

- Macromolecules* **1995**, *28*, 4116–4121; e) C.-M. Lee, A. C. Griffin, *Macromol. Symp.* **1997**, *117*, 281–290.
- [5] a) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsved, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601–1604; b) B. J. B. Folmer, E. Cavini, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **1998**, 1847–1848; c) B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1999**, *80*, 20–21; d) J. H. K. K. Hirschberg, F. H. Beijer, H. A. van Aert, P. C. M. M. Magusin, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2696–2705.
- [6] a) N. Yamaguchi, D. S. Nagvekar, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2518–2520; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2361–2364; b) N. Yamaguchi, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 195–199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 143–147.
- [7] DMSO, DMF und Methanol stören die Aggregation zu Polykapseln.
- [8] Gastabhängige Flüssigkristallinität wurde für molekulare Klammern beschrieben: J. L. M. van Nunen, B. F. B. Folmer, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 283–291.
- [9] Einzelheiten zum Anstieg der Viskosität bei zunehmender Konzentrationen von **1a** in Chloroform werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [10] Für die konzentrationsabhängigen Experimente wurde **1a** in Glas-Kapillaren eingewogen, die nach Zugabe von Chloroform abgeschmolzen und erneut gewogen wurden. Proben mit weniger als 36 Gew.-% **1a** waren isotrop.
- [11] S. L. Kwolek, P. W. Morgan, J. R. Schaefer, L. W. Gulrich, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1390–1396.
- [12] F. D. Saeva, *Liquid Crystals: The Fourth State of Matter*, M. Dekker, New York, **1979**.
- [13] C. Ober, J.-I. Jin, R. W. Lenz, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 49–51.
- [14] Sowohl Chloroform als auch *p*-Difluorbenzol sind geeignete Gäste für die Polykapseln.^[2]
- [15] Bei niedrigeren Konzentrationen (ca. 38 Gew.-%) ist das Beugungsmuster weniger stark ausgeprägt.
- [16] Die Molecular-Modeling-Untersuchungen wurden mit dem Programm MacroModel, Version 5.5, und dem MM2*-Kraftfeld durchgeführt: F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guidia, R. Liskamp, C. Caulfield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 440–467.
- [17] a) R. W. Lenz, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 977–984; b) J. M. Seddon in *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1, Fundamentals* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 635–679.
- [18] Die Gefrierbruch-Elektronenmikroskopie ist eine allgemein angewandte Methode zur Untersuchung von gelbildenden organischen Verbindungen: a) C. S. Snijder, J. C. de Jong, A. Meetsma, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 594–597; b) P. Terech, R. G. Weiss, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133–3159.
- [19] Das ¹H-NMR-Spektrum von **1a** weist auch auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hin. Das den Amidprotonen zugeschriebene Signal tritt in allen untersuchten Lösungsmitteln bei $\delta = 8.5\text{--}9.0$ auf und ist konzentrationsunabhängig.
- [20] Es wurde gezeigt, daß die Knüpfung von Wasserstoffbrückenbindungen in Polymeren deren Starrheit erhöht und so zur Bildung von flüssigkristallinen Phasen führen kann: a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 311–326, zit. Lit.; b) T. Kato, *Supramol. Sci.* **1996**, *3*, 53–59, zit. Lit.; c) T. Kato, *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 2b, Low Molecular Weight Liquid Crystals II* (Hrsg.: D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 969–979.
- [21] P. J. Collings, *Liquid Crystals, Nature's Delicate Phase of Matter*, Princeton University Press, Princeton, **1990**.
- [22] a) S. C. Simmens, J. W. S. Hearle, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 871–876; b) K. K. Chawla, *Fibrous Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**, S. 79–95.
- [23] A. H. Simmons, C. A. Michal, L. W. Jelinski, *Science* **1996**, *271*, 84–87.
- [24] Siehe z.B.: a) C. M. Paleos, D. Tsiorvas, *Angew. Chem.* **1995**, *34*, 1839–1855; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1696–1711; b) V. V. Tsukruk, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 247–311.
- [25] a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; c) M. Muthukumar, C. K. Ober, E. L. Thomas, *Science* **1997**, *277*, 1225–1232.
- [26] a) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668; b) J. Rebek, Jr., *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 278–286.
- [27] Die räumliche Organisation von Farbstoffchromophoren mit Hilfe von Polymerrückgraten hat eine erhebliche Auswirkung auf die nichtlinearen optischen Eigenschaften zweiter Ordnung: a) W. Lin, W. Lin, G. K. Wong, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8034–8042; b) S. Di Bella, G. Lanza, I. Fragalà, S. Yitzchaik, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3003–3006.
- [28] C. A. Schalley, R. K. Castellano, M. S. Brody, D. M. Rudkevich, G. Siuzdak, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4568–4579.

