

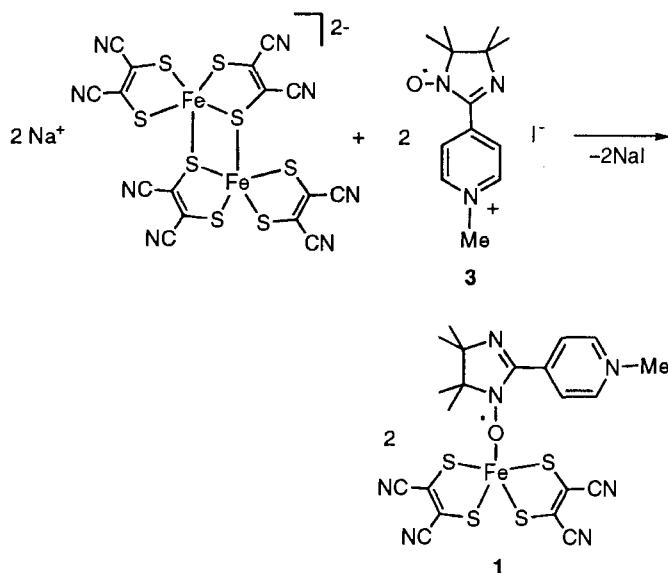
- [1] M. T. Reetz, R. Peter, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4691–4694.  
 [2] a) A. Choudhury, E. R. Thornton, *Tetrahedron* **1992**, 48, 5701–5708; b) D. A. Evans, F. Urpi, T. C. Somers, J. S. Clark, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8215–8216; c) S. Shirodkar, M. Nerz-Stormes, E. R. Thornton, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4699–4702; d) M. P. Bonner, E. R. Thornton, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1299–1308; e) D. A. Evans, D. L. Rieger, M. T. Bilodeau, F. Urpi, *ibid.* **1991**, 113, 1047–1049.  
 [3] D. A. Evans, M. T. Bilodeau, T. C. Somers, J. Clardy, D. Cherry, Y. Kato, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5750–5752.  
 [4] a) R. O. Duthaler, P. Herold, W. Lottenbach, K. Oertle, M. Riediker, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 490–491; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 495–496; b) R. O. Duthaler, A. Hafner, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 807–832.  
 [5] Oxidationsreaktionen von Titanenolaten sind eher selten, die einzigen bekannten Beispiele beschreiben Reaktionen mit Sauerstofftransferreagentien; a) W. Adam, M. Müller, F. Precht, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2358–2364; b) M. Schulz, R. Kluge, M. Schüller, G. Hoffmann, *Tetrahedron* **1995**, 51, 3175–3180.  
 [6] a) A. B. Paolobelli, D. Latini, R. Ruzziconi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 721–724; b) B. B. Snider, T. Kwon, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2399–2410; c) A. Heidebreder, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1973–1976; d) H. J. Schäfer in: *Organic Electrochemistry*, 3. Aufl. (Hrsg.: H. Lund, M. M. Baizer), Dekker, New York, **1991**, 949–1027; e) B. B. Snider, T. Kwon, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4786–4788; f) E. Baciocchi, A. Casu, R. Ruzziconi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3707–3710.  
 [7] Y. Kohno, K. Narasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 322–329.  
 [8] Der Ausdruck *mesolytisch* wurde von Maslak geprägt und wird in dieser Veröffentlichung durchweg verwendet; P. Maslak, J. N. Narvaez, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 302–304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 283–285.  
 [9] a) M. D. Curtis, S. Thanedar, W. M. Butler, *Organometallics* **1984**, 3, 1855–1859; b) C. P. Gibson, D. S. Bem, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 23–32; c) P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1993**, 12, 4892–4898; d) R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 464, 155–161; e) P. Veya, P. G. Cozzi, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Organometallics* **1995**, 14, 4101–4108.  
 [10] H. Hart, Z. Rappoport, S. E. Biali in *The Chemistry of Enols* (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1990**, Kap. 8.  
 [11] Alle Potentiale beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Ferrocen/Ferrocenium(Fe)-Redoxpaar. Addition von + 0.39 V ergibt die Potentiale vs. SCE.  
 [12] Im Hinblick auf die präparative Anwendung einer solchen Strategie wäre es wünschenswert, die Titanenolate nicht zu isolieren, sondern sie selektiv in Gegenwart anderer Verbindungen zu oxidieren.  
 [13] In Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butylpyridin. Ohne Basenzusatz konnte eine zusätzliche Oxidationswelle bei  $E_{\text{pa}3} = 0.65$  V beobachtet werden, die problemlos der Oxidation des korrespondierenden Dimesitylenols zugeordnet werden konnte, das durch protoneninduzierte Hydrolyse aus dem Titanenolat entsteht.  
 [14] M. Schmittel, M. Röck, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1611–1620.  
 [15] M. Schmittel, G. Gescheidt, M. Röck, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2056–2058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1961–1963.  
 [16] M. Schmittel, M. Keller, A. Burghart, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 2327–2333.  
 [17] M. Schmittel, J. Heinze, H. Trenkle, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2726–2733.  
 [18] S. V. Kukharensko, G. L. Solveichik, V. V. Strelets, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1986**, 35, 926–932.  
 [19] M. Röck, M. Schmittel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1739–1741.  
 [20] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706–723.  
 [21] Die Arbeitskurve wurde nach einem  $\text{EC}_{\text{in}}$ -E-Mechanismus mit Parametern, die aus CV-Messungen erhalten wurden, simuliert.  
 [22] M. Schmittel, M. Levis, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [23]  $\text{T1}^{+}$  und  $\text{T2}^{+}$  erwiesen sich als über mehrere Stunden persistent, während das Signal von  $\text{T3}^{+}$  innerhalb einer Stunde verschwand.  
 [24] Rechnungen zum thermochemischen Kreisprozeß [17] weisen darauf hin, daß die Freien Energien für den Ti-O-Bindungsbruch in  $\text{T1-T4}^{+}$ , wegen der geringen Differenzen der Oxidationspotentiale der Titanenolate, weniger als 2 kcalmol<sup>-1</sup> voneinander abweichen sollten. Dementsprechend ist es nicht zu erwarten, daß die Kinetiken des mesolytischen Bindungsbruchs drastisch voneinander abweichen. Dennoch wird **T1** bei Vorschubgeschwindigkeiten > 20 Vs<sup>-1</sup> reversibel oxidiert, während **T4** bei Vorschubgeschwindigkeiten < 40000 Vs<sup>-1</sup> keine Anzeichen von Reversibilität zeigt, was auf eine andere Abreaktion von  $\text{T4}^{+}$ , z.B. Dimerisierung, hinweist.

