

Reflexe mit $h-k = 3n$ und $l = 2m + 1$ fehlen im wesentlichen; Reflexe mit $h-k \neq 3n$ ergeben schlechte interne R -Werte. Dieser Befund ist in Einklang mit der Tatsache, daß Intensitäten, die durch Scannen über kontinuierliche Beugungslinien gemessen wurden, äußerst stark von der Orientierung der Kristallachsen relativ zu den Goniometerachsen sowie von den unvermeidlichen Fehlern der korrespondierenden Orientierungsmatrix abhängen. Daher können sich die Messungen in symmetrieäquivalenten Teilen des reziproken Raumes signifikant unterscheiden. Scharfe Reflexe werden hierdurch weit weniger beeinträchtigt. Die Struktur kann gelöst werden, indem zunächst nur die scharfen Reflexe mit $h-k = 3n$ und $l = 2m$ berücksichtigt werden. Diese definieren eine reduzierte hexagonale Elementarzelle mit $a' = (2a + b)/3$, $b' = (-a + b)/3$, $c' = c/2$ ($a' = b' = 5.200(3)$, $c' = 8.901(6)$ Å, $V = 208.4(4)$ Å³). Es gibt 1147 scharfe Reflexe für $-3 \leq h' \leq 6$, $-6 \leq k' \leq 3$ und $-11 \leq l' \leq 11$. Die Mittelung des zweiten Datensatzes in $6/mmm$ -Symmetrie führt zu 114 unabhängigen Reflexen mit $R(\text{int}) = 0.033$. Reflexe der reduzierten Zelle fehlen systematisch bei $(00l')$ mit $l' = 2n + 1$ und $(h'hl')$ mit $l' = 2n + 1$, was auf die Raumgruppe $P6_3/mmc$ für diese Zelle deutet. Durch Direkte Methoden erhält man zwei D_{3h} -symmetrische Moleküle, die auf den relativen Positionen $2/3, 1/3, 1/4$ und $1/3, 2/3, 3/4$ zentriert sind und über ein Symmetriezentrum bei $1/2, 1/2, 1/2$ in Beziehung stehen. Die asymmetrische Einheit enthält drei Kohlenstoff- und drei Wasserstoffatome. Die Kohlenstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die C-H-Vektoren in chemisch sinnvollen Richtungen fixiert. Die C-H-Abstände an C5 (siehe Abb. 1 zur Numerierung) wurden zu $1.00(3)$ Å verfeinert, der an C3 bei 0.95 Å festgehalten. Ein allen Wasserstoffatomen gemeinsamer isotroper Verschiebungsparameter wurde zu $0.043(6)$ Å² verfeinert. Die Zahl der verfeinerten Parameter ist 22, einschließlich eines Skalierungs- und eines Extinktionsfaktors. Die Verfeinerung konvergierte glatt bei $R(|F|) = 0.028$, $wR(F^2) = 0.076$ und GOF = 1.222 für alle 114 Reflexe. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm SHELX93 und XP durchgeführt. Die beiden anderen Datensätze lieferten bei gleichem Verfahren im wesentlichen die gleichen, allerdings weniger genaue Ergebnisse. In der echten Elementarzelle würden die Molekülzentren sich bei $1/3, 1/3, z$; $-1/3, 0, z$; $0, -1/3, z$; $1/3, 0, z + 1/4$; $0, 1/3, z + 1/4$; $-1/3, -1/3, z + 1/4$ (mit $z = 1/8$ und $5/8$) befinden. Aus sterischen Gründen, und weil die wirkliche Translationssymmetrie senkrecht zur dreizähligen Achse a, b und nicht a', b' ist, kann jeweils nur eine der drei alternativen Positionen für einen gegebenen Wert von z besetzt werden. Die elementaren Bausteine der Kristallstruktur sind daher geordnete Schichten aus 3 mit jeweils einem Molekül pro Masche der Netzebene in der a, b -Ebene und der dreizähligen Achse der Moleküle senkrecht zur a, b -Ebene. Die Symmetriegruppe der Schichten ist $P6_3/m$. Die Schichten über und unter jeder Schicht nehmen jeweils eine von drei alternativen, aber eindeutigen Positionen ein, deren Besetzung Wahrscheinlichkeitsregeln folgen, die an anderer Stelle erläutert werden sollen. Unabhängig davon, welche dieser alternativen Positionen eingenommen wird, ist die Beziehung zwischen zwei unmittelbar benachbarten Molekülen in nebeneinander liegenden Schichten immer so wie in Abb. 3 wiedergegeben. Da die Stapelung aufeinanderfolgender Schichten durch eine Kombination von Wahrscheinlichkeitsregeln und eindeutigen Nachbarschaftsbeziehungen bestimmt wird, zeigt der Kristall das beobachtete Nebeneinander von diffuser und scharfer Röntgenbeugung.