Ein gemischtvalentes molekulares magnetisches Material mit gemischem Spin: $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}]_6[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7][\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]_2 \cdot 19.5\text{H}_2\text{O}^{**}$

Amandeep Kaur Sra, Marius Andruh, Olivier Kahn,* Stéphane Golhen, Lahcène Ouahab und J. V. Yakhmi

Die Cyanobrücke in einem effizient und vielseitig magnetisch koppelnden Material kann sowohl antiferromagnetische als auch ferromagnetische Wechselwirkungen vermitteln. Diese Fähigkeit ist ausschlaggebend für die erstaunlichen magnetischen Eigenschaften der dimetallischen Preußisch-Blau-Phasen.^[1–7] Diese Phasen können sich sowohl ferri- als auch ferromagnetisch verhalten, wobei die kritischen Temperaturen bis zu 340 K betragen. Sie haben jedoch auch einige Nachteile. Insbesondere weisen sie eine flächenzentrierte kubische Struktur auf,^[8] so daß eine magnetische Anisotropie nicht erwartet werden kann. Aus diesem Grund haben wir statt einer Hexacyanometallat-Vorstufe das Heptacyanometallat $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ eingesetzt. Die siebenfache Koordination ist mit einer kubischen Symmetrie nicht in Einklang zu bringen. Die Reaktion von $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ mit Mn^{2+} -Ionen

[*] Prof. O. Kahn, A. Kaur Sra

Laboratoire des Sciences Moléculaires
Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux
UPR CNRS No 9048
F-33608 Pessac (Frankreich)
Fax: (+33) 5-56-84-26-49
E-mail: kahn@icmc.b.u-bordeaux.fr

Prof. M. Andruh
Inorganic Chemistry Laboratory
University of Bucharest, Chemistry Faculty
RO-70254 Bukarest (Rumänien)

Dr. S. Golhen, Dr. L. Ouahab
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire
UMR CNRS No 6511
Université de Rennes 1, F-35042 Rennes (Frankreich)

Dr. J. V. Yakhmi
Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Center
400085 Mumbai (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Indo-French Centre for the Promotion of Advanced Research (IFCPAR, Projekt nr. 1308–4) unterstützt. L = 2,13-Dimethyl-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaen.

lieferte zwei- und dreidimensionale Verbindungen, deren Strukturen und magnetische Eigenschaften ausführlich untersucht wurden.^[9–12] Die Symmetrie des gesamten Gitters wie auch die Symmetrien der Metallzentren sind erwartungsgemäß sehr niedrig, was zu sehr interessanten anisotropen magnetischen Eigenschaften führt.

Wir vermuteten, daß die Gittersymmetrie noch weiter herabgesetzt werden kann, wenn nicht nur die Mo³⁺- sondern auch die Mn²⁺-Zentren siebenfach koordiniert sind. Um dies zu erreichen, haben wir den Makrocyclus 2,13-Dimethyl-3,6,9,12,18-pentaazabicyclo[12.3.1]octadeca-1(18),2,12,14,16-pentaen L eingesetzt, von dem bekannt ist, daß er eine

planare Konformation einnimmt, was zu einer Stabilisierung von siebenfach koordinierten, pentagonal-bipyramidalen Mn²⁺-Spezies des Typs [MnL(H₂O)₂]²⁺ führte.^[13, 14] Die Reaktion von [Mo(CN)₇]⁴⁻ mit [MnL(H₂O)₂]²⁺ lieferte [Mn^{II}L]₆[Mo^{III}(CN)₇]-

[Mo^{IV}(CN)₈]₂·19.5H₂O **1**, über dessen Struktur und magnetische Eigenschaften hier berichtet wird.

