

High-spin-Verbindungen: ein Cyano-verbrückter molekularer $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mo}^{\text{V}}$ -Cluster mit $S = 51/2$ -Grundzustand sowie ferromagnetischer Intercluster-Ordnung bei tiefen Temperaturen**

Joulia Larionova, Mathias Gross, Melanie Pilkington, Hanspeter Andres, Helen Stoeckli-Evans, Hans U. Güdel und Silvio Decurtins*

Professor em. Andreas Ludi gewidmet

Die Herstellung und Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von neuen molekularen Clustern, die paramagnetische Übergangsmetallionen enthalten, ist ein Thema das zurzeit sehr intensiv bearbeitet wird. Die Motivation hierfür liefert die Fähigkeit einiger Clusterverbindungen bei sehr tiefen Temperaturen als nanoskopische Magnete zu fungieren.^[1–18] Diese molekularen Verbindungen werden durch die ungewöhnlich große Zahl ungepaarter Elektronen im Grundzustand charakterisiert. Eine hohe Spinkquantenzahl S im Grundzustand und eine große magnetische Anisotropie bilden die notwendigen Voraussetzungen für dieses neue magnetische Phänomen des Einzelmolekül-Magnetismus. Derartige High-spin-Moleküle werden folglich auch als „Einzelmolekül-Magnete“ (single-molecule magnets, SMMs) bezeichnet.^[12]

Die Suche nach neuen SMMs hat zur Synthese von Molekülen mit möglichst hohen S -Werten geführt, wenngleich Moleküle mit $S > 10$ bis heute sehr selten sind.^[1, 9] Für eine Verbindung aus cokrystallisierten Fe_{17} - und Fe_{19} -Einheiten wurde mit $S = 33/2$ der bis heute größte Wert angegeben.^[9] Die Mangancarboxylate der allgemeinen Formel $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{RCOO})_{16}]$ mit variierender Zahl von Wassermolekülen ist das bisher am intensivsten studierte System.^[1–7] Jede dieser Verbindungen weist acht Mn^{III} - und vier Mn^{IV} -Zentren auf, und für das Acetatderivat wurde ein Grundzustands-Spin von $S = 10$ ermittelt.^[2] Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Magnetisierung bei tiefer Temperatur langsam relaxiert, ähnlich der Blocktemperatur von Superparamagneten.^[2] Daraus folgt, dass sich dieser Cluster bei tiefer Temperatur wie ein Einzelmolekül-Magnet verhält und auch molekulare Hysterese-Effekte aufweist. Diese Eigenschaft von Bistabili-

tät eröffnet spannende Möglichkeiten im Hinblick auf die Speicherung von Information auf molekularer Ebene.

Es stellt sich nun die Frage, ob mit der Realisierung von Molekülen mit immer größeren Spinzahlen der S -Wert so groß werden kann, dass die magnetischen Charakteristika der einzelnen Cluster von denen beim Einsetzen der magnetischen Fernordnung überlagert werden.

Wir berichten hier über die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der neuartigen Clusterverbindung **1**, die den größten bislang beobachteten Grundzustands-Spinwert aufweist. Dieser Cluster besteht aus 15 durch Cyanid verbrückten Metallionen, neun Mn^{II} - ($S = 5/2$) und sechs Mo^{V} -Ionen



($S = 1/2$), mit zusammen 51 ungepaarten Elektronen. Abbildung 1 zeigt den idealisierten Clusterkern mit O_h -Symmetrie. Die neun Mn^{II} -Ionen bilden einen innenzentrierten Würfel, die sechs Mo^{V} -Ionen ein Oktaeder. Das zentrale Mn^{II} -Ion ist

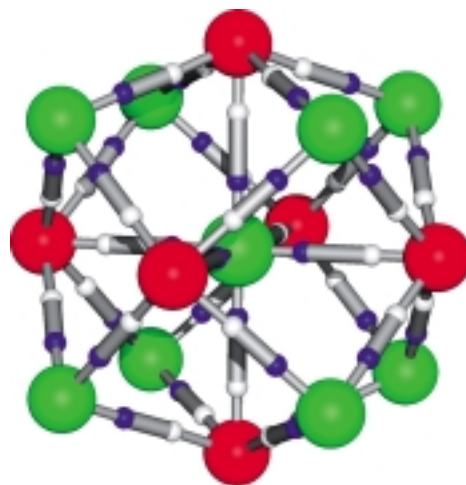


Abbildung 1. Darstellung des $[\text{Mn}_9^{\text{II}}(\mu\text{-CN})_{30}\text{Mo}_6^{\text{V}}]$ -Clusterkerns. Um die Clustertopologie hervorzuheben wurde das Gerüst in der höchst möglichen Symmetrie (O_h) gezeichnet. Die grünen Kugeln stellen Mn^{II} -Ionen und die roten Mo^{V} -Ionen dar; die Verbindungslinien repräsentieren die μ -Cyanoliganden.

durch sechs μ -Cyanoliganden an sechs Mo^{V} -Ionen gebunden, die ihrerseits über vier μ -Cyanoliganden an vier periphere Mn^{II} -Ionen geknüpft sind. Jedes der acht peripheren Mn^{II} -Ionen ist durch μ -Cyanoliganden an drei Mo^{V} -Ionen gebunden und überdacht so jeweils eine Fläche des Mo^{V} -Oktaeders. Insgesamt lässt sich die durch die $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-CN-Mn}^{\text{II}}$ -Geometrie gebildete, ästhetisch durchaus ansprechende Topologie als ein durch die peripheren Metallionen gebildetes Rhombododecaeder beschreiben. Diese Topologie erinnert an die der bekannten $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ -Einheit in Molybdändichlorid/dibromid.^[19]