## Synergie zwischen magnetischer Wechselwirkung und Spin-Crossover in einem Eisen(III)-Komplex mit einem organischen Radikal als Liganden

Jean-Pascal Sutter, Mohammed Fettouhi, Licun Li, Cécile Michaut, Lahcène Ouahab\* und Olivier Kahn\*

Molekularer Magnetismus ist ein neues und sehr aktives Forschungsgebiet, das sich mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften molekularer Systeme mit nicht abgeschlossenen Elektronenschalen befaßt<sup>[1]</sup>. Zwei der vermutlich wichtigsten Phänomene beim molekularen Magnetismus sind die magnetische Wechselwirkung zwischen zwei Spinträgern und Spin-Crossover. Schon seit mehreren Jahren beschäftigen wir uns mit der Untersuchung dieser beiden Phänomene, sowohl unter experimentellen als auch unter theoretischen Gesichtspunkten. Hier stellen wir die erste Verbindung vor, bei der die beiden Phänomene synergistisch zusammen auftreten, Bis(*cis*-1,2-dicyan-1,2-ethylendithiolato)[2-(*para*-*N*-methylpyridinium)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl]eisen(III) **1**, im folgenden abgekürzt als [(rad)Fe(mnt)]<sub>2</sub>. rad<sup>+</sup> steht für 2-(*para*-*N*-Methylpyridinium)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl, mnt<sup>2-</sup> für *cis*-1,2-Dicyanethylendithiolat.

**1** wurde durch Reaktion des Iodids **3** mit Natrium[bis(*cis*-1,2-dicyan-1,2-ethylendithiolato)ferrat(III)] synthetisiert (Schema 1).



Schema 1.

Die Struktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt<sup>[2, 3]</sup>. Die rad<sup>+</sup>-Einheit ist mit dem Eisenatom von [Fe(mnt)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> über das Sauerstoffatom der Nitroxid-Gruppe verbunden. Das Eisenatom ist wie bei allen anderen Bis(dithiol)-Komplexen mit

[\*] Dr. L. Ouahab, Dr. M. Fettouhi, Dr. C. Michaut  
 Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire  
 URA CNRS n° 1495  
 Université de Rennes 1, F-35042 Rennes (Frankreich)  
 Telefax: Int. + 99 38 3487  
 E-mail: ouahab@univ-rennes1.fr  
 Prof. O. Kahn, Dr. J. P. Sutter, L. Li  
 Laboratoire des Sciences Moléculaires  
 Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux  
 UPR CNRS n° 9048  
 F-33608 Pessac (Frankreich)  
 Telefax: Int. + 5684 2649  
 E-mail: kahn@icmcb.u-bordeaux.fr

