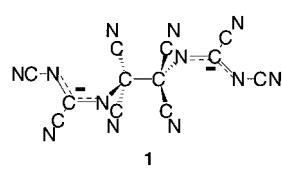


## Struktur und Eigenschaften von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ , dem ersten paramagnetischen tetraedrischen Cyanometallatkomplex\*\*

Wayne E. Buschmann, Atta M. Arif und Joel S. Miller\*

Cyanid ist ein gut untersuchter Ligand mit starkem Ligandenfeld, mit dem viele homoleptische Cyanometallatkomplexe erhalten wurden.<sup>[1]</sup> Da der Ligand klein und die Komplexe häufig sehr stabil sind, handelt es sich in vielen Fällen um koordinativ gesättigte 18-Elektronen-Komplexe. Beispiele sind die oktaedrischen Komplexe  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{z-}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ), die achtfach koordinierten Komplexe  $[\text{M}(\text{CN})_8]^{z-}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ), die diamagnetischen quadratisch-planaren  $d^8$ -Komplexe  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{z-}$  ( $\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$ ) sowie die tetraedrischen  $d^{10}$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{Hg}^{\text{II}}$ ). Die Synthese des quadratisch-planaren Low-spin- $d^7$ -Komplexes  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $S = 1/2$ )<sup>[1b]</sup> ist ein weiterer Beleg für das starke Ligandenfeld von Cyanid, denn derartige  $d^7$ -Komplexe sind selten. Das Interesse an Verbindungen dieser Art ist in neuerer Zeit wieder erwacht, da sowohl bei relativ hohen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur ferro- und ferrimagnetische Ordnungsphänomene nachgewiesen<sup>[2]</sup> und Sauerstoff reversibel gebunden wurde.<sup>[3]</sup> Vor kurzem stellten wir den  $d^3$ -Komplex  $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]$  ( $\text{PPN} = [\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPh}_3]^+$ ) her ( $S = 3/2$ ).<sup>[4]</sup> Hier berichten wir über dessen photochemische Zersetzung zum 13-Elektronen-Komplex  $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ , der der erste einer neuen Klasse von magnetischen Cyanometallaten mit tetraedrischer Struktur ist, die koordinativ ungesättigt sind.

Lösungen der gelben  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]^{2-}$ -Ionen zersetzen sich bei Lichteinwirkung auf komplexe Weise zu verschiedenen Produkten. Nach einem Zehn-Elektronen-Prozeß entsteht



{(1,1,2,2-Tetracyan-1,2-ethanediyl)bis[imino(cyanomethylene)]}bis[cyan-amid] $^{2-}$  **1**  
 $[(\text{C}_{12}\text{N}_{12})^{2-}]^{[5]}$  und  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ .<sup>[6]</sup> Die Kristallstruktur von  $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1).<sup>[7]</sup>

Die Mn-C- und die C-N-Abstände betragen im Mittel 2.159 bzw. 1.133 Å, und die C-Mn-C- sowie die Mn-C-N-Winkel weisen mittlere Werte von 104.2 bzw. 177.05° auf. Der mittlere P-N-Abstand im Kation weist den typischen Wert von 1.583 Å auf, und der P-N-P-Winkel beträgt 136.4°. Jedes Anion ist im Kristall von acht Kationen umgeben. Die Mn-CN-Bindungen sind mit 2.16 Å ungewöhnlich lang, während die C-N-Bindungen nur unwesentlich kürzer als normalerweise sind. Die mittleren Mn-CN-Abstände (in Klammern sind die C-N-Abstände angegeben) in  $\text{Na}_4[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>[8a]</sup>  $\text{K}_3[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ,<sup>[8b]</sup>  $\text{Cs}_2\text{Li}[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ,<sup>[8c]</sup> und  $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]$ ,<sup>[4]</sup> betragen 1.95 (1.16), 2.00 (1.14), 1.98 (1.15) bzw.

