

- [10] Detaillierte Kinetikstudien sind in Zusammenarbeit mit T. Rosner und D. Blackmond (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) im Gange.
- [11] Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen von **4e** ergaben, daß drei Diastereomere vorliegen. Bei Raumtemperatur enthält das Spektrum ein einziges  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal.
- [12] Die Kraftfeldrechnungen wurden mit dem Programm SYBYL (Tripos Ass. Inc.) durchgeführt. Neben dem energieärmsten Enantiomerenpaar **7a/7b** wurde kein Minimum für ein achirales Konformer gefunden. Wir danken Dr. K. Angermund für die Durchführung der Rechnungen.

## **$[\text{Mn}(\text{salen})\text{CN}]_n$ : die erste metamagnetische, eindimensionale Kette mit alternierenden High-spin- und Low-spin- $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentren\***

Naohide Matsumoto,\* Yukinari Sunatsuki,  
Hitoshi Miyasaka, Yuzo Hashimoto,  
Dominique Luneau und Jean-Pierre Tuchagues\*

Die meisten der wenigen Low-spin-Mangan(III)-Komplexe<sup>[1–3]</sup> enthalten fünf oder sechs Cyanoliganden.<sup>[1]</sup> Mangan(III)-Komplexe mit einem oder zwei Cyanoliganden sind in der Regel High-spin-Komplexe.<sup>[4]</sup> Monocyanomangan(III)-porphyrine,<sup>[4a]</sup> diskrete Manganspezies mit L-Mn-CN-Koordination<sup>[4b]</sup> (L = vierzähliger, salen-artiger Ligand;  $\text{H}_2\text{salen}$  = Bis(salicyliden)ethyldiamin) sowie Heterometallspezies mit Fe-CN-Mn(L)-NC-Wiederholungseinheiten.<sup>[4c, d]</sup> Low-spin- $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentren sind hingegen in Dicyanomangan(III)-porphyrinen enthalten.<sup>[2]</sup> Der Komplex  $[\text{Mn}(\text{trp})]^{[5]}$  (trp = Tris[1-(2-azolyl)-2-azabuten-4-yl]amin) ist der einzige bisher bekannte Mangan(III)-Komplex, der eine thermisch induzierte  $S = 1 \leftrightarrow S = 2$ -Spinumkehr aufweist. Bei ihm ist das von den drei Pyrrol- und den drei Imin-N-Zentren des trp-Liganden aufgebaute Ligandenfeld stark genug, um einen  $\Delta$ -Parameter zu

erhalten, der der zur Spinpaarung benötigten Energie nahe kommt. Das starke Ligandenfeld, daß Low-spin- $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentren in Dicyanomangan(III)-porphyrinen stabilisieren kann, wird vermutlich durch Kohlenstoff-gebundene Cyanoliganden zusätzlich zu den vier Pyrrol-N-Donoren verursacht. Dabei ist die Frage von größtem Interesse, ob die Gegenwart von zwei Kohlenstoff-gebundenen Cyanoliganden zur Stabilisierung eines Low-spin- $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentrums in einer oktaedrischen Umgebung ausreicht. Von der Antwort auf diese Frage hängt es ab, ob magnetische Materialien aus paramagnetischen  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Einzelkomponenten aufgebaut werden können.

Der einfachste Weg, ein NC-Mn-CN-Verknüpfungsmuster zu erhalten, besteht im Verbrücken von  $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{L}]^+$ -Ionen (L = planarer vierzähliger Ligand) mit  $\text{CN}^-$ -Ionen. Beim Umsetzen einer wäßrigen NaCN-Lösung mit einer Methanollösung von  $[\text{Mn}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$  entstehen rotbraune Mikrokristalle von  $[\text{Mn}(\text{salen})\text{CN}]_n$  **1**, einem neuartigen, eindimensionalen Koordinationspolymer. Dieses enthält  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentren, die alternierend die Spinzustände  $S = 1$  und  $S = 2$  aufweisen, und ist metamagnetisch. Die Struktur von **1** erinnert an die der eindimensionalen „Shish-Kebab“-Koordinationspolymere, die Porphyrine oder Phthalocyanine als äquatoriale Liganden sowie diverse polyatomare axiale Brücken aufweisen.<sup>[6]</sup>

Die asymmetrische Einheit von **1**<sup>[7]</sup> (Abbildung 1) enthält zwei  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen mit ähnlicher äquatorialer  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Koordinationsumgebung, wie sie mit salen-Liganden erhalten wird. Alle vier Abstände zwischen MnA und den Donoratomen des Salen-A-Moleküls sind größer als die entsprechenden Abstände zwischen MnB und dem Salen-B-Molekül ( $\bar{d}$ : MnA-LA 1.93, MnB-LB 1.90 Å). Die Cyanidstickstoffatome N3B und N3A' sind die axialen Liganden des MnA-Zentrums, während die Cyanidkohlenstoffatome C17A und C17B axial