- [12] a) J. D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979, S. 58; b) K. Dornberger-Schiff, *Lehrgang über OD-Strukturen*, Akademie Verlag, Berlin, 1966.
- [13] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, 1961, S. 239.
- [14] Alternativ beträgt die Gesamtbindungsordnung in 3 9.75, ist damit also kleiner als die von Benzol (10) und größer als die von hexasubstituierten Benzolen ausgehend von mittleren Bindungslängen (9.54).
- [15] Die angegebenen Mittelwerte[9] und ihre Standardabweichungen betragen für Cyclobutan (mit unterschiedlichen Substituenten) $1.554(21)$ Å und für $R_2CH-CH=CH_2$ $1.510(14)$ Å.
- [16] Die Winkelverzerrung scheint in monocyclisch anellierten Benzolen wie 1 nicht aufzutreten, was möglicherweise auf „gebogene“ Bindungen zurückzuführen ist; in bicyclischen Systemen scheint der Winkelleffekt ausgeprägter zu sein. Ein Beispiel für eine ähnliche Verzerrung im Norbornin-Trimer ist beschrieben: N. L. Frank, K. K. Baldrige, P. Gantzel, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* 1995, im Druck.
- [17] Einzelheiten zu den Rechnungen: Die Molekülstruktur von 3 wurde durch mehrere theoretischen Methoden bestimmt, um Selbstkonsistenz zu erreichen. Hier werden die Rechnungen mit dem Split-Valence-6-31G(D)-[18] und dem Triple-Zeta-Valence(TZV)(d)-Basissatz[19] beschrieben, die auf dem Restricted-Hartree-Fock(RHF)-Self-Consistent-Field(SCF)-Niveau durchgeführt wurden. Diese Basissätze beinhalten einen Satz von sechs d-Polarisationsfunktionen für alle Schweratome. Diese Rechnungen wurden mit analytisch definierten Gradienten und den in GAMESS[20] enthaltenen Suchalgorithmen durchgeführt. Durch zusätzliche Rechnungen auf dem MP2/6-31G(d)-Niveau und mit Dichte-Funktionaltheorie-Methoden wurden die Einflüsse der dynamischen Korrelation bestimmt. Die erste Methode – eine Post-RHF-Methode, die Møller-Plesset-Terme 2. Ordnung (MP2)[21] beinhaltet – wurde mit dem GAUSSIAN 92-Programmpaket durchgeführt[22], die Dichte-Funktionaltheorie(DFT)-Methoden, bei denen Korrelationseffekte automatisch berücksichtigt werden, durch numerische Methoden mit dem Programm Dmol[23].

- Ein numerischer Double-zeta-Basissatz mit zusätzlichen Polarisationsfunktionen, der größtmäßig dem 6-31G(d)-Basissatz der Standard-Hartree-Fock-Methoden entspricht, wurde für die DFT-Rechnungen gewählt.
- [18] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 1973, 28, 213; b) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 1980, 76, 163.
- [19] a) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 1971, 55, 716; b) A. D. McLean, G. S. Chandler, *ibid.* 1980, 72, 5639; c) A. J. H. Wachters, *ibid.* 1970, 52, 1033.
- [20] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, T. L. Windus, S. T. Elbert, *QCPE Bull.* 1990, 10, 52.
- [21] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 1976, 10, 1.
- [22] Gaussian 92, Revision C: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
- [23] a) B. Delley, *J. Chem. Phys.* 1990, 92, 508; *ibid.* 1991, 94, 7245; DMol: BIOSYM Technologies, San Diego, CA.
- [24] a) R. C. Haddon, K. Raghavachari, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3516; b) *ibid.* 1985, 107, 289; c) Y. Xie, H. F. Schaefer III, G. Liang, J. P. Bowen, *ibid.* 1994, 116, 1442.
- [25] a) M. Nishio, M. Hirota, *Tetrahedron* 1989, 45, 7201; b) F. Cozzi, J. S. Siegel, *Pure Appl. Chem.* 1995, 67, 683.

