

- ire, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] Der Kristall ist ausgeprägt durch Acetonitril-Moleküle solvatisiert. Man findet pro $3 \cdot 4 \text{PF}_6^-$ $3 \times 1 \text{CH}_3\text{CN}$, $2 \times \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ und $1 \times \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$. Die Gegenionen und die Solvensmoleküle befinden sich zwischen den Schichten der Catenane.
- [10] Die k_c -Werte erhielt man [I. O. Sutherland, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 4 (1971) 71] aus der Nährungsgleichung $k_c = \pi(\Delta\nu)/(2)^{1/2} \cdot \Delta G_c^\ddagger (T_c)$ berechnete man mit der Eyring-Gleichung.
- [11] Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** in CD_3COCD_3 bei -65°C spalten die Signale der Protonen in α -Position zu den Stickstoffatomen der Bipyridiniumringe ebenfalls in Signale gleicher Intensität auf (Abb. 6).
- [12] Historischer Abriss und Diskussion der frühen Forschung über Catenane: G. Schill: *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York 1971. Kürzlich erschien eine exzellente Zusammenfassung der verschiedenen Wege zu Catenanen, die bis 1986 eingeschlagen wurden [C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* 87 (1987) 795]. Makrocyclische Polyether wurden durch statistische Knotenbildung [G. Agam, D. Graiver, A. Zilkha, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5206] und unter Verwendung von Übergangsmetallen als kovalente Template in Catenane inkorporiert [C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5095; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3043; J.-P. Sauvage, *Novv. J. Chim.* 9 (1985) 299; D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* 100 (1988) 985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 930; molekularer Kleeblattknoten: C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *ibid.* 101 (1989) 192 bzw. 28 (1989) 189].
- [13] Zur Zeit untersuchen wir die Natur und Stärke der Bindung zwischen dem Paracyclophan und der trikationischen Spezies, die wir durch Reaktion des Bis(pyridinium)-Salzes **4** 2PF_6^- mit *para*-Methylbenzylbromid erhielten.
- [14] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einem Universal-Programmer Princeton-Applied-Research-Model 175, einem Potentiostaten Model 173 und einem digitalen Coulombmeter Model 179 ausgeführt, das mit einer positiven Rückkopplungsschaltung zur IR-Kompensation ausgerüstet war. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Soltec-VP-6423 S-X-Y-Recorder aufgezeichnet. Eine Scheibenelektrode aus glasigem Kohlenstoff (0.080 cm^2), eine Platinfahne und eine Natriumchlorid-gesättigte Kalomelektrode (SSCE) wurden als Arbeits-, Hilfs- bzw. Referenzelektrode benutzt. Alle Lösungen wurden durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Die Experimente wurden unter Stickstoff durchgeführt.
- [15] In einer strukturgerechten Synthese werden keine Hilfsreagentien oder Katalysatoren benötigt [P. Ellwood, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, F. H. Kohnke, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 97 (1988) 669].
- [16] P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1258; P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, G. Stagno d'Alcontres, J. F. Stoddart, *ibid.* 101 (1989) 1269 bzw. 28 (1989) 1261.
- [17] J. F. Stoddart, *Nature (London)* 334 (1988) 10.

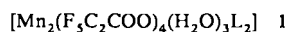
Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines zweikernigen Mangan(II)-Komplexes mit einer μ -Aqua- und zwei μ -Carboxylato-Brücken**

Von Andrea Caneschi, Fabrizio Ferraro, Dante Gatteschi,* Maria Chiara Melandri, Paul Rey und Roberta Sessoli

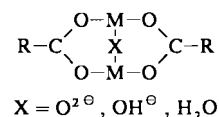
Mehrkernige Mangankomplexe werden derzeit zunehmend untersucht, weil sie Bedeutung für viele natürliche Prozesse haben. So weiß man, daß ein Cluster aus vier Mangan-Ionen an der photosynthetischen Wasseroxidation beteiligt ist^[1] und daß in der Pseudokatalase von *Lactobacillus Plantarum* zwei Mangan-Ionen pro Proteineinheit vorliegen^[2].

Bei Versuchen zur Synthese magnetischer Materialien unter Verwendung von Mangan(II) und stabilen organischen Radikalen mit zwei äquivalenten NO-Gruppen^[3] haben wir

den zweikernigen Komplex **1** erhalten, $\text{L} = 2\text{-Ethyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxo-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl}$ (Formel siehe Tabelle 1)^[4].



