

- [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,  $\beta = 111.59(2)$ °,  $V = 6525.94$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.258$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda = 0.71073$  Å, Kristallabmessungen  $0.48 \times 0.47 \times 0.38$  mm<sup>3</sup>,  $T = 20$  °C,  $2\theta_{\text{max}} = 50$ °,  $R_w(F)$  [ $R(F)$ ] = 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  $[PPN]_2[Mn^{II}(CN)_4]$  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 ± 1 G. b) Diese Resonanz ist etwa 414 G breit, und die mittlere Hyperfeinkopplungskonstante  $|A|$  beträgt 71 ± 1 G. Die zwischen den Einzelsignalen gemessenen Linienbreiten verändern sich bei größer werdenden Feldern folgendermaßen: 56, 68, 73, 78, 80 ± 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.

## Mn<sup>II</sup>[Mn<sup>II</sup>(CN)<sub>4</sub>] – 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  $[Mn^{II}(CN)_4]^{2-}$  ist als Synthesebaustein zur Herstellung von Strukturen verwendbar, in denen die einzelnen Baueinheiten vierfach koordiniert sind und die der diamantartigen durchdrungenen Struktur von  $Zn(CN)_2$  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  $[PPN]_2[Mn^{II}(CN)_4]$  ( $PPN = [Ph_3P=N=P Ph_3]^+$ ) mit  $[Mn^{II}(NCMe)_6][B\{3,5-C_6H_3(CF_3)_2\}_4]$  in äquimolaren Mengen fällt unmittelbar ein Feststoff der Zusammensetzung  $Mn(CN)_2$  aus, dem wir die Formel  $Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_4]$  zuordnen. Im IR-Spektrum dieses roten Feststoffs ist bei 2170 cm<sup>-1</sup> eine  $\tilde{\nu}_{CN}$ -Bande enthalten, die verglichen mit der  $\tilde{\nu}_{CN}$ -Bande von  $[Mn^{II}(CN)_4]^{2-}$  um 32 cm<sup>-1</sup> zu niedrigerer Energie verschoben ist. Dies deutet auf eine wegen der Koordination des N-Zentrums an ein High-spin-Mn<sup>II</sup>-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

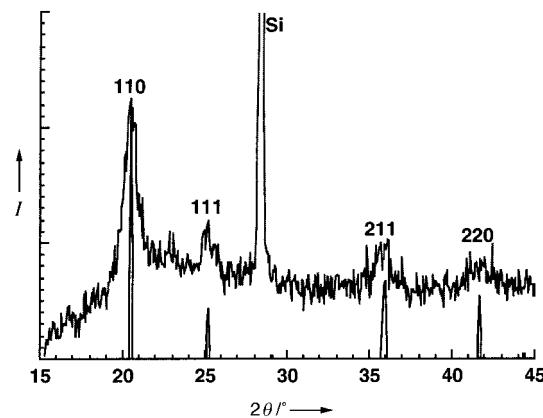


Abb. 1. Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) Röntgenpulverdiagramm von  $Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_4]$ . Das berechnete Beugungsmuster wurde unter Verwendung der im Text beschriebenen Modellstruktur erhalten. Als interner Standard wurde Silicium verwendet.  $I$  = Intensität.

[\*] 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.

vorliegen, in der sich die  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentren auf Tetraederplätzen befinden (Abb. 2). Der  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ -Abstand ist mit 5.303 Å um 0.20 Å größer als der Zn-Zn-Abstand in  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  und um

