

vorliegenden Fall wurde dies durch vergleichsweise geringe Modifikation des Reaktionssystems erreicht: Carboxylato- wurden durch Dicarboxylato-Liganden ersetzt. Aufbauend auf dieses Konzept sollen weitere Carboxylatomangan-Komplexe mit mehr als 18 Manganatomen hergestellt werden.

Eingegangen am 27. Oktober 1994 [Z 7432]

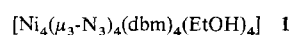
**Stichworte:** Bioanorganische Chemie · Carboxylatkomplexe · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen

- [1] a) G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Prog. Inorg. Chem.* **1989**, 37, 99; b) D. Ghanotakis, C. F. Yocum, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1990**, 41, 255; c) *Manganese Redox Enzymes* (Hrsg.: V. L. Pecoraro), VCH, Weinheim, **1992**; d) R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, 1102, 269; e) Ö. Hansson, T. Wydrzynski, *Photosynth. Res.* **1990**, 23, 131; f) G. Christou, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 328.
- [2] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385; b) *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio) (NATO ASI Ser. Ser. E, **1991**, 198); c) H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 187; *ibid.* **1987**, 59, 1595; d) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201; e) D. P. Goldberg, A. Caneschi, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9299; f) A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Laugier, P. Ray, R. Sessoli, C. Zanchini, *ibid.* **1988**, 110, 2795; g) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillat, *ibid.* **1991**, 113, 5873.
- [3] a) E. Libby, K. Folting, C. J. Huffman, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2549, zit. Lit.; b) M. W. Wemple, H.-L. Tsai, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1031; c) R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804; d) H.-L. Tsai, H. Eppley, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1745; e) S. Wang, J. C. Huffman, K. Folting, W. E. Streib, E. B. Lobkovsky, G. Christou, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1672; f) H.-L. Tsai, S. Wang, K. Folting, W. E. Streib, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck; g) H. J. Eppley, H.-L. Tsai, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1994**, 116, 301.
- [4] Trocknen unter Vakuum entfernt alle MeCN-Gruppen. Elementaranalyse: Ber. (gef.) für  $C_{170}H_{126}O_{72}K_4Mn_{18}$ : C 45.72 (45.50), H 2.84 (2.80), N 0.00 (0.00), Mn 22.14 (21.98), K 3.49 (3.50)%. Kristallstrukturanalyse:  $C_{190}H_{136}N_{10}O_{72}K_4Mn_{18}$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $T = -167^\circ\text{C}$ ,  $a = 22.673(5)$ ,  $b = 33.426(7)$ ,  $c = 27.991(8)$  Å,  $\beta = 105.06(1)^\circ$ ,  $V = 20484$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.57$  g cm<sup>-3</sup>,  $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ , 10441 gemittelte Reflexe mit  $F > 3\sigma(F)$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden in fixierten, berechneten Positionen in die Verfeinerung einbezogen.  $R$  ( $R_w$ ) = 0.0607% (0.0606). 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.
- [5] a) J. B. Vincent, C. Christmas, H.-R. Chang, Q. Li, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2086; b) E. Libby, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3486; c) E. Bouwman, M. A. Bolcar, E. Libby, J. C. Huffman, K. Folting, G. Christou, *ibid.* **1992**, 31, 5185.
- [6] a) D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Bashkin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, K. Folting, Q. Li, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2455; b) J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K. Coggins, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1991**, 113, 3012; c) E. Libby, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. Folting, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3486; d) J. K. McCusker, H. G. Jang, S. Wang, G. Christou, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1992**, 31, 1874; e) S. Wang, H.-L. Tsai, W. E. Streib, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 677; f) D. N. Hendrickson in *Research Frontiers in Magnetochemistry* (Hrsg.: C. J. O'Connor), World Scientific, Singapur, **1993**.

