

- [10] J. Cornil, D. Beljonne, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 842; R. A. J. Janssen, D. Moses, N. S. Sariciftci, *ibid.* **1994**, *101*, 9519.
 [11] J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730, zit. Lit.
 [12] PhPy_nPh zeigt im UV/Vis/NIR-Spektrum aus einer Lösung in CH₂Cl₂/TFA elektrochemischer oder chemischer Oxidation mit FeCl₃ dieselben Übergänge.
 [13] C. Alemán, E. Brillas, A. G. Davies, L. Fajari, D. Giró, L. Juliá, J. J. Pérez, J. Rius, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3091; B. Kirste, P. Tian, G. Kossmehl, G. Engelmann, W. Jugelt, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 70.
 [14] Aus der Abnahme der ESR-Signalintensität um eine Größenordnung kann man die Dimerisierungsenthalpie zu $\Delta H^\circ = -25$ bis -35 kJ mol^{-1} abschätzen. Weitere Untersuchungen über das Dimerisierungsgleichgewicht und dessen Thermodynamik werden derzeit bei uns durchgeführt.

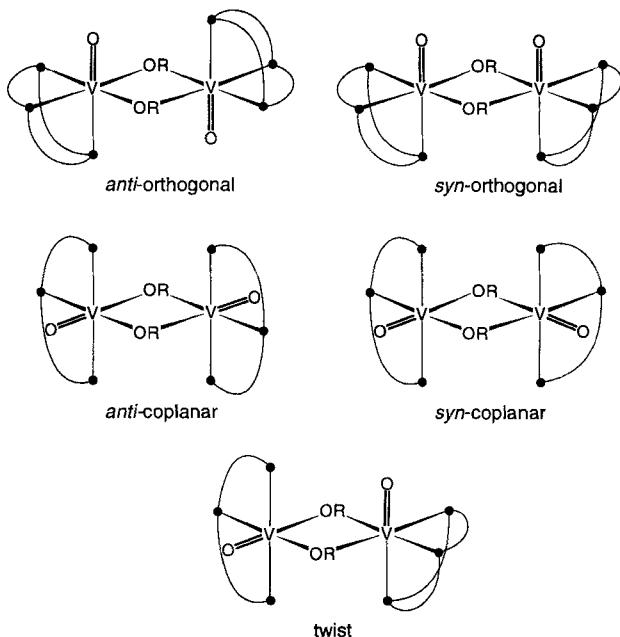
In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der Möglichkeit, durch maßgeschneiderte Liganden gezielt dimere Oxovanadium(IV)-Komplexe mit gewünschten magnetischen Eigenschaften zu generieren. Am einfachsten lässt sich dies an einem zweikernigen Komplex realisieren, der aus zwei Oxovanadium(IV)-Zentren mit oktaedrischer Umgebung aufgebaut ist, die über eine gemeinsame Kante verknüpft sind, da die verbleibenden drei Koordinationsstellen an jedem Vanadium(IV)-Zentrum des so entstandenen zentralen $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Fragments – mit einer entweder *facialen* oder *meridionalen* Anordnung – durch Chelatliganden derart blockiert sind, daß die beiden Oxogruppen in ganz bestimmte, in Schema 1 gezeigte

Beziehungen zwischen Struktur und Magnetismus bei zweikernigen d¹-d¹-Komplexen: Struktur und Magnetochemie von V^{IV}-Zweikernkomplexen mit ferromagnetischen Wechselwirkungen**

Winfried Plass*

Die magnetischen Eigenschaften von Molekülverbindungen sind wegen ihrer Relevanz für das Verständnis der Eigenschaften magnetisch gekoppelter aktiver Zentren in Metalloproteinen sowie deren potentieller Anwendung als magnetische Werkstoffe von zunehmendem Interesse^[1]. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Aufklärung der Beziehungen zwischen Struktur und den damit verbundenen magnetischen Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen, wobei es für einige zweikernige Systeme gelang, diese Beziehungen auch quantitativ zu beschreiben^[2]. Am besten untersucht ist eine Serie von zweikernigen Kupfer(II)-Komplexen (d⁹-d⁹) mit zweifacher OH-Verbrückung. Überraschenderweise ist über andere Systeme, die Übergangsmetallzentren mit einem $S = 1/2$ -Grundzustand enthalten, nur sehr wenig bekannt, speziell gut charakterisierte zweikernige Oxovanadium(IV)-Komplexe sind selten, für die sowohl die Struktur als auch der entsprechende Magnetismus beschrieben wurde^[3, 4].

Für dimere Oxovanadium(IV)-Komplexe sind bisher nur zwei Anordnungen beschrieben, die zu einer ferromagnetischen Wechselwirkung führen, dies ist eine Reihe von Tartrat-Komplexen^[3a–d], bei denen die Oxovanadium(IV)-Zentren über ein Kohlenstoffgerüst verbrückt sind, sowie ein aus zwei oktaedrisch umgebenen Vanadium(IV)-Zentren bestehender, fluorid-verbrückter Komplex^[3e]. Ein gemeinsames Merkmal beider Strukturtypen ist die nahezu lineare Anordnung der beiden antiparallelen Oxovanadium(IV)-Einheiten mit der Folge, daß die beiden magnetischen Orbitale (d_{xy}) annähernd senkrecht zur Verbindungsachse der Dimere orientiert sind und daher keine direkte Überlappung zu erwarten ist. Im Gegensatz hierzu zeigen alle anderen bisher untersuchten dimeren Oxovanadium(IV)-Komplexe eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung^[4, 5].



Schema 1. Mögliche Konfigurationen der zentralen $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Einheit in Komplexen bestehend aus zwei, über eine gemeinsame Kante verbrückten, oktaedrisch umgebenen Oxovanadium(IV)-Zentren. Die Klassifizierung der Anordnungen erfolgt entsprechend der Orientierung der $\text{V}=\text{O}$ -Gruppen bezüglich der durch die beiden Vanadiumzentren und die verbrückenden Sauerstoffatome definierten Ebene (orthogonal, coplanar und twist) und der Stellung der beiden $\text{V}=\text{O}$ -Gruppen zueinander (*syn*, *anti*).

