

Abb. 1. FT-IR-Spektrum von PANPAC mit 32 Mol-% Acetylen, wobei die Polyacetylensegmente zu ca. 95% *trans*-konfiguriert sind^[11] (unten). Zum Vergleich: Polyacrylnitril (oben). T = Transmission.

Indem sich der prozentuale Polyacetylengehalt des PAN-PACs über die Katalysatormenge und Polymerisationszeit einstellen lässt, können die neuartigen, löslichen und gut verarbeitbaren PAC-haltigen Polymere gezielt aufgebaut werden. Damit sind wichtige Voraussetzungen geschaffen, um aus Polyacetylen ein „Advanced Material“ zu entwickeln^[12].

Eingegangen am 22. Februar 1991 [Z 4459]

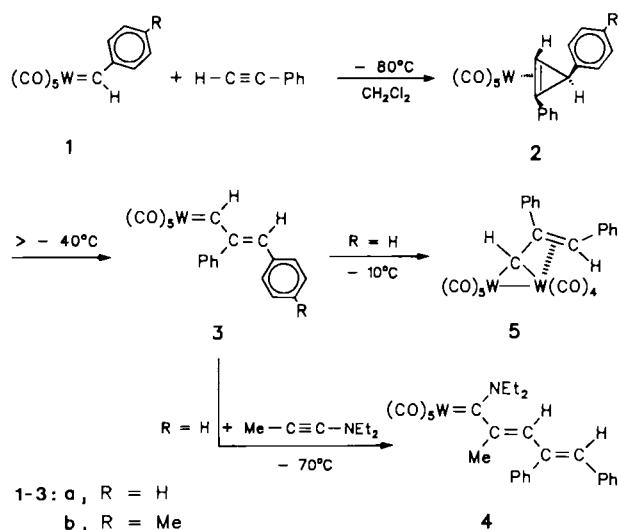
- [1] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 97 (1985) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 599.
- [2] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, K. H. Reichert, G. Vasilou in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.): *Proc. Int. Symp. Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* (Hamburg 1987); Springer, Heidelberg 1988, S. 349–360.
- [3] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte in R. Quirk (Hrsg.): *Proc. Int. Symp. Transition Metal Catalyzed Polymerizations* (Akron, OH, USA 1986); Cambridge Univ. Press, New York 1988, S. 472–496.
- [4] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 99, (1987) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 63.
- [5] K. A. Ostoja Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 100 (1988) 861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 839.
- [6] Der aktuelle Stand dieser Forschungsrichtung umfasst Block- und Pfpfropfpolymere und ist referiert in: a) C. Kröhnke, G. Wegner in H. Bartl, J. Falbe (Hrsg.): *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E 20/2*, Thieme, Stuttgart 1987, S. 1312–1365; b) J. A. Stowell, A. J. Amass, M. S. Beevers, T. R. Farren, *Polymer* 30 (1989) 195; wichtige Originalarbeiten sind z. B. c) Poly(pentenylen-b-acetylen): T. R. Farren, A. J. Amass, M. S. Beevers, J. A. Stowell, *ibid.* 30 (1989) 1008; d) Poly(styrol-b-acetylen): M. Aldissi, A. R. Bishop, *ibid.* 26 (1985) 622; e) Polyisopren-Polyacetylen: F. R. Bates, G. L. Baker, *Macromolecules* 16 (1983) 704; f) Polybutadien-Polyacetylen: S. Destri, M. Catellani, A. Bolognesi, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 5 (1984) 353.
- [7] Vgl. etwa K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7989, zit. Lit.
- [8] G. Perego, G. Lugli, U. Predetti, M. Cesari, *Makromol. Chem.* 189 (1988) 2657, zit. Lit.
- [9] H. Fujimoto, K. Kamiya, J. Tanaka, M. Tanaka, *Synth. Met.* 10 (1985) 367, zit. Lit.
- [10] Bei der Bildung eines Poly(acrylnitril-g-acetylen)-Pfpfropfpolymers ist eine metallorganische Reaktion außer an den Nitrilgruppen auch im Sinne einer (CH)-Aktivierung denkbar; vgl. etwa G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4561, zit. Lit.
- [11] Die Zuordnung der PAC-Banden sowie die Berechnung des *trans*-Gehalts [% *trans* = 100 $A_{1015}/(1.3 A_{750} + A_{1015})$] erfolgte nach a) H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Polymer* J. 4 (1971) 231; b) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 12 (1974) 11; vgl. auch c) Z. Chen, Z. Shen, M. Liu, M. Shi D. O. Hummel, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 2687, 2697.
- [12] K. A. Ostoja Starzewski, unveröffentlicht.