Die Verbindung **1** enthält fünf Metallzentren: ein Molybdän(III)- (Mo1) und ein Molybdän(IV)-Zentrum (Mo2) sowie drei Mangan(II)-Zentren (Mn1, Mn2 und Mn3). Es handelt sich um eine zweidimensionale Anordnung, die durch kantenverknüpfte 48-gliedrige Ringe (Abbildung 1) gebildet wird. Jeder dieser Ringe ist herzförmig und enthält 16 Metallzentren: zwei Mo1-Zentren auf einer zweizähligen

den Ring integriert. Die nichtkoordinierten Wassermoleküle besetzen die Bereiche zwischen den Schichten.

Betrachten wir nun die Umgebung der einzelnen Molybdän- und Manganzentren. Mo1 ist von zwei C-N-Mn1-Brücken und fünf endständigen Cyanogruppen umgeben (Abbildung 2, links). Die Koordinationssphäre ist verzerrt pentagonal-bipyramidal, wobei die C12-N12- und die C12ⁱ-N12ⁱ-Einheit entlang der pseudo-C₅-Achse angeordnet sind. Mo2 wird von einer C-N-Mn1-, einer C-N-Mn2- und zwei C-N-Mn3-Einheiten sowie von vier terminalen Cyanogruppen koordiniert (Abbildung 2, rechts). Die Koordinationssphäre hat eine niedrige Symmetrie, erinnert aber an ein quadratisches Antiprisma.

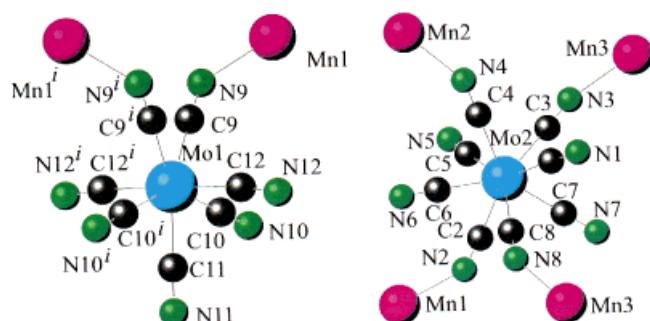


Abbildung 2. Umgebung der Mo1- (links) und der Mo2-Zentren (rechts) in **1**. Die Farbgebung entspricht der in Abbildung 1. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-C 2.148, Mo2-C 2.166; Mo1-C-N 176.8, Mo2-C-N 176.8.

Die drei Manganzentren sind pentagonal-bipyramidal von fünf Stickstoffatomen des Makrocyclus in den äquatorialen Positionen und zwei weiteren Stickstoffatomen in den apikalen Positionen umgeben. In einer der apikalen Positionen um das Mn1-Zentrum befindet sich eine N-C-Mo1- und in der anderen eine N-C-Mo2-Einheit (Abbildung 3, oben). Mn1 liegt nur 0.0208 Å außerhalb der besten, durch die fünf Stickstoffatome des makrocyclischen Rings definierten Ebene. Eine apikale Position um das Mn2-Zentrum wird durch eine N-C-Mo2-Einheit, die andere von einem Wassermolekül besetzt (Abbildung 3, unten links). Aus der besten, durch die fünf Stickstoffatome des makrocyclischen Rings definierten Ebene ist Mn2 um 0.0931 Å in Richtung des apikalen Wassermoleküls verschoben. Die Umgebung des Mn3-Zentrums (Abbildung 3, unten rechts) ähnelt der des Mn1-Zentrums. Es ist von zwei N-C-Mo2-Einheiten in den apikalen Positionen umgeben und ragt nur 0.0172 Å aus der besten, durch die fünf Stickstoffatome des makrocyclischen Rings definierten Ebene heraus.

Ein ungewöhnliches Ergebnis, was die magnetischen Eigenschaften von **1** betrifft, ist der $\chi_M T$ -Wert bei Raumtemperatur von 10.8 emu K mol⁻¹, der viel kleiner als erwartet ausfällt (χ_M = molare magnetische Suszeptibilität, T = Temperatur). Die verschiedenen Metallionen tragen wie folgt zu diesem Wert bei. Das Mo1-Zentrum ist ein Low-spin-Mo³⁺-Ion mit einem ungepaarten Elektron;^[15] sein Beitrag zu dem Hochtemperatur-Grenzwert von $\chi_M T$ liegt bei 0.4 emu K mol⁻¹. Das Mo2-Zentrum ist ein Low-spin-Mo⁴⁺-Ion mit einem diamagnetischen lokalen Grundzustand. Die Mn1-, Mn2- und Mn3-

