

Mo α -Strahlung ausgerüstet war, aufgenommen. Der Absorptionskoeffizient betrug $m = 5.31 \text{ mm}^{-1}$. Datenaufnahme bis $2\theta = 62^\circ$ und $-23 \leq h \leq 23$, $0 \leq k \leq 5$, $-39 \leq l \leq 0$ lieferte 7898 gemessene Reflexe mit ω - 2θ -Abtastung. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte wurden korrigiert (DIFABS: maximaler Absorptionsfaktor 1254 und minimaler Absorptionsfaktor 0.793). Die Struktur wurde mit der Voll-Matrix-Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (SHELXL-93). Die minimierte Fraktion war $\omega(F_o^2 - F_c^2)^2$ mit $\omega = 1/\sigma^2 F^2 + (AP)^2 + BP$ und $A = 0.0419$, $B = 0.57$, $P = [\text{Max}(0, F_o) + 2F_c]/3$. σ ist die aus der Zählstatistik abgeschätzte Standardabweichung. Bei Konvergenz betrugen die endgültigen R -Werte $R_1 = 0.068$, $wR_2 = 0.078$ (für alle Daten) und $R_1 = 0.027$, $wR_2 = 0.066$ (für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Der endgültige maximale und minimale Residualwert war 1.11 bzw. $-0.91 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100375“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

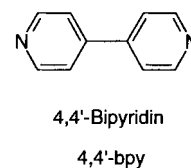
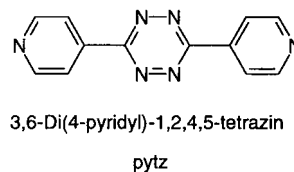
- [10] Wie bei früheren Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen (L. F. Veiros, M. J. Calhorda, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4290–4294) wurden die Nicht-Diagonal-Matrixelemente H_{ij} und ein Einzel- ζ -Atomorbitalbasisset mit einem Hamilton-Operator nach der erweiterten Hückel-Methode (R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412) und mit einer modifizierten Wolfsberg-Helmholz-Formel (J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686–3692) berechnet.
- [11] Der Versuch wurde mit der sogenannten „Festfilm-Kristall-Methode“ mit monochromatischer Cu α -Strahlung ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) durchgeführt.
- [12] Das ESR-Spektrum zeigt bei jeder Ausrichtung des Kristalls in bezug auf das äußere Magnetfeld eine einzige Lorentz-Linie. Die bei Raumtemperatur in den drei orthogonalen Orientierungen des Kristalls gemessenen Linienbreiten betrugen $\Delta H_{pp} = 42$, 25 und 26 G mit g -Faktoren von 2.0127, 2.0050 bzw. 2.0020.
- [13] Die magnetische Suszeptibilität wurde mit der Faraday-Methode im Bereich von 4–300 K an einer polykristallinen Probe in einem Magnetfeld von 1 T gemessen. Dabei wurde für den diamagnetischen Beitrag eine Korrektur von $4.6 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ aus tabellierten Pascal-Konstanten abgeschätzt.
- [14] M. Troyer, H. Tsunetsugu, D. Würtz, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 13515–13527.

Anionengesteuerte Strukturbildung bei Bipyridylsilber(I)-Polymeren: eine Verbindung mit helicalem, polymerem Netz**

Matthew A. Withersby, Alexander J. Blake, Neil R. Champness, Peter Hubberstey,* Wan-Sheung Li und Martin Schröder*