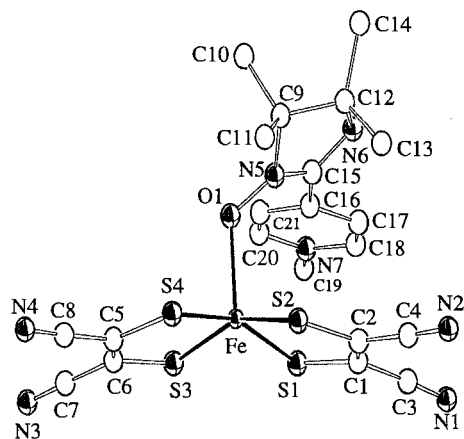
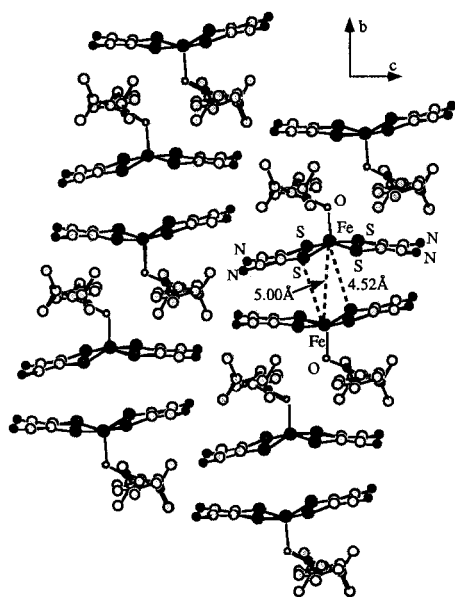
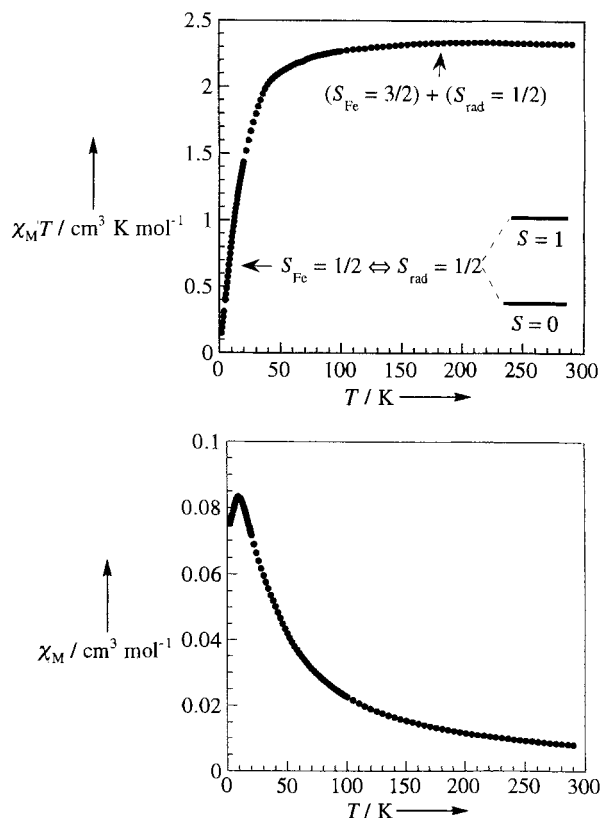


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall.

