

(20°C) und -135.8 (-100°C). Es liegt demnach eine bei Raumtemperatur schnell verlaufende Valenzisomerisierung vor, die z. B. durch die Strukturformeln **3a** und **3b** beschrieben werden kann. Die geringen Differenzen zwischen den Bindungslängen im $\text{C}_3\text{P}_3\text{V}$ -Gerüst von **3a** (siehe Legende zu Abb. 1 oben) deuten jedoch darauf hin, daß weitere valenzisomere Strukturen, wie z. B. bei den strukturell ähnlichen P_3^{\ominus} -Clustern gefunden^[7], für eine vollständige Beschreibung der Strukturodynamik notwendig sind. Der Carbonylkomplex **4** zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum für P-1 und P-3 ein Signal bei $\delta = -22.4$ (d, $J_{\text{PP}} = 6.0$ Hz) und für P-2 eines bei $\delta = +84.4$ (t); beide sind temperaturunabhängig.

Daß aus **1** und **2** Vanadiumkomplexe von Valenzisomeren des 1,3,5-Triphosphabenzols entstehen, ist bemerkenswert, da die Reaktion von **2** (Cp anstelle von Cp*) mit Diphenylacetylen einen Cp-Vanadiumkomplex mit π -gebundenem Hexaphenylbenzol liefert^[8]. Eine Ursache hierfür könnte das Bestreben des zweifach koordinierten Phosphors in Phosphaalkenen sein, in den stabileren dreifach koordinierten Zustand überzugehen^[9]. Zu klären bleibt die Rolle des Übergangsmetallatoms sowie des Cp- bzw. Cp*-Liganden.

Arbeitsvorschriften

3: Zu einer Lösung von 2.3 g (7.3 mmol) **2** [5, 8] in 30 mL THF werden bei Raumtemperatur 2.5 g (25.0 mmol) **1** [10] in 10 mL THF getropft; die Lösung erwärmt sich unter Farbänderung von dunkelrot nach braun zum Sieden. Nach 1 h Rühren bei 20°C werden alle flüchtigen Bestandteile bei 0.1 Torr abgezogen und dann der größte Teil des Naphthalins bei 20°C/0.01 Torr absublimiert. Der Rückstand wird in 35 mL Hexan gelöst; die bei -78°C ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert und bei 0.001 Torr vom restlichen Naphthalin befreit. Erneutes Umkristallisieren aus wenig Hexan ergibt 1.53 g (43%) **3** (fast schwarze Kristalle, $\text{Fp} = 121^\circ\text{C}$).

4: Eine Lösung von 0.95 g (1.95 mmol) **3** in 15 mL Hexan nimmt in 1 h bei 20°C unter Grünfärbung 1.95 mmol CO auf. Die gegen Ende der Reaktion ausgefallenen grünen Kristalle werden abfiltriert und aus ca. 5 mL Diethylether bei -30°C umkristallisiert. Man erhält nach Waschen mit wenig kaltem Pentan und Trocknen bei 0.1 Torr 0.9 g (90%) **4** (Zers. bei 125°C).

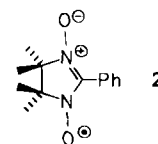
Eingegangen am 21. Mai 1987 [Z 2251]

Struktur und magnetische Eigenschaften eines Addukts aus Gadolinium-hexafluoracetylacetonat und dem Radikal 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-oxid-1-oxyl**

Von Cristiano Benelli, Andrea Caneschi, Dante Gatteschi*, Jean Laugier und Paul Rey

Addukte von stabilen organischen Radikalen und Metall-Ionen werden aus zwei Gründen untersucht^[1]: 1. um neuartige magnetische Wechselwirkungen zu entdecken und 2. um potentielle Modellverbindungen biologisch relevanter Stoffe zu studieren. Aufgrund des High-spin-Charakters der Lanthanoid-Ionen kann die Wechselwirkung von Radikalen mit diesen Metall-Ionen prinzipiell zu interessanten magnetischen Eigenschaften führen. Obwohl die f-Orbitale recht gut abgeschirmt sind, können sie doch mit dem Orbital eines Radikals, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet, durch direkten Austausch wechselwirken, was zu einer beträchtlichen Kopplung führt.