[\*] Prof. J. S. Miller, W. E. Buschmann, A. M. Arif

Department of Chemistry, University of Utah  
 315 S. 1400 E. RM Dock, Salt Lake City, UT 84112-0850 (USA)  
 Fax: (+1) 801-581-8433  
 E-mail: jsmiller@chemistry.utah.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US-Energieministerium (DE-FG03-93ER45504) und von der ACS-PRF (30722-AC5) gefördert.

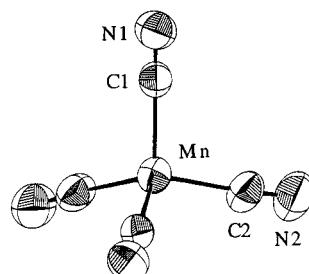


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ions mit den Atombezeichnungen. Die Atome sind als Ellipsoide für eine Wahrscheinlichkeit von 30 % dargestellt. Ausgewählte Bindungsängste [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Mn-C1 2.151(6), Mn-C2 2.164(5), C1-N1 1.139(6), C2-N2 1.126(5); C1-Mn-C2 104.1(2), Mn-C1-N1 174.6(5), Mn-C2-N2 179.5(4).

1.97 (1.15) Å. Der tetraedrische Komplex  $\text{K}_2[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  hat Zn-CN- und C-N-Bindungen mit den Längen 2.024 bzw. 1.157 Å.<sup>[9]</sup> Dies deutet darauf hin, daß die Cyanidionen vorwiegend als  $\sigma$ -Donoren ohne wesentliche  $\pi$ -Rückbindungen gebunden sind. Dies geht auch aus den IR- und den Raman-Spektren hervor. Da die Mn-CN-Bindungen keinen Mehrfachbindungscharakter aufweisen, eignet sich  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  gut dazu, den kovalenten Radius der Mn<sup>II</sup>-Zentren auf ähnliche Weise abzuschätzen wie die kovalenten Radien in  $[\text{M}^0(\text{dien})(\text{CO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$ ).<sup>[10]</sup> Geht man von einer mittleren Mn-CN-Bindungsänge von 2.16 Å aus und subtrahiert den Radius von Kohlenstoff (0.77 Å),<sup>[11]</sup> so erhält man mit 1.39 Å einen Wert, der auch bei  $[\text{Mn}^0(\text{dien})(\text{CO})_3]$ -Komplexen erhalten wurde. Er erscheint plausibel, weil der Mn<sup>II</sup>-CN-Abstand um 0.14 Å größer als der Zn<sup>II</sup>-CN-Abstand ist. Dies ist in Einklang mit dem abgeschätzten Kovalenzradius von Mn<sup>II</sup>-Zentren, der um 0.19 Å größer als der Kovalenzradius von Zn<sup>II</sup>-Zentren ist.<sup>[11]</sup>

Die elektronische Struktur ließ sich anhand der magnetischen Eigenschaften bestimmen. Das Ligandenfeld von Cyanid ist wie bei allen anderen Percyano-Übergangsmetallkomplexen stark, was für einen Low-spin- $^2T_2$ -Grundzustand ( $S = 1/2$ ) spricht. Aber die gegenüber den  $O_h$ -Komplexen wesentlich geringere Kristallfeldaufspaltung bei den  $T_d$ -Komplexen deutet auf einen High-spin- $^6A_1$ -Grundzustand ( $S = 5/2$ ) hin, was sich durch magnetische Messungen bestätigen ließ; dabei trat ein magnetisches Moment von 5.99  $\mu_{\text{B}}$  auf, das ausgezeichnet mit dem vorhergesagten Spin-only-Wert von 5.92  $\mu_{\text{B}}$  übereinstimmt.