Konfigurationen gezwungen werden können. Die in Schema 1 dargestellte Klassifizierung ist nicht auf Oxovanadium(IV)-Zentren mit oktaedrischer Umgebung beschränkt, sondern lässt sich auch auf Dimere ausdehnen, die quadratisch-pyramidal umgebene Zentren enthalten, allerdings sind für diesen Fall, aufgrund des in trans-Stellung zur Oxogruppe fehlenden Donoratoms, die möglichen Konfigurationen auf *syn*- oder *anti*-orthogonal und *twist* beschränkt. Erstaunlicherweise haben alle strukturell und magnetisch charakterisierten derartigen dimeren Vanadium(IV)-Komplexe eine der beiden in Schema 1 dargestellten orthogonalen Konfigurationen^[4a–e].

Durch Verwendung des trivalenten, fünfzähligen Chelatliganden *N*-Salicylidien-2-(bis(2-hydroxyethyl)amino)ethylamin (H_3sbhea) gelang nun die Synthese der ersten dimeren Vanadium(IV)-Komplexe mit *anti*-coplanarer und *twist*-Konfiguration, **1** bzw. **2**, des zentralen $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Fragments.



* Dr. W. Plass
 Fakultät für Chemie der Universität
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
 Postfach 100131, D-33501 Bielefeld
 Telefax: Int. + 521/106-6003
 E-mail: winfried.plass@post.uni-bielefeld.de

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Herbert-Quandt-Stiftung der VARTA AG gefördert. Frau Dr. R. Sessoli, Florenz, danke ich für die Messung der magnetischen Suszeptibilitäten und Herrn Prof. Dr. A. Müller für seine Unterstützung.

Bei der Reaktion von $[VO(acac)_2]$ (H_3sabhe = 2,4-Pentandion) mit H_3sabhe in Chloroform erhält man den neutralen Komplex **1** in Form eines grünen, mikrokristallinen Feststoffs, der in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist^[6]. Auch in heißem *N,N*-Dimethylformamid (DMF) ist **1** nur sehr schlecht löslich und fällt unterhalb von 90 °C wieder vollständig aus. Mit diesem Löslichkeitsverhalten, das auch für Komplexe anderer N-O-Liganden beobachtet wurde^[5a, 8], lässt sich sicherlich auch erklären, warum nur ein durch Röntgenbeugung strukturell charakterisierter, neutraler Oxovanadium(IV)-Komplex beschrieben wurde^[4e]. Wird die Reaktion hingegen in Methanol durchgeführt, so erhält man, in Abhängigkeit vom Verhältnis des eingesetzten $[VO(acac)_2]$ zum Liganden H_3sabhe , die beiden neutralen Komplexe **1** und **2** in kristalliner Form.

Die Röntgenstrukturanalysen^[9] der dargestellten Verbindungen **1 · 2 MeOH**, **1 · MeOH** und **2 · MeOH** bestätigen die Zweikernstruktur der neutralen Oxovanadium(IV)-Komplexe **1** (Abb. 1, oben, vgl. auch Lit.^[10]) und **2** (Abb. 2, oben). Die

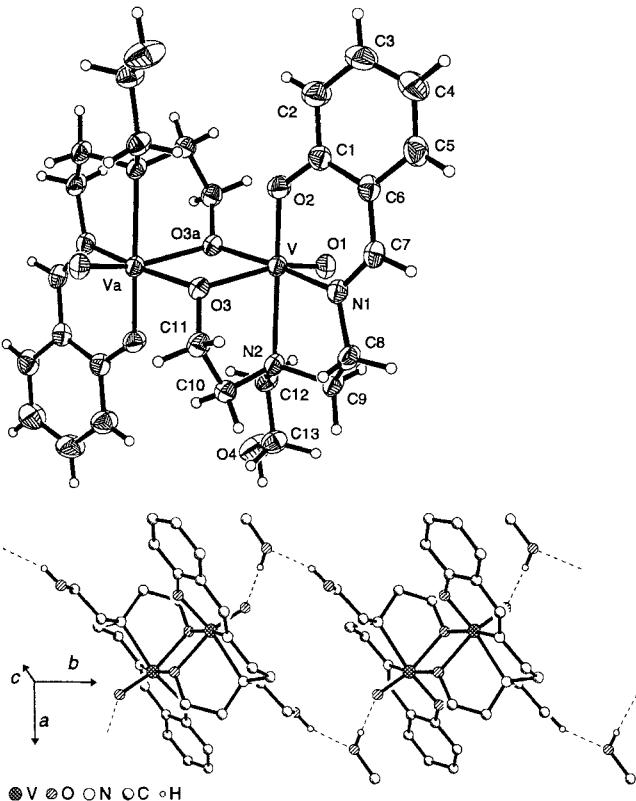


Abb. 1. Oben: Struktur von **1** in Kristallen von **1 · 2 MeOH** (die durch das kristallographische Inversionszentrum erzeugte zweite Hälfte des Moleküls wird bei der Atombezeichnung durch ein nachgestelltes α gekennzeichnet). Die dargestellten thermischen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: V1-O1 162.6(2), V1-O2 193.8(2), V1-O3 207.9(2), V1-O3a 203.6(2), V1-N1 212.1(2), V1-N2 227.1(2); O1-V-O2 104.98(9), O1-V-O3 159.29(8), O1-V-O3a 96.03(8), O1-V-N1 94.91(9), O1-V-N2 89.51(9), O3-V-O3a 73.03(7). Unten: Darstellung der parallel zur [010]-Achse verlaufenden, durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Methanolmolekülen (O5) gebildeten Ketten von **1** (nur die Verknüpfung eines der beiden Enantiomere ist wiedergegeben) in Kristallen von **1 · 2 MeOH**. Wichtige Abstände: O4-O5 277.7, O5-O1 275.0 pm.

