

- [10] Detaillierte Kinetikstudien sind in Zusammenarbeit mit T. Rosner und D. Blackmond (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung) im Gange.
- [11] Tieftemperatur-³¹P-NMR-Untersuchungen von **4e** ergaben, daß drei Diastereomere vorliegen. Bei Raumtemperatur enthält das Spektrum ein einziges ³¹P-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.

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

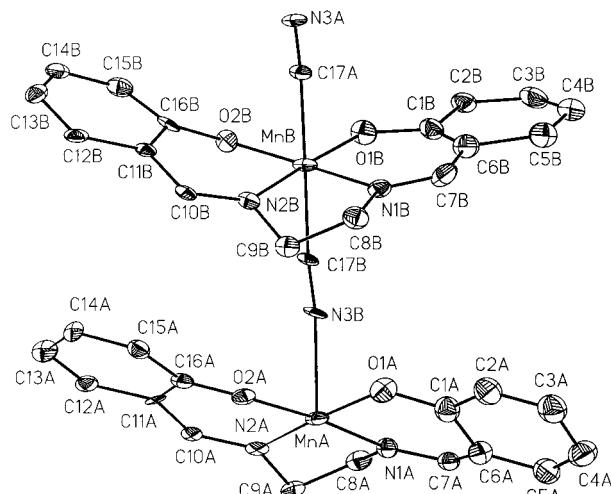
Naohide Matsumoto,* Yukinari Sunatsuki,
Hitoshi Miyasaka, Yuzo Hashimoto,
Dominique Luneau und Jean-Pierre Tuchagues*

Die meisten der wenigen Low-spin-Mangan(III)-Komplexe^[1-3] enthalten fünf oder sechs Cyanoliganden.^[1] Mangan(III)-Komplexe mit einem oder zwei Cyanoliganden sind in der Regel High-spin-Komplexe:^[4] Monocyanomangan(III)-porphyrine,^[4a] diskrete Manganspezies mit L-Mn-CN-Koordination^[4b] (L = vierzähniger, salen-artiger Ligand; H₂salen = Bis(salicylidene)ethylendiamin) sowie Heterometallspezies mit Fe-CN-Mn(L)-NC-Wiederholungseinheiten.^[4c, d] Low-spin-Mn^{III}-Zentren sind hingegen in Dicyanomangan(III)-porphyrinen enthalten.^[2] Der Komplex [Mn(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 ↔ 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 Δ-Parameter zu

erhalten, der der zur Spinpaarung benötigten Energie nahe kommt. Das starke Ligandenfeld, daß Low-spin-Mn^{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-Mn^{III}-Zentrums in einer oktaedrischen Umgebung ausreicht. Von der Antwort auf diese Frage hängt es ab, ob magnetische Materialien aus paramagnetischen Mn^{III}-Einzelkomponenten aufgebaut werden können.

Der einfachste Weg, ein NC-Mn-CN-Verknüpfungsmuster zu erhalten, besteht im Verbrücken von [Mn^{III}L]⁺-Ionen (L = planarer vierzähniger Ligand) mit CN⁻-Ionen. Beim Umsetzen einer wäßrigen NaCN-Lösung mit einer Methanollösung von [Mn(salen)(H₂O)]ClO₄ entstehen rotbraune Mikrokristalle von [{Mn(salen)CN}_n] **1**, einem neuartigen, eindimensionalem Koordinationspolymer. Dieses enthält Mn^{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.^[6]

Die asymmetrische Einheit von **1**^[7] (Abbildung 1) enthält zwei Mn^{III}-Ionen mit ähnlicher äquatorialer N₂O₂-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



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^{III}-Zentren und Cyanidliganden (2.290(5)–2.415(5) Å).^[4c–e] Die MnB-C17A- und MnB-C17B-Abstände sind mit 2.06(3) bzw. 2.13(3) Å bereits beschriebenen Low-spin-Mn^{III}-CN-Bindungslängen ähnlich (1.940(15)–2.056(27) Å).^[1] 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 d⁴-Elektronensysteme ist. Der MnA-MnB-Abstand beträgt 5.115(6) Å.

