

send und offensichtlich thermodynamisch stabiler ist. Wir nehmen an, daß **3a** in der Lösung zwar nur in kleinsten Mengen vorkommt, aber wegen günstiger Packungseffekte bevorzugt kristallisiert; es ist sicher von Bedeutung, daß der Kristallisationsprozeß bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zwei Wochen dauerte.

Schließlich bleibt die Frage, warum die *ortho*-Phenylenderivate von Zink **3a** (Dimer) und **3b** (Trimer) vom Magnesiumderivat so verschieden sind (vierkerniger Cluster). Natürlich ist die M-C-Bindung in **1** viel polarer, und offensichtlich sind die elektrostatischen Beiträge zur Bindung hier stark genug, um die Clusterbildung zu ermöglichen<sup>[2]</sup>. Dies geschieht in Analogie zur Organolithiumchemie, wo hohe Bindungspolarität als Ursache für die Bildung elektronendefizienter Cluster erwiesen ist<sup>[10, 11]</sup>. Demgegenüber sind die Zn-C-Bindungen (wie in **3**) und vor allem die Hg-C-Bindungen (wie in **2**) genügend kovalent, um unter den gleichen Umständen eine gerichtete Bindung zu ermöglichen.

### Experimentelles

**2** [3] (2.38 g, 8.6 mmol) und Zink (5.23 g, 80 mmol) in THF (50 mL) wurden 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich eine hellbräunliche Lösung mit einem feinverteilten schwarzen Niederschlag. Die klare Lösung wurde abkühlend abgekühlt. Titration einer Probe (HCl und EDTA) [5] zeigte die Bildung von **3** in 92 % Ausbeute an. Einengen dieser Lösung und anschließendes Abkühlen während eines Tages auf  $-20^{\circ}\text{C}$  ergab nach 2 Wochen farblose Kristalle von **3a** (7.3 mmol, 85 %, bestimmt durch Titration nach Hydrolyse).

Beim Zufügen von Pyridin im Überschuss (1 mL) zur Lösung von **3** (0.42 mmol) in THF (10 mL) wurde die farblose Lösung spontan leuchtend gelb. Nach 3 min bildete sich ein gelber Niederschlag von **3c**; dieser wurde abfiltriert, in  $[\text{D}_6]$ Toluol gelöst und durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Eingegangen am 29. Januar 1996 [Z 8761]

**Stichworte:** Quecksilberverbindungen · Magnesiumverbindungen · Zinkverbindungen

- [1] F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 1.
- [2] M. A. G. M. Tinga, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, E. Horn, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2808.
- [3] a) L. Vecchiotti, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1930**, 63, 2275; b) N. A. A. Al-Jabar, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, 9, zit. Lit.
- [4] K. Takagi, Y. Shimoishi, K. Sasaki, *Chem. Lett.* **1994**, 2055.
- [5] A. D. Vreugdenhil, C. Blomberg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1963**, 82, 453.
- [6] Kristalldaten für **3a**:  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Zn}_2$ ,  $M_r = 571.40$ , farblos, transparent ( $0.18 \times 0.38 \times 0.50 \text{ mm}^3$ ), triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 8.184(4)$ ,  $b = 8.887(4)$ ,  $c = 10.952(3)$  Å,  $\alpha = 93.71(3)^{\circ}$ ,  $\beta = 112.39(3)^{\circ}$ ,  $\gamma = 105.34(6)^{\circ}$ ,  $V = 697.9(5)$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.360 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 300$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 17.5 \text{ cm}^{-1}$ , 2143 Reflexe gemessen, 1970 unabhängig ( $2.0 < \theta < 25.0^{\circ}$ ),  $\omega$ -Scan,  $\Delta\omega = 1.30 + 0.35 \tan\theta$ ,  $T = 293 \text{ K}$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 0.71073$  Å auf einem Enraf-Nonius-CAD4-T-Diffraktometer mit rotierender Anode; 5 h Röntgenbestrahlung. Die Daten wurden für Lorentz-Polarisation korrigiert. Die Struktur wurde mit automatisierten Patterson-Methoden gelöst (SHELXS86). Die Verfeinerung gegen  $F^2$  wurde durch full-matrix-least-square-Methoden ausgeführt (SHELXL-93); während der Verfeinerung wurde kein Beobachtungskriterium verwendet. Der endgültige  $R1$ -Wert 0.121 für 979 Reflexe mit  $F_0 > 4.0\sigma(F_0)$ ,  $wR2 = 0.297$  für 1970 Daten,  $w = 1/\sigma^2(F_0)^2 + (0.1000P)^2$ , mit  $P = (\text{Max}(F_0^2, 0) + 2F^2)/3$ ,  $S = 1.430$  für 154 Parameter. Mittleres und maximales  $\Delta/\sigma$ -Verhältnis 0.000 und 0.000. Maximale und minimale Restelektronendichte: 1.22, -0.73 e Å $^{-3}$ . Die Kristalle zeigten in allen Fällen breite Reflexionsprofile von 3°, die bei tiefer Temperatur sogar auf 6° anstiegen. Dadurch konnten nur Daten von begrenzter Qualität erhalten werden. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach der riding-Methode verfeinert mit einem fixierten thermischen Parameter, der über den Faktor 1.2 mit dem Wert des äquivalenten isotropen thermischen Parameters der an sie gebundenen Atome verknüpft ist.
- [7] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-59“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

