

- [13] a) T. P. Onak, G. T. F. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5226; b) V. R. Miller, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 862–865; c) P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *24*, 2675–2680; d) *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 286; e) M. Herberhold, U. Bertholdt, A. Glöckle, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Chem. Commun.* **1996**, 1219–1220.
- [14] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, D. Bläser, R. Boese, M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2715–2724.
- [15] R. N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 55–117.
- [16] a) P. Jutzi, A. Seufert, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 339–340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 330; b) C. Dobmeier, R. Köppe, C. Robl, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 127–130.
- [17] Die experimentellen und berechneten NMR-Daten von **3** und dessen Derivaten werden an anderer Stelle ausführlich diskutiert werden: B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] a) A. Feßenbecker, A. Hergel, R. Hettrich, V. Schäfer, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2205–2210; b) T. Kuhlmann, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 994–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 965–966; c) J. Zwecker, T. Kuhlmann, H. Pritzkow, W. Siebert, U. Zenneck, *Organometallics* **1988**, *7*, 2316–2324.
- [19] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR—Principles and Progress*, Vol. 14 (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, Berlin, **1978**.
- [20] a) M. Bühl, P. von R. Schleyer *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477–491; b) ausführliche Bibliographie: M. Diaz, J. Jaballas, J. Arias, H. Lee, T. Onak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4405–4410.
- [21] a) M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, R. E. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1542–1544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1498–1501; b) M. Diaz, J. Jaballas, D. Tran, H. Lee, J. Arias, T. Onak, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 4536–4540, zit. Lit.
- [22] Die chemischen Verschiebungen wurden auf der Grundlage der GIAO-Annäherung berechnet: K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251; b) M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *83*, 455. Die Geometrien wurden auf dem MP2(fc)6-31G\*-Niveau optimiert. Für alle Rechnungen wurde das Gaussian-94-Programmpaket verwendet: Gaussian-94, Revision D.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [23] C. A. Cupas, L. Hodakowski *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4668–4669.
- [24] a) K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 792–793; b) *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–67.
- [25] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 67–118.
- [26] a) J. Bicerano, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3443–3453; b) M. Gielen, *Polyhedron* **1988**, *7*, 363–368.
- [27] Vierzehn-Metallocarborane sind bekannt: W. J. Evans, M. F. Hawthorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 38–39; J. R. Pipal, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 6–10.

## Zweidimensionale, molekulare magnetische Materialien auf Nitroxidbasis\*\*

Karine Fegy, Dominique Lueneau,\* Thorsten Ohm, Carley Paulsen und Paul Rey\*

Welche Temperaturen nötig sind, damit in molekularen Feststoffen makroskopisch nachweisbare magnetische Eigenschaften auftreten, hängt stark von der Dimensionalität der Struktur des Feststoffs und der Größenordnung der Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen ab, an denen die ungepaarten Elektronen lokalisiert sind.<sup>[1]</sup> Bei Raumtemperatur erfüllen nur wenige Verbindungen, die sich ferro- und ferrimagnetisch ordnen, diese Kriterien. Dies sind Hexacyanometallate<sup>[2,3]</sup> und ein Addukt aus Vanadium und Tetracyanethylen.<sup>[4]</sup> Bei diesen Verbindungen liegen magnetisch geordnete Zustände bei hohen Temperaturen wahrscheinlich wegen der dreidimensionalen Struktur und recht starker Austauschwechselwirkungen vor.

Meistens sieht das Design molekularer magnetischer Materialien alternierend angeordnete antiferromagnetisch gekoppelte Metallionen mit verschiedenen Spins vor, die einander nicht kompensieren. Diese ferrimagnetischen Strukturen werden durch mehrzählige Brückenliganden wie Oxalat-, Oxamat-, Oxamid-, Oximat- und Dithiooxalatgruppen zusammengehalten.<sup>[5]</sup> Diese Liganden haben sich als erfolgreich erwiesen, und über viele hochdimensionale Strukturen ist berichtet worden. Darunter sind dreidimensionale, bei denen sich die Chiralität der Metallzentren kontrolliert einstellen ließ.<sup>[6–8]</sup> Diese Materialien weisen allerdings niedrige Curie-Temperaturen auf, da die Verbindungen entweder diamagnetische Brückenliganden enthalten, die magnetische Wechselwirkungen nur schwach weitergeben können, oder diamagnetische Metallionen.