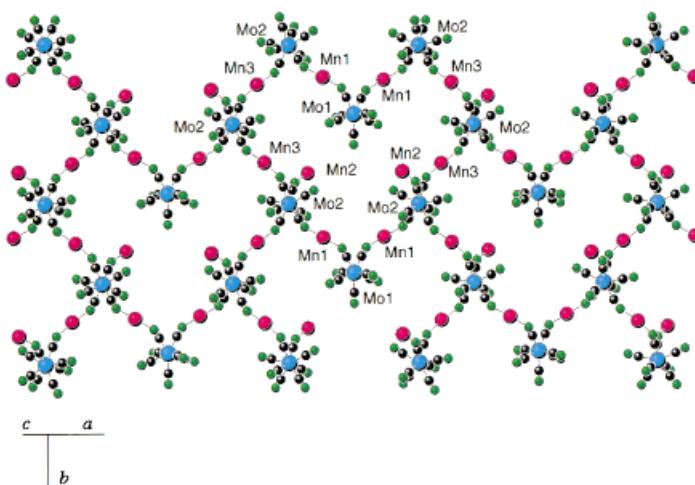


Abbildung 1. Eine Schicht der Struktur der Verbindung **1**, bestehend aus kantenverknüpften, herzförmigen 48-gliedrigen Ringen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Makrocyclen L weggelassen. Molybdän: blau, Mangan: violett, Kohlenstoff: schwarz, Stickstoff: grün.

Achse sowie sechs Mo2-, vier Mn1- und vier Mn3-Zentren auf allgemeinen Lagen. Alle Metallzentren sind über Cyanobücken verbunden, wobei die Kohlenstoffatome an Molybdän und die Stickstoffatome an Mangan gebunden sind. Die Kanten benachbarter Ringe sind über die beiden Sequenzen Mo2-C-N-Mn3-N-C-Mo2 und Mo2-C-N-Mn1-N-C-Mo1-C-N-Mn1-N-C-Mo2 verknüpft. Das Mn2-Zentrum ist über eine Cyanobrücke an Mo2 gebunden, aber nicht unmittelbar in

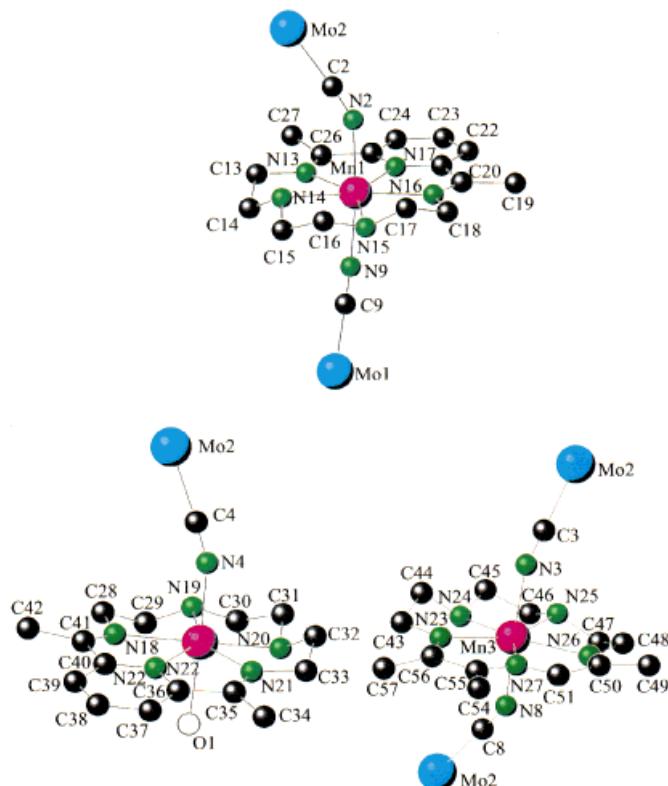


Abbildung 3. Umgebung der Mn1- (oben), Mn2- (unten links; die Übersichtlichkeit wegen ist die violette Mn2-Kugel nicht beschriftet) und Mn3-Zentren (unten rechts) in **1**. Die Farbgebung entspricht der in Abbildung 1; das Sauerstoffatom des Wassermoleküls am Mn2 ist durch eine weiße Kugel wiedergegeben. Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Mn1-N 2.281 (Mittelwert), Mn1-N2 2.324(9), Mn1-N9 2.282(8), Mn2-N 2.292 (Mittelwert), Mn2-N4 2.250(8), Mn2-O1 2.381(7), Mn3-N 2.285 (Mittelwert), Mn3-N3 2.283(9), Mn3-N8 2.316(9); Mn1-N2-C2 148.4(8), Mn1-N9-C9 142.9(8), Mn2-N4-C4 150.5(8), Mn3-N3-C3 146.6(9), Mn3-N8-C8 147.4(8).