Der Aufbau anorganischer supramolekularer Netzwerke, die durch kovalente^[1] oder Wasserstoffbrückenbindungen^[2] zusammengehalten werden, ist ein sich schnell entwickelndes Forschungsgebiet, das auch im Hinblick auf das rationale Design funktioneller Materialien wichtig ist. Verbindungen mit einer ganzen Reihe unterschiedlicher Bauweisen sind beschrieben worden, unter anderen adamantanoide,^[3–5] oktaedrische,^[6] leiterförmige,^[7] wabenartige^[8] und sogenannte ziegelmauerartige.^[9] Wir interessieren uns für die Einflüsse der Strukturen und chemischen Eigenschaften der Liganden („Ligandenfunktionalität“) auf den Aufbau von Cu^I- und Ag^I-haltigen Netzwerken^[4]

und berichten hier über ein, wie wir glauben, für anorganische supramolekulare Verbindungen einzigartiges helicales Strukturmotiv. In diesem Fall haben sowohl das Anion (die Struktur von $[\text{Ag}(\text{pytz})\text{X}]_\infty$ (pytz = 3,6-Di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin)^[10] unterscheidet sich für $\text{X} = \text{NO}_3$ deutlich von denen für $\text{X} = \text{PF}_6$ und BF_4) als auch die Ligandenfunktionalität einen strukturbestimmenden Einfluß (die entsprechende 4,4'-Bipyridylverbindung $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]_\infty$ weist ein völlig anderes Strukturmotiv auf^[11]).



Die Verbindung $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_\infty$ wurde in Form scharlachroter Kristalle erhalten, wenn eine Lösung von AgNO_3 in MeCN über eine von pytz in CH_2Cl_2 geschichtet wurde. Die Kristalle wuchsen in zwei Tagen und ließen sich sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten des Liganden pro Äquivalent AgNO_3 herstellen. Der Einkristallstrukturanalyse des Produkts^[12] zufolge werden die Ag^I-Zentren linear von zwei pytz-Liganden koordiniert: Ag–N11 2.154(3), Ag–N21 2.151(3) Å, N11–Ag–N21 179.99°. So entstehen lineare Ketten aus alternierend angeordneten Ag^I-Zentren und pytz-Liganden, wobei die Ag^I-Zentren 15.34 Å voneinander entfernt sind. Wie in $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]_\infty$ verlaufen die Ketten parallel zueinander, so daß zweidimensionale Schichten entstehen. In der 4,4'-bpy-Verbindung bilden die über Ag–Ag-Wechselwirkungen verbundenen Schichten Winkel von 90°. In der pytz-Verbindung sind die Schichten entlang einer 6₁-Schraubenachse gestapelt, so daß ein Wendeltreppentmotiv entsteht. Jedes Ag^I-Zentrum wechselwirkt schwach mit zwei NO_3^- -Ionen ($d_{\text{Ag}-\text{O}31} = d_{\text{Ag}-\text{O}32} = 2.787(2) \text{ \AA}$ ^[16]), die senkrecht zur pytz–Ag–pytz-Achse angeordnet sind, so daß die Ag^I-Zentren insgesamt pseudo-quadratisch-planar koordiniert sind (Abb. 1). Diese NO_3^- -Ionen verbrücken

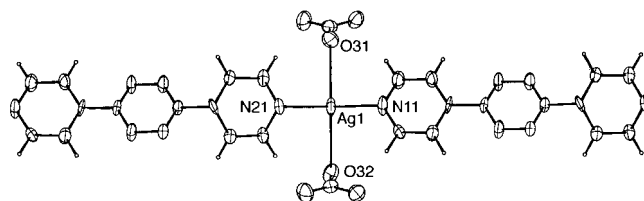


Abb. 1. Ansicht der pseudo-quadratisch-planaren Koordinationsumgebung der Silberzentren in $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_\infty$.

benachbarte Ketten über zwei ihrer Sauerstoffatome, so daß die Ketten über eine Rotation um 60° und über eine Versetzung um 5.18 Å miteinander in Beziehung stehen und so das helicale Strukturmotiv bilden (Abb. 2). Obwohl die Ag^I– NO_3^- -Wechselwirkungen schwach sind, führen sie also zur Bildung der dreidimensionalen Struktur. Die Punkte, an denen sich die Ketten kreuzen, können als Zentrum der Helix angesehen werden, und dort befinden sich überlappende Pyridineinheiten (Abb. 2 und 3). Wir glauben, daß diese Struktur bei anorganischen supramolekularen Verbindungen einzigartig ist, und halten für sehr bemerkenswert, daß sie sich wesentlich von der Struktur von $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]_\infty$ ^[11] unterscheidet, in