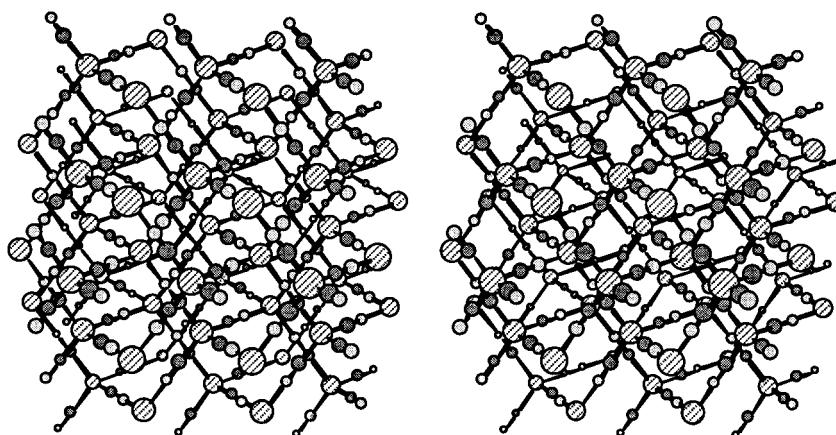


Abb. 2. Stereoansicht der postulierten diamantartigen durchdrungenen Struktur von  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ . Die Struktur ähnelt der von Sphalerit.

0.23 Å größer als der Mn-Mn-Abstand in  $\text{K}_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ .<sup>[7]</sup> Lösungsmittelmoleküle sind IR-Spektren und thermogravimetrischen Analysen zufolge im Feststoff nicht vorhanden. Die berechnete Dichte dieser Verbindung ist wegen der durchdrungenen Struktur mit 1.550 g cm<sup>-3</sup> doppelt so groß wie die der sonst analogen Verbindung mit nicht-durchdringener Struktur (0.775 g cm<sup>-3</sup>). Die Dichte einer Probe der Verbindung wurde experimentell zu 1.68 g cm<sup>-3</sup> bestimmt.<sup>[8]</sup> Wegen der Instabilität und weil  $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$  mit 13 Elektronen in polaren organischen Lösemitteln koordinativ ungesättigt ist, kann der CN-Ligand dissoziieren oder an andere  $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Ionen binden. In Konkurrenzreaktionen können daher Nebenprodukte, z.B. oktaedrische Komplexe entstehen. Daher variieren die  $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Werte und die magnetischen Eigenschaften geringfügig.

Bei Raumtemperatur hat das magnetische Moment  $\mu$  den Wert  $4.4 \mu_{\text{B}}$  und ist damit deutlich niedriger als das für nicht gekoppelte  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Ionen mit  $S=5/2$  vorhergesagte Moment von  $5.92 \mu_{\text{B}}$ . Es ist aber mit einer starken antiferromagnetischen Kopplung in Einklang. Wie in Abbildung 3 gezeigt ist, steigt die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  bei sinkender Temperatur allmählich zu einem breiten Maximum an und sinkt beim weiteren Abkühlen auf 2 K schnell wieder. Das breite Maximum weist auf antiferromagnetische Ordnung hin, während der Wiederanstieg bei tiefer Temperatur auf Verunreinigungen durch Verbindungen bedingt wird, die Mn-Zentren mit  $S=5/2$  enthalten. Diese Verbindungen sind vermutlich unlösliche Oligomere, die gleichzeitig mit  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  entstehen und ausfallen. Nach dem Subtrahieren dieser Spinverunreinigung<sup>[9]</sup> erhält man die korrigierte Suszeptibilität, die wegen der dreidimensionalen antiferromagnetischen Ordnung ein breites Maximum bei 80 K aufweist (Abb. 3). Oberhalb von 140 K kann  $\chi$  an die Curie-Weiß-Kurve ( $\chi \propto (T - \theta)^{-1}$ ) angepaßt werden, wobei der  $\theta$ -Wert mit  $-240$  K auf starken Antiferromagnetismus hindeutet (Abb. 4). Die Néel-Temperatur  $T_N$  beträgt etwa 65 K, wie aus dem Maximum der  $d\chi/T/dT$ -Kurve hervorgeht (Einschub

in Abb. 3). Die Wechselstrom-Suszeptibilität  $\chi_{\text{ac}}$  unterhalb von 75 K ist ein weiterer Beleg für die antiferromagnetische Ordnung, da für  $\chi''$  kein Signal auftritt.