Der Komplex **1** enthält eine μ - H_2O - und zwei μ -Carboxylato-Brücken in einem Grundgerüst $\text{Mn}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2$ (siehe Schema 1), wie es ähnlich in Hämyerithrin^[5] (Sauerstofftransportprotein wirbelloser Meerestiere) und auch in anderen Metallkomplexen gefunden wurde^[6].



Schema 1. Grundgerüst der Komplexe **1**–**7** (Tabelle 1).

Für Mangan ist **1** das erste Beispiel eines solchen Komplexes mit $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, während für Ruthenium-, Cobalt- und Nickelverbindungen ähnliche Strukturen bereits bekannt sind^[7] (ein Eisen-Analogon existiert nicht). Somit ist es nun möglich, die Effizienz der drei Gruppen X in Bezug auf die Übertragung der Austauschwechselwirkung der beiden d^5 -Ionen zu vergleichen.

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **1**^[8] zeigt, daß die beiden nicht verbrückenden Carboxylato-Gruppen als einzähnige Liganden an die beiden Metall-Ionen gebunden sind (Abb. 1). Die Abstände der dabei nicht koordinier-

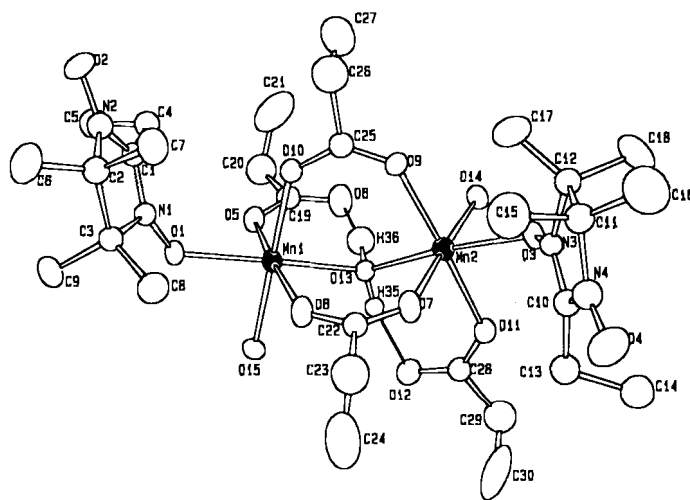


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP) des Komplexes **1** im Kristall. Die Fluoratomen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn1–Mn2 3.739(2); Mn1–O1 2.164(6); Mn1–O5 2.210(6), Mn1–O8 2.146(7), Mn1–O10 2.114(8), Mn1–O13 2.228(7), Mn1–O15 2.137(9), Mn2–O3 2.158(6), Mn2–O7 2.099(8), Mn2–O9 2.141(7), Mn2–O11 2.226(7), Mn2–O13 2.214(7), Mn2–O14 2.166(9), O1–N1 1.309(10), O3–N3 1.326(9), O6–H36 1.33(8), O12–H35 1.75(7), O13–H35 0.87(7), O13–H36 1.29(9), Mn1–O13–Mn2 114.6(3), Mn1–O1–N1 127.1(5), Mn2–O3–N3 128.3(5), H35–O13–H36 106(7). – Die Wasserstoffbrücken O6–H36 und O12–H35 sind durch einfache Linien angedeutet.

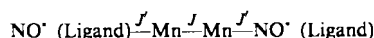
ten Sauerstoffatome zum Sauerstoffatom der μ - H_2O -Einheit (O6–O13 und O12–O13) betragen 2.55 bzw. 2.56 Å. Diese Werte sprechen für Wasserstoffbrücken, die sicherlich zur Stabilisierung der zweikernigen Struktur beitragen. Eine ähnliche Anordnung um das verbrückende Wassermolekül wurde in einem zweikernigen Ru^{II} -Cluster mit einer μ - H_2O - und zwei μ -Carboxylato-Brücken gefunden^[7b]. Jedes Radikal L wird über ein Sauerstoffatom an ein Mangan-Ion gebunden, dessen oktaedrische Umgebung durch ein Was-

[*] Prof. Dr. D. Gatteschi, Dr. A. Caneschi, F. Ferraro, M. C. Melandri, Dr. R. Sessoli
Università degli Studi di Firenze
Dipartimento di Chimica
Via Maragliano 77, I-50144 Firenze (Italien)
Dr. P. Rey
Laboratoire de Chimie, UA 1194 CNRS
Département de Recherche Fondamentale, C.E.N.G.
F-38041 Grenoble (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Italienischen Erziehungsministerium und vom CNR gefördert.

