

- [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. Casciarano, 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)

EPR-Spektren detektiert und mit der Ligandenfeldtheorie erklärt werden können. Diese Arbeit eröffnet interessante Perspektiven für Untersuchungen von Mn^{III} -Verbindungen.

Eine wenig genaue Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Mn}(\text{dbm})_3]$ wurde kürzlich vorgestellt.^[9] Da die Koordinationsgeometrie am Mangan-Ion exakt bestimmt werden muß, um die HF-EPR Ergebnisse zu interpretieren, haben wir neue Datensätze gesammelt und damit die Struktur verfeinert.^[10] Das Koordinationspolyeder ist wegen der Jahn-Teller-Verzerrung tetragonal gestreckt und weicht somit deutlich von der idealisierten D_{4h} -Symmetrie ab.^[11]

Pulver-EPR-Spektren von polykristallinem $[\text{Mn}(\text{dbm})_3]$ wurden im Bereich 4.2–30 K sowohl bei 245.0 als auch bei 349.3 GHz mit einem selbstgebauten Spektrometer aufgenommen, für das als Strahlungsquelle ein Fern-Infrarot-Laser dient.^[12] Die bei 349.3 GHz und 15 K aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 1 gezeigt. Mit Variation der Temperatur

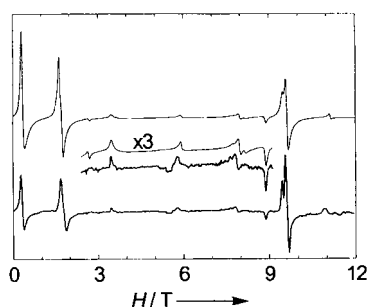


Abb. 1. Experimentelles (fett) und simuliertes Pulver-HF-EPR-Spektrum von polykristallinem $[\text{Mn}(\text{dbm})_3]$ bei 349.3 GHz und 15 K. Das Resonanzsignal des freien Elektrons liegt bei ca. 12.46 T.

ändern sich die relativen Intensitäten deutlich, da die Zeeman-Energie der thermischen Energie ähnelt. Dies ermöglicht die Bestimmung des Vorzeichens der Nullfeldaufspaltung. Im Bereich von 0–12 T sind mindestens elf Banden zu erkennen, wobei die stärksten Absorptionen bei niedrigem Feld auftreten. Dagegen zeigen die entsprechenden bei 245 GHz aufgenommenen Spektren (Abb. 2) weniger Banden (nur neun sind deutlich zu erkennen). Ebenso ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Übergänge drastisch. Das Spektrum von $[\text{Mn}(\text{dbm})_3]$ zeigt deutlich, daß die zur Nullfeldaufspaltung erforderliche Energie ähnlich groß ist wie die Energie der im Experiment verwendeten Strahlung (8.17 und 11.65 cm^{-1}). Selbst eine qualitative Zuordnung der Übergänge ist daher sehr schwierig, da in diesem Fall viele „verbotene“ Übergänge sichtbar sein können. Die Anpassung der Spektren wurde mit einem Programm von Weihe et al.^[13] vorgenommen, das auf der Basis von fünf $S = 2$ -Spinfunktionen die Matrix des Hamilton-Operators diagonalisiert [Gl. (a)]. Da die berechneten Übergänge sehr empfindlich auf

$$H = \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + S \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{a})$$

die Nullfeldaufspaltungsparameter D und E reagieren, konnten sowohl deren Größe als auch Vorzeichen sehr genau bestimmt werden. Dagegen ist der Einfluß der g -Werte deutlich geringer, weshalb diese weniger genau bestimmt sind. Um eine Überparametrisierung zu verhindern, nahmen wir $g_x = g_y$ an. Die besten Anpassungen der berechneten Spektren sind in Abbildung 1 und 2 gezeigt. Die Übereinstimmung ist sehr gut, sowohl für die Positionen als auch für die Intensitäten der Banden. Die besten Anpassungsparameter sind: $g_x = g_y = 1.99$, $g_z = 1.97$, $D = -4.35 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0.26 \text{ cm}^{-1}$. Versuchsweise wurden auch sym-

metrieeerlaubte Kristallfeldterme vierter Ordnung^[14] eingeführt, wodurch aber keine wesentliche Verbesserung der Fits resultierte. Diese Terme wurden daher im folgenden vernachlässigt.