vorgebildete meridionale Anordnung dreier Donoratome des H_3sabhe -Liganden (N1, N2 und O2, vgl. Abb. 1, oben und 2, oben) schafft hierbei die notwendige Voraussetzung für die Bildung einer coplanaren oder einer twist-Konfiguration dieser Komplexe. Durch die zusätzliche Koordination des deprotonierten Sauerstoffatoms (O3) einer der beiden Hydroxy-

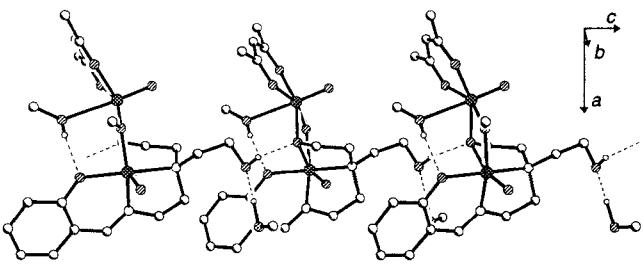
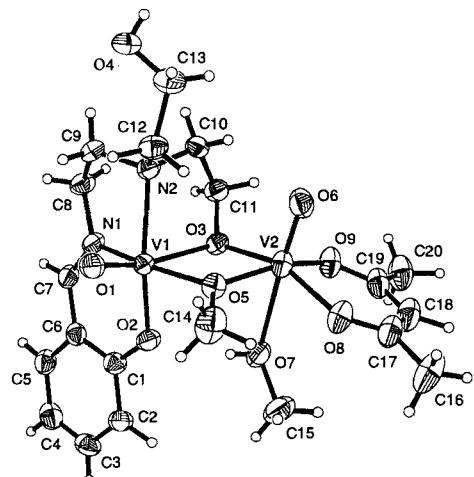


Abb. 2. Oben: Struktur von **2** in Kristallen von **2 · MeOH**. Die dargestellten thermischen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: V1-O1 160.6(2), V1-O2 196.0(2), V1-O3 216.3(2), V1-O5 201.2(2), V1-N1 207.5(3), V1-N2 222.9(3), V2-O6 159.9(3), V2-O3 201.4(2), V2-O5 197.2(2), V2-O7 245.7(3), V2-O8 199.5(3), V2-O9 198.9(3); O1-V1-O2 106.12(11), O1-V1-O3 163.91(10), O1-V1-O5 99.07(11), O1-V1-N1 97.66(12), O1-V1-N2 91.69(11), O3-V1-O5 73.35(9), O3-V2-O6 104.00(12), O5-V2-O6 101.13(12), O6-V2-O7 177.46(12), O6-V2-O8 99.41(13), O6-V2-O9 99.40(13), O3-V2-O5 77.55(9), V1-O3-V2 101.01(9), V1-O5-V2 108.02(10). Unten: Darstellung der parallel zur [001]-Achse verlaufenden, durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Ketten von **2** in Kristallen von **2 · MeOH** (das Methanolmolekül (O10) ist über eine terminale Wasserstoffbrückenbindung an **2** gebunden). Wichtige Abstände: O3-O4 276.1 (intermolekular, Kette), O2-O7 267.5 pm (intramolekular), O4-O10 276.7 pm.

ethylgruppen erhält man ein $\{VO(Hsabhe)\}$ -Fragment mit fünffach koordiniertem Vanadiumzentrum, welches im Falle von **1** ein über die μ_2 -O3- und μ_2 -O3a-Sauerstoffatome verbrücktes, inversionssymmetrisches Dimer bildet. In **2** stabilisiert sich das $\{VO(Hsabhe)\}$ -Fragment (V1) durch die Anlagerung eines $\{VO(acac)(HOMe)\}^+$ -Fragments (V2), wobei eine der beiden μ_2 -Brückenpositionen wie schon bei **1**, durch das deprotonierte Sauerstoffatom O3 des $\{VO(Hsabhe)\}$ -Fragments gebildet wird, während die andere durch das Sauerstoffatom eines zusätzlich koordinierten Methanolatliganden (O5) besetzt ist. Die in **2** beobachtete anti-Konfiguration der V=O-Gruppe des $\{VO(acac)(HOMe)\}^+$ -Fragments (V2) bezüglich des Phenolatsauerstoffatoms (O2) an der zentralen $\{VO(\mu_2-OR)_2VO\}^{2+}$ -Einheit wird durch die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen O2 und O7 (siehe Abb. 2) begünstigt. Die Schwingungsspektren von **1 · 2 MeOH** und **2 · MeOH**^[11] stehen sowohl mit den für **1** und **2** gefundenen Konfigurationen der zentralen $\{VO(\mu_2-OR)_2VO\}^{2+}$ -Einheit als auch mit der asymmetrischen Struktur von **2** in Einklang. Aufgrund der nicht koordinierenden Hydroxyethylgruppe des zugrundeliegenden $\{VO(Hsabhe)\}$ -Fragments bilden die neutralen Komplexe **1** und **2** in Kristallen von **1 · 2 MeOH** (siehe Abb. 1, unten; für **1 · MeOH** vgl. Lit.^[10]) und **2 · MeOH** (siehe Abb. 2, unten) durch Wasserstoffbrücken verbundene Ketten.

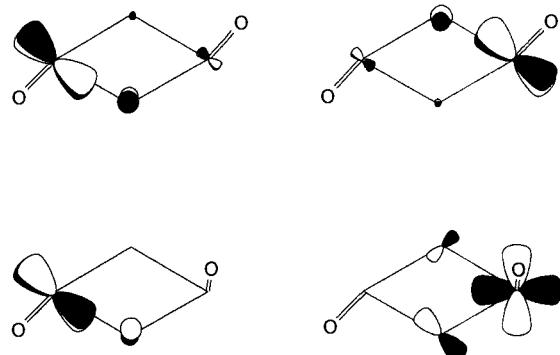
Das Auftreten von sowohl intra- als auch intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in **2 · MeOH** stimmt mit der Beobachtung zweier energetisch deutlich verschiedener Banden für die $\nu(\text{OH})$ -Streckschwingungen im IR-Spektrum überein^[11].