Bisher wurden nur einige Untersuchungen von schwachen Wechselwirkungen zwischen Nitroxiden und Lanthanoid-Ionen in Lösung beschrieben^[2], aber stabile Addukte eines direkt an ein Lanthanoid-Ion gebundenen Radikalliganden sind bisher nicht charakterisiert worden. Wir beschreiben nun die Synthese, die Röntgenstrukturanalyse und die magnetischen Eigenschaften des Addukts **3** aus Gadolinium(III)-hexafluoracetylacetonat, $\text{Gd}(\text{hfac})_3$, **1**^[3], und dem Radikal 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-oxid-1-oxyl **2**^[4].



Die bei Raumtemperatur durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^[5] von $3 \times 0.5 n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ergab, daß die asymmetrische Einheit aus einem diskreten $[\text{Gd}(\text{hfac})_3(\text{2})_2]$ -Addukt und einem halben Molekül n -Hexan gebildet wird (Abb. 1). Das Gd-Ion ist achtfach koordiniert durch die sechs O-Atome der drei hfac-Moleküle sowie je ein O-Atom der beiden Radikale **2**. Die Bindungen vom Gd-Ion zu den O-Atomen der zweizähligen Liganden sind zwischen 234.5 und 240.3 pm, die zu denen der Nitroxide im Mittel 233.2 pm lang. Das Koordinationspolyeder läßt sich nach einem bereits beschriebenen Vorgehen^[6] am besten als verzerrtes Dodekaeder beschreiben. Die Pseudo- S_4 -Achse des Dodekaeders steht senkrecht auf der O5-O6- und der O2-O9-Verbindungsline. Die Bindungslängen der Nitroxide liegen in dem für diese Moleküle üblichen Bereich^[7]. Die fünfgliedrigen Nitroxid-Ringe sind näherungsweise planar: Die mittlere Abweichung der Atome von der besten Ebene beträgt 10 pm.

Die Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m^{-1} sowie des Produkts $\chi_m T$ für

- [1] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644.
- [2] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, H. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.
- [3] P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764.
- [4] In diesem Zusammenhang ist die kürzlich beschriebene Darstellung eines 1,3,5-Triphosphabenzols von Interesse, das allerdings zwei λ^5 -Phosphoratom enthält: E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Rittel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1002; vgl. dazu auch die Komplextabilisierung von cyclo- P_6 (Hexaphosphabenzol): O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351.
- [5] K. Jonas, W. Rüsseler, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* 98 (1986) 902; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 925.
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52458, der Autoren und des Zeitschriftenzitantes angefordert werden.
- [7] a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) H. G. von Schnering, *ibid.* 93 (1981) 44 bzw. 20 (1981) 33.
- [8] W. Rüsseler, *Dissertation*, Universität Bochum 1986.
- [9] Siehe z. B. die thermische 2-Dewar-Phosphinin \rightarrow 1-Dewar-Phosphinin-Umlagerung: K. Blatter, W. Rösch, U.-J. Vogelbacher, J. Fink, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 85.
- [10] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; verbesserte Vorschrift: W. Rösch, U. Hess, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987), im Druck.

[*] Prof. Dr. D. Gatteschi, C. Benelli, A. Caneschi
Università degli Studi di Firenze,
Dipartimento di Chimica
Via Maragliano 75, I-50144 Firenze (Italien)
J. Laugier, Dr. P. Rey
Laboratoires de Chimie, UA 1194 CNRS
Département de Recherche Fondamentale, C.E.N.G.
85 x, F-38041 Grenoble Cédex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Pubblica Istruzione und dem italienischen CNR gefördert.