Beim Metall-Radikal-Ansatz<sup>[9,10]</sup> wird dagegen die direkte Koordination eines Ligandatoms mit hoher Spindichte an das Metallzentrum genutzt, was große Austauschwechselwirkungen garantiert. Weiterhin ermöglicht die leichte Modifizierbarkeit der Radikalliganden Vielseitigkeit beim Design mehrdimensionaler Strukturen. Die meisten der bisher beschriebenen Metall-Radikal-Komplexe mit unendlich ausgedehnter Struktur weisen allerdings nur eindimensionale Strukturen auf,<sup>[11–13]</sup> da die Nitroxylgruppen so schwach basisch sind, daß sie nur an sterisch überladene Metallzentren mit elektronenziehenden Gruppen binden. Dieses Hindernis ließ sich durch Verwendung von Trinitroxidliganden überwinden, die einen

[\*] Dr. D. Lueneau, Dr. P. Rey, K. Fegy  
Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée,  
Service de Chimie Inorganique et Biologique  
Laboratoire de Chimie de Coordination  
(Unité de Recherche Associée au CNRS No. 1194)  
CEA-Grenoble, F-38054 Grenoble (Frankreich)  
Fax: (+ 33) 4-76885090  
E-mail: rey@drfmc.ceg.cea.fr  
T. Ohm, Dr. C. Paulsen  
Centre de Recherche sur les Très Basses Températures, CNRS  
25 avenue des Martyrs, F-38054 Grenoble (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Union [HCM-Programm, CHRX-CT910080- und INTAS-Programm (94-3508)] unterstützt. Wir danken Dr. P. Jones für kritisches Durchsehen des Manuskripts. T. O. dankt für Unterstützung durch die Daimler-Benz-AG.

Quartettgrundzustand aufweisen und mit Mangan(II)-hexafluoroacetylacetonat Komplexe mit ferrimagnetischen Eigenschaften bilden, die im Kristall zu zwei- und dreidimensionalen Strukturen geordnet sind.<sup>[14,15]</sup> Bei allen anderen bekannten hochdimensionalen Verbindungen mit Nitroxiden war der organische Spinträger nicht optimiert, und das magnetische Verhalten hing auch bei diesen Materialien von den diamagnetischen Brückengruppen ab.<sup>[16,17]</sup>

Wir berichten hier über einen weiteren erfolgreichen Ansatz, bei dem zweifach chelatisierende Nitronyl-Nitroxid-Liganden verwendet werden (Abb. 1). Mangan(II)-Komplexe mit diesen Liganden sind im Feststoff zu zweidimensionalen Strukturen geordnet, in denen keine elektronenziehenden Gruppen, sondern nur paramagnetische Brückenliganden an die Metallzentren gebunden sind. Diese Komplexe wurden durch Mischen von Mangan(II)-acetat (2 Äquiv.) mit 2-(2-Imidazolyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-3-oxid-1-oxy (NITImH, 3 Äquiv.) oder mit 2-(2-Benzimidazolyl)-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-3-oxid-1-oxy (NITBzImH, 3 Äquiv.) sowie einem Natriumsalz (1 Äquiv.) in Methanol erhalten. Der Komplex  $[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3](\text{ClO}_4)_1$  konnte röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.

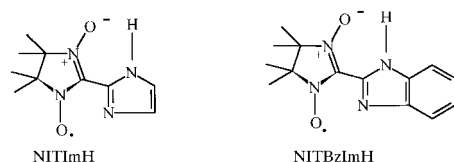


Abb. 1. Formeln der Nitroxidliganden.

Trotz der geringen Kristallgröße ( $0.12 \times 0.14 \times 0.005 \text{ mm}^3$ ) konnten bei 313 und 193 K Reflexe gesammelt werden, deren Qualität gut genug war, um eine präzise Strukturbestimmung durchzuführen und die chemischen Merkmale der Verbindung beschreiben zu können. Anhand dieser Ergebnisse konnten die magnetischen Eigenschaften der anderen Verbindungen dieser Serie interpretiert werden. Die Struktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 2 gezeigt. In der asymmetrischen Einheit sind zwei Metallzentren, drei Radikalliganden sowie ein Perchlorat-Ion enthalten. In der Raumgruppe  $P2_1$  entsteht daraus entlang der  $bc$ -Ebene eine Honigwabenstruktur, in der die kürzesten und längsten Abstände zwischen den Metallzentren 6.3(2) bzw. 13.2(2) Å betragen. Daher kann der Feststoff als Material mit lamellarer Struktur angesehen werden, die aus senkrecht zur  $a$ -Achse verlaufenden  $[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3]_\infty$ -Schichten aufgebaut ist, die einen Abstand von 10.32(1) Å zueinander aufweisen. Zwischen den Schichten befinden sich die Perchlorat-Ionen. Beide Metallzentren sind stark verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Winkel stark von den Idealwerten  $180^\circ$  und  $90^\circ$  abweichen [ $\text{N3B-Mn1-N3C} = 159(1)^\circ$ ,  $\text{N3B-Mn1-N3A} = 102(2)^\circ$ ]. Die Mn-O- sowie die Mn-N-Bindungslängen weisen aber für Mangan(II)-Komplexe typische Werte auf. Bei einer detaillierten Beschreibung der Koordinationssphären beider Manganzentren müssen die denkbaren Isomere berücksichtigt werden, die wegen der  $\text{MX}_3\text{Y}_3$ -Anordnung in Oktaedern auftreten kön-