Die bei Raumtemperatur gemessenen X-Band-ESR-Spektren von **1 · 2 MeOH** und **2 · MeOH** zeigen breite strukturierte Resonanzsignale bei $g = 1.984$ (Abstand der Extrema: 20 mT, Gesamtbreite: 200 mT, Schultern bei 294 und 395 mT) bzw. $g = 1.989$ (Abstand der Extrema: 50 mT, Gesamtbreite: 250 mT, Schultern bei 269 und 423 mT und zwei Banden bei 210 und 500 mT), für die jedoch keine aufgelöste Hyperfeinstruktur zu erkennen ist, und ein weiteres Resonanzsignal bei ungefähr 160 mT. Diese spektroskopischen Daten, insbesondere die Beobachtung verbotener $\Delta m_s = 2$ -Übergänge (ca. 160 mT), stehen mit einem $S = 1$ -Spinsystem, welches eine nur geringe Nullfeldaufspaltung zeigt, wie sie typischerweise auch für andere dimere Vanadium(IV)-Verbindungen mit intramolekularen Wechselwirkungen beobachtet wird, in Einklang^[12]. Es konnte darüber hinaus auch keine deutliche Temperaturabhängigkeit der ESR-Spektren festgestellt werden, die beobachteten Signale verloren selbst in den bei 5 K aufgenommenen Spektren nicht merklich an Intensität, lediglich die Gesamtbreite des für **1 · 2 MeOH** beobachteten Resonanzsignals verringerte sich um ca. 20 mT. Diese Beobachtungen deuten auf intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkungen in den gekoppelten d^1-d^1 -Systemen von **1** und **2** und somit auf einen $S = 1$ -Grundzustand hin.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität χ wurden an polykristallinen Proben in einem Temperaturbereich von 4 bis 250 K mit einem SQUID-Magnetometer in einem äußeren Feld mit $H = 10$ kOe durchgeführt. Abbildung 3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Produkts $\chi_M T$ für die Verbindungen **1 · 2 MeOH** und **2 · MeOH**. Für Temperaturen oberhalb von

$-J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ ^[13] durchgeführt. Wie in Abbildung 3 gezeigt, wurden mit den Parametern $g = 1.99$ und $J = +3.1 \text{ cm}^{-1}$ für **1 · 2 MeOH** und $g = 1.98$ sowie $J = +10.6 \text{ cm}^{-1}$ für **2 · MeOH** gute Anpassungen an die experimentellen Daten erhalten^[13].

An den Neutralkomplexen **1** und **2** wurden mit den aus den Röntgenstrukturanalysen ermittelten metrischen Parametern Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt^[14]. Der Vergleich der aus „restricted“ und „unrestricted“ Hartree-Fock-Slater-Rechnungen (RHFS bzw. UHFS) erhaltenen Ergebnisse deutet ebenso wie die Tatsache, daß die aus UHFS-Rechnungen nach dem „Broken-symmetry“-Formalismus ermittelten magnetischen Orbitale (siehe Schema 2) überwiegend an den beiden Metallzentren lokalisiert sind, auf relativ schwache Wechselwirkungen zwischen den beiden Vanadium(IV)-Zentren hin. Für solch



Schema 2. Schematische Darstellung der beiden aus Dichtefunktionalrechnungen erhaltenen magnetischen Orbitale der Komplexe **1** (oben) und **2** (unten) (es sind jeweils nur die Beiträge der Atome der zentralen $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Einheit berücksichtigt).

schwach wechselwirkende Dimere (d.h. $S_{ab}^2 \ll 1$; S_{ab} ist hierbei das Überlappungsintegral der beiden magnetischen Orbitale) erlauben Spinprojektionstechniken innerhalb des „Broken-symmetry“-Formalismus die Berechnung der isotropen Wechselwirkungsparameter mit $J = 2[E_B - E(S=1)]$ ^[15], wobei E_B die Energie des „Broken-symmetry“-Zustands ist. Die für **1** und **2** berechneten Singulett-Triplett-Aufspaltungen von +46 bzw. +65 cm^{-1} bestätigen, obwohl sie die experimentell ermittelten Werte etwas überschätzen, das beobachtete ferromagnetische Verhalten dieser Neutralkomplexe.

Eine qualitative Beschreibung der magnetischen Wechselwirkungen in dimeren Übergangsmetallverbindungen bieten die Goodenough-Kanamori-Regeln^[16], die auf der Wechselwirkung der natürlichen magnetischen Orbitale der beteiligten Metallzentren beruhen. Da das ungepaarte Elektron in Oxovanadium(IV)-Komplexen üblicherweise durch ein metallzentriertes Orbital mit d_{xy} -Charakter (wobei die Oxogruppe entlang der z -Achse orientiert ist) beschrieben werden kann, bedingen die fünf in Schema 1 zusammengestellten Konfigurationen jeweils ganz bestimmte magnetische Wechselwirkungen zwischen den entsprechenden magnetischen Orbitalen. Für die beiden orthogonalen Konfigurationen bedeutet dies, daß entweder eine direkte Wechselwirkung oder ein Superaustauschmechanismus zwischen den beiden magnetischen Orbitalen erwartet werden kann. Letzteres sollte zu relativ großen antiferromagnetischen Kopplungen zwischen den Metallzentren führen. Das entsprechende magnetische Verhalten wird auch tatsächlich für alle bekannten Verbindungen mit orthogonaler Konfiguration beobachtet^[14a-e]. Zweikernige Komplexe mit einer *syn*-coplanaren Konfiguration wurden bislang nicht beschrieben, jedoch sollten diese, aufgrund analog zu den orthogonalen Konfigurationen

