

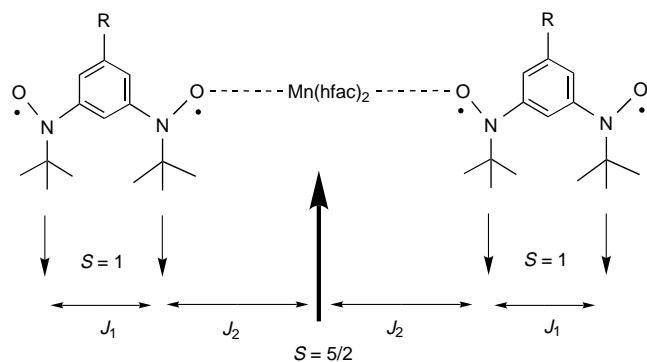
- [18] a) Kristallstrukturanalyse von $(\text{Me}_4\text{N})_8[\text{Ti}_4\text{L}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot x\text{Solvans}$: Die Daten wurden auf einem Siemens SMART-Diffraktometer aufgenommen, das mit einem CCD-Flächen-detektor ausgestattet war.^[25] Kristallabmessungen $0.16 \times 0.12 \times 0.12 \text{ mm}^3$; $T = -134^\circ\text{C}$, graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$); tetragonal, Raumgruppe $P4/ncc$ (Nr. 130), $a = 26.5931(6)$, $c = 33.5365(12) \text{ \AA}$, $V = 23717(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.212 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 9300$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.247 \text{ Mg m}^{-3}$, $2\Theta_{\text{max}} = 30.52^\circ$. Von den 34354 aufgenommenen Reflexen waren 2526 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1417$). Die Daten wurden mit dem Programm SAINT^[26] integriert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (teXsan^[30]) und gegen F^2 verfeinert (SHELXTL). Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen eingeführt. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS^[28] durchgeführt (Ellipsenmodell, $T_{\text{max}} = 0.887$, $T_{\text{min}} = 0.834$). Der Mangel an Meßdaten bei hohen Winkeln bedingte eine niedrig aufgelöste Struktur (1.1 \AA), bei deren Verfeinerung mehrere Restraints verwendet werden mußten. Das Wichtungsschema war $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000p)^2]$ mit $p = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, und die abschließenden Gütefaktoren waren $R1 = 0.1748$ für 1826 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (398 Parameter, 193 Restraints, $2.16 < 2\theta < 30.48^\circ$) für alle 2526 Daten; $W2 = 0.4189$, $\text{GOF} = 3.021$, max./min. Restelektronendichte $+2.210/-0.393 \text{ e \AA}^{-3}$ (die größten Differenzen waren Rauschsignale in der Nähe von speziellen Lagen). b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-101878 (Helicat) und CCDC-109439 (Tetraeder) 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).
- [19] Beispiel, bei dem Wechselwirkungen mit einem Gegenion zu Veränderungen der Clusterstöchiometrie und -geometrie führen: a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956–10962; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840.
- [20] Ein Beispiel, bei dem die Verwendung verschiedener Metallionen zu Veränderungen der Clusterstöchiometrie und -geometrie führen, ist in Lit. [17d] beschrieben.
- [21] Beispiel, bei dem kleine Strukturmodifizierungen des Liganden zu Veränderungen der Clusterstöchiometrie und -geometrie führen: a) C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1346–1348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1287–1289; b) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977–981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 932–935.
- [22] Beispiele für Lösungen, die Mischungen von Clustern verschiedener Stöchiometrien und Geometrien enthalten: a) F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, *Chem. Commun.* **1996**, 551–553; b) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1997**, 1323–1324.
- [23] Es wurde eine leicht modifizierte Synthese (unter Verwendung von SnCl_2) verwendet, die auf einer Literaturvorschrift basiert (M. A. Rabjohns, P. Hodge, P. A. Lovell, *Polymer* **1997**, *38*, 3395–3407).
- [24] P. F. Schuda, C. M. Botti, M. C. Venuti, *OPPI Briefs* **1984**, *16*, 119–123.
- [25] SMART, Area Detector Software Package, **1995**, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, USA.
- [26] SAINT, SAX Area Detector Integration Program, **4.024**, **1995**, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, USA.
- [27] G. Sheldrick, SHELXTL Crystal Structure Determination Software Package, **1993**, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, USA.
- [28] G. Sheldrick, SADABS, Siemens Area Detector ABSorption Correction Program, Advanced Copy, **1996**; G. Sheldrick, persönliche Mitteilung.
- [29] C. S. Pratt, B. A. Coyle, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2146–2151.
- [30] teXsan, Crystal Structure Analysis Package, **1992**, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, USA.

