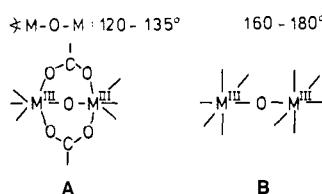


Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abschluss ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

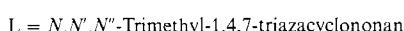
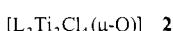
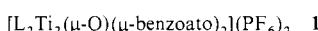
Struktur-Magnetismus-Beziehung in $[Ti^{III}\text{-O-Ti}^{III}]^{4\oplus}$ -Komplexen **

Von Axel Bodner, Stefan Drücke, Karl Wieghardt*,
Bernhard Nuber und Johannes Weiss

Struktur-Magnetismus-Beziehungen in homobinuclearen Übergangsmetallkomplexen, die zwei über eine Oxobrücke verbundene paramagnetische Metall-Ionen mit oktaedrisch angeordneten Liganden enthalten, werden intensiv untersucht^[1]. Die Spins können ungekoppelt sein oder durch intramolekulare Wechselwirkung Antiferro- oder Ferromagnetismus bewirken, je nach a) der Elektronenkonfiguration der beiden Metall-Ionen und b) der gewinkelten oder linearen Struktur der jeweiligen $[M\text{-O-M}]^{n\oplus}$ -Einheit. Eisen(III)-Komplexe (d^5 , high spin (h.s.)) des Typs A mit einem Di- μ -carboxylato- μ -oxodimetall(III)-Strukturelement sind stark antiferromagnetisch^[2], die analogen Vanadium(IV)-Komplexe (d^2) stark ferromagnetisch^[3]; die Mangan(III)-Komplexe (d^4 , h.s.)^[4] sind schwach ferromagnetisch oder schwach antiferromagnetisch oder haben sogar ungekoppelte Spins. Verbindungen mit linearer $[M\text{-O-M}]^{n\oplus}$ -Einheit (Typ B) zeigen z. B. für Fe^{III} (d^5 , h.s.)^[5] starke antiferromagnetische, für V^{IV}^[3] ferromagnetische und für Cr^{III}^[6] antiferromagnetische Kopplung.



Erstaunlicherweise ist bisher über die magnetischen Eigenschaften der elektronisch einfachsten Komplexe A und B mit zwei Titan(IV)-Ionen (d^1) nicht berichtet worden. Wir haben daher die Komplexe **1** und **2** synthetisiert und ihre magnetischen Eigenschaften studiert.



[*] Prof. Dr. Karl Wieghardt, Dipl.-Chem. A. Bodner, Dr. S. Drücke
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Kations in **1**^[7]. Zwei verzerrt oktaedrisch koordinierte Ti^{III}-Ionen sind über eine μ -Oxogruppe sowie zwei symmetrische Benzoatgruppen miteinander verknüpft. Die $[Ti\text{-O-Ti}]^{4\oplus}$ -Einheit ist gewinkelt [122.7(8) $^\circ$]; der mittlere Abstand Ti-O_μ ist mit 1.82(2) Å recht kurz. Die Ti-O_μ-Bindungen üben einen starken *trans*-Einfluß auf die *trans*-Ti-N-Bindungen aus, die um 0.10 Å länger sind als die entsprechenden *cis*-Ti-N-Bindungen. Der Ti · · · Ti-Abstand beträgt 3.198(4) Å; er schließt eine direkte Ti-Ti-Bindung aus^[8]. Wie aus einem Vergleich der Abmessungen in analogen Komplexen **A** hervorgeht^[2-4], sind die Abstände und Winkel innerhalb der Di- μ -carboxylato- μ -oxodimetall(III)-Einheit einander sehr ähnlich.