Selbstorganisation eines ferromagnetisch gekoppelten Mangan(II)-Tetramers**

Angelo J. Amoroso, John C. Jeffery, Peter L. Jones, Jon A. McCleverty*, Peter Thornton und Michael D. Ward*

Wir haben vor kurzem die Synthese des Podandliganden Tris-[3-(2'-pyridyl)pyrazol-1-yl]hydroborat, L^- , beschrieben^[1]. Dieser Ligand enthält drei, über ein apicales Boratom gebundene, N, N -zweizählig chelatisierende Arme und ist der erste Podandligand mit einem Tris(pyrazol-1-yl)hydroboratgerüst. Sein Hohlraum erwies sich als passend für Lanthanoid(III)-Ionen (Ionenradius ca. 1 Å), mit denen einige neunfach koordinierte 1:1-Komplexe wie $[Eu(L)F(MeOH)_2]PF_6$ hergestellt werden konnten, bei denen das Lanthanoid-Ion im sechszählig koordinierenden Ligandenhohlraum lokalisiert wurde^[1]. Für uns war von Interesse, wie sich der Ligand L^- gegenüber Dikationen von Übergangsmetallen der ersten Reihe verhält (Ionenradius ca. 0.7–0.8 Å), die kleiner als Lanthanoid-Ionen sind und niedrigere Koordinationszahlen bevorzugen. Moleküldynamikstudien ergaben, daß 1:1-Komplexe mit sinnvollen Metall-Ligand-Bindungslängen beträchtliche Spannungen im Liganden aufweisen würden. Umgekehrt erhielt man bei einer spannungsfreien Konformation des Liganden unrealistisch lange Metall-N(Pyridyl)-Bindungen (> 3 Å).

Die Reaktion von KL mit einem Äquivalent $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ in Methanol und die anschließende Umsetzung mit KPF_6 führte zu einem gelben Feststoff 1^[2]. Sowohl die Elementaranalyse als auch das Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspek-

[*] Prof. J. A. McCleverty, Dr. M. D. Ward, Dr. A. J. Amoroso, Dr. J. C. Jeffery, P. L. Jones
School of Chemistry, University of Bristol
Cantock's Close, GB-Bristol BS8 1TS (Großbritannien)
Telefax: Int. +117/929-0509
E-mail: wardmd@siva.bristol.ac.uk

Dr. P. Thornton
Department of Chemistry, Queen Mary and Westfield College, London (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von EPSRC und Unilever Research unterstützt. Wir danken Dr. J. P. Maher für die Aufnahme des ESR-Spektrums, Dr. J. Crosby und K. Byrom für die Aufnahme der Elektrospray-Massenspektren und Dr. S. G. Carling und Prof. P. Day von der Royal Institution für die Hilfe bei der Aufnahme der magnetischen Daten.

trum von **1** deuteten auf die Zusammensetzung $[\text{MnL}]\text{PF}_6$. Ein Elektrospray-Massenspektrum (ES-MS; Lösungsmittel: MeCN/ H_2O (1:1); Elektrosprayspannung: 3.48 kV; Öffnungsspannung: 25 V; Quelltemperatur, 80 °C) ergab jedoch ein intensives Signal bei 1996.4 Dalton, dessen Lage und Isotopenmuster in Einklang mit einem Tetramer $[\text{Mn}_4\text{L}_4]^{4+}$ ist. Dies wurde durch eine Kristallstrukturbestimmung bestätigt^[3]. Drei Ansichten der Struktur des Kations von **1** sind in den Abbildungen 1–3 dargestellt. Die tetramere Einheit weist keine kristallo-

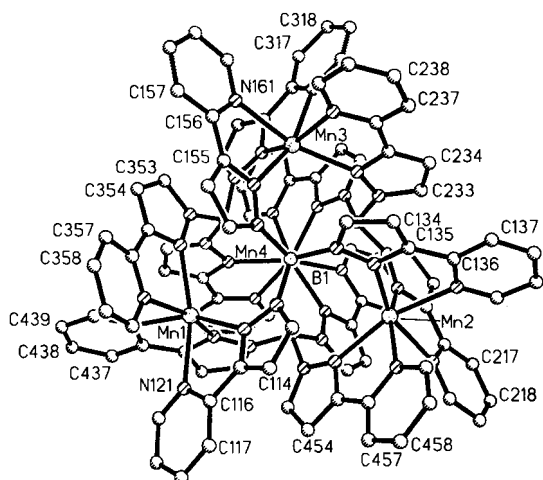


Abb. 1. Struktur des Kations von **1** im Kristall mit Atomnummerierung. Die Mn-N-Abstände liegen im Bereich von 2.17–2.38 Å; die N-Mn-N-Winkel im Bereich von 72–110°.

