

Abb. 2. Packung von **2** im Kristall. Von den Phenoxyliganden sind der Übersichtlichkeit halber nur die O-Atome gezeigt. Gelb: Mn; rot: O; blau: N.

unterschiedliche bpy-bpy-Abstände gefunden, bei denen die C-C-Abstände von 3.29 bis 3.43 Å bzw. 3.58 bis 3.89 Å in **1** und von 3.11 bis 3.52 Å bzw. 3.25 bis 3.61 Å in **2** variieren. Der wesentlichste Unterschied zwischen beiden Strukturen liegt darin, daß in **1** keine Wechselwirkungen zwischen den Ketten existieren: Die 2,4,6-Trichlorphenoxyliganden zeigen weder π - π -Wechselwirkungen noch sind Cl-Cl-Wechselwirkungen vorhanden. In **2** treten dagegen – während es ebenfalls keine intermolekularen π - π -Wechselwirkungen zwischen den Phenoxyliganden gibt – direkte Wechselwirkungen zwischen den Atomen Br³ und Br⁶ benachbarter Ketten mit einem Abstand von 3.615 Å auf, der 0.3 Å kürzer als der van-der-Waals-Abstand ist.

Die Messungen der magnetischen Eigenschaften wurden in einem Temperaturbereich von 1.7 bis 300 K mit einem SQUID-Magnetometer in einem äußeren Feld mit $H = 300$ Oe durchgeführt. Abbildung 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Produkts $\chi_M T$ sowohl für **1** als auch für **2**. Oberhalb von 100 K gehorcht das magnetische Verhalten einem Curie-Weiss-Gesetz in Übereinstimmung mit zwei isolierten Mangan(II)-Ionen pro Molekül; das effektive magnetische Moment ist 5.93 μ_B pro Manganatom in **1** und 5.67 μ_B pro Manganatom in **2** bei 300 K. Beim Abkühlen wird $\chi_M T$ größer, was ein Zeichen für intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkungen in den dimeren Mangan(II)-Einheiten ist. Bei sehr niedrigen Temperaturen übersteigt $\chi_M T$ den berechneten Wert für einen ferromagnetischen Grundzustand mit $S = 5$ ($\chi_M T = 15$), was den Einfluß von intermolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen benachbarten Mn^{II}-Dimeren widerspiegelt, die in **2** deutlicher aus-

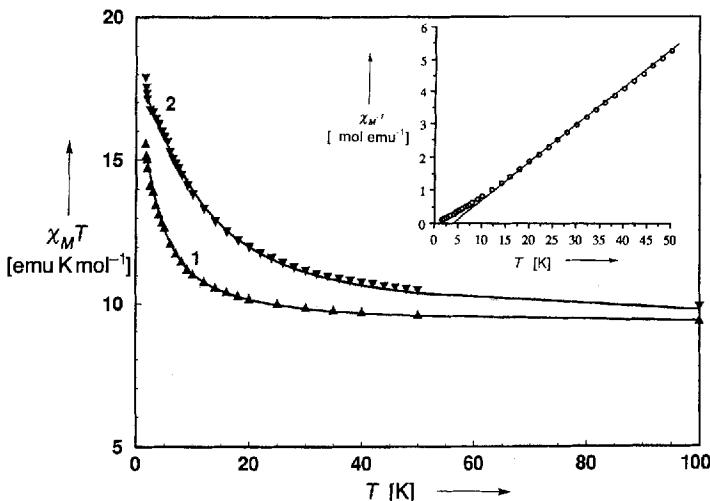


Abb. 3: Temperaturabhängigkeit des Produkts aus molarer Suszeptibilität und Temperatur für **1** und **2**. Der Einschub zeigt χ_M^{-1} als Funktion der Temperatur für **2** und liefert eine Curie-Weiss-Temperatur von 3.6 K.

geprägt sind als in **1**. Die Wärmekapazität wurde ohne magnetisches Feld im Temperaturbereich von 1.1 bis 20 K bestimmt (Abb. 4). Bei etwa 2 K erreicht C_p ein Minimum, dessen Breite und Höhe für beide Verbindungen unterschiedlich ausfällt, und steigt dann bei höheren Temperaturen merklich an, was hauptsächlich auf den Gitterbeitrag zurückzuführen ist. Die Abweichung von C_p bei sehr tiefen Temperaturen (ca. 1 K) ist wahrscheinlich auf den Beginn einer magnetischen Fernordnung zurückzuführen.