Ein chiraler Metamagnet aus Manganionen und einem chiralen organischen Triplett-Radikal als Brückenligand**

Hitoshi Kumagai und Katsuya Inoue*

Die Entwicklung molekularer Materialien mit interessanten optischen und/oder magnetischen Eigenschaften war in den letzten Jahren eine der großen Herausforderungen.^[1, 2] 1984 prägten Barron und Vrbancich den Begriff „magnetochiraler Dichroismus“ (MChD) für die Beziehung zwischen der natürlichen optischen Aktivität und dem Circular dichroismus, der durch ein magnetisches Feld induziert wird.^[3] 1997 beobachteten Rikken und Raupach den MChD-Effekt bei Tris(3-trifluoracetyl-(±)-campherato)europium(III) im paramagnetischen Zustand.^[4] Der MChD-Effekt hängt vom Betrag des magnetischen Moments ab. Bedeutsam ist die Herstellung von chiralen Magneten auf Molekülbasis, die einen starken MChD-Effekt aufweisen sollten. Obwohl bei solchen Verbindungen neue Eigenschaften erwartet werden, gibt es erst wenige molekular aufgebaute Materialien, die chirale Magnete sind.^[1, 5–7]

In jüngster Zeit wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem π-konjugierte Polynitroxid-Radikale mit High-spin-Grundzuständen als Brückenliganden für magnetische Metallionen verwendet werden, um dadurch Elektronenspins makroskopisch anzugeordnen und auszurichten.^[8–11] Die Kristallstrukturen und die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe sind bekannt. Die Dimension des Komplexes sowie Vorzeichen und Betrag der Austauschkopplung zwischen benachbarten Spins können mit dieser Methode leicht eingestellt werden.^[12] Wir konnten mit zweifach einzähnigen Bisaminoxyl-Radikalen als Brückenliganden und Mangan(II)-hexafluoracetylacetonat $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ (Schema 1)^[8, 9] eindimensionale



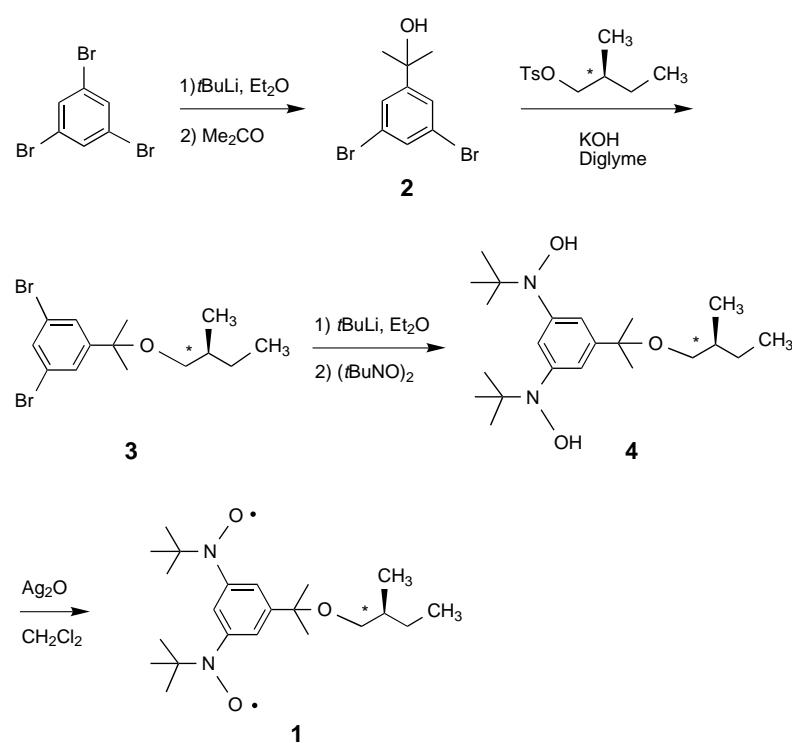
Schema 1. Schematische Darstellung der eindimensionalen Kette aus Mn^{II} -Ionen und den verbrückenden Diradikalen **A**, die miteinander ferromagnetisch gekoppelt sind.