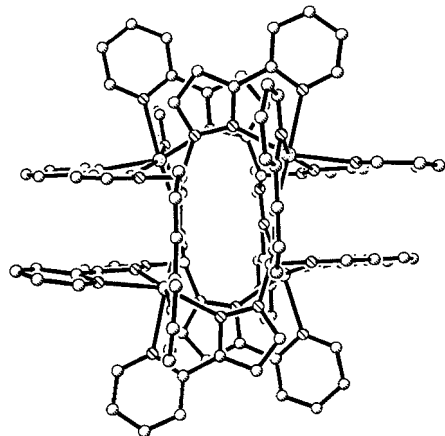


Abb. 2. Alternative Ansicht der Struktur des Kations von **1** im Kristall.

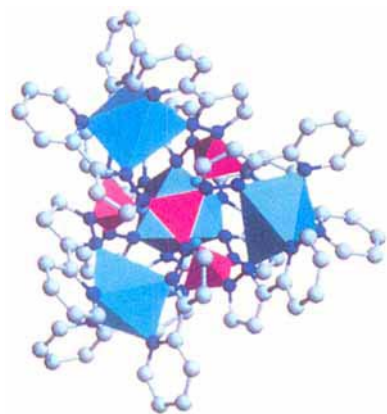


Abb. 3. Darstellung der Struktur von **1** unter Betonung der Koordinationspolyeder. Die Oktaeder repräsentieren die Koordinationsphäre der Mn^{II} -Zentren, die kleineren Tetraeder die der Boratome; die B-H-Bindungen sind nach innen gerichtet.

graphisch bedingte Symmetrie auf. Der Komplex-Kation von **1** enthält vier kristallographisch unabhängige Mn^{II} -Ionen, die näherungsweise einen Tetraeder mit Mn-Mn-Abständen (alle unterschiedlich) zwischen 6.218 und 6.293 Å bilden. Jeder Ligand L^- befindet sich über einer Dreiecksfläche dieses Mn_4 -Tetraeders und verwendet je einen zweizählig koordinierenden Arm für jedes der drei Metall-Ionen dieser Ebene. Dadurch wechselwirkt jeder Ligand mit drei Metall-Ionen (Abb. 4a), und jedes Mn^{II} -Ion ist durch jeweils einen zweizählig Arm von

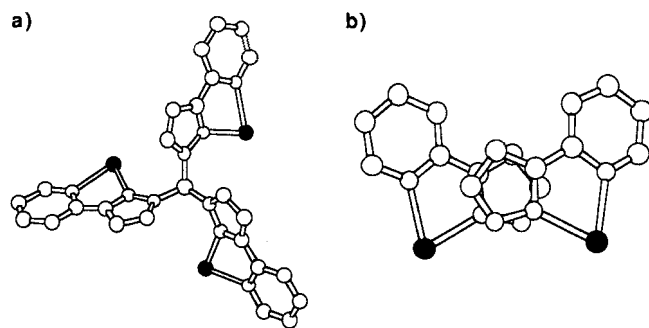


Abb. 4. Einheiten der Struktur von **1** im Kristall, die a) die Anordnung eines einzelnen Liganden und b) die π -Stapelung von über benachbarte Metallatome gebundenen Pyrazolylringen zeigen.

drei verschiedenen Liganden koordiniert. Die Mn-N-Abstände liegen im Bereich von 2.17–2.38 Å und sind typisch für Mn^{II} -N(Pyridyl)- und Mn^{II} -N(Pyrazolyl)-Bindungen in High-spin-Komplexen^[5]. Die Koordinationsphären der Metall-Ionen sind stark verzerrte Oktaeder (Abb. 3): die N-Mn-N-Winkel liegen im Bereich von 72–110°, der Bißwinkel der zweizählig chelatisierenden Einheit beträgt 72–73°. Abbildung 2 zeigt, daß offensichtlich aromatische π -Stapelwechselwirkungen zwischen den Pyrazolylringen vorliegen, die möglicherweise die Struktur von **1** stabilisieren. Die Wechselwirkung zwischen den Pyrazolylringen unterschiedlicher Liganden, die an benachbarten Mn-Zentren koordiniert sind, ist in Abbildung 4b dargestellt. Der durchschnittliche Abstand zwischen den überlappenden Flächen beträgt ca. 3.4 Å.