## Ein Nickel(II)-Azid-Cuban: Charakterisierung der durch end-on koordinierte $\mu_3$ -Azidoliganden vermittelten magnetischen Austauschwechselwirkungen\*\*

Malcolm A. Halcrow, John C. Huffman und George Christou\*

Seit langer Zeit interessieren wir uns für Carboxylat-Mangan-Verbindungen als Modelle für den  $Mn_4$ -Cluster im aktiven Zentrum für die photosynthetische Wasseroxidation in grünen Pflanzen und Cyanobakterien<sup>[1]</sup>. Wir haben mehrere  $Mn_3^{III}Mn^{IV}$ -Komplexe mit der  $[Mn_4O_3X]^{6+}$ -Einheit ( $X$  = Halogenid, Carboxylat) synthetisiert, die ein verzerrtes Cuban-gerüst aufweist<sup>[2]</sup>, sowie das Cuban  $[Co_4O_4]^{4+}$  und dessen protonierte Folgeprodukte<sup>[3]</sup>. Um die elektronischen und magnetischen Eigenschaften dieser interessanten Verbindungsklasse zu untersuchen, haben wir diese Arbeiten auf Komplexe anderer Metall-Ionen mit Cubanstruktur erweitert. Hier berichten wir über das Cuban **1** ( $\text{dbmH} = 1,3$ -Diphenylpropan-1,3-dion), die



erste paramagnetische Verbindung mit dreifach verbrückenden, end-on koordinierten Azidoliganden<sup>[4–6]</sup>. Das Cuban **1** ermöglicht somit die Untersuchung der magnetischen Austauschwechselwirkungen, die von Azidoliganden in diesem seltenen verbrückenden Koordinationsmodus vermittelt werden. Der Cubanstrukturtyp  $[M_4(N_3)_4]^{n+}$  ist bereits von einer anderen Verbindung bekannt, dem diamagnetischen Komplex  $[Pt_4(N_3)_4(CH_3)_{12}]^{5+}$ .

Verbindung **1** wird als hellgrüner Niederschlag, der etwas  $NaClO_4$  enthält, in einer Eintropfreaktion aus äquimolaren Mengen an  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NaN_3$  und  $Na(\text{dbm})$  in EtOH bei Raumtemperatur erhalten. Nach dem Umkristallisieren aus  $CH_2Cl_2/\text{EtOH}$  bilden sich große grüne Kristalle von **1** in 78 % Gesamtausbeute. Das IR-Spektrum in Nujol zeigt neben den Banden des  $\text{dbm}^-$ -Liganden und von koordiniertem EtOH eine sehr starke Bande bei  $2087\text{ cm}^{-1}$ , die der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{asym}}(\text{N-N-N})$  des Azidoliganden<sup>[7]</sup> zugeordnet werden kann. Bei in  $CHCl_3$  gelöstem **1** tritt sie bei  $2089\text{ cm}^{-1}$  auf. Die für Metall-gebundene Azide erwarteten  $\nu_{\text{sym}}(\text{N-N-N})$ - und  $\delta(\text{N-N-N})$ -Absorptionsbanden<sup>[7]</sup> werden durch Banden des  $\text{dbm}^-$ -Liganden verdeckt und können nicht eindeutig identifiziert werden. Das UV/Vis-Spektrum einer Lösung von **1** in  $CHCl_3$  ist typisch für oktaedrische  $Ni^{II}$ -Komplexe<sup>[8]</sup>; das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt nur paramagnetisch verschobene Signale für jeweils eine chemische Umgebung für die  $\text{dbm}^-$ - und die EtOH-Liganden.

Die Struktur von  $\mathbf{1} \cdot 2\text{Toluol}$  im Kristall (Abb. 1)<sup>[9]</sup> enthält ein vierkerniges  $[Ni_4(\mu_3-N_3)_4]^{4+}$ -Cubangerüst; das Molekül ist pseudo- $C_2$ -symmetrisch und liegt auf einer allgemeinen Lage der Elementarzelle. Jedes Nickelatom ist oktaedrisch von drei dreifach verbrückenden, end-on koordinierten Azidoliganden, einem  $\text{dbm}^-$ -Chelatliganden und einem Ethanolliganden um-

\*] Prof. Dr. G. Christou, Dr. M. A. Halcrow, Dr. J. C. Huffman  
Department of Chemistry and Molecular Structure Center  
Indiana University  
Bloomington, IN 47405-4001 (USA)  
Telefax: Int. + 812/855-2399  
E-mail: christou@indiana.edu

\*\*] Diese Arbeit wurde von der U.S. National Science Foundation gefördert (CHE 9311904). Wir danken Prof. K. R. Dunbar und J.-S. Sun (Michigan State University) für die Messung der magnetischen Suszeptibilität und Prof. J. Ribas (Universität Barcelona) für einen Sonderdruck von Lit. [18].

