

- [1] J. E. B. Ransohoff, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6179.  
 [2] T. W. Bell, A. Firestone, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8109; T. W. Bell, A. Firestone, L.-Y. Hu, F. Guzzo, *J. Inclusion Phenom.* 5 (1987) 149; T. W. Bell, A. Firestone, R. Ludwig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1902.  
 [3] J. Rebek, Jr., *Top. Curr. Chem.* 149 (1988) 189; *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1517; *J. Heterocycl. Chem.* 27 (1990) 111.  
 [4] T. W. Bell, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3673.  
 [5] T. W. Bell, A. Firestone, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 764; T. W. Bell, Y.-M. Cho, A. Firestone, K. Healy, J. Liu, R. Ludwig, S. Rothenberger, *Org. Synth.* 69 (1990), im Druck.  
 [6] Ein Cycloare ist eine polycyclische, aromatische Verbindung, die sich aus angular und linear kondensierten Benzolringen so zusammensetzt, daß eine oder mehrere C-H-Bindungen in die zentrale Höhlung weisen; vgl. H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3487; H. A. Staab, F. Diederich, C. Krieger, D. Schweitzer, *ibid.* 116 (1983) 3504; H. A. Staab, F. Diederich, V. Caplar, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 2262; D. J. H. Funhoff, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 98 (1986) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 742.  
 [7] F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Adv. Mater.* 101 (1989) 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* 28 (1989) 1103; *Adv. Mater.* 1989, 275; 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. S. D'Alcontres, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1261.  
 [8] W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5183, zit. Lit.  
 [9] T. J. Meade, D. H. Busch, *Prog. Inorg. Chem.* 33 (1985) 59; T. J. McMurray, K. N. Raymond, P. H. Smith, *Science (Washington D. C.)* 244 (1989) 938.  
 [10] Es wird angenommen, daß die Zwischenstufe der Makrocyclisierung wie 4 bei minimaler Energie eine helicale Konformation einnimmt, die aus der entgegengesetzten Verdrillung jeder 2,2-Bipyridylbindung um 15–20° resultiert. Die Bindung von  $\text{Cs}^+$  würde Konformationen stabilisieren, in denen die heterocyclischen Dipole konvergieren. Dieser Effekt kann trotz der Differenz zwischen dem Radius des Hohlraumes in 3 (2.3–2.5 Å) und dem des Cäsium-Ions (1.7–1.9 Å, R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751) signifikant sein.  
 [11] J. F. Stoddart, *Nature (London)* 334 (1988) 10.  
 [12] T. E. Edmonds (Hrsg.): *Chemical Sensors*, Chapman & Hall, New York 1988; R. W. Murray, R. E. Derry, W. R. Heineman, J. Janata, W. R. Seitz (Hrsg.): *Chemical Sensors and Microinstrumentation*, American Chemical Society, Washington 1989.  
 [13] T. G. Majewicz, P. Caluwe, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 720.

## Korrelationen zwischen Magnetismus und Struktur in zweikernigen $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexen mit EPR-Signalen von ganzzahligem Spin \*\*

Von Theodore R. Holman, Kevin A. Andersen, Oren P. Anderson, Michael P. Hendrich, Carlos Juarez-Garcia, Eckard Münck und Lawrence Que, Jr. \*

Die Beziehung zwischen Struktur und Magnetismus in gekoppelten zweikernigen Übergangsmetall-Komplexen hat wegen deren physikalischen Eigenschaften<sup>[1]</sup> und Bedeutung in biologischen Systemen<sup>[1, 2]</sup> großes Interesse bei Anorganikern und Bioanorganikern auf sich gezogen. Der Magnetismus dieser Systeme hängt von der elektronischen Konfiguration der einzelnen Metallzentren ab, welche auch ihre

[\*] Prof. L. Que, Jr., T. R. Holman  
Department of Chemistry, University of Minnesota  
Minneapolis, MN 55455 (USA)

Prof. E. Münck, M. P. Hendrich, C. Juarez-Garcia  
Gray Freshwater Biological Institute, University of Minnesota  
Navarre, MN 55392 (USA)

Prof. O. P. Anderson, K. A. Andersen  
Department of Chemistry, Colorado State University  
Ft. Collins, CO 80523 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM-38767 (L. Q.) und GM-22701 (E. M.)) gefördert, speziell auch durch ein Promotionsstipendium (T. R. H.) und ein Postdoktoranden-Stipendium (M. P. H.).