- [8] a) J. G. Noltes, J. W. G. van der Hurk, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 377; b) P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* **1990**, 9, 2243.
- [9] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 146.
- [10] E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501.
- [11] a) J. L. Wardell, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 43; b) W. N. Setzer, P. von, R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; c) A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 138, 1; d) G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1986**, 105, 1.
- [12] a) J. Boersma, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 823; b) P. R. Markies, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 430, 1, zit. Lit.
- [13] Unseres Wissens wurde nur ein Diarylzinkkomplex beschrieben, der einen kleinen C-Zn-C-Winkel von  $132.1(2)^{\circ}$  hat:  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn}(\text{thf})_2]$ : M. Weidenbruch, M. Herrndorf, A. Schäfer, S. Pohl, W. Saak, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361, 139. In diesem Fall ist der kleine Winkel aber offensichtlich wegen der stark elektronenanziehenden Arylgruppen so klein, die den p-Charakter der Zink  $\text{sp}^2$ -Orbitale, die an der Bindung zum Kohlenstoff beteiligt sind, erhöhen.
- [14] A. van Vulpen, J. Coops, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, 85, 203.
- [15] a) H. C. Holtkamp, C. Blomberg, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 279; b) F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 990.

### Die $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-PhBO}_2)_2]^{2+}$ -Einheit: ein neues Strukturmodell für manganhaltige Metalloproteine\*\*

Ursula Bossek, Helga Hummel, Thomas Weyhermüller, Karl Wieghardt\*, Stephen Russell, Lodewijk van der Wolf und Uwe Kolb

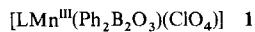
Das Strukturmotiv des  $\mu$ -Oxo(hydroxo)-di- $\mu$ -carboxylatodimangan-Ensembles ist in den aktiven Zentren einiger manganhaltiger Metalloproteine entdeckt worden. Hierzu gehören die Katalasen aus *Lactobacillus plantarum*<sup>[1]</sup> und *Thermus thermophilus*<sup>[2]</sup> und eine Ribonucleotid-Reduktase aus *Brevibacterium ammoniagenes*<sup>[3]</sup>; auch für den vierkernigen Mangancluster im Photosystem II (PS II) ist dieses Strukturmotiv vorgeschlagen worden<sup>[4]</sup>. Untermauert wurden diese Vorschläge durch die Synthese zweikerniger Modellkomplexe, in denen die Oxidationsstufen der beiden Mn-Ionen in Einelektronenschritten von  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}$ <sup>[5]</sup> über  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ <sup>[6]</sup> und  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ <sup>[7]</sup> zu  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ <sup>[8]</sup> variiert werden konnten. Die  $\text{Mn}_2^{\text{IV}}$ -Stufe war bisher nicht zugänglich. Komplexe dieses Typs besitzen große Bedeutung zur Kalibrierung der spektroskopischen Methoden, die zur Charakterisierung der Biomoleküle eingesetzt werden. Wir berichten hier, daß entsprechende  $\text{Mn}_2^{\text{IV}}$ -Komplexe erhalten werden, wenn als Brückenliganden statt der Carboxylatgruppen Boronatoliganden  $\text{RBO}_2^{2-}$  eingesetzt werden. Erstaunlicherweise hat die Koordinationschemie der Boronsäuren bisher wenig Aufmerksamkeit gefunden<sup>[9]</sup>.

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, U. Bossek, Dipl.-Chem. H. Hummel, Dr. T. Weyhermüller  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/3063951

Dr. S. Russell, L. van der Wolf  
Unilever Research Laboratory Vlaardingen (Niederlande)  
Dr. U. Kolb  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Umsetzung von 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (L) und Phenylboronsäure mit  $Mn^{II}(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  in Aceton in Gegenwart von Luft führt zu grünen Kristallen von 1. Abbil-



dung 1 zeigt die Struktur des oktaedrischen Neutralkomplexes in 1<sup>[10]</sup>, der ein einzähniges  $ClO_4^-$ -Ion, ein cyclisches Triamin und das zweizähnige Dianion  $[Ph_2B_2O_3]^{2-}$  als Liganden hat; letzteres kann als Analogon zum Pentan-2,4-dionat-Ion ( $acac^-$ ) aufgefaßt werden: Im Komplex  $[LMn^{III}(acac)(OH_2)](ClO_4)_2$ <sup>[11]</sup> sind die beiden  $Mn^{III}-O_{acac}$ -Bindungen mit 1.88 Å etwas länger als die entsprechenden Bindungen in 1 (1.845 Å).