Zentren können entweder Low-spin- (LS) oder High-spin(HS)- Mn^{2+} -Ionen sein. Im ersten Fall liegt der Beitrag wieder bei etwa 0.4 emu K mol^{-1} , im letzten bei ca. 4.4 emu K mol^{-1} .^[16] Vier der sechs Mn^{2+} -Zentren sind daher LS-Ionen und die anderen beiden HS-Ionen. Die Mn1- und Mn3-Zentren mit zwei apikalen Cyanoliganden liegen räumlich dicht beieinander. Dagegen hat das Mn2-Zentrum neben einem apikalen Wassermolekül nur einen Cyanoliganden in apikaler Position, und es liegt außerhalb der äquatorialen Ebene, weshalb das Ligandenfeld des Makrocyclus einen weniger starken Einfluß hat. Zweifellos ist das Feld am Ort der Mn1- und Mn3-Zentren stärker als am Ort der Mn2-Zentren; wir ordnen den Mn1- und Mn3-Zentren daher den LS-Zustand zu. Daraus ergeben sich für die Metallzentren folgende lokale Spinzustände: $S_{\text{Mo1}} = 1/2$, $S_{\text{Mo2}} = 0$, $S_{\text{Mn1}} = S_{\text{Mn3}} = 1/2$ und $S_{\text{Mn2}} = 5/2$. Der Hochtemperatur-Grenzwert von $\chi_M T$ sollte demnach bei 10.8 emu K mol^{-1} liegen, was dem experimentell bestimmten Wert bei Raumtemperatur entspricht.

Bei abnehmender Temperatur ist $\chi_M T$ zunächst konstant, steigt dann aber zunehmend schneller an und erreicht bei etwa 4 K einen Höchstwert von 18 emu K mol^{-1} (Abbildung 4). Ein derartiges Verhalten spricht für überwiegend

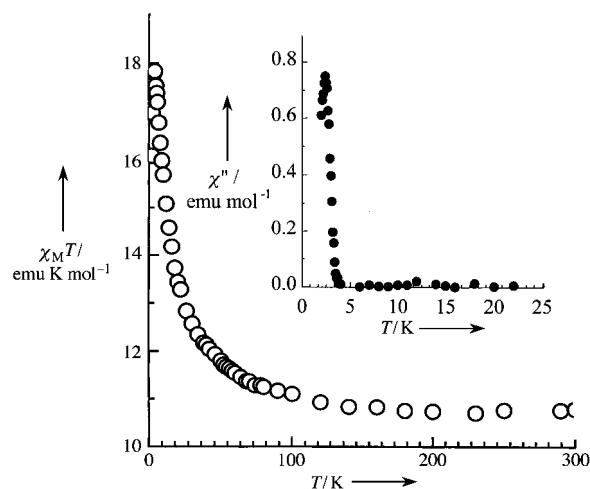


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit der Größe $\chi_M T$ von **1**. Einschub: Temperaturabhängigkeit der phasenverschobene Komponente der magnetischen Suszeptibilität (χ'') im Wechselstrom-Modus in einem statischen Nullfeld.

ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Spinträgern. Außerdem wurde die Temperaturabhängigkeit des gleichphasigen (χ') und des phasenverschobenen Beitrags (χ'') der molaren magnetischen Suszeptibilität im Wechselstrom-Modus in einem statischen Nullfeld gemessen. Bei sinkender Temperatur steigt χ' kontinuierlich an und nimmt beginnend bei etwa 3 K deutlich ab. χ'' beträgt bis hinunter zu 4 K 0 emu mol^{-1} ; das bei 3 K auftretende Maximum deutet auf eine ferromagnetische Fernordnung hin (Einschub in Abbildung 4). In Abbildung 5 ist die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei 2 K gezeigt. Es wird keine Hysterese beobachtet. Unterhalb von 50 kOe beträgt die Magnetisierung $12.5 \text{ N}\beta$, während der für 15 ferromagnetisch gekoppelte ungepaarte Elektronen erwartete Sättigungswert ungefähr 15 $\text{N}\beta$ beträgt.

