

(arom. CH), 125.6, 134.4, 138.3 und 153.6 (arom. quart. C); ^{29}Si -NMR (79.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -17.5$ (SiSiMe_3), 0.1 und 1.8 (CSiMe_3), 4.2 (SiOMe); MS (70 eV): m/z (%): 461 (0.5) $[\text{M}^+]$, 446 (14) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 388 (100) $[\text{M}^+ - \text{SiMe}_3]$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{NOSi}_4$ (461.95): C 59.80, H 9.38, N 3.03; gef.: C 59.53, H 9.21, N 3.13.

Eingegangen am 16. Dezember 1999 [Z14406]

Können homometallische Ketten ferrimagnetisch sein?*

Morsy A. M. Abu-Youssef, Albert Escuer,*
Mohamed A. S. Goher, Franz A. Mautner,
Guido J. Reiß und Ramon Vicente

Professor Harald Krischner zum 70. Geburtstag gewidmet

- [1] Übersichten: Si=C: A. G. Brook, M. A. Brook, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 71–158; T. Müller, W. Ziche, N. Auner in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 857–1062; Si=Si: M. Weidenbruch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 275–300; R. Okazaki, R. West, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 231–274; Si=N: I. Hemme, U. Klingebiel, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 159–192; Si=P: M. Driess, *Adv. Organomet. Chem.* **1996**, 39, 193–229; Silyliumsalze: P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 557–594.
- [2] P. Arya, J. Boyer, F. Carré, P. Corriu, G. Lanneau, J. Lapasset, M. Perrot, C. Priou, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1069–1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1016–1018; R. Corriu, G. Lanneau, C. Priou, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1153–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1130–1132; C. Chuit, R. Corriu, A. Mehdi, C. Reyé, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1372–1375; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1311–1314; C. Brelrière, F. Carré, R. Corriu, M. Wong Chi Man, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2333–2334; J. Belzner, D. Schär, B. O. Kneisel, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1995**, 14, 1840–1843.
- [3] N. N. Zemljanskii, I. V. Borisova, A. K. Shestakova, Y. A. Ustynyuk, E. A. Chernyshev, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* **1998**, 47, 486–491; N. N. Zemljanskii, I. V. Borisova, A. K. Shestakova, Y. A. Ustynyuk, E. A. Chernyshev, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 469–474.
- [4] T. Gross, R. Kempe, H. Oehme, *Organometallics* **1999**, 18, 1815–1817.
- [5] K. Schmohl, T. Gross, H. Reinke, H. Oehme, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] G. Maas in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, New York, **1998**, S. 703–778.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **7**: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphit-monochromatisierte MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinste-Quadrat-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93: G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung: XP (Siemens), gelbe Prismen $0.4 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$, Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, $a = 8.938(2)$, $b = 14.528(3)$, $c = 20.225(4) \text{ \AA}$, $\beta = 99.28(3)^\circ$, $V = 2591.9(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.102 \text{ g cm}^{-3}$, 6363 gemessene, 3899 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2531 beobachtet ($I \leq 2\sigma(I)$), $R = 0.039$, $wR^2(\text{alle Daten}) = 0.088$, 244 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137407“ 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).
- [8] a) N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 9–18; N. Wiberg, G. Wagner, G. Reber, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, 6, 35–41; b) N. Wiberg, K.-S. Joo, K. Polborn, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 67–69; c) N. Wiberg, G. Wagner, J. Riede, G. Müller, *Organometallics* **1987**, 6, 32–35.
- [9] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5667–5672.
- [10] Y. Apeloig, M. Bendikov, M. Yuzefovich, M. Nakash, D. Bravo-Zhivotovskii, D. Bläser, R. Boese, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12228–12229.

Eindimensionale homometallische magnetische Systeme treten entweder als antiferromagnetische (AF) oder als ferromagnetische (F) Ketten auf, je nach Vorzeichen der Austausch-Wechselwirkungen zwischen direkt benachbarten Zentren.^[1] Neue Synthesen von molekularen Materialien führen aber zu einer Erweiterung des beobachteten magnetischen Verhaltens. So wurden regelmäßig alternierende AF/F-Ketten beschrieben, die in Summe antiferromagnetisch sind.^[2] Ferrimagnetisches Verhalten wurde bei homometallischen Ketten bisher nicht beobachtet, weil in diesem Fall die Bedingung der Nicht-Kompensation der individuellen Spinnomente nur schwer einzuhalten ist. Die einzigartige Vielseitigkeit des Azidliganden gestattete uns die Synthese von neuen, eindeutig ferrimagnetischen Ketten aus Mn^{II} -Zentren.

