

Komplexe des Cu(I), Ag(I) und Rh(III) mit Nitronylnitroxylradikalliganden

Complexes of Cu(I), Ag(I) and Rh(III) with Nitronylnitroxylradicals as Ligands

Astrid Dorfer und Karl E. Schwarzahns*
 Institut für Anorganische und Analytische
 Chemie der Universität Innsbruck,
 Innrain 52a, A-6020 Innsbruck

Z. Naturforsch. **38b**, 265–267 (1983);
 eingegangen am 8. November 1982

Nitronylnitroxylradical Complexes,
 Copper(I), Silver(I), Rhodium(III)

The stable free radical 4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-2-pyridyl-3-oxide (L1) has been prepared and used as a ligand in copper(I), silver(I) and rhodium(III) complexes, the meta isomer (L2) as a ligand in a rhodium(III) complex, too. The magnetic moments and the EPR spectra of the free radicals and the complexes have been investigated. A solvent and temperature dependent intramolecular interaction between the radicalic ligands was found in the silver(I) complex, but in none of the complexes any intramolecular interaction between the metal ions and the unpaired electrons of the ligands could be observed.

Nitroxyl-derivate des Imidazols zeichnen sich durch eine hohe Resonanzstabilisierung aus. Sie können deshalb ohne besonderen experimentellen Aufwand als Reaktionspartner beispielsweise für Komplexsynthesen benützt werden. Eine große Zahl von Komplexverbindungen zwischen derartigen freien Radikalen und Metallionen wurde bereits dargestellt und untersucht [1–9]. Insbesondere ESR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichen es, Wechselwirkungen der Liganden untereinander im Komplex, sowie unter Umständen auch Wechselwirkungen der radikalischen Liganden mit dem jeweiligen Zentralmetallion zu erfassen.

Material und Methoden

In Tab. I sind die verwendeten Liganden, die damit dargestellten Komplexe sowie die im Text verwendeten Abkürzungen aufgeführt.

Die Synthese der Radikalliganden erfolgte nach der Vorschrift von J. N. Helbert und Mitarbeitern [10]. Die Liganden koordinieren in allen dargestellten Komplexen über das freie Elektronenpaar des Pyridinstickstoffs.

Synthese von CuL1

CuCl(CO)(H₂O)₂ [11] wird in einem Schlenkcolben unter Inertgasschutz (N₂) in absolutem Benzol unter Rühren aufgeschlämmt. Sodann wird der Ligand L1, gelöst in C₆H₆, im Molverhältnis 1:1 zugetropft. Aus der moosgrünen Lösung scheidet sich langsam ein grüner Niederschlag ab. Der gebildete Niederschlag wird unter Inertgasschutz abfiltriert, mehrmals mit wenig absolutem Benzol gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. In Tab. II sind die Werte der Elementaranalysen der dargestellten Verbindungen aufgeführt.

Synthese von Ag(L1)₂

AgBF₄ wird unter Inertgasschutz in absolutem THF gelöst und der Ligand L1, ebenfalls gelöst in THF, im Molverhältnis 1:1 zugetropft. Es bildet sich ein violetter Niederschlag, der abfiltriert, mehrfach mit absolutem THF gewaschen und sodann am Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Synthese von Rh₂L1 und Rh₂L2

RhCl₃(H₂O)₃ wird in EtOH gelöst und unter Rühren eine Lösung von L1 bzw. L2 in EtOH im Molverhältnis 1:1 zugetropft. Es bildet sich langsam ein feinflockiger roter Niederschlag. Der Ansatz wird für 3 h in ein Eisbad gestellt, anschließend wird der Niederschlag abfiltriert, mehrfach mit wenig gekühltem EtOH gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Eine Umsetzung von AuCl(CO) [12] mit L1 unter den Darstellungsbedingungen von Ag(L1)₂ erbrachte kein Ergebnis.

Tab. I. Dargestellte Verbindungen sowie im Text verwendete Abkürzungen.

Ligand	Komplexe	Abkürzungen
4.4.5.5-Tetramethylimidazolin-1-oxyl-2-pyridyl-3-oxid	CuCl(CO)(L1)(H ₂ O)	L1
	Ag(L1) ₂ BF ₄	CuL1
	Rh ₂ Cl ₆ (L1)(H ₂ O) ₃	Ag(L1) ₂
4.4.5.5-Tetramethylimidazolin-1-oxyl-2-m-pyridyl-3-oxid		Rh ₂ L1
	Rh ₂ Cl ₆ (L2)(H ₂ O) ₃	L2
		Rh ₂ L2

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Karl E. Schwarzahns.
 0340-5087/83/0200-0265/\$ 01.00/0

Tab. II. Analysenwerte der dargestellten Verbindungen.