Jeder herzförmige Ring beinhaltet zehn lokale Spins von $1/2$ (S_{Mo1} , S_{Mn1} und S_{Mn3}) sowie sechs diamagnetische Mo^{4+} -Zentren mit einem lokalen Spin von $5/2$ (S_{Mn2}). Fänden die magnetischen Wechselwirkungen ausschließlich über die Cyanobrücke statt, bestünde die magnetische Topologie aus Mn1-Mo1-Mn1-Triaden sowie isolierten Mn2- und Mn3-Zentren (siehe Abbildung 1). Eine derartige Topologie hat eine magnetische Dimensionalität von null und kann nicht zu einer magnetischen Fernordnung führen. Deshalb muß man einige sehr schwache Wechselwirkungen über N-C-Mo2-C-N-Brücken mit vollbesetzter Schale zulassen, was zu einer magnetischen Dimensionalität von zwei führt. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Schichten und/oder magnetischer Anisotropie beginnt bei etwa 3 K ein ferromagnetischer Übergang. Bemerkenswert ist, daß alle Wechsel-

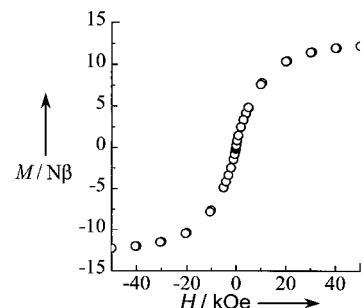


Abbildung 5. Feldabhängigkeit der Magnetisierung von **1** bei 2 K.

wirkungen, sowohl die über die Cyano- als auch die über die N-C-Mo²⁺-C-N-Brücken, ferromagnetischer Natur sind.

Die Reaktion von $[Mo^{III}(CN)]^{4-}$ mit $[Mn^{II}L(H_2O)_2]^{2+}$ führt nicht zur erwarteten Verbindung $[Mn^{II}L(H_2O)_2]_2 \cdot [Mo^{III}(CN)_7] \cdot nH_2O$, sondern zur Titelverbindung **1**, in der zwei Drittel der $[Mo^{III}(CN)_7]^{4-}$ -Einheiten zu $[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$ -Gruppen oxidiert worden sind. Es konnte keine andere Verbindung im Feststoff nachgewiesen werden. Die Reaktion wurde unter striktem Luftausschluß durchgeführt, so daß die $[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$ -Ionen vermutlich durch teilweise Disproportionierung von $[Mo^{III}(CN)_7]^{4-}$ entstanden sind, wobei die dabei gebildeten Mo^{II}-Spezies in Lösung verblieben sind.

Verbindung **1** kann sowohl als vollständig lokalisiert gemischvalente Spezies als auch als Spezies mit gemischten Spins betrachtet werden. Die $(MnL)^{2+}$ -Gruppen besetzen drei kristallographisch unterschiedliche Lagen. In zwei Lagen sind die Mn-Ionen jeweils von zwei über das N-Atom koordinierende Cyanogruppen in den apikalen Positionen umgeben und liegen im LS-Zustand vor; das Mn-Ion in der dritten Lage weist eine über das N-Atom koordinierende Cyanogruppe und ein Wassermolekül in den apikalen Positionen auf und befindet sich im HS-Zustand.

Die vorherrschenden Wechselwirkungen sind ferromagnetischer Natur, und bei 3 K wird eine ferromagnetische Fernordnung beobachtet. Der sehr niedrige Wert für die kritische Temperatur ist darauf zurückzuführen, daß die Fernordnung nicht nur auf Wechselwirkungen über die Cyanobrücke beruht, sondern daß auch Wechselwirkungen über die N-C-Mo⁴⁺-C-N-Brücken beteiligt sind. Letztere sind offensichtlich sehr schwach. Interessanterweise finden auch die ferromagnetischen Wechselwirkungen in Preußisch-Blau über N-C-Fe²⁺-C-N-Brücken mit vollbesetzter Schale statt.^[17-19]

Experimentelles

$K_4[Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$ ^[15] und $[MnL(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ ^[14] wurden nach bereits beschriebenen Verfahren hergestellt. Dunkelrote Einkristalle von **1** wurden durch langsames Incinanderdiffundieren von sauerstofffreien, $10^{-4}M$ wässrigen Lösungen von $K_4[Mo(CN)_7] \cdot 2H_2O$ und $[MnL(H_2O)_2]Cl_2 \cdot 4H_2O$ in einem H-Rohr unter Stickstoff erhalten.