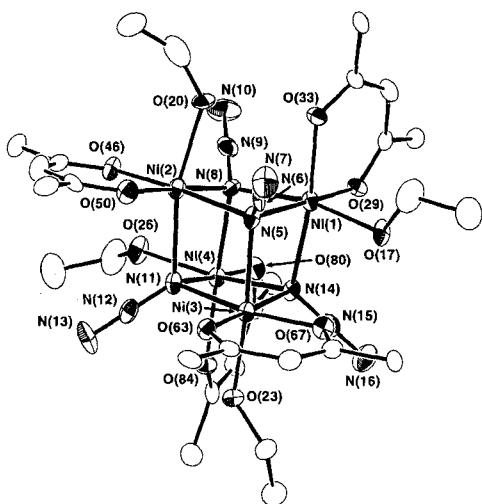


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **1** (die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die *ipso*-Kohlenstoffatome der dbm<sup>-</sup>-Phenylringe dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und -winkel [°]: Ni(1)···Ni(2) 3.168(1), Ni(1)···Ni(3) 3.146(1), Ni(1)···Ni(4) 3.231(1), Ni(2)···Ni(3) 3.239(1), Ni(2)···Ni(4) 3.177(1), Ni(3)···Ni(4) 3.156(1), Ni(1)-N(5) 2.141(5), Ni(1)-N(8) 2.136(6), Ni(1)-N(14) 2.094(5), Ni(2)-N(5) 2.117(5), Ni(2)-N(8) 2.111(5), Ni(2)-N(11) 2.138(6), Ni(3)-N(5) 2.132(6), Ni(3)-N(11) 2.100(5), Ni(3)-N(14) 2.132(5), Ni(4)-N(8) 2.109(6), Ni(4)-N(11) 2.150(5), Ni(4)-N(14) 2.113(6); Ni(1)-N(5)-Ni(2) 96.1(2), Ni(1)-N(5)-Ni(3) 94.8(2), Ni(2)-N(5)-Ni(3) 99.4(2), Ni(1)-N(8)-Ni(2) 96.5(2), Ni(1)-N(8)-Ni(4) 99.1(2), Ni(2)-N(8)-Ni(4) 97.7(2), Ni(2)-N(11)-Ni(3) 99.7(2), Ni(2)-N(11)-Ni(4) 95.6(2), Ni(3)-N(11)-Ni(4) 95.9(2), Ni(1)-N(14)-Ni(3) 96.2(2), Ni(1)-N(14)-Ni(4) 100.4(2), Ni(3)-N(14)-Ni(4) 96.1(2).