Obwohl  $\text{K}_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{[3e]}$  sechs und  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  vier  $\text{Mn}^{\text{II}} \leftarrow \text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ -Bindungen aufweist, hat die kaliumhaltige Verbindung ein unkomponiertes Moment und ist unterhalb von 41 K ferrimagnetisch. Im Unterschied dazu ist das Moment in  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  kompensiert, die Verbindung ist antiferromagnetisch und die Ordnungstemperatur höher. Dies ist eine Folge der unterschiedlichen elektronischen Strukturen. Beide Substanzen enthalten High-spin- $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentren ( $S=5/2$ ), die an die N-Zentren gebunden sind. Allerdings bedingen die sechs C-gebundenen CN-Liganden ein starkes Feld, und die hieran gebundenen Mn-Zentren sind Low-spin- $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentren ( $S=1/2$ ). Wie oben erwähnt, sind die tetraedrisch an

die C-Zentren der CN-Liganden gebundenen  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentren jedoch High-spin- $\text{Mn}$ -Zentren ( $S=5/2$ ). Daher koppeln in  $\text{K}_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  High-spin-Mn-Zentren mit Low-spin-Mn-

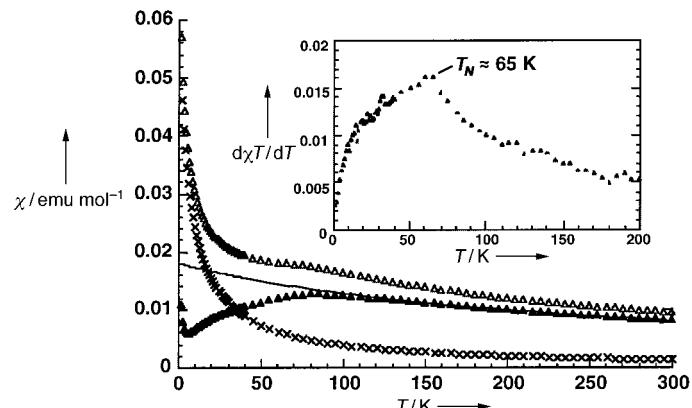


Abb. 3. Unkorrigierte ( $\Delta$ ) und korrigierte ( $\blacktriangle$ ) sowie nach Subtraktion einer Verunreinigung (9.5%) mit  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentren ( $S=5/2$ ;  $\times$ ) erhaltene molare magnetische Suszeptibilitäten von  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  als Funktion der Temperatur. Die Anpassung an die Curie-Weiß-Kurve oberhalb von 140 K ist ebenfalls dargestellt (—). Im Einschub ist das Maximum bei  $T_N \approx 65$  K gezeigt, das aus den  $d\chi/T(T)/dT$ -Daten ( $\blacktriangle$ ) ermittelt wurde.

Zentren ( $S=5/2 - 1/2 = 2$ ), woraus ein unkomponiertes Moment resultiert. In  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  weisen hingegen beide  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentren einen Spin von  $S=5/2$  auf, so daß sich die magnetischen Momente kompensieren ( $S=5/2 - 5/2 = 0$ ).  $T_c$  kann nach Gleichung (a) abgeschätzt werden.<sup>[3b,f]</sup>

$$T_c \propto z J [C_{\text{MC}} C_{\text{MN}}]^{1/2} \quad (a)$$

Darin ist  $J$  die magnetische Kopplungskonstante nächster Nachbarn, und  $C_{\text{MC}}$  sowie  $C_{\text{MN}}$  sind die Curie-Konstanten für ein an ein C- bzw. an ein N-Zentrum gebundenes  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentrum. Für Systeme mit dem Landé- $g$ -Faktor 2 ist  $C$  proportional zu  $S(S+1)$ . Nimmt man gleiche  $J$ -Werte an, so sollte  $T_c$  für das tetraedrische  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  2.28 mal größer