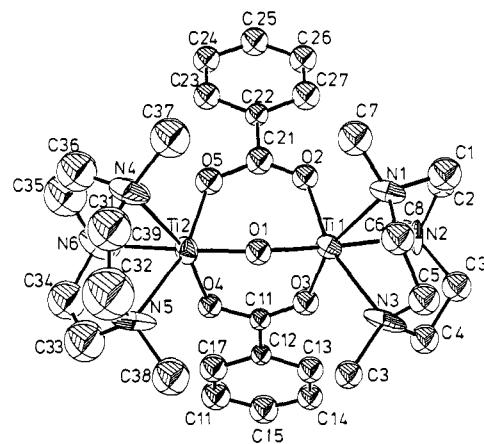
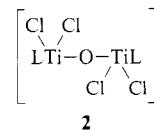


Abb. 1. Struktur des zweikernigen Dikations in Kristallen von **1**. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$] in **1**: Ti1-O1 1.81(2), Ti1-O2 2.03(2), Ti1-O3 2.06(2), Ti1-N1 2.24(2), Ti1-N2 2.34(2), Ti1-N3 2.20(2), Ti2-O1 1.84(2), Ti2-O4 2.05(2), Ti1-O5 2.04(2), Ti2-N4 2.23(2), Ti2-N5 2.21(2), Ti2-N6 2.30(2), Ti1 · · · Ti2 3.20(1); Ti1-O1-Ti2 122.7(8), N-Ti-N 77.4(8) (gemittelt), O4-Ti2-O5 91.9(6), O2-Ti1-O3 92.7(6).

Die Struktur von **2** konnte noch nicht bestimmt werden, aber es ist sehr wahrscheinlich, daß eine lineare $[Ti^{III}\text{-O-Ti}^{III}]^{4\oplus}$ -Einheit vorliegt.



Die magnetischen Eigenschaften von **1** und **2** unterscheiden sich nun drastisch: Kristalle von **1** sind bei 298 K diamagnetisch^[9], dagegen zeigt **2** ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment (90–298 K) von 1.72 μ_B pro Ti^{III}-Zentrum, das dem spin-only-Wert eines ungepaarten Elektrons pro Ti-Atom recht genau entspricht.

In **1** wird also eine sehr starke intramolekulare Spin-Spin-Kopplung der beiden d^1 -Elektronen beobachtet ($H = -2JS_1 \cdot S_2$; $S_1 = S_2 = 1/2$; $-J > 400 \text{ cm}^{-1}$), während in **2** diese Elektronen ungekoppelt sind.

Abbildung 2 zeigt das X-Band-ESR-Spektrum einer gepulverten Probe von **1** bei 20 °C^[10]. Die ESR-Spektroskopie ist wesentlich empfindlicher bei der Entdeckung ungepaarter Elektronen als Messungen der Suszeptibilität an festen Proben mit der Faraday-Methode. Drei Signale werden beobachtet. Die beiden äußeren Signale sind stark temperaturab-

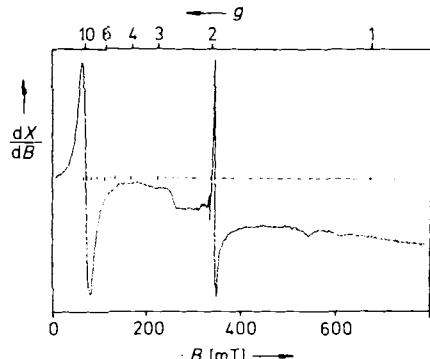


Abb. 2. ESR-Spektrum (X-Band) einer festen Probe von **1** bei 246 K (20.0 mW/10 dB; 9.4232 GHz).

hängig, unterhalb 130 K sind sie nicht mehr detektierbar. Das Signal bei $g \approx 2.0$ ist temperaturunabhängig; es wird einer paramagnetischen Verunreinigung mit $S = 1/2$ -Grundzustand zugeschrieben (LTiCl_3 oder $[\text{L}_2\text{Ti}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-benzoato})_2]^{3\pm}$)^[11]. Die beiden temperaturabhängigen Signale werden einem angeregten Zustand von **1** mit $S = 1$ zugeschrieben, der bei tiefen Temperaturen nicht mehr populiert ist ($S = 0$ -Grundzustand)^[12].