[*] Dr. P. Hubberstey, Prof. M. Schröder, M. A. Withersby, Dr. A. J. Blake, Dr. N. R. Champness, Dr. W.-S. Li
Department of Chemistry
University of Nottingham, University Park
Nottingham, NG7 2RD (Großbritannien)
Telefax: Int. +115/9513563
E-mail: P.Hubberstey@nottingham.ac.uk
M.Schröder@nottingham.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council und von der University of Nottingham unterstützt.

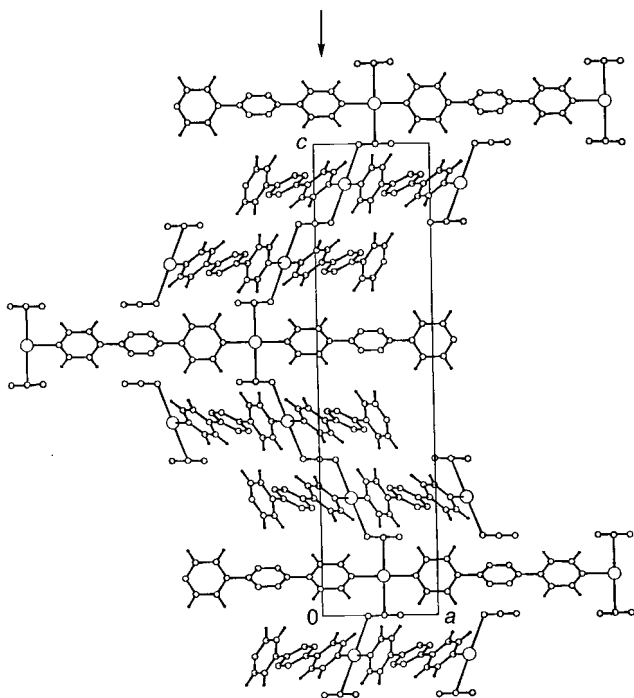


Abb. 2. Ansicht der helicalen Struktur von $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_x$ von der Seite, die die zentrale Rolle der NO_3^- -Ionen verdeutlicht. Die Lage der 6_1 -Schraubenachse ist mit einem Pfeil markiert.

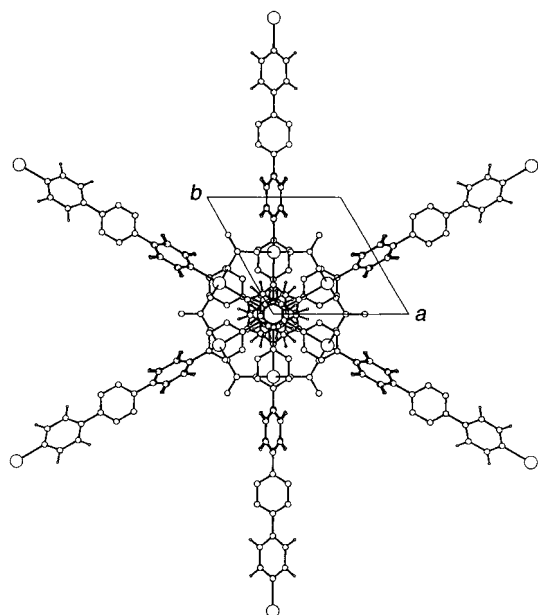


Abb. 3. Der Blick entlang der Helixachse von $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_x$ lässt die hexagonale Anordnung der Polymerketten erkennen.

dem lineare Ag^{I} -4,4'-bpy-Ketten vorliegen, die T-förmig über Ag-Ag-Wechselwirkungen ($\text{Ag}-\text{Ag} = 2.970(2) \text{ \AA}$) verbunden sind. Dies bestätigt die Bedeutung der Ligandenfunktionalität für die entstehende Struktur bei diesen Typen von anorganischen Netzwerken.