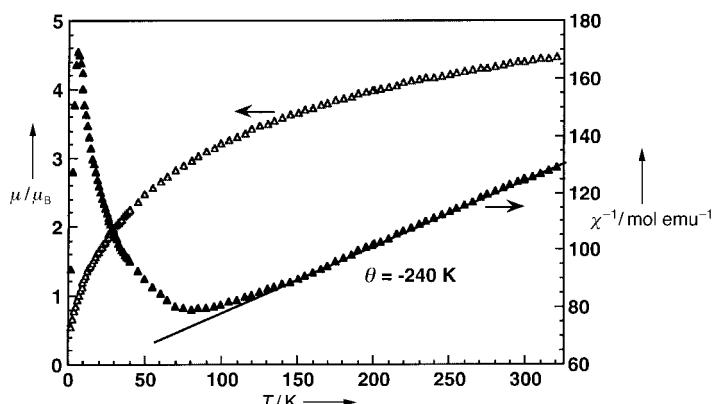


Abb. 4. Korrigierte reziproke molare magnetische Suszeptibilität und magnetisches Moment von  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  als Funktion der Temperatur. Oberhalb von 140 K verläuft die  $\chi^{-1}(T)$ -Kurve linear und folgt der Curie-Weiß-Beziehung (mit  $\theta = -240 \text{ K}$ ).

sein als 41 K, also 93.5 K betragen, wie beim oktaedrischen  $\text{K}_2\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  gemessen wurde. Weil nur das 1.58fache von 41 K erhalten wurde, muß  $J$  für  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  kleiner sein. Dies stimmt mit einer wesentlich längeren  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-C}$ -Bindung (sie ist ca. 0.20 Å länger) überein, bei der  $J$  kleiner ist. Eine unabhängige Abschätzung von  $J$  erfordert ein Modell für ein Heisenberg-3D-System (mit  $S = 5/2$ ) vom Diamanttyp, was gegenwärtig nicht existiert.

Anders als  $\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  sollten die Komplexe  $\text{M}^{\text{II}}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$  (mit  $\text{M} \neq \text{Mn}$ ) unkompensierte Momente aufweisen und ferrimagnetisch geordnet sein.

Eingegangen am 25. August 1997 [Z10853]

**Stichwörter:** Diamant · Magnetismus · Mangan

- [1] W. E. Buschmann, A. M. Arif, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, Nr. 6.
- [2] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.
- [3] a) V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguier, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9213; b) T. Mallah, S. Ferlay, C. Aubert, C. Helary, F. L'Hermitte, F. Ouahes, J. Vaissermann, M. Verdaguier, P. Veillet, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *273*, 141; c) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguier, *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.
- [4] Auf der Grundlage der korrigierten  $d$ -Abstände (mit Si als internem Standard) wurde ein vorläufiger Gitterparameter mit Peaks, die mit  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  als Strukturmodell indiziert wurden, berechnet.<sup>[2]</sup> Mit dem Programm LATPARM und unter Annahme einer kubischen Symmetrie wurden die Reflexe sowie die  $d$ -Abstände verfeinert. Diese Verfeinerung konvergierte nach bereits vier Cyclen und lieferte einen neuen Gitterparameter sowie dessen Standardabweichung. In der Raumgruppe  $\bar{P}43m$  wird eine geordnete Anordnung der Cyanoliganden zugrundegelegt, die möglicherweise allerdings nicht sinnvoll ist. Bei willkürlicher Orientierung der Liganden (d.h.  $\text{Zn CN}_3$ ,  $\text{ZnC}_2\text{N}_2$ ,  $\text{ZnC}_3\text{N}$  und  $\text{ZnC}_4$ ) gelangt man, wie in Lit.<sup>[5]</sup> vorgeschlagen wurde, zur weniger symmetrischen Raumgruppe  $\bar{P}n\bar{3}m$ . Durch den Wechsel in der Raumgruppe ändern sich die berechneten Peakintensitäten nur geringfügig. Ein Pulver-Röntgendiffraktogramm wurde mit dem Programm CRYSTAL-DIFFRACT<sup>[6]</sup> aus dem verfeinerten Gitterparameter und den Atompositionen des isostrukturellen  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  berechnet. Es war in hervorragender Übereinstimmung mit dem gemessenen Diffraktogramm.
- [5] T. Kitazawa, S. Nishikiori, R. Kuroda, T. Iwanoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1029.
- [6] D. C. Palmer, CRYSTALDIFFRACT, Cambridge Technical Services Ltd., Cambridge (Großbritannien).