Die asymmetrischen Einheiten sind entlang der *b*-Achse über CN[−]-Brücken zu unendlichen, eindimensionalen Ketten mit alternierenden High-spin- und Low-spin-[Mn^{III}(salen)]⁺-Komplexationen verbunden (Abbildung 2). Die kürzesten

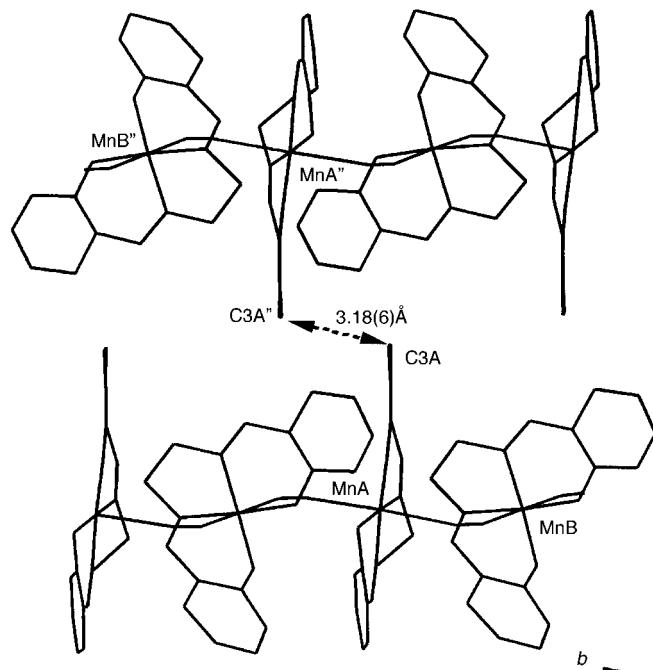


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Struktur von **1** im Kristall unter Betonung der kürzesten Abstände zwischen den C3A-Arenatomen benachbarter Ketten, die über die Symmetriegeroperation $1 - x, -1 - y, -z$ in Beziehung stehen.

Abstände zwischen benachbarten Ketten (3.18(6) Å) sind die zwischen C3A-Atomen der Arenringe, die über die Symmetriegeroperation $1 - x, -1 - y, -z$ 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 π-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 μ_{eff} gegen die Temperatur T und die der reziproken magnetischen Suszeptibilität χ_A^{-1} gegen T sind in Abbildung 3 gezeigt. Der bei

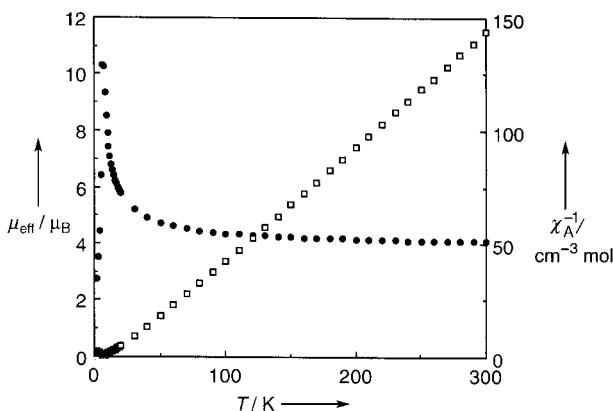


Abbildung 3. Auftragungen von μ_{eff} und χ_A^{-1} gegen T .

Raumtemperatur bestimmte μ_{eff} -Wert von $4.09 \mu_B$ ist weder mit dem Spin-only-Wert für High-spin-Mn^{III}-Zentren ($4.89 \mu_B$ für $S = 2$) noch mit dem Spin-only-Wert für Low-spin-Mn^{III}-Zentren ($2.83 \mu_B$ für $S = 1$) in Einklang. Beim Abkühlen steigt der μ_{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 $10.3 \mu_B$. Beim weiteren Abkühlen nimmt μ_{eff} wieder ab und beträgt bei 2 K $2.75 \mu_B$. Der χ_A^{-1} - T -Auftragung zufolge liegt Curie-Weiss-Verhalten vor, wobei θ positiv ist und den Wert 5.6 K aufweist. Die positive Weiss-Konstante sowie der von 300 bis 6 K zunehmende μ_{eff} -Wert sind für ferromagnetische Kopplungen zwischen benachbarten Mn^{III}-Ionen entlang der Ketten typisch.^[8] Der abrupten Zunahme von μ_{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^{III}-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^{III}-Zentren liegen könnte. Der Sättigungsmagnetisierung von etwa $3N\beta$ zufolge weist die Verbindung durchschnittlich drei ungepaarte Elektronen pro Manganz-