fünffach koordiniertem Zentralmetall quadratisch-pyramidal umgeben<sup>[4-9]</sup>, das Sauerstoffatom von  $\text{rad}^+$  nimmt die apicale Position ein. Die Fe-S-Bindungslängen liegen im Bereich 2.235(2)–2.250(2) Å, die Fe-O-Bindung ist 2.056(5) Å lang. Der mit der Nitroxid-Gruppe gebildete Winkel Fe-O1-N5 beträgt 119.7(3)°. Das Eisenatom ist um  $\Delta = 0.427(1)$  Å aus der  $S_4$ -Ebene in Richtung der apicalen Position versetzt; der Wert entspricht in etwa dem im anionischen Komplex  $[\text{Ph}_3\text{POFe}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2\}_2]^-$  mit fünffach ( $S_4O$ ) koordiniertem Eisen und Fe-O = 1.957 Å und  $\Delta = 0.434$  Å<sup>[8]</sup>. Der Diederwinkel der mittleren Ebene durch O1-N5-C15-N6 mit der durch Fe-S1-S2-C1-C2 beträgt 43.6(5)°, mit der durch den Pyridinring 36.7(6)°. Innerhalb des Kristallgitters sind die Moleküle so angeordnet, daß die  $[\text{Fe}(\text{mnt})]^-$ -Einheiten sich jeweils Fläche-auf-Fläche befinden und die  $\text{rad}^+$ -Einheiten Seite-an-Seite, wodurch sie, wie Abbildung 2 zeigt, säulenförmige Stapel bilden. Die kürzesten intermolekularen Abstände  $\text{Fe}\cdots\text{Fe}$  und  $\text{Fe}\cdots\text{S}$  betragen 5.000(2) bzw. 4.524(4) Å; für die Atome der Imino- und Nitroxid-Gruppen liegen die Werte für  $\text{O}\cdots\text{O}$  und  $\text{O}\cdots\text{N}$  bei 4.703(6) bzw. 5.357(6) Å. Alle intermolekularen Abstände sind groß, so daß die  $[(\text{rad})\text{Fe}(\text{mnt})_2]$ -Einheiten als innerhalb des Kristallgitters unabhängig betrachtet werden können.

Abb. 2. Kristallstruktur von 1. Gezeigt sind die Säulen mit jeweils paarweise Fläche-auf-Fläche angeordneten  $[\text{Fe}(\text{mnt})]^-$ -Einheiten.

Die magnetischen Eigenschaften von 1 verdienen eine eingehende Untersuchung. In Abbildung 3 ist die Temperaturabhängigkeit sowohl des Produktes  $\chi_M T$  als auch der molaren Suszeptibilität  $\chi_M$  gezeigt.  $\chi_M T$  beträgt bei Raumtemperatur  $2.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  und bleibt bei einer Absenkung der Temperatur bis etwa 100 K im wesentlichen konstant. Bei weiter fallender Temperatur wird der Wert schnell kleiner und geht schließlich gegen null, wenn  $T$  sich dem absoluten Nullpunkt nähert.  $\chi_M$  zeigt ein deutlich ausgeprägtes, rundes Maximum bei  $T = 9.5 \text{ K}$ .

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  (oben) und  $\chi_M$  (unten) von 1. Magnetfeldstärke 2 kOe.

Um diese magnetischen Daten zu interpretieren, betrachten wir zunächst den Bereich  $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ , anschließend den mit  $T < 100 \text{ K}$ . Bei hohen Temperaturen folgt die magnetische Suszeptibilität dem Curie-Gesetz ( $\chi_M T = \text{konstant}$ ), was bedeutet, daß entweder die thermische Energie  $kT$  viel größer ist als irgendeine Wechselwirkung zwischen den  $\text{rad}^+$ - und den  $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]^-$ -Einheiten oder daß nur ein Molekülzustand in diesem Temperaturbereich thermisch besetzt ist. Die letztere Hypothese kann ausgeschlossen werden. Tatsächlich haben alle Molekülzustände einen ganzzahligen Spin, und keiner von ihnen kann zu einem  $\chi_M T$ -Wert von  $2.33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  führen.  $\chi_M T$  ist daher die Summe zweier Beiträge von jeder der Einheiten. Die  $\text{rad}^+$ -Einheit hat einen Spin  $S_{\text{rad}} = 1/2$ , und ihr Beitrag zu  $\chi_M T$  ist  $0.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ <sup>[11]</sup>. Es folgt, daß der Beitrag von  $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]^-$   $1.95 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  beträgt, exakt der für einen Quartett-Spinzustand  $S_{\text{Fe}} = 3/2$  erwartete Wert. Zusammenfassend entsprechen die magnetischen Eigenschaften bei hohen Temperaturen also einer Überlagerung der lokalen Spinzustände  $S_{\text{rad}} = 1/2$  und  $S_{\text{Fe}} = 3/2$ . Die magnetische Wechselwirkung dieser beiden lokalen Spinzustände, die zu molekularen Zuständen  $S = 1$  und  $S = 2$  führt, ist in diesem Temperaturbereich zu klein, um meßbar zu sein.

