

Spinverteilung

Hochauflöste Spindichteverteilung in den
Preußischblau-Vorläufern $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und
 $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ **

Frank H. Köhler* und Rodrigue Lescouëzec

Für das Design magnetischer Materialien ist das Verständnis ihrer Eigenschaften auf atomarem Niveau wesentlich. Das gilt besonders für das chemisch orientierte Feld der von Molekülen abgeleiteten magnetischen Materialien, denn die makroskopischen magnetischen Eigenschaften ergeben sich aus den Wechselwirkungen zwischen den Spinquellen der molekularen Bausteine. Die bislang erfolgreichsten Bausteine sind paramagnetische Übergangsmetallkomplexe, und es herrscht allgemeines Einverständnis darüber, dass die magnetischen Wechselwirkungen in den daraus erhaltenen Materialien durch die verbrückenden Liganden vermittelt werden, und zwar durch Superaustausch.

Die Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($S=1/2$) und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($S=1$) sind prominente Bausteine magnetischer Materialien. Sie treten in Magneten vom Typ Preußischblau auf,^[1] deren allgemeine Formel $\text{A}_n\text{M}'_x[\text{M}(\text{CN})_6]_y(\text{H}_2\text{O})_z$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Übergangsmetall}$; $\text{A} = \text{optionales Alkaliion}$) lautet,^[1] und deren Übergangstemperatur zu Bulk magnetismus durch Variation von M und M' eingestellt werden kann.^[1c] Außerdem wurden beide Ionen unlängst für den Aufbau von Hochspinclustern,^[2] ferromagnetischen Koordinationspolymeren^[3] und „Hybridmaterialien“^[4] verwendet, die zusätzlich zu ihren magnetischen Eigenschaften z.B. chiral sind oder elektrisch leiten. Eine fundamentale Frage für alle diese Verbindungen lautet: Wie gelangen die ungepaarten Elektronen von $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ zu den benachbarten Bausteinen? Die Antwort ist ableitbar aus dem Anteil ungepaarter Elektronen (Spindichte), der sich auf den Atomen der verbrückenden CN-Liganden befindet. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Spindelokalisierung in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ sehr detailliert mithilfe von ^{13}C - und ^{15}N -Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht werden kann.

Die NMR-Spektren mikrokristalliner Proben von isotonenangereichertem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, aufgenommen unter MAS(magic angle spinning)-Bedingungen, sind in den Abbildungen 1 bzw. 2 wiedergegeben. Sie zeigen ^{13}C -NMR-Signalmuster mit Verschiebungen bis zu -8900 ppm, während die ^{15}N -NMR-Signalmuster bis zu 2200 ppm verschoben auf der entgegengesetzten Frequenzseite erscheinen.

[*] Prof. Dr. F. H. Köhler, Dr. R. Lescouëzec
Chemie Department, Technische Universität München
85747 Garching (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2891-3762
E-mail: f.h.koehler@lrz.tu-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde im DFG-Schwerpunktprogramm „Molekularer Magnetismus“ gefördert.
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

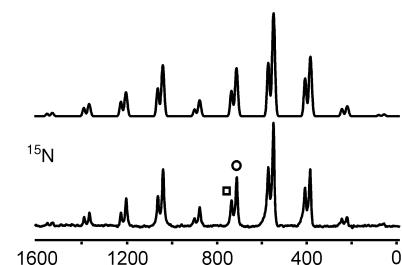


Abbildung 1. MAS-NMR-Spektren von $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bei 326.4 K. Rotationsfrequenzen für ^{13}C : 15 kHz und für ^{15}N : 5 kHz. Von jedem Spektrenpaar wurde das obere mit den Daten in Tabelle 1 simuliert. Die axialen und äquatorialen isotopen Signale sind mit □ und ○ markiert.