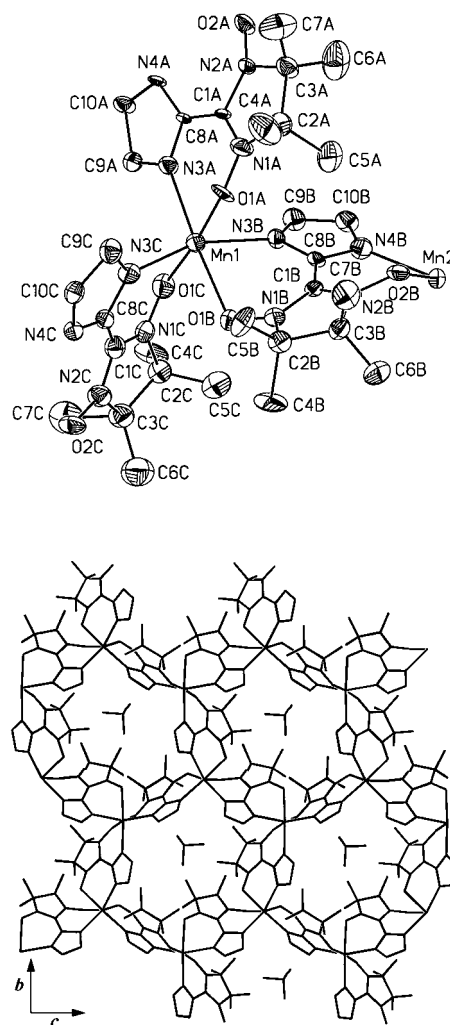


Abb. 2. Ansicht der asymmetrischen Einheit (oben) und Ausschnitt aus der Honigwabenstruktur (unten) von **1**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel  $[\circ]$ :  $\text{Mn1-O1A} = 2.18(2)$ ,  $\text{Mn1-O1B} = 2.29(2)$ ,  $\text{Mn1-O1C} = 2.16(2)$ ,  $\text{Mn1-N3A} = 2.22(2)$ ,  $\text{Mn1-N3B} = 2.26(2)$ ,  $\text{Mn1-N3C} = 2.11(3)$ ,  $\text{Mn2-O2A} = 2.19(2)$ ,  $\text{Mn2-O2B} = 2.20(2)$ ,  $\text{Mn2-O2C} = 2.23(2)$ ,  $\text{Mn2-N4A} = 2.17(2)$ ,  $\text{Mn2-N4B} = 2.17(3)$ ,  $\text{Mn2-N4C} = 2.20(2)$ ,  $\text{O1C-Mn1-O1A} = 174.7(8)$ ,  $\text{N3B-Mn1-N3C} = 159.9(9)$ ,  $\text{O1B-Mn1-N3A} = 176.0(8)$ ,  $\text{O2B-Mn2-O2C} = 170.9(8)$ ,  $\text{N4B-Mn2-N4A} = 161.6(9)$ ,  $\text{O2A-Mn2-N4C} = 171.5(9)$ .

nen. In diesem planaren Komplex liegt nur eine  $OC_6\text{-}21$ -Anordnung vor. Weitere Isomere könnten wegen der Mehrzähnigkeit des Liganden vorliegen, der  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Enantio-merie bedingen kann. Tatsächlich alternieren  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -Konfigurationen regelmäßig, und jedes kristallographisch unabhängige Metallzentrum weist eine spezifische Chiralität auf. Da die Schichten durch Translation entlang der  $a$ -Achse miteinander in Beziehung stehen, weist der Kristall eine bestimmte Chiralität auf, die einem der vier denkbaren Diastereomere entspricht, die mit alternierenden  $\Delta$ - und  $\Lambda$ -konfigurierten Baueinheiten gebildet werden können. Bemerkenswert ist auch, daß, wie allgemein anerkannt ist, nur diese  $\Delta\Lambda$ - und  $\Lambda\Delta$ -Konfigurationen eine planare Struktur bedingen;<sup>[6,7]</sup> würde man zwei Metallzentren derselben Chiralität auf sonst analoge Weise über die beiden anderen Konfigurationen verknüpfen, erhielte man ein dreidimensionales Netzwerk.<sup>[8]</sup>