Die Struktur der Verbindung wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei 223 K vollständig aufgeklärt (Abbildung 2). Im Unterschied zu der in Abbildung 1 dargestellten idealisierten Struktur von **1** hat der reale Cluster eine niedrigere Symmetrie (Punktgruppe C_2); das zentrale Mn^{II} -Ion befindet sich dabei auf der zweizähligen Achse. Zusätz-

[*] Prof. Dr. S. Decurtins, Dr. J. Larionova, M. Gross, Dr. M. Pilkington, H. Andres, Prof. Dr. H. U. Güdel
Departement für Chemie und Biochemie
Universität Bern
Freiestraße 3, 3012 Bern (Schweiz)
Fax: (+41) 31-631-39-95
E-mail: silvio.decurtins@iac.unibe.ch

Prof. Dr. H. Stoeckli-Evans
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
Avenue Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt-Nr. 21-52699.97) und von der Europäischen Union (TMR Research Network ERBFMRXCT 980181 „Molecular Magnetism: From Materials towards Devices“) gefördert. Wir danken Thierry Strässle, Paul-Scherrer-Institut, Villigen, für seine Unterstützung bei den Wärmekapazitätsmessungen und Prof. Fernando Palacio, Universität Zaragoza, für anregende Diskussionen.

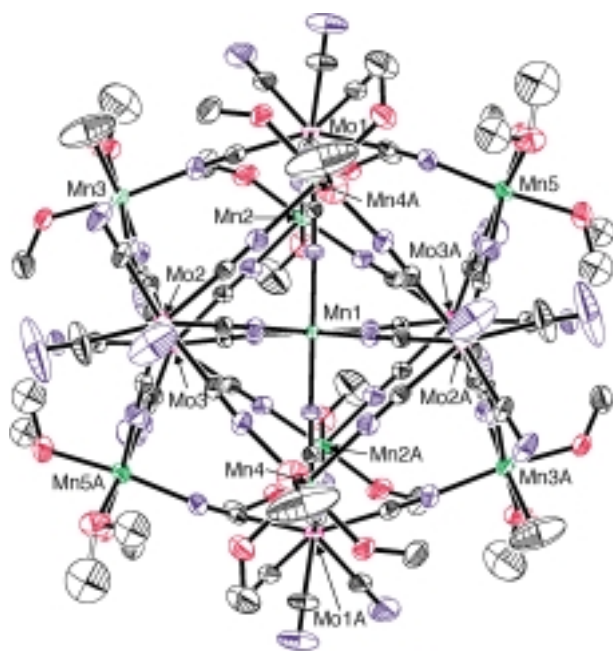


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung (Ellipsoide bei 30% Wahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von **1**; der Übersichtlichkeit halber sind nur die Mn^{II} - und die Mo^{V} -Atome beschriftet und die H-Atome ganz weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (die Indices c, p und t stehen für ein an das Zentrum des Clusters gebundenes, ein peripheres bzw. ein terminales Atom; es sind jeweils die Bereiche und in eckigen Klammern die Mittelwerte angegeben): Mo-C_c 2.13–2.14 [2.14], Mo-C_p 2.14–2.17 [2.15], Mo-C_t 2.13–2.17 [2.14], Mn(1)-N_c 2.18–2.19 [2.19], Mn-N_p 2.19–2.23 [2.21], Mn-O 2.16–2.20 [2.19], C_c-N_c 1.14–1.15 [1.15], C_p-N_p 1.13–1.15 [1.15], C_t-N_t 1.12–1.16 [1.14], Mn(1)-Mo 5.47–5.48 [5.47], Mn-Mo 5.47–5.52 [5.49], C_c-Mo-C_p 70.9–74.6 [72.9], C_p-Mo-C_p 76.0–99.5 [85.0], N_c-Mn(1)-N_c 85.8–95.1 [90.1], N_c-Mn(1)-N_c 173.9–175.6 [174.5], N_p-Mn-N_p 90.5–99.0 [93.5].

liche Liganden vervollständigen die Koordinationssphären der peripheren Metallionen und kompensieren die Ladungen. Drei Methanolmoleküle koordinieren die äußeren Mn^{II} -Ionen, sodass deren Koordinationszahl sechs beträgt. Drei terminale Cyanoliganden binden an jedes Mo^{V} -Ion, was zu einer Koordinationszahl von acht und der Gesamtstöchiometrie $[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ führt.

Die Mo-C-N-Mn-Brücken liegen in zwei Geometrien vor: Die Liganden am zentralen Mn^{II} -Ion sind nahezu linear (Mn-N-C 175.8–179.2°, Mo-C-N 178.1–179.0°); die peripheren Mo-C-N-Mn-Brücken sind dagegen zwar am Cyanid-Kohlenstoffatom annähernd linear (Mo-C-N 175.9–179.8°), aber am Cyanid-Stickstoffatom merklich gebogen (Mn-N-C 169.6–178.8°).

Alle spintragenden Zentren des Clusters (mit Ausnahme des zentralen Mn^{II} -Ions) befinden sich an der Peripherie des Moleküls und sind somit nicht wesentlich durch sterisch anspruchsvolle organische Liganden abgeschirmt. Hierin unterscheidet sich diese Verbindung von vielen der bislang beschriebenen vielkernigen Clustern,^[1–18] in welchen die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Clustermolekülen oft durch eine Schicht organischer Liganden unterdrückt werden.