Die Zuordnung der Banden zu den Übergängen kann mit Pseudorotationsplots und Hochfeldindizierung der Energieniveaus durchgeführt werden. Die Resonanzfelder der Übergänge werden in den drei Hauptebenen des g -Tensors berechnet, die als parallel zu denen des D -Tensor angenommen werden. Die bei niedrigstem Feld beobachtete Bande in Abbildung 1 wird der z -Komponente für den verbotenen Übergang $M = +2 \rightarrow M = -1$ zugeordnet, der durch Mischung der Zustände $M = +1$ und $M = -1$ teilweise erlaubt ist. Die Bande bei 1.8 T setzt sich zusammen aus der y -Komponente für den $1 \rightarrow 0$ -Übergang und der z -Komponente für den $2 \rightarrow 1$ -Übergang. Die anderen intensitätsstarken und strukturierten Banden bei ca. 9.8 T entsprechen den x - und y -Komponenten des $0 \rightarrow 1$ -Übergangs. Die stärksten Absorptionen in Abbildung 2 bei ca. 6.1 und 6.8 T gehören zu den y - bzw. x -Komponenten des $0 \rightarrow 1$ -Übergangs.

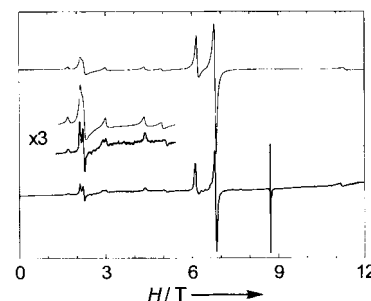


Abb. 2. Experimentelles (fett) und simuliertes Pulver-HF-EPR-Spektrum von polykristallinem $[\text{Mn}(\text{dbm})_3]$ bei 245.0 GHz und 15 K. Die schmale Linie bei ca. 8.75 T rührt vom Standard ($\alpha\alpha$ -Diphenyl- β -picrylhydrazyl, dpph) her.

Die Parameter für einen gestreckten oktaedrischen Komplex mit rhombischer Verzerrung sind auf einfachster Ebene nach Gleichung (b) mit der elektronischen Struktur^[15] verknüpft.

$$\begin{aligned} g_z &= g_e - \frac{8\lambda}{\Delta E(xy \rightarrow x^2 - y^2)}; \\ g_x &= g_e - \frac{2\lambda}{\Delta E(yz \rightarrow x^2 - y^2)}; \\ g_y &= g_e - \frac{2\lambda}{\Delta E(xz \rightarrow x^2 - y^2)}; \end{aligned} \quad (\text{b})$$

g_e ist der Wert des freien Elektrons, und die Energiedifferenzen ΔE beziehen sich auf die d-Orbitale, wie indiziert. $\lambda = \zeta/2S$, wobei ζ , die Spin-Orbital-Kopplungskonstante, ca. 90 cm^{-1} für das freie Mangan(III)-Ion ist.

Die Nullfeldparameter können über allgemeine Beziehungen [Gl. (c)] berechnet werden. Diese sollten gültig sein, wenn nur

$$D = 1/2 \lambda [g_z - 1/2 (g_x + g_y)]; E = 1/4 \lambda [g_x - g_y] \quad (\text{c})$$

die Zustände, die zu denselben Russell-Saunders-Multipletts $2S+1L$ gehören, miteinbezogen werden.

Die Energiedifferenzen ΔE der Übergänge können direkt aus den Elektronenspektren erhalten werden. In Toluol aufgenommene Spektren zeigten ein Maximum bei 9000 cm^{-1} und Schultern bei ca. 18000 und 21000 cm^{-1} . In Analogie zu $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ (Hacac = 2,4-Pentandion)^[16] ordneten wir die Bande bei niedrigster Energie ${}^5A_1 \leftarrow {}^5B_1$ zu, d. h. dem Übergang zwischen den beiden aufgespaltenen Niveaus des 5E_g -Grundzustandes in oktaedrischer Symmetrie. Die anderen beiden Banden entsprechen ${}^5B_2 \leftarrow {}^5B_1$ und ${}^5E \leftarrow {}^5B_1$. Für den Grundzustand von