Bei Raumtemperatur ist die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von **1** mit  $1.92 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  geringer als man für unabhängige Spins erwartet ( $2.46 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ), und dies weist auf große antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Manganionen und den Nitroxidradikalen hin. Mit abnehmender Temperatur nimmt  $\chi$  bei 300.2 K leicht auf  $2.87 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  zu und dann ab, um bei 260 K ein breites Minimum ( $2.53 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) zu erreichen. Kühlt man weiter ab, steigt die Suszeptibilität steil an und erreicht bei niedrigen Temperaturen allmählich einen Grenzwert. Dieser hängt von der verwendeten Feldstärke ab. Besser lassen sich diese Sachverhalte anhand der  $1/\chi$ - $T$ -Kurven erläutern, die bei **1** zwei Curie-Weiss-Bereiche mit  $\theta$ -Werten von 101 und 23 K bei hohen bzw. tiefen Temperaturen enthält. Von den synthetisierten Verbindungen wies nur **1** dieses Verhalten auf. Bei den sehr ähnlichen Verbindungen  $[\text{Mn}_2(\text{NITBzIm})_3](\text{ClO}_4)$  **2** und  $[\text{Mn}_2(\text{NITIm})_3](\text{BPh}_4)$  **3** konnte nur einfaches Curie-Weiss-Verhalten festgestellt werden, wobei die  $\theta$ -Werte bei 105 K bzw. 71 K lagen. Diese stimmen gut mit dem des Hochtemperaturbereichs von **1** überein. Die Verbindungen **1**, **2** und **3** weisen Curie-Konstanten  $C$  von 6.8(2), 7.3(2) bzw. 6.9(2)  $\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  auf, die alle kleiner sind als der Erwartungswert ( $7.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ) für zwei Mangan(II)-Zentren, die antiferromagnetisch mit drei Nitroxidradikalen gekoppelt sind. Die ferrimagnetische Kopplung innerhalb der Schichten wird aber durch die Werte der Magnetisierungen  $M$  bestätigt, die bei allen drei Verbindungen Sättigungswerte aufweisen, die dem theoretischen Wert von  $7 \mu_B$  sehr nahe sind (6.7(1), 7.1(1) bzw. 6.9(1)  $\mu_B$ ).

Da der Schichtabstand groß ist, darf angenommen werden, daß das Curie-Weiss-Verhalten ungefähr die Eigenschaften magnetisch isolierter Schichten darstellt. Um das Vorhandensein von zwei Curie-Weiss-Bereichen in **1** zu verstehen, wurden Kristalle auch bei 193 K röntgenographisch untersucht und die Struktur anhand dieser Daten bestimmt. Es ergaben sich keine eindeutigen Belege für einen Phasenübergang, da die Raumgruppe dieselbe wie bei der Hochtemperaturphase und die Differenz zwischen beiden Zellvolumina kleiner als 3% ist. Beim Vergleich beider Strukturen fallen dennoch geringfügige Unterschiede auf, die zu Veränderungen der Größenordnung der Austauschwechselwirkung zwischen den Schichten führen. Leider gibt es in einer Schicht viele Kopplungsmöglichkeiten: 1) Direkte Kopplungen zwischen Mangan(II)-Ionen und organischen Radikalen sollten stark und antiferromagnetisch sein.<sup>[18,19]</sup> 2) Konkurrierende Superaustauschwechselwirkungen zwischen Manganionen über das Imidazolfragment müßten schwächer sein.<sup>[20]</sup> 3) Direkte intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Nitroxidliganden durch den Raum und innerhalb der Koordinationssphären der Metallzentren sind schwer quantifizierbar, können aber recht stark sein.<sup>[21,22]</sup> Demzufolge läßt sich keine eindeutige Zuordnung zwischen Austauschwechselwirkungen und Strukturparametern treffen, dem Vergleich der Hoch- und Niedertemperaturphase können aber Hinweise dafür entnommen werden, daß bei abnehmender Temperatur die durchschnittliche Kopplungskonstante innerhalb der Schichten wegen geringfügiger Strukturänderungen abnimmt. Dennoch weisen die niedrige magnetische Suszeptibilität bei 400 K sowie die geringe Magnetisierung bei 5 K darauf hin,

daß ferrimagnetische Kopplungen in beiden Curie-Weiss-Bereichen von **1** auftreten, was auch für die anderen Verbindungen dieser Serie gilt.