Nun zum Bereich der niedrigen Temperaturen: Das Maximum im  $\chi_M$ - $T$ -Diagramm zusammen mit dem Grenzwert von  $\chi_M T$  bei niedrigen Temperaturen zeigt eindeutig, daß der Grundzustand von **1** ein Spin-Singulett,  $S = 0$ , ist. Dieser nicht-magnetische Zustand kann nur von einer antiferromagnetischen Wechselwirkung lokaler Spinzustände  $S_{\text{rad}} = 1/2$  und  $S_{\text{Fe}} = 1/2$  herrühren. Mit anderen Worten: Bei tiefer Temperatur ist der lokale Grundzustand der  $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]^-$ -Einheit ein Spin-Dublett und nicht mehr ein Spin-Quartett. Diese Einheit zeigt ein Spin-Crossover zwischen den  $S_{\text{Fe}} = 3/2$ - und  $S_{\text{Fe}} = 1/2$ -Zuständen. Dieses sehr ungewöhnliche magnetische Verhalten ist schematisch im  $\chi_M$ - $T$ -gegen- $T$ -Diagramm in Abbildung 3 dargestellt.

Mit welchem Modell können die magnetischen Eigenschaften von **1** simuliert werden? Bei Vernachlässigung intermolekularer Wechselwirkungen kann der molare Anteil der  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen am lokalen Spinzustand  $S_{\text{Fe}} = 3/2$ ,  $\chi_S = 3/2$ , nach Gleichung (a) beschrieben werden<sup>[11]</sup>.

$$\chi_S = 3/2 = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{1/2}}\right)\right]} \quad (\text{a})$$

$\Delta H$  ist die Änderung der Enthalpie zwischen den lokalen Spinzuständen  $S_{\text{Fe}} = 3/2$  und  $S_{\text{Fe}} = 1/2$ ,  $R$  die Gaskonstante und  $T_{1/2}$  die Inversionstemperatur, bei der  $\chi_S = 3/2 = 0.5$  ist. Die molare magnetische Suszeptibilität kann dann nach Gleichung (b) formuliert werden.

$$\chi_M = (1 - x_{S=3/2})\chi[S_{\text{Fe}} = 1/2] + x_{S=3/2}\chi[S_{\text{Fe}} = 3/2] \quad (\text{b})$$

$\chi[S_{\text{Fe}} = 1/2]$  und  $\chi[S_{\text{Fe}} = 3/2]$  sind die molaren Suszeptibilitäten für das  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion im lokalen Spinzustand  $S_{\text{Fe}} = 1/2$  bzw.  $S_{\text{Fe}} = 3/2$ . Für  $\chi_M$  kann daher Gleichung (c) aufgestellt werden<sup>[11]</sup>.

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \left\{ \frac{(1 - x_{S=3/2})}{3 + \exp(-J_{1/2}/kT)} + \frac{x_{S=3/2}[1 + 5 \exp(2J_{3/2}/kT)]}{3 + 5 \exp(2J_{3/2}/kT)} \right\} \quad (\text{c})$$

Dabei ist  $g$  ein Durchschnittswert für den Zeemann-Faktor aller Spinträger, und  $J_{1/2}$  bzw.  $J_{3/2}$  sind die rad-Fe-Wechselwirkungsparameter für das  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ion im lokalen Spinzustand  $S_{\text{Fe}} = 1/2$  und  $S_{\text{Fe}} = 3/2$  (die Hamilton-Operatoren für die Wechselwirkungen sind definiert als  $-J_{1/2} \mathbf{S}_{\text{rad}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Fe}(S=1/2)}$  bzw.  $-J_{3/2} \mathbf{S}_{\text{rad}} \cdot \mathbf{S}_{\text{Fe}(S=3/2)}$ ). Ausdrücke wie Gleichung (a) und (c) können die gemessenen Suszeptibilitätsdaten gut reproduzieren. Jedoch sind im Modell zu viele Parameter enthalten, um ihre Werte noch eindeutig bestimmen zu können. Auf jeden Fall sind sowohl  $J_{1/2}$  als auch  $J_{3/2}$  klein;  $J_{1/2}$  ist in der Größenordnung  $-15 \text{ cm}^{-1}$ . Diese sehr kleinen Werte lassen sich leicht als Orbitalwechselwirkungen zwischen  $[\text{Fe}(\text{mnt})_2]^-$ - und  $\text{rad}^+$ -Einheiten erklären. Im lokalen Low-Spin-Zustand  $S_{\text{Fe}} = 1/2$  besetzt das ungepaarte Elektron des  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ions ein  $yz$ - oder ein  $zx$ -Orbital, wobei die  $z$ -Achse colinear mit der apicalen Fe-O-Achse verläuft. Die Überlappungsdichte eines solchen Orbitals mit dem einfach besetzten  $\pi^*$ -Orbital des Radikalkations ist mit Sicherheit an jedem Punkt des Raums sehr klein<sup>[11]</sup>.