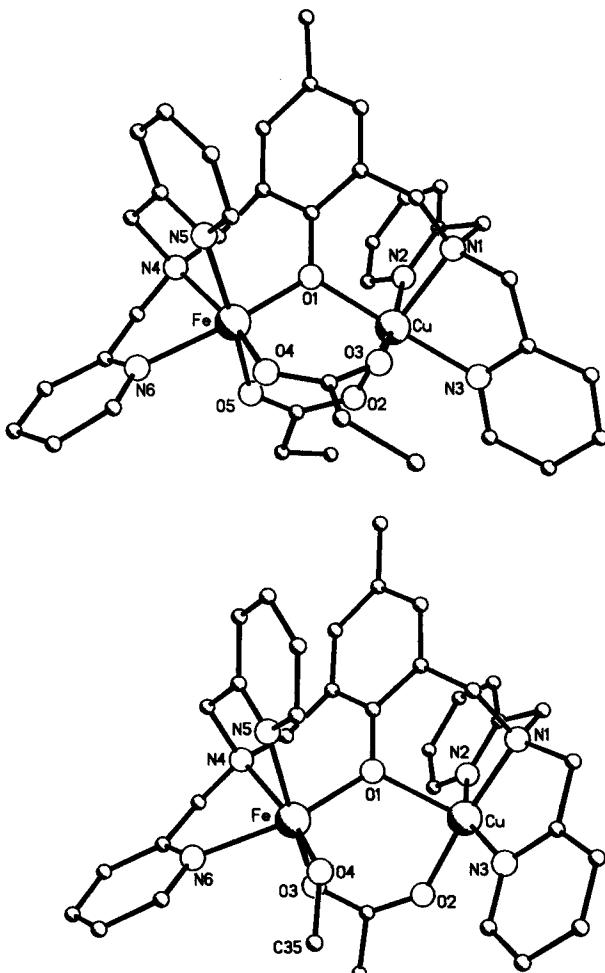
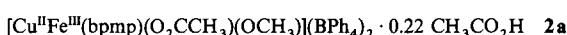


Abb. 1. Oben: Struktur des Kations des Zweikernkomplexes **1a** im Kristall. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radius dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{Fe} \cdots \text{Cu}$  3.401(4),  $\text{Fe}-\text{O}1$  1.93(1),  $\text{Fe}-\text{O}4$  1.90(2),  $\text{Fe}-\text{O}5$  2.11(1),  $\text{Fe}-\text{N}4$  2.15(1),  $\text{Fe}-\text{N}5$  2.15(2),  $\text{Fe}-\text{N}6$  2.12(2),  $\text{Cu}-\text{O}1$  2.01(1),  $\text{Cu}-\text{O}2$  1.94(1),  $\text{Cu}-\text{O}3$  2.31(2),  $\text{Cu}-\text{N}1$  2.09(1),  $\text{Cu}-\text{N}2$  2.19(1),  $\text{Cu}-\text{N}3$  2.03(1);  $\text{Fe}-\text{O}1-\text{Cu}$  119.3(5). Unten: Struktur des Kations des Zweikernkomplexes **2a** im Kristall. Die Atome sind als Kugeln mit willkürlichen Radius dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{Fe} \cdots \text{Cs}$  3.641(1),  $\text{Fe}-\text{O}1$  1.975(4),  $\text{Fe}-\text{O}3$  2.016(4),  $\text{Fe}-\text{O}4$  1.849(4),  $\text{Fe}-\text{N}4$  2.255(5),  $\text{Fe}-\text{N}5$  2.132(4),  $\text{Fe}-\text{N}6$  2.175(5),  $\text{Cu}-\text{O}1$  2.176(4),  $\text{Cu}-\text{O}2$  1.945(4),  $\text{Cu}-\text{N}1$  2.034(5),  $\text{Cu}-\text{N}2$  2.006(4),  $\text{Cu}-\text{N}3$  1.975(5);  $\text{Fe}-\text{O}1-\text{Cu}$  122.5(2).