Verbindung **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Ein ausgedehntes Netz aus intermolekularen Wasser-

stoffbrückenbindungen verknüpft jeden Cluster mit acht Nachbarmolekülen. Die Verknüpfung zwischen drei benachbarten Clustermolekülen ist in Abbildung 3 dargestellt. Jedes periphere Mn^{II} -Ion trägt einen MeOH-Liganden, der an einer

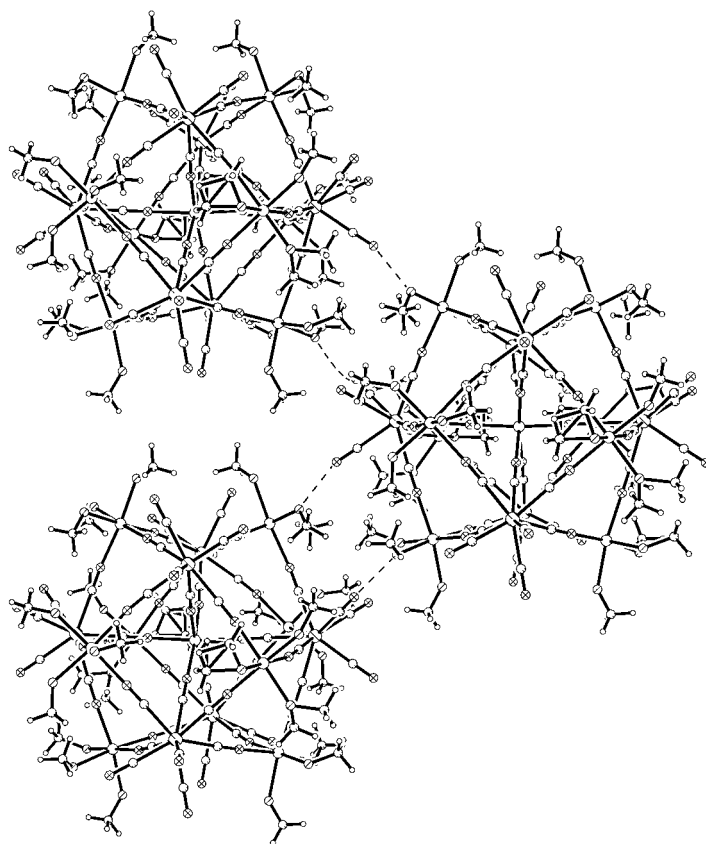


Abbildung 3. Veranschaulichung der Wechselwirkungen zwischen den Mn^{II} - und Mo^{V} -Ionen benachbarter Clustermoleküle. Die gestrichelten Linien repräsentieren die O–H...N-Wasserstoffbrückenbindungen.

intermolekularen H-Brücke zum Stickstoffatom eines (terminal an Mo^{V} gebundenen) Cyanoliganden eines benachbarten Clustermoleküls beteiligt ist. Zwei Mo^{V} -Ionen sind durch je zwei terminale Cyanoliganden an intermolekularen H-Brücken zu MeOH-Molekülen an Mn^{II} -Ionen verschiedener Cluster beteiligt. Die verbleibenden vier Mo^{V} -Ionen haben nur einen terminalen Cyanoliganden, der eine intermolekulare H-Brücke zu benachbarten MeOH-Liganden bildet. Demzufolge bestehen zwischen jedem Cluster und den unmittelbar benachbarten Clustern 16 Wasserstoffbrückenbindungen. Die intermolekularen O–H...N-Abstände liegen im Bereich von 2.70–2.76 Å und stimmen somit gut mit der Summe der van-der-Waals-Radien (2.9 Å) überein, was H-Brücken mittlerer Stärke entspricht. Dieses ausgedehnte Intercluster-Wasserstoffbrückenbindungsnetz, in welchem die MeOH-Donoren und die CN-Acceptoren in einer regelmäßigen Donor-Acceptor-Sequenz verbunden sind und so eine unendliche dreidimensionale Anordnung geben, führt zu kurzen Abständen zwischen den Metallionen an den Kanten benachbarter Cluster (Mo-Mn 6.97–7.58, Mn-Mn 7.20–7.58 Å). Die restlichen Cyanid- und Methanolmoleküle, die nicht an diesem Netz beteiligt sind, bilden Wasserstoffbrü-

ckenbindungen zu Lösungsmittelmolekülen. Diese (MeOH und H₂O) befinden sich in Kanälen zwischen den Clustern und füllen so den verbleibenden Raum im Kristallgitter.