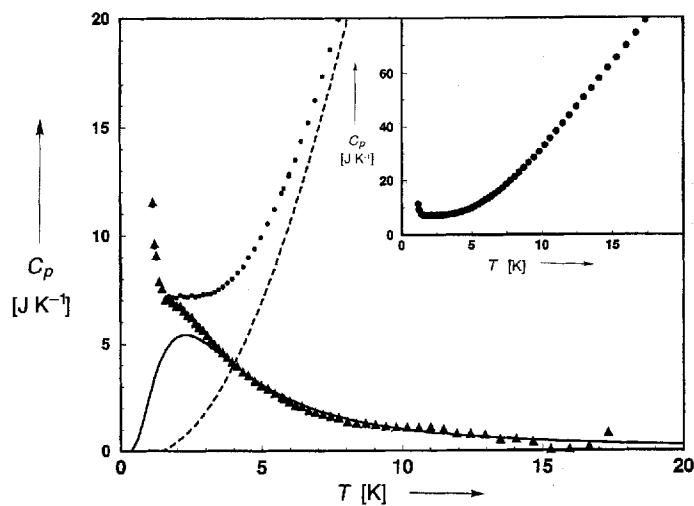


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität C_p (exp., ●), des Gitterbeitrags (ber., ——) und des magnetischen Beitrags (ber., ——) von **1**; ▲ ist die Differenz zwischen den experimentellen Werten und dem Gitterbeitrag. Der Einschub zeigt nochmal C_p als Funktion der Temperatur im interessantesten Bereich von 1.1–17.4 K.

Die magnetischen Eigenschaften beider Verbindungen können mit einem isotropen Modell der $S = 5/2$ -Zustände der dimeren Einheiten analysiert werden, das durch den Hamilton-Operator (a) beschrieben wird. Der Einfluß der Wechselwirkungen zwis-

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2 - g\mu_B\hat{H}(S_1^z + S_2^z) \quad (a)$$

schen den Dimeren wird durch den Molekülfeldanteil θ im Ausdruck für χ_M ^[6] berücksichtigt. Der diamagnetische Anteil wird aus den Pascalschen Werten abgeschätzt (-680×10^{-6} für **1** und -800×10^{-6} für **2**). Dieses Modell führt zu sehr guten Übereinstimmungen mit den experimentellen Werten von $\chi_M T$ (Abb. 3). Die berechneten Werte für die intra- und intermolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen, J bzw. θ in K, sind: $+0.74$, $+8.7 \times 10^{-3}$ für **1** und $+2.25$, $+0.19$ für **2**. g hat in beiden Fällen den Wert 2.04. Unter Verwendung dieser Resultate ist es direkt möglich, den magnetischen Beitrag zur Wärmekapazität, die Schottky-Anomalie, herzuleiten^[6]. Ein Maximum für C_p wird für **1** bei 2.2 K und für **2** bei 6.8 K berechnet. Wie Abbildung 4 zu entnehmen ist, stimmt die theoretische Kurve gut mit der experimentellen überein, die durch die Subtraktion des Gitterbeitrags von ungefähr $0.024 T^3$ aus den Rohdaten erhalten wurde.