geben. Wasserstoffbrückenbindungen verbinden je einen Ethanolliganden mit einem Sauerstoffatom eines dbm<sup>-</sup>-Liganden an einem benachbarten Nickelatom (im Mittel: O···O 2.703 Å), so daß das [Ni<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>-Gerüst von T<sub>d</sub>- zu D<sub>2d</sub>-Symmetrie verzerrt ist: Vier Flächen des Würfels werden durch Wasserstoffbrücken überspannt, wodurch kürzere Ni···Ni-Abstände sowie spitzere Ni-N-Ni-Winkel und Ni-N-N-Ni-Diederwinkel als bei den nicht auf diese Weise überbrückten Flächen resultieren. Der gemittelte Ni···Ni-Abstand auf den Flächen Ni(1)-N(5)-N(8)-Ni(2), Ni(1)-N(5)-N(14)-Ni(3), Ni(2)-N(8)-N(11)-Ni(4) und Ni(3)-N(11)-N(14)-Ni(4) beträgt 3.162 Å, der mittlere Ni-N-Ni-Winkel 96.1° und der gemittelte Ni-N-N-Ni-Diederwinkel 167.1°; die Vergleichswerte für die anderen beiden Flächen Ni(1)-N(8)-N(14)-Ni(4), Ni(2)-N(5)-N(11)-Ni(3) betragen 3.235 Å, 99.6 bzw. 175.5°. Diese Art der durch Wasserstoffbrücken induzierten Verzerrung findet man auch bei [Ni<sub>4</sub>(OR)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>-Cubanen mit intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den koordinierten Alkoholmolekülen<sup>[10, 11]</sup>. Die Azidoliganden in **1** sind symmetrisch an drei Nickel-Ionen gebunden. Die Ni-N-Abstände und Ni-N-N-Winkel an jedem Azid-Ion unterscheiden sich kaum, und es ist kein Muster bezüglich der Abweichungen erkennbar. Die Ni-N- und Ni-O-Bindungslängen sind im erwarteten Bereich und die N-N-Abstände in den Azid-Ionen zeigen das von Ni<sup>II</sup>-Komplexen mit zweifach verbrückenden, end-on koordinierten Azidoliganden bekannte Lang-Kurz-Muster.

Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von **1** im Temperaturbereich von 320 bis 5 K an pulverförmigen Proben ergeben einen Anstieg des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  von 6.46  $\mu_B$  bei 320 K bis zu einem Maximum von 9.66  $\mu_B$  bei 20 K; unterhalb von 9 K fällt der Wert wieder ab (Abb. 2). Der Wert bei 20 K ist vergleichbar mit dem Spin-only-Wert ( $g = 2$ ) von 8.94  $\mu_B$  für den  $S = 4$ -Grundzustand von vier ferromagnetisch gekoppelten Ni<sup>II</sup>-Ionen im High-spin-Zustand. Die oberhalb von 30 K gemessenen Daten

sind mit einem Modell mit einer einzigen Austauschwechselwirkung  $J$  ( $T_d$ -Symmetrie) unter Berücksichtigung intermolekularer Wechselwirkungen im Festkörper durch eine Weiss-Konstante  $\theta$ <sup>[11]</sup> mit den Parametern  $J = +11.9 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.05$ ,  $\theta = 3.0 \text{ K}$  ( $\mathcal{H} = -2JS_1S_2$ ; Abb. 2) zu beschreiben. Wird ein Modell mit zwei unterschiedlichen Kopplungskonstanten  $J$  ( $D_{2d}$ -Symmetrie) verwendet, führt dies weder zur Verbesserung der Anpassung noch zu einer signifikanten Aufspaltung der Kopplungskonstanten  $J$  ( $< 0.1 \text{ cm}^{-1}$ ).

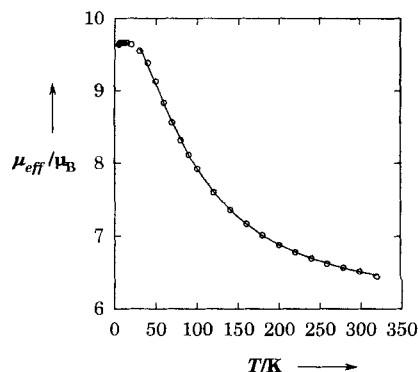


Abb. 2. Auftragung des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  pro Ni<sub>4</sub>-Einheit gegen die Temperatur  $T$  für **1**. Die durchgezogene Linie entspricht dem Ergebnis einer Anpassung nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren mit einem Modell, das eine einzige Kopplungskonstante  $J$  berücksichtigt ( $T_d$ -Symmetrie; Parameter siehe Text). Dabei wurden nur Daten mit  $T \geq 30 \text{ K}$  einbezogen, um Probleme zu vermeiden, die durch Nullfeld-Aufspaltung des  $S=4$ -Grundzustands bei tieferen Temperaturen auftreten.