sermolekül vervollständigt wird. Die Länge der N-O-Bindungen bestätigt, daß der Radikalcharakter bei der Koordination erhalten geblieben ist. Beide Radikale sind magnetisch streng voneinander getrennt: Der kürzeste Abstand zwischen den nicht koordinierten NO-Gruppen beträgt ungefähr 5 Å.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 2 in der Form $\chi_m T$ als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Das Produkt $\chi_m T$ nimmt in der Region 300–100 K langsam, bei noch tieferen Temperaturen aber sehr schnell ab. Dieser Befund legt eine antiferromagnetische Kopplung der vier Spins mit einer großen und einer kleinen Kopplungskonstante nahe. Diese Vermutung wird durch eine quantitative Berechnung für einen Vierspin-Cluster mit den in Schema 2 dargestellten Kopplungen bestätigt.



Schema 2.

Die beste Kurve ($R = 4.6 \times 10^{-4}$) ist in Abbildung 2 gezeigt; die verwendeten Parameter betragen $J = 113(1) \text{ cm}^{-1}$, $J = 3.3(0.2) \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.02$ (Spin-Hamilton-Operator der Form $H = JS_1 S_2$). Der Wert für J ist geringfügig kleiner als in anderen Mangan(II)-Komplexen mit ähnlichen NO[•]-haltigen Liganden wie L^[9], was vermutlich auf den längeren Mn-O-Abstand in 1 zurückzuführen ist.

Die Kopplungskonstante J , die sich auf die Mangan-Mangan-Wechselwirkung bezieht, wird prinzipiell von den drei Brücken zwischen den Metallatomen bestimmt. Es wird je-

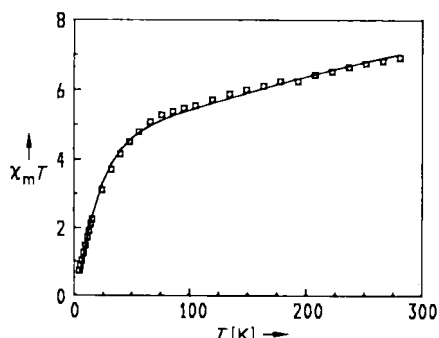


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von 1 in der Darstellung $\chi_m T$ gegen T . □ Experimentelle Werte. Die durchgezogene Linie entspricht der besten berechneten Kurve. Ordinate: $\chi_m T$ ist in $[\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}]$ angegeben.

Tabelle 1. Magnetische Kopplungskonstanten J (siehe Schema 2) in zweikernigen Einheiten $M_2(\text{RCOO})_2\text{X}$ der Komplexe 1–7 (siehe Schema 1). $M = \text{Mn}^{\text{II}}$, Fe^{III} ; $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, OH^\ominus , $\text{O}^{2\ominus}$.

| <p>L</p> | <p>L': R' = Me L'': R' = H</p> | <p>L'''</p> |
|--|------------------------------------|-------------|
| | | |
| Komplex | $J [\text{cm}^{-1}]$ | Lit. |
| 1 $[\text{Mn}_2(\text{F}_3\text{C}_2\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{L}_2]$ | 3.3 | |
| 2 $[\text{Mn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})\text{L}_2] (\text{ClO}_4)$ | 18 | [10] |
| 3 $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{OH})\text{L}_2]^\oplus$ | 34 | [11] |
| 4 $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OL}_2] (\text{PF}_6)_2$ | 190, 238 | [12, 6] |
| 5 $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OL}_2] (\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 238 | [6] |
| 6 $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OL}_2] \text{I}_2 \cdot 0.5 \text{ NaI} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ | 168 | [12, 13] |
| 7 $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OL}_2]$ | 242 | [14] |