Die Bildung des tetrameren Kations von **1** in hohen Ausbeuten durch Selbstorganisation von acht Komponenten unter Bildung von 24 Metall-Ligand-Bindungen sowie zusätzlichen nichtkovalenten Wechselwirkungen ist ein interessantes Beispiel dafür, wie relativ komplizierte Strukturen aus einfachen Komponenten aufgebaut werden können, wenn die Eigenschaften des Metalls (Größe, bevorzugte Koordinationsgeometrie) und die des Liganden (Anzahl, Anordnung, Art der Koordinationsstellen, sterische Beschränkungen) sich in besonderem Maße ergänzen^[6]. Die richtigen Kombinationen maßgeschneiderter Liganden und geeigneter Metall-Ionen lassen sich deshalb als vorprogrammiert dafür betrachten, sich in einer speziellen und einzigartigen Weise selbst zu organisieren. Mit dieser Methode konnten bereits komplizierte Strukturen wie Doppel-^[7] und Tripelhelices^[8], Zylinder^[9], überdachte Zylinder^[10] und Gitter^[11] hergestellt werden. Der Ligand L^- ist besonders vielseitig, da er sich an die Eigenschaften der Metall-Ionen, mit denen er reagiert (Lanthanoide oder Übergangsmetalle der ersten Reihe), anpassen und entsprechend unterschiedlich verhalten kann.

Das ESR-Spektrum von **1** in MeCN zeigt bei Raumtemperatur eine einzige, sehr breite Bande ohne Feinstruktur bei $g = 2.008$ mit einer Peak-to-peak-Linienbreite von 650 G. Das Fehlen der gewöhnlich vorhandenen Hyperfeinkopplung und die Signalbreite sind in Einklang mit dem Vorliegen von magne-

tischen Austauscheffekten. Messungen der magnetischen Suszeptibilität χ von **1** bei tiefen Temperaturen (5–300 K) bestätigen das Vorliegen einer schwachen ferromagnetischen Wechselwirkung. Die Abhängigkeit von $1/\chi$ gegen T erweist sich im Gesamtbereich als exakt linear (Korrelationskoeffizient der bestangepaßten Geraden ist 1.000) mit einem ferromagnetischen θ -Wert von 1.5 K. Das magnetische Moment μ pro Mn^{II} -Zentrum (Abb. 5) steigt stetig von 5.83 μ_{B} bei 300 K auf 5.93 μ_{B}

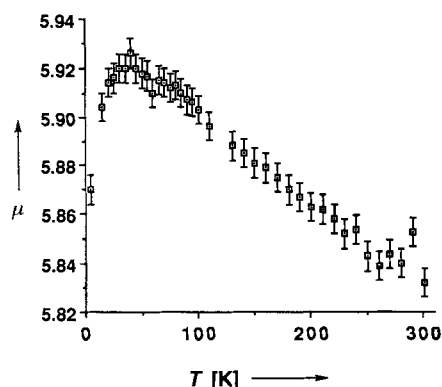


Abb. 5. Magnetische Daten von **1** bei tiefen Temperaturen: der μ -Wert pro Mn^{II} -Zentrum ist in Abhängigkeit von T aufgetragen.

bei 40 K. Warum die μ -Werte bei Temperaturen unterhalb 40 K abnehmen, ist nicht klar, und eine genauere Analyse kann erst nach feldabhängigen Untersuchungen erfolgen. Daß der Hochtemperaturgrenzwert von μ trotz ferromagnetischem Austausch geringfügig kleiner als der Spin-Only-Wert ist, könnte auf Spuren an diamagnetischen Verunreinigungen zurückgeführt werden; der Gesamtverlauf der Kurve ist aber eindeutig.

Das Vorliegen von ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen in **1** ist überraschend, denn die Mn^{II} -Zentren sind zu weit voneinander entfernt, so daß die Orbitale nicht direkt überlappen können. Darüber hinaus liegen keine direkte Brücken vor, die die Mn^{II} -Ionen paarweise verbinden; ein magnetischer Austausch wird gewöhnlich bei Brückenliganden wie Phenolaten beobachtet^[12]. Der kürzeste „Weg“, der jedes Mn^{II} -Ion mit seinen Nachbarn verbindet, verläuft über die aromatischen Stapelwechselwirkungen (siehe Abb. 4b). Wir schlagen deshalb vor, daß diese π - π -Wechselwirkungen die Übertragung magnetischer Effekte ermöglichen, eventuell über einen McConnell-Spinpolarisationsmechanismus, insbesondere da die Pyridyl- und Pyrazolylgruppen π -acide sind und ungepaarte Elektronendichte in den Metall- $d(\pi)$ -Orbitalen teilweise auf die Ligandenfragmente delokalisiert wird, die an π -Stapeln beteiligt sind. Ein intermolekularer Austausch kann ausgeschlossen werden, da die kürzesten intermolekularen Mn-Mn-Kontakte 12.00 Å betragen und keine zum Mn_4 -Tetramer analogen Verbrückungen vorliegen. Darüber hinaus belegt das ESR-Spektrum, daß die Austauschwechselwirkungen selbst in verdünnten Lösungen erhalten bleiben. Kürzlich wurde ein sehr schwacher, ferromagnetischer Austausch zwischen getrennten Komplexeinheiten in einem Kristall ausschließlich intramolekularen π - π -Überlappungen von terminalen aromatischen Liganden zugeordnet^[13]; Komplex **1** ist somit das zweite Beispiel für dieses Phänomen. Die Fähigkeit, magnetische Austauschwechselwirkungen durch nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen^[14], nichtbindende van-der-Waals-Wechselwirkungen^[13] oder – wie hier – π -Stapelwechselwirkungen zu übertragen, ist von außerordentlicher Bedeutung bei der Planung und Synthese