Die Bindungen zwischen den Ti-Atomen und dem verbrückenden O-Atom sind die kürzesten Bindungen in **1** und **2**. Es ist daher praktisch, ein Koordinatensystem für die folgende Diskussion zu wählen, in dem dieser Bindungsvektor mit der z -Achse koinzidiert; das d_{z^2} -Orbital in beiden Komplexen ist dann das energetisch höchstliegende und das d_{xy} -Orbital das energetisch tiefstliegende (besetzte) d-Orbital. Da die d_{z^2} -Orbitale in **1** und **2** unbesetzt sind, kann ein klassischer magnetischer Superaustausch über die Oxborücken in **2** nicht die starke Kopplung erklären. Wie in Abbildung 3 links gezeigt, kann es aber zu einer symmetrieerlaubten Überlappung der beiden d_{xy} -Orbitale durch den Raum kommen. In **1** führt eine derartige Wechselwirkung zu einem $S = 0$ -Grundzustand (Diamagnetismus)^[13]. Im Fall einer linearen $\text{Ti}^{\text{III}}\text{-O-Ti}^{\text{III}}$ -Gruppe mit längerem $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$ -Abstand hätte die $d_{xy}\text{-}d_{xy}$ -Überlappung δ -Symmetrie und wäre sehr schwach (Abb. 3 rechts). Die Annahme einer solchen Brückengeometrie ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten Paramagnetismus von **2**.

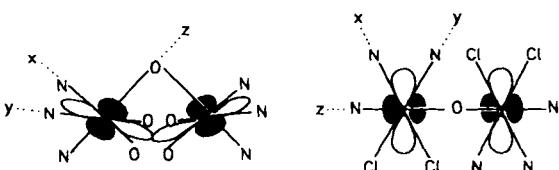


Abb. 3. Schematische Darstellung der Überlappung der d_{xy} -Orbitale in **1** (links) und der relativ zueinander parallel ausgerichteten d_{xy} -Orbitale in **2** (rechts).

1 und **2** sind gute Beispiele dafür, daß die Analyse der möglichen magnetischen Orbitale in einem gegebenen Strukturtyp eines zweikernigen Komplexes qualitativ die beobachtete Kopplung richtig beschreiben kann^[1b].

Arbeitsvorschriften

1: 1 g TiCl_3 in 15 mL trockenem CH_3CN in Ar-Schutzatmosphäre wurde unter Rückfluß gelöst, und die tiefblaue Lösung wurde tropfenweise mit einer Lösung

von 1.2 g $N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanon}$ (**L**) in 10 mL CH_3CN versetzt. Nach 30 min Rühren bei 20 °C wurde ein türkisfarbener Niederschlag von LTiCl_3 abfiltriert (Ausbeute: 92%). UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ nm}$ ($\epsilon = 30$); $\mu_{\text{eff}}^{(293 \text{ K})} = 1.7 \mu_B$; 20 mL einer methanolischen Lösung von 0.5 g LTiCl_3 und 1 g Natriumbenzoat wurden in Ar-Schutzatmosphäre 30 min unter Rückfluß erhitzt. Zu der schwarzvioletten Lösung wurde 1 g NaPF_6 gegeben. Nach 12 h bei 5 °C hatten sich schwarzviolette Kristalle von **1** in 80 % Ausbeute gebildet. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1541 [\nu_{\text{as}}(\text{C=O})]$, 1397 [$\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$], 685 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{Ti-O-Ti})$]; UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 450 (\epsilon = 2100)$, 595(sh) nm. **2:** Zu einer mit Argon durchspülten Lösung von 0.8 g **1** in 20 mL Dimethylformamid, das etwa 1 % H_2O enthielt, wurden 0.5 g TiCl_3 gegeben. Diese Suspension wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf 5 °C wurde ein hellblauer, mikrokristalliner Niederschlag von **2** abfiltriert [Ausbeute 0.4 g (45%)]. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 745 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{\text{as}}(\text{Ti-O-Ti})$]; UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 570 (\epsilon = 520 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$, 750(sh) nm. Magnetisches Moment: $\mu = 1.7 \mu_B$ pro Ti-Atom (90–298 K). Alle Komplexe ergaben korrekte Werte bei der Elementaranalyse (C, H, N, Cl).