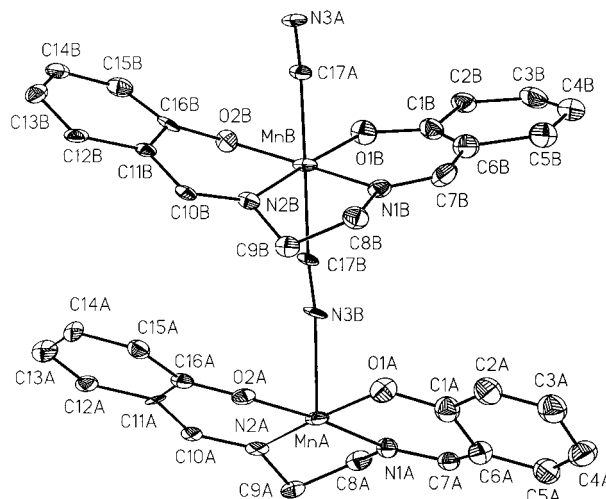


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: MnA-O1A 1.92(2), MnA-O2A 1.89(2), MnA-N1A 1.94(2), MnA-N2A 1.97(2), MnA-N3B 2.25(3), MnA-N3A' 2.34(3), MnB-O1B 1.90(2), MnB-O2B 1.86(2), MnB-N1B 1.92(2), MnB-N2B 1.91(2), MnB-C17A 2.06(3), MnB-C17B 2.13(3); MnA-N3A'-C17A' 143(2), MnA-N3B-C17B 147(3), MnB-C17A-N3A 170(3), MnB-C17B-N3B 165(3) (der Strich bezeichnet Atome, die über die Symmetrieoperation  $x, y - 1, z$  miteinander in Beziehung stehen).

[\*] Prof. N. Matsumoto, Dr. Y. Sunatsuki, Dr. H. Miyasaka  
Department of Chemistry  
Faculty of Science, Kumamoto University  
Kurokami 2-39-1, Kumamoto 860-8555 (Japan)  
Fax: (+81)96-342-3390  
E-mail: naohide@aster.sci.kumamoto-u.ac.jp

Prof. J.-P. Tuchagues  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
UPR 8241, 205 route de Narbonne  
F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)  
Fax: (+33)561 553003  
E-mail: tuchague@lcc-toulouse.fr

Prof. Y. Hashimoto  
Department of Physics, Fukuoka University of Education  
Akama 729, Fukuoka 811-41 (Japan)

Dr. D. Luneau  
CEA-Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée  
SCIB-Laboratoire de Chimie de Coordination (URA CNRS 1194)  
F-38054 Grenoble Cédex 9 (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das Monbusho International Scientific Research Program (Joint Research, Nr. 10044089) sowie durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (Metal-assembled Complexes, Nr. 10149101) unterstützt.

an das MnB-Zentrum gebunden sind. Die MnA-N3B- und MnA-N3A'-Abstände von 2.25(3) bzw. 2.34(3) Å ähneln stark bereits beschriebenen Bindungslängen zwischen High-spin-Mn<sup>III</sup>-Zentren und Cyanidliganden (2.290(5)–2.415(5) Å).<sup>[4c-e]</sup> Die MnB-C17A- und MnB-C17B-Abstände sind mit 2.06(3) bzw. 2.13(3) Å bereits beschriebenen Low-spin-Mn<sup>III</sup>-CN-Bindungslängen ähnlich (1.940(15)–2.056(27) Å)<sup>[1]</sup> und kürzer als der einzige zwischen einem High-spin-Mn<sup>III</sup>-Zentrum und einem Cyanidion bekannte Abstand von 2.190(3) Å.<sup>[4b]</sup> Beim Vergleich der MnA-N3B-C17B- und MnA-N3A'-C17A'-Winkel (147(3)° bzw. 143(2)°) mit den MnB-C17A-N3A- und MnB-C17B-N3B-Winkeln (170(3)° bzw. 186(3)°) fällt ebenfalls auf, daß MnA und MnB verschieden umgeben sind, was ein deutlicher Hinweis auf die High-spin- und die Low-spin-Konfiguration ihrer d<sup>4</sup>-Elektronensysteme ist. Der MnA-MnB-Abstand beträgt 5.115(6) Å.