[*] Prof. Dr. K. Inoue, Dr. H. Kumagai
Institute for Molecular Science
Nishigounaka 38, Myoudaiji
Okazaki 444–8585 (Japan)
Fax: (+81) 564-54-2254
E-mail: kino@ims.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, Nr. 10146102) gefördert. Wir danken Prof. Hideaki Kanno (Shizuoka University) für die Messung der Drehwerte.

Komplexe herstellen. Das Diradikal **A** ($R = H$, Schema 1) hat einen Triplet-Grundzustand mit einer hohen intramolekularen ferromagnetischen Kopplung $J_1/k_B > 300$ K.^[13] Darin ist J_1 definiert als intramolekularer Austauschparameter des Heisenberg-Hamilton-Operators $\mathbf{H} = -2J_1\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b$ für die Spins \mathbf{S}_a und \mathbf{S}_b im selben Molekül **A** ($R = H$). Im Komplex sind zwei *tert*-Butylaminoxy-Gruppen aus der Ebene des Phenylrings konrotatorisch herausgedreht. Keines der Moleküle **A** ($R = H$) im Kristall hat ein Symmetrieelement; daher ist jedes von ihnen chiral (also *R*- oder *S*-konfiguriert). Die eindimensionalen Polymerketten sind isotaktisch, alle Einheiten weisen dieselbe Chiralität auf. Das Kristallgitter als Ganzes ist achiral, weil enantiomere Ketten vorliegen.^[8-11] Hier beschreiben wir Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines neuen chiralen Heterospinsystems, das sich unterhalb von 5.4 K wie ein Metamagnet verhält.

Das chirale Diradikal **1** wurde wie in Schema 2 gezeigt hergestellt. Es wurde in Diethylether/*n*-Heptan mit einer äquimolaren Menge an dehydratisiertem $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ gemischt, und die Mischung wurde eingeengt. Nach einem Tag bei -30°C waren dunkelbraune Blockkristalle entstanden. Die Röntgenstrukturanalyse eines triklinen Kristalls des Komplexes ergab, daß sich eine eindimensionale Helix gebildet hatte (Abbildung 1).^[14] Die Sauerstoffatome der Aminoxy-Einheiten von **1** koordinieren jeweils ein Manganion, so daß eine eindimensionale Helix-Kette entlang der *c*-Achse des Kristalls entsteht. Jedes Manganion weist eine oktaedrische Koordinationsspäre auf, in der die Aminoxy-Sauerstoffatome zweier Diradikalmoleküle in *trans*-Positionen zueinander angeordnet sind. Die Bisaminoxybenzol-Einheit liegt in einer chiralen Konformation vor und bildet eine *R*-Helix vom Typ einer Protein- α -Helix.



Schema 2. Synthese von **1**.

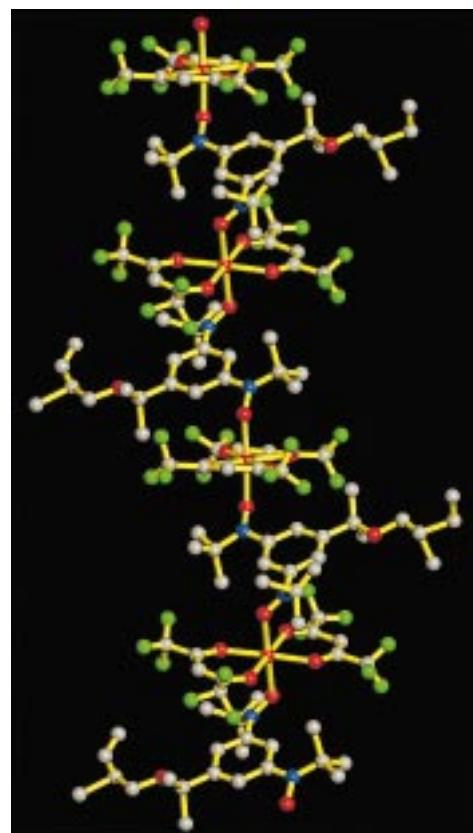


Abbildung 1. Röntgenstrukturanalytisch ermittelte Struktur von $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome weggelassen. Grau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff und Mangan, grün: Fluor.