Aus Lösungen von Mn^{II} -Nitrat und geeigneten Pyridin-Derivaten in Methanol wurden *trans*- $[\{\text{Mn}(\text{N}_3)_2(3\text{-Mepy})_2\}_n]$ **1** und *trans*- $[\{\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{Menic})_2\}_n]$ **2** durch Zugabe einer wässrigen Lösung von Natriumazid erhalten (3-Mepy = 3-Methylpyridin, Menic = Methylnicotinat). **1** und **2** sind eindimensionale Systeme,^[3] in denen die Manganatome jeweils durch zwei zueinander *trans*-ständige Pyridinliganden und vier Azidliganden koordiniert sind. Benachbarte Manganatome sind über zwei, entweder end-to-end (EE)- oder end-on (EO)-koordinierende Azidliganden unter Bildung von eindimensionalen Ketten miteinander verbrückt. Bei **1** liegt eine (-EE-EE-EO-) $_n$ -Doppelbrückensequenz und bei **2** eine (-EE-EO-EO-EO-EO-) $_n$ -Abfolge vor (Abbildung 1). Die Bindungslängen und -winkel im Bereich der Brücken sind im üblichen Bereich der Werte konventioneller EE- und EO-Brü-

[*] Dr. A. Escuer, Dr. R. Vicente

Departament de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona

Av. Diagonal 647, 08028 Barcelona (Spanien)

Fax: (+34) 93-4907725

E-mail: aescuer@kripto.qui.ub.es

Dr. M. A. M. Abu-Youssef, Dr. M. A. S. Goher

Chemistry Department, Faculty of Science

Alexandria University

P.O. Box 426, Ibrahimia, Alexandria 21321 (Ägypten)

Dr. F. A. Mautner

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Technische Universität Graz

8010 Graz (Österreich)

Dr. G. J. Reiß

Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie

Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom CICYT (Projekt PB96/0163) und vom OENB (Projekte 6630 und 7967) gefördert. F.A.M. dankt Prof. C. Kratky und Prof. F. Belaj (Universität Graz) für die Möglichkeit zur Benutzung experimenteller Einrichtungen. A.E. und R.V. danken Prof. Dante Gatteschi (Universität degli Studi di Firenze) für hilfreiche Diskussionen.

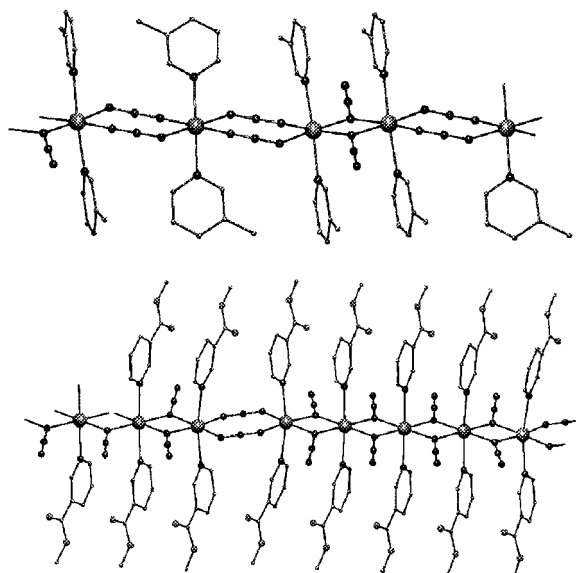


Abbildung 1. Ansicht der Kettenstrukturen von *trans*-[[Mn(N₃)₂(3-Me-py)₂]_n **1** (oben) und *trans*-[[Mn(N₃)₂(Menic)₂]_n **2** (unten).

cken.^[2, 4, 5] In Mn^{II}-Azid-Systemen führen Doppel-EE-Azid-Brücken zu AF-Wechselwirkungen mit J -Werten von -7 bis -13 cm⁻¹ als Funktion der Bindungsparameter^[2, 4] und Doppel-EO-Azid-Brücken zu F-Kopplungen mit $J \leq 2$ cm⁻¹.^[5] Für **1** und **2** sind daher die Wechselwirkungsabfolgen (-AF-AF-F)_n bzw. (-AF-F-F-F)_n zu erwarten, wobei $J_{AF} \gg J_F$ angenommen werden darf.