Für **1** und **2** sind in Abbildung 2 vorläufige Ergebnisse von Messungen der Magnetisierungen bei niedrigen Temperaturen gezeigt. Untersucht man die Nullfeld- und die Feldmagnetisierungskurven, stellt man fest, daß bei **1** unterhalb von 1.4 K der Bereich der Remanenzmagnetisierung beginnt. Das Auftreten magnetischer Ordnung unterhalb 1.4 K wird dadurch bestätigt, daß bei 85 mK die Magnetisierung von der Feldstärke abhängt. Die Kurve zeigt eine schwache Hystereseschleife, der entnommen werden kann, daß das Koerzitivfeld 270 Oe (230 Gauss) und die Remanenzmagnetisierung 0.22  $\mu_B$  betragen. Ähnliche Eigenschaften weisen **2** und **3** auf, bei denen Remanenzmagnetisierungen unterhalb 40 K bzw. 3.6 K möglich sind. Bei **2** ließ sich bei 4.5 K allerdings keine Hystereseschleife aufnehmen. Diese Ergebnisse belegen klar das Vorhandensein eines schwachen ferromagnetischen Grundzustands, dessen vollständige Charakterisierung im Gange ist.

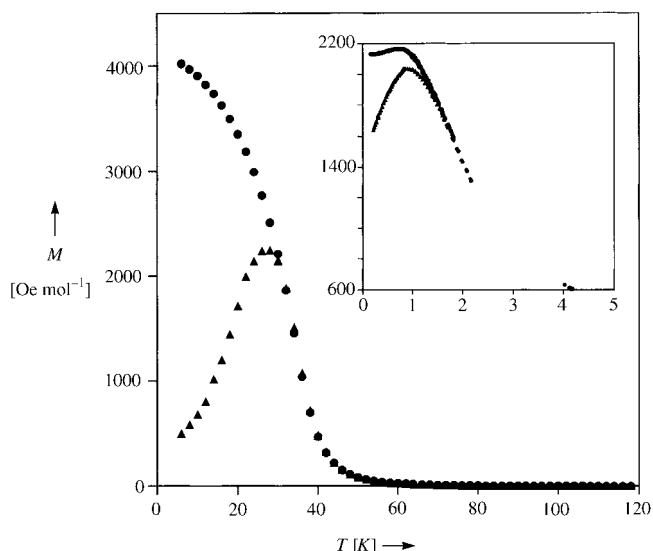


Abb. 3. Magnetisierung-Temperatur-Kurven von **1** (kleines Bild) und **2** im Niedertemperaturbereich bei einem Feld von 0.5 G. Die Nullfeldmagnetisierung ist durch Dreiecke, die Feldmagnetisierung durch Punkte dargestellt.

Dreidimensionale Ordnungsphänomene in diesen Verbindungen hängen offensichtlich nicht nur von der Austauschwechselwirkung innerhalb der Schichten, sondern auch von den Zwischenschichtwechselwirkungen ab. Bei **1** ergaben die Strukturuntersuchungen der Hoch- und Niedertemperaturphasen Unterschiede in der dreidimensionalen Anordnung der Bausteine. Beim Abkühlen verringerten sich auch die Werte der Gitterkonstanten  $b$  und  $c$ , überraschend vergrößerte sich aber die Gitterkonstante  $a$  um  $0.363 \text{ \AA}$ . Da die Schichten über die Translation entlang der  $a$ -Achse in Beziehung stehen, nimmt der Schichtabstand vermutlich ab. Demzufolge sind die magnetischen Eigenschaften von **1** bei niedrigen Temperaturen nicht nur eine Folge der schwächeren Wechselwirkungen innerhalb der Schichten, sondern auch ein Resultat der modifizierten Kopplungen zwischen den Schich-

ten. Die großen  $\theta$ -Werte von **3** legen größere Wechselwirkungen innerhalb der Schichten nahe, aber der Raumanpruch der BPh<sub>4</sub>-Gruppen bedingt wahrscheinlich schwächere Zwischenschichtwechselwirkungen. Die Verbindung **2** schließlich verdient besondere Aufmerksamkeit. Deren magnetische Eigenschaften bei hohen Temperaturen folgen auch dem Curie-Weiss-Gesetz, und der  $\theta$ -Wert von 105 K ist nahezu gleich dem von **1** im Hochtemperaturbereich, was starke Wechselwirkungen innerhalb der Schichten nahelegt, wobei das kleine Perchlorat-Ion die hohe Ordnungstemperatur von 40 K bedingt. In dieser Beziehung ähneln die Eigenschaften dieser Verbindungen stark denen der kürzlich beschriebenen Heteropolymetallatschichtverbindungen, in denen geringe Änderungen der chemischen Natur der Gegenionen starke Einflüsse auf die magnetischen Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen haben.<sup>[23,4]</sup>

