

wirkungen, sowohl die über die Cyano- als auch die über die N-C-Mo²⁺-C-N-Brücken, ferromagnetischer Natur sind.

Die Reaktion von $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ mit $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ führt nicht zur erwarteten Verbindung $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot [\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sondern zur Titelverbindung **1**, in der zwei Drittel der $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ -Einheiten zu $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Gruppen oxidiert worden sind. Es konnte keine andere Verbindung im Feststoff nachgewiesen werden. Die Reaktion wurde unter striktem Luftausschluß durchgeführt, so daß die $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Ionen vermutlich durch teilweise Disproportionierung von $[\text{Mo}^{\text{III}}(\text{CN})_7]^{4-}$ entstanden sind, wobei die dabei gebildeten Mo^{II}-Spezies in Lösung verblieben sind.

Verbindung **1** kann sowohl als vollständig lokalisiert gemischvalente Spezies als auch als Spezies mit gemischten Spins betrachtet werden. Die $(\text{MnL})^{2+}$ -Gruppen besetzen drei kristallographisch unterschiedliche Lagen. In zwei Lagen sind die Mn-Ionen jeweils von zwei über das N-Atom koordinierende Cyanogruppen in den apikalen Positionen umgeben und liegen im LS-Zustand vor; das Mn-Ion in der dritten Lage weist eine über das N-Atom koordinierende Cyanogruppe und ein Wassermolekül in den apikalen Positionen auf und befindet sich im HS-Zustand.

Die vorherrschenden Wechselwirkungen sind ferromagnetischer Natur, und bei 3 K wird eine ferromagnetische Fernordnung beobachtet. Der sehr niedrige Wert für die kritische Temperatur ist darauf zurückzuführen, daß die Fernordnung nicht nur auf Wechselwirkungen über die Cyanobrücke beruht, sondern daß auch Wechselwirkungen über die N-C-Mo⁴⁺-C-N-Brücken beteiligt sind. Letztere sind offensichtlich sehr schwach. Interessanterweise finden auch die ferromagnetischen Wechselwirkungen in Preußisch-Blau über N-C-Fe²⁺-C-N-Brücken mit vollbesetzter Schale statt.^[17-19]

Experimentelles

$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[15] und $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[14] wurden nach bereits beschriebenen Verfahren hergestellt. Dunkelrote Einkristalle von **1** wurden durch langsames Ineinanderdiffundieren von sauerstofffreien, 10^{-4}M wäßrigen Lösungen von $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einem H-Rohr unter Stickstoff erhalten.

Kristallstrukturdaten für **1** ($\text{C}_{113}\text{H}_{120}\text{N}_{53}\text{O}_{19.5}\text{Mn}_6\text{Mo}_3$): monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 40.30(3)$, $b = 16.942(3)$, $c = 24.464(13)$ Å; $\beta = 120.98(2)$ °; $V = 14319$ Å³; $Z = 4$. Die Daten wurden mit einem Enraf-Nonius-Vierkreis-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator) gesammelt. Es wurden 13592 Reflexe im Bereich $1.18 < \theta < 25.46$ ° gemessen und nach semiempirischer Absorptionskorrektur verwendet. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden, die Verfeinerung wurde mit allen Daten gegen F^2 durchgeführt und konvergierte für 5088 Reflexe mit $I \leq 2\sigma(I)$ bei $RI = 0.0714$, $wR2 = 0.1425$ (GOF = 0.930). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-117388“ 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).

Die magnetischen Messungen wurden sowohl im Gleichstrom- als auch im Wechselstrom-Modus bis hinunter zu 2 K und hinauf zu 50 KOE mit einem Quantum-Design-MPMS-5S-SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die diamagnetische Korrektur wurde zu 1260×10^{-6} emu mol⁻¹ abgeschätzt.