[Mn(dbm)₃] nehmen wir 5B_1 an, in Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten gestreckten oktaedrischen Geometrie. Demnach ist $\Delta E(xy \rightarrow x^2 - y^2) = 18000 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E(xz, yz \rightarrow x^2 - y^2) = 21000 \text{ cm}^{-1}$. Mit diesen Werten und der Spin-Orbital-Kopplungskonstante für das freie Ion erhalten wir $g_{\parallel} = 1.96$ und $g_{\perp} = 1.99$, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Über Gleichung (c) erhalten wir den Nullfeldaufspaltungsparameter $D = -1.4 \text{ cm}^{-1}$. Das Vorzeichen ist in guter Übereinstimmung, der Wert ist jedoch nicht akzeptabel. Eine ähnliche Diskrepanz trat bereits in den Spektren Mangan(III)-dotierter Rutile^[4] auf. Die Unstimmigkeit zwischen Experiment und Rechnung wird der Vernachlässigung des angeregten $^3T_{2g}$ -Zustandes zugeschrieben, welcher durch die Besetzung von vier Elektronen in den t_{2g} -Orbitalen entsteht und in erster Näherung über einen Zusatzterm in den Nullfeldaufspaltungsparameter miteinbezogen werden kann [Gl. (d)]. Da-

$$D' = -\frac{\zeta^2}{6B + 5C + \Delta E(xz, yz \rightarrow z^2)} \quad (\text{d})$$

bei sind B und C die Elektronen-Abstoßungsterme, die für das freie Ion die Werte $B = 1140 \text{ cm}^{-1}$ und $C = 3675 \text{ cm}^{-1}$ annehmen. Mit den Gleichungen (c) und (d) errechnet sich der Nullfeldaufspaltungsparameter dann zu $D = -4.9 \text{ cm}^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Wir berechneten die Parameter des Spin-Hamilton-Operators auch noch auf allgemeinere Weise mit einem eigenen Computerprogramm auf der Grundlage des Angular-Overlap-Modells (AOM) für das Ligandenfeld.^[17] Die Energien der Zustände für eine d^5 -Konfiguration, wurden in einer Näherung mit schwachem Ligandenfeld über eine Diagonalisierung der vollen Matrix berechnet. Die berechneten elektronischen Energien und Eigenfunktionen sind somit in allen Ordnungen der Störungstheorie korrekt. Das Programm und seine Anwendungen auf ausgewählte Systeme wird an anderer Stelle publiziert werden. Die auf diese Weise erhaltenen Parameter des Spin-Hamilton-Operators können als die beste Erweiterung des störungstheoretischen Ansatzes angesehen werden [Gl. (a)–(c)].

Die Strategie der Anpassung war, die AOM-Parameter den Elektronenspektren zu entnehmen und damit die Parameter des Spin-Hamilton-Operators zu berechnen. Die Struktur von [Mn(dbm)₃] ist im wesentlichen orthoaxial, mit O-Mn-O-Winkeln nahe 90° oder 180° . Wir nahmen daher an, daß nur die Unterschiede in den Bindungslängen für die Elektronenstruktur des Komplexes verantwortlich sind. In einem orthoaxialen Komplex können die d-Energieniveaus wie in Lit.^[18] beschrieben werden. Mit diesen Werten lassen sich die Energien der elektronischen Übergänge mit den Gleichungen (e)–(g) ausdrücken.

$$E(^5A_1 \leftarrow ^5B_1) = \nu_1 = e_{\sigma}^x + e_{\sigma}^y - 2e_{\sigma}^z \quad (\text{e})$$

$$E(^5B_2 \leftarrow ^5B_1) = \nu_2 = 3/2 e_{\sigma}^x + 3/2 e_{\sigma}^y - 2 e_{\pi}^x - 2 e_{\pi}^y \quad (\text{f})$$

$$E(^5E \leftarrow ^5B_1) = \nu_3 = 3/2 e_{\sigma}^x + 3/2 e_{\sigma}^y - 2 e_{\pi}^x - 2 e_{\pi}^z \quad (\text{g})$$

Da wir aus den Elektronenspektren keinen Hinweis auf eine niedrigere als axiale Symmetrie haben, setzten wir zunächst $e_{\sigma,\pi}^x = e_{\sigma,\pi}^y$. Mit diesem Ansatz können die elektronischen Übergänge über vier Parameter angepaßt werden. Die Verwendung der entsprechenden Werte für die beobachteten Übergänge und das Festhalten zum Beispiel des e_{π}^z -Wertes auf 1000 cm^{-1} führt zu den berechneten Werten für $e_{\sigma}^x = 4833 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}^y = 9333 \text{ cm}^{-1}$ und $e_{\pi}^x = 2500 \text{ cm}^{-1}$. Umrechnung der AOM-Parameter in die üblichen Kristallfeldparameter Dq über die Beziehung $Dq = 3/10 e_{\sigma} - 4/10 e_{\pi}$, ergibt einen Dq -Wert von

1050 cm^{-1} für die axialen Liganden und 1800 cm^{-1} für die äquatorialen Liganden.