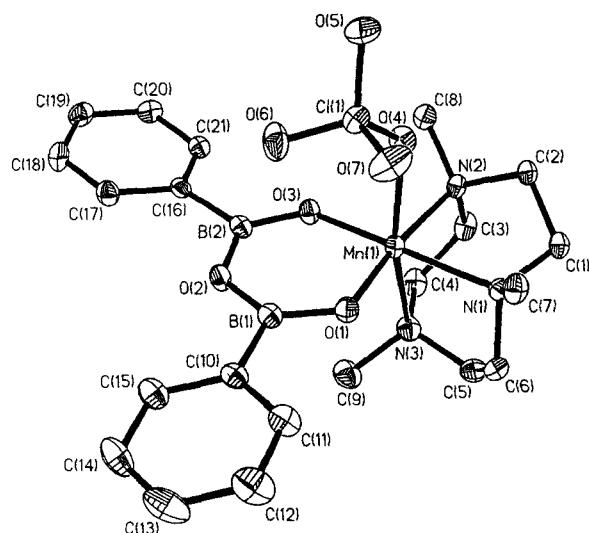
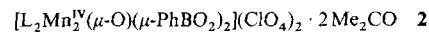


Abb. 1. Struktur des Neutralkomplexes in Kristallen von 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Mn-O1 1.844(3), Mn-O3 1.846(3), Mn-O4 2.354(3), Mn-N1 2.116(3), Mn-N2 2.115(3), Mn-N3 2.272(3), B1-O1 1.348(4), B1-O2 1.386(4), B1-C10 1.574(5), B2-O3 1.348(4), B2-O2 1.382(4), B2-C16 1.572(5).

Die Hydrolyse von 1 in Gegenwart von Luft in einem Ethanol/Wasser/Aceton-Gemisch (3:1:2), zu dem festes  $NaClO_4$  gegeben wurde, führt nach zwei bis drei Tagen zu tiefroten Kristal-



len von 2. Wie die Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> (Abb. 2) belegt, besteht das Dikation in 2 aus zwei oktaedrisch umgebenen  $Mn^{IV}$ -Ionen, die über zwei *syn,syn*-O,O'-koordinierte Phenylboronsäure-Dianionen und eine gewinkelte Oxobrücke miteinander verbunden sind. Damit entspricht die Struktur von 2 weitgehend der in  $\mu$ -Oxo-di- $\mu$ -carboxylatodimangan-Komplexen gefundenen (Tabelle 1).

Das fehlende Glied in dieser Reihe, ein hydroxoverbrückter, gemischtvalenter  $Mn^{II}Mn^{III}$ -Komplex konnte ebenfalls hergestellt werden: Die Umsetzung von L und Pivalinsäure mit

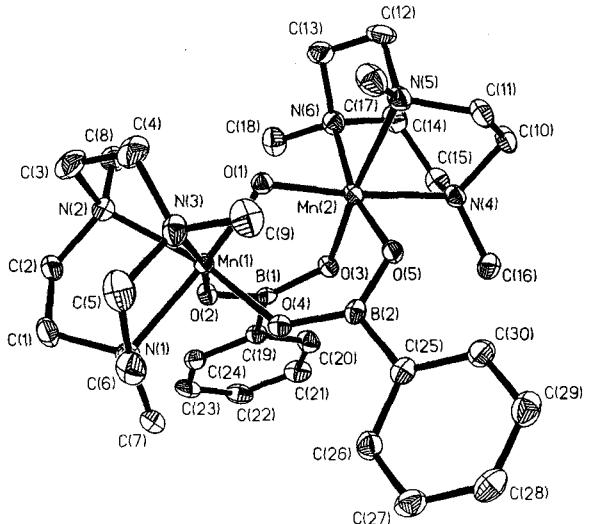


Abb. 2. Struktur des Dikations in Kristallen von 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn1-N1 2.137(4), Mn1-N2 2.111(4), Mn1-O1 1.823(3), Mn1-O2 1.821(3), Mn1-O4 1.829(3). Die entsprechenden Abstände an Mn2 sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. B1-O2 1.365(6), B1-O3 1.360(6), B2-O4 1.359(6), B2-O5 1.359(7); Mn1...Mn2 3.184(1), Mn1-O1-Mn2 121.9(2).