Die mit den planaren Verbindungen **1–3** erhaltenen Ergebnisse unterstützen den Metall-Radikal-Ansatz zum Design von molekularen magnetischen Materialien und stellen einen wichtigen Fortschritt beim Design mehrdimensionaler Strukturen dar. Obwohl zweidimensionale Materialien mit honigwabenartigen Schichtstrukturen beschrieben wurden,<sup>[23–26]</sup> sind die Derivate vierzähliger, zweifach chelatierender Nitroxide einzigartig, weil die Austauschwechselwirkungen innerhalb der Schichten groß ist. Man darf davon ausgehen, daß sich diese Arbeiten erfolgreich auf Intercalationsverbindungen ausdehnen lassen. Synthesen ähnlicher Verbindungen, aber mit anderen Metallionen, Gegenionen und/oder chiralen Nitroxiden werden derzeit untersucht.

### Experimentelles

NITImH<sup>[27]</sup> wurde folgendermaßen hergestellt: 1.3 g 2-Imidazolcarboxaldehyd und 2 g 2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan wurden in 40 mL Methanol gelöst. Die Lösung wurde 36 h bei Raumtemperatur gerührt und das Solvens dann im Vakuum entfernt. Man löste das Rohprodukt in 200 mL Dichlormethan und oxidierte es bei 0 °C in 30 min mit 5 g NaIO<sub>4</sub>, das in 60 mL Wasser gelöst war. Nach der Aufarbeitung wurde das Nitroxid an neutralem Aluminiumoxid (III, Eluens Ethylacetat) chromatographisch gereinigt. Es wurden 1.92 g (64% Ausb.) reines NITImH erhalten, das einen Schmelzpunkt von 152 °C aufwies.

NITBzImH: 2-Hydroxymethylbenzimidazole wurde wie beschrieben<sup>[28]</sup> hergestellt. 5 g der Verbindung wurden mit MnO<sub>2</sub> (6 Äquiv.) in Dioxan in 60 h bei Raumtemperatur oxidiert. Die Mischung wurde filtriert, das Filtrat verworfen und der Rückstand kontinuierlich 5 h mit Methanol extrahiert, wobei 3.8 g 2-Benzimidazolcarbaldehyd (76%, Schmp. 166 °C) erhalten wurden. Eine Suspension von 2 g dieses Aldehyds und 2 g 2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutan in 60 mL Methanol wurden 30 min unter Rückfluß erhitzt und dann bei Raumtemperatur 48 h gerührt. Das Solvens wurde verdampft und der Rückstand in 200 mL Dichlormethan aufgenommen. Zu dieser in einem Eisbad gekühlten Lösung wurden langsam in 15 min 4.5 g NaIO<sub>4</sub> in 50 mL Wasser gegeben. Nach dem Verdampfen des organischen Solvens und chromatographischer Reinigung des Rückstands an Aluminiumoxid (III, Eluens Ethylacetat) wurden 2.3 g (61%, Schmp. 260 °C) NITBzImH erhalten.

Komplexsynthesen: Zu einer Lösung des Nitronylnitroxids ( $3 \times 10^{-3}$  mol) in 50 mL Methanol wurden  $2 \times 10^{-3}$  mol Mangan(II)-acetattetrahydrat gegeben. Zur resultierenden grünen Lösung gab man eine Lösung eines Natriumsalzes ( $1 \times 10^{-3}$  mol, Gegenionen waren ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> oder B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>). Meistens fielen die Komplexe dabei spontan aus der Lösung aus, ausgenommen das Perchloratsalz des Imidazolylderivats **1**, von dem winzige Kristalle erhalten wurden. Es konnten befriedigende Elementaranalysen erhalten werden. Röntgenpulverdiagrammen zufolge enthielten

die Verbindungen kein Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Alle Komplexe zersetzen sich anstatt zu schmelzen.

Kristallstrukturanalyse von **1** ( $M_r = 879.09$ ): Siemens-SMART-System, MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, Graphitmonochromator; Datensammlung, Strukturlösung und -verfeinerung: monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ;  $T = 313$  K,  $a = 10.325$  (1),  $b = 17.870$  (6),  $c = 11.063$  (1) Å,  $\beta = 93.43$  (4)°,  $V = 2037$  (1) Å<sup>3</sup>,  $\rho = 1.428$ ; 2958 unabhängige Reflexe, (1020 mit  $I > 2\sigma(I)$ ), 496 verfeinerte Parameter,  $R(F) = 0.090$ ,  $R_w(F^2) = 0.153$ ;  $T = 193$  K,  $a = 10.688$  (3),  $b = 17.165$  (5),  $c = 10.761$  (4) Å,  $\beta = 90.648$  (6)°,  $V = 1974$  (1) Å<sup>3</sup>, 2678 unabhängige Reflexe (962 mit  $I > 2\sigma(I)$ ),  $R(F) = 0.102$ ,  $R_w(F^2) = 0.189$ . Die Datenreduktion wurde unter Verwendung des SAINT-Programmpaket<sup>[29]</sup> durchgeführt und die Struktur mit SHELXTL<sup>[30]</sup> bestimmt. Die absolute Struktur wurde nach dem von Flack beschriebenen Verfahren bestimmt.<sup>[31]</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100351“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 12. Juni,  
veränderte Fassung am 23. Oktober 1997 [Z 10542]