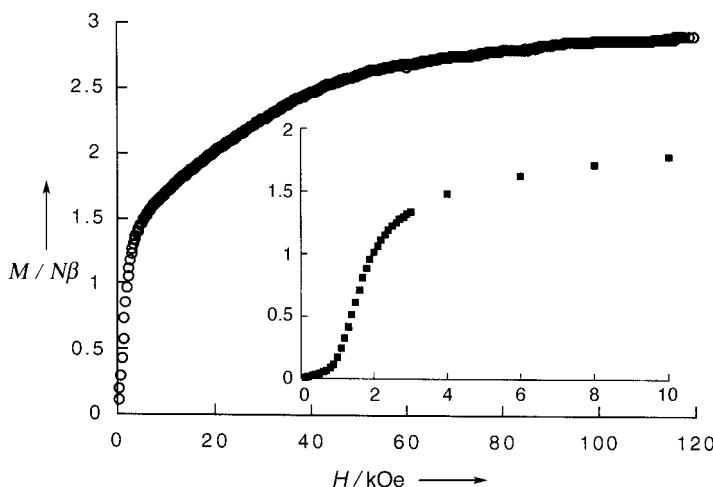


Abbildung 4. Magnetisierung M von **1** als Funktion der angelegten Feldstärke H bei 4.2 K (○) bis zu 120 kOe und bei 2 K (■) bis zu 10 kOe (Einschub).

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^{III}-Ionen ($S=2$ bzw. 1) besteht. Tatsächlich stimmt der für Raumtemperatur bestimmte μ_{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^{III}-Zentren ($g=2$) im Verhältnis 1:1 in verdünnter Form vorliegen. 2) Die Sättigungsmagnetisierung eines derartigen Systems sollte $M_s = N/g(S_1 + S_2)/2 = 3N\beta$ pro Manganzentrum betragen. 3) Die ferromagnetischen Wechselwirkungen bestehen zwischen High-spin- und Low-spin-Mn^{III}-Zentren innerhalb der Ketten und werden über CN-Brücken vermittelt, die antiferromagnetischen Wechselwirkungen sind hingegen zwischen Mn^{III}-Ionen benachbarter Ketten wirksam und werden vermutlich über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Salenliganden übertragen. Das Ergebnis ist eine metamagnetische Verbindung.

Experimentelles

1: [Mn(salen)(H₂O)]ClO₄ wurde durch Umsetzen von Mn^{III}(OAc)₃·2H₂O mit salenH₂ und NaClO₄ (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)(H₂O)]ClO₄ (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)(H₂O)]ClO₄ in DMF/MeOH (1/1) in eine wäßrige NaCN-Lösung lieferte Einkristalle von **1** in Form sehr dünner rotbrauner Plättchen. Elementaranalyse: ber. für C₁₇H₁₄N₃O₂Mn: C 58.80, H 4.06, N 12.10; gef.: C 58.66, H 4.10, N 12.11; IR (KBr): $\nu = 2110 \text{ cm}^{-1}$ (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** (C₃₄H₂₈N₆O₄Mn₂): $M_r = 694.50$, rotbraune Plättchen ($0.05 \times 0.05 \times 0.01 \text{ mm}^3$), monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.2454(8)$, $b = 10.2320(7)$, $c = 26.850(2) \text{ Å}$, $\beta = 98.138(2)^\circ$, $V = 3058.4(4) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.508 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 8.76 \text{ cm}^{-1}$. Die Daten wurden bei 193 K auf einem Siemens-SMART-CCD-Flächen-detektorsystem 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° 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 (Datenereduktion) und SADABS (Absorptionskorrektur) bearbeitet,^[9] 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.^[9] 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), $GOF = 1.280$. 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 CB2 1EZ (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.