Cyano-verbrückte Metallaggregate sind auf dem Gebiet des Molekülmagnetismus nicht neu. Es wurde schon über einige Beispiele von ausgedehnten, Cyano-verbrückten Netzen, die interessante magnetische und photomagnetische Eigenschaften aufweisen, berichtet.^[20–22]

Nach der Synthese und der strukturellen Charakterisierung dieser 51 ungepaarte Elektronen aufweisenden Verbindung, richteten wir unser Aufmerksamkeit auf die magnetischen Eigenschaften von **1**. Um die Spinquantenzahl des Clusters im Grundzustand zu bestimmen, wurde die Gleichstrom(DC)-Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Daten wurden im Temperaturbereich von 1.8 bis 300 K an polykristallinen Proben sowie auch an orientierten Einkristallen aufgenommen. Weiterhin wurde an Einkristallen auch die Wärmekapazität im Temperaturbereich von 1.8 bis 100 K gemessen. Betrachten wir zunächst den Hochtemperaturbereich (50 K < *T* < 300 K). Abbildung 4 zeigt eine Auftragung

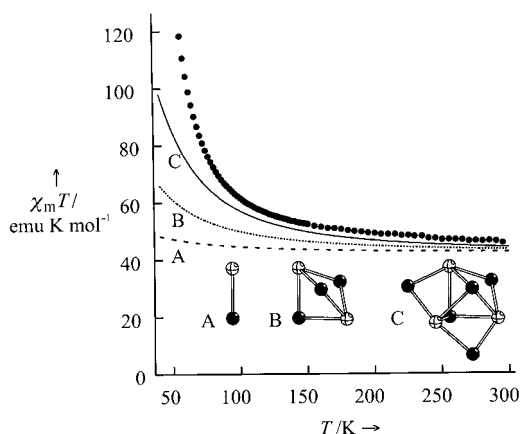


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ oberhalb von 50 K, gemessen an einer polykristallinen Probe von **1**. Die Linien A–C geben die für die entsprechenden Clusterfragmente (Mn^{II}: dunkle Kugeln; Mo^V: helle Kugeln) mit $J = 7 \text{ cm}^{-1}$ berechneten Resultate wieder (Einzelheiten siehe Text).

von $\chi_m T$ gegen *T*. $\chi_m T$ steigt beim Abkühlen stetig an, was auf ferromagnetische Intracluster-Austauschwechselwirkungen hinweist. Sogar bei 300 K ist der experimentell bestimmte Wert von $\chi_m T = 46 \text{ emu K mol}^{-1}$ etwas größer als der berechnete Spin-only-Wert von $\chi_m T = 40.9 \text{ emu K mol}^{-1}$ für einen Cluster mit neun nicht wechselwirkenden Mn^{II}-Ionen ($g = 2.0$, $S = 5/2$) und sechs nicht wechselwirkenden Mo^V-Ionen ($g = 1.98$, $S = 1/2$).^[23] Dies legt eine ferromagnetische Intracluster-Austauschwechselwirkung nahe. Das magnetische Verhalten dieser Verbindung bei $T > 50 \text{ K}$ wird also im Wesentlichen durch Intracluster-Austauschwechselwirkungen bestimmt.

Durch Berechnungen mit dem durch $\mathcal{H} = -2J\mathbf{S}_{\text{Mn}}\mathbf{S}_{\text{Mo}}$ gegebenen Hamilton-Operator konnte der Intracluster-Austauschparameters *J* grob quantitativ abgeschätzt werden. Nimmt man nur eine Art von Mn-NC-Mo-Wechselwirkung zum nächsten Nachbarn an, wird die Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ zu einer Funktion eines einzigen Energieparameters, *J*. Auch mit dieser Vereinfachung übersteigt die Berechnung

von $\chi_m T$ als Funktion von *T* für den gesamten 15-kernigen Cluster immer noch unsere rechnerischen Möglichkeiten, da die Gesamtzahl der elektronischen Zustände in der Größenordnung von 10^7 einfach zu groß ist. Deshalb haben wir $\chi_m T$ für drei ausgewählte Clusterfragmente zunehmender Größe (dargestellt in Abbildung 4) und verschiedene *J*-Werte mit einem bekannten Algorithmus berechnet.^[24] Durch Vergleich mit den experimentellen Daten und Extrapolation auf den 15-kernigen Cluster wurde als oberer Grenzwert für *J* ein Wert von 7 cm^{-1} erhalten. Wenn wir beispielsweise $J = 4 \text{ cm}^{-1}$ annehmen, so erhält man als gesamte Energieaufspaltung für den durch die Austauschwechselwirkung aufgespaltenen Grundzustand des Mn^{II}Mo^V-Clusters einen Wert von ca. 500 cm^{-1} . Daraus folgt, dass selbst bei Raumtemperatur noch keine vollständige Thermalisierung des Grundzustand-Multipletts zu erwarten ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem gemessenen $\chi_m T$ -Wert von $46 \text{ emu K mol}^{-1}$.

Abbildung 5 zeigt die Auftragung von $\chi_m T$ gegen *T* bei verschiedenen Magnetfeldstärken und tiefen Temperaturen ($T < 50 \text{ K}$). Beim Abkühlen steigt $\chi_m T$ ab etwa 44 K sprunghaft an und erreicht ein Maximum (ca. $4 \times 10^4 \text{ emu K mol}^{-1}$ in einem Feld von 1.5 G). Diese Unstetigkeit im Verhalten von

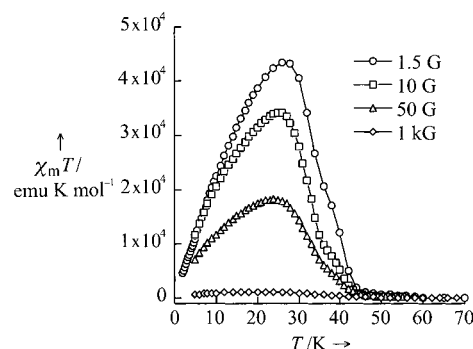


Abbildung 5. Temperaturabhängigkeit von $\chi_m T$ unterhalb von 70 K, gemessen an einer polykristallinen Probe von **1** bei verschiedenen Magnetfeldstärken.