Eingegangen am 6. April 1999 [Z13245]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2606–2609

Stichwörter: Cyanoliganden · Magnetische Eigenschaften · Makrocyclische Liganden

- [1] D. Babel, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 285.
- [2] V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9213.
- [3] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* **1993**, *262*, 1554.
- [4] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5165.
- [5] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397.
- [6] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701.
- [7] O. Kahn, *Nature* **1995**, *378*, 667.
- [8] A. Ludi, H. Güdel, *Struct. Bonding (Berlin)* **1973**, *14*, 1.
- [9] J. Larionova, J. Sanchiz, S. Golhen, L. Ouahab, O. Kahn, *Chem. Commun.* **1998**, 953.
- [10] J. Larionova, R. Clérac, J. Sanchiz, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13088.
- [11] J. Larionova, O. Kahn, S. Golhen, L. Ouahab, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3349.
- [12] O. Kahn, J. Larionova, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **1999**, 945.
- [13] M. G. B. Drew, A. H. bin Othman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 438.
- [14] O. Jiménez-Sandoval, D. Ramirez-Rosales, M. D. J. Rozales-Hoz, M. E. Sosa-Torres, R. Zamorano-Ulloa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1551.
- [15] G. R. Rossman, F. D. Tsay, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 824.
- [16] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [17] A. N. Holden, B. T. Mathias, P. W. Anderson, H. W. Lewis, *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1463.
- [18] R. M. Bozorth, H. J. Williams, D. E. Walsh, *Phys. Rev.* **1956**, *103*, 572.
- [19] N. Fukita, M. Ohba, H. Okawa, K. Matsuda, H. Iwamura, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 842.

Die Photoisomerisierung von *cis*-Stilben folgt nicht dem Weg minimaler Energie

Christian D. Berweger, Wilfred F. van Gunsteren* und Florian Müller-Plathe

Die Femtoskundenspektroskopie ermöglicht es, den Verlauf chemischer Reaktionen in Echtzeit zu verfolgen. Ein vielfach untersuchtes Beispiel ist die Photoisomerisierung von Stilben. Diese Untersuchungen erfolgten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Lösungsmittel).^[1-7] Trotzdem bleiben wichtige Fragen, wie nach dem Ablauf der Reaktion im molekularen Detail oder der Gestalt der Potentialhyperfläche, experimentell unbeantwortet. Durch Computersimulationen läßt sich die Dynamik solcher Systeme zeitaufgelöst und im Detail untersuchen. Die Methode der Moleküldynamik^[8, 9] beschreibt die zeitliche Ent-

[*] Prof. Dr. W. F. van Gunsteren, Dipl.-Chem. C. D. Berweger
Laboratorium für Physikalische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich
CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1039
E-mail: wfvgn@igc.phys.chem.ethz.ch
Priv.-Doz. Dr. F. Müller-Plathe
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
D-55128 Mainz

wicklung des Systems und berücksichtigt Einflüsse von Lösungsmittel und Temperatur, während aus quantenchemischen Rechnungen genaue Potentialflächen erhalten werden.^[10] Durch eine Kombination beider Methoden^[11-14] lassen sich die Vorteile beider Ansätze nutzen: die explizite Behandlung des Lösungsmittels sowie die zeitliche Entwicklung durch die Moleküldynamik und die genaue und voraussetzungsfreie Beschreibung des reagierenden Moleküls durch quantenchemische ab-initio-Methoden. Letztere ist jedoch sehr anspruchsvoll in ihrem Rechenzeitverbrauch. Die Berechnung von Energie und Gradienten einer einzigen Konformation von elektronisch angeregtem Stilben benötigt ungefähr eine halbe Stunde auf einem modernen Mikroprozessor. Da Tausende oder eher Millionen von Konformationen für eine aussagekräftige Moleküldynamiksimulation erforderlich sind, können Kopplungen von Quantenchemie und Moleküldynamik nicht auf naive Weise umgesetzt werden. Wir haben zusätzlich ein Interpolationsverfahren entwickelt, das finite Elemente benutzt.^[15, 16] Es interpoliert den Bereich der Potentialfläche, der während der Simulation erreicht wird. Dabei bleibt die Genauigkeit der verwendeten quantenchemischen Methode erhalten. Die Zahl der erforderlichen quantenchemischen Rechnungen wird jedoch gegenüber einer naiven Implementierung um den Faktor 2000 verringert. Trotzdem ist es immer noch notwendig, ausschließlich den mittleren Diederwinkel (um die Doppelbindung) und die angrenzenden Phenyl-Torsionswinkel als beweglich freizugeben. Das Modell lässt keine elektronischen Desaktivierungsprozesse wie Fluoreszenz oder interne Konversion zu.