Verknüpfung von Alkinen mit Carbenliganden zu Wolfram-koordinierten Cyclopropenen und deren stereoselektive Isomerisierung zu Vinylcarben-Komplexen **

Von Helmut Fischer*, Josef Hofmann und Elvira Mauz
Professor Paul Binger zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Reaktionen von Cyclopropanen mit Übergangsmetallen sind für die organische Synthese von großem Interesse^[1]. Für einige der Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen wurde die Folge Cyclopropen → Cyclopropen-Komplex → Vinylcarben-Komplex (oder Metallacyclobuten) → organisches Produkt postuliert^[2]. Aus Übergangsmetall-Komplexen und Cyclopropanen ließen sich sowohl Cyclopropanen^[3, 4] als auch Vinylcarben-Komplexe^[4, 5] und Metallacyclobutene^[6] herstellen. Der Schritt Cyclopropen-Komplex → Vinylcarben-Komplex aber konnte bisher experimentell nicht verifiziert werden.

Cyclopropan-Komplexe werden im allgemeinen durch Ligandensubstitution hergestellt. Ihre Synthese aus Carben-Komplexen und Alkinen gelang bisher nicht, obwohl bereits früher die intermediäre Bildung eines Cyclopropens bei der Umsetzung von 2-Butin mit einem kationischen Benzyliden-dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen-Komplex aufgrund der Reaktionsprodukte postuliert worden war^[7]. Wir berichten nun über die Synthese von isolierbaren Cyclopropan-Komplexen durch Addition von Alkinen an Carben-Komplexe und über den Nachweis der stereoselektiven intramolekularen Ringöffnung zu Vinylcarben-Komplexen.



Der Benzyliden-Komplex **1a**^[8] reagiert bei -80°C in ein bis zwei Stunden mit einer äquimolaren Menge Phenylacetylen zum Cyclopropan-Komplex **2a**. Dieser ist nur unterhalb von ca. -40°C beständig. Ab -30°C isomerisiert **2a** in Lösung rasch zum Vinylcarben-Komplex **3a**. Bei der Umsetzung von **1a** mit Phenylacetylen in präparativem Maßstab erhält man im allgemeinen Gemische aus **2a** (Hauptprodukt) und **3a**, die schwierig zu trennen sind. Im Gegensatz zu **2a** reagiert jedoch **3a** bereits bei -70°C rasch mit Diethyl-

[*] Prof. Dr. H. Fischer, Dr. J. Hofmann, Dipl.-Chem. E. Mauz
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt „Metallzentrierte Substrattransformationen“) gefördert.

propinylamin zu **4**. Die Verbindungen **2a** und **4** können bei -70°C chromatographisch getrennt werden, so daß **2a** auf diesem Weg in reiner Form erhältlich ist.

Die angenommene Struktur des Cyclopropen-Komplexes **2a** konnte spektroskopisch bestätigt werden. Das IR-Spektrum weist auf einen Pentacarbonyl-Komplex hin. Das Benzyliden-H-NMR-Signal ist gegenüber dem in **1a** über 14 ppm hochfeldverschoben, das Signal des ursprünglichen sp-CH-Atoms von Phenylacetylen ist ca. 2 ppm tieffeldverschoben. Die Zuordnungen werden durch das Spektrum von $[\text{D}]_{\text{2a}}$ (aus **1a** und $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{D}$ erhalten) gestützt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** weist zusätzlich zu den Signalen für die CO-Substituenten und die beiden Phenylgruppen Signale für drei weitere Kohlenstoffatome zwischen $\delta = 34$ und 65 auf, von denen zwei mit dem Wolframatom koppeln ($J(\text{W},\text{C}) = 16$ und 19 Hz). Signale bei tiefem Feld ($\delta > 210$), charakteristisch für Carben-Komplexe, fehlen.

