

Flash-Chromatographic (Kieselgel, 20% Aceton in CH_2Cl_2) lieferte **3b** (63 mg, 30%) als einen weißen, amorphen Feststoff.

Eine Lösung von **3b** (44 mg, 0.025 mmol) und $4 \cdot 2\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (63 mg, 0.084 mmol) in 10 mL DMA wurde bei Raumtemperatur in 20 h zu einer geführten Lösung von *N,N*-Diosopropylethylamin (0.19 mL, 1.09 mmol) in 200 mL wasserfreiem THF getropft. Nach 8 h Rühren wurde die Mischung eingengegnet. Flashchromatographisch (Kieselgel, 10% MeOH in CH_2Cl_2) wurde **2** (15 mg, 26%) als roter, amorpher Feststoff erhalten. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OH}/\text{CDCl}_3$, 1/1): $\delta = 0.70$ (t, 3 H, $J = 7.0$ Hz), 2.45 (m, 4 H), 3.01 (q, 2 H, $J = 7.0$ Hz), 3.36 (br.s, 2 H), 3.50 (br.s, 2 H), 3.74 (m, 1 H), 3.92 (m, 1 H), 4.12 (m, 4 H), 4.58 (m, 1 H), 4.68 (m, 1 H), 6.64 (d, 2 H, $J = 9.1$ Hz), 7.72 (m, 5 H), 7.98 (m, 1 H), 8.10 (d, 2 H, $J = 9.0$ Hz), 8.23 (m, 1 H), 8.64 (m, 1 H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{CDCl}_3$, 1/1): $\delta = 172.82, 170.20, 169.72, 169.61, 167.70, 138.51, 136.06, 133.53, 131.27, 130.54, 130.46, 129.54, 126.72, 125.92, 125.22, 124.37, 124.24, 122.31, 118.85, 112.22, 61.34, 55.74, 50.54, 45.70, 44.42, 38.28, 28.76, 28.27, 27.52, 27.22, 11.94; IR (Film): 3324, 2815, 1720, 1675, 1573 cm^{-1} ; MS (FAB): m/z : 2127 [$M + \text{H}^+$].$

eingegangen am 25. Juli 1994 [Z 7172]

- [1] Übersichtsartikel: H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 890; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 848; T. H. Webb, C. S. Wilcox, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 383.
- [2] a) J.-I. Hong, S. K. Namgoong, A. Bernardi, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5111; b) S. D. Erickson, J. A. Simon, W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1305; c) R. Liu, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2573; d) A. Borchardt, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 373.
- [3] Herstellung von (*R,R*)-Diaminopyrrolidinen: D. R. Reddy, E. R. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 172; S. S. Yoon, W. C. Still, *Tetrahedron*, im Druck.
- [4] a) A. Furka, M. Sebestyen, M. Asgedom, G. Dibo, *Abstr. 14th Int. Congr. Biochem.*, Prag, **1988**, 5, 47; b) *Abstr. 10th Int. Symp. Med. Chem.*, Budapest, **1988**, 288; c) *Int. J. Pept. Protein Res.* **1991**, *37*, 487; d) K. S. Lam, S. E. Salmon, E. M. Hersh, V. J. Hruby, W. M. Kazmierski, R. J. Knapp, *Nature (London)* **1991**, *354*, 82.
- [5] M. H. J. Ohlmeier, R. N. Swanson, L. W. Dillard, J. C. Reader, G. Asouline, R. Kobayashi, M. Wigler, W. C. Still, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 10922.
- [6] Vorangegangene Untersuchungen haben ergeben, daß mit dem Farbassay Substrate, deren Bindungsenergien sich um mindestens $1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ unterscheiden, leicht unterschieden werden können. Durch Kontrollexperimente wurde festgestellt, daß die Anfärbung der Kugelchen auf die Bindung der Peptide und nicht die des Farbstoffs zurückzuführen ist: Mit dem Farbstoff in freier oder succinylierter Form konnten Kugelchen der Verbindungsbibliothek unter den Assaybedingungen nicht angefärbt werden.
- [7] Siehe beispielsweise P. Eckes, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1573.

Alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen in einer Mn^{II} -Kette mit abwechselnd end-on- und end-to-end-verbrückenden Azidoliganden**

Roberto Cortés, Luis Lezama, J. Luis Pizarro, M. Isabel Arriortua, Xavier Solans und Teófilo Rojo*

In den letzten Jahren untersuchten wir die Rolle von Pseudo-halogenid-Ionen, besonders dem Azid-Ion, als Brückenliganden zwischen Übergangsmetallen, um Beziehungen zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften zu analysieren. Dabei konnten die erste Nickel(II)-Verbindung mit end-on-koordinier-

[*] Prof. T. Rojo, Dr. R. Cortés, Dr. L. Lezama

Departamento de Química Inorgánica
Universidad del País Vasco
Aptdo. 644, E-48080 Bilbao (Spanien)
Telefax. Int. +4/464-8500

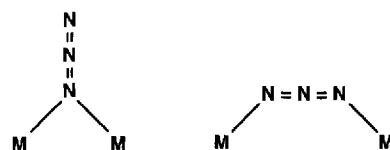
Dr. J. L. Pizarro, Prof. M. I. Arriortua
Departamento Mineralogía-Petrología, Universidad del País Vasco
Bilbao (Spanien)

Prof. X. Solans
Universitat de Barcelona (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Projekt PB90-0549) und der Universität des Baskenlandes (UPV 130.310-EB017/92) gefördert.

ten μ_2 -Azidobrücke[n]^[1] und der erste Komplex mit end-on-koordinierten μ_2 -Cyanatobrücke[n]^[2] charakterisiert werden.

Die Azidogruppe kann auf zwei Arten als Brückenligand fungieren: end-to-end (EE) und end-on (EO) koordinierend (Schemma 1). Bisher wurden zweikernige^[3a, b] und vierkernige^[3c] Komplexe sowie eindimensional (1D) polymere Systeme^[3b] mit EO-Brücken und zweikernige Komplexe^[4a] sowie 1D-Systeme^[4b-d] mit EE-Brücken synthetisiert. Auch ein Komplex mit zweidimensional (2D) unendlicher Struktur mit EE- und EO-Brücken ist bekannt^[5]. EE-Brücken führen zu antiferromagnetischen^[4] und EO-Brücken zu ferromagnetischen^[3] Wechselwirkungen zwischen den verbrückten Metallzentren, und zwar selbst für das Mn^{II} -Ion mit $S = 5/2$ ^[6]. Das ferromagnetische Verhalten in den Verbindungen mit EO-Brücken wurde für Winkel zwischen 100° und 105° durch das Spinpolarisations-Konzept^[7] erklärt.



Schema 1. Koordinationsmöglichkeiten des Azidoliganden: links: EO (ferromagnetische Wechselwirkung); rechts: EE (antiferromagnetische Wechselwirkung).

Das unterschiedliche magnetische Verhalten, das durch die beiden Arten der Koordination hervorgerufen wird, gilt allgemein für Metall-Ionen^[6, 8-10] und ermöglicht prinzipiell die Konstruktion der sehr seltenen 1D-Systeme mit wechselnden ferro- (durch EO-Brücken) und antiferromagnetischen Kopplungen (durch EE-Brücken)^[11]. Eine solche Verbindung muß beide Brückentypen aufweisen. Wir haben eine Synthesestrategie entwickelt, bei der ein zweizähniger Ligand und das Metall im Verhältnis 1:1 eingesetzt werden. Dadurch bleiben vier Koordinationsstellen am Metall-Ion frei, die durch Azid-Ionen besetzt werden müssen. Mit dieser Methode konnten wir eine neue 1D- Mn^{II} -Verbindung der empirischen Formel $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{bpy})]_\infty$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) mit abwechselnden EO- und EE-Brücken isolieren.

Die Struktur im Festkörper^[12] besteht aus Ketten, bei denen die Mn^{II} -Ionen abwechselnd über zwei EO- und zwei EE-Azidobrücke[n] verknüpft sind (Abb. 1). Die beiden Stickstoffatome des bpy-Liganden vervollständigen die verzerrt oktaedrische Koordinationsphäre eines jeden Mangan-Ions. Die EO- und EE-Brücken befinden sich in *cis*-Position, wobei sie zueinander senkrecht stehen. Der $\text{Mn}-\text{N}-\text{Mn}$ -Winkel beträgt für die EO-Koordination 101.0° und stimmt gut mit den Werten überein, die man für diese Art der Brücke findet. Für die EE-Brücke betragen die $\text{Mn}-\text{N}-\text{N}$ -Winkel 131.1(5)° und 127.3(5)° bei einer Sesselkonformation der $\text{Mn}-(\text{N}_3)_2-\text{Mn}$ -Einheit und einem Torsionswinkel von 41.9°. Die $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$ -Abstände innerhalb der Kette betragen 3.455(6) Å (EO) und 5.343(5) Å (EE).