Das Ausmaß des Anioneneinflusses auf die Struktur von $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_x$ wird durch den Vergleich mit den Strukturen der sonst gleichen, isomorphen PF_6^- - und BF_4^- -haltigen Verbindungen $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{PF}_6)]_x$ bzw. $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{BF}_4)]_x$ deutlich. Diese wurden analog zur NO_3^- -Verbindung hergestellt und lieferten

nach ähnlichen Zeiten tiefrote, tafelförmige Kristalle. Die Strukturen dieser Verbindungen sind jedoch nach Röntgenstrukturanalysen^[17,18] vollkommen anders und vergleichsweise einfach: Lineare Ketten alternierend angeordneter Ag^{I} -Zentren und pytz-Liganden sind entlang der [101]-Richtung ausgerichtet. Die dreidimensionale Struktur der sonst gleichen 4,4'-bpy-Verbindung unterscheidet sich von den Strukturen dieser Verbindungen insofern, als bei diesen die Ketten Paare bilden, die über Ag-Ag-Wechselwirkungen ($\text{Ag}-\text{Ag} = 3.230(1) \text{ \AA}$ bei der PF_6^- - und $3.312(1) \text{ \AA}$ bei der BF_4^- -Verbindung) und π - π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten pytz-Liganden miteinander verbunden sind (Abb. 4). Weiterhin wechselwirkt jedes Ag^{I} -

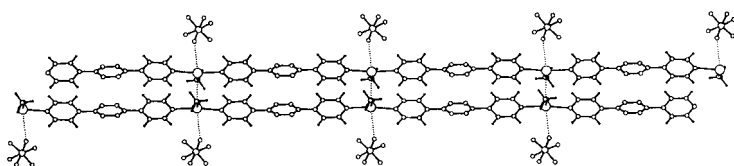


Abb. 4. Ansicht der linearen Kettenpaare in $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{X})(\text{MeCN})]_x$ ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, BF_4^-) für $\text{X} = \text{PF}_6^-$.

Zentrum in diesen Strukturen mit einem MeCN-Molekül des Solvens ($d_{\text{Ag}-\text{N}} = 2.648(4) \text{ \AA}$ bei der PF_6^- - und $2.637(2) \text{ \AA}$ bei der BF_4^- -Verbindung). Anders als in der NO_3^- -Verbindung sind diese Paare aus Ag-pytr-Ketten jedoch parallel angeordnet, und zwischen benachbarten Kettenpaaren gibt es keine signifikanten Wechselwirkungen, auch nicht, was besonders wichtig ist, über das Anion.

Die hier vorgestellte Verbindung $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_x$ ist nicht nur das erste Koordinationspolymer mit Wendeltreppenstruktur, sondern auch ein bemerkenswertes Beispiel für den anionengesteuerten Aufbau supramolekularer Verbindungen. Derzeit untersuchen wir, ob diese Steuerungsmöglichkeit auf andere Metall-Ligand-Netzwerke und auf andere Anionen übertragen werden kann.^[20]

Experimentelles

$[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_x$: Eine Lösung von 0.0365 g (0.2 mmol) AgNO_3 in 3 mL MeCN wurde über eine Lösung von 0.0505 g (0.2 mmol) pytz in 10 mL CH_2Cl_2 geschichtet. Die Lösungen wurden zwei Tage bei Raumtemperatur stehengelassen, wobei rote, hexagonale Kristalle erhalten wurden. C,H,N-Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{AgN}_3\text{O}_3$ ber. C 35.49, H 1.99, N 24.14; gef. C 35.42, H 1.81, N 23.98; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3048 (\text{w})$ 2952 (w), 2905 (w), 1616 (m), 1589 (m), 1558 (m), 1411 (m), 1384 (s), 1262 (m), 1111 (m), 1055 (m), 917 (m), 833 (m), 716 (m), 599 (s) cm^{-1} .