Mit diesen Werten wurden die Parameter des Spin-Hamilton-Operators wie zuvor beschrieben berechnet. Zuerst wurden die Beiträge der angeregten Russell-Saunders-Multipletts mit $S < 2$ vernachlässigt. Der berechnete D -Wert von -1.35 cm^{-1} stimmt gut mit dem aus den störungstheoretischen Gleichungen (b) und (c) erhaltenen überein. Dieselben Rechnungen wurden unter Einbeziehung aller angeregter Russell-Saunders-Terme wiederholt. Die Ergebnisse sind $g_x = g_y = 1.99$, $g_z = 1.96$ und $D = -4.57 \text{ cm}^{-1}$. In diesem Fall kann die Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Nullfeldaufspaltung als sehr gut angesehen werden. Für die Terme vierter Ordnung wurden bemerkenswerterweise endliche Parameter in der Größenordnung von 10^{-4} cm^{-1} errechnet. Dies kann sehr große Bedeutung für die Interpretation der magnetischen Eigenschaften von Clustern haben, die Quantentunnel-Effekte der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen zeigen.^[19]

Verbesserungen der Anpassung könnten erzielt werden, indem die Unterschiede der Ligandenfeldparameter für die äquatorialen Liganden miteinbezogen werden. Der mittlere Mn-O Abstand für die x -Achse beträgt 1.913 \AA , für die Liganden entlang der y -Achse 1.933 \AA . Demnach ist leichte Anisotropie zu erwarten. Unter der Annahme, daß der berechnete Unterschied der Dq -Werte für die axialen und äquatorialen Liganden auf einem exponentiellen Abfall des Parameters mit zunehmendem Metall-Ligand-Abstand beruht, ergeben sich die Dq -Parameter für die Liganden auf der x - bzw. y -Achse zu 1850 und 1750 cm^{-1} . Mit $e_{\sigma}^x = 9595 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi}^x = 2570 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\sigma}^y = 9080 \text{ cm}^{-1}$, $e_{\pi}^y = 2430 \text{ cm}^{-1}$ und den vorher erhaltenen Werten für die axialen Liganden ergeben sich $g_x = 1.99$, $g_y = 1.99$, $g_z = 1.96$, $D = -4.55 \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0.28 \text{ cm}^{-1}$, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

[Mn(dbm)₃] ist der erste molekulare Mangan(III)-Komplex, für den eine detaillierte Analyse der EPR-Parameter durchgeführt werden konnte. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß HF-EPR-Spektroskopie die g -Faktoren und die Nullfeldaufspaltung von Mangan(III)-Komplexen leicht zugänglich macht. Der Erfolg der Ligandenfeldanalyse bestätigt, daß Strukturinformationen leicht aus den Spektren erhalten werden können. Weiterhin zeigten wir, wie es möglich ist, durch einfache Messung von Elektronenspektren in Lösung, für pseudooktaedrische Mangan(III)-Komplexe eine vernünftige Abschätzung der g - und D -Tensoren vorzunehmen. Wir haben keine Hyperfeinaufspaltungen in unserer Probe beobachtet. Wegen der guten Interpretationsmöglichkeiten für die anderen Tensoren kann jedoch angenommen werden, daß die Ligandenfeldanalyse ebenso für die A -Tensoren geeignet ist. Dies ist von großer Bedeutung für die derzeitigen Bemühungen um das Verständnis von Photosystem II.