Die UV/Vis-Spektren des Komplexes $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$ wurden in Lösung (Hexan) sowie im kristallinen Zustand (KBr) aufgenommen. Beide Spektren zeigen Absorptionsbanden bei 300 und 455 nm; sie ähneln einander sehr und unterscheiden sich vom Spektrum von **1**. Daher ist zu vermuten, daß auch in Lösung die Wechselwirkung zwischen **1** und den $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ -Einheiten besteht. Die Lösung von $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$ in Hexan zeigt einen Drehwert von $[\alpha]_{589}^{25} = -314$ ($c = 0.00635$ in Hexan); dies ist ein Indiz dafür, daß $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$ in Lösung chiral ist.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$ wurde in einem Magnetfeld von 5000 Oe untersucht. Der μ_{eff} -Wert ist mit $4.91 \mu_{\text{B}}$ bei 300 K kleiner als der theoretische Wert von $6.43 \mu_{\text{B}}$ für paramagnetische isolierte Spins zweier 1/2-Spins organischer Radikale und eines 5/2-Spins von $d^5\text{-Mn}^{\text{II}}$ sowie größer als der Wert von $3.87 \mu_{\text{B}}$ für zwei 1/2-Spins organischer Radikale und 5/2-Spins von $d^5\text{-Mn}^{\text{II}}$ in antiferromagnetischer Kopplung. Zusammen mit dem Ausbleiben eines Minimums bei tieferer Temperatur deutet der μ_{eff} -Wert bei Raumtemperatur auf eine starke antiferromagnetische Kopplung ($J_{\text{NO-Mn}}/k_B < -300$ K) zwischen den Mn^{II} -Ionen und den Aminoxy-Radikalen hin.

kal-Liganden hin. Bei der Messung in einem Magnetfeld von 5 Oe zeigte die magnetische Suszeptibilität bei 5.4 K einen Peak. Die Magnetisierung bei 1.8 K wies auf metamagnetisches Verhalten hin (Abbildung 2). Die Antwort von $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$ auf die Magnetisierung hing unterhalb von etwa 500 Oe nicht vom schwachen Magnetfeld ab. Dieses Verhalten ist charakteristisch für einen Antiferromagneten. Ein steiler Anstieg der Magnetisierung und eine Annäherung an die Sättigung, die charakteristisch für einen Ferromagneten sind, wurden beim Anlegen eines stärkeren Magnetfeldes beobachtet (Einschub in Abbildung 2). Eine Sättigungs-

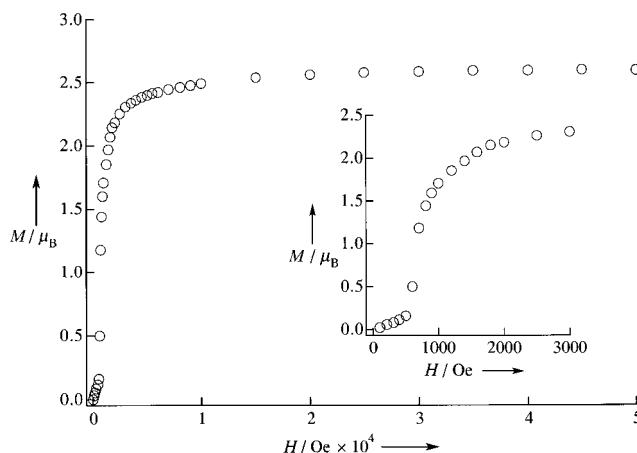


Abbildung 2. Abhängigkeit des magnetischen Moments einer polykristallinen Probe von $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$ vom angelegten Feld bei 1.8 K. Einschub: Vergrößerung für den Feldstärkebereich 0–3000 Oe.

magnetisierung von rund $2.7 \mu_B$ wurde bei 1.8 K und 3 T erreicht. Wenn die Wechselwirkung zwischen dem Mangan(II)-Ion und **1** antiferromagnetisch ist ($J_2 < 0$ in Schema 1), dann sollte die magnetische Suszeptibilität von $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$ den Wert $3 \mu_B$ ($5/2 - 2/2 = 3/2$) haben. Dieser stimmt mit dem experimentell ermittelten Wert gut überein. Das hier festgestellte magnetische Verhalten ähnelt demjenigen, das bei einem $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ -Komplex mit einem achiralen Diradikal beobachtet wird.^[9]

Mit $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$ wurde ein eindimensionaler Metamagnet auf Molekülbasis mit *R*-Helix-Struktur hergestellt, der nicht nur ein *S*-konfiguriertes chirales Kohlenstoffzentrum, sondern auch ein *R*-konfiguriertes chirales, C_2 -symmetrisches Ligandengerüst enthält. Die Wechselwirkung zwischen den Manganionen und den Bisaminoxyl-Radikal-Liganden sollte stark antiferromagnetisch sein. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung und die Magnetisierungskurve deuten darauf hin, daß sich das Heterospinsystem unterhalb von 5.4 K wie ein Metamagnet verhält. Es wird derzeit versucht, den MChD-Effekt dieses Komplexes zu bestimmen.