Das Stilbenmolekül im ersten angeregten Zustand wird durch Konfigurationswechselwirkung aller einfach angeregten Konfigurationen mit einem 6-31G-Basissatz beschrieben. Als Prototyp eines Lösungsmittels wird überkritisches Argon der jeweiligen Dichte verwendet (2744 Argonatome unter periodischen Randbedingungen, Lennard-Jones-Terme aus dem GROMOS96-Kraftfeld^[9] für Lösungsmittel-Lösungsmittel- und Lösungsmittel-Stilben-Wechselwirkungen). Insgesamt wurden 800 Trajektorien bei verschiedenen Temperaturen und Drücken simuliert, mindestens 20 Trajektorien pro Zustandspunkt. Weitere Details zur Simulation werden an anderer Stelle beschrieben.^[16] Dieser Beitrag unterscheidet sich von früheren theoretischen Rechnungen zur Isomerisierung von Stilben,^[17-20] die entweder semiempirische quantenchemische Methoden verwendeten oder sich auf ein einzelnes Stilbenmolekül ohne Lösungsmittel beschränkten.

In Abbildung 1 ist die Potentialfläche als Funktion zweier interner Koordinaten dargestellt, des mittleren (ethylenischen) Diederwinkels und eines Phenyl-Torsionswinkels. Da beide Phenyl-Torsionswinkel sich sehr ähnlich verhalten, ist zur besseren Lesbarkeit der zweite nicht dargestellt. Die Trajektorie des isomerisierenden Moleküls ist als weiße Linie gezeichnet. Sie beginnt oben rechts bei der *cis*-Konformation. Im elektronischen Grundzustand befindet sich hier ein Minimum, im ersten angeregten Zustand jedoch liegt die potentielle Energie 82 kJ mol^{-1} über dem *gauche*-Minimum. Diese hohe Energie stammt aus der Photoanregung. Nach einer raschen Abwärtsbewegung wird das erste *gauche*-Minimum (mittlerer Diederwinkel ca. 50° , Phenyl-Torsionswinkel ca. 10°) durchschritten. Darauf beginnt der Aufstieg

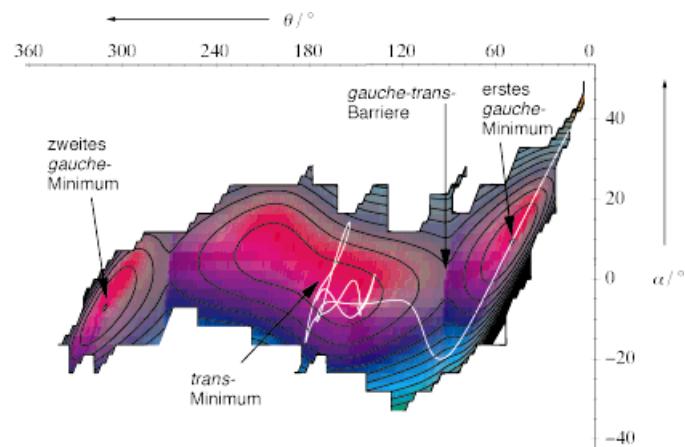


Abbildung 1. Fläche der potentiellen Energie von Stilben im ersten angeregten Zustand, die während der Simulationen berechnet wurde. Ein Beispiel für eine Trajektorie, die die Barriere überwindet, ist als weiße Kurve dargestellt. Die Höhenlinien liegen 5 kJ mol^{-1} auseinander. θ = mittlerer Diederwinkel; α = Phenyl-Torsionswinkel.

zur Reaktionsbarriere. Sie befindet sich nahe einem mittleren Diederwinkel von ca. 90° . Die Barriere wird überschritten, und das System relaxiert in das breite *trans*-Minimum, das die Form der Zahl 8 aufweist. Die abgebildete Trajektorie ist typisch für die meisten Barrierenüberschreitungen, die wir in dieser Untersuchung beobachtet haben.

Diese Befunde lassen zwei Schlussfolgerungen zu. a) Das erste *gauche*-Minimum wird in einem Zug passiert. Dabei relaxiert das System nicht. Zum Verlassen dieses Minimums ist keine thermische Aktivierung erforderlich. Die anfängliche Abwärtsbewegung erzeugt genügend kinetische Energie, die als Aktivierungsenergie bereitsteht. b) Die Barriere wird abseits vom Sattelpunkt überschritten, der sich bei Phenyl-Torsionswinkel von ca. 0° befindet und energetisch 14.2 kJ mol^{-1} über dem *gauche*-Minimum liegt. Der Punkt, bei dem im Mittel die Barriere überwunden wird, liegt bei ungefähr -20° für beide Phenyl-Torsionswinkel, und die entsprechende durchschnittliche Energie liegt mehr als 19.3 kJ mol^{-1} über dem Sattelpunkt. Daher ist das Konzept eines „Weges minimaler Energie“ mit Sicherheit nicht zutreffend. Zum Vergleich: In den wenigen beobachteten thermisch aktivierten Ereignissen wird die Barriere zwar im Mittel am Sattelpunkt überschritten. Dabei beträgt jedoch die durchschnittliche Abweichung vom Sattelpunkt 7° für die Phenyl-Torsionswinkel, und die Energie liegt 4.2 kJ mol^{-1} über dem Sattelpunkt.