Wie erwartet, ist das X-Band-EPR-Spektrum stark temperaturabhängig. Bei 9.5 K, der Temperatur der maximalen Suszeptibilität, ist das Spektrum charakteristisch für einen Triplett-Zustand mit „einem Nullfeldaufspaltungsparameter  $D$ , der kleiner ist als die einfallende Energie.  $D$  liegt bei ungefähr

$0.15 \text{ cm}^{-1}$  [10]. Dieses Spektrum zeigt außerdem ausgeprägte Halbfeld-Übergänge. Die Intensität des Triplett-Signals nimmt beim Absenken der Temperatur unter 9.5 K ab.

Das Auftreten eines intermediären  $S_{\text{Fe}} = 3/2$ -Spin-Grundzustands für quadratisch-pyramidale  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindungen ist gut bekannt. Eine solche Situation liegt beispielsweise in Bis-(diethyldithiocarbamato)halogeno-eisen(III)-Verbindungen vor, bei denen  $\chi_M T$   $1.90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bei Temperaturen bis 10 K beträgt<sup>[10–14]</sup>. Bei einigen Komplexen mit fünffach koordiniertem Eisen(III) wurde bereits Spin-Dublett-Spin-Quartett-Crossover gefunden, z. B. bei  $[\text{Fe}(\text{salen})(\text{NO})]$  ( $\text{salen} = N, N'$ -Ethylenbis(salicylidiminato))<sup>[15, 16]</sup> und  $[\text{Fe}(\text{tmc})(\text{NO})][\text{BF}_4]$  ( $\text{tmc} = 1,4,8,11$ -Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan)<sup>[17]</sup>. Schließlich wurden in der letzten Zeit eine große Zahl von Verbindungen beschrieben, die intramolekulare ferro- oder antiferromagnetische Wechselwirkungen zeigen<sup>[18–20]</sup>. Völlig neu bei **1** ist das gleichzeitige Auftreten dreier Facetten des molekularen Magnetismus – intermediärer Spinzustand, Spin-Crossover und magnetische Wechselwirkung.

### Experimentelles

**3:** Eine Lösung von 2-(*para*-Pyridyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-3-oxid [**2**] (3.51 g, 15 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) wurde zu einer Suspension von  $\text{NaNO}_2$  (2.62 g, 38 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70 mL) und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (8.6 mL, 150 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung bildete nach 5 min Erhitzen unter Rückfluß eine hellorange Lösung. Nach Filtration und Neutralisation mit wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung wurde die organische Phase mit Wasser gewaschen und die wäßrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, eingeeengt und an einer kurzen Aluminiumoxid-Säule chromatographiert. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  (85/15 Volumenteile) wurde eine orange Fraktion eluiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Zugabe von Hexan (10 mL) zum Rückstand fiel das neutrale 2-(*para*-Pyridyl)iminonitroxid **2** als kristalliner Feststoff an (2.20 g, 67%). IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2979, 1594, 1534, 1453, 1279, 1198, 836, 658$ .

Die Quaternisierung erreicht man durch 3 h Erhitzen einer Lösung von **2** (2.20 g, 10 mmol) und MeI (3.8 mL, 60 mmol) in THF (25 mL) auf 45°C. Nach dem Abkühlen wurde die dunkelrote Lösung filtriert. Der dunkelrote kristalline Feststoff **3** wurde mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.57 g, 71%. Elementaranalyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{IN}_2\text{O}$ : C 43.35, H 5.32, N 11.66, O 4.44%; gef.: C 43.36, H 5.37, N 11.56, O 4.90%. IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2980, 1644, 1546, 1458, 1278, 1190, 850, 649$ .

**1:** Eine Suspension von **3** (75.6 mg, 0.21 mmol) in THF (8 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von  $[\text{Na}(\text{mnt})_2]$  [**22**] (71.8 mg, 0.2 mmol) in THF (8 mL) gegeben. Die entstandene Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wurde langsam  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 35 mg, 31%; brauner Feststoff. Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{FeN}_4\text{O}_4$ : C 44.29, H 3.36, N 17.22, S 22.52, Fe 9.81%; gef.: C 45.0, H 3.62, N 16.28, S 22.46, Fe 8.88%. IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3247, 2976, 2203, 1637, 1490, 1148, 1108$ .

Überraschenderweise entstanden die am besten ausgebildeten Einkristalle von **1** in sehr niedriger Ausbeute bei der Reaktion von  $[\text{Na}(\text{mnt})_2]$  mit 2-(*para*-Pyridyl)-4,4,5,5-tetramethylimidazolin-1-oxyl-3-oxid in Ethanol. Im Verlauf dieser Reaktion wird ein sehr kleiner Anteil des Nitronyl-Nitroxid-Radikalkations zum Iminonitroxid-Radikalkation reduziert.