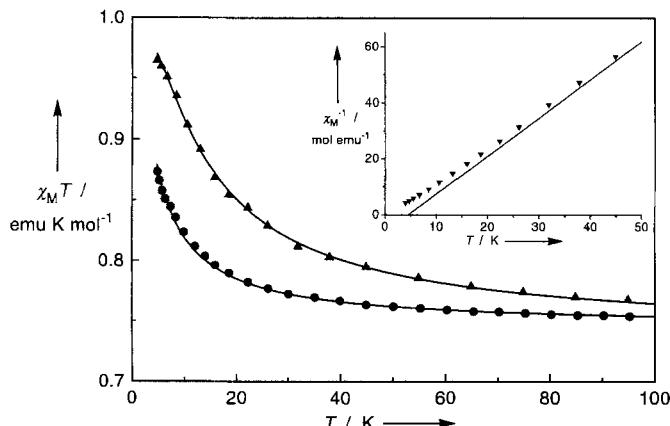
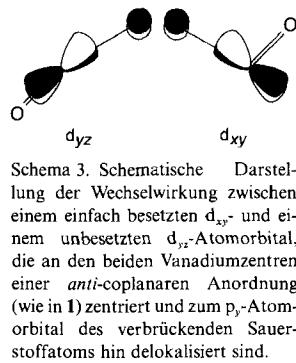


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Produkts aus molarer magnetischer Suszeptibilität und Temperatur für **1 · 2 MeOH** (exp., ●) und **2 · MeOH** (exp., ▲). Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Verlauf der berechneten Werte (vgl. Text). Der Einschub zeigt χ_M^{-1} als Funktion der Temperatur für **2 · MeOH** mit einer Curie-Weiss-Temperatur von 4.6 K (für **1 · 2 MeOH** erhält man entsprechend eine Curie-Weiss-Temperatur von 1.3 K).

150 K gehorcht das magnetische Verhalten beider Verbindungen dem Curie-Weiss-Gesetz (siehe Einschub in Abb. 3), in Übereinstimmung mit zwei unabhängigen Vanadium(IV)-Zentren pro Molekül. Beim Abkühlen wird das Produkt $\chi_M T$ größer und ist somit ein Zeichen für intramolekulare ferromagnetische Wechselwirkungen in den dimeren Oxovanadium(IV)-Einheiten von **1** und **2**. Die quantitative Analyse der nach diamagnetischer Korrektur erhaltenen Suszeptibilitätsdaten wurde entsprechend dem isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modell mit $\hat{H} =$

möglichen Orbitalwechselwirkungen, ebenfalls ein antiferromagnetisches Verhalten zeigen. Eine völlig andere Situation ergibt sich für die *anti*-coplanaren und twist-Konfigurationen, da hier weder direkte Wechselwirkungen noch Superaustauschmechanismen auftreten sollten. Für solche Fälle, bei denen die magnetischen Orbitale orthogonal zueinander sind, werden im allgemeinen ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren beobachtet. Eine solche Orthogonalität kann entweder strikt sein, wenn sie durch die Symmetrie der Verbindung vorgegeben ist, wie im Falle einiger kupferhaltiger zweikerniger Heterometallkomplexe^[17], oder zufällig, wie bei einer Reihe von Kupfer- und Nickel-Komplexen^[18]. Für eine twist-Konfiguration kann in Einklang mit dem für **2** beobachteten ferromagnetischen Verhalten und den aus den „Broken-symmetry“-UHFS-Rechnungen ermittelten magnetischen Orbitalen (siehe Schema 2) der Fall einer zufälligen Orthogonalität angenommen werden, wogegen bei Komplexen mit einer *anti*-coplanaren Konfiguration, wie beispielsweise in **1** (vgl. Schema 2), das Auftreten einer zufälligen Orthogonalität sicherlich von der Metrik der zugrundeliegenden $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Einheit abhängt. Darüber hinaus kann für eine *anti*-coplanare Konfiguration nur eine geringe Überlappung der beiden magnetischen Orbitale erwartet werden. Daher ist möglicherweise ein alternativer Mechanismus zur Erklärung der ferromagnetischen Wechselwirkungen notwendig. Ein solcher Mechanismus findet sich in der „überkreuzten Wechselwirkung“ zwischen jeweils einem einfach- und einem unbesetzten Atomorbital zweier Übergangsmetallzentren, die bereits zur Erklärung der ferromagnetischen Wechselwirkungen eines zweikernigen Mangan(III)-Komplexes herangezogen wurde^[19]. Eine der beiden möglichen derartigen Wechselwirkungen an einer $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Einheit mit *anti*-coplanarer Konfiguration ist in Schema 3 dargestellt.

Mit den Neutralkomplexen **1** und **2** konnten die ersten kantenverbrückten zweikernigen Oxovanadium(IV)-Komplexe mit oktaedrisch umgebenen Metallzentren in *anti*-coplanarer und twist-Konfiguration synthetisiert werden. Beide Komplexverbindungen zeigen ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren und belegen so-



Schema 3. Schematische Darstellung der Wechselwirkung zwischen einem einfach besetzten d_{xy} - und einem unbesetzten d_{xy} -Atomorbital, die an den beiden Vanadiumzentren einer *anti*-coplanaren Anordnung (wie in **1**) zentriert und zum p_z -Atomorbital des verbrückenden Sauerstoffatoms hin delokalisiert sind.

mit, daß es durch gezielte Wahl der eingesetzten Liganden möglich ist, die magnetischen Eigenschaften dieses Systems zu beeinflussen. Die Beziehung zwischen Struktur und magnetischen Eigenschaften von Verbindungen mit einer zentralen $\{\text{VO}(\mu_2\text{-OR})_2\text{VO}\}^{2+}$ -Einheit bietet neben der möglichen Zuordnung struktureller Eigenschaften derartiger zweikerniger Komplexe aufgrund ihres magnetischen Verhaltens auch Interpretationshilfen für die Analyse der magnetischen Eigenschaften größerer Vanadium(IV)-Cluster mit ähnlichen Strukturelementen.

Experimentelles

Die Synthesen wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Der Ligand H_5sabhe a wurde entsprechend der Literaturvorschrift [7] dargestellt.

1: Bei der Zugabe von 1.02 g (4.0 mmol) $[\text{VO}(\text{acac})_3]$, gelöst in 50 mL CHCl_3 , zu einer Lösung von 1.00 g (4.0 mmol) H_5sabhe a in 15 mL CHCl_3 bei Raumtemperatur wird innerhalb weniger Minuten die Bildung eines grünen Niederschlags beobachtet. Die Mischung wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 12 h gerührt oder alternativ 1 h am Rückfluß erhitzt. Der grüne, mikrokristalline Feststoff wird durch Filtration isoliert, zweimal mit CHCl_3 gewaschen und im Vakuum getrocknet (2.05 g, 85%). Elementaranalyse von $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_8\text{V}_2$: ber. C 49.22, H 5.72, N 8.83; gef.: C 49.38, H 5.81, N 8.69%.