Eine intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Mn^{II}-Ionen in diesen Komplexen war etwas unerwartet, da dimere Mn^{II}-Verbindungen mit verbrückenden Phenoxyliganden in der Regel paramagnetisch oder antiferromagnetisch^[7] sind, auch wenn ein Komplex^[8] einen schwachen Ferromagnetismus ($J = +0.2 \text{ cm}^{-1}$ oder 0.29 K als Vergleich zu unseren Werten) zeigt. Es scheint jedoch keine einfache Beziehung zwischen dem Magnetismus und den beobachteten Mn-O-Mn-Winkeln^[4] zu bestehen, die von 82.2 bis 115.8° variieren. Der ferromagnetische Effekt bei **1** und **2** könnte von dem verzerrten trigonal-bipyramidalen Feld um die Mn^{II}-Ionen herrühren, eine Erklärung, die zur Beschreibung eines ähnlichen Verhaltens in phenoxyverbrückten Komplexen von Fe^{III} und Fe^{II} herangezogen wurde^[9]. Obwohl jedoch die Geometrien der Mn₂O₂-Kerne von **1** und **2** sehr ähnlich sind, ist die intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkung im letztgenannten Komplex dreimal so hoch. Obwohl auch geringfügige stereochemische oder elektronische Unterschiede dafür verantwortlich sein könnten, nehmen wir an, daß die Dreierstapelung der Phenoxyliganden in **2** für einen zusätzlichen Spinaustausch durch π - π -Wechselwirkungen sorgt. In **1** mit nur einer paarweisen Stapelung der Phenoxyliganden könnte dieser Einfluß geringer sein oder sogar eine Verringerung des Gesamtferromagnetismus bewirken. Rechnungen werden zur Klärung dieses Sachverhalts notwendig sein.

Der intermolekulare Ferromagnetismus kann ebenfalls strukturellen Merkmalen zugeschrieben werden. Die π - π -Wechselwirkung zwischen den Bipyridinliganden in den Ketten könnte die Übertragung der magnetischen Effekte ermöglichen, z.B. über einen McConnell-Spinpolarisations-Mechanismus. Diese Wechselwirkung allein verursacht in **1** jedoch noch keinen merklichen Ferromagnetismus. Der um einen Faktor 20 höhere Wert von θ in **2** scheint anzudeuten, daß die Br-Br-Wechselwirkungen zwischen den Ketten zweifellos entscheidend für die starke Zunahme der Korrelationslänge sind. Der bei den Messungen der Wärmekapazität ermittelte Beginn einer Fernordnung unterhalb von 1 K könnte ebenfalls von diesem Mechanismus herrühren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die dimeren Mn^{II}-Verbindungen **1** und **2** ferromagnetische Kettenstrukturen im kristallinen Zustand bilden, daß zur Erzielung eines nennenswerten Ferromagnetismus jedoch zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Ketten benötigt werden. Die für die Kettenstruktur verantwortlichen π - π -Stapelwechselwirkungen spielen für den Magnetismus möglicherweise nur insofern eine Rolle, als sie zu einer weiteren Zunahme der Dimensionalität der Gesamtstruktur führen^[3d]. Die Effekte in diesen Systemen sind zwar noch gering, beeinflussen aber die weitere Forschung bereits, indem solche magnetostrukturellen Merkmale

beim Design magnetischer molekularer Materialien berücksichtigt werden.

Eingegangen am 17. Januar,
veränderte Fassung am 5. Mai 1994 [Z 6624]