3 ist in Abbildung 2 gezeigt. Die experimentellen Meßpunkte können dem Curie-Weiss-Gesetz $\chi_m = C/(T - \theta)$ angepaßt werden ($\theta = 1.468(2)$ K und $C = 8.127(1)$); dies zeigt eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung zwischen Gd (Spinquantenzahl $S = 7/2$) und den ungepaarten

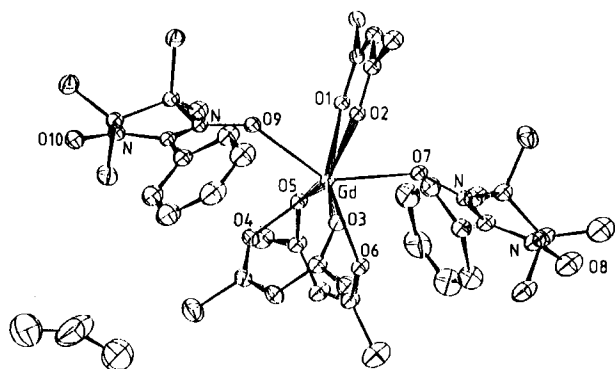


Abb. 1. Struktur von $3 \times 0.5 n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ im Kristall (ORTEP). Die nicht bezeichneten Atome sind C-Atome. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Gd-O1 237.9(6), Gd-O2 238.5(4), Gd-O3 235.0(6), Gd-O4 240.3(5), Gd-O5 234.5(5), Gd-O6 237.6(5), Gd-O7 232.7(5), Gd-O9 233.7(5); O1-Gd-O9 72.2(1), O2-Gd-O9 75.0(1), O3-Gd-O9 104.1(2), O4-Gd-O9 74.2(1), O5-Gd-O9 91.1(1), O6-Gd-O9 148.1(1), O1-Gd-O7 71.0(1), O2-Gd-O7 75.7(1), O3-Gd-O7 96.3(1), O4-Gd-O7 147.5(1), O5-Gd-O7 97.8(1), O6-Gd-O7 72.7(1).

Elektronen beider Radikale ($S = 1/2$) an. Diese Interpretation wird durch die Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ bestätigt; das Produkt ist bis ca. 20 K im wesentlichen konstant und steigt bei weiterer Temperaturerniedrigung gleichmäßig an. Der für drei nicht wechselwirkende Spins erwartete $\chi_m T$ -Wert ist $8.625 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, während experimentell bei $T = 6 \text{ K}$ $\chi_m T = 9.888 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ erhalten wird.

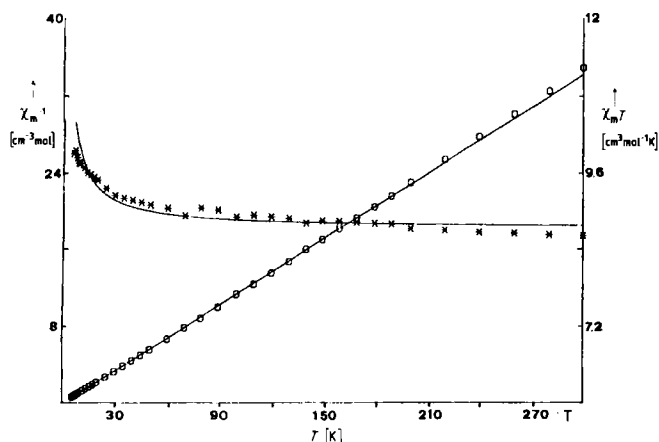


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m^{-1} (□) und des Produkts $\chi_m T$ (*) von 3 im Bereich von 6 bis 300 K.

Die experimentellen Punkte können mit einer einfachen Formel beschrieben werden^[8], die nur den isotropen Austausch zwischen Gadolinium und den Radikalen (Rad) sowie zwischen den Radikalen betrachtet. Die an die Meßpunkte angepaßte $\chi_m T$ -Kurve in Abbildung 2 wurde mit den Parametern $g_{\text{Gd}} = 2.010(1)$, $J_{\text{Gd-Rad}} = 1.022(1)$ und $J_{\text{Rad-Rad}} = 1.65(2) \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Diese Parameterwerte sprechen für eine schwache ferromagnetische Wechselwirkung zwischen dem Gd^{III}-Ion und den Radikalen sowie

für eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Radikalen. Der isotrope Austausch ist möglicherweise nicht der einzige relevante Wechselwirkungsmechanismus. Verfeinerungen unter Berücksichtigung von anisotropem Austausch und der Nullfeldaufspaltung von Gadolinium könnten eingeführt werden, doch dazu müßten erst Daten zur magnetischen Anisotropie vorliegen.