**Stichwörter:** Magnetochemie • Mangan • Molekulare Magnete • Nitroxide • Radikale

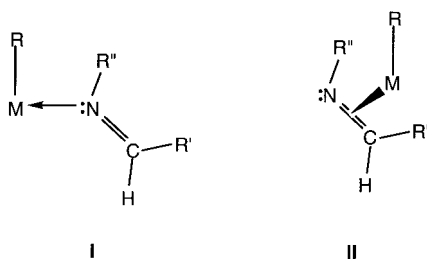
- [1] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [2] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* **1993**, 262, 1554.
- [3] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701.
- [4] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Science* **1991**, 252, 1415.
- [5] O. Kahn in *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices* (Hrsg.: E. Coronado, P. Delhaès, D. Gatteschi, J. S. Miller), Kluwer Academic, **1996** (NATO ASI Ser. **1996**, 321), S. 243 zit. Lit.
- [6] S. Decurtins, H. W. Schmalte, P. Schneuwly, H. R. Oswald, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1888.
- [7] L. O. Atovmyan, G. V. Shilov, R. N. Lyubovskaya, E. I. Zhilyaeva, N. S. Ovanesyan, S. I. Pirumova, I. G. Gusakovskaya, Y. G. Morozov, *JETP Lett.* **1993**, 58, 766.
- [8] S. Decurtins, H. W. Schmalte, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütlich, A. Hauser, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 216, 65.
- [9] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392.
- [10] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 331.
- [11] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1756.
- [12] A. Cogne, A. Grand, P. Rey, R. Subra, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3230.
- [13] K. Inoue, H. Iwamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2273.
- [14] K. Inoue, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3173.
- [15] K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1803.
- [16] H. O. Stumph, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, 261.
- [17] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4612.
- [18] M. H. Dickman, L. C. Porter, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2595.
- [19] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, L. Pardi, P. Rey, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2027.
- [20] G. Kolks, S. J. Lippard, J. V. Waszczak, H. R. Lilienthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 717.
- [21] F. Lanfranc de Panthou, D. Luneau, J. Laugier, P. Rey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9095.
- [22] Y. Pei, A. Lang, P. Bergerat, O. Kahn, M. Fettouhi, L. Ouahab, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 193.
- [23] C. Mathonière, C. J. Nuttall, S. G. Carling, P. Day, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1201.

- [24] P. Day, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 701.  
 [25] G. De Munno, M. Julve, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, D. Viterbo, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1807.  
 [26] R. Cortés, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1810.  
 [27] E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7049.  
 [28] M. A. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1928**, 2393.  
 [29] SAINT-vers. 4.050, **1992–1995**, Siemens Analytical X-Ray Instruments.  
 [30] SHELXTL-vers. 5.030, **1994**, Siemens Analytical X-Ray Instruments.  
 [31] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect A* **1983**, 39, 876.

## Insertion von Iminen in Palladium-Acyl-Bindungen: auf dem Weg zu Polypeptiden durch metallkatalysierte, alternierende Copolymerisation von Iminen mit Kohlenmonoxid\*\*

Smita Kacker, Jang Sub Kim und Ayusman Sen\*

Die Insertion ungesättigter Moleküle in Metall-Kohlenstoff-Bindungen ist ein wichtiger Schritt in vielen Übergangsmetall-katalysierten organischen Reaktionen. Insbesondere die Einschiebung von Alkenen und Alkinen in Metall-Kohlenstoff-Bindungen unter C-C-Verknüpfung wurde intensiv untersucht.<sup>[1]</sup> Der analogen Insertion von Gruppen mit C-N-Mehrfachbindungen, besonders von Iminen, wurde dagegen weit weniger Aufmerksamkeit zuteil.<sup>[2]</sup> Die Unterschiede in der Insertionsneigung von C-C- und C-N-Mehrfachbindungen können mit dem koordinativen Verhalten der Reaktanten erklärt werden. Alkene und Alkine bilden mit Metallen  $\pi$ -Komplexe, während bei Iminen die  $\sigma$ -Donorwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom für die Wechselwirkung mit dem Metallzentrum bestimmend ist (Struktur I).<sup>[3]</sup> Für die Wanderung und die Insertion ist eine vorhergehende  $\pi$ -Koordination erforderlich (Struktur II), doch sind  $\sigma$ - $\pi$ -Isomerisierungen schwer zu erreichen.<sup>[2]</sup> Wir