- [7] Der  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}$ -Abstand konnte wegen der Lagen der Mn-Zentren (Mn-Wyckoff-Positionen: 1a  $\text{Mn}(1) 0,0,0$ ; 3d  $\text{M}(2) 0,0,1/2$ ) folgendermaßen berechnet werden:  $3^{1/2}a/2$ .
- [8] Die Dichte des Materials wurde unter Verwendung einer  $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Mischung durch Wiegen eines Volumens von 1.00 mL bestimmt.
- [9] Die Verunreinigung (9.5%) ist kein einfacher Paramagnet, sondern weist eine gewisse antiferromagnetische Kopplung auf ( $\theta = -9 \text{ K}$ ). Dies deutet auf Wechselwirkungen nächster Nachbarn zwischen  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentren hin.

## SIAM, ein neues NMR-Experiment für die Bestimmung homonuclearer Kopplungskonstanten\*\*

Thomas Prasch, Peter Gröschke und Steffen J. Glaser\*

Kopplungskonstanten sind neben Kreuzrelaxationsraten die wichtigsten NMR-Parameter für die Bestimmung der Konformation gelöster Moleküle.<sup>[1]</sup> Vicinale Kopplungskonstanten ( $^3J$ ) liefern mit Hilfe empirischer Karplus-Beziehungen Informationen über Diederwinkel. Beispielsweise reflektiert in Peptiden und Proteinen die  $^3J(\text{H}^{\text{N}}, \text{H}^{\text{a}})$ -Kopplung den Winkel  $\phi$  des Peptid-Rückgrats.<sup>[2]</sup> Die Messung von Kopplungskonstanten ist jedoch problematisch, wenn die Linienbreite nicht wesentlich kleiner als die gesuchte Kopplungskonstante ist (Abb. 1). Im Falle eines Inphase-Dubletts (z.B. in NOESY-<sup>[3]</sup> und TOCSY-Spektren<sup>[4]</sup>) führt die endliche Linienbreite zu einem Zusammenrücken der Maxima der

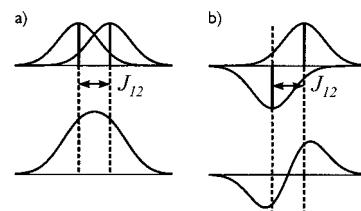


Abb. 1. Die scheinbaren Aufspaltungen von Inphase- (a) und Antiphase-Dubletts (b) weichen deutlich von der tatsächlichen Kopplungskonstanten  $J_{12}$  ab, wenn die Linienbreite nicht wesentlich kleiner als  $J_{12}$  ist.<sup>[6]</sup> Gezeigt sind die einzelnen Dublettkomponenten (oben) und ihre Überlagerung (unten). In diesem Beispiel ist beim überlagerten Inphase-Signal keine Aufspaltung zu erkennen (a), während die scheinbare Aufspaltung des überlagerten Antiphase-Signals wesentlich größer als die zugrundeliegende Kopplung  $J_{12}$  ist (b).

[\*] Priv.-Doz. Dr. S. J. Glaser, Dipl.-Chem. T. Prasch, Dipl.-Chem. P. Gröschke  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt  
Fax: (+49) 69-79829128  
E-mail: sg@org.chemie.uni-frankfurt.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gr 203/2-1 und Gr 203/1-5) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. T. P. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium und dem Graduiertenkolleg (Gr oIII Eg-52/3-3) für Unterstützung. Alle Messungen wurden an der Large Scale Facility „Center for Biomolecular NMR at the University of Frankfurt“ (ERBFMECT950034) durchgeführt.