ESR-Messungen ergaben ein durch Spinaustausch verschmälertes, isotropes Signal bei $g = 2.0$, das eine signifikante ferromagnetische Wechselwirkung anzeigt. Ein „Halbfeld-Signal“ wird ebenfalls beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde an einer Pulverprobe zwischen 298 und 2 K mit einem SQUID-SHE-Magnetometer untersucht. Aus dem magnetischen Verhalten ergibt sich eine globale antiferromagnetische Wechselwirkung (Abb. 2). Der χ_M -Wert steigt mit sinkender Temperatur, erreicht ein abgerundetes Maximum bei etwa 55 K und sinkt dann wieder bis 2 K. Der $\chi_M T$ -Wert beträgt bei Raumtemperatur $4.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

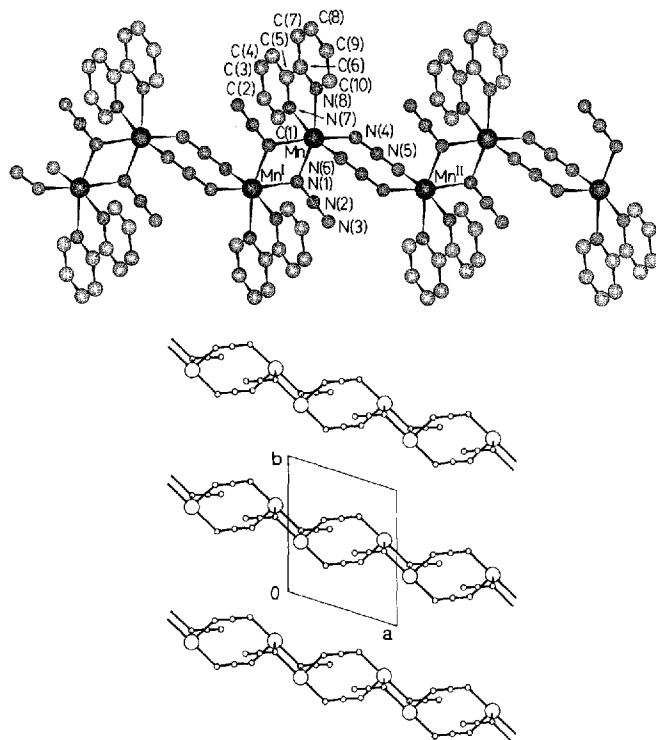


Abb. 1. Struktur von $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{bpy})]_x$ im Kristall. Oben: Blick auf die Kette mit alternierender end-on- und end-to-end-Koordination der Azidoliganden. Unten: Anordnung der Ketten in der *ab*-Ebene (nur Mangan- und Stickstoffatome sind abgebildet). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] (Standardabweichung in Klammern): Mn-N(1) 2.200(6), Mn-N(4) 2.244(6), Mn-N(6) 2.185(6), Mn-N(7) 2.237(5), Mn-N(8) 2.258(5), Mn-N(1)^y 2.276(6); N(1)-Mn-N(4) 92.3(2), N(1)-Mn-N(6) 98.8(2), N(1)-Mn-N(7) 94.3(2), N(1)-Mn-N(8) 162.2(2), N(4)-Mn-N(6) 90.5(2), N(4)-Mn-N(7) 89.5(2), N(4)-Mn-N(8) 98.4(2), N(6)-Mn-N(7) 166.9(2), N(6)-Mn-N(8) 95.3(2), N(7)-Mn-N(8) 71.8(2), Mn-N(1)-Mn^I 101.0(2), Mn-N(4)-N(5) 131.1(5), Mn-N(6)-N(5)^{II} 127.3(5); Symmetrie: I = - x , 1 - y , 1 - z ; II = 1 - x , 1 - y , 1 - z .

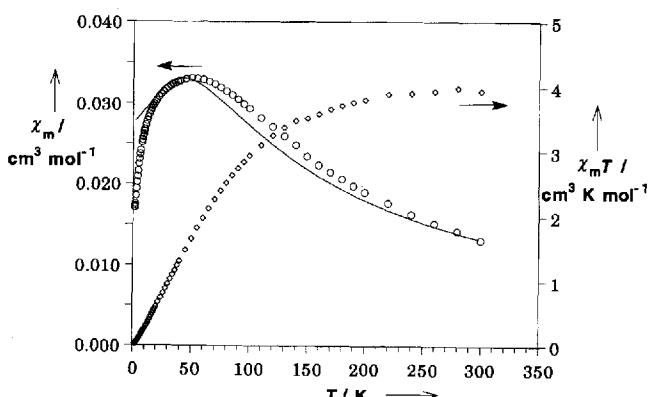


Abb. 2. Auftragung von $\chi_M T$ (\diamond) und χ_M (\bullet) gegen T für $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{bpy})]_x$. Die durchgezogenen Linien geben die besten theoretisch berechneten Kurven unter Skalierung auf einen realen $S = 5/2$ -Wert nach Fisher [13a] für eine klassische oder unbegrenzte lineare Kette wieder.