Experimentelles

[Mn(dbm)₃] wurde auf einem anderen Weg als zuvor für Mangan(III)-tris(β -diketonat)-Komplexe beschrieben synthetisiert:^[20] Hdbm (4.4 mmol) und Triethylamin (12 mmol) wurden in 40 mL wasser- und sauerstofffreiem CH_3CN unter Stickstoff gelöst. Festes $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) wurde zugegeben und die Lösung für 1.5 Stunden unter Stickstoff gerührt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und unter Rühren erneut in CH_3CN gelöst. Bei Kontakt mit Luftsauerstoff ging der Niederschlag nach und nach in Lösung, und die Mischung wurde allmählich braun; schwarze, glänzende Kristalle von [Mn(dbm)₃] bildeten sich schnell. Die Reinheit der Proben wurde über Elementaranalysen überprüft. Ber. für $\text{MnC}_{45}\text{H}_{33}\text{O}_6$: C 74.58 , H 4.59% , gef. C 74.84 , H 4.57%

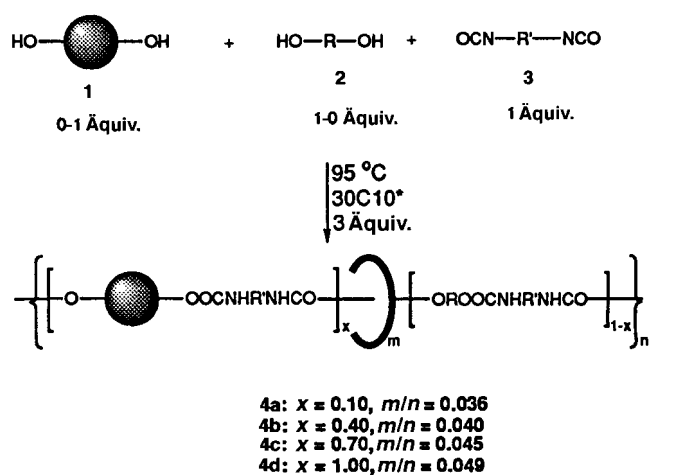
Eingegangen am 29. April 1997 [Z 10397]

Stichwörter: Elektronenstruktur • ESR-Spektroskopie • Mangan

- [1] G. R. Eaton, S. S. Eaton, *Magn. Reson. Rev.* **1993**, *16*, 157; G. R. Eaton, S. S. Eaton, *Handbook of Electron Spin Resonance*, Vol. 2, (Hrsg.: C. P. Poole, Jr., H. Farach) American Institute of Physics, im Druck.
- [2] F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonances of d-Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [3] S. L. Dexheimer, J. W. Gohdes, M. K. Chan, K. S. Hagen, W. H. Armstrong, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8923; R. A. Serway, K. Berlinger, K. A. Müller, R. W. Collins, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 4761.
- [4] H. J. Gerritsen, E. B. Sabisky, *Phys. Rev.* **1963**, *132*, 1507.
- [5] G. C. Brackett, P. L. Richards, W. S. Caughey, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4383.
- [6] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153.
- [7] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormach, R. A. Fastnacht, *Science* **1994**, *264*, 413.
- [8] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [9] E. G. Zaitseva, I. A. Baidina, P. A. Stabnikov, S. V. Borisov, I. K. Igumenov, *Zh. Strukt. Khim.* **1990**, *31*, 184; *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 88602h.
- [10] Kristalldaten für $\text{MnC}_{45}\text{H}_{33}\text{O}_6$: $M_r = 724.69$, Kristallgröße $0.5 \times 0.6 \times 0.5$ mm, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $T = 298$ K, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.882(1)$, $b = 9.989(1)$, $c = 21.466(2)$ Å, $\beta = 92.730(6)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3615.8(5)$ Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany), unter der Hinterlegungsnummer CSD-406981 angefordert werden.
- [11] Die trans-M-O-Bindungslängen sind: Mn-O1 2.109(2), Mn-O3 2.142(2); Mn-O5 1.935(2), Mn-O4 1.931(2); Mn-O2 1.917(2), Mn-O6 1.908(2) Å. Die Winkel am Mn-Atom weichen um weniger als 4.0° vom Idealwert von 90° ab.
- [12] F. Muller, M. A. Hopkins, N. Coron, M. Grynberg, L. C. Brunel, G. Martinez, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 3681; A. L. Barra, L. C. Brunel, J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 107.
- [13] C. J. H. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsen, H. Weihe, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1216.
- [14] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions*, Dover, New York, **1986**.
- [15] J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, **1961**.
- [16] J. P. Fackler, Jr., T. S. Davis, I. D. Chawla, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 130.
- [17] A. Bencini, I. Ciofini, M. G. Uytterhoeven *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [18] A. B. P. Lever, *Inorganic Electron Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [19] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830; L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145; A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 8192.
- [20] R. G. Charles, B. E. Bryant, *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 183; J. G. Gordon II, M. J. O'Connor, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 381.