Die möglicherweise an der Wechselwirkung zwischen dem Metall-Ion und den Radikalen beteiligten Orbitale können mit den bereits beschriebenen Matrizen^[9] durch eine Winkelüberlappungsanalyse ermittelt werden.

Die AO-Parameter sollten proportional zum Quadrat der Zweizentren-Überlappungsintegrale S_λ ($\lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$) der Metall- und Ligandfunktionen sein, und auch der antiferromagnetische Teil der Kopplung sollte proportional zu S_λ^2 sein. Aus der Analyse der AOs folgt, daß die Orbitale der beiden Radikale mit den ungepaarten Elektronen mit den f-Orbital-Linear kombinationen $(4z^2 - x^2 - y^2)x$ und $(3x^2y - y^3)$ bzw. $(4z^2 - x^2 - y^2)$ und $(x^3 - 3xy^2)$ wechselwirken können (Orbitalbezeichnungen in einem Koordinatensystem, in dem die z-Achse parallel zur Pseudo- S_4 -Achse ist). Daraus resultiert ein schwacher antiferromagnetischer Beitrag, während die Wechselwirkung mit den noch verbleibenden sechs Kombinationen der f-Orbitale ferromagnetische Beiträge liefern könnte. Die experimentellen Befunde zeigen, daß letztere dominieren.

3 läßt sich am besten mit Mangan-Radikal-Komplexen^[10] vergleichen, da es sich in beiden Fällen um Ionen mit einem S-Grundzustand handelt. In den Mangankomplexen wurde eine antiferromagnetische Kopplung mit einem J -Wert von etwa 10^2 cm^{-1} gefunden. Dies bedeutet, daß selbst im Fall von Übergangsmetall-Ionen die direkte Wechselwirkung von Metall- und Ligandorbitalen keine vollständige Spinpaarung bewirkt und die ferromagnetischen Beiträge der anderen Metallorbitale wichtig werden. Die reduzierte antiferromagnetische Komponente der Lanthanoid-Ionen verkleinert anscheinend die Kopplung, die möglicherweise zudem ihr Vorzeichen ändert.

Arbeitsvorschrift

718.4 mg (1 mmol) $1 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ [3] wurden in 200 mL heißem *n*-Hexan suspendiert und mit 466.6 mg (2 mmol) 2 [4] versetzt. Nach 5 min Rühren wurde die Lösung filtriert, und durch langsames Verdampfen des Solvens bei Raumtemperatur bildeten sich innerhalb von ca. zehn Tagen rotviolette Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Gd}(\text{hfac})_2(2)_2 \times 0.5 n\text{-C}_6\text{H}_{14}] (3 \times 0.5 n\text{-C}_6\text{H}_{14})$.

Eingegangen am 30. März,
ergänzte Fassung am 26. Mai 1987 [Z 2172]

- [1] J. Laugier, P. Rey, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6931.
- [2] S. S. Eaton, G. R. Eaton, *Coord. Chem. Rev.* 26 (1978) 207.
- [3] M. F. Richardson, D. F. Wagner, D. E. Sands, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 1275.
- [4] M. Lanchen, T. W. Mittag, *J. Chem. Soc.* 1966, 2300; E. F. Ullman, J. H. Osiecki, D. G. B. Boocock, R. Darcy, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7049.
- [5] 3: $P1$, $a = 1165.1(4)$, $b = 1269.0(4)$, $c = 1906.2(7) \text{ pm}$, $\alpha = 87.50(2)$, $\beta = 73.22(2)$, $\gamma = 85.50(2)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.048$ für 5965 unabhängige Reflexe mit $|F_o| > 3\sigma(|F_o|)$ (Enraf-Nonius-CAD4, MoK_α). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52464, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] M. G. B. Drew, *Coord. Chem. Rev.* 24 (1977) 179.
- [7] S. P. Sinha, *Struct. Bonding (Berlin)* 25 (1976) 69.
- [8] A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R. L. Carlin, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8128. Ein Druckfehler in der veröffentlichten Formel wurde berichtigt.
- [9] W. Urland, *Chem. Phys.* 38 (1979) 407.
- [10] M. H. Dickman, L. C. Porter, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2595.