großer Ferromagneten^[15,16], insbesondere da diese nichtkovalenten Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle bei der Selbstorganisation supramolekularer Komplexe und dreidimensionalen Anordnungen in Kristallstrukturen spielen.

Ähnliche Komplexe von L^- wurden für Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} - und Zn^{II} -Verbindungen erhalten. In allen Fällen deuten die ES-Massenspektren die Bildung tetramerer $[\text{M}_4\text{L}_4]^{4+}$ -Spezies an. Für $[\text{Zn}_4\text{L}_4][\text{PF}_6]_4$ bestimmten wir ebenfalls die Struktur im Kristall, die abgesehen von kleinen Änderungen bei den Bindungslängen und -winkeln sowie dem Vorliegen einer dreizähligen Symmetrieachse im tetrameren Kation der Struktur von **1** entspricht^[17]. Einzelheiten dieser Struktur und die magnetischen Eigenschaften der anderen Komplexe werden in Kürze veröffentlicht.

Eingegangen am 6. März 1995 [Z 7764]

Stichworte: Komplexe mit Stickstoffliganden · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen · Selbstorganisation · Strukturaufklärung

- [1] A. J. Amoroso, A. M. Cargill Thompson, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2751.
- [2] Eine Mischung von KL (0.241 g, 0.5 mmol) und $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.123 g, 0.5 mmol) wurde in 20 mL MeOH gelöst, wobei sich eine schwach gelbe Lösung bildete. Die tropfenweise Zugabe eines Überschusses einer wäßrigen KPF_6 -Lösung führte zu einem blaßgelben Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde. Man erhielt 0.28 g an **1** (87%). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus MeCN/ Et_2O erhalten. Die Elementaranalyse war zufriedenstellend.
- [3] Kristalldaten für $[\text{Mn}_4\text{L}_4][\text{PF}_6]_4 \cdot (\text{MeCN})_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})$: $\text{C}_{108}\text{H}_{98}\text{B}_4\text{F}_{24}\text{Mn}_4\text{N}_{40}\text{O}_{14}$, $M_r = 2815.1 \text{ g mol}^{-1}$, schwach gelbe Blöcke, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 21.778(8)$, $b = 20.352(6)$, $c = 28.898(9) \text{ Å}$, $\beta = 103.83(3)^\circ$, $V = 12437(7) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.503 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 5.50 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 5720$. Als Vorsichtsmaßnahme gegen Lösungsmittelverlust wurde der ausgesuchte Kristall ($0.75 \times 0.75 \times 0.6 \text{ mm}^3$) in etwas Kristallisationsflüssigkeit in einer Glaskapillare befestigt. Mit einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Flächenzähler (Graphitmonochromator, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$, $T = 293 \text{ K}$) wurden 42954 Reflexe gemessen ($2\theta_{\text{max}} = 46.5^\circ$, $-24 \leq h \leq 24$; $-21 \leq k \leq 22$; $-32 \leq l \leq 13$), von denen 17194 unabhängig waren. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationskorrektur korrigiert, und es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (XEMP), auf Mehrfachmessungen äquivalenter Daten basierend, angewendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXTL) gelöst und mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate auf alle F^2 -Daten (SHELX93) verfeinert (1673 Parameter mit 46 Einschränkungen)[4]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen eingeführt und mit festen isotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte gegen $R_1 [F > 4\sigma(F)] = 0.064$, wR_2 (alle Daten) = 0.169. Min./max. Restelektronendichte: $+0.652/-0.522 \text{ e Å}^{-3}$. Die asymmetrische Einheit enthält zusätzlich zu einem tetrameren Kation und vier PF_6^- -Ionen vier Moleküle MeCN und ein Molekül Et_2O . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 21 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [4] a) G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, **1989**; b) SHELX-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1993**.
- [5] a) S. C. Shoner, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1001; b) D. J. Hodgson, B. J. Schwartz, T. N. Sorrell, *ibid.* **1989**, *28*, 2226.
- [6] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304; b) J.-M. Lehn in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), Helvetica Chimica Acta/VCH, Basel/Weinheim, **1992**, *S. 447*.
- [7] a) R. F. Carina, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1463; b) E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *ibid.* **1993**, *105*, 1486 bzw. **1993**, *32*, 1465; c) T. M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 557; d) C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Boquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7440.
- [8] a) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703; b) G. Bernardinelli, C. Piguet, A. F. Williams, *ibid.* **1992**, *104*, 1626 bzw. **1992**, *31*, 1622.
- [9] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69.
- [10] E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 990.