Erstaunlicherweise spiegelt sich die Verzerrung des Cubagerüsts nicht in den magnetischen Eigenschaften von **1** wider, während bei Alkoxid-verbrückten Cubanen die Kopplungskonstanten  $J$  sehr schnell andere Werte annehmen, wenn sich der Ni-O-Ni-Winkel innerhalb der Würfflächen verändert<sup>[11–13]</sup>. So wird das magnetische Verhalten der Verbindungen [Ni<sub>4</sub>(OMe)<sub>4</sub>(dbm)<sub>4</sub>(MeOH)<sub>4</sub>], die ähnliche MeOH···dbm<sup>-</sup>-Wasserstoffbrückenbindungen und Verzerrungen im [Ni<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OMe)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>-Gerüst wie **1** aufweist, am besten durch ein Modell mit zwei Kopplungskonstanten  $J$  sowie antiferromagnetischen und ferromagnetischen Wechselwirkungen beschrieben<sup>[12]</sup>. Der für die Konstante  $J$  bei **1** ermittelte Wert ist der kleinste, der je für eine [Ni<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>, μ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Brücke bestimmt wurde. Dies ist in Einklang mit der μ<sub>3</sub>- anstelle der μ<sub>2</sub>-Koordination der Azidoliganden<sup>[14]</sup>.

Für die Vermittlung der Superaustausch-Wechselwirkungen durch end-on koordinierte Azidobrückenliganden werden zwei Mechanismen vorgeschlagen, wobei entweder die zufällige Orthogonalität<sup>[15]</sup> oder die Spinpolarisation<sup>[16]</sup> als dominierende Faktoren das Vorzeichen der beobachteten Kopplung bestimmen. Beide Modelle sagen für Metall-Ionen, die durch end-on koordinierte Azidoliganden verbrückt werden, ferromagnetische Kopplungen in den meisten (zufällige Orthogonalität) oder allen Fällen (Spinpolarisation) voraus. Eine theoretische Studie über zufällige Orthogonalität in Cu<sup>II</sup>-Komplexen mit planarer [Cu<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>, μ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Brücke sagt voraus, daß bei Komplexen mit Cu-N-Cu-Winkeln größer als 103° keine ferromagnetische, sondern eine antiferromagnetische Kopplung vorliegt<sup>[15]</sup>. Daher ist es interessant, daß der mittlere Ni-N-Ni-Winkel in **1** 97.3° beträgt, der für einen zweikernigen Metallkomplex mit end-on-Azidobrücken ungewöhnlich klein wäre und erheblich kleiner ist als der für den Übergang zwischen ferromagnetischer und antiferromagnetischer Kopplung vorhergesagte Winkel. Das

Cuban **1** ist zwar ein Ni<sup>II</sup>- und nicht ein Cu<sup>II</sup>-Komplex, und die [Ni<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>,μ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Brücke ist auch nicht planar, so daß geringe Abweichungen von den Modellen<sup>[17]</sup> auftreten können, aber die Art der magnetischen Wechselwirkungen sollte in beiden Verbindungstypen gleich sein, denn sowohl Ni<sup>II</sup>- als auch Cu<sup>II</sup>-Ionen weisen nur magnetische Orbitale mit σ-Symmetrie auf. Daß die Kopplungskonstante *J* in **1** nicht vom Ni-N-Ni-Winkel abhängig ist, kann kaum mit dem Modell zufälliger Orthogonalität vereinbart werden, wohl aber mit dem Spinpolarisationsmodell<sup>[16]</sup>. Kürzlich wurde jedoch für einen Komplex mit einem Ni-N-Ni-Winkel von nur 84° an den μ<sub>2</sub>-end-on-Azidbrücken eine antiferromagnetische Kopplung beobachtet<sup>[18]</sup>. Diese Ergebnisse zeigen, daß es zum Verständnis der Superaustausch-Wechselwirkung über end-on gebundene Azidoliganden weiterer Untersuchungen bedarf; diese Arbeit trägt mit einem Komplex mit einem neuen Koordinationsmodus hierzu bei.