Die Umlagerung von **2a** in **3a** ist nach den NMR-Spektren stereoselektiv; zu **3a** isomere Carben-Komplexe ließen sich nicht nachweisen. Die Struktur von **3a** folgt zweifelsfrei aus der charakteristischen Tieffeldlage des Carben-H- und -C-NMR-Signals ($\delta = 16.64$ bzw. 331.1). Ab ca. -10°C reagiert **3a** weiter zu **5** (Hauptprodukt) und zwei weiteren, bisher noch nicht eindeutig charakterisierten Komplexen. Die Bildung von carbenverbrückten Zweikernkomplexen wie **5** ist typisch für die Thermolyse stark elektrophiler Carben-Komplexe in inertnen Solventien^[8b, 10]. Von den Komplexen **4**, **5**^[9] (Abb. 1) und **6** (siehe unten) wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. In allen Verbindungen sind die beiden Phenylgruppen *cis*-ständig.

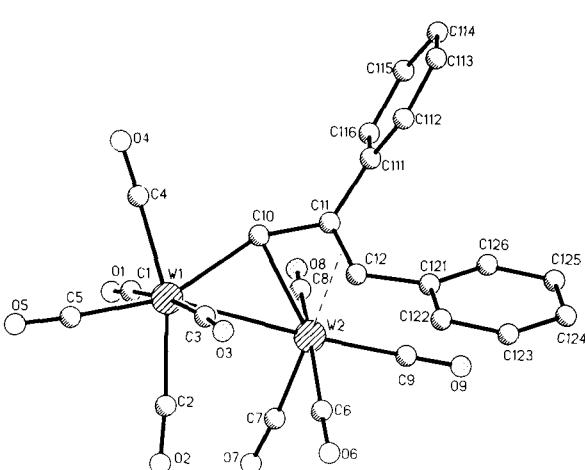
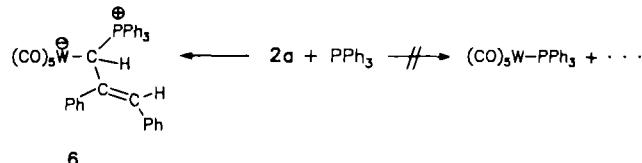


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ohne H-Atome). Wichtige Abstände, Winkel und Torsionswinkel (\AA) bzw. [$^{\circ}$], Standardabweichungen in Klammern: W1-W2 3.119(1), W1-C10 2.238(8), W2-C10 2.216(8), W2-C11 2.417(9), W2-C12 2.459(8), C10-C11 1.458(10), C11-C12 1.421(10); W1-C10-W2 88.9(3), W1-W2-C10 45.9(2), W2-C10-C11 79.3(5), C10-C11-C12 116.4(7); W1-W2-C10-C11 135.6(5), W2-C10-C11-C12 – 55.6(7), C10-C11-C12-C121 164.3(8).

Erwärmst man eine CH_2Cl_2 -Lösung von **2a** in Gegenwart von Triphenylphosphan von -70 auf -10°C , dann entsteht der Ylid-Komplex **6**. Daraus folgt, daß die Umlagerung **2a** → **3a** wahrscheinlich intramolekular abläuft. Bei einem dissoziativen Verlauf (Abspaltung des Cyclopropens und Angriff des resultierenden Pentacarbonylwolfram-Fragments an einer C-C- σ -Bindung des Cyclopropens unter Ringöffnung zu **3a**) wäre mit der Bildung von Pentacarbonyl(triphenylphosphan)wolfram zu rechnen. Dieses läßt sich jedoch nicht nachweisen. **6** entsteht offenbar durch nucleophile Addition von PPh_3 an **3a**. (Phosphane werden häufig

dazu verwendet, instabile Carben-Komplexe abzufangen^[11].)

Analog **1a** reagiert auch der *p*-Me-substituierte Komplex **1b** mit Phenylacetylen. **2b** ist geringfügig stabiler als **2a** und lagert sich etwas langsamer in **3b** um. Beträchtlich rascher ist hingegen die Ringöffnung bei dem durch Addition von *p*-Methylphenylacetylen an **1a** entstehenden Cyclopropen-Komplex, der bisher nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



Formal entsteht **3** durch Einschiebung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Alkins in die $\text{W}=\text{C}$ -Bindung von **1**. Insertionen von elektronenreichen Alkinen in Metall-Carbenkohlenstoff-Bindungen sind seit langem bekannt^[11, 12] und eingehend untersucht^[13]. Die Regioselektivität dieser Insertionen und die der hier beschriebenen sind jedoch invers. Dies zeigt, daß Einschiebungen von Dreifachbindungen in Metall-Carbenkohlenstoff-Bindungen bei koordinativ gesättigten Komplexen über mehrere assoziative Mechanismen ablaufen können.