kung zwischen den Esterbindungen und den Cyclen gibt.^[5c, 5d] Werden jedoch blockierende Gruppen (BG) mit Tetraphenyleinheiten in der Kette eingeführt, wird der Kronenether von diesen BG-Einheiten beeinflusst.^[6] Während kleine molekulare Shuttles bereits gut untersucht sind,^[1b, 1c] wurde erst kürzlich das Augenmerk auf oligomere^[7] und polymere Shuttles^[8, 9] gelenkt, die aus Paraquat-Chargetransfer-Einheiten aufgebaut sind, bei denen die Ringe zwischen Lösungsmitteln und Polymerückgrat pendeln. Wir berichten hier über die Herstellung eines neuartigen polymeren molekularen Shuttle mit Polyurethan-haltigen BG-Einheiten als Rückgrat und Kronenethern ([30]Krone-10, 30C10) als cyclischen Einheiten, wobei letztere sich ausschließlich an der Polymerkette bewegen. Darüber hinaus ist dies das erste Beispiel dafür, daß der Aufenthaltsort der Makrocyclen in Polyrotaxanen über Lösungsmittelleffekte zu steuern ist.

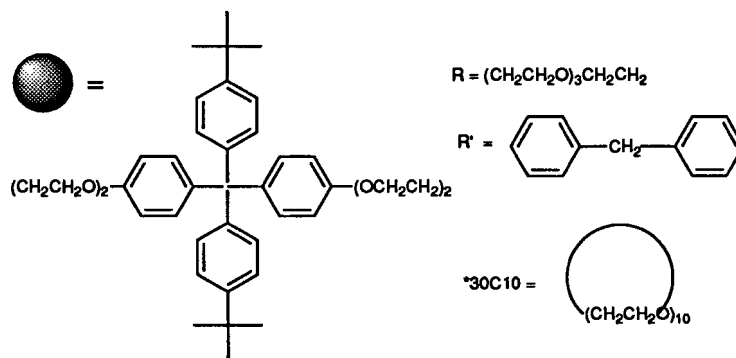
Die Copoly(urethan-30C10-rotaxane) **4a**, **4b** und **4c** und das Homopoly(urethan-30C10-rotaxan) **4d** werden aus dem BG-Diol **1**, Tetraethylenglycol **2** und 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) (**MDI 3**) durch Lösungspolymerisation mit 30C10 als Lösungsmittel hergestellt (Schema 1 und Tabelle 1). Hierfür



Steuerung der Mikrostruktur in polymeren molekularen Shuttles: lösungsmittelinduzierte Lokalisierung von Makrocyclen in Poly(urethankronenetherrotaxanen)**

Caiguo Gong und Harry W. Gibson*

Polyrotaxane, die durch „Auffädeln“ von Makrocyclen auf einem Polymerrückgrat oder auf Seitenketten von Polymeren gebildet werden, wurden in den letzten zwanzig Jahren intensiv untersucht.^[1–6] Cyclodextrine^[2–4] und Kronenether^[5, 6] werden häufig als cyclische Komponenten zur Herstellung dieser Polyrotaxane verwendet. In Poly(ester-rotaxanen) sind Kronenether frei beweglich entlang des Polymerrückgrates. Sie aggregieren als separate Phase, weil es keine signifikante Wechselwir-



Schema 1. Synthese der Poly(urethan-30C10-rotaxane) **4a–4d**.

Tabelle 1. Die Einsatzstoffe für **4a–4d** [a].

Produkte	BG-Diol 1 [mg/mmol]	Glycol 2 [mg/mmol]	MDI 3 [mg/mmol]	30C10 [gmmol]
4a	63.9/0.100	174.8/0.900	250.3/1.000	1.321/3.000
4b	255.5/0.400	116.5/0.600	250.3/1.000	1.321/3.000
4c	447.2/0.700	58.3/0.300	250.3/1.000	1.321/3.000
4d	638.8/1.000	0/0	250.3/1.000	1.321/3.000

[a] Polymerisation bei 95 °C über 7 h.

[*] Prof. H. W. Gibson, C. Gong
 Department of Chemistry
 Virginia Polytechnic Institute and State University
 Blacksburg, VA 24061 (USA)
 Telefax: Int. + 540/231-8517
 E-mail: hwgibson@vt.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Division of Materials Research, gefördert. (Grant No. DMR-93-20196). Wir danken Prof. H. Dorn in unserer Abteilung für die Anregungen zu den T_g -Messungen.