignet, organische Radikale zu verknüpfen und auf diese Weise molekulare Ferromagnete aufzubauen.

Eingegangen am 11. Oktober 1993 [Z 6406]

- [1] *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, 1991; C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 259; O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993.
- [2] O. Kahn, J. Galy, Y. Jurnaux, J. Jaud, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2165.
- [3] Y. Pei, Y. Jurnaux, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 100; H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6974.
- [4] A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 630.
- [5] D. M. Adams, A. L. Rheingold, A. Dei, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 391.
- [6] J. H. Osiecki, F. E. Ullman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1078; F. E. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *ibid.* **1972**, *94*, 7049; F. E. Ullman, L. Call, J. H. Osiecki, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3623.
- [7] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1976; A. Caneschi, D. Gatteschi, J. P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *ibid.* **1989**, *28*, 3314; A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* 5th Ed., Wiley, New York, 1988.
- [9] G. J. Kubas, B. Monzyk, A. L. Crumbliss, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90.
- [10] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 331.
- [11] Kristalldaten:  $(C_{26}H_{36}CuF_6N_6O_2P)_2$ , orthorombisch, Raumgruppe *Pba2*,  $a = 11.251(2)$ ,  $b = 14.745(3)$ ,  $c = 9.747(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1617.0(5) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.382 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ . Datensammlung mit einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer bei 223 K mit  $Cu_K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Strukturlösung mit Patterson-Methoden; Strukturverfeinerung bis  $R = 0.044$  und  $R_w = 0.053$  für 991 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 6\sigma(F_0)$  und 191 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57958 angefordert werden.
- [12] S. Kitagawa, M. Munakata, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2261.
- [13] M. Moschersch, J. S. Field, W. Kaim, S. Kohlmann, M. Krejci, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 211; C. Vogler, H. D. Hausen, W. Kaim, S. Kohlmann, H. E. A. Kramer, J. Rieker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1734; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1659.
- [14] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London A* **1952**, *214*, 451.
- [15] P. Chaudhuri, M. Winter, B. P. C. Della Védova, E. Bill, A. Trautwein, S. Gehring, P. Fleischhauer, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2148.
- [16] P. Chaudhuri, M. Winter, P. Fleischhauer, W. Haase, U. Flörke, H.-J. Haupt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1728.