$\chi_m T$ markiert das Einsetzen von kooperativen ferromagnetischen Intercluster-Wechselwirkungen. Zum Vergleich: Der für $\chi_m T$ berechnete Wert magnetisch isolierter Cluster mit einem Grundzustand von $S = 51/2$ beträgt lediglich $338 \text{ emu K mol}^{-1}$. Die magnetische Suszeptibilität unterhalb von 44 K ist stark feldabhängig, was auf mögliche konkurrierende Effekte zwischen dem äußeren Feld und den Intercluster-Wechselwirkungen hinweist. Wie Vorstudien an orientierten Einkristallen bei $T < 44 \text{ K}$ ergaben, hängt die Suszeptibilität von der Orientierung der Kristalle im angelegten Feld ab. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass bei sinkender Temperatur die magnetischen Charakteristika des Clusters verschwinden und bei 44 K magnetische Fernordnung einsetzt. Diese relativ hohe Temperatur für den Beginn der Intercluster-Korrelationen kann sowohl durch Austausch als auch durch magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Erstere werden durch die 16 Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt, die pro Cluster zwischen den terminalen Cyano- und Methanolliganden benachbarter Clustermoleküle bestehen. Letztere können damit erklärt

werden, dass die Energie für die isotrope Wechselwirkung zwischen zwei magnetischen Dipolen mit $S = 51/2$ im Abstand von 17.5 \AA (dem Abstand der Zentren der benachbarten Cluster) in der Größenordnung von 0.2 cm^{-1} liegt.^[25] Dieser Wert hat allerdings nur für sehr tiefe Temperaturen Gültigkeit, bei denen nur der Zustand mit $S = 51/2$ populiert ist; wegen der Besetzung von Zuständen mit kleineren S -Werten wird der Wert bei 40 K zweifellos kleiner sein. Ein mittlerer Spinwert von $S = 12$ für den gesamten Cluster kann aus Berechnungen für die in Abbildung 4 gezeigten Fragmente extrapoliert werden. Daraus folgt eine Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie von ca. 0.05 cm^{-1} , aus der sich nach der Molekülfeld-Näherung eine Curie-Temperatur T_C von etwa 30 K ergibt. Diese stimmt gut mit dem gemessenen Wert von ca. 40 K überein, unterhalb dessen die kooperativen Intercluster-Korrelationen vorherrschen. Demzufolge sollten in diesem Temperaturbereich magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen für den überwiegenden Teil der Intercluster-Korrelationen verantwortlich sein.

Die Auftragung von χ_m^{-1} gegen T zeigt einen linearen Bereich zwischen 300 und 120 K (Curie-Konstante $C = 41.8 \text{ emu K mol}^{-1}$), aus dem sich durch Extrapolation eine Curie-Weiss-Konstante Θ von 30.4 K ergibt. Auch dieser positive Wert ist in Einklang mit dem Vorliegen von ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen.

Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung M in einem schwachen magnetischen Feld (1 G) und die Restmagnetisierung wurden gemessen, um das charakteristische Verhalten der ferromagnetisch korrelierten Phase zu bestätigen. Die Magnetisierung bei Abkühlung im Magnetfeld (field-cooled magnetization, FCM) und bei Abkühlung ohne angelegtes Feld (zero-field-cooled magnetization, ZFCM) sowie die Restmagnetisierung (RM) sind in Abbildung 6 dargestellt. Die FCM-Kurve, erhalten bei Abkühlung der Probe in einem Feld von 1 G, steigt unterhalb von 44 K steil an, bei ca. 35 und 8 K liegen Wendepunkte vor. Eine Restmagnetisierung kann nach Ausschalten des Feldes bei 1.8 K festgestellt werden. Diese verschwindet beim Erwärmen auf 44 K. Sofern der Wendepunkt bei 35 K einem dreidimensionalen ferromagnetischen Phasenübergang entspricht, so sollte die Restmagnetisierung bei dieser Temperatur verschwinden. Ebenso sollte die ZFCM-Kurve, die nach Abkühlen im Nullfeld durch Messungen beim Erwärmen in

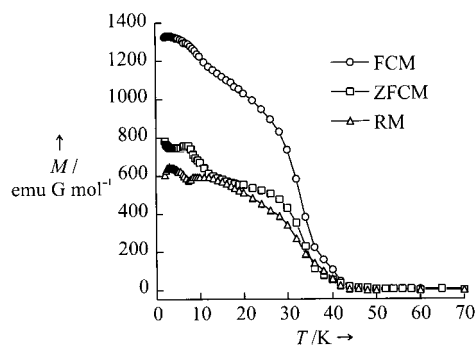


Abbildung 6. Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung M , gemessen an einer polykristallinen Probe von **1** bei Abkühlung im Magnetfeld ($H = 1 \text{ G}$; FCM) und nach Abkühlung ohne äußeres Magnetfeld (ZFCM), sowie der Restmagnetisierung (RM).

einem Feld von 1 G erhalten wurde, ab 35 K der FCM-Kurve folgen. Dies ist, wenn auch nicht sehr deutlich, so doch ansatzweise in Abbildung 6 erkennbar.