Eingegangen am 22. August 1989 [Z 3517]

- [1] a) R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn (Hrsg.): *Magneto-Structural Correlation in Exchange Coupled Systems*, NATO ASI Ser. 140, D. Reidel, Dordrecht, Holland 1985; b) O. Kahn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 834.
- [2] a) J. R. Hartmann, 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; b) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* 100 (1988) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344.
- [3] M. Köppen, G. Fresen, K. Wieghardt, R. M. Llusar, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 721. Der hier berichtete J -Wert für $[\text{L}_2\text{V}_2(\text{O-ac})_2]\text{I}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist falsch. Der korrekte Wert ist $J > +200 \text{ cm}^{-1}$; P. Knopp, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [4] a) K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitos, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7398; b) S. Ménage, J. J. Girerd, A. Gleizes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 431; c) J. E. Sheats, R. S. Czernuszewicz, G. C. Dismukes, A. L. Rheingold, V. Petroureas, J. Stubbe, W. H. Armstrong, R. H. Beer, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1435.
- [5] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* 12 (1974) 1.
- [6] a) J. Ferguson, H. U. Güdel, *Austr. J. Chem.* 26 (1973) 505; b) J. Glerup, *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3775; c) E. Pedersen, *ibid.* 26 (1972) 333.
- [7] **1:** monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (C_{2h}^3 , Nr. 14), $a = 12.259(9)$, $b = 15.963(9)$, $c = 22.93(1) \text{ \AA}$, $\beta = 100.48(5)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.48 \text{ g cm}^{-3}$, AED-II(Siemens)-Diffraktometer, ω -Scan, Graphitmonochromator, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden gelöst; die Ti-, P-, O- und N-Atome wurden mit anisotropen, alle übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert; die Positionen der H-Atome wurden berechnet: $R = 0.10$, $R_w = 0.081$ für 1424 unabhängige Reflexe mit $I > 2.0 \sigma(I)$, $\theta > 20^\circ$. Da nur sehr kleine Kristalle erhältlich waren ($0.1 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}$), ist der Datensatz sehr klein für 281 verfeinerte Parameter. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54 148, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] In einem Komplex von Ti^{IV} (d^0) mit $\text{Ti}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-carboxylato})_2$ -Gerüst beträgt der $\text{Ti} \cdots \text{Ti}$ -Abstand 3.31 Å: N. W. Alcock, P. N. Bartlett, D. Gordon, T. F. Illson, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 614.
- [9] Die magnetische Suszeptibilität von **1** und **2** wurde an mikrokristallinen Pulvern im Temperaturbereich 90–298 K mit einer Faraday-Waage untersucht.
- [10] Wir danken Prof. A. X. Trautwein (Lübeck) und Dr. J. J. Girerd für die Aufnahme der ESR-Spektren. Dr. J. J. Girerd und Dr. J. Bonvoisin danken wir für fruchtbare Diskussionen der Spin-Spin-Kopplung in **1**.
- [11] Die Intensität des Signals bei $g \approx 2.0$ relativ zu dem starken Signals bei kleinem Magnetfeld ist abhängig von der Probenzubereitung. In ganz frischen Proben von **1** ist die Intensität dieses Signals bei $g \approx 2.0$ sehr viel kleiner, als in Abbildung 2 gezeigt.
- [12] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 1763. Das starke Signal bei kleinen Magnetfeldern ist das „Halbfeldsignal“; daneben können maximal sieben schwächere Signale auftreten.
- [13] Ein ganz ähnlicher Spinkopplungsmechanismus ist für den Komplex $[\text{LVO}(\mu\text{-OH})_2\text{VOL}]^{3\pm}$ vorgeschlagen worden; er enthält zwei Vanadium(IV)-Ionen mit d^1 -Elektronenkonfiguration; a) K. Wieghardt, U. Bossek, K. Volckmar, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 1387; b) A. Ozarowski, D. Reinen, *ibid.* 25 (1986) 1704.