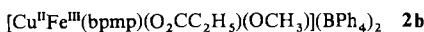
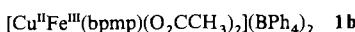
spektroskopischen Eigenschaften beeinflußt. Kürzlich haben wir eine systematische Methode zur Synthese von Hetero-Zweikernkomplexen mit dem zweifach koordinierenden Liganden 2,6-Bis(bis-2-pyridylmethylaminomethyl)-4-methylphenol (Hbump)<sup>[3]</sup> entwickelt und eine Serie von neuen  $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Verbindungen hergestellt<sup>[4, 5]</sup>. Hier berichten wir über die Strukturen von **1a** und **2a**, zwei  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Komplexen<sup>[6]</sup> mit dem bpmp<sup>⊖</sup>-Liganden, welche EPR-Signale mit ganzzahligem Spin entsprechend ihrer auffallend unterschiedlichen Magnetooptik zeigen<sup>[7]</sup>.



Die Röntgenstrukturanalysen von **1a**<sup>[8, 9]</sup> und **2a**<sup>[9, 10]</sup> ergeben folgendes Ergebnis: In **1a** ist das Kation ein diskreter  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zweikernkomplex (Abb. 1 oben), in dem die beiden Metallatome durch das Phenolat-Sauerstoffatom des bpmp<sup>⊖</sup>-Liganden und durch zwei Propionato-Liganden miteinander verknüpft sind. Der Abstand zwischen dem  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - und dem  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Atom beträgt, ähnlich wie bei analogen

dreifach verknüpften Zweikernzentren<sup>[4]</sup>, 3.401(4) Å. Der bpmp<sup>⊖</sup>-Ligand und die Propionat-Gruppen koordinieren jedes Metallatom in **1a** sechsfach mit annähernd oktaedrischer Geometrie. In der Koordinationsspäre des Cu<sup>II</sup>-Atoms ist eine Jahn-Teller-Verzerrung – Streckung der N2-Cu-O3-Achse – zu beobachten.

In **2a** (Abb. 1 unten) ist eine der verbrückenden Carboxylat-Gruppen von **1a** durch einen terminalen Methoxo-Liganden ersetzt. Dieser ergänzt die Koordination um das Fe<sup>III</sup>-Atom zu einem verzerrten Oktaeder, während das Cu<sup>II</sup>-Atom lediglich fünfach koordiniert ist. In **2a** ist eine Cu-Ligand-Bindung (Cu-O1 2.176(4) Å) im Vergleich zu den anderen vier Bindungen beträchtlich elongiert. Danach ist das verbrückende Phenolat-Sauerstoffatom O1 am besten als apicales Atom einer quadratisch-pyramidalen Koordination um Cu<sup>II</sup> anzusehen. Ebenfalls verlängert ist die Bindung Fe-O1, da die starke Wechselwirkung Fe-OCH<sub>3</sub> eine kurze Fe-O-Bindung (1.849(4) Å) bei gleichzeitiger Schwächung der Affinität des Fe-Atoms zur Phenolat-Brücke bewirkt. Die Verlängerung beider M-O1-Bindungen in **2a** (im Vergleich zu denen in **1a**) ist der wesentliche Grund für die Vergrößerung des Abstands Fe···Cu um 0.24 Å auf 3.641(1) Å.



Die spektroskopischen Eigenschaften der beiden Komplexe stehen in Einklang mit ihren Kristallstrukturen. Die Mößbauer-Parameter von **1b** sind mit  $\delta = 0.46$  mm s<sup>-1</sup> und  $\Delta E_Q = 0.42$  mm s<sup>-1</sup> ähnlich denen in anderen dreifach verbrückten Komplexen dieser Art<sup>[4]</sup>. Im Gegensatz dazu zeigt **2b** mit  $\delta = 0.49$  mm s<sup>-1</sup> und  $\Delta E_Q = 1.27$  mm s<sup>-1</sup> den größeren  $\Delta E_Q$ -Wert, dessen Ursache wohl in der kurzen Fe-OMe-Bindung zu sehen ist. Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität ergeben eine antiferromagnetische Kopplung der Zentren in **1b** ( $J = 50$  cm<sup>-1</sup> für  $\mathcal{H} = JS_1S_2$ ,  $S_1 = 5/2$ ,  $S_2 = 1/2$ ), sowie eine schwache ferromagnetische Kopplung mit  $J = -3$  cm<sup>-1</sup> in **2b** (Abb. 2). Der Unterschied in der