Experimentelles

Die Umsetzungen können sowohl in CH_2Cl_2 als auch in CH_2Cl_2 /Pentan durchgeführt werden. Die Strukturen aller Komplexe, mit Ausnahme von **3a**, wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, ^1H -, ^{13}C -NMR) gesichert. **3a** wurde nur spektroskopisch charakterisiert. Von **4**–**6** liegen Röntgenstrukturanalysen vor.

2a: ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , -70°C): $\delta = 2.81$ ($\text{sp}^3\text{-CH}$), 5.20 (s, $=\text{CH}$), 6.9–7.5 (m, Ph); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -70°C): $\delta = 34.0$ ($\text{sp}^3\text{-C}$), 46.4 ($J(\text{W},\text{C}) = 19$ Hz, $=\text{CH}$), 64.7 ($J(\text{W},\text{C}) = 16$ Hz, $=\text{CPh}$), 125.5, 126.1, 127.7, 128.4, 131.9, 142.6 (Ph), 195.3 ($J(\text{W},\text{C}) = 127$ Hz, *cis*-CO), 205.1 ($J(\text{W},\text{C}) = 135$ Hz, *trans*-CO); IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 2089$ m, 1995 s, 1967 s, 1956 vs.

3a: ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , -40°C): $\delta = 7.78$ (s, C_pH), 6.9–7.7 (m, Ph), 16.64 (s, $\text{W}=\text{CH}$); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -40°C): $\delta = 149.2$ (C_p), 165.7 (C_p), 196.7 (*cis*-CO), 216.1 (*trans*-CO), 331.1 ($\text{W}=\text{C}$); IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 2072$ s, 1964 vs.

4: Ausbeute 60%; $F_p = 102^{\circ}\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.33$, 1.40 (je t, $J = 7.2$ Hz, CH_2CH_3), 1.52 (s, $=\text{CCH}_3$), 3.63 (dq, $J = 7.0$, 3.1 Hz, 2H, CH_2), 4.02 (dq, $J = 13.2$, 6.7 Hz, 1H, NCH_2), 4.17 (dq, $J = 13.2$, 7.3 Hz, 1H, NCH_2), 5.57 (s, $=\text{CH}$), 6.56 (s, Benzyliden-H), 6.9–7.5 (m, Ph); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , Raumtemperatur): $\delta = 14.0$, 14.9, 16.2 (CH_3), 47.0, 55.6 (CH_2), 127.4, 127.8, 128.8, 129.2, 129.3, 131.5, 136.8, 140.4 (Ph), 121.9, 126.7, 138.6, 148.2 (=C), 198.6 ($J(\text{W},\text{C}) = 128$ Hz, *cis*-CO), 202.9 ($J(\text{W},\text{C}) = 126$ Hz, *trans*-CO), 257.0 ($J(\text{W},\text{C}) = 90$ Hz, $\text{W}=\text{C}$); IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 2063$ m, 1969 w, 1934 vs, 1917 s.

5: Ausbeute 25%; $F_p = 129^{\circ}\text{C}$; ^1H -NMR (CDCl_3 , 30°C): $\delta = 4.27$ (s, $\mu\text{-CH}$), 6.9–7.4 (m, Ph), 9.85 (s, $=\text{CH}$); ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 0°C): $\delta = 93.2$ (=C), 126.0 (=C), 128.3, 128.7, 128.9, 129.1, 130.0, 130.5, 134.8, 140.8 (Ph), 161.3 ($\mu\text{-C}$), 195.1 ($J(\text{W},\text{C}) = 122$ Hz, CO), 200.0 (CO), 206.6 (br, CO); IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 2087$ s, 2049 vs, 2008 s, 2000 s, 1982 vs, 1952 s, 1930 m.

6: Ausbeute 65%; Zers. ab 80°C ; ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 70°C): $\delta = 3.28$ (d, $^2J(\text{P},\text{H}) = 12.5$ Hz, WCH), 6.51 (d, $J(\text{P},\text{H}) = 4.0$ Hz), 6.6–8.0 (m, Ph); IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})[\text{cm}^{-1}] = 2059$ m, 1962 w, 1915 vs, 1900 s.