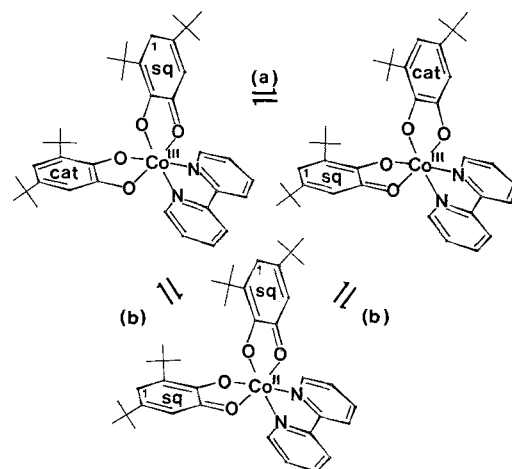
- [11] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284.
- [12] a) J. C. Jeffery, P. Thornton, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3612; b) Y. Gultneh, A. Farooq, S. Liu, K. D. Karlin, J. Zubieta, *ibid.* **1992**, 31, 3607; c) R. A. Bartlett, J. J. Ellison, P. P. Power, S. C. Shoner, *ibid.* **1991**, 30, 2888; d) M. Mikuriya, K. Nakadera, T. Tokii, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 194, 129; e) H.-R. Chang, S. K. Larsen, P. D. W. Boyd, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4565; f) D. Luneau, J.-M. Savariault, P. Cassoux, J.-P. Tuchagues, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1225; g) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392.
- [13] M. Wesolek, D. Meyer, J. A. Osborn, A. DeCian, J. Fischer, A. Derory, P. Legoll, M. Drillon, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1592.
- [14] a) J. M. Moreno, J. Ruiz, J. M. Dominguez-Vera, E. Colacio, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 208, 111; b) E. Colacio, J. P. Costes, R. Kivekäs, J. P. Laurent, J. Ruiz, M. Sundberg, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1475; c) P. A. Goodson, J. Glerup, D. J. Hodgson, K. Michelsen, U. Rychlewski, *ibid.* **1994**, 33, 359; d) M. C. Morón, F. Palacio, J. Pons, J. Casabó, X. Solans, K. E. Merabet, D. Huang, X. Shi, B. K. Teo, R. L. Carlin, *ibid.* **1994**, 33, 746.
- [15] Neuere Übersichten: a) J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 201; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 385; c) C. Kollmar, O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 259; d) O. Kahn, Y. Pei, Y. Journaux in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**, S. 59.
- [16] Einige neuere Beispiele mit Mangan: a) P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H.-R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8537; b) D. P. Goldberg, A. Caneschi, S. J. Lippard, *ibid.* **1993**, 115, 9299; c) H.-L. Tsai, H. J. Eppley, N. de Vries, K. Folting, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1745.
- [17] A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, L. Rees, M. D. Ward, unveröffentlichte Ergebnisse.

Photoinduzierte Valenztautomerie bei Cobaltkomplexen mit Semichinon-Anion-Liganden: Dynamik der High-spin/Low-spin-Komplex-Umwandlung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{3,5-dtbsq})_2] \rightarrow [\text{Co}^{\text{III}}(\text{3,5-dtbsq})(\text{3,5-dtbcate})]^{**}$