Die Schwingungsspektren von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  enthalten starke  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Banden bei  $2205 \text{ cm}^{-1}$  (Nujol, IR) und bei  $2209 \text{ cm}^{-1}$  (Feststoff, Raman). Sie wurden nach Vergleich mit den bei  $\text{K}_2[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ <sup>[13]</sup> gemachten Zuordnungen dem IR-erlaubten Übergang  $\tilde{\nu}_5(F_{1u})$  und den Raman-erlaubten Übergängen  $\tilde{\nu}_1(A_{1g})$  und  $\tilde{\nu}_5(F_{2g})$  zugeordnet.<sup>[12]</sup> Demzufolge sollte die CN-Gruppe ohne Beiträge von d- $\pi^*$ -Rückbindungen gebunden sein. Schwache Absorptionen bei ca. 298, 266 und  $241 \text{ cm}^{-1}$  röhren wahrscheinlich von  $\tilde{\nu}_{\text{MC}}$  sowie  $\tilde{\nu}_{\text{MCN}}$ -Schwingungen her ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  und  $F_{2g}$ ); jedoch sind die Zuordnungen nicht ohne zusätzliche Informationen möglich. Sie liegen energetisch um ca. 50  $\text{cm}^{-1}$  tiefer als die drei Banden von  $\text{K}_2[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  bei 348 ( $\tilde{\nu}_6$ ), 340 ( $\tilde{\nu}_2$ ) und 216  $\text{cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_3$ ).<sup>[12]</sup>

Die bei Raumtemperatur an Lösungen mit  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen erhaltenen ESR-Spektren weisen die für High-spin-Mn<sup>II</sup>-Zentren typischen Signale auf.<sup>[14]</sup> Bei Konzentrationen  $\leq 1 \text{ mM}$  ist die erwartete Sechs-Linien-Hyperfeinstruktur für  $^{55}\text{Mn}$ -Zentren ( $I=5/2$ ) in Lösung isotrop und bei  $g=2.003(1)$  mit einer mittleren Hyperfeinkopplungskonstante von  $|A|=71\pm1 \text{ G}$  zentriert (Abb. 2 a).<sup>[15a]</sup> Den ESR-Spektren gefro-

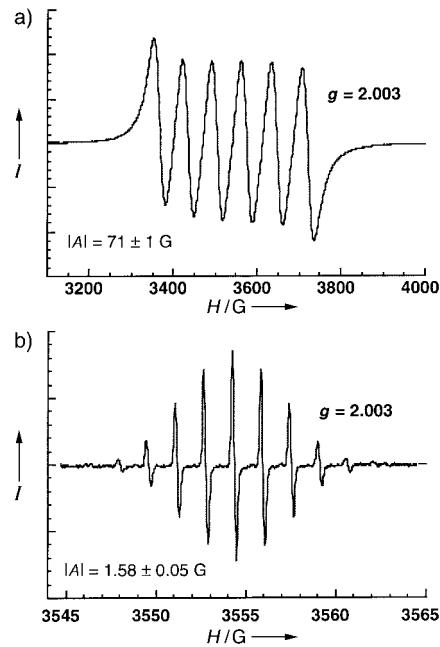


Abb. 2. ESR-Spektrum von  $[\text{PPN}]_{2}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  bei  $300 \text{ K}$ ,  $1.0 \text{ mM}$  ( $|A|=71\pm1 \text{ G}$ ) (a) sowie bei  $1.5 \text{ mM}$  ( $|A|=1.58\pm0.05 \text{ G}$ ) (b) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $9.930 \text{ GHz}$ . Das Signal kann einem Cyanocarbonradikal zugeordnet werden.

rener Lösungen ( $T=78 \text{ K}$ ) können Hinweise auf einzelne Gitterplätze entnommen werden, d.h., sie verändern sich beim Einfrieren und weisen ein rhombisches Linienprofil auf. Der  $g$ -Wert steigt leicht auf  $2.012(1)$  an.<sup>[15b]</sup> Die Temperaturabhängigkeit des Linienprofils wurde bereits bei Methanolösungen von  $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{ClO}_4)_2$  festgestellt.<sup>[14e]</sup>