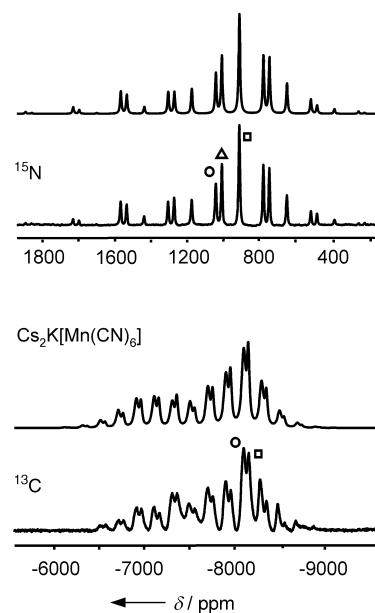


Abbildung 2. MAS-NMR-Spektren von $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ bei 326.4 K. Rotationsfrequenzen für ^{13}C : 15 kHz und für ^{15}N : 8 kHz. Von jedem Spektrenpaar wurde das obere mit den Daten in Tabelle 1 simuliert. Die (pseudo)axialen und (pseudo)äquatorialen isotopen Signale sind mit □ und ○ (plus △) markiert.

Die Analyse der Seitenbandenmuster nach Herzfeld und Berger^[5] ergab die isotopen Signalverschiebungen bei der absoluten Temperatur T , δ_r^{iso} , die in Tabelle 1 zusammengefasst sind. Die NMR-Ergebnisse sind mit der Spindichte am

Tabelle 1: Festkörper-NMR-Daten^[a] und Spindichten^[b] von Preußischblau-Vorläufern.

	Cs ₂ K[Fe(CN) ₆] CN-Position		Cs ₂ K[Mn(CN) ₆] CN-Position		
	axial	äquatorial	1 (axial)	2 (äquatorial)	3 (äquatorial)
$\delta_T^{\text{iso}}(^{13}\text{C})$	−3269	−3295	−7760	−7709	−7709
Intensität/Breite	1/1300	2/1300	1/2400	1/4000	1/4000
$\delta_{298}^{\text{con}}(^{13}\text{C})$	−3491	−3431	−8482	−8231	−8231
$\rho(^{13}\text{C})$	−0.02583	−0.02537	−0.04705	−0.04566	−0.04566
$\delta_{298,xx}^{\text{para}} [c]$	−4022	−3998	−9223	−9194	−9194
$\delta_{298,yy}^{\text{para}} [c]$	−4096	−4204	−9532	−9612	−9612
$\delta_{298,zz}^{\text{para}} [c]$	−3067	−3069	−7188	−7059	−7059
$\delta_{298}^{\text{con}}(^{15}\text{N})$	727	704	896	992	1026
Intensität/Breite	1/400	2/400	1/300	1/300	1/300
$\delta_{298}^{\text{con}}(^{15}\text{N})$	873.1	857.1	1039.2	1189.2	1226.5
$\rho(^{15}\text{N})$	0.00646	0.00639	0.00576	0.00660	0.00680
$\delta_{298,xx}^{\text{para}} [c]$	370	333	883	756	727
$\delta_{298,yy}^{\text{para}} [c]$	231	261	413	450	422
$\delta_{298,zz}^{\text{para}} [c]$	2063	1978	1922	2289	2481

[a] $T=326.4\text{ K}$, δ in ppm, Breite in Hz. [b] ρ in au. [c] $|\delta_{zz}-\delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{yy}-\delta_{\text{iso}}| \geq |\delta_{xx}-\delta_{\text{iso}}|$.

jeweiligen Kern N, $\rho(\text{N})$ (in atomaren Einheiten), durch Gleichung (1) verknüpft.^[6]

$$\rho(\text{N}) = \frac{9kTa_0^3}{\mu_0 g_{\text{av}}^2 \beta_e^2 (S+1)} \delta_T^{\text{con}}(\text{N}) \quad (1)$$

Darin ist k die Boltzmann-Konstante, μ_0 die Vakuumpermeabilität, g_{av} der mittlere Elektronen- g -Faktor, β_e das Bohr-Magneton, a_0 der Bohr-Radius, S die Elektronenspinquantenzahl und $\delta_T^{\text{con}}(\text{N})$ die Fermi-Kontaktverschiebung des Kerns N bei der Temperatur T .