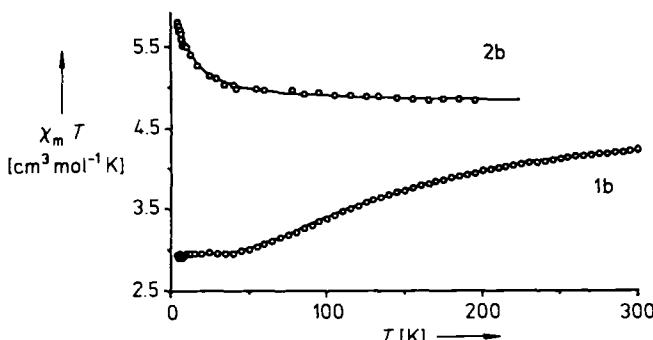


Abb. 2. Experimentelle (○○○) und theoretische (—) Temperaturabhängigkeit von  $\chi_m T$  für **1b** und **2b**. Fit-Parameter: **1b**,  $J = 50$  cm<sup>-1</sup>,  $D_{Fe} = 0.5$  cm<sup>-1</sup>,  $E/D = 0.23$ ,  $g_x = g_y = g_z = 2.0$ ,  $D_{Cu} = 0$ ,  $g_x = g_y = 2.08$ ,  $g_z = 2.35$ ; **2b**,  $J = -3$  cm<sup>-1</sup>,  $D_{Fe} = 0.8$  cm<sup>-1</sup>,  $E/D = 0.23$ ,  $g_x = g_y = g_z = 2.0$ ,  $D_{Cu} = 0$ ,  $g_x = 2.12$ ,  $g_z = 2.40$ .

Kopplungswechselwirkung kann durch die Betrachtung der magnetisch wirksamen elektronischen Zustände in beiden Komplexen verstanden werden. Dabei wird die Kopplung über den Phenolato-Liganden als entscheidend angenommen<sup>[1, 6c]</sup>. In **1a** verweist die Jahn-Teller-Verzerrung am Cu<sup>II</sup>-Atom das magnetisch wirksame Orbital in Richtung auf die Phenolat-Bindung und ermöglicht damit eine antiferro-

magnetische Wechselwirkung mit den entsprechenden magnetischen Zuständen des Fe<sup>III</sup>-Atoms. In **2a** ist jedoch die Verzerrungsachse für das Cu<sup>II</sup>-Atom auf die Phenolat-Brücke gerichtet. Dies verweist das magnetisch wirksame Orbital in die Bindungsebene senkrecht zur Phenolat-Bindung und damit orthogonal zu den magnetischen Zuständen des Fe<sup>III</sup>-Atoms, um letztlich die ferromagnetische Wechselwirkung zu erzwingen.

Interessanterweise zeigt Komplex **1b** ein Tieffeld-EPR-Signal bei  $g = 8$ , wohingegen für Komplex **2b** Signale bei  $g = 12$  und  $g = 8$  gemessen werden (Abb. 3). Die Intensität der Tieffeld-Resonanz ist etwa viermal stärker, wenn das magnetische Mikrowellenfeld  $\mathbf{B}_1$  parallel zum statischen Feld  $\mathbf{B}$  orientiert ist (Parallel-Mode). Die Signalpositionen und die erhöhten Intensitäten unter Parallel-Mode-Bedingungen sind für Übergänge in einem System mit ganzzahligen Spins bezeichnend<sup>[1, 2]</sup>. Das Spektrum eines Pulvers von **1b** (Abb. 3 A, gestrichelt) ist dem Spektrum der verdünnten, eingefrorenen Lösung ähnlich (Abb. 3 A, durchgezogen). Dies deutet auf nur geringe intermolekulare magnetische Wechselwirkungen im polykristallinen Material hin, welche die Bestimmung von  $J$  nicht wesentlich beeinträchtigen sollte. Die Temperaturabhängigkeit der Resonanz bei  $g = 8$  für den Komplex **1b** (Abb. 3 A) weist auf ein Dublett im Grund-