War die Konzentration größer als ca.  $1 \text{ mM}$ , verringerte sich die Intensität des Sechs-Linien-Signalmusters, während ein sehr schmales und scharfes Elf-Linien-Signal bei  $g=2.003(1)$  stärker wurde. Das Verhältnis der relativen integrierten Signalflächen war  $0.026:0.063:0.23:0.51:0.83:1.00:0.83:0.51:0.23:0.063:0.026$  (Abb. 2 b). Die abnehmende Signalintensität deutet auf Wechselwirkungen der Mn<sup>II</sup>-Zentren mit nächsten Nachbarn hin, die zu einem im ESR-Spektrum nicht detektierbaren System mit ganzzahligem Spin führen. Oberhalb einer Konzentration von  $1.5 \text{ mM}$  blieb dieses neue Signal scharf und nahm an Intensität zu, während das ursprüngliche breiter wurde und in der Grundlinie unterging. Das Signal ist  $16.0 \text{ G}$  breit, und die mittlere Hyperfeinkopplungskonstante  $|A|$  beträgt  $1.58\pm0.05 \text{ G}$ ; die zwischen den Einzelsignalen gemessenen Linienbreiten sind innerhalb der experimentellen Auflösung gleich. Ein Elf-Linien-Muster ist charakteristisch für ungepaarte Elektronen, die zwischen zwei Mn<sup>II</sup>-Zentren delokalisiert sind. Jedoch ist die Hyperfeinaufspaltung zu klein für diese Interpretation, und die  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Schwingung

verändert sich in Lösung sogar bei ca.  $10 \text{ mM}$  nicht. Die Hyperfeinaufspaltung weist auf eine Kopplung ungepaarter Elektronen zwischen  $^{55}\text{Mn}^{\text{II}}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Zentren hin.<sup>[16]</sup> Weil aber keine Mn<sup>II</sup>-Hyperfeinaufspaltung auftritt, ist die Identität dieser Spezies unbekannt. Höchstwahrscheinlich handelt es sich um ein Cyanocarbonradikal.

In Lösung gibt es zwischen den  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen signifikante Wechselwirkungen, wie aus der Konzentrationsabhängigkeit des ESR-Spektrums hervorgeht. Bei ESR-Spektren wässriger Lösungen, die Mn<sup>II</sup>-Ionen enthalten, treten unterhalb von  $10 \text{ mM}$  keine Linienverbreiterungen auf, vermutlich wegen einer gesättigten Koordinationssphäre, die intermolekulare Wechselwirkungen verhindert. Dagegen gibt es auch bei  $3.2 \text{ M}$  noch ein einzelnes breites Signal.<sup>[14c]</sup> Wegen der geringen Koordinationsneigung des Lösungsmittels und wegen der Fähigkeit von Cyanid, Metallionen über das C- und das N-Atom zu binden, verformt sich das  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ion vermutlich, wenn es mit einem anderen  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ion wechselwirkt. Daher könnten sich die Cyanidliganden wendrehen, so daß nichtlineare Mn-CN-Bindungen entstehen, die die Stickstoff-Hyperfeinkopplung ermöglichen.

Das UV/Vis-Spektrum von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  ist für Mn<sup>II</sup>-Ionen atypisch<sup>[17]</sup> und folgt auch nicht dem Lambert-Beer-Gesetz, denn es verändert sich signifikant mit der Konzentration. Das verhindert die Zuordnung der Paritäts- und Spin-verbotenen d-d-Übergänge. Dieses Verhalten weist auch auf die intermolekularen Wechselwirkungen in Lösung hin, die aus den ESR-Spektren abgeleitet wurden.

Eingegangen am 25. August 1997 [Z 10852]