Verbindung		C [%]	H [%]	N [%]
L1	Ber.:	61,52	6,88	17,94
	Gef.:	61,50	6,91	17,97
L2	Ber.:	61,63	7,01	18,43
	Gef.:	41,16	4,78	11,08
CuL1	Ber.:	41,16	4,78	11,08
	Gef.:	40,74	4,64	11,41
Ag(L1) ₂	Ber.:	43,46	4,86	12,67
	Gef.:	44,76	5,75	11,74
Rh ₂ L1	Ber.:	20,39	3,14	5,94
	Gef.:	21,27	3,51	6,25
Rh ₂ L2	Ber.:	20,39	3,14	5,94
	Gef.:	19,95	3,67	5,86

Die C-, H- und N-Analysen wurden mit einem Analysator Heraeus Typ 415 durchgeführt, Suszeptibilitäten mit einer Gouyschen Waage, Bruker-Spektroskop Typ B-MB 6 gemessen. Zur Aufnahme der ESR-Spektren diente ein Varian E 104 A mit Temperiereinheit. Als Referenzsubstanz wurde DPPH verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Die magnetischen Momente von L1, L2, CuL1 und Ag(L1)₂ wurden im Festzustand bei 293 K mit einer Gouyschen Waage gemessen. Als Vergleichsubstanz diente HgCo(CNS)₄, dessen magnetisches Verhalten genau bekannt ist. Tab. III enthält die ermittelten Werte in Bohrschen Magnetonen.

Tab. III. Magnetische Momente von L1, L2, CuL1 und Ag(L1)₂ bei 295 K.

Verbindung	Magnetisches Moment [BM]
L1	1,85
L2	1,67
CuL1	1,98
Ag(L1) ₂	2,56

Die experimentellen Werte stimmen gut mit den theoretischen Werten bei Annahme ungekoppelter Spins überein.

Tab. IV. Festkörper-ESR-Parameter der dargestellten Verbindungen.

Verbindung	g-Faktor	Signalhalbwidthsbreite [Gauß]
L1	2,0073	13
L2	2,0076	10
CuL1	2,0067	6
Ag(L1) ₂	2,0074	10
Rh ₂ L1	2,0067	8
Rh ₂ L2	2,0065	8,5

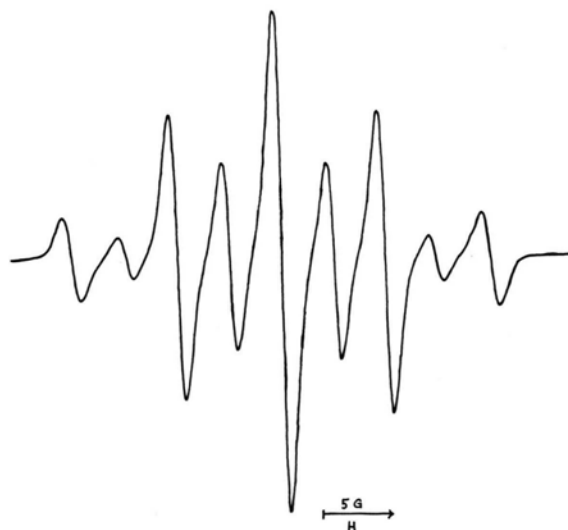
In Tab. IV sind die ESR-Parameter der Festkörperspektren der freien Liganden und der dargestellten Komplexe angeführt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, weichen die g-Faktorenwerte der Komplexe nicht wesentlich von denen für die freien Liganden ab. Tab. V enthält die ESR-Parameter der freien Liganden und der Komplexe in Lösung, als Lösungsmittel diente in allen Fällen Chloroform.

Tab. V. ESR-Parameter der gelösten Verbindungen, Lösungsmittel CHCl₃.

Verbindung	g-Faktor	a _N [Gauß]
L1	2,0075	7,5
L2	2,0064	7,5
CuL1	2,0065	7,5
Ag(L1) ₂	2,0067	3,75
Rh ₂ L1	2,0059	7,5
Rh ₂ L2	2,0062	7,5

Die Spektren von CuL1, Rh₂L1 und Rh₂L2 unterscheiden sich nicht wesentlich von den Quintett-Spektren der freien Liganden. Die Quintettaufspaltung wird jeweils durch die zwei Stickstoffatome des Imidazolringes bewirkt. Die Größe der Hyperfeinaufspaltung a_N beträgt in den genannten Verbindungen in allen Fällen 7,5 Gauß. Das Spektrum von Ag(L1)₂ jedoch zeigt 9 Linien, sowie auch, im Gegensatz zu den anderen Verbindungen, eine geringe Temperaturabhängigkeit. Abb. 1 gibt das Spektrum von Ag(L1)₂ bei 295 K, gelöst in CHCl₃, wieder.