$[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{PF}_6)(\text{MeCN})]_x$ wurde analog zu $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_x$ mit AgPF_6 (0.0506 g , 0.2 mmol) statt AgNO_3 hergestellt. C,H,N-Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AgF}_6\text{N}_3\text{P}$ ber. C 31.72, H 2.09, N 18.50; gef. C 32.21, H 2.00, N 18.81; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3086 (\text{w})$ 3003 (w), 2952 (w), 1616 (m), 1590 (m), 1560 (m), 1411 (m), 1391 (s), 1262 (m), 1112 (m), 1056 (m), 917 (m), 833 (s), 717 (m), 599 (s), 560 (m) cm^{-1} .

$[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{BF}_4)(\text{MeCN})]_x$ wurde analog zu $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_x$ mit AgBF_4 (0.0506 g , 0.2 mmol) statt AgNO_3 hergestellt. C,H,N-Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AgBF}_4\text{N}_3$ ber. C 35.63, H 2.35, N 20.77; gef. C 35.52, H 2.18, N 20.67; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090 (\text{w})$ 3009 (w), 2953 (w), 1611 (m), 1589 (m), 1559 (m), 1411 (m), 1391 (s), 1263 (w), 1221 (w), 1055 (s), 1055 (m), 919 (m), 834 (m), 717 (m), 599 (s) cm^{-1} .

Eingegangen am 7. April,
veränderte Fassung am 19. Juni 1997 [Z10317]

Stichwörter: Helicale Strukturen • N-Liganden • Silber • Supramolekulare Chemie

- [1] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architecture*, American Chemical Society, Washington DC, 1992. Kap. 19; M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 1151.
- [2] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989; *Angew. Chem.* 1995, 107, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 35, 2311.