**Stichwörter:** ESR-Spektroskopie • Magnetismus • Mangan

- [1] a) A. G. Sharpe, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, New York, **1976**; b) S. J. Carter, B. M. Foxman, L. S. Stuhl, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2888; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *10*, 4265; c) K. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1996**, *45*, 283.
- [2] a) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9213; b) T. Mallah, S. Ferlay, C. Auburger, C. Helary, F. L'Hermite, F. Ouahes, J. Vaissermann, M. Verdaguer, P. Veillet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *273*, 141; c) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701; d) W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397; e) W. R. Entley, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5165; f) W. R. Entley, C. R. Treadway, G. S. Girolami, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *273*, 153.
- [3] D. Ramprasad, P. Pez, B. H. Toby, T. J. Markley, R. M. Pearlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10 694.
- [4] W. E. Buschmann, C. Vazquez, R. S. McLean, M. D. Ward, N. J. Jones, J. S. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 409.
- [5] W. E. Buschmann, A. M. Arif, J. S. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2343.
- [6] Eine wasserfreie sauerstofffreie Lösung von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  ( $1.546 \text{ g}$ ,  $0.847 \text{ mmol}$ ) in  $10 \text{ mL}$  einer 1:1-Mischung aus MeCN und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde dem Sonnenlicht ausgesetzt, bis die anfangs gelbe Lösung dunkelrot war. Sie wurde dann mit  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet, so daß burgunderrote Prismen von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  auskristallisierten. Die Ausbeute betrug  $314 \text{ mg}$  ( $30\%$ ). IR (Nujol):  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}=2205\pm1 \text{ cm}^{-1}$ ; Raman:  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}=2209\pm1 \text{ cm}^{-1}$ ;  $T=206^\circ\text{C}$  (Zersetzung). Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{76}\text{H}_{60}\text{MnN}_6\text{P}_4$ : C 73.84, H 4.82, N 6.80; gef. C 73.62, H 4.97, N 6.75. Die Thermolyse von  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  lieferte auch  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{CN})_4]$ . Ferner wurde  $(\text{Et}_3\text{N})_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  hergestellt, das nahezu die gleichen spektroskopischen Eigenschaften hat.

- [7] Kristallstrukturanalyse von  $C_{76}H_{60}MnN_6P_4$ ,  $M_r = 1236.20$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 23.001(6)$ ,  $b = 12.810(3)$ ,  $c = 23.820(8)$  Å,  $\beta = 111.59(2)^\circ$ ,  $V = 6525.94$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.258$  g cm $^{-3}$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, Kristallabmessungen  $0.48 \times 0.47 \times 0.38$  mm $^3$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ,  $R_w(F)$  [ $R(F)$ ] = 0.0500 [0.0425], für 3011 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ . Die Daten wurden mit einem CAD4-Diffraktometer aufgenommen, und die Kristallstruktur wurde mit der MOLEN-Software von Enraf Nonius berechnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179178“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) N.-G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2335; b) A. Tullberg, N.-G. Vannerberg, *ibid.* **1974**, *28*, 551; c) B. I. Swanson, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 283.
- [9] a) R. G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 774; b) A. Sequeira, R. Chidambaram, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 910.
- [10] F. A. Cotton, D. C. Richardson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1851.
- [11] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Harper Collins, New York, **1993**, S. 292.
- [12] Wegen eines Untergrunds mit hoher Emission ist es beim  $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})]$  schwierig, gut aufgelöste Raman-Spektren bei Absorptionen mit geringer Intensität zu erhalten, sogar mit einer 764.925-nm-Anregungslinie (Ti-Saphir).
- [13] L. H. Jones, B. I. Swanson, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 5401.
- [14] a) I. S. Chan, B. M. Fung, H. Lütje, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2121; b) B. B. Garrett, L. O. Morgan, *ibid.* **1966**, *44*, 890; c) C. C. Hinkley, L. O. Morgan, *ibid.* **1966**, *44*, 898; d) A. W. Nolle, L. O. Morgan, *ibid.* **1962**, *36*, 378; e) L. Burlamacchi, E. Tiezzi, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *4*, 173.
- [15] a) Diese Resonanz ist ca. 384 G breit, und die zwischen den Einzelsignalen gemessenen Linienbreiten verändern sich bei größer werdenden Feldern folgendermaßen: 69, 70, 71, 72,  $73 \pm 1$  G. b) Diese Resonanz ist etwa 414 G breit, und die mittlere Hyperfeinkopplungskonstante  $|A|$  beträgt  $71 \pm 1$  G. Die zwischen den Einzelsignalen gemessenen Linienbreiten verändern sich bei größer werdenden Feldern folgendermaßen: 56, 68, 73, 78,  $80 \pm 1$  G.
- [16] a) J. R. Shock, M. T. Rogers, *J. Mag. Res.* **1975**, *18*, 157; b) H. A. Kuska, M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3034; c) K. D. J. Root, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2366; d) M. B. D. Bloom, J. B. Raynor, M. C. R. Symons, *ibid.* **1972**, 3843.
- [17] B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley-Interscience, New York, **1966**, Kap. 9.