Das ungepaarte Elektron jeweils des einen Liganden tritt also auch mit den zwei Stickstoffatomen des zweiten Liganden in Wechselwirkung. Das Spek-

trum zeigt die Überlagerung eines Quintettspektrums durch ein Neunlinienspektrum. Da eine derartige, das Neunlinienspektrum verursachende, Wechselwirkung über das Bindungsgerüst ausgeschlossen werden kann, bleibt als Erklärung der vorliegenden Wechselwirkung nur eine räumliche Nähe der radikalischen Zentren im Komplex. Zweifach koordinierte Silberkomplexe sind jedoch, zumindest im Festzustand, immer linear oder fast linear aufgebaut [13]. Offensichtlich liegt $\text{Ag}(\text{L}1)_2$ im Lösungsmittel Chloroform höher koordiniert vor (etwa als $\text{Ag}(\text{L}1)_2(\text{CHCl}_3)_2$ -Ion). Die Intensität des überlagerten Neunlinienspektrums nimmt beim Abkühlen der Probe auf 213 K beträchtlich zu, eine Intensitätsverteilung entsprechend einer idealen Wechselwirkung der radikalischen Elektronen mit 4 Stickstoffatomen wird jedoch nicht erreicht. Ebenfalls wurde eine Abhängigkeit der Linienintensitäten vom Lösungsmittel in den Spektren von $\text{Ag}(\text{L}1)_2$ festgestellt. Auch andere Autoren haben hierüber an

anderen Beispielen bereits berichtet [6, 14, 15]. So ist in Toluol die Intensität des überlagerten Neunlinienspektrums bei 295 K deutlich schwächer als im wesentlich polarerer Lösungsmittel Chloroform, auch hier nimmt jedoch die Intensität des Nonetts beim Abkühlen wieder etwas zu. Wird die Toluollösung auf 360 K erwärmt, so degeneriert das Spektrum zu einem reinen Quintett, Abkühlen führt wieder zu einer Quintett-Nonett-Überlagerung. Diese Erscheinung kann mit einer Stapelung der Toluolmoleküle über die Pyridinringe der Liganden L1 erklärt werden, die bei höheren Temperaturen abnimmt. Bei 360 K liegt dann offensichtlich nur noch $\text{Ag}(\text{L}1)_2$ und kein Lösungsmitteladdukt in der Toluollösung vor. Die Hyperfeinaufspaltung der Nonetts in den ESR-Spektren von $\text{Ag}(\text{L}1)_2$ ist immer $a_N/2$ des freien Liganden L1.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

-
- [1] W. Beck, K. Schmidtner und H. Keller, Chem. Ber. **100**, 503 (1967).
[2] W. Beck, K. Schmidtner und H. Keller, Chem. Ber. **100**, 3363 (1967).
[3] L. N. Kirichenko und A. H. Medzhikov, Izv. Akad. Nauk. SSR **1969**, 2849.
[4] D. Jahr, K. E. Schwarzahns, D. Nöthe und P. K. Burkert, Z. Naturforsch. **26b**, 1210 (1971).
[5] S. S. Eaton und G. R. Eaton, Coord. Chem. Rev. **26**, 207 (1978).
[6] D. Jahr, K. E. Schwarzahns und J. Wiedemann, Z. Naturforsch. **28b**, 55 (1973).
[7] R. Weissgerber und K. E. Schwarzahns, Z. Naturforsch. **31b**, 208 (1976).
[8] A. Stuefer und K. E. Schwarzahns, Z. Naturforsch. **36b**, 195 (1981).
[9] Dissertation A. Stuefer, Universität Innsbruck 1981.
[10] J. N. Helbert, P. W. Kopf, E. H. Poindexter und B. E. Wagner, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1975**, 998.
[11] Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Kupfer B 1, 60 (1958), S. 240.
[12] G. Brauer, Handbuch der präp. anorg. Chemie III, S. 1965, F. Enke Verlag, Stuttgart 1981.
[13] F. A. Cotton und G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 4th Edition, S. 970, John Wiley & Sons, New York 1980.
[14] S. H. Glarum und J. H. Marshall, J. Chem. Phys. **47**, 1374 (1967).
[15] G. R. Eaton, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 647 (1972).
[16] E. G. Rozantsev, Free Nitroxyl Radicals, Plenum Press, New York-London 1970.