$Mn^{II}(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  in Gegenwart von Luft in Aceton führt zu hellbraunen Kristallen von 3, dessen Oxidation durch  $O_2$  in basischem Medium rotviolette Kristalle von 4 gibt. Die Röntgenstrukturanalysen<sup>[10]</sup> von 3 und 4 zeigen (Abb. 3), daß die

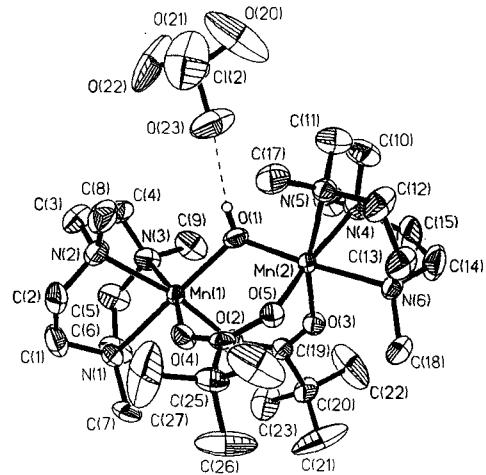


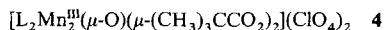
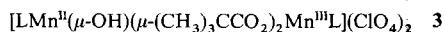
Abb. 3. Struktur des Dikations in Kristallen von 3 (die des Dikations in 4 ist sehr ähnlich und wird nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (in Klammern Werte für 4): Mn1...Mn2 3.449(1) (3.193(1)), Mn1-N1 2.262(6) (2.153(4)), Mn1-N2 2.258(7) (2.183(5)), Mn1-N3 2.270(7) (2.268(5)), Mn1-O1 2.065(5) (1.833(3)), Mn1-O2 2.068(5) (2.017(3)), Mn1-O4 2.117(5) (2.090(3)), Mn2-N4 2.169(6) (2.157(4)), Mn2-N5 2.301(5) (2.296(4)), Mn2-N6 2.164(6) (2.141(4)), Mn2-O1 1.932(5) (1.821(3)), Mn2-O3 2.102(4) (2.095(3)), Mn2-O5 1.997(5) (1.997(3)), O1...O23 2.948(9); Mn1-O1-Mn2 119.3(2) (121.8(2)).

Tabelle 1. Strukturparameter und Magnetismus zweikerniger  $[LMn(\mu-X)(\mu-Y)_2MnL]^{n+}$ -Komplexe (X = O, OH; Y =  $RCO_2^-$  oder  $RBO_2^{2-}$ ).

Komplex	$Mn^nMn^m$	$Mn-X$ [Å]	$Mn-X-Mn$ [°]	$Mn \cdots Mn$ [Å]	$J$ [cm <sup>-1</sup> ] [a]	Lit. [b]
<b>3</b>	$Mn^{II}_2$	2.053(4)	2.17	109.4(3)	3.351(3)	- 9
	$Mn^{III}Mn^{III}$	1.932(5)	2.05	119.3(2)	3.449(1)	- 9
		2.065(5)	2.09			d. A.
<b>4</b>	$Mn^{IV}_2$	1.83	2.05	121.8(2)	3.193(1)	+ 5.4
	$Mn^{III}Mn^{IV}$	1.82	1.97	125.1(3)	3.230(3)	- 40
	$Mn^{IV}_2$	1.82	1.83	121.9(2)	3.184(1)	+ 10
<b>2</b>	$Mn^{IV}_2$					d. A.

[a]  $H = -2JS_1 \cdot S_2$ . [b] d. A. = diese Arbeit.

Valenzen in **3** lokalisiert sind und eine OH-Gruppe ein Mn<sup>II</sup>-sowie ein Mn<sup>III</sup>-Ion verbrückt. In **4** sind dagegen zwei Mn<sup>III</sup>-Ionen durch eine Oxobrücke verbunden.



Die elektronische Struktur der Komplexe **1–4** wurde aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität<sup>[1,2]</sup> ermittelt. Für **1** wurde ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment von  $4.80 \mu_B$  (40–295 K), das einem  $S = 2$ -Grundzustand für ein High-spin-Mn<sup>III</sup>-Ion ( $d^4$ ) entspricht, ermittelt. Im Gegensatz hierzu ist das magnetische Moment von **2** mit zwei Mn<sup>IV</sup>-Ionen ( $d^3$ ) temperaturabhängig; es steigt monoton von  $5.82 \mu_B$  bei 300 K nach  $6.76 \mu_B$  bei 4.2 K. Im Formalismus des isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modells ( $H = -2JS_1 \cdot S_2$ ;  $S_1 = S_2 = 3/2$ ) wurde ein  $g$ -Wert von  $1.99(2)$  und eine ferromagnetische Kopplungskonstante  $J = +10(1) \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Der Grundzustand von **2** ergibt sich somit zu  $S = 3$ . Dies ist überraschend, weil für die isostrukturellen und isoelektronischen Komplexe  $[\text{L}_2\text{Cr}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{BPh}_4)_2$ <sup>[13]</sup> und  $[\text{LCr}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{tacn})](\text{PF}_6)_3$ <sup>[14]</sup> (tacn = 1,4,7-Triazacyclonanonan) antiferromagnetische Kopplungen gefunden wurden.

Analog wurden Austauschkopplungen in **3** und **4** berechnet. Die Kopplung zwischen dem Mn<sup>II</sup>(d<sup>5</sup>)- und Mn<sup>III</sup>(d<sup>4</sup>)-Ion in **3** ist schwach antiferromagnetisch, wie es auch für zwei analoge phenolatoverbrückte Komplexe berichtet wurde<sup>[6]</sup>. In **4** sind beide Mn<sup>III</sup>(d<sup>4</sup>)-Ionen schwach ferromagnetisch gekoppelt – ebenfalls in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>[7]</sup>.

Mit den Komplexen  $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ <sup>[5]</sup>, **3**,  $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ <sup>[17]</sup>,  $[\text{LMn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}](\text{ClO}_4)_3$ <sup>[8]</sup> und **2** steht nun eine „isostrukturelle“ Reihe zur Verfügung, in der sich der Oxidationsgrad schrittweise um jeweils ein Elektron pro zwei Manganionen erhöht. Die Energie der Mangan-K-Röntgenabsorptionskante dient als Maß für den Oxidationszustand der Mangancluster im PS II<sup>[15–17]</sup>. Mit der vorliegenden Komplexreihe lässt sich überprüfen, ob die diesen Überlegungen zugrundeliegende Annahme, daß die Mn-K-Kantenenergie bei gleichbleibender Komplexstruktur linear mit dem Oxidationsgrad der Mn-Ionen ansteigt, experimentell verifizierbar ist. Die Protonierung oder Deprotonierung an der Oxo- bzw. Hydroxobrücke hat keinen Einfluß auf die Mn-K-Kantenenergie<sup>[18]</sup>.

Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, zeigen die an den fünf Komplexen durchgeföhrten XANES-Experimente<sup>[19]</sup> (X-ray absorption near edge spectroscopy) eindeutig, daß innerhalb der Fehlgrenze die Mn-K-Kantenenergie mit zunehmendem Oxidationsgrad linear ansteigt. Insbesondere wird für **2** die Oxidationsstufe IV für beide Mn-Ionen bestätigt.

### Experimentelles

**1:** 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan (**L**) (0.50 g) und Phenylboronsäure (0.70 g) wurden in 40 mL Aceton gelöst und mit  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (1.0 g) versetzt. Die Lösung färbt sich innerhalb von 60 min an der Luft unter Röhren grün. Beim langsamen Einengen der Reaktionslösung an der Luft fielen innerhalb von ein bis zwei Tagen große grüne Kristalle von **1** aus. Ausbeute: 0.81 g (53%). UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ) = 219 ( $2.26 \times 10^4$ ), 237 ( $2.0 \times 10^4$ ), 293 ( $8.7 \times 10^3$ ), 412 (265), 688 nm (19).

**2:** In 40 mL eines Ethanol/Wasser/Aceton-Gemisches (3:1:2) wurde **1** (0.50 g) gelöst und mit  $\text{NaClO}_4$  (0.30 g) versetzt. Nach zwei bis drei Tagen Stehen an der Luft wurde das Lösungsmittel abgezogen und der rotbraune Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausbeute: 0.19 g (40%). Alternativ konnte **2** auch aus obiger Lösung nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.5 mL 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und  $\text{NaOH}$  (0.10 g) in 2 mL  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden. UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ) = 222 ( $3.0 \times 10^4$ ), 274 ( $1.9 \times 10^4$ ), 370 sh, 693 (137), 710 sh (150), 763 (50), 790 sh (36), 865 nm (21).

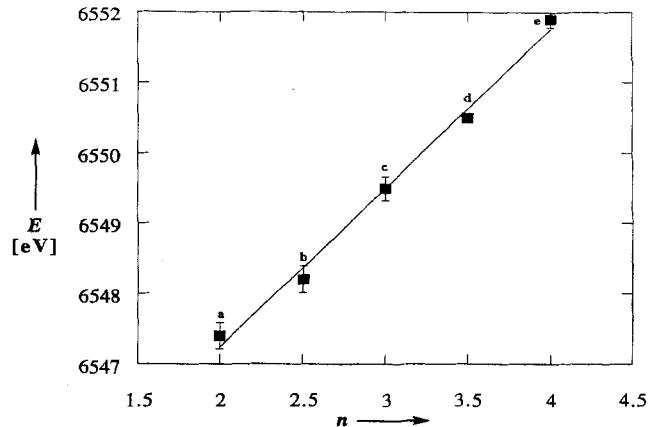


Abb. 4. Die Mn-K-Kantenenergie  $E$  der Komplexe a)  $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ :  $6547.4 \pm 0.4 \text{ eV}$ , b)  $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ :  $6548.2 \pm 0.4 \text{ eV}$ , c)  $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_3$ :  $6549.5 \pm 0.3 \text{ eV}$ , d)  $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_3$  [19]:  $6550.5 \text{ eV}$ , e)  $[\text{L}_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-PhBO}_2)_2](\text{PF}_6)_2$ :  $6551.9 \pm 0.2 \text{ eV}$  als Funktion der mittleren Oxidationsstufe  $n$  der Mn-Ionen (■ Meßwerte; — Ausgleichsgerade).

**3:** Zu einer Lösung von **L** (0.50 g) und Pivalinsäure (0.40 g) in Aceton (40 mL) wurden  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (1.0 g) gegeben und an der Luft ca. 6 h bei  $20^\circ\text{C}$  stehengelassen, worauf sie sich braun färbte. Aus dieser Lösung fielen nach Zugabe von festem  $\text{NaClO}_4$  (0.90 g) braune Kristalle von **3** aus. Umkristallisation aus Aceton. Ausbeute: 0.90 g (70%). UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ) =  $288$  ( $5.8 \times 10^3$ ), 431 (620), 472 nm (517).

**4:** Zu einer Lösung von **3** (0.50 g) in Aceton (40 mL) wurden an der Luft zehn Tropfen Triethylamin und festes  $\text{NaClO}_4$  (0.80 g) gegeben. Beim Einengen der roten Reaktionslösung fielen rote Kristalle von **4** aus. Ausbeute: 0.30 g (61%). UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}]$ ) =  $312$  ( $1.4 \times 10^4$ ), 400 sh, 485 (719), 522 (691), 730 (136), 990 nm (67).

Alle neuen Komplexe ergaben befriedigende Elementaranalysen (C, H, N).

Eingegangen am 22. Januar 1996 [Z 8742]

**Stichworte:** Borverbindungen · EXAFS-Spektroskopie · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen · Photosynthese

[1] a) Y. Kono, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* **1983**, *258*, 6015, 13646; b) W. F. Beyer, Jr., I. Fridovich, *Biochemistry* **1985**, *24*, 6460.

[2] a) V. V. Barynin, A. I. Grebenko, *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **1986**, *288*, 1100; b) V. V. Barynin, A. A. Vagin, V. R. Melik-Adamyan, A. I. Grebenko, S. V. Khangulov, A. N. Popov, M. E. Andrianova, B. K. Vainshtein, *ibid.* **1986**, *288*, 877.

[3] A. Willing, H. Follmann, G. Auling, *Eur. J. Biochem.* **1988**, *170*, 603.

[4] V. K. Yachandra, V. J. DeRose, M. J. Latimer, I. Mukerji, K. Sauer, M. P. Klein, *Science* **1993**, *260*, 675.

[5] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *165*, 123.

[6] a) M. Suzuki, S. Murata, A. Uehara, S. Kida, *Chem. Lett.* **1987**, 281; b) M. Suzuki, M. Mikuriya, S. Murata, A. Uehara, H. Oshio, S. Kida, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 4305; c) H. Diril, H.-R. Chang, X. Zhang, S. K. Larsen, J. A. Potenza, C. G. Pierpont, H. J. Schugar, S. S. Isied, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6207; d) R. M. Buchanan, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 971; e) H.-R. Chang, H. Diril, M. J. Nilges, X. Zhang, I. A. Potenza, H.-J. Schugar, D. N. Hendrickson, S. S. Isied, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 625.

[7] a) K. Wieghardt, U. Bossek, D. Ventur, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 347; b) J. E. Sheats, R. S. Czernuszewicz, G. C. Dismukes, A. L. Rheinbold, V. Petrouleas, J. Stubbe, W. H. Armstrong, R. H. Beer, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1435.

[8] a) K. Wieghardt, U. Bossek, J. Bouvois, P. Beauvillain, J.-J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1030.

[9] Röntgenographisch charakterisiert wurde der Komplex  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Al}_3\text{B}_4\text{Cl}_5\text{O}_6]$  mit zwei koordinierten  $[\text{Ph}_2\text{B}_2\text{O}_7]^{2-}$ -Ionen: R. Köster, K. Angermund, J. Serwatowski, A. Sporzynski, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1301.

[10] Röntgenstrukturanalysen: **1:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{ClMnN}_3\text{O}_6$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 13.97(1)$ ,  $b = 13.399(8)$ ,  $c = 14.181(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 110.69(6)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{er}} = 1.469 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.686 \text{ mm}^{-1}$ ; 3338 unabhängige Reflexe ( $I \geq 4.0\sigma(F)$ );  $T = 213 \text{ K}$ ;  $R = 0.038$ ;  $wR = 0.041$ . **2:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 16.984(1)$ ,  $b = 20.128(1)$ .