### Experimentelles

Zu einer Lösung von 1.8 g Ni(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (4.9 mmol) in 100 mL EtOH werden 0.30 g festes NaN<sub>3</sub> (4.9 mmol) und 1.2 g Na(dbm) (4.9 mmol) gegeben und bei Raumtemperatur vier Stunden gerührt. Der sich bildende grüne Niederschlag wird abfiltriert, mit EtOH gewaschen und an Luft getrocknet. Kristallisiert man aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH um, so entstehen tiefgrüne Kristall-Blöcke (1.4 g, 78 %), deren Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht ausreicht. Kristalle ausreichender Qualität, aber in geringerer Ausbeute, erhält man durch Kristallisation aus Toluol/EtOH. Korrekte C,H,N,Ni-Elementaranalyse für C<sub>68</sub>H<sub>68</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Ni<sub>4</sub>. IR (Nujol): ν = 3586 (w), 3270 (br), 3061 (w), 2087 (vs), 1618 (w), 1595 (s), 1554 (s), 1516 (s), 1454 (m), 1442 (w), 1402 (m), 1383 (s), 1312 (s), 1292 (m), 1267 (w), 1242 (m), 1229 (w), 1183 (w), 1157 (w), 1129 (w), 1086 (w), 1073 (w), 1057 (m), 1047 (m), 1024 (m), 1001 (w), 941 (m), 882 (w), 785 (w), 754 (m), 725 (s), 691 (m), 637 (m), 530 (m) cm<sup>-1</sup>; IR (CHCl<sub>3</sub>): ν = 2089 cm<sup>-1</sup>; UV/Vis (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub>(ε<sub>max</sub>): 246 (sh), 258 (85,520), 280 (sh), 364 (77,610), 412 (sh), 652 nm (41 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 57.2, 50.4 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), 12.8, 11.7, 10.2, 9.3 (dbm, *o*-, *m*- und *p*-Phenyl, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), -17.3 (dbm, *meso*-CH).

Eingegangen am 23. November 1994 [Z 7492]

**Stichworte:** Cubane · Komplexe mit Sauerstoffliganden · Komplexe mit Stickstoffliganden · Magnetische Eigenschaften · Nickelverbindungen

- [1] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 328.
- [2] a) D. N. Hendrickson, G. Christou, E. A. Schmitt, E. Libby, J. S. Bashkin, S. Wang, H.-L. Tsai, J. B. Vincent, P. D. W. Boyd, J. C. Huffman, K. Folting, Q. Li, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2455; b) S. Wang, H.-L. Tsai, W. E. Streib, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1427; c) S. Wang, H.-L. Tsai, K. S. Hagen, D. N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8376.
- [3] a) K. Dimitrou, K. Folting, W. E. Streib, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6432; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1385.
- [4] a) Z. Dori, R. F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 247; b) U. Müller, *Struct. Bonding (Berlin)* **1973**, 14, 141; c) K. Vrieze, G. van Koten in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Kap. 13.5, S. 225–236.
- [5] a) K.-H. von Dahlen, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 267; b) M. Atam, U. Müller, *ibid.* **1974**, 71, 435.
- [6] a) M. A. S. Goher, T. C. W. Mak, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 99, 223; b) F. A. Mautner, H. Krischner, C. Kratky, *Z. Kristallogr.* **1985**, 172, 291; c) M. E. Gross, T. Siegrist, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4898.
- [7] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1986**.
- [8] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, Kap. 50, S. 45–68.
- [9] Kristalldaten für **1**: C<sub>68</sub>H<sub>68</sub>N<sub>12</sub>O<sub>12</sub>Ni<sub>4</sub> · 2C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, monoklin, *P*<sub>2</sub>/n, *T* = -174°C, *a* = 14.295(2), *b* = 23.203(4), *c* = 24.542(4) Å, β = 100.49(1)°, *V* = 8004.2 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, 6° < 2θ < 45°, 991 verfeinerte Parameter, 6163 symmetrieunabhängige Reflexe mit *F* > 2.33σ(*F*); *R* = 0.0512, *R*<sub>w</sub> = 0.0444. 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.
- [10] a) J. A. Bertrand, C. Marabella, D. G. Vanderveer, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 26, 113; b) F. Paap, E. Bouwman, W. L. Driessen, R. A. G. de Graaf, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 737.