Verbindung **1** zeigt ein typisches ferrimagnetisches Verhalten: $\chi_M T$ nimmt beim Abkühlen von 3.63 cm³ K mol⁻¹ bei Raumtemperatur auf ein Minimum von 2.01 cm³ K mol⁻¹ bei 40 K ab und steigt dann auf 13.1 cm³ K mol⁻¹ bei 2 K an (Abbildung 2). Magnetisierungsmessungen deuten auf einen

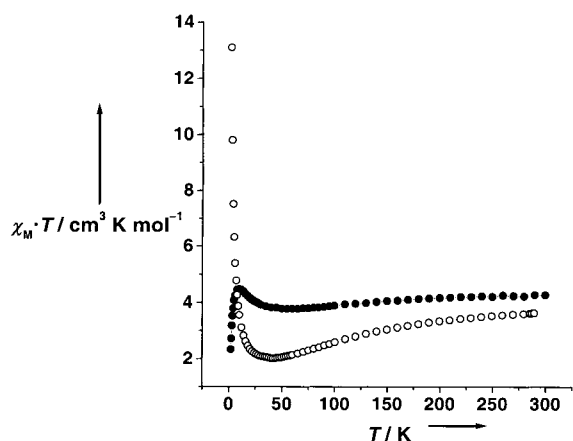


Abbildung 2. Auftragung von $\chi_M T$ gegen T für **1** (offene Kreise) und **2** (volle Kreise).

Sättigungswert von $S = 5/6$ pro Mn^{II}-Atom ($5/2$ für jede Mn₃-Grundeinheit; Abbildung 3). Diese Ergebnisse sind in Einklang mit dem erwarteten Grundzustand, der für eine AF-AF-F-Wechselwirkungssequenz abgeleitet wurde und bei sehr tiefen Temperaturen als ein ferrimagnetisches System mit $S_A = 5/2$ und $S_B = 10/2$ betrachtet werden kann (Schema 1).

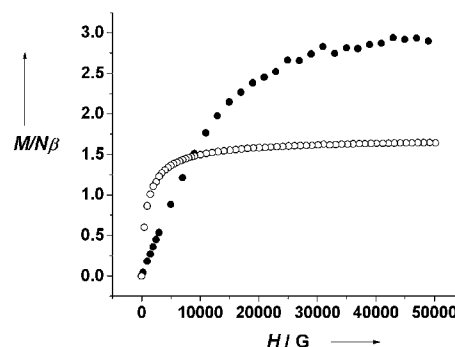
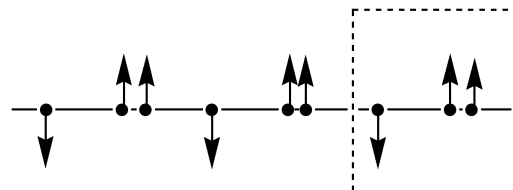
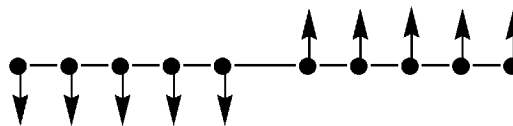


Abbildung 3. Molare Magnetisierung (bei 2 K) für **1** (offene Kreise) und **2** (volle Kreise).



Schema 1. Grundzustand einer AF-AF-F-Wechselwirkungssequenz. $S_T = n 5/6$ (5e pro Mn₃-Einheit).