- [3] L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325; M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283.
- [4] A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1005, sowie noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2755.
- [6] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127.
- [7] P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779.
- [8] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature* **1995**, *374*, 792.
- [9] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7287.
- [10] R. Charonnat, P. Fabiani, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. **1955**, *241*, 1783.
- [11] F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413; O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295.
- [12] Strukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_x$: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{AgN}_3\text{O}_3$, rote, hexagonale Plättchen, Kristallabmessungen $0.61 \times 0.31 \times 0.19 \text{ mm}^3$, hexagonal, Raumgruppe $P6_3/22$ (Nr. 178), $a = 8.865(4)$, $c = 31.08(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 2115.3 \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $F(000) = 1200$, $\rho_{\text{ber}} = 1.913 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.44 \text{ mm}^{-1}$, $T = 300(2) \text{ K}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Stadi-4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im ω - θ -Scanmodus mit Scanbreiten von $1.50^\circ + 0.347 \tan \theta$ gesammelt ($5.2 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$, $-10 \leq h \leq +10$, $-10 \leq k \leq +10$, $-36 \leq l \leq +36$). Eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ($T_{\text{min}} 0.772$, $T_{\text{max}} 0.842$). Es wurden 1251 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0371$), davon 1050 mit $I \geq 2\sigma(I)$, in allen Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden[13] gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerungen gegen F^2 [14] verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und Wasserstoffatome nach dem Riding-Modell behandelt ($d_{\text{C-H}} = 1.00 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}} = 0.03 \text{ \AA}^2$). Ein Vier-Terme-Wichtungsschema nach Chebyshev[15] wurde verwendet. Abschließende R -Werte: $R = 0.033$, $wR2$ (alle Daten) $= 0.049$ [19].
- [13] A. Altomare, G. Casciaro, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli. (SIR-92), *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [14] D. J. Watkin, C. K. Prout, R. J. Carruthers, P. Betteridge, CRYSTALS Issue 10, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, Großbritannien, **1996**.
- [15] J. R. Carruthers, D. J. Watkin, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1979**, *35*, 698.
- [16] Ag-O-Abstände von $2.787(2) \text{ \AA}$ sind für derartige Wechselwirkungen zwischen Ag^+ -Zentren und NO_3^- -Ionen typisch[11].
- [17] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{PF}_6)(\text{MeCN})]_x$: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AgF}_6\text{N}_7\text{P}$, rote Täfelchen $0.62 \times 0.54 \times 0.27 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 9.242(3)$, $b = 13.695(2)$, $c = 14.010(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.68(3)^\circ$, $V = 1747.9(8) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 1040$, $\rho_{\text{ber}} = 2.014 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.31 \text{ mm}^{-1}$, $T = 220.0(2) \text{ K}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Stadi-4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im ω - θ -Scanmodus mit Scanbreiten von $4.0^\circ + 0.347 \tan \theta$ gesammelt ($5.7 \leq 2\theta \leq 50.1^\circ$, $-10 \leq h \leq +11$, $0 \leq k \leq +16$, $-5 \leq l \leq +16$). Eine ψ -Scan-Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ($T_{\text{min}} 0.521$, $T_{\text{max}} 0.628$). Es wurden 2914 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0567$), davon 2385 mit $I \geq 2\sigma(I)$, in allen Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden[13] gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden gegen F^2 [14] verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und Wasserstoffatome nach dem Riding-Modell behandelt ($\text{C-H} = 1.00 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}} = 0.03 \text{ \AA}^2$), ausgenommen die Wasserstoffatome von Methylgruppen ($d_{\text{C-H}} = 1.00 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}} = 0.06 \text{ \AA}^2$). Ein Drei-Terme-Wichtungsschema nach Chebyshev[15] wurde verwendet. Abschließende R -Werte: $R = 0.0738$, $wR2$ (alle Daten) $= 0.0414$ [19].
- [18] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{BF}_4)(\text{MeCN})]_x$: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AgBF}_4\text{N}_7$, rote Täfelchen $0.55 \times 0.33 \times 0.16 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 8.754(3)$, $b = 13.565(3)$, $c = 14.049(5) \text{ \AA}$, $\beta = 98.46(3)^\circ$, $V = 1650.1(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $F(000) = 928$, $\rho_{\text{ber}} = 1.813 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.254 \text{ mm}^{-1}$, $T = 220.0(2) \text{ K}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Stadi-4-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung im ω - θ -Scanmodus mit Scanbreiten von $1.50^\circ + 0.347 \tan \theta$ gesammelt ($5.2 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$, $-10 \leq h \leq +10$, $-16 \leq k \leq +16$, $-16 \leq l \leq +16$). Eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt ($T_{\text{min}} 0.6526$, $T_{\text{max}} 0.7993$). Es wurden 5494 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1252$), davon 4394 mit $I \geq 2\sigma(I)$, in allen Berechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden[13] gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerungen gegen F^2 [14] verfeinert. Die Struktur wies eine Fehlordnung entlang den Ag-pytz-Ag-Ketten und aller Atome außer den BF_4^- -Ionen auf. Die relativen Lagenbesetzungen waren 0.8 und 0.2, wobei die Geometrie des Liganden auf der niedriger besetzten Lage der gemittelten Geometrie des anderen gleichgesetzt wurde. Alle Atome auf höher besetzten Lagen wurden anisotrop und alle Atome auf niedriger besetzten Lagen isotrop verfeinert. An Ligandenatomen auf niedriger besetzten Lagen wurden keine Wasserstoffatome eingeführt, und das MeCN-Molekül auf niedriger besetzten Lagen wurde nicht verfeinert. Wasserstoffatome wurden nach dem Riding-Modell behandelt ($d_{\text{C-H}} = 1.00 \text{ \AA}$, $U_{\text{iso}} = 0.03 \text{ \AA}^2$). Ein Zwei-Terme-Wichtungsschema nach Chebyshev[15] wurde verwendet. Abschließende R -Werte: $R = 0.1065$, $wR2$ (alle Daten) $= 0.1095$ [19].
- [19] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-407272 ($[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_x$), -407273 ($[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{BF}_4)(\text{MeCN})]_x$) und -407274 ($[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{PF}_6)(\text{MeCN})]_x$) angefordert werden.
- [20] Anmerkung bei der Korrektur (15. September 1997): Ein verwandtes helicales Koordinationspolymer, das ebenfalls in der Raumgruppe $P6_3$ kristallisiert, wurde kürzlich beschrieben: S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 636.