Die Auflösung der Spindichte sowohl der C- als auch der N-Atome der CN-Gruppe ist ungewöhnlich hoch. Es ist möglich, Unterschiede von 5×10^{-5} au zu ermitteln, was einem Signalverschiebungsunterschied von 7 ppm in den MAS-Spektren von Cs₂K[Fe(CN)₆] in Abbildung 1 entspricht. Deshalb kann in dieser Verbindung selbst eine geringe Verzerrung zu axialen und äquatorialen Ligandpositionen nachgewiesen werden. Für Cs₂K[Mn(CN)₆] ist die Symmetrie noch niedriger. Das folgt aus den unterschiedlichen Spindichten auf den N-Atomen (6.60×10^{-3} au und 6.80×10^{-3} au), die bei geringerer Auflösung äquatoriale CN-Liganden wären. Für die C-Atome konnten entsprechende Spindichten nicht aufgelöst werden; allerdings deutet die größere Breite des ¹³C-NMR-Signals auf zwei sich überlagernde Signale hin (Tabelle 1). Ganz allgemein zeigt der Vergleich der Spektren in den Abbildungen 1 und 2, dass die Auflösung der ¹⁵N-Daten besser ist als die der ¹³C-Daten. Man würde erwarten, dass die Verzerrung der SpindichteVerteilung kristallographisch unterschiedlichen CN-Gruppen in [M(CN)₆]^{3−} entspricht. Für [Fe(CN)₆]^{3−} wurden jedoch von einander abweichende Ergebnisse beschrieben,^[7] während für [Mn(CN)₆]^{3−} lediglich axiale Symmetrie erwähnt wurde.^[7d,8] Daraus folgt, dass die Auflösung der NMR-Daten für die Titelverbindungen besser ist als die der Beugungsdaten.

Sämtliche ¹³C- und ¹⁵N-NMR-Signale erscheinen jeweils bei niedriger und hoher Frequenz. Folglich ist die Spindichte auf den C-Atomen negativ und auf den N-Atomen positiv.

Das beweist, dass die Spindelokalisierung über π -artige Orbitale verläuft (Abbildung 3), und zwar mit jeweils großen und kleinen Beiträgen auf den N- bzw. C-Atomen.^[9] Polarisierung der M-C- und C-N-Bindungselektronen durch Spin auf den M- und N-Atomen führt zu negativer Spindichte auf den C-Atomen. Damit wird die geringe positive Spindichte, die von der in Abbildung 3 gezeigten Delokalisierung stammt, überkompensiert. In Cs₂K[Fe(CN)₆] entspricht die Spindichte auf den sechs C-Atomen (-15.3% der ungepaarten Elektronen, in Cs₂K[Mn(CN)₆] (-27.8% (Tabelle 1). Das Verhältnis der Spindichten ist nahe dem, was man für $S=1/2$ - und $S=1$ -Spezies erwartet. Überraschenderweise ist die Spindichte auf den N-Atomen beider Verbindungen praktisch gleich (3.8% und 3.9%), was zur Spekulation Anlass gibt, ob in Preußischblau-Verbindungen die Effizienz der Spindelokalisierung über die N-Atome hinaus variiert oder nicht.

Soweit bekannt, liefert keine andere experimentelle Methode diese Art von Information. Eine Beugungsuntersuchung von Cs₂K[Fe(CN)₆] mit polarisierten Neutronen^[10] gab gute Ergebnisse für die Spindichte auf Eisen, war aber weniger genau für die auf C- und N-Atomen, für die jeweils (-5% und 6% eines ungepaarten Elektrons angegeben wurden. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass jene Zahlen von den unseren abweichen. Frühe ¹³C- und ¹⁴N-Festkörper-NMR-Untersuchungen ergaben nur breite strukturlose Signale,^[11] und die ¹³C-NMR-Signale, die Takeda et al.^[12] un längst von statischen Proben von Cobalt- und Manganhexacyanoferraten erhielten, waren ebenfalls sehr breit.