Verbindung **2** zeigt ein bislang noch nie beschriebenes Verhalten: Beim Abkühlen sinkt $\chi_M T$ langsam von 4.26 cm³ K mol⁻¹ (Raumtemperatur) auf 3.77 cm³ K mol⁻¹ bei 65 K. Unterhalb dieses breiten Minimums steigt $\chi_M T$ auf ein Maximum von 4.47 cm³ K mol⁻¹ bei 10 K an und fällt dann auf 2.34 cm³ K mol⁻¹ bei 2 K ab (Abbildung 2). Der Verlauf der $\chi_M T$ -Kurve deutet auf ein ferrimagnetisches Verhalten zwischen 300 und 10 K hin, dem allerdings unmittelbar ein starker Rückgang des magnetischen Momentes folgt. Die Magnetisierungsmessung zeigt einen Sättigungswert nahe $S = 3/2$ pro Manganatom (Abbildung 3). Dieser Wert ist völlig unerwartet, denn der Grundzustand einer derartigen Kette sollte bei $S = 0$ liegen (Schema 2). Die unterhalb von 10 K



Schema 2. Grundzustand einer AF-F-F-F-F-Wechselwirkungssequenz. $S_T = 0$.

beobachtete Abnahme von $\chi_M T$ spiegelt eindeutig die Populierung des Grundzustandes wider, der Verlauf der $\chi_M T$ -Kurve sowie die Ergebnisse der Magnetisierungsmessung bedürfen allerdings weiterer Untersuchungen zum Verständnis dieses außergewöhnlichen Verhaltens. Formal lässt sich der Grundzustand als Ergebnis von AF-Wechselwirkungen zwischen ferromagnetisch gekoppelten Untereinheiten aus je fünf Mn^{II}-Zentren mit einer Gesamtspinzustandszahl $S = 25/2$ beschreiben.

Die magnetischen Eigenschaften von **1** und **2** machen deutlich, dass einige der derzeit geltenden Definitionen magnetischer Systeme zu eng gefasst sind, als dass sie auch für komplexere Systeme zutreffen könnten. Verbindung **1** ist

ferrimagnetisch, obwohl das System homometallisch ist, entweder F- oder AF-Wechselwirkungen vorliegen und der Grundzustand durch S_A pro Mn_3 -Grundeinheit gegeben ist. Verbindung **2** ist ein insgesamt antiferromagnetisches homometallisches System mit $S=0$ -Grundzustand, aber nicht alle Wechselwirkungen sind antiferromagnetisch. Das ferrimagnetische Verhalten bis hinab zu 10 K und das Magnetisierungsverhalten weichen aber erheblich von dem eines konventionellen Antiferromagneten und auch von dem eines regelmäßig alternierenden Systems ab. Die Verbindungen **1** und **2** verdeutlichen, dass komplexe Topologien mit komplizierteren alternierenden Sequenzen von F- und AF-Wechselwirkungen bislang unerforschte Möglichkeiten zum Entwurf von Materialien mit neuen magnetischen Eigenschaften bieten.

Weitere Studien der magnetischen Eigenschaften dieser nicht stetig abwechselnd alternierenden Systeme sind geplant, ein allgemeines Gesetz kann aber bereits für homometallische Systeme mit Sequenzen von mehr als einer F/AF-Wechselwirkung angegeben werden. Ferrimagnetismus tritt auf, so wie bei **2** beobachtet, wenn auf $2n+1$ AF-Wechselwirkungen unmittelbar eine oder mehrere F-Wechselwirkungen folgen; der Grundzustand ist hierbei immer $S=0$. Bei einer Sequenz aus einer geraden Zahl von AF-Wechselwirkungen ($2n$) gefolgt von einer oder mehreren (m) F-Wechselwirkungen tritt, wie bei **1** beobachtet, ein insgesamt ferrimagnetisches Verhalten mit einem Grundzustand $S_T=mS$ für jeden der $2n+m$ lokalen S -Spinträger auf.

Eingegangen am 16. November 1999 [Z14284]