Elektronenstruktur von Mangan(III)-Verbindungen aus Hochfrequenz-EPR-Spektren

Anne-Laure Barra, Dante Gatteschi,* Roberta Sessoli, Gian Luca Abbati, Andrea Cornia, Antonio C. Fabretti und Myriam G. Uytterhoeven

EPR-Spektren von Übergangsmetall-Ionen mit einer geraden Zahl ungepaarter Elektronen sind sehr schwierig zu erhalten, da im magnetischen Nullfeld das Grundzustands-Spinmultipllett durch Kristallfeldkomponenten niedriger Symmetrie stark aufgespalten wird. Ist die Nullfeldaufspaltung sehr viel größer als die im Spektrometer verwendete Mikrowellenenergie, sind die Übergänge nur noch in extrem hohen Magnetfeldern beobachtbar, wie sie normalerweise jedoch nicht zur Verfügung stehen. Dies ist bedauerlich, da durch EPR-Spektroskopie im Prinzip viel Information über die Umgebung und Elektronenstruktur des Übergangsmetall-Ions erhalten werden kann. Diese Situation beginnt sich aber in den letzten Jahren zunehmend zu ändern. Mit der Einführung von Hochfrequenz-Hochfeld-EPR-Spektrometern (HF-EPR)^[1] wird die Aufnahme von Spektren ganz-zahliger Spinmultiplets mit sehr starker Nullfeldaufspaltung möglich.

Mangan(III) ist für EPR-Studien sicherlich eines der unvorzählbarsten Metall-Ionen. Seine vier ungepaarten Elektronen führen in oktaedrischer Ligandenumgebung zu einem 5E_g -Grundzustand, der instabil gegenüber Jahn-Teller-Verzerrung ist. Die daraus resultierende Symmetrierniedrigung der Komplexe hat eine starke Nullfeldaufspaltung zur Folge, und entsprechend sind nur sehr wenige EPR-Spektren bekannt,^[2] wovon die meisten von verbotenen Übergängen innerhalb der Nicht-Kramer-Dubletts stammen.^[3] Lichtabsorptionen im fernen Infrarot wurden benutzt, um mit Mn^{III} dotierte Rutilen^[4] und einige Porphyrine^[5] zu charakterisieren. Nach unserem Wissen wurde bisher über kein HF-EPR-Spektrum einfacher Komplexe berichtet. Die Elektronenstruktur von Mn^{III} ist interessant, weil sie wichtig für so verschiedene Forschungsgebiete wie Photosystem II,^[6] kolossalen Magnetwiderstand^[7] und molekulare Magnete^[8] ist. Wir begannen daher mit der Untersuchung einfacher Mn^{III} -Komplexe mit dem HF-EPR-Spektrometer in Grenoble, das 500 GHz und 30 T erreichen kann und stellen hier das HF-EPR-Spektrum von $[\text{Mn}(\text{dbm})_3]$ ($\text{Hdbm} = 1,3$ -Diphenyl-1,3-propandion) vor, um zu zeigen, wie einfach

[*] Prof. D. Gatteschi, Dr. R. Sessoli
Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze
Via Maragliano 75/77, I-50144 Firenze (Italien)
Telefax: Int. + 55/354845
E-mail: gatteschi@chim1.unifi.it

G. L. Abbati, Prof. A. C. Fabretti, Dr. A. Cornia
Università degli Studi di Modena (Italien)

Dr. A. L. Barra
Laboratoire Champs Magnetiques Intenses- C.N.R.S. Grenoble (Frankreich)
M. G. Uytterhoeven
SIS-Consult, Heverlee (Belgien)