1 · MeOH und **1 · 2 MeOH**: Eine Lösung von 1.80 g (7.2 mmol) H_5sabhe a in 5 mL Methanol wird zu 0.37 g (1.4 mmol) $[\text{VO}(\text{acac})_3]$, gelöst in 10 mL Methanol, gegeben. Aus der erhaltenen Lösung, die bei Raumtemperatur stehen gelassen wird, beginnen sich nach 2–3 Tagen grüne Kristalle von **1 · MeOH** (Plättchen) und **1 · 2 MeOH** (Prismen) abzuscheiden, die nach 2 Wochen in einer Gesamtausbeute von 0.25 g (80%) isoliert werden können. Die ungefähr im Verhältnis von 1:1 anfallenden Kristalle von **1 · MeOH** und **1 · 2 MeOH** können anhand der unterschiedlichen Kristallformen getrennt werden. Elementaranalyse von $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{V}_2$ (**1 · 2 MeOH**): ber.: C 48.14, H 6.35, N 8.02; gef.: C 47.98, H 6.39, N 8.15%. Elementaranalyse von $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_8\text{V}_2$ (**1 · MeOH**): ber.: C 48.66, H 6.05, N 8.41; gef.: C 48.72, H 6.13, N 8.45%.

2 · MeOH: Zu einer Lösung von 1.24 g (4.7 mmol) $[\text{VO}(\text{acac})_3]$ in 20 mL Methanol werden 0.60 g (2.3 mmol) H_5sabhe a, gelöst in 5 mL Methanol, gegeben. Nach 3–4 Tagen bilden sich bei Raumtemperatur bräunlich dunkelgrüne (nahezu schwarze) Kristalle von **2 · MeOH**, die nach insgesamt 2 Wochen in einer Ausbeute von 0.43 g (32%) isoliert werden können. Elementaranalyse von $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{V}_2$: ber.: C 43.61, H 6.27, N 4.84%; gef.: C 43.90, H 6.31, N 4.84%.

Eingegangen am 22. September 1995 [Z 8419]

Stichworte: Elektronenstruktur · Dichtefunktionalrechnungen · Magnetische Eigenschaften · Strukturaufklärung · Vanadiumverbindungen

- [1] a) *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (Hrsg.: R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn), Reidel, Dordrecht, 1985; b) *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, 1991; c) O. Kahn, Y. Pei, Y. Journaux in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, 1992, S. 59; d) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, 1993.
- [2] a) V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2107; b) S. M. Gorun, S. J. Lippard, *ibid.* 1991, 30, 1625; c) A. Niemann, U. Bossek, K. Wieghardt, C. Butzlaß, A. X. Trautwein, B. Nuber, *Angew. Chem.* 1992, 104, 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 311; d) K. K. Nanda, L. K. Thompson, J. N. Bridson, K. Nag, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 1337.
- [3] a) G. O. Carlisle, G. D. Simpson, *J. Mol. Struct.* 1975, 25, 219; b) M. V. Hanson, C. B. Smith, G. O. Carlisle, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1975, 11, 865; c) V. H. Crawford, W. E. Hatfield, R. E. Tapscott, *J. Mol. Struct.* 1977, 38, 141; d) J. T. Wroblewski, M. R. Thompson, *Inorg. Chim. Acta* 1988, 150, 269; e) M. Mohan, M. R. Bond, T. Otieno, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1233.
- [4] a) K. Wieghardt, U. Bossek, K. Volckmar, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 1387; b) A. Neves, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* 1988, 150, 183; c) Röntgenstrukturanalyse: C. J. Carrano, C. M. Nunn, R. Quan, J. A. Bonadies, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 945; $\chi(T)$: A. Syamal, E. F. Carey, L. J. Theriot, *ibid.* 1973, 12, 245; d) G. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, J. S. Merola, *Chem. Mater.* 1991, 3, 539; e) S. L. Castro, M. E. Cass, F. J. Hollander, S. L. Bartley, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 466; f) J. T. Wroblewski, *ibid.* 1988, 27, 946.
- [5] a) A. Syamal, *Coord. Chem. Rev.* 1975, 16, 309; b) H. Toftlund, S. Larsen, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3964; c) J. C. Dutton, K. S. Murray, E. R. T. Tieckink, *Inorg. Chim. Acta* 1989, 166, 5; d) H. Okawa, I. Ando, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1974, 47, 3041; e) M. J. Heeg, J. L. Mack, M. D. Glick, R. L. Lintvedt, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 833; f) D. Collison, D. R. Eardley, F. E. Mabbs, A. K. Powell, S. S. Turner, *ibid.* 1993, 32, 664.
- [6] Die Oxidation von in organischen Lösungsmitteln suspendiertem **1** durch Luftsauerstoff führt in quantitativer Umsetzung zum entsprechenden Oxovanadium(V)-Komplex [7]. Damit in Einklang zeigen cyclovoltammetrische Untersuchungen am Oxovanadium(V)-Komplex eine irreversible Reduktion bei -903 mV (10^{-3} M in DMF, $0.1 \text{ M} \text{nBu}_4\text{NClO}_4$, Vorschubgeschwindigkeit: 50 mVs^{-1}).
- [7] W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620, 1635.
- [8] A. A. Diamantis, J. M. Frederiksen, M. A. Salam, M. R. Snow, E. R. T. Tieckink, *Aust. J. Chem.* 1986, 39, 1081.
- [9] Kristallstrukturdaten: a) **1 · 2 MeOH**: $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{V}_2$, $M = 698.6$, Kristallabmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$, monoklin, P_2_1/c , $a = 1102.5(3)$, $b = 1009.6(3)$, $c = 1407.9(3) \text{ pm}$, $\beta = 95.22(2)^\circ$, $V = 1.5606(7) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.487 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 732$, $T = 188 \text{ K}$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 0.660 \text{ mm}^{-1}$, ω -Scan, Meßbereich $4 < 2\theta < 54^\circ$, 3721 gemessene, 3389 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.028$) und 3381 verwendete Reflexe, 276 Parameter, $R(F > 4\sigma(F)) = 0.045$, $wR2 = 0.121$ (alle Daten). b) **1 · MeOH**: $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_8\text{V}_2$, $M = 666.5$, Kristallabmessungen $0.1 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$, monoklin, P_2_1/c , $a = 2049.9(3)$, $b = 978.5(2)$, $c = 1423.0(3) \text{ pm}$, $\beta = 92.14(1)^\circ$, $V = 2.8523(9) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.552 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1392$, $T = 188 \text{ K}$, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $\mu(\text{Mo}_K) = 0.716 \text{ mm}^{-1}$, ω -Scan, Meßbereich $4 < 2\theta < 50^\circ$, 4402 gemessene, 4025 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.021$) und 4010 verwendete Reflexe, 383 Parameter, $R(F > 4\sigma(F)) = 0.086$, $wR2 = 0.240$ (alle Daten). c) **2 · MeOH**: $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{V}_2$, $M = 578.4$, Kristallabmessungen $0.3 \times 0.4 \times 0.6 \text{ mm}$, monoklin, $C2/c$, $a = 4056.7(6)$, $b = 854.2(2)$, $c = 1514.8(3) \text{ pm}$, $\beta = 90.30(2)^\circ$, $V = 5.249(2) \text{ nm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.464 \text{ g cm}^{-3}$.