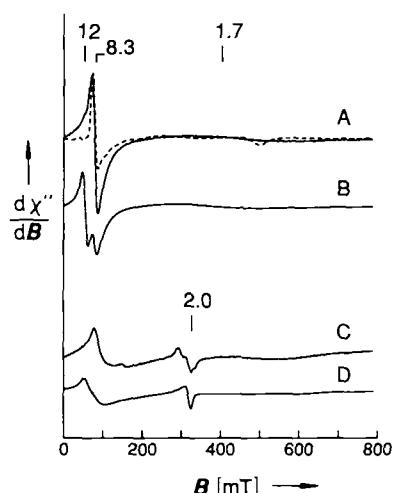


Abb. 3. EPR-Spektrum von **1a** und **2b** in CH<sub>3</sub>CN (4 mM) bei 3 K. A) **1a**,  $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{B}$ ; B) **2b**,  $\mathbf{B}_1 \parallel \mathbf{B}$ ; C) **1a**,  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}$ ; D) **2b**,  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}$ . Das gestrichelte Spektrum in A stammt von polykristallinem **1b**. Das Signal bei  $g = 2.0$  ist von der Reinheit des Präparats abhängig und röhrt wahrscheinlich von einer Cu<sup>II</sup>-Verunreinigung her. Ein extrem breites Signal bei  $g \approx 1.7$  schließt eine signifikante Fläche des Absorptionspektrums ein, dessen Herkunft allerdings noch unklar ist. Instrumentelle Parameter: 9.1 GHz bei 0.02 mW, alle unterhalb Mikrowellensättigung; Modulation 100 kHz bei 0.1 mT<sub>pp</sub>,  $d\mathbf{B}/dT$ ; 3.3 mT s<sup>-1</sup>. Die Spektren der eingefrorenen Lösungen sind alle sorgfältig normalisiert.

zustand hin. Eine temperaturabhängige Untersuchung von Komplex **2b** ergibt, daß die Signale mit  $g = 12$  und  $g = 8$  (Abb. 3 B) vom Grund- bzw. einem angeregten Zustand herrühren. Die Linienlagen und die Temperaturwerte lassen den folgenden Schluß zu: Bei Komplex **1b** stammt die  $g = 8$ -Resonanz von einem Quintett im Grundzustand mit  $S = 2$  (antiferromagnetische Kopplung). Bei Komplex **2b** stammt das  $g = 12$ -Signal von einem Multiplett-Grundzustand mit  $S = 3$  (ferromagnetische Kopplung), während das Signal bei  $g = 8$  von einem angeregten Dublett-Zustand mit  $S = 2$  oder  $S = 3$  herrührt. Die Vorzeichen für die Austauschkopplung stimmen mit den magnetischen Messungen überein. Die Beobachtung von Signalen von ganzzahligen Spins bei den Verbindungen **1b** und **2b** und die Tatsache, daß die Befunde auch zu Strukturdaten passen, dürften weitere Untersuchungen an derartigen Komplexen stimulieren.

## Experimentelles

**1a:** 20 mL einer 3.8 mM methanolischen Lösung von HbpmP werden nacheinander mit 1 Äquiv.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 1 Äquiv.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und 2 Äquiv.  $\text{NaO}_2\text{CC}_2\text{H}_5$  versetzt, wobei die Lösung purpurrot bis braun wird. Nach Zugabe von 1 Äquiv.  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  wird das Lösungsmittel langsam abgezogen (Züchtung von Einkristallen für die Röntgenbeugungsuntersuchung).

**1b:** 20 mL einer 3.8 mM methanolischen Lösung von HbpmP werden nacheinander mit 1 Äquiv.  $\text{FeCl}_3$ , 1 Äquiv.  $\text{CuCl}_2$  und 4 Äquiv.  $\text{NaBPh}_4$  versetzt. Mit 75% Ausbeute entsteht ein grüner Festkörper der Zusammensetzung  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{bpmpCl}_2(\text{BPh}_4)_2]$ . Die Lösung des grünen Komplexes in Aceton wird mit 2.2 Äquiv.  $\text{AgO}_2\text{CCH}_3$  versetzt,  $\text{AgCl}$  wird abfiltriert, und durch Gasphasen-Diffusion von Ethylacetat in die acetonische purpurbraune Lösung wachsen Kristalle von **1b** (50% Ausbeute). UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ):  $\lambda_{\text{sh}} = 500 \text{ nm}$ .

**2b:** 20 mL einer 3.8 mM methanolischen Lösung von HbpmP werden nacheinander mit 1 Äquiv.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 1 Äquiv.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und 4 Äquiv.  $\text{NaO}_2\text{CC}_2\text{H}_5$  versetzt, wobei eine rotbraune Lösung entsteht. Zugabe von  $\text{NaBPh}_4$  ergibt einen braunen Feststoff, der aus Aceton/Methanol umkristallisiert wird. Mit 75% Ausbeute entstehen Kristalle der Zusammensetzung **2b** ( $0.25 \text{ C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ):  $\lambda_{\text{sh}} = 485 \text{ nm}$ ).