Die Analyse der Signalmuster in den Abbildungen 1 und 2 ergab große Signalverschiebungsanisotropien, was auf nichtsphärische SpindichteVerteilungen um die C- und N-Atome hinwies. Die Simulation der Spektren zeigte für [Fe(CN)₆]^{3−} axiale und für [Mn(CN)₆]^{3−} nahezu axiale Symmetrie. Das trifft für alle nichtäquivalenten CN-Gruppen zu, während sich die individuellen Werte unterscheiden. Demnach sind die Verschiebungshauptwerte bei 298 K, $\delta_{298,zz}^{\text{para}}$, $\delta_{298,yy}^{\text{para}}$ und $\delta_{298,zz}^{\text{para}}$ in Tabelle 1 auf die ungepaarten Elektronen zurückzuführen. Die Verschiebungsanisotropien weisen auffällige Unterschiede auf: Für die C-Atome gilt $|\delta_{298,zz}^{\text{para}}| < |\delta_{298,xx}^{\text{para}}| \cong |\delta_{298,yy}^{\text{para}}|$, während wir für die N-Atome $|\delta_{298,zz}^{\text{para}}| > |\delta_{298,xx}^{\text{para}}| \cong |\delta_{298,yy}^{\text{para}}|$ finden. Wenn man die Verschiebungsanisotropien durch Rotationsellipsoide veranschaulicht, dann ergibt sich, dass diese an C gestaucht und an N

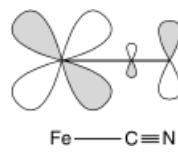


Abbildung 3: π -ähnliche Orbitalbeiträge des M-C≡N-Fragments. Sie geben qualitativ die Übertragung positiver Spindichte vom Metall auf den CN-Liganden wieder.



Abbildung 4. Skizze der anisotropen Spindichteverteilung um die C- und N-Atome des Fragments $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}$, abgeleitet aus den NMR-Daten.

gestreckt sind. Wir schlagen vor, dass die Rotationsellipsoide relativ zur Achse $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$ so orientiert sind wie in Abbildung 4 gezeigt. Das kommt der Erwartung näher, wonach die Induktion von Spin auf den C-Atomen durch Polarisation von Elektronen in σ -artigen Orbitale betroffen ist, während direkter Spinübertrag auf die N-Atome π -artige Orbitale senkrecht zu dieser Achse involviert.

Insgesamt folgt, dass geringe Spindichten auf den CN-Liganden von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie quantitativ bestimmt werden können. Da CN-Liganden für die magnetische Wechselwirkung in davon abgeleiteten magnetischen Materialien verantwortlich sind, ist es aufschlussreich, auch die Spinverteilung entlang der verschiedenen Richtungen des Kristallgitters getrennt zu ermitteln. Schließlich kann die Form der Spinverteilung um die C- und N-Atome abgeleitet und mit den beteiligten Delokalisierungsmechanismen in Zusammenhang gebracht werden. Es ist zu erwarten, dass viele ähnliche Verbindungen mit geeigneter Elektronenspinrelaxationszeit auf dieselbe Weise sehr detailliert untersucht werden können.

Experimentelles

Die Proben von $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ wurden entsprechend der Literatur^[7d, 13] unter Verwendung von 99% angereichertem K^{13}CN und KC^{15}N hergestellt. Die zum Packen der 4-mm-ZrO₂-Rotoren verwendeten Pulver wurden aus großen Einkristallen erhalten. Zur Temperaturmessung im Rotor wurde den Pulvern Nickelocen zugemischt.^[14] Die Spektren wurden mit einem Bruker Avance-300-Spektrometer gemessen. Für die Analyse und die Simulation der Spektren wurden die Programme HBA und Wsolids^[15] verwendet. Die isotropen Signalverschiebungen bei der Messtemperatur T , δ_T^{iso} , wurden relativ zu externem Adamantan und Ammoniumnitrat bestimmt. Die δ_T^{iso} -Werte und die anisotropen Signalverschiebungen wurden durch Subtraktion der entsprechenden Signalverschiebungen von $\text{Cs}_2\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und unter Berücksichtigung des Curie-Gesetzes, $\delta^{\text{para}} \propto 1/T$, in paramagnetische Verschiebungen bei 298 K umgerechnet. Um die Kontