

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°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^[2]. Dies geschieht in Analogie zur Organolithiumchemie, wo hohe Bindungspolarität als Ursache für die Bildung elektrondefizienter Cluster erwiesen ist^[10, 11]. 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 dekantiert; 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°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 $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gelöst und durch ^1H - und ^{13}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 $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 8.184(4)$, $b = 8.887(4)$, $c = 10.952(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.71(3)^{\circ}$, $\beta = 112.39(3)^{\circ}$, $\gamma = 105.34(6)^{\circ}$, $V = 697.9(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.360 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 300$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 17.5 \text{ cm}^{-1}$, 2143 Reflexe gemessen, 1970 unabhängig ($2.0 < \theta < 25.0^{\circ}$), ω -Scan, $\Delta\omega = 1.30 + 0.35 \tan\theta^{\circ}$, $T = 293 \text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 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 d/σ -Verhältnis 0.000 und 0.000. Maximale und minimale Restelektrodenhöhe: 1.22, -0.73 e \AA^{-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 Strukturaktoren) 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@chemcrs.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 elektronenziehenden Arylgruppen so klein, die den p-Charakter der Zink sp^n -Orbitale, die an der Bindung zum Kohlenstoff beteiligt sind, erhöhen.
- [14] A. van Vulpes, 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 $[\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-PhBO}_2)_2]^{2+}$ -Einheit: ein neues Strukturmodell für manganhaltige Metalloproteine**

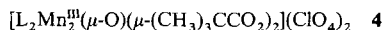
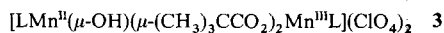
Ursula Bossek, Helga Hummel, Thomas Weyhermüller, Karl Wieghardt*, Stephen Russell, Lodewijk van der Wolf und Uwe Kolb

Das Strukturmotiv des μ -Oxo(hydroxo)-di- μ -carboxylatodimangan-Ensembles ist in den aktiven Zentren einiger manganhaltiger Metalloproteine entdeckt worden. Hierzu gehören die Katalasen aus *Lactobacillus plantarum*^[1] und *Thermus thermophilus*^[2] und eine Ribonucleotid-Reduktase aus *Brevibacterium ammoniagenis*^[3]; auch für den vierkernigen Mangancuster im Photosystem II (PS II) ist dieses Strukturmotiv vorgeschlagen worden^[4]. Untermuert wurden diese Vorschläge durch die Synthesestufen der beiden Mn-Ionen in Einelektronenschritten von Mn^{II} ^[5] über Mn^{III} ^[6] und Mn^{IV} ^[7] zu $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}$ ^[8] variiert werden konnten. Die Mn_2^{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 Mn_2^{IV} -Komplexe erhalten werden, wenn als Brückenliganden statt der Carboxylatgruppen Boronatoliganden RBO_2^- eingesetzt werden. Erstaunlicherweise hat die Koordinationschemie der Boronsäuren bisher wenig Aufmerksamkeit gefunden^[9].

[*] 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.

Valenzen in **3** lokalisiert sind und eine OH-Gruppe ein Mn^{II} - sowie ein Mn^{III} -Ion verbrückt. In **4** sind dagegen zwei Mn^{III} -Ionen durch eine Oxobrücke verbunden.



Die elektronische Struktur der Komplexe **1–4** wurde aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität^[12] ermittelt. Für **1** wurde ein temperatur-unabhängiges magnetisches Moment von $4.80 \mu_B$ (40–295 K), das einem $S = 2$ -Grundzustand für ein High-spin- Mn^{III} -Ion (d^4) entspricht, ermittelt. Im Gegensatz hierzu ist das magnetische Moment von **2** mit zwei Mn^{IV} -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 ($H = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$; $S_1 = S_2 = 3/2$) 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 $[\text{L}_2\text{Cr}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{-CO}_2)_2](\text{BPh}_4)_2$ ^[13] und $[\text{LCr}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{-CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{tacn})](\text{PF}_6)_3$ ^[14] ($\text{tacn} = 1,4,7$ -Triazacyclononan) antiferromagnetische Kopplungen gefunden wurden.

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

Mit den Komplexen $[\text{L}_2\text{Mn}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{-CO}_2)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ^[5], **3**, $[\text{L}_2\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{-CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[7], $[\text{LMn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{-CO}_2)_2\text{Mn}^{\text{IV}}\text{L}](\text{ClO}_4)_3$ ^[8] 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^[15–17]. 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^[18].

Wie aus Abbildung 4 hervorgeht, zeigen die an den fünf Komplexen durchgeführten XANES-Experimente^[19] (X-ray absorption near edge spectroscopy) eindeutig, daß innerhalb der Fehlergrenze 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-triazacyclononan (**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 Rühren 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 (CH_3CN): λ_{max} (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 219 (2.26×10^4), 237 (2.0×10^4), 293 (8.7×10^3), 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 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 H_2O_2 (0.5 mL 30proz. H_2O_2) und NaOH (0.10 g) in 2 mL H_2O erhalten werden. UV/VIS (CH_3CN) λ_{max} (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 222 (3.0×10^4), 274 (1.9×10^4), 370 sh, 693 (137), 710 sh (150), 763 (50), 790 sh (36), 865 nm (21).

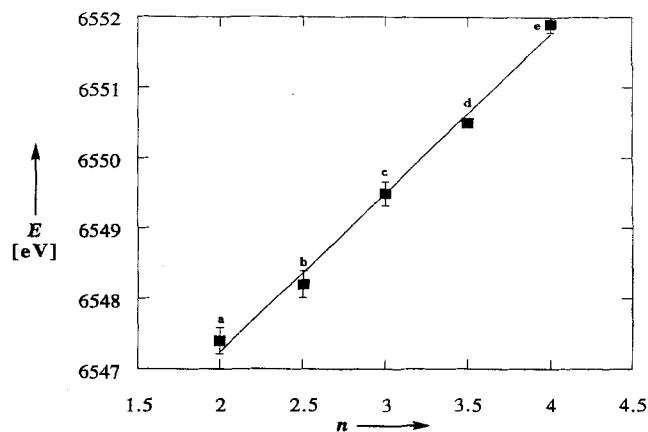


Abb. 4. Die Mn-K-Kantenenergie E der Komplexe a) $[\text{L}_2\text{Mn}_2^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{-CO}_2)_2]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$: $6547.4 \pm 0.4 \text{ eV}$, b) $[\text{L}_2\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{-CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$: $6548.2 \pm 0.4 \text{ eV}$, c) $[\text{L}_2\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{-CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$: $6549.5 \pm 0.3 \text{ eV}$, d) $[\text{L}_2\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-CH}_3\text{-CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_3$ [19]: 6550.5 eV , e) $[\text{L}_2\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\mu\text{-O})(\mu\text{-PhBO}_2)_2](\text{PF}_6)_2$: $6551.9 \pm 0.2 \text{ eV}$ 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°C stehengelassen, worauf sie sich braun färbte. Aus dieser Lösung fielen nach Zugabe von festem NaClO_4 (0.90 g) braune Kristalle von **3** aus. Umkristallisation aus Aceton. Ausbeute: 0.90 g (70%). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 288 (5.8×10^3), 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 NaClO_4 (0.80 g) gegeben. Beim Einengen der roten Reaktionslösung fielen rote Kristalle von **4** aus. Ausbeute: 0.30 g (61%). UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ϵ [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) = 312 (1.4×10^4), 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

- a) Y. Kono, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* **1983**, 258, 6015, 13646; b) W. F. Beyer, Jr., I. Fridovich, *Biochemistry* **1985**, 24, 6460.
- 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.
- A. Willing, H. Follmann, G. Auling, *Eur. J. Biochem.* **1988**, 170, 603.
- V. K. Yachandra, V. I. DeRose, M. J. Latimer, I. Mukerji, K. Sauer, M. P. Klein, *Science* **1993**, 260, 675.
- K. Wiegardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 165, 123.
- 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.
- a) K. Wiegardt, 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. Rheingold, V. Petrouleas, J. Stubbe, W. H. Armstrong, R. H. Beer, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1435.
- a) K. Wiegardt, U. Bossek, J. Bouvoisin, P. Beauvillain, J.-J. Girerd, B. Nuber, J. Weiss, J. Heinze, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1030.
- 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 $[\text{Ph}_2\text{B}_2\text{O}_3]^{2-}$ -Ionen: R. Köster, K. Angermund, J. Serwatowski, A. Sporzynski, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1301.
- Röntgenstrukturanalysen: **1:** $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{B}_3\text{ClMnN}_7\text{O}_7$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.97(1)$, $b = 13.399(8)$, $c = 14.181(9)$ Å, $\beta = 110.69(6)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.469 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.686 \text{ mm}^{-1}$; 3338 unabhängige Reflexe ($I \geq 4.0\sigma(F)$); $T = 213 \text{ K}$; $R = 0.038$; $wR = 0.041$. **2:** $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{B}_4\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.984(1)$, $b = 20.128(1)$,