Die asymmetrischen Einheiten sind entlang der *b*-Achse über CN<sup>-</sup>-Brücken zu unendlichen, eindimensionalen Ketten mit alternierenden High-spin- und Low-spin-[Mn<sup>III</sup>(salen)]<sup>+</sup>-Komplekationen verbunden (Abbildung 2). Die kürzesten

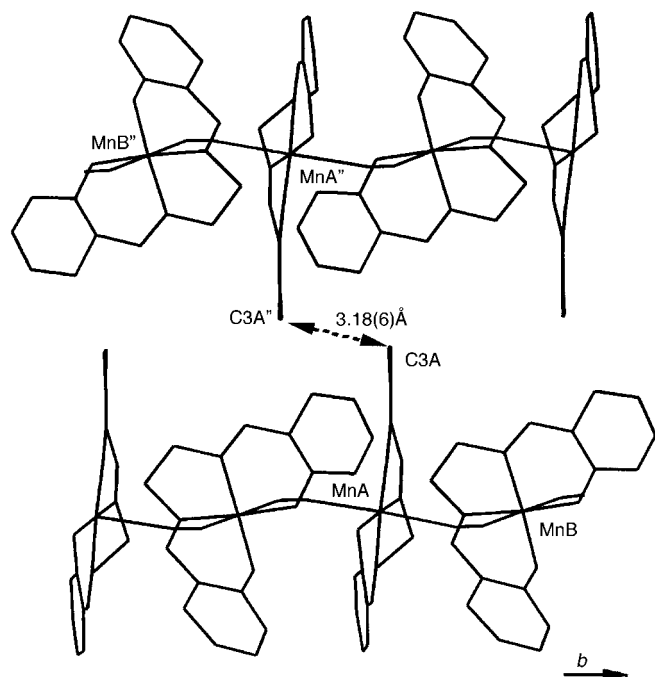


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Struktur von **1** im Kristall unter Betonung der kürzesten Abstände zwischen den C3A-Arenatomen benachbarter Ketten, die über die Symmetrioperation  $1-x, -1-y, -z$  in Beziehung stehen.

Abstände zwischen benachbarten Ketten (3.18(6) Å) sind die zwischen C3A-Atomen der Arenringe, die über die Symmetrioperation  $1-x, -1-y, -z$  in Beziehung stehen. An den kürzesten Abständen zwischen Mn-Ionen benachbarter Ketten (7.215(8) Å) sind die MnA- sowie die MnB-Zentren beteiligt ( $1-x, -1/2+y, 1/2-z$ ). Es gab keine Hinweise auf  $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen benachbarter eindimensionaler Ketten.

Die magnetische Suszeptibilität von **1** wurde zwischen 2 und 300 K mit einem SQUID-Suszeptometer bei einem angelegten Magnetfeld von 500 Oe bestimmt. Die Auftragungen des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  gegen die Temperatur *T* und die der reziproken magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{\text{A}}^{-1}$  gegen *T* sind in Abbildung 3 gezeigt. Der bei

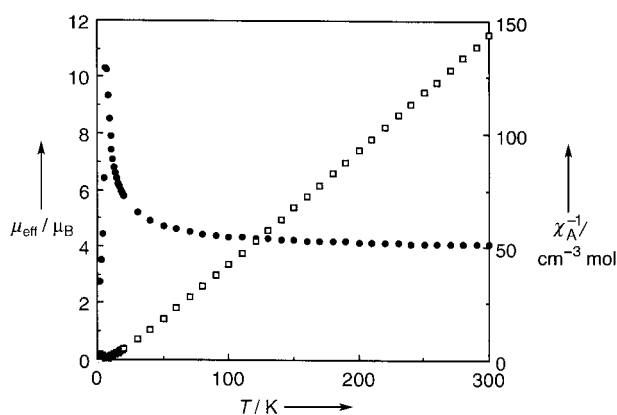


Abbildung 3. Auftragungen von  $\mu_{\text{eff}}$  und  $\chi_{\text{A}}^{-1}$  gegen *T*.