Eingegangen am 19. Februar 1991 [Z 4453]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 72602-49-4; **1b**, 92889-69-5; **2a**, 134388-59-3; **2b**, 134388-60-6; **3a**, 134388-61-7; **3b**, 134388-62-8; **4**, 134388-63-9; **5**, 134388-64-0; **6**, 134388-65-1; $\text{HC}\equiv\text{CPh}$, 536-74-3; $\text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$, 4231-35-0.

[1] a) P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **135** (1987) 77; b) M. S. Baird, *ibid.* **144** (1988) 137; c) B. Halton, M. G. Banwell in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, Chichester 1987, S. 1223–1339.

- [2] Vgl. beispielsweise P. Binger, B. Biedenbach, *Chem. Ber.* 120 (1987) 601.
[3] a) J. P. Visser, A. J. Schipperijn, J. Lukas, D. Bright, J. J. deBoer, *Chem. Commun.* 1971, 1266; b) S. Fredericks, J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 350; c) H. Lehmkühl, R. Paul, C. Krüger, Y.-H. Tsay, R. Benn, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1147.
[4] P. Binger, P. Müller, R. Benn, R. Mynott, *Angew. Chem. 101* (1989) 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 610.
[5] a) J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem. 94* (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 205; b) T. Valeri, F. Meier, E. Weiss, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1093.
[6] a) R. C. Hemond, R. P. Hughes, D. J. Robinson, A. L. Rheingold, *Organometallics* 7 (1988) 2239; b) R. P. Hughes, M. E. King, D. J. Robinson, J. M. Spotts, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8919.
[7] M. Brookhart, M. B. Humphrey, H. J. Kratzer, G. O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7802.
[8] a) C. P. Casey, S. W. Polichnowski, A. J. Shusterman, C. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7282; b) H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 684.
[9] 5: monoklin, $P_{2_1/c}$, $a = 15.288(3)$, $b = 10.004(3)$, $c = 16.559(4)$ Å, $\beta = 107.94(2)^\circ$, $V = 2409(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 2.24$ g cm $^{-3}$, Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer. Datensammlung: $T = 300$ K, Wykoff-Scan, $\omega = 1.5 - 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, 4517 unabhängige Reflexe mit $4.0 < 2\theta < 51.0^\circ$, davon 3586 mit $|F_o| > 6\sigma(F_o)$. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS). $R = 0.036$, $R_w = 0.049$. Restelektronendichte $1.8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55336, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, J. Schmid, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1546.
[11] Vgl. K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss (Hrsg.): *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
[12] K. H. Dötz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 309.
[13] H. Fischer, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* 113 (1980) 193.

Thermischer und lichtinduzierter Spinübergang in einen metastabilen Low-spin-Zustand in $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ **

Von Philipp Gülich* und Peter Poganiuch

Professor Hans Georg von Schnering
zum 60. Geburtstag gewidmet

Thermischer Spinübergang (spin crossover) in Koordinationsverbindungen von 3d-Übergangsmetallen ist seit vielen Jahren wohl bekannt. Besonders in der Komplexchemie von Eisen(II) ist der High-Spin(HS) \leftrightarrow Low-Spin(LS)-Übergang^[1] mit einer Reihe von physikalischen Methoden gut erforscht^[2, 3]. Bei unseren Untersuchungen am Spin-cross-over-System $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-Propyltetrazol) entdeckten wir ein faszinierendes neuartiges photophysikalisches Phänomen, das wir „Light-Induced Excited Spin State Trapping“ (LIESST) nennen^[4, 5]: Durch Einstrahlen von grünem Licht ($\lambda \approx 550$ nm) in die $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ -Absorptionsbande lässt sich bei hinreichend tiefer Temperatur ($T \leq 50$ K) der stabile LS-Zustand dieses Komplexes quantitativ in einen metastabilen HS-Zustand umwandeln, dessen Lebensdauer dann nahezu unbegrenzt sein kann. Der Mechanismus konnte geklärt werden^[5]. Entscheidend ist, daß der 3T_1 -Zu-

stand energetisch tiefer liegt als der 1T_1 -Zustand, da dies ein zweimaliges Intersystem Crossing ermöglicht, das schließlich zum 5T_2 -Zustand führt: $^1A_1 \rightarrow ^1T_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$. LIESST gelang inzwischen bei mehreren Spin-crossover-Systemen^[6-9], sogar wenn diese in Polymerfolie eingebettet waren^[10]. Es konnte auch gezeigt werden, daß der metastabile HS(5T_2)-Zustand durch Einstrahlen von rotem Licht ($\lambda \approx 750$ nm) in die $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Bande, wieder über zweimaliges Intersystem Crossing $^5E \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^1A_1$, in den stabilen LS-Zustand „zurückgeschaltet“ werden kann^[11].