**2a:** Synthese entsprechend der für **2b**, aber statt  $\text{NaO}_2\text{CC}_2\text{H}_5$  wird  $\text{NaO}_2\text{CCH}_3$  verwendet.

Eingegangen am 18. April 1990 [Z 3921]

- [1] a) O. Kahn, *Struct. Bonding (Berlin)* 68 (1987) 89; b) O. Kahn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 834.
- [2] a) R. C. Scarrow, L. Que, Jr., *ACS Symp. Ser.* 372 (1988) 152; b) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* 100 (1988) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 344; c) T. E. King, Y. Orii, B. Chance, K. Okunuki (Hrsg.): *Cytochrome Oxidase*, Elsevier, New York 1979; d) E. Münck, V. Papaefthymiou, K. K. Surerus, J.-I. Girerd, *ACS Symp. Ser.* 372 (1988) 302; e) E. I. Solomon, M. D. Allendorf, L. S. Kau, J. E. Pate, D. Spira-Solomon, D. E. Wilcox, A. G. Porras, *Life Chem. Rep.* 5 (1987) 37.
- [3] M. Suzuki, H. Kanatomi, I. Murase, *Chem. Lett.* 1981, 1745.
- [4] A. S. Borovik, L. Que, Jr., V. Papaefthymiou, E. Münck, L. F. Taylor, O. P. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1986.
- [5] Suzuki et al. berichteten ebenfalls über Hetero-Zweikernkomplexe mit bpmp: M. Suzuki, A. Uehara, H. Oshio, K. Endo, M. Yanaga, S. Kida, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 60 (1987) 3547.
- [6] Weitere Veröffentlichungen über  $\text{CuFe}$ -Komplexe: a) C. A. Koch, C. A. Reed, G. A. Brewer, N. P. Rath, W. R. Scheidt, G. Gupta, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7645; b) G. A. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2532; c) Y. Journaux, O. Kahn, J. Zarembowitch, J. Galy, J. Jaud, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7585; d) C. K. Schauer, K. Akabori, C. M. Elliott, O. P. Anderson, *ibid.* 106 (1984) 1127; e) M. J. Gunter, K. J. Berry, K. S. Murray, *ibid.* 106 (1984) 4227.
- [7] Zur Diskussion von EPR-Signalen von ganzzahligen Spins: a) M. P. Hendrich, P. G. Debrunner, *J. Magn. Reson.* 78 (1988) 133; b) *Biophys. J.* 56 (1989) 489.
- [8] Kristalle von **1a** wurden meist in stark verwitterter Form mit schlechten Beugungseigenschaften erhalten. Unter diesen Kristallen konnten wenige stabile, dünne, plättchenförmige, orthorhomische Individuen gefunden werden. Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 20.849(6)$ ,  $b = 17.411(4)$ ,  $c = 12.587(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 4569 \text{ \AA}^3$  (bei 143 K). Unter Verwendung von 2530 unabhängigen (bei 3371 gemessenen) Reflexen wurde die Struktur in der Raumgruppe  $Pna2_1$  verfeinert. Das Strukturmodell wurde über Direkte Methoden erhalten. Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome (H-Atome auf idealisierten Positionen, 254 Parameter verfeinert) konvergierte bei  $R = 0.094$ ,  $R_w = 0.124$  und  $\text{GOF} = 1.34$ .
- [9] Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen: Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ),  $\theta/2\theta$ -Scans,  $4^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ,  $I > 1.25\sigma(I)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB3 0FW, Cambridge, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] **2a** wurde in Form rot-grüner dichroider, trikliner Kristalle erhalten. Raumgruppe  $\overline{P\bar{1}}$ ,  $Z = 2$ ,  $a = 13.135(3)$ ,  $b = 13.503(3)$ ,  $c = 20.940(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 93.62(2)$ ,  $\beta = 93.81(2)$ ,  $\gamma = 92.76(2)$ ,  $V = 3693 \text{ \AA}^3$  (bei 146 K). Unter Verwendung von 8886 unabhängigen Reflexen (13899 gemessen) wurde das Strukturmodell über Direkte Methoden erhalten. Die anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome (H-Atome auf idealisierten Positionen, 909 Parameter verfeinert) konvergierte bei  $R = 0.086$ ,  $R_w = 0.082$  und  $\text{GOF} = 1.34$ . In die Struktur sind Essigsäure-Moleküle mit einem Besetzungsfaktor von 0.22 eingebaut.
- [11] Magnetische Messungen wurden an mikrokristallinen Pulvern mit einem Quantum-Design-SQUID-Suszeptometer im Temperaturbereich 1.9 bis 300 K (für **1b**) und von 1.9 bis 200 K (für **2b**) bei 0.31 T durchgeführt. Wir danken Dr. E. P. Day für seine wertvolle Hilfe.
- [12] Ähnliche Tieffeld-Signale wurden auch bei anderen gekoppelten FeCu-Systemen beobachtet [6e, 7b, 13].
- [13] G. W. Brudvig, R. H. Morse, S. I. Chan, *J. Magn. Reson.* 67 (1986) 189.