Raumtemperatur bestimmte  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $4.09 \mu_{\text{B}}$  ist weder mit dem Spin-only-Wert für High-spin-Mn<sup>III</sup>-Zentren ( $4.89 \mu_{\text{B}}$  für  $S=2$ ) noch mit dem Spin-only-Wert für Low-spin-Mn<sup>III</sup>-Zentren ( $2.83 \mu_{\text{B}}$  für  $S=1$ ) in Einklang. Beim Abkühlen steigt der  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert über den gesamten Temperaturbereich von 300 bis 25 K gleichmäßig und dann sehr steil an und erreicht bei 6 K den Maximalwert von  $10.3 \mu_{\text{B}}$ . Beim weiteren Abkühlen nimmt  $\mu_{\text{eff}}$  wieder ab und beträgt bei 2 K  $2.75 \mu_{\text{B}}$ . Der  $\chi_{\text{A}}^{-1}$ -*T*-Auftragung zufolge liegt Curie-Weiss-Verhalten vor, wobei  $\theta$  positiv ist und den Wert 5.6 K aufweist. Die positive Weiss-Konstante sowie der von 300 bis 6 K zunehmende  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert sind für ferromagnetische Kopplungen zwischen benachbarten Mn<sup>III</sup>-Ionen entlang der Ketten typisch.<sup>[8]</sup> Der abrupten Zunahme von  $\mu_{\text{eff}}$  zwischen 25 und 6 K zufolge beginnen sich die magnetischen Momente in den Ketten zu ordnen, und die Abnahme unterhalb von 6 K weist darauf hin, daß weitreichende schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen vorhanden sind: über Wechselwirkungen zwischen den Salenliganden verschiedener Ketten und/oder Nullfeldaufspaltung (zero field splitting, ZFS) der anisotropen High-spin-Mn<sup>III</sup>-Ionen. Die feldabhängige Magnetisierung wurde bis zu 50 kOe bei 2 sowie 6 K mit einem SQUID-Suszeptometer gemessen und bis zu 120 kOe bei 4.2 K mit einem Fluß-Magnetometer, wobei konventionelle Pulsmethoden verwendet wurden (Abbildung 4).

Die Kurve bei 2 K (unterhalb der Néel-Temperatur) weist den für metamagnetische Verbindungen erwarten sigmoiden Verlauf auf: Die Magnetisierung nimmt zunächst mit zunehmendem *H*-Feld zu, was an den antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ketten liegt, und erreicht schließlich einen Sättigungswert von 2.83 bis  $2.91 N\beta$  bei 85 bis 120 kOe. Zum Erreichen der Sättigung muß ein starkes Magnetfeld angelegt werden, was an der Nullfeldaufspaltung der High-spin-Mn<sup>III</sup>-Zentren liegen könnte. Der Sättigungsmagnetisierung von etwa  $3N\beta$  zufolge weist die Verbindung durchschnittlich drei ungepaarte Elektronen pro Manganzen-

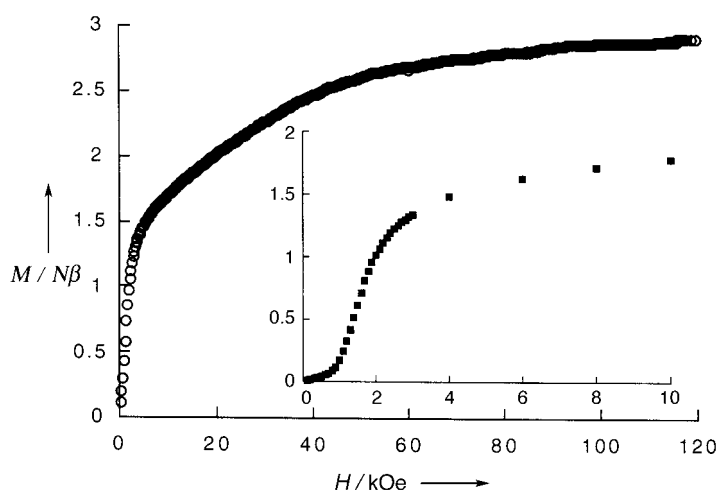


Abbildung 4. Magnetisierung  $M$  von **1** als Funktion der angelegten Feldstärke  $H$  bei 4.2 K (○) bis zu 120 kOe und bei 2 K (■) bis zu 10 kOe (Einschub).

trum auf. Diese ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften können anhand der Molekülstruktur erklärt werden: 1) Der Komplex ist ein Mischspinsystem, das aus gleichförmig verteilten High-spin- und Low-spin-Mn<sup>III</sup>-Ionen ( $S=2$  bzw. 1) besteht. Tatsächlich stimmt der für Raumtemperatur bestimmte  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert von  $4.09 \mu_B$  mit dem Spin-only-Wert von  $4.0 \mu_B$  überein, den man unter Annahme eines Systems erhält, in dem High-spin- und Low-spin-Mn<sup>III</sup>-Zentren ( $g=2$ ) im Verhältnis 1:1 in verdünnter Form vorliegen. 2) Die Sättigungsmagnetisierung eines derartigen Systems sollte  $M_s = N\beta g(S_1 + S_2)/2 = 3N\beta$  pro Manganzentrum betragen. 3) Die ferromagnetischen Wechselwirkungen bestehen zwischen High-spin- und Low-spin-Mn<sup>III</sup>-Zentren innerhalb der Ketten und werden über CN-Brücken vermittelt, die antiferromagnetischen Wechselwirkungen sind hingegen zwischen Mn<sup>III</sup>-Ionen benachbarter Ketten wirksam und werden vermutlich über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Salenliganden übertragen. Das Ergebnis ist eine metamagnetische Verbindung.