$F(000) = 2416$, $T = 188$ K, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.766$ mm $^{-1}$, ω -Scan, Meßbereich $4 < 2\theta < 54^\circ$, 6039 gemessene, 5700 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.040$) und 5677 verwendete Reflexe, 404 Parameter, $R1(F > 4\sigma(F)) = 0.057$, $wR2 = 0.157$ (alle Daten). – Die Daten wurden auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung aufgenommen und einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Für **1 · 2 MeOH** und **2 · MeOH** wurde basierend auf Ψ -Scans eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst und mit der gesamten Matrix nach dem Verfahren der Kleinsten Fehlerquadrate bezüglich der Funktion $\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$ verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Universität Göttingen, 1993). Die Wasserstoffatome der Methylgruppen in den Verbindungen **1 · 2 MeOH** und **2 · MeOH** wurden als frei drehbare, idealisierte Gruppen verfeinert, während die Lagen aller anderen Wasserstoffatome mit einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden konnten und anschließend isotrop verfeinert wurden. Für **1 · MeOH** wurden alle Wasserstoffatome mit Hilfe eines Riding-Modells bei der Verfeinerung berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-404246 (**1 · 2 MeOH**), CSD-404247 (**1 · MeOH**) und CSD-404248 (**2 · MeOH**) angefordert werden.

- [10] Der neutrale Komplex **1** wird in Form zweier kristalliner Verbindungen **1 · 2 MeOH** und **1 · MeOH** isoliert [9]. Die metrischen Parameter der beiden symmetrieeinabhängigen Moleküle von **1** in **1 · MeOH** sind innerhalb der Standardabweichungen identisch mit den in **1 · 2 MeOH** beobachteten (siehe Legende zu Abb. 1). Leichte Unterschiede finden man dagegen bei der Packung von **1** in beiden Kristallstrukturen: In **1 · 2 MeOH** sind alle Moleküle von **1** am Aufbau einer durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Kette entlang [010] beteiligt (siehe Abb. 1, unten), in **1 · MeOH** dagegen ist nur eines der beiden symmetrieeinabhängigen Moleküle am Aufbau einer solchen über Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Kette entlang [010] beteiligt.
- [11] Zusätzliche charakteristische physikalische Daten: für **1 · 2 MeOH**: IR (Nujolverreibung): $\tilde{\nu} = 3430$ (m, br, $\nu(\text{OH})$), 1629 (vs, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 921 cm $^{-1}$ (vs, $\nu(\text{V}=\text{O})$); Raman ($\lambda_s = 514.5$ nm): 1630 (vs, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 922 cm $^{-1}$ (s, $\nu(\text{V}=\text{O})$); Vis (Festkörper, Reflexion) und NIR (KBr-Preßling, Transmission): $\tilde{\nu} = 20\,800$ (sh), 16400, 11900 cm $^{-1}$; für **2 · MeOH**: IR (Nujolverreibung): $\tilde{\nu} = 3410$ (m, br, $\nu(\text{OH})$), 3240 (m, br, $\nu(\text{OH})$), 1632 (vs, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 972 (vs, $\nu(\text{V}=\text{O})$, V2 siehe Abb. 2, oben), 955 cm $^{-1}$ (vs, $\nu(\text{V}=\text{O})$, V1 siehe Abb. 2, oben); Raman ($\lambda_s = 514.5$ nm): 1631 (vs, $\nu(\text{C}=\text{N})$), 971 (w, $\nu(\text{V}=\text{O})$, V2), 952 cm $^{-1}$ (w, $\nu(\text{V}=\text{O})$, V1); Vis (Festkörper, Reflexion) und NIR (KBr-Preßling, Transmission): $\tilde{\nu} = 21\,300$ (sh), 17500, 13500 (sh), 11100 cm $^{-1}$.
- [12] a) A. Ozarowski, D. Reinen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1704; b) A. Bencini, D. Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**; c) F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [13] Bei Berücksichtigung intermolekulärer Wechselwirkungen in der numerischen Analyse der temperaturabhängigen Suszeptibilitätsdaten von **1 · 2 MeOH** und **2 · MeOH** entsprechend der Gleichung
- $$\chi_M = 2Ng^2\beta^2 \left[\frac{2zJ'}{kT - \frac{3}{3 + \exp(-J/kT)}} \right]^{-1} [3 + \exp(-J/kT)]^{-1}$$
- (A. P. Ginsberg, M. E. Lines, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2289) werden die folgenden Parameter erhalten: $g = 1.99$, $J = +3.8$ cm $^{-1}$ bzw. $J' = -0.15$ cm $^{-1}$ für **1 · 2 MeOH** und $g = 1.99$, $J = +11.1$ cm $^{-1}$ bzw. $J' = -0.06$ cm $^{-1}$ für **2 · MeOH**. Die kleinen intermolekularen Austauschparameter zJ' zeigen, daß die antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Dimeren in **1 · 2 MeOH** und **2 · MeOH** nur von untergeordneter Bedeutung sind.
- [14] Programm paket ADF, Version 1.1.3, Department of Theoretical Chemistry, Vrije Universität, Amsterdam, **1994**; E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41; G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84. Die Rechnungen wurden mit einem lokalen Dichtefunktional von Vosko et al. (S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200) in Verbindung mit der von Stoll et al. vorgeschlagenen Selbstwechselwirkungskorrektur (H. Stoll, C. M. E. Pavlidou, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1978**, *49*, 143) und eines gradientenkorrigierten Austauschpotentials (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098) durchgeführt. Für die Valenzschalen wurden die folgenden STO-Basisätze verwendet: V, double- ζ für 3s, 3p und 4s bzw. triple- ζ für 3d; O, N und C, double- ζ für 2s und 2p; H double- ζ für 1s. Zur exakten Beschreibung der Elektronendichte wurden zusätzliche, an den verschiedenen Atomen zentrierte s-, p-, d-, f- und g-STO-Basisfunktionen verwendet.
- [15] a) L. Noddeman, J. G. Norman Jr., *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903; b) L. Noddeman, *ibid.* **1981**, *74*, 5737.
- [16] A. P. Ginsberg, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1971**, *5*, 45.
- [17] a) O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2165; b) K. K. Nanda, S. Mohanta, S. Ghosh, M. Mukherjee, M. Hellwell, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2861.
- [18] O. Kahn, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 89.
- [19] R. Hotzelmann, K. Wieghardt, U. Flörke, H. J. Haupt, D. C. Weatherburn, J. Bonvoisin, G. Blondin, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1681.