- [11] a) J. E. Andrew, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1456; b) J. A. Bertrand, A. P. Ginsberg, R. I. Kaplan, C. E. Kirkwood, R. L. Martin, R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 240.
- [12] M. A. Halcrow, J. C. Huffman, G. Christou, unveröffentlicht.
- [13] a) J. A. Barnes, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2355; b) W. L. Gladfelter, M. W. Lynch, W. P. Schaeffer, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *ibid.* **1981**, 20, 2390; c) L. Ballester, E. Coronado, A. Gutiérrez, A. Monge, M. F. Perpiñan, E. Pinilla, T. Rico, *ibid.* **1992**, 31, 2053.
- [14] a) M. I. Arriortua, A. R. Cortés, L. Lezam, T. Rojo, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 174, 263; b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, 110, 181; c) R. Cortés, J. I. Ruis de Larramendi, L. Lezama, T. Rojo, K. Urtiaga, M. Arriortua, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2723; d) J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 695; e) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. el Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *ibid.* **1993**, 32, 1920; f) J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *ibid.* **1994**, 33, 484.
- [15] J. Comarmond, P. Plumeré, J.-M. Lehn, Y. Agnus, R. Louis, R. Weiss, O. Kahn, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6330.
- [16] M.-F. Charlot, O. Kahn, M. Chaillet, C. Larrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2574.
- [17] a) M.-F. Charlot, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn, J. Lucere-Abaul, J. Martin-Frère, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1675; b) M.-F. Charlot, O. Kahn, S. Jeannin, Y. Jeannin, *ibid.* **1980**, 19, 1410.
- [18] J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh, X. Solans, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2087.

## 2-[*p*-(*N*-*tert*-butyl-*N*-oxyamino)phenyl]-4,4,5,5-tetramethyl-4,5-dihydroimidazol-3-oxid-1-oxyl, ein stabiles Diradikal mit einem Triplett-Grundzustand\*\*

Katsuya Inoue und Hiizu Iwamura\*

Stabile Triplett-Diradikale mit zusätzlichen Funktionalitäten, z.B. Donor-Acceptor-Eigenschaften oder der Fähigkeit zur Komplexierung von Übergangsmetall-Ionen, sind von großem Interesse zur Konstruktion von molekularen magnetischen Materialien mit einer Elektronenspin( = Radikalzentren)anordnung in mehr als einer Dimension<sup>[1]</sup>. Mit Ausnahme des Yang-Diradikals<sup>[2]</sup>, der *meta*-Phenylbis(nitroxide)<sup>[3]</sup> und des stabilisierten „Schlenk-Kohlenwasserstoffs“<sup>[4]</sup> existieren nicht sehr viele Verbindungen, die sowohl die Bedingung der kinetischen Stabilität als auch die der großen Energielücke zwischen dem Triplett-Grundzustand und den angeregten Singulettzuständen erfüllen. Wir haben das im Titel genannte Diradikal **1** synthetisiert, das sich trotz der *para*-Anordnung von Ullman-Nitronylnitroxid-<sup>[5]</sup> und *tert*-Butylnitroxid-Einheit als stabile und robuste Spezies mit einem Triplett-Grundzustand erwies.

*para*-[*N*-*tert*-Butyl-*N*-(*tert*-butyldimethylsilyloxy)amino]benzaldehyd<sup>[6]</sup> wurde mit 2,3-Dimethylbutan-2,3-bis(hydroxylamin) kondensiert, und das resultierende Bis(hydroxylamin) wurde mit Bleidioxid zum Oxyl **2** oxidiert. Nach dem Abspalten der Schutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid lieferte die Oxidation mit Silberoxid das Bis(nitroxid) **1** in Form violetter Nadeln (Schema 1).

[\*] Prof. Dr. H. Iwamura, Dr. K. Inoue<sup>[+]</sup>  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokio 113 (Japan)  
Telefax: Int. + 3/5800-6889

[+] Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, School of Science  
Kitasato University, Kanagawa (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Specially Promoted Research (Nr. 03102003) vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur in Japan gefördert. Wir danken der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften für ein Postdoktorandenstipendium für K. I.