Bei der Messung der molaren Wärmekapazität c_p wurde ein scharfer λ -Peak bei 2.9 K festgestellt (Abbildung 7). Angehts des sehr hohen Spinwerts von $S = 51/2$ ist der gemessene

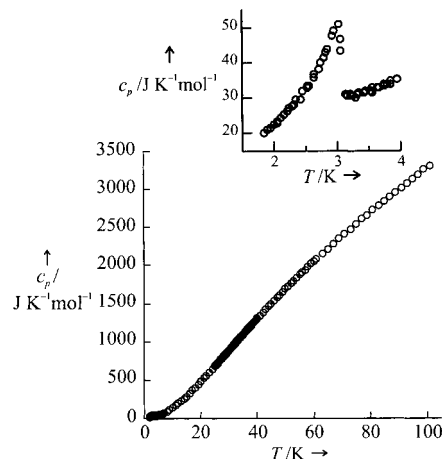


Abbildung 7. Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität c_p , gemessen an Einkristallen von **1**.

Wert für die magnetische Wärmekapazität des Phasenübergangs, C_m , mit $1.3 R$ recht bescheiden. Dies lässt den Schluss zu, dass der wesentliche Teil der magnetischen Intercluster-Korrelation schon zwischen 44 und 2.9 K erfolgt ist. Dieser für ein $S = 51/2$ -System geringe Wert ist zu vergleichen mit einem anderen ferromagnetischen Material ($T_C = 6 \text{ K}$), in welchem in einem ausgedehnten zweidimensionalen Netz Mn^{II} -Ionen ($S = 5/2$) und Cr^{III} -Ionen ($S = 3/2$) durch μ -Oxalato-liganden verbrückt sind und für das ein ähnlich kleiner Wert für C_m von $2.8 R$ gemessen wurde.^[26] Die Art des Übergangs bei 2.9 K ist bislang allerdings nicht vollständig verstanden.

Die bei verschiedenen Temperaturen zwischen 2 und 60 K bis zu einem angelegten Feld von 50 kG gemessenen Magnetisierungen sind in Abbildung 8 dargestellt. Die Kurve bei 2 K zeigt eine sehr große Nullfeld-Suszeptibilität und erreicht einen Sättigungswert M_s , der nahe dem für einen Grundzustand mit $S = 51/2$ und einem g -Wert von 2.0 pro Cluster erwarteten Wert von $51 N\mu_B$ liegt. Darüber hinaus wurde eine

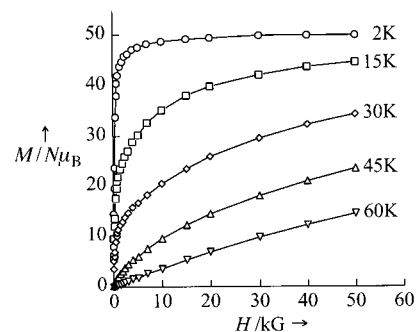


Abbildung 8. Feldabhängigkeit der Magnetisierung M , gemessen bei verschiedenen Temperaturen an einer polykristallinen Probe von **1**.

sehr kleine Hysterese bei 2 K mit einem Koerzitivfeld von 15 G beobachtet. Ein markanter Unterschied besteht zwischen den Magnetisierungskurven, die unter- bzw. oberhalb von 44 K gemessen wurden. Unterhalb von 44 K liegt eine große Nullfeld-Suszeptibilität vor, oberhalb von 44 K hingegen fehlt dieses Kennzeichen der ferromagnetischen Intercluster-Wechselwirkung.

Wir haben einen neuen High-spin-Cluster mit einem $S = 51/2$ -Grundzustand hergestellt und seine magnetischen Eigenschaften untersucht. Anders als andere High-spin-Cluster, wie Mn_{12} -Acetat,^[2] weist **1** bei tiefen Temperaturen nicht die typischen Phänomene wie molekulare Hysterese und langsames Quanten-Tunneln auf. Bei **1** führt unterhalb von 44 K ein konkurrierendes Wechselspiel zwischen Intra- und Intercluster-Wechselwirkungen zu einem sehr interessanten magnetischen Verhalten. Sowohl magnetische Dipol-Dipol- als auch Austauschwechselwirkungen können zur magnetischen Wechselwirkung zwischen den Clustermolekülen von **1** beitragen. Offenbar werden Dipol-Dipol-Intercluster-Wechselwirkungen bei steigendem S -Wert des Grundzustands von High-spin-Clustern immer wichtiger. Die typischen nanomagnetischen Eigenschaften von Spin-Clustern werden somit nur dann beobachtet werden können, wenn es gelingt, die einzelnen Clustermoleküle durch geeignete Maßnahmen zu trennen und voneinander zu isolieren.

Oberhalb von 44 K werden die magnetischen Eigenschaften von **1** durch die ferromagnetische Intracluster-Kopplung charakterisiert. Nur mit Hilfe von Näherungsmethoden ist es möglich, den J -Wert zu bestimmen; es wurde so ein oberer Grenzwert von 7 cm^{-1} erhalten. Eine Deutung der magnetischen Eigenschaften unterhalb von 44 K, wo eine magnetische Ordnung einsetzt, ist zurzeit nicht möglich, da ein solcher Fall bislang noch nicht theoretisch behandelt wurde.

Experimentelles

1 wurde durch die Reaktion von $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NBu}_4)_3[\text{Mo}^{\text{V}}(\text{CN})_8]$ im Molverhältnis 3:2 in Methanol/Propanol (1/1) bei Raumtemperatur erhalten.^[27] Nach einigen Tagen konnten dunkelrotbraune, länglich-polyedrische Kristalle isoliert werden. Da die Verbindung licht- und luftempfindlich ist, wurden alle Messungen im Dunkeln an polykristallinem Pulver oder an Einkristallen, eingeschlossen in Mineralöl, durchgeführt. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bei 223 K wurde die Zusammensetzung der kristallinen Verbindung bestimmt.