- $c = 13.609(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.56(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.471 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.733 \text{ mm}^{-1}$ ; 6624 unabhängige Reflexe;  $T = 133 \text{ K}$ ;  $R = 0.058$ . 3:  $\text{C}_{28}\text{H}_{61}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{13}$ ; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.815(2)$ ,  $b = 16.164(3)$ ,  $c = 21.609(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.52(2)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.417 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.831 \text{ mm}^{-1}$ ; 6399 unabhängige Reflexe;  $T = 293 \text{ K}$ ;  $R = 0.067$ ,  $wR = 0.066$ . 4:  $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{13}$ ; monoklin; Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.963(2)$ ,  $b = 15.922(3)$ ,  $c = 21.099(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 96.75(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.447 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 0.831 \text{ mm}^{-1}$ ; 5871 unabhängige Reflexe;  $T = 293 \text{ K}$ ;  $R = 0.059$ ,  $wR = 0.064$ . Die Intensitäten wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer und Siemens-SMART-System (2) mit monochromatisierter  $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ -Strahlung vermessen; Absorptionskorrekturen wurden mit  $\Psi$ -Scans empirisch durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und gegen  $F^2$  für alle unabhängigen Reflexe verfeinert; Schweratome mit anisotropen Temperaturfaktoren; H-Atome auf berechneten Positionen mit isotropen Temperaturfaktoren. Das Proton der OH-Brücke in 3 wurde in der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und problemlos verfeinert. Die Methygruppen der Pivalinat-Ionen sind fehlgeordnet. Das Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmpaket von G. M. Sheldrick (Universität Göttingen) wurde benutzt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-59407 angefordert werden.
- [11] K. Wieghardt, K. Pohl, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 1184.
- [12] Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität (2–300 K) wurden auf einem SQUID-Magnetometer (MPMS Quantum Design) an festen Proben von 1–4 durchgeführt; die Rohdaten wurden um den berechneten diamagnetischen Anteil (Pascal-Konstanten) korrigiert. Anpassungsrechnungen an die  $\chi_M T$ -Daten nach einem Matrixdiagonalisierungsverfahren unter Verwendung des isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Modells mit  $H = -2JS_1 \cdot S_2$  und Berücksichtigung der Nullfeldaupaltung sowie einer paramagnetischen Verunreinigung  $\rho$  ergaben folgende Parameter: 1:  $g = 1.95$ ,  $|D| = 3.6 \text{ cm}^{-1}$ ; 2:  $S_1 = S_2 = 3/2$ ,  $g = 1.99$ ,  $J = +10 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D = 0$ ,  $\rho = 0$ ; 3:  $S_1 = 5/2$ ,  $S_2 = 2$ ;  $g_1 = 2.0$ ,  $g_2 = 2.15$ ,  $J = -9.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_1 = 0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $D_2 = 5.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho = 6.2\%$  ( $S = 2$ ); 4:  $S_1 = S_2 = 2$ ,  $g = 1.98$ ,  $|D| = 1.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J = +5.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho = 0$ .
- [13] L. L. Martin, K. Wieghardt, G. Blondin, J.-J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1767.
- [14] K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bouvois, M. Corbella, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7398.
- [15] M.-P. Klein, K. Sauer, V. K. Yachandra, *Photosynth. Res.* **1993**, 38, 265.
- [16] T. Ono, T. Noguchi, Y. Inoue, M. Kusunoki, T. Matsushita, H. Oyanagi, *Science* **1992**, 258, 1335.
- [17] K. Sauer, R. D. Guiles, A. E. McDermott, J. L. Cole, V. K. Yachandra, J.-L. Zimmermann, M. P. Klein, S. L. Dexheimer, R. D. Britt, *Chem. Scr.* **1988**, 28 A, 87.
- [18] M. J. Baldwin, T. L. Stemmler, P. J. Riggs-Gelasco, M. L. Kirk, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 11349.
- [19] Die XANES-Experimente wurden an der Mn-K-Kante an der Experimentierstation BN3 des Speicheringes ELSA an der Universität Bonn durchgeführt. Die Kantenlagen wurden über ihren ersten Wendepunkt bestimmt. Der experimentelle Fehler wurde aus der Monochromatorauflösung und der Reproduzierbarkeit der Kantenlage einer Mn-Metallfolie (6539.0 eV) unmittelbar vor und nach der Messung errechnet.

kül (im gepulsten Argon-Molekularstrahl) und im kristallinen Festkörper<sup>[3, 4]</sup>. Für  $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$  beträgt der Unterschied der Bindungslängen  $0.381 \pm 0.011 \text{ \AA}$ . Das isolierte Molekül kann als „strukturelle Zwischenstufe zwischen einem kovalent aufgebauten Molekül und einem schwach gebundenen Komplex“ betrachtet werden<sup>[11]</sup>, obwohl es energetisch mehr einem van-der-Waals-Molekül entspricht<sup>[5]</sup>. Die Ergebnisse von Ab-initio-Berechnungen des isolierten Moleküls stimmen gut mit den Mikrowellendaten überein<sup>[6]</sup> und halfen anfangs bei den Untersuchungen im Mikrowellenbereich. Vor kurzem wurde die mit der SCRF-Methode (SCRF = Self-consistent Reaction Field) berechnete B-N-Bindungslänge als Funktion der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums untersucht<sup>[7]</sup>. Für  $\text{HCN} \cdot \text{BF}_3$  betrug die kritische Dielektrizitätskonstante etwa 10 D. Medien mit höherer Dielektrizitätskonstante führen zur kürzeren B-N-Bindungslänge, wie sie im Festkörper gefunden wurde. Diese Untersuchungen haben zusammen mit anderen<sup>[8]</sup> das Interesse an solchen Lewis-Säure-Base-Komplexen wieder geweckt.