Experimentelles

4: Die Verbindung **3**^[15] wurde mit *t*BuLi versetzt und die Mischung 1 h gerührt. Dann wurde Nitroso-*tert*-butan zugegeben und **4** als weißes Pulver erhalten; Schmp. 169.8–170.2 °C (Zersetzung). MS: m/z : 380; $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.40$ (br. s, 2 H), 7.05 (s, 1 H), 6.88 (s, 2 H), 2.8–3.0 (m, 2 H), 1.5–1.7 (m, 1 H), 1.4–1.5 (m, 2 H), 1.35 (s, 6 H), 1.07 (s, 18 H), 0.86 (s, 3 H), 0.83 (s, 3 H).

1: Die Verbindung **4** wurde mit Silberoxid in Dichlormethan bei 0 °C oxidiert. Das Reaktionsprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel; Dichlormethan und anschließend Dithylether). MS: m/z : 378; HR-MS: m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_{38}$: 378.2882, gef.: 378.2869; EPR (9.4507 GHz, CH_2Cl_2 , Raumtemperatur): $g = 2.0055$, $a_N = 13.1$ G; UV/Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 285$ nm (20200); $[\alpha]_{436}^{25} = -1026$ ($c = 0.02775$ in Hexan).

Eingegangen am 30. Oktober 1998 [Z 12590]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1601–1603

Stichwörter: Chiralität • Helicale Strukturen • Magnetische Eigenschaften • Mangan • Radikale

- [1] „Magnetism: A Supramolecular Function“: *NATO ASI Ser. Ser. C* **1995**, 484.
- [2] P. G. Lacroix, R. Clement, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux, *Science* **1994**, *263*, 658–660.
- [3] L. D. Barron, J. Vrbancich, *Mol. Phys.* **1984**, *51*, 715–730.
- [4] G. L. J. A. Rikken, E. Raupach, *Nature* **1997**, *390*, 493–494.
- [5] J. Sedó, N. Ventosa, D. Ruiz-Molina, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 344–347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 330–333.
- [6] A. Caneschi, D. Gatteschi, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3936–3941.
- [7] K. Nakayama, T. Ishida, R. Takayama, D. Hashizume, M. Yasui, F. Iwasaki, T. Nogami, *Chem. Lett.* **1998**, 497–498.
- [8] H. Iwamura, K. Inoue, N. Koga, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 201.
- [9] K. Inoue, H. Iwamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2273–2274.
- [10] K. Inoue, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3173–3174.
- [11] K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1803–1804.
- [12] A. S. Markosyan, T. Hayamizu, H. Iwamura, K. Inoue, *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10*, 2323.
- [13] A. Carder, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3724–3727.
- [14] Kristallstrukturbestimmung: Die Reflexintensitäten wurden bei Raumtemperatur mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) im $\omega/2\theta$ -Scan-Modus gemessen. Lorentz-Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur. Daten eines braunen $[1 \cdot \text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]_n$ -Kristalls: Kristallgröße $0.10 \times 0.15 \times 0.05 \text{ mm}^3$; triklin, Raumgruppe *P1*, $a = 11.0005(3)$, $b = 11.8183(4)$, $c = 17.7135(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.607(3)$, $\beta = 84.801(3)$, $\gamma = 63.516(2)^\circ$, $V = 2038.3(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\mu = 35.31 \text{ cm}^{-1}$, $\rho_{\text{calcd}} = 1.380 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 148.60^\circ$. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden 7889 Reflexe ($I > 3.2\sigma(I)$) verfeinert, die mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer aufgenommen worden waren, und 968 Parameter: $R = 0.059$, $R_w = 0.052$; GOF = 2.84; max./min. Restelektronendichte $0.33/-0.31 \text{ e \AA}^{-3}$. Die Struktur wurde gelöst und verfeinert mit dem Kristallographieprogramm TEXSAN, Version 2.0 (Molecular Structure Corporation). Einige Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-104529“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] M. M. Bauman, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 385–387.