- [1] Neuere Übersichten: a) *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, London, 1991; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201–220; c) O. Kahn, Y. Pei, Y. Journaux in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, 1992, S. 59–114; d) C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 259–262; e) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399–432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415.
- [2] Neuere Beispiele: a) P. Turek, K. Nozawa, D. Shiomi, K. Awaga, T. Inabe, Y. Maruyama, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 327; b) M. Tomura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Konoshita, *ibid.* **1991**, *186*, 401; c) R. Chiarelli, A. Rassat, P. Rey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1081–1082; d) R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat, J. L. Tholence, *Nature* **1993**, *363*, 147; e) E. Hernández, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 919–921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 882–884.
- [3] Neuere Beispiele: a) O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782; b) K. Nakatani, P. Y. Carriat, Y. Journaux, O. Kahn, F. Lloret, J. P. Renard, Y. Pei, J. Sletten, M. Verdaguer, *ibid.* **1989**, *111*, 5739–5748; c) K. Nakatani, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathonière, Y. Pei, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3977; d) H. O. Stumpf, Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6738–6745.
- [4] Neuere Beispiele: a) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 392; b) J. S. Miller, J. C. Calabrese, R. S. McLean, A. J. Epstein, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 498.
- [5] Kristallstrukturdaten von 1: $C_{44}H_{24}N_4Cl_{12}Mn_2$, $M = 1208.0$, gelb, triklin, $P1$, $a = 14.055(5)$, $b = 14.519(5)$, $c = 12.473(4)$ Å, $\alpha = 92.23(2)$, $\beta = 110.79(2)$, $\gamma = 95.47(2)^\circ$, $V = 2361.5$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.699$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 33.755$ cm⁻¹, 4921 Reflexe ($3^\circ < \theta < 51^\circ$, $\pm h + k + l$) wurden bei -100°C von einem Kristall der Größe $0.26 \times 0.20 \times 0.09$ mm gesammelt, empirische Absorptionskorrekturen; 3950 Reflexe mit $I > 3 \sigma(I)$ wurden zur Verfeinerung verwendet (volle Matrix), $R = 0.033$, $R_w = 0.049$, $\text{GOF} = 1.10$, größte Restelektronendichte = 0.32 e Å⁻³. – Kristallstrukturdaten von 2: $C_{44}H_{24}N_4Br_{12}Mn_2$, $M = 1741.5$, gelb, monoklin, $P2_1/n$, $a = 13.910(4)$, $b = 20.590(6)$, $c = 17.412(5)$ Å, $\beta = 91.91(2)^\circ$, $V = 4983.6$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.321$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 33.755$ cm⁻¹, 6027 Reflexe ($3^\circ < \theta < 52^\circ$, $\pm h + k + l$) wurden bei -100°C von einem Kristall der Größe $0.28 \times 0.24 \times 0.26$ mm gesammelt, empirische Absorptionskorrekturen; 4385 Reflexe mit $I > 3 \sigma(I)$ wurden zur Verfeinerung verwendet (volle Matrix), $R = 0.033$, $R_w = 0.051$, $\text{GOF} = 1.112$, größte Restelektronendichte = 0.23 e Å⁻³. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1ER, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] Die Ausdrücke für die Suszeptibilität und die Wärmekapazität wurden wie folgt erhalten: $\chi_M = N\mu_B^2 g^2 [K(T - \theta)]^{-1} A B^{-1}$ und $C_p = Nk\kappa^2 [CZ^{-1} - D^2 Z^{-2}]$ mit $A = 55 + 30 e^{5x} + 14 e^{9x} + 5 e^{12x} + e^{14x}$, $B = 11 + 9 e^{5x} + 7 e^{9x} + 5 e^{14x} + 3 e^{14x} + e^{15x}$, $C = 225e^{5x} + 567 e^{9x} + 720 e^{12x} + 588 e^{14x} + 225 e^{15x}$, $D = 45 e^{5x} + 63 e^{9x} + 75 e^{12x} + 42 e^{14x} + 15 e^{15x}$, $\kappa = -J[KT]^{-1}$, Z ist die Verteilungsfunktion.
- [7] a) Y. Guiltneh, A. Farooq, S. Liu, K. D. Karlin, J. Zubieto, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3607–3611; b) R. A. Barlett, J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *ibid.* **1991**, *30*, 2888–2894; c) S.-B. Yu, C.-P. Wang, E. P. Day, R. H. Holm, *ibid.* **1991**, *30*, 4067–4074; d) R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *ibid.* **1988**, *27*, 4524–4526.
- [8] L. Lambert, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2683–2686; H.-R. Chang, S. K. Larsen, P. D. W. Boyd, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4565–4576.
- [9] S. Snyder, G. S. Patterson, A. J. Abrahamson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5214–5223.