Polymerisation von Ethylenoxid mit Alkyllithiumverbindungen und der Phosphazenebase „*t*Bu-P₄“**

Beate Eßwein und Martin Möller*

Die ringöffnende anionische Polymerisation von Ethylenoxid findet über Alkoholat-Ionen als „lebende Polymerisation“ statt^[1]. Die Polymerisationsgeschwindigkeit hängt von der Assoziation und der Bildung von Ionenpaaren ab, die bis zu niedrigen Konzentrationen der wachsenden Enden und in stark polaren Lösungsmitteln wie Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) eine wichtige Rolle spielen^[2].

Die Additions geschwindigkeiten der Monomere können sich bei den verschiedenen Zuständen der Reaktionslösungen um mehrere Größenordnungen unterscheiden^[1]. Starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen konkurrieren erfolgreich mit der Solvatisierung der Kationen^[2], so daß die Alkoholate der kleineren Alkalimetallkationen wie Li^+ und Na^+ unreaktive Assoziate bilden. Li^+ -Ionen neigen aufgrund ihrer Neigung zu kovalenten Bindungen^[3] am stärksten zur Assoziation. Es findet keine Wachstumsreaktion statt, obwohl Polyethylenoxid selbst Li^+ -Ionen sehr gut komplexiert^[4].

Die Komplexbildung des Alkalimetallkations durch Cryptanden^[5] verschiebt zwar das Gleichgewicht auf die Seite der reaktiven freien Anionen, was zu einer einfachen Polymerisationskinetik führt^[6–8], trotzdem haben die komplexierten Ionenpaare eine geringere oder eine genauso große Reaktivität bei der Polymerisation von Ethylenoxid wie die nichtkomplexierten Ionenpaare (Tabelle 1)^[3, 10]. Im Falle einer Mischung von $\text{RO}^- \text{K}^+$ mit [2.2.2]Cryptand^[3] wurde eine Dissoziationskonstante K_{Diss} von 3×10^{-7} gemessen; im Falle von $\text{RO}^- \text{K}^+ \text{[9]}$ in THF bei 20 °C betrug dieser Wert 1.8×10^{-10} .

Tabelle 1. Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten k_p der Ionenpaare und der freien Anionen der Polymerisation von Ethylenoxid in THF [10].

Monomer	k_p für Gegenionen [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]				k_p [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$] freies Anion
	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	
Ethylenoxid	–	–	0.05	0.12	1.7
Ethylenoxid + [2.2.2]Cryptand	–	–	0.025	0.09	

Der mit der Fuoss-Gleichung berechnete Ionenabstand von nur 4.6 Å ist aber signifikant niedriger als die Werte für Systeme mit lebendem Polypropylensulfid^[11] und für Tetraphenylborat in THF^[12] mit K^+ als Gegenion in Gegenwart von Cryptanden. Dies bedeutet, daß entweder das K^+ -Ion nicht im Hohlraum lokalisiert ist, oder daß die Sauerstoffanionen in den Hohlraum des Kryptanden eindringen können.

Bei Li^+ -Alkoholaten wurde von uns und auch anderen grundsätzlich keine Polymerisation beobachtet^[13]. Dies war auch der Fall, als mit dem von Cram erstmals dargestellten Sphäranden ein noch stärkerer Komplexbildner für Li^+ -Kationen verwendet wurde^[14]. Unseres Wissens gibt es nur einen Bericht über die erfolgreiche Polymerisation von Ethylenoxid

[*] Prof. Dr. M. Möller, Dipl.-Chem. B. Eßwein
Institut für Organische Chemie III der Universität
Albert-Einstein-Allee 11, D-89069 Ulm
Telefax: Int. +731/502-2883
E-mail: martin.moeller@chemie.uni-ulm.de

[**] Wir danken Prof. Dr. S. Boileau, Collège de France, Paris, für die interessanten Diskussionen und Dr. U. Werz und U. Ziegler für die Durchführung der NMR-Experimente.