doch allgemein angenommen^[6], daß der Einfluß der Carboxylato-Gruppen auf die Austauschwechselwirkung recht gering und somit hauptsächlich die Gruppe X (siehe Schema 1) für die Kopplung maßgeblich ist. Demnach müßten sich die Unterschiede der magnetischen Kopplungen bei den Komplexen mit $\text{X} = \text{O}^{2\ominus}$, OH^\ominus und H_2O ausschließlich auf diese Gruppen zurückführen lassen. In Tabelle 1 sind Kopplungskonstanten J einiger $\text{M}_2(\text{RCOO})_2\text{X}$ -Cluster zusammengestellt. Ein direkter Vergleich dieser Werte ist nicht möglich, da bisher keine μ -Oxo-mangan(II)-Spezies bekannt ist. Da aber die μ -Hydroxo-mangan(II)- und -eisen(III)-Komplexe vergleichbare J -Werte aufweisen, kann man ableiten, daß die Mn-Mn-Kopplung beim Übergang von $\text{O}^{2\ominus}$ nach OH^\ominus und nach H_2O jeweils um eine Größenordnung kleiner wird. Die Abnahme der Kopplungskonstante in Richtung $\text{O}^{2\ominus} > \text{OH}^\ominus > \text{H}_2\text{O}$ ist völlig in Einklang mit der Abnahme der Bindungswechselwirkung zwischen Ligand und Metall mit abnehmender Ladung des Liganden. Dieses Ergebnis erhärtet die Vermutung, daß in Azidodesoxyhämerythrin, das einen paramagnetischen Grundzustand hat, tatsächlich eine μ -Aqua-Brücke vorliegt^[9, 15, 16].

Eingegangen am 22. Mai 1989 [Z 3354]

- [1] a) L. Schramm, F. C. Wedler (Hrsg.): *Manganese in Metabolism and Enzyme Function*, Academic Press, New York 1986; b) G. C. Dismukes: *The Organization and Function of Manganese in the Water Oxidizing Complex of Photosynthesis*, Academic Press, New York 1986, Kap. 16, S. 275.
- [2] a) Y. Kono, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* 258 (1983) 6015; b) W. F. Beyer, Jr., I. Fridovich, *Biochemistry* 24 (1985) 6460.
- [3] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey in P. Delhaes, M. Drillon (Hrsg.): *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials*, Plenum, New York 1987, S. 385.
- [4] Mangan(II)-pentafluorpropionat $\cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wird in Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung des Radikals L (siehe Text und Tabelle 1) in *n*-Heptan versetzt (Molverhältnis Salz:L = 1:1). Aus der resultierenden Lösung lassen sich nach 2 d bei 4°C rubinrote Kristalle von 1 mit korrekter Elementaranalyse gewinnen.
- [5] I. M. Klotz, D. M. Kurtz, Jr., *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 16.
- [6] J. A. R. Hartman, R. L. Rardin, P. Chaudhuri, K. Pohl, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7387.
- [7] a) U. Turpeinen, *Finn. Chem. Lett.* 1976, 173; *ibid.* 1977, 36; b) M. O. Albers, D. C. Liles, E. Singleton, J. E. Yates, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) C62; c) M. O. Albers, D. C. Liles, E. Singleton, J. E. Stead, *Acta Crystallogr. Sect. C42* (1986) 1299; d) U. Turpeinen, R. Hamalainen, J. Reedijk, *Polyhedron* 6 (1987) 1603.
- [8] Röntgenstrukturanalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{F}_{20}\text{Mn}_2$; $M_r = 1186.4$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.985(2)$, $b = 25.155(8)$, $c = 15.711(5)$ Å, $\beta = 105.90(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.597 \text{ g cm}^{-3}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Raumtemperatur, MoK_α -Strahlung, $5 \leq 2\theta \leq 46$, 5684 unabhängige Reflexe, davon 3330 mit $F_o \geq 6\sigma(F_o)$. Lösung mit Patterson- und Fourier-Synthese für alle Nichtwasserstoffatome sowie die H-Atome der Wassermoleküle. Fehlordnung und/oder thermische Bewegungen wurden in den CF_3 - CF_2 -Gruppen registriert. Die endgültige Verfeinerung mit den anderen Wasserstoffatomen in idealisierten Positionen konvergierte bei $R = 0.070$. Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54127, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, L. Pardi, P. Rey, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2027.
- [10] K. Wieghardt, U. Bossek, J. Bonvoisin, P. Beauvillain, J. J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss, J. Heinze, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1030.
- [11] W. H. Armstrong, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4632.
- [12] K. Wieghardt, K. Pohl, D. Ventur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 392.
- [13] K. Wieghardt, K. Pohl, W. Gebert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 727.
- [14] W. H. Armstrong, A. Spool, G. C. Papaefthymiou, R. B. Frankel, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3653.
- [15] M. J. Maroney, D. M. Kurtz, Jr., J. M. Nocck, L. L. Pearce, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6871.
- [16] R. Reem, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1216.