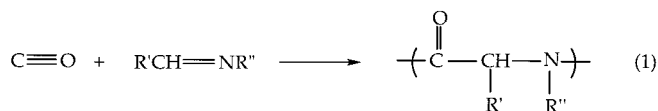


(R, R', R'' = H, Alkyl, Aryl)

[\*] Prof. Dr. A. Sen, Dr. S. Kacker, Dr. J. S. Kim  
 Department of Chemistry, The Pennsylvania State University  
 University Park, PA 16802 (USA)  
 Fax: (+1) 814-863-8403  
 E-mail: asen@chem.psu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, gefördert.

berichten hier über die Synthese von Amiden durch Insertion von Iminen in Palladium(II)-Acyl-Bindungen. Unseres Wissens ist dies die erste direkt nachgewiesene Insertion eines Imins in eine Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindung. Diese Reaktion ist möglicherweise als neuartige C-N-Verknüpfungsmethode von Interesse. Insbesondere die alternierende Copolymerisation von Iminen mit Kohlenmonoxid (bei der die Insertion des Imins in die Palladium-Acyl-Bindung der Schlüsselschritt des Kettenwachstums wäre) könnte einen neuartigen Weg zu Polypeptiden erschließen [Gl. (1)].<sup>[4]</sup>



Neutrale Methylpalladium(II)-Komplexe mit einem zwei-zähligen Phosphan- oder Stickstoffliganden reagierten mit Silbertetrafluoroborat in Gegenwart eines Imins zu den entsprechenden Iminokomplexen **1a–k** (siehe Schema 1) in sehr guten Ausbeuten. **1a** (L-L = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan (dppp), R = Ph) wurde als Feststoff isoliert, der zu 91 % aus **1a**·Et<sub>2</sub>O und zu 9 % aus [PdCl<sub>2</sub>(dppp)] bestand (die Zusammensetzung wurde <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch bestimmt). Eine C,H-Analyse dieses Gemisches lieferte zufriedenstellende Werte. Die Komplexe **1a–k** sind unter Stickstoff mehr als einen Monat stabil, und es gibt keine Anzeichen für eine Insertion des Imins in die Palladium-Methyl-Bindung.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe zeigen, daß der Iminoligand als  $\sigma$ -Donor über das freie Elektronenpaar das Metallzentrum koordiniert (Struktur I): Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>) der CH-Protonen des koordinierten Imins in **1c** traten bei  $\delta$  = 8.20 (dd,  $J$  = 2, 7.4 Hz) im Vergleich zu  $\delta$  = 8.29 beim freien Imin auf. Das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal (CDCl<sub>3</sub>) des entsprechenden C-Atoms lag bei  $\delta$  = 167.89 (160.69 im freien Imin). Eine  $\pi$ -Komplexierung würde dagegen zu einer deutlichen Hochfeldverschiebung dieser Signale führen.<sup>[3b]</sup>

Die Reaktivität von **1a–k** gegenüber Kohlenmonoxid wurde untersucht, indem die Komplexe bei Raumtemperatur einem CO-Druck von ca. 3.4 bar ausgesetzt wurden (Schema 1). Alle Komplexe reagierten mit Kohlenmonoxid zu Palladium(II)-Acylverbindungen, deren Stabilitäten allerdings stark variierten: Die Komplexe **2** konnten nur dann nachgewiesen werden, wenn die anschließende Insertion des Imins in die Palladium-Acyl-Bindungen langsam war oder gar nicht eintrat. Zur näheren Charakterisierung der Produkte wurde <sup>13</sup>C-markiertes Kohlenmonoxid eingesetzt, die damit gebildeten Komplexe sind gekennzeichnet (\*).

Aus den Komplexen mit Stickstoffdonorliganden, **1i–k** (L-L = Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> bzw. 2,2'-Bipyridin; R = Ph, Pr bzw. Ph), entstanden in 16 h die entsprechenden Palladium(II)-Acylkomplexe **2i–k**. Das Signal des Acylkohlenstoffatoms in den <sup>13</sup>C-markierten Komplexen **2i\*–k\*** bei  $\delta$   $\approx$  232 ist typisch für Acylpalladium(II)-Komplexe.<sup>[5]</sup> Hinweise auf eine Insertion des koordinierten Imins in die Palladium-Acyl-Bindung bei Raumtemperatur gab es nicht.

Bei den Phosphankomplexen **2a–h** schob sich dagegen unter diesen Bedingungen die Iminogruppe in die Pd-C-