Die Verbindung  $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$  ist gut charakterisiert, stabil bei Raumtemperatur und kann leicht im Vakuum sublimiert werden. Laubengayer und Sears<sup>[9]</sup> fanden durch Messungen der Dampfdichte, daß die Dissoziation im Temperaturbereich von 50 bis 103 °C „nahezu vollständig“ ist. Jedoch ist auch das Photoelektronenspektrum dieser Verbindung in der Gasphase bekannt<sup>[10, 11]</sup>. In Anbetracht dieser offensichtlich widersprüchlichen Ergebnisse haben wir das IR-Spektrum einer vollständig verdampften Probe bei 50 °C untersucht, wobei wir eine Borosilikatzelle mit langem Weg (ca. 90 cm) mit eingeschweißten Siliciumfenstern ohne Hähne und Schlitte verwendet haben. Das erhaltene Spektrum war eine Überlagerung der Spektren von Acetonitril<sup>[12]</sup> und Bortrifluorid<sup>[13]</sup> ohne Banden, die auf Komplexbildung gedeutet hätten. Eine Untersuchung des IR-Spektrums von Lösungen von  $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$  in Benzol ergab eine Löslichkeit in der Größenordnung von 0.25 M<sup>[14]</sup>. Benzol hat eine Dielektrizitätskonstante von nur ca. 2.3 D, die von Xenon beträgt nahe am kritischen Punkt ca. 1.8 D<sup>[15]</sup>. Daher entschieden wir uns, Versuche in flüssigem und überkritischem Xenon durchzuführen, da diese Medien den Vorteil bieten, gegenüber IR-Strahlung transparent zu sein. Leider war die Löslichkeit zu gering, um ein Protonen-NMR-<sup>[16]</sup> oder ein IR-Spektrum<sup>[17]</sup> der Lösungen zu erhalten. Eine <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopische Neubestimmung der Löslichkeit in Benzol mit  $\text{C}_{10}\text{F}_8$  als Standard ergab einen Wert von 0.023 M, eine Größenordnung kleiner als der früher gefundene Wert.

Wegen dieser Diskrepanz und der Wichtigkeit von Untersuchungen in Medien mit kleiner Dielektrizitätskonstante haben wir die „CN-Streckfrequenz“ von  $\text{CD}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$  in Benzol untersucht ( $\text{CD}_3\text{CN}$  wurde wegen Problemen<sup>[18]</sup> mit der Fermi-Resonanz bei  $\text{CH}_3\text{CN}$  bevorzugt). Durch Verwendung einer Borosilikatzelle mit eingeschweißten Siliciumfenstern, die bewegt werden konnten, um Weglängen zwischen 0.0 und ca. 1.0 mm zu erhalten, konnten wir eine neue Bande bei  $2353 \text{ cm}^{-1}$  feststellen. Lösungen von  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$  oder  $\text{CH}_3\text{C}^{15}\text{N} \cdot \text{BF}_3$  zeigten diese Bande nicht. Dieser Bereich wird allerdings stark durch Lösungsmittelbanden verdeckt. In Nitrobenzol (Dielektrizitätskonstante ca. 35 D) hat  $\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$  eine „CN-Streckfrequenz“ von  $2360 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[19]</sup>. Diese ist nur wenige Wellenzahlen von der entsprechenden Lösung in Benzol entfernt und liegt zudem nahe beim Wert im Festkörper, der  $2376 \text{ cm}^{-1}$  beträgt<sup>[20]</sup>. Obwohl die Beobachtung einer einzelnen Frequenz nicht viel über eine Bindungslänge aussagt, ist es sehr wahrscheinlich, daß ein Zusammenhang zwischen „ $\nu_{\text{CN}}$ “ und der Stärke der Wechselwirkung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit Lewis-Säuren besteht<sup>[21]</sup>. Sicherlich legt die Verschiebung um über  $100 \text{ cm}^{-1}$

## Einfluß der Umgebung auf die Wechselwirkung von Nitrilen mit Bortrifluorid\*\*

Ian R. Beattie\* und Peter J. Jones

Leopold et al. haben in einer Reihe von eleganten Arbeiten die Wechselwirkungen von Acetonitril oder Blausäure mit Bortrifluorid untersucht<sup>[1–3]</sup>. Sie fanden einen bemerkenswerten Unterschied der Bor-Stickstoff-Bindungslängen im freien Mole-

[\*] Prof. I. R. Beattie, P. J. Jones  
Geology Department, University of Southampton  
Southampton Oceanography Centre  
Empress Dock, European Way  
GB-Southampton SO14 3HZ (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1703/593052

[\*\*] Wir danken Prof. K. R. Leopold für die Überlassung unveröffentlichter Manuskripte, Dr. T. R. Gilson für hilfreiche Diskussionen und Gasphasen-Raman-spektren und Dr. J. S. Ogden für Gasphasen-Infrarotspektren. I. R. B. dankt dem Leverhulme Trust für ein Stipendium.