David M. Adams, Bulang Li, John D. Simon* und David N. Hendrickson*

Bei Cobaltkomplexen mit Semichinon-Anion- und Brenzcatechinato(Catecholato)-Liganden tritt Valenztautomerie auf^[1-3]. Die High-spin-Form, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}\text{N})(\text{sq})_2]$, enthält Co^{II} mit zwei Semichinon-Anion(sq^-)-Liganden, und die Low-spin-Form, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{N}\text{N})(\text{sq})(\text{cat})]$, enthält Co^{III} mit einem sq^- -Liganden und einem Catecholato(cat^{2-})-Liganden (NN ist ein Ligand mit Diimin-Teilstruktur wie 2,2'-Bipyridin (bpy)). Durch einen intramolekularen Elektronentransfer wandelt sich das High-spin- Co^{II} -Ion in ein Low-spin- Co^{III} -Ion um, während ein Semichinon-Anion-Ligand durch ein Elektron zu einem Catecholato-Liganden reduziert wird. Der Co^{III} -Komplex liegt, bedingt durch die gegenseitige Umwandlung der sq^- - und cat^{2-} -Liganden, in zwei isomeren Formen vor. Die möglichen dynamischen Prozesse für einen solchen valenztautomeren Komplex sind in Schema 1 zusammengefaßt.

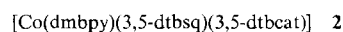
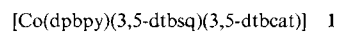
Die Valenztautomerisierung (Weg b) kann thermisch induziert werden. In Lösung findet dieser Prozeß über einen großen



Schema 1. Mögliche intramolekulare Elektronentransferprozesse in einem Cobaltkomplex mit Semichinon-Anion-Liganden.

Temperaturbereich von etwa 100 K statt^[1,3,4], während die Umwandlung im festen Zustand abrupt in einem Temperaturintervall von etwa 10 K ablaufen kann^[1,2]. Begleitet wird die Valenztautomerisierung von Strukturänderungen (Bindungslängen zwischen dem Cobalt-Ion und den Liganden) sowie von deutlichen Auswirkungen auf die optischen und magnetischen Eigenschaften der Komplexe. In zweifacher Hinsicht ist die Untersuchung dieser Komplexe lohnend. Diese Verbindungen sind exzellente Modellsysteme zur Aufklärung der Faktoren, die einen intramolekularen Elektronentransfer kontrollieren. Vor allem kann damit der Einfluß des Spinwechsels (Low-spin/High-spin-Co) auf den Elektronentransfer (Schema 1, Weg b) erforscht werden. Außerdem diskutiert man den Einsatz dieser valenztautomeren Komplexe als schnelle optische Schalter^[5,6].

Wir berichten über die Ergebnisse der ersten im Pikosekunden-Bereich zeitaufgelösten spektroskopischen Studien an valenztautomeren Cobaltkomplexen. Untersucht wurden die Co^{III} -Komplexe **1** und **2**.



(dpbpy = 4,4'-Diphenyl-2,2'-bipyridin, dmbpy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, 3,5-dtbsq⁻ = 3,5-Di-*tert*-butylbenzosemichinon-Anion, 3,5-dtbcate²⁻ = 3,5-Di-*tert*-butylcatecholato). Valenztautomere Komplexe sind ebenso wie Spin-crossover-Komplexe^[7] besonders geeignet für photophysikalische Untersuchungen, da die Elektronenabsorptionsspektren des Grundzustands und des ersten angeregten Zustands durch Aufnahme der Spektren bei verschiedenen Temperaturen erhalten werden können. Das Elektronenspektrum für den dpbpy-Komplex **1** in Tetrahydrofuran bei Temperaturen zwischen 298 und 348 K ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Ligand \rightarrow Metall-Charge-Transfer(LMCT)-Elektronenabsorptionsbande bei 600 nm ist typisch für die Low-spin- Co^{III} -Form. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Intensität dieser Bande ab. Stattdessen beobachtet man zwei neue Banden bei 540 und 770 nm, die der High-spin- Co^{II} -Form des Komplexes zuzuordnen sind. Die „Pump-Probe“-Apparatur für Pikosekunden-Transientenspektren ist in Lit.^[8] beschrieben. Ein Photolysepuls im sichtbaren Wellenlängenbereich (532 nm, ≈ 70 ps Pulsdauer, Pulsenergie 0.2 mJ) in die LMCT-Bande des Co^{III} -Tautomers löst eine Transientenabsorption aus, die bei 720 nm zeitlich verfolgt wird. Damit einher geht ein transientes Löschen der Bande bei 600 nm. Abbildung 2

[*] Prof. J. D. Simon, Prof. D. N. Hendrickson, D. M. Adams, B. Li
Department of Chemistry
University of California at San Diego
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)
Telefax: Int. + 619/534-5383

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9306485, CHE-9115286 und CHE-9420322) gefördert. 3,5-dtbsq⁻ = 3,5-Di-*tert*-butylbenzosemichinon-Anion; 3,5-dtbcate²⁻ = 3,5-Di-*tert*-butylcatecholato.