Die magnetischen Daten im Temperaturbereich 300–1.8 K wurden mit einem Quantum-Design-SQUID-Magnetometer (XLS5) aufgenommen. Korrekturen für den Diamagnetismus der Probe und des Probenhalters sowie für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) (ein Wert von $3 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ pro Formeleinheit wurde angenommen) wurden angewendet. Die Wärmekapazität wurde im Temperaturbereich 100–1.8 K an Einkristallen mit einem Quantum-Design-PPMS-Gerät (6000/6500) bestimmt.

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **1**: $M_r = 3284.31$, Kristallabmessungen $0.7 \times 0.6 \times 0.4 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 29.3847(18)$, $b = 19.3861(11)$, $c = 32.8841(11) \text{ Å}$, $\beta = 114.188(6)^\circ$, $V = 17088.0(15) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1.277 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.126 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 44.66^\circ$, $T = 223(2) \text{ K}$. Die Intensitäten wurden aufgenommen mit einem Stoe-Image-Plate-Diffraktometer, das mit einem Φ -Kreis ausgerüstet war, mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$) und einer Image-Plate-Distanz von 90 mm, $\phi = 0-200^\circ$, Inkrement 1.0° , $\theta = 1.66-22.33^\circ$, $D_{\text{max}} - D_{\text{min}} = 16.00-0.93 \text{ Å}$. Insgesamt wurden 36821 Reflexe gemessen, 10834 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0836$), 9146 unabhängige Reflexe für $I > 2\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden

(SHELXS-97) gelöst.^[28] Die Verfeinerung und alle weiteren Berechnungen wurden mit SHELXL-97 durchgeführt.^[29] Eine empirische Korrektur (DIFABS) wurde angewendet ($R_{\text{int}} = 0.0488$). H-Atome wurden auf berechneten Positionen berücksichtigt und als reitend mit den von SHELXL-97 vorgegebenen Werten einbezogen. Die Mehrheit der Nichtwasserstoffatome wurden mit der gewichteten Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen F^2 anisotrop verfeinert. Einige koordinierende Methanolliganden sind fehlgeordnet, die C-Atome besetzen dabei zwei Positionen; diese Atome wurden isotrop verfeinert. In den letzten Cycles der Verfeinerung wurden die freien Lösungsmittelmoleküle (CH_3OH und H_2O) festgehalten; 716 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0458$, $wR2 = 0.1345$ für die Daten mit $I > 2\sigma(I)$ (ohne DIFABS-Korrektur betragen diese Werte 0.0476 bzw. 0.1425). Sämtliche leichten Atome der Struktur sind thermisch fehlgeordnet. Dies wird in Abweichungen von den erwarteten Werten für die C-N- und C-O-Bindungslängen (Mittelwert 1.14(2) bzw. 1.39(11) Å) der Gruppen an der Peripherie der Cluster deutlich. Das Molekül hat kristallographische C_2 -Symmetrie. Im Kristall befinden sich zwei Wasser- und fünf Methanolliganden pro Clustermolekül. Die H-Atome der Wassermoleküle und die Hydroxy-H-Atome der Methanolliganden konnten nicht lokalisiert werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-136762“ 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).

Eingegangen am 19. November 1999 [Z14297]

- [1] P. D. W. Boyd, Q. Li, J. B. Vincent, K. Folting, H. R. Chang, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8537–8539.
- [2] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873–5874.
- [3] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [4] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1816.
- [5] H. J. Eppley, H. L. Tsai, N. De Vries, K. Folting, G. Christou, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 301–317.
- [6] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145–147.
- [7] A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 8192–8198.
- [8] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, *265*, 1054–1058.
- [9] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Giallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491–2502.
- [10] M. A. Novak, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *146*, 211–213.
- [11] A. L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8855–8856.
- [12] S. M. J. Aubin, M. W. Wemple, D. M. Adams, H. L. Tsai, G. Christou, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7746–7754.
- [13] S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, M. W. Wemple, M. B. Maple, G. Christou, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 839–840.
- [14] S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L. C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou, D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4991–5004.
- [15] S. L. Castro, Z. Sun, C. M. Grant, J. C. Bollinger, D. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2365–2375.
- [16] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302–5310.
- [17] Y. Pontillon, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, E. Ressouche, J. Schweizer, E. Lelievre-Berna, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5342–5343.
- [18] G. Aromi, M. J. Knapp, J. P. Claude, J. C. Huffman, D. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5489–5499.
- [19] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**, S. 1314.

- [20] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701–703.
- [21] O. Sato, Y. Einaga, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4405–4412.
- [22] O. Kahn, J. Larionova, L. Ouahab, *Chem. Commun.* **1999**, 945–952.
- [23] S. G. Vulfson, *Molecular Magnetochemistry*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, **1998**.
- [24] J. J. Borras-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsu-kerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6081–6088.
- [25] D. Altbir, P. Vargas, J. d'Albuquerque e Castro, U. Raff, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 13 604–13 609.
- [26] G. Antorrena, F. Palacio, M. Castro, R. Pellaux, S. Decurtins, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 196–197, 581–583.
- [27] N. H. Furman, C. O. Miller in *Inorg. Synthesis, Vol. III* (Hrsg.: L. F. Audrieth), McGraw-Hill, New York, **1950**, S. 160–163.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.