und ist damit kleiner, als man es für ungekoppelte Mn^{II}-Ionen erwartet. Er strebt mit abnehmender Temperatur gegen Null. Diese Verbindung sollte abwechselnd ferromagnetische und antiferromagnetische Mn^{II}-Mn^{II}-Kopplungen aufweisen, denn *cis*-stehenden EO-Brücken mit Brückenwinkeln wie hier gefunden können eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den magnetischen Mn^{II}-Zentren vermitteln (wie kürzlich beim zweikernigen Komplex $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{terpy})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit einem Mn-N-Mn-Winkel von $104.6(2)^\circ$ und $J/k = +3.5\text{ K}$ beobachtet wur-

de^[6]), und die *cis*-ständigen EE-Brücken mit einem M-N-N-Winkel von ca. 130° führen zu antiferromagnetischer Kopplung^[4a]. Daher muß zur Erklärung des magnetischen Verhaltens dieser Verbindung ein positiver Wert der Kopplungskonstanten J für die EO-Brücke und ein negativer Wert der Kopplungskonstanten J' für die EE-Brücke angenommen werden. Ein Versuch, die experimentell gefundene magnetische Suszeptibilität unter Skalierung auf einen realen $S = 5/2$ -Wert^[13b] nach Fisher^[13a] für eine klassische oder unbegrenzte lineare Kette zu modellieren, führt zu großer Diskrepanz (Abb. 2). Es ist keine Formel für eine $S = 5/2$ -Kette mit alternierender ferro- und antiferromagnetischer Wechselwirkung bekannt. Wir arbeiten derzeit an einem passenden Modell.

Experimentelles

Eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (0.15 g, 1 mmol) in Methanol (10 mL) wurde unter Rühren zu einer wäßrigen Lösung (20 mL) von $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.35 g, 1 mmol) getropft. In Wasser gelöstes NaN_3 (Überschuß) wurde langsam zugegeben und die gelbe Lösung filtriert. Durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wurden nach einigen Tagen prismatische, durchsichtige, gelbe Einkristalle erhalten, deren Qualität für eine Röntgenstrukturanalyse ausreichte (0.23 g, 77%).

Eingegangen am 28. Juli 1994 [Z 7185]

- [1] M. I. Arriortua, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 263.
- [2] M. I. Arriortua, R. Cortés, J. L. Mesa, L. Lezama, T. Rojo, G. Villeneuve, *Transition Met. Chem.* **1987**, *13*, 371. Siehe auch: J. Ribas, M. Monfort, B. K. Gosh, X. Solans, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2087.
- [3] a) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1920; b) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *ibid.* **1994**, *33*, 484; c) J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *ibid.* **1993**, *32*, 695.
- [4] a) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3557; b) A. Escuer, R. Vicente, M. S. El Fallah, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2975; c) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3727; d) R. Cortés, M. K. Urtiaga, L. Lezama, J. L. Pizarro, A. Goñi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *ibid.* **1994**, im Druck.
- [5] J. Ribas, M. Monfort, X. Solans, M. Drillon, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 742.
- [6] R. Cortés, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2697.
- [7] M. F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2574.
- [8] R. Cortés, M. K. Urtiaga, L. Lezama, J. I. Ruiz de Larramendi, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3685, zit. Lit.
- [9] A. K. Gregson, N. T. Moxon, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 586.
- [10] A. Bencini, C. A. Ghilardi, S. Modolini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1958.
- [11] a) H. J. M. de Groot, L. J. de Jongh, R. D. Willett, J. Reedijk, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 8038; b) C. Benelli, D. Gatteschi, D. W. Carnegie, R. L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2560; c) I. Vasilievsky, N. R. Rose, R. Stenkamp, R. D. Willett, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4082; d) G. de Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdaguera, A. Caneschi, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1046.
- [12] Röntgenstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, 293(2) K, Lorentz-Polarisations-, aber keine Absorptionskorrektur, Datensammlung: $\omega/2\theta$, Lösung: Standard-Patterson-Methode (Programm SHELSX), Verfeinerung: Programm SHEXL93. Die acht H-Atome wurden in einer Differenz-Elektronendichtheckarte lokalisiert. $C_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{Mn}$ ($M_r = 295.18$), triklin, $P\bar{1}$, $a = 7.547(2)$, $b = 9.137(4)$, $c = 9.960(4)$ Å, $\alpha = 110.76(4)$, $\beta = 104.43(2)$, $\gamma = 100.41(3)^\circ$, $V = 593.9(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.651\text{ gcm}^{-3}$, $\mu = 11.1\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 298$, 2075 unabhängige Reflexe, davon 2048 als beobachtet eingestuft ($I \geq 2\sigma(I)$), 198 Parameter, $R(F) = 0.055$, $R_w(F^2) = 0.125$ und $S = 0.964$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] a) M. E. Fisher, *Am. J. Phys.* **1964**, *32*, 343; b) R. Dingle, M. E. Lines, S. L. Holt, *Phys. Rev.* **1969**, *187*, 643.