## $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ – ein magnetischer dreidimensional durchdrungener Feststoff mit diamantartiger Struktur\*\*

Jamie L. Manson, Wayne E. Buschmann und Joel S. Miller\*

Die Synthese des ersten paramagnetischen Tetracyanometallats<sup>[1]</sup> mit tetraedrisch umgebenen Metallzentren hat die Herstellung neuer magnetischer 3D-Feststoffe mit Netzwerkstrukturen ermöglicht, denn  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  ist als Synthesebaustein zur Herstellung von Strukturen verwendbar, in denen die einzelnen Baueinheiten vierfach koordiniert sind und die der diamantartigen durchdrungenen Struktur von  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  ähneln.<sup>[2]</sup> Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften dieser neuen Stoffklasse wird den direkten Vergleich mit den sechsfach koordinierten, magnetisch geordneten Verbindungen der Stoffklasse Preußisch Blau ermöglichen.<sup>[3]</sup>

Beim Umsetzen von  $[\text{PPN}]_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})]$  ( $\text{PPN} = [\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{P Ph}_3]^+$ ) mit  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{NCMe})_6][\text{B}\{3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4]$  in äquimolaren Mengen fällt unmittelbar ein Feststoff der Zusammensetzung  $\text{Mn}(\text{CN})_2$  aus, dem wir die Formel  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  zuordnen. Im IR-Spektrum dieses roten Feststoffs ist bei  $2170$  cm $^{-1}$  eine  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Bande enthalten, die verglichen mit der  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Bande von  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]^{2-}$  um  $32$  cm $^{-1}$  zu niedrigerer Energie verschoben ist. Dies deutet auf eine wegen der Koordination des N-Zentrums an ein High-spin-Mn $^{\text{II}}$ -Zentrum verlängerte C-N-Bindung hin. Der Indizierung der Bragg-Reflexe des Röntgenpulverdiagramms zufolge kristallisiert die Verbindung in der kubischen Raumgruppe  $P\bar{4}3m$  mit  $a = 6.1229(5)$  Å (Abb. 1).<sup>[4]</sup> Dementsprechend sollte eine diamantartige durchdrungene Struktur wie im Sphalerit

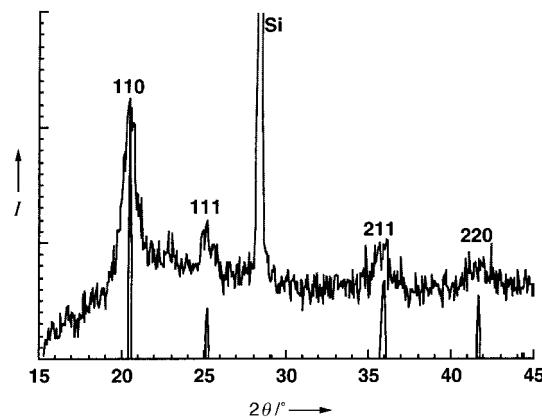


Abb. 1. Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Röntgenpulverdiagramm von  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ . Das berechnete Beugungsmuster wurde unter Verwendung der im Text beschriebenen Modellstruktur erhalten. Als interner Standard wurde Silicium verwendet.  $I$  = Intensität.

[\*] Prof. J. S. Miller, J. L. Manson, W. E. Buschmann

Department of Chemistry, University of Utah  
315 S. 1400 E. RM Dock, Salt Lake City, UT 84112-0850 (USA)  
Fax: (+1) 801-581-8433  
E-Mail: jsmiller@chemistry.utah.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US-Energieministerium (DE-FG03-93ER45504) und von der ACS-PRF (30722-AC5) gefördert. Die Autoren danken Prof. E. Coronado (Universität Valencia), Prof. A. J. Epstein, Dr. C. M. Wynn und M. Girtu (Ohio State University) für hilfreiche Anmerkungen und Hinweise.