Das Lösungsmittel hat einen erheblichen Einfluß auf den Reaktionsverlauf. Gemittelte Trajektorien bei verschiedenen Drücken sind in Abbildung 2 dargestellt. Abgebildet ist die zeitliche Entwicklung des mittleren Diederwinkels und eines Phenyl-Torsionswinkels. Eine Ordnung gemäß dem Lösungsmitteldruck ist offensichtlich. Dies ist nicht unerwartet, da die Bewegung bei hohem Druck stärker gedämpft wird und die Energie schneller ins umgebende Lösungsmittel dissipiert. Der Lösungsmitteleinfluß oberhalb 40 ps ist deutlich zu sehen. Bei niedrigem Druck führen die meisten Trajektorien durch Trägheitsbewegung direkt zum *trans*-Minimum. Mit zunehmendem Lösungsmitteldruck werden die meisten Moleküle abgebremst, bevor sie die Barriere erreichen, und

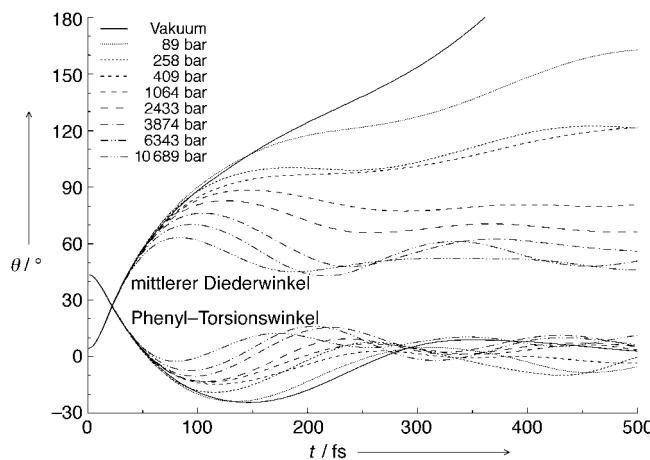


Abbildung 2. Gemittelte Trajektorien der Diederwinkel θ . Die Simulationen wurden bei 190 K und verschiedenen Drücken ausgeführt. Gemittelt wurden jeweils 20 Trajektorien, die bei identischen Temperatur- und Druckbedingungen, aber mit unterschiedlichen anfänglichen Lösungsmittelkonfigurationen erhalten wurden. t = Simulationszeit.

relaxieren ins *gauche*-Minimum. Dieser Effekt beeinflußt die aus Femtosekundenexperimenten erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten.^[4] Wir versuchen derzeit, ihn quantitativ mit der Scherviskosität des Lösungsmittels zu verknüpfen.

Ziemlich überraschend ist jedoch zunächst, daß in den ersten 40 fs alle Trajektorien zusammenfallen, ungeachtet der Umgebungsbedingungen, die von Vakuum über flüssiges bis zum erstarrten Lösungsmittel reichen. Das Lösungsmittel scheint dieses Kurzzeitverhalten nicht zu beeinflussen, obwohl sich beide Diederwinkel in dieser Zeit um mehr als 40° ändern. Trotz der drastischen Änderung dieser internen Koordinaten ändert sich jedoch die äußere Form des Moleküls kaum. Dies sieht man in Abbildung 3, die die Anfangskonformation und die Konformation nach 40 fs zeigt. In dieser Zeit verschieben sich die beiden Ethylen-Kohlenstoffatome und die an sie gebundenen Wasserstoffatome (Abbildung 3, unten), während die voluminösen Phenylringe praktisch an Ort und Stelle bleiben. Daher muß kein Lösungs-