Eine Nickel-katalysierte Kreuzkupplung von Arylchloriden mit Aryl-Grignard-Reagentien**

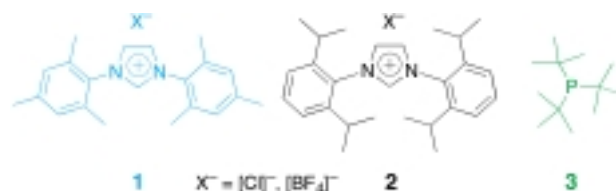
Volker P. W. Böhm, Thomas Weskamp,
Christian W. K. Gstötmayr und
Wolfgang A. Herrmann*

Professor Wilhelm Keim zum 65. Geburtstag gewidmet

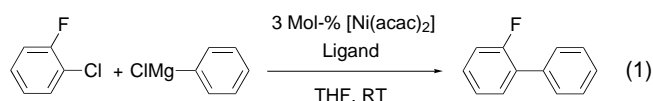
Die Nickel- oder Palladium-katalysierte Grignard-Kreuzkupplung ist eine wichtige Synthesemethode zur Herstellung von Biarylen, Terphenylen sowie Oligoarylen.^[1, 2] Diese Verbindungen sind Bausteine von Naturstoffen, flüssigkristallinen Materialien, Polymeren und Liganden.^[3] Obwohl sich sterisch anspruchsvolle Phosphane und Imidazolin-2-ylidene als aktivierende Liganden in Kombination mit Palladium(0) für Kreuzkupplungen von Arylchloriden erwiesen haben,^[4]

sind diese Systeme in der Grignard-Kreuzkupplung von Arylchloriden mit Arylmagnesiumhalogeniden weniger aktiv. Ihr Nachteil liegt in der Notwendigkeit hoher Temperaturen, die Selektivitätsprobleme zur Folge haben.^[5] Der gleiche Nachteil besteht bei der Verwendung des heterogenen Katalysators Ni/C.^[6]

Wir berichten hier über das erste System für die Kreuzkupplung von Arylchloriden mit aromatischen Grignard-Reagentien in hohen Ausbeuten bereits bei Raumtemperatur. Ein weiterer Vorteil des beschriebenen Systems besteht darin, dass günstige Nickelkatalysatoren verwendet werden. In dieser breit anwendbaren Reaktion haben sich die luftstabilen Imidazoliumsalze **1** und **2** sowie Tris-*tert*-butylphosphan **3** als die am besten geeigneten Liganden in Verbindung mit Nickel(II)-diacetylacetonat erwiesen.



Um die Suche nach einem geeigneten Katalysatorsystem zu beschleunigen,^[7] verwendeten wir ein auf der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie basierendes Screening-Verfahren. Dieses ermöglicht die Evaluierung einer großen Zahl von Phosphanen, Arsanen und N-heterocyclischen Carbenen als Liganden in Kombination mit verschiedenen Metallsalzen.^[8] Bereits im ersten Durchgang erhält man auf diese Weise eine semi-quantitative Aussage über die Aktivität. Die ¹⁹F{¹H}-NMR-Spektroskopie wurde aus mehreren Gründen als Analyse-methode gewählt,^[9] unter anderem wegen der beschriebenen Inertheit der C-F-Bindung unter den Reaktionsbedingungen.^[10] Phenylmagnesiumchlorid und 1-Chlor-2-fluorbenzol haben sich als geeignete Substrate für dieses Assay erwiesen [Gl. (1)]. Da die Resultate des Screenings in diesem Stadium



noch nicht quantitativ exakt sein mussten, nahmen wir zur Vereinfachung an, dass der Integrationsfehler auf Grund der Entkopplung der Protonen und die Abweichungen durch Defluorierung vernachlässigbar klein seien.^[11]

Im Allgemeinen sind Imidazoliumsalze als Vorstufen zu N-heterocyclischen Carbenen^[12] besonders für High-Throughput-Ansätze geeignet, weil ihre Synthese unter milden Bedingungen über eine Multikomponenten-Eintopfreaktion in Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit^[13] viel einfacher parallelisiert werden kann, als dies beispielsweise im Fall von Phosphanen möglich ist. Mit geeigneten Gegenionen wie [BF₄]⁻ oder [PF₆]⁻ können die reinen Produktsalze durch einfache Filtration oder Phasentrennung isoliert werden [Gl. (2)].^[11, 14]

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dipl.-Chem. V. P. W. Böhm, Dr. T. Weskamp,^[+] Dipl.-Chem. C. W. K. Gstötmayr
Anorganisch-chemisches Institut der
Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching bei München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-289-13473
E-mail: lit@arthur.anorg.chemie.tu-muenchen.de

[+] Neue Adresse:
Symyx Technologies
3100 Central Expressway, Santa Clara, CA 95051 (USA)

[**] N-Heterocyclische Carbene, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von Aventis R&T, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), vom Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT), von der Degussa-Hüls AG und vom Fonds der Chemischen Industrie (Stipendien für V.P.W.B. und T.W.) unterstützt. Die Autoren danken C. Broßmer, K. Denk, R. W. Eckl, M. G. Gardiner, J. Schwarz und C.-P. Reisinger für die Herstellung von Liganden für das Screening sowie T. Boussie von Symyx Technologies für die hilfreiche Diskussion. – 26. Mitteilung: V. P. W. Böhm, C. W. K. Gstötmayr, T. Weskamp, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186–190.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.