Kristallstrukturdaten für **1** ($C_{113}H_{120}N_{53}O_{19.5}Mn_6Mo_3$): monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 40.30(3)$, $b = 16.942(3)$, $c = 24.464(13)$ Å; $\beta = 120.98(2)^\circ$; $V = 14319$ Å³; $Z = 4$. Die Daten wurden mit einem Enraf-Nonius-Vierkreis-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator) gesammelt. Es wurden 13592 Reflexe im Bereich $1.18 < \theta < 25.46^\circ$ gemessen und nach semiempirischer Absorptionskorrektur verwendet. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, die Verfeinerung wurde mit allen Daten gegen F^2 durchgeführt und konvergierte für 5088 Reflexe mit $I \leq 2\sigma(I)$ bei $RI = 0.0714$, $wR2 = 0.1425$ (GOF = 0.930). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-117388“ 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).

Die magnetischen Messungen wurden sowohl im Gleichstrom- als auch im Wechselstrom-Modus bis hinunter zu 2 K und hinauf zu 50 KOE mit einem Quantum-Design-MPMS-5S-SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die diamagnetische Korrektur wurde zu 1260×10^{-6} emu mol⁻¹ abgeschätzt.

Eingegangen am 6. April 1999 [Z13245]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2606–2609

Stichwörter: Cyanoliganden · Magnetische Eigenschaften · Makrocyclische Liganden

- [1] D. Babel, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 285.
- [2] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9213.
- [3] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* **1993**, *262*, 1554.
- [4] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5165.
- [5] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397.
- [6] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701.
- [7] O. Kahn, *Nature* **1995**, *378*, 667.
- [8] A. Ludi, H. Güdel, *Struct. Bonding (Berlin)* **1973**, *14*, 1.
- [9] J. Larionova, J. Sanchiz, S. Golhen, L. Ouahab, O. Kahn, *Chem. Commun.* **1998**, 953.
- [10] J. Larionova, R. Clérac, J. Sanchiz, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13088.
- [11] J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3349.
- [12] O. Kahn, J. Larionova, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **1999**, 945.
- [13] M. G. B. Drew, A. H. bin Othman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 438.
- [14] O. Jiménez-Sandoval, D. Ramirez-Rosales, M. D. J. Rozales-Hoz, M. E. Sosa-Torres, R. Zamorano-Ulloa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1551.
- [15] G. R. Rossman, F. D. Tsay, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 824.
- [16] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [17] A. N. Holden, B. T. Mathias, P. W. Anderson, H. W. Lewis, *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1463.
- [18] R. M. Bozorth, H. J. Williams, D. E. Walsh, *Phys. Rev.* **1956**, *103*, 572.
- [19] N. Fukita, M. Ohba, H. Okawa, K. Matsuda, H. Iwamura, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 842.

Die Photoisomerisierung von *cis*-Stilben folgt nicht dem Weg minimaler Energie

Christian D. Berweger, Wilfred F. van Gunsteren* und Florian Müller-Plathe

Die Femtoskundenspektroskopie ermöglicht es, den Verlauf chemischer Reaktionen in Echtzeit zu verfolgen. Ein vielfach untersuchtes Beispiel ist die Photoisomerisierung von Stilben. Diese Untersuchungen erfolgten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Lösungsmittel).^[1-7] Trotzdem bleiben wichtige Fragen, wie nach dem Ablauf der Reaktion im molekularen Detail oder der Gestalt der Potentialhyperfläche, experimentell unbeantwortet. Durch Computersimulationen läßt sich die Dynamik solcher Systeme zeitaufgelöst und im Detail untersuchen. Die Methode der Moleküldynamik^[8, 9] beschreibt die zeitliche Ent-

[*] Prof. Dr. W. F. van Gunsteren, Dipl.-Chem. C. D. Berweger
Laboratorium für Physikalische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1039
E-mail: wfvgn@igc.phys.chem.ethz.ch
Priv.-Doz. Dr. F. Müller-Plathe
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
D-55128 Mainz