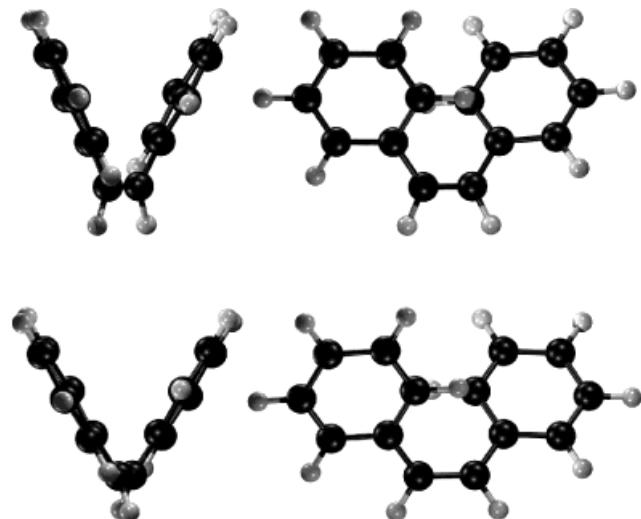


Abbildung 3. Anfangskonformation von *cis*-Stilben (oben) und dessen Konformation nach 40 fs (unten), jeweils in Vorder- und Seitenansicht gezeigt.

mittelatom ausweichen, so daß das Lösungsmittel die Kurzzeitdynamik nicht beeinflußt.

Unsere detaillierte Analyse der Dynamik von photoangeregtem *cis*-Stilben ergibt, daß diese Reaktion ohne thermische Aktivierung abläuft. Statt dessen wird die nach der Photoanregung vorhandene überschüssige potentielle Energie genutzt, um die Barriere zum *trans*-Minimum zu überwinden. Die Verwendung von anfänglicher vorhandener potentieller Energie zu diesem Zweck wird dadurch ermöglicht, daß die erste Phase der Reaktion ohne große Bewegung der Phenylringe abläuft. Es erfolgt keine Relaxation vor dem Erreichen der Barriere, und diese wird weit entfernt vom Weg minimaler Energie überquert. Daher sind die Voraussetzungen für die üblichen Betrachtungsweisen der Reaktionsdynamik wie die Theorie des Übergangszustandes oder die Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus-Theorie hier nicht erfüllt.

Eingegangen am 24. Februar,
veränderte Fassung am 15. April 1999 [Z 13079]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2609–2611

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Isomerisierungen • Moleküldynamik • Photochemie • Reaktionsmechanismen

- [1] J. Schroeder, D. Schwarzer, J. Troe, F. Voß, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2393–2404.
- [2] S. Abrash, S. Repinec, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1041–1053.
- [3] S. T. Repinec, R. J. Sension, R. M. Hochstrasser, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 248–252.
- [4] L. Nikowa, D. Schwarzer, J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4827–4835.
- [5] J. K. Rice, A. P. Baronavski, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3359–3366.
- [6] J. Schoeder, J. Troe, P. Vöhringer, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *203*, 255–260.
- [7] D. C. Todd, G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 269–279.
- [8] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, **1987**.
- [9] W. R. P. Scott, P. H. Hünenberger, I. G. Tironi, A. E. Mark, S. R. Billeter, J. Fennen, A. E. Torda, T. Huber, P. Krüger, W. F. van Gunsteren, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3596–3607.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 94, Revision C.3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1995**.
- [11] A. Warshel, M. Levitt, *J. Mol. Biol.* **1976**, *103*, 227.
- [12] M. J. Field, P. A. Bash, M. Karplus, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 700–733.
- [13] H. Liu, F. Müller-Plathe, W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 1722–1730.
- [14] H. Liu, F. Müller-Plathe, W. F. van Gunsteren, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 191–195.
- [15] C. D. Berweger, W. F. van Gunsteren, F. Müller-Plathe, *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*, 1484–1495.
- [16] C. D. Berweger, F. Müller-Plathe, W. F. van Gunsteren, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 8773–8781.
- [17] V. D. Vachev, J. H. Frederick, B. A. Grishanin, V. N. Zadkov, N. I. Koroteev, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *215*, 306–314.
- [18] B. A. Grishanin, V. N. Zadkov, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1995**, *2370*, 414–424.
- [19] V. D. Vachev, J. H. Frederick, B. A. Grishanin, V. N. Zadkov, N. I. Koroteev, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 5247–5349.
- [20] K. Bolton, S. Nordholm, *Chem. Phys.* **1996**, *203*, 101–126.