## Neuartige Platinkomplexe ermöglichen selektive C-H- und C-Si-Aktivierung von Tetramethylsilan bei Raumtemperatur \*\*

Von Peter Hofmann\*, Helmut Heiß, Peter Neiteler, Gerhard Müller und Joachim Lachmann

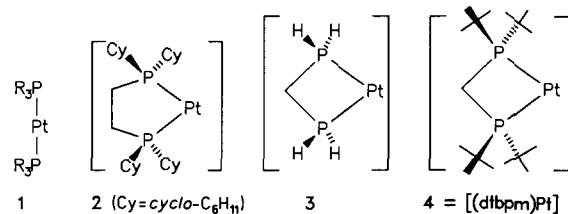
Professor Paul von Ragué Schleyer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die intermolekulare Aktivierung von C-H- und C-X-Bindungen an gesättigten C-Atomen [Gl. (a)] ist eines der aktuellen Forschungsgebiete der Metallorganischen Chemie<sup>[1]</sup>. Seit 1982 ist eine Reihe von Übergangsmetallkomplex-Fragmenten  $\text{ML}_n$  bekannt, die in Lösung hergestellt werden können und die zur intermolekularen, homogenen C-H-Aktivierung auch am gesättigten ( $\text{sp}^3$ -) C-Atom befähigt sind.



Obwohl die Voraussetzungen hierfür aus Experiment<sup>[1]</sup> und Theorie<sup>[2]</sup> im Prinzip bekannt sind, ist man von einer Steuerung der Reaktivität noch weit entfernt, denn die Fähigkeit von  $\text{ML}_n$ , sogar C-H-Bindungen zu koordinieren und oxidativ zu addieren<sup>[3]</sup>, bedingt generell kleine Aktivierungsbarrieren und damit geringe Selektivitäten<sup>[4]</sup>. In allen bekannten Systemen ist zudem die Aktivierung aromatischer C-H-Bindungen thermodynamisch<sup>[5]</sup> oder kinetisch durch Bildung vorgelagerter  $\pi$ -Komplexe<sup>[6]</sup> gegenüber der Aktivierung aliphatischer C-H-Bindungen bevorzugt. Wir berichten hier über ein elektronisch und strukturell ungewöhnliches, zweifach koordiniertes  $\text{Pt}^0$ -Intermediat, das bei Raumtemperatur – über vorgeschaltete C-H-Aktivierung einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe – die Aktivierung der C-Si-Bindungen von Tetramethylsilan (TMS) und homologer Moleküle ermöglicht, Benzol jedoch nicht aktiviert.

MO-Modellrechnungen ergaben<sup>[7]</sup>, daß eine Winkelung von im Grundzustand linearen<sup>[8]</sup>  $\text{Pt}^0$ -Komplexen  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_2 \mathbf{1}$  durch Phosphan-Chelatliganden zu hochreaktiven  $\text{d}^{10}$ - $\text{ML}_2$ -Fragmenten (14-Elektronenspezies, isolobal zu  $\text{CH}_2$ ) führen muß.



Je kleiner der P-Pt-P-Winkel, desto höher die Reaktivität gegenüber C-H- und C-X-Bindungen, da nicht nur die Gesamtenergie zunimmt, sondern sich auch die Grenzorbitale

[\*] Prof. Dr. P. Hofmann, Dipl.-Chem. H. Heiß, Dipl.-Chem. P. Neiteler, Prof. Dr. G. Müller [\*] [+] [+]\*, Dipl.-Chem. J. Lachmann [\*] [+] Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Röntgenstrukturanalyse

[+] Neue Anschrift: Fakultät für Chemie der Universität Konstanz Universitätsstraße 10, D-7750 Konstanz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF AG und der Degussa AG gefördert.