- [1] a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**, Kap. 11; b) P. Day, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 701–705.
- [2] a) J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–5, 1027–1068; b) M. A. S. Abu-Youssef, A. Escuer, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, R. Vicente, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 413–416, zit. Lit.
- [3] Kristallstrukturdaten von **1** ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{MnN}_8$) und **2** ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{MnN}_8\text{O}_4$; in eckigen Klammern): monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ [$P2_1/a$], $a=11.201(3)$, $b=14.499(4)$, $c=14.308(4)$ Å [$a=15.556(2)$, $b=16.831(2)$, $c=17.595(2)$ Å], $\beta=106.05(2)^\circ$ [$110.80(1)^\circ$], $V=2233.1(11)$ Å³ [4306.6(9) Å], $Z=6$ [10], $\rho_{\text{ber.}}=1.451$ g cm⁻³ [1.593 g cm⁻³], Kristallgröße $0.15 \times 0.28 \times 0.50$ mm [$0.30 \times 0.60 \times 1.0$ mm], $\mu=0.893$ mm⁻¹ [0.807 mm⁻¹]. 4887 [17574] Reflexe gemessen, davon beobachtet 3164 [6593] mit $I>2\sigma(I)$; 289 [612] Parameter. $R(F)=0.0363$ [0.0641], $wR(F^2)=0.0943$ [0.1861], min./max. Restelektronendichte $-0.22/0.21$ e Å⁻³ [$-1.94/1.80$ e Å⁻³]. Die Datensammlungen erfolgten bei Raumtemperatur mit einem modifizierten STOE- [IPDS-] Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda=0.71069$ Å [0.71073 Å]). Korrekturen: Lorentz-Polarisations-Effekte, Intensitätsabfall und Absorption (DIFABS) [Lorentz-Polarisations-Effekte und numerische Absorption (X-SHAPE, min./max. Transmission 0.604/0.803)]. Strukturlösung und -verfeinerung: Direkte Methoden und Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen F^2 . Programme: SHELXTL/PC-Programmpaket [Zwillingsroutine von SHELXL-97; Zwillingsmatrix 0.19 0 –0.81, 0 –1 0, –1.19 0 –0.19; Zwillingsverhältnis 0.244/0.756(1)]. Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und Wasserstoffatome mittels eines Reitermodells berücksichtigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-136997 (**1**) und -136998 (**2**) 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).

- [4] A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 782–787.
- [5] a) J. L. Manson, A. M. Arif, J. S. Miller, *Chem. Commun.* **1999**, 1479–1480; b) M. A. S. Abu-Youssef, A. Escuer, D. Gatteschi, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, R. Vicente, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5716–5723.

Stereoselektive Bildung eines cyclischen dreikernigen *cis*-Dioxomolybdän(vi)-Komplexes aus einem chiralen Siderophor-Analogon**

Anne-Kathrin Duhme-Klair,* Guido Vollmer, Craig Mars und Roland Fröhlich

Die stereoselektive Synthese von Koordinationsverbindungen ist durch Verwendung enantiomerenreiner Liganden möglich, da diese bei der Komplexbildung ihre chirale Information auf das Metallzentrum übertragen können.^[1] Ein biologisch relevantes Beispiel derartiger Liganden sind die Siderophore.^[2] Dabei handelt es sich um hochaffine niedermolekulare Chelatoren, die von Mikroorganismen gebildet werden, um schwerlösliches Eisen(III) durch Komplexbildung zu mobilisieren und somit für die Aufnahme in die Zelle verfügbar zu machen. Die meisten Siderophore sind enantiomerenreine Aminosäurederivate, deren Chiralität für die biologische Aktivität von entscheidender Bedeutung sein kann. Dies ist z.B. für Enterobactin, den nativen Siderophor von *Escherichia coli*, beobachtet worden: Nur der natürlich vorkommende, Δ -konfigurierte Eisen(III)-Enterobactin-Komplex, dessen Ligandenrückgrat auf einem Triester-Ring aus L-Serin beruht, ist in der Lage, die Eisenaufnahme in die Zellen zu vermitteln.^[3,4] Interessanterweise produzieren die N_2 -fixierenden Zellen von *Azotobacter vinelandii* mit Azotochelin (Schema 1) einen vierzähligen Siderophor, der nicht nur Eisen, sondern auch Molybdän bindet.^[5,6] Die Strukturen relevanter Modellkomplexe mit entsprechenden biomimetischen Liganden sind beschrieben worden.^[7,8] Sowohl Eisen als auch Molybdän sind Bestandteile des FeMo-Cofaktors der

[*] Dr. A.-K. Duhme-Klair, C. Mars
Department of Chemistry
The University of York
York YO105DD (Großbritannien)
Fax: (+44) 1904-43-2516
E-mail: akd1@york.ac.uk
G. Vollmer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
R. Fröhlich
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. T. A. Dransfield, York, für die Aufnahme des ES-Massenspektrums und Dr. T. Vogel sowie B. Beermann, Münster, für die Aufnahme der CD-Spektren.