Auch über LIESST durch Bestrahlen eines Eisen(II)-Komplexes mit HS-Grundzustand $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ mit rotem Licht bei tiefen Temperaturen, das zu einem metastabilen LS-Zustand mit extrem langer Lebensdauer (Wochen) führt, konnten wir kürzlich berichten^[12]. Diesen Prozeß kürzen wir mit LIESST(H \rightarrow L) ab, zur Unterscheidung vom ursprünglichen LIESST, das jetzt das Kürzel LIESST(L \rightarrow H) erhält. Auch im Falle von LIESST(H \rightarrow L) läßt sich der metastabile Zustand in den stabilen Zustand „zurückschalten“ (hier durch Einstrahlen von grünem Licht)^[12]. Der Mechanismus der Bildung und die Bedingungen für eine lange Lebensdauer des metastabilen LS(1A_1)-Zustands gehen aus Abbildung 1 hervor: Mit rotem Licht

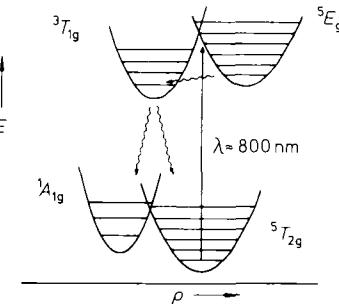


Abb. 1. Zum Mechanismus des LIESST(H \rightarrow L)-Prozesses. $\rho = A_1$ -Schwingungscoordinate.

wird der $^5T_{2g}$ -Zustand in den 5E_g -Zustand angeregt. Dieser zerfällt, begünstigt durch Spin-Bahn-Kopplung, über Intersystem Crossing in den $^3T_{1g}$ -Zustand. Innerhalb von Nanosekunden zerfällt auch dieser Zwischenzustand, wiederum durch Intersystem Crossing, in den metastabilen $^1A_{1g}$ -Zustand. Mit gleicher Wahrscheinlichkeit könnte der $^3T_{1g}$ -Zustand auch in den $^5T_{2g}$ -Grundzustand relaxieren. Aber durch das andauernde Einstrahlen in den $^5T_2 \rightarrow ^5E$ -Übergang (die Einschaltzeit der Lampe ist um viele Größenordnungen länger als die Lebensdauer der beteiligten Zustände) kann das System vollständig in den LS(1A_1)-Zustand „gepumpt“ werden. Entscheidend für eine möglichst lange Lebensdauer des metastabilen 1A_1 -Zustands ist eine möglichst hohe Barriere zwischen 1A_1 - und 5T_2 -Zustand, die durch eine möglichst kleine Energiedifferenz zwischen den tiefsten Schwingungsniveaus und durch möglichst große Unterschiede in den Metall-Ligand-Abständen von 5T_2 - und 1A_1 -Zustand erreicht werden kann.

Mit der Komplexverbindung $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ I (mtz = 1-Methyl-1-H-tetrazol) stellen wir nun ein zweites Beispiel mit LIESST(H \rightarrow L) vor. I zeigt ein komplexes magnetisches Verhalten, das durch einen thermischen Spinübergang mit Hysterese ($T_c \downarrow = 158$ K, $T_c \uparrow = 174$ K) und eine vom Spinübergang unabhängige Phasenänderung bestimmt ist. ^{57}Fe -Mößbauer-spektroskopische Messungen bei mehreren Temperaturen bestätigen die Ergebnisse der magnetischen Messungen und liefern darüber hinaus Informationen über die zwei offenbar unterschiedlichen Eisen(II)-

[*] Prof. Dr. P. Gülich

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Staudinger Weg 9, W-6500 Mainz

Dr. P. Poganiuch
Ammoniaklaboratorium-ZAA/I
BASF AG
W-6700 Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – mtz = 1-Methyl-1-H-tetrazol.