### Experimentelles

**1:** [Mn(salen)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> wurde durch Umsetzen von Mn<sup>III</sup>(OAc)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O mit salenH<sub>2</sub> und NaClO<sub>4</sub> (1:1:1, 0.5 mmol) in Methanol (20 mL) erhalten. Setzte man eine wäßrige NaCN-Lösung (0.5 mmol in 5 mL) mit einer Methanollösung von [Mn(salen)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> (0.5 mmol in 20 mL) bei Raumtemperatur 10 min um, wurde **1** in Form rotbrauner Mikrokristalle erhalten, die durch Abfiltrieren isoliert wurden. Der Komplex **1** ist in gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Langsames Diffundieren einer Lösung von [Mn(salen)(H<sub>2</sub>O)]ClO<sub>4</sub> in DMF/MeOH (1/1) in eine wäßrige NaCN-Lösung lieferte Einkristalle von **1** in Form sehr dünner rotbrauner Plättchen. Elementaranalyse: ber. für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>Mn: C 58.80, H 4.06, N 12.10; gef.: C 58.66, H 4.10, N 12.11; IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2110 \text{ cm}^{-1}$  (C≡N).

Eingegangen am 2. Juni,  
veränderte Fassung am 3. September 1998 [Z11935]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 171–173

**Stichwörter:** Magnetische Eigenschaften • Mangan • N,O-Liganden

- [1] a) M. P. Gupta, H. J. Milledge, A. E. McCarthy, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 656; b) D. Babel, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 880; c) H. K. Saha, *Sci. Cult.* **1961**, 27, 582; d) R. F. Ziolo, R. H. Stanford, G. R. Rossman, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7910.
- [2] A. P. Hansen, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4519.
- [3] a) J. T. Landrum, K. Hatano, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6729; b) P. Basu, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4980; c) S. Ganguly, S. Karmakar, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 116.
- [4] a) B. B. Wayland, L. W. Olson, Z. U. Siddiqui, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 94; b) N. Matsumoto, unveröffentlichte Ergebnisse; c) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1446; d) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 981; e) N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6004.
- [5] P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 103, 241.
- [6] C.-T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 293.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1** (C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>):  $M_r = 694.50$ , rotbraune Plättchen ( $0.05 \times 0.05 \times 0.01 \text{ mm}^3$ ), monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 11.2454(8)$ ,  $b = 10.2320(7)$ ,  $c = 26.850(2) \text{ Å}$ ,  $\beta = 98.138(2)^\circ$ ,  $V = 3058.4(4) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.508 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.76 \text{ cm}^{-1}$ . Die Daten wurden bei 193 K auf einem Siemens-SMART-CCD-Flächendetektorsystem gesammelt, das mit einer Normalfokus-Molybdän-Röntgenröhre ausgestattet war, die bei 2 kW betrieben wurde. Insgesamt wurden 1321 Datenrahmen mit der Narrow-frame-Methode bei  $0.3^\circ$  Abtastbreite, 60 s Belichtungszeit pro Rahmen und einem Abstand von 5.922 cm zwischen Kristall und Detektor aufgenommen. Die Daten wurden mit den Programmen SAINT (Datenreduktion) und SADABS (Absorptionskorrektur) bearbeitet,<sup>[9]</sup> wobei insgesamt 8742 Reflexe ( $3.06 \leq 2\theta \leq 40.0^\circ$ ) erhalten wurden, von denen 2850 unabhängig waren ( $R_{\text{int}} = 0.0916$ ,  $R(\sigma) = 0.1202$ ) und 1631 mit  $I > 2\sigma(I)$  zur Strukturlösung mit SHELXTL verwendet wurden.<sup>[9]</sup> Kristalle von **1** waren sehr dünn, beugten schwach und ergaben schlechtaufgelöste Daten. Die Verfeinerung gegen  $F^2$  konvergierte zu relativ großen abschließenden  $R$ -Werten:  $R1 = 0.1063$ ,  $wR2 = 0.3572$  (alle Daten),  $\text{GOF} = 1.280$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101380“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5964.
- [9] SAINT, Version 4.050, **1992–1995**, und SHELXTL, Version 5.030, **1994**, Siemens Analytical X-ray Instruments.