- $c = 13.609(1) \text{ \AA}$, $\beta = 96.56(1)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.471 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.733 \text{ mm}^{-1}$; 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 $P2_1/n$, $a = 11.815(2)$, $b = 16.164(3)$, $c = 21.609(4) \text{ \AA}$, $\beta = 98.52(2)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.417 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.831 \text{ mm}^{-1}$; 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 $P2_1/n$, $a = 11.963(2)$, $b = 15.922(3)$, $c = 21.099(3) \text{ \AA}$, $\beta = 96.75(1)^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.447 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.831 \text{ mm}^{-1}$; 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 $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung vermessen; Absorptionskorrekturen wurden mit Ψ -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 Methylgruppen 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-59 407 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 Nullfeldaufspaltung sowie einer paramagnetischen Verunreinigung p ergaben folgende Parameter: 1: $g = 1.95$, $|D| = 3.6 \text{ cm}^{-1}$; 2: $S_1 = S_2 = 3/2$, $g = 1.99$, $J = +10 \text{ cm}^{-1}$, $D = 0$, $p = 0$; 3: $S_1 = 5/2$, $S_2 = 2$; $g_1 = 2.0$, $g_2 = 2.15$, $J = -9.0 \text{ cm}^{-1}$, $D_1 = 0 \text{ cm}^{-1}$, $D_2 = 5.0 \text{ cm}^{-1}$, $p = 6.2\%$ ($S = 2$); 4: $S_1 = S_2 = 2$, $g = 1.98$, $|D| = 1.3 \text{ cm}^{-1}$, $J = +5.4 \text{ cm}^{-1}$, $p = 0$.
- [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. Bouvoisin, 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 Speicherrings 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^[3,4]. 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^[1], obwohl es energetisch mehr einem van-der-Waals-Molekül entspricht^[5]. Die Ergebnisse von Ab-initio-Berechnungen des isolierten Moleküls stimmen gut mit den Mikrowellendaten überein^[6] 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^[7]. 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^[8] 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^[9] 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^[10,11]. In Anbetracht dieser offensichtlich widersprüchlichen Ergebnisse haben wir das IR-Spektrum einer vollständig verdampften Probe bei 50 °C untersucht, wobei wir eine Borosilicatzelle mit langem Weg (ca. 90 cm) mit eingeschweißten Siliciumfenstern ohne Hähne und Schläufe verwendet haben. Das erhaltene Spektrum war eine Überlagerung der Spektren von Acetonitril^[12] und Bortrifluorid^[13] 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^[14]. Benzol hat eine Dielektrizitätskonstante von nur ca. 2.3 D, die von Xenon beträgt nahe am kritischen Punkt ca. 1.8 D^[15]. 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^[16] oder ein IR-Spektrum^[17] der Lösungen zu erhalten. Eine ¹⁹F-NMR-spektroskopische Neubestimmung der Löslichkeit in Benzol mit C_{10}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 (CD_3CN wurde wegen Problemen^[18] mit der Fermi-Resonanz bei CH_3CN bevorzugt). Durch Verwendung einer Borosilicatzelle 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 cm^{-1} feststellen. Lösungen von BF_3 , CD_3CN 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 cm^{-1} ^[19]. Diese ist nur wenige Wellenzahlen von der der entsprechenden Lösung in Benzol entfernt und liegt zudem nahe beim Wert im Festkörper, der 2376 cm^{-1} beträgt^[20]. Obwohl die Beobachtung einer einzelnen Frequenz nicht viel über eine Bindungslänge aussagt, ist es sehr wahrscheinlich, daß ein Zusammenhang zwischen „ ν_{CN} “ und der Stärke der Wechselwirkung von CH_3CN mit Lewis-Säuren besteht^[21]. Sicherlich legt die Verschiebung um über 100 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^[1–3]. 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.