Eingegangen am 11. März 1996 [Z 8912]

**Stichworte:** Eisenverbindungen • Magnetische Eigenschaften • Radikalkationen • Spin-Crossover

[1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.

[2] Kristalldaten für **1**:  $M = 569.54 \text{ g mol}^{-1}$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.290(2)$ ,  $b = 11.922(3)$ ,  $c = 12.360(2) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 73.95(2)^\circ$ ,  $\beta = 84.69(2)^\circ$ ,  $\gamma = 71.64(2)^\circ$ ,  $V = 1248.5(5) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.52 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , 5210 Reflexe wurden an einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ) aufgenommen, davon waren 4574 unabhängig, 1733 Reflexe mit  $I > 6\sigma(I)$  wurden für die Rechnungen verwendet.  $R = 0.035$ ,  $R_w = 0.047$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und durch sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Verfeinerungen (gegen  $F$ ) wurden mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt, Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen eingefügt und nicht verfeinert. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm MolEN [9] auf einer MicroVAX

3100 ausgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-72“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [3] Crystal Structure Analysis, Molecular Enraf-Nonius (MoEN)1990, Delft Instruments, Delft, Niederlande.  
 [4] R. Williams, E. Billing, J. H. Waters, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 43.  
 [5] N. Schrauzer, R. P. Mayweg, H. W. Finck, W. J. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4604.  
 [6] N. G. Connelly, J. A. McCleverty, C. J. Winscom, *Nature* **1967**, *216*, 999.  
 [7] A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2158.  
 [8] E. F. Epstein, I. Bernal, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **1970**, 136.  
 [9] G. B. Carpenter, G. S. Clark, A. L. Rieger, D. A. Sweigart, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2903.  
 [10] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 1763.  
 [11] B. F. Hoskins, R. L. Martin, A. H. White, *Nature* **1966**, *211*, 627.  
 [12] G. E. Chappes, S. W. McCann, H. H. Wickman, R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 990.  
 [13] P. Ganguli, R. Marathe, S. Mitra, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 970.  
 [14] H. H. Wickman, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 976.  
 [15] K. J. Haller, P. L. Johnson, R. D. Feltham, J. H. Enemark, J. R. Ferraro, L. J. Basile, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *33*, 119.  
 [16] F. V. Wells, S. W. McCann, H. H. Wickman, S. L. Kessel, D. N. Hendrickson, R. D. Feltham, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2306.  
 [17] K. D. Hodges, R. G. Wollmann, S. L. Kessel, D. N. Hendrickson, D. G. Van Derveer, E. K. Barefield, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 906.  
 [18] Y. Pei, A. Lang, P. Bergerat, O. Kahn, M. Fettohui, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 193.  
 [19] D. Gatteschi, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 635.  
 [20] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392.  
 [21] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darey, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7049.  
 [22] A. Davison, H. R. Holm, *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 8.

## Protonengesteuertes Schalten der Lumineszenz von Lanthanoidkomplexen in wässriger Lösung: pH-Sensoren auf der Basis langlebiger Emission\*\*

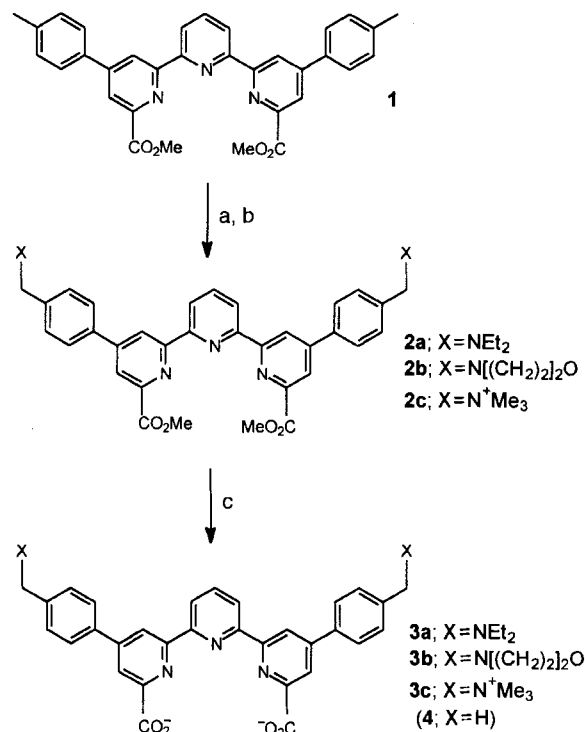
A. Prasanna de Silva\*, H. Q. Nimal Gunaratne und Terence E. Rice

Lumineszierende Lanthanoidkomplexe<sup>[1]</sup> werden zunehmend als Marker für Immunoassays in klinischen Anwendungen eingesetzt<sup>[2]</sup>. Ein Grund dafür ist ihre lange Lumineszenzlebensdauer (ms-Bereich), die eine effiziente zeitliche Auflösung vor dem kurzlebigen (ns-Bereich) Fluoreszenzhintergrund, wie er in biologischen Systemen allgegenwärtig ist, ermöglicht. Wir zeigen nun, wie Lanthanoid-f-f-Lumineszenz für das Design von Sensoren genutzt werden kann, ohne daß dabei die besonderen Eigenschaften von Lumineszenzmarkern verändert werden.

Unsere Arbeitsgruppe<sup>[3]</sup> und andere<sup>[4]</sup> haben Systeme des Typs „Fluorophor-Spacer-Rezeptor“ entwickelt, die als Ionsensoren mit ioneninduzierter Unterdrückung des photoinduzierten Elektronentransfers (PET) vom Rezeptor zum Fluorophor arbeiten. Es war daher ein direkter, logischer Schritt, den organischen Fluorophor durch einen lumineszierenden Lanthan-

noidkomplex zu ersetzen. Das Terpyridylderivat **4**<sup>[1r, 2f]</sup> ist als Ligand dafür besonders geeignet, da es leicht zugänglich ist, im nahen UV absorbiert und gebunden an Lanthanoidionen ein elektronenarmes  $\pi$ -System hat. Zunächst modifizierten wir **4** durch eine einfache Aminogruppe als Protonenacceptor, die im PET-Prozeß als Elektronendonator dient. Natürlich kann das PET-Sensor-Prinzip außer für Protonen auch für den Nachweis vieler anderer Analyte eingesetzt werden<sup>[3, 4]</sup>.

Verbindung **1** wurde, wie in Schema 1 gezeigt, in den gewünschten Liganden **3** überführt. Die durch Lanthanoidzusatz



Schema 1. Reagentien: a) N-Bromsuccinimid, Dichlormethan; b) Et<sub>3</sub>NH oder HN[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O oder Me<sub>3</sub>N; c) KOH. Die Strukturen sind in der Metall-komplexierenden Konformation wiedergegeben; im freien Liganden stehen die Pyridyldipole einander gegenüber [13].

bewirkten Absorptionsänderungen  $A$  in den UV-Absorptionsspektren von **3** wurden nach Gleichung (a) ausgewertet<sup>[3]</sup> und

$$\lg[(A - A_{\min})/(A_{\max} - A)] = \lg[(Ln^+)_{\text{total}} - (3)_{\text{total}}(A - A_{\min})/(A_{\max} - A)] + \lg \beta \quad (a)$$

ergaben die in Tabelle 1 aufgeführten Bindungskonstanten  $\beta$ . Bei gegebener Größe von  $\beta$  (ca.  $10^6$  bei pH 6.0) wurden Mischungen aus dem entsprechenden Liganden **3** und dem Lanthanoidsalz im hundertfachen Überschuß zur Synthese der Komplexe **3** · Ln in situ eingesetzt. Die pH-Titrationen dieser Sensorlösungen ergaben zwar geringe, aber meßbare Änderungen in den UV-Absorptionsspektren, aus denen nach Auswertung mit Gleichung (b) die in Tabelle 1 angegebenen  $pK_a$ -Werte

$$\lg[(A_{\max} - A)/(A - A_{\min})] = \mp \text{pH} \pm pK_a \quad (b)$$

$$\lg[(\phi_{\text{Lum; max}} - \phi_{\text{Lum}})/(\phi_{\text{Lum}} - \phi_{\text{Lum; min}})] = \text{pH} - pK'_a \quad (c)$$

der Seitenketten-Aminogruppe resultierten<sup>[5]</sup>. Drastische Änderungen fanden sich in den verzögerten Lumineszenzspektren von **3a** · Tb und **3b** · Tb während der pH-Titration (Abb.1).

[\*] Dr. A. P. de Silva, Dr. H. Q. N. Gunaratne, T. E. Rice  
 School of Chemistry, Queen's University  
 GB-Belfast BT9 5AG (Großbritannien)  
 Telefax: Int. +1232/382117

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen SERC/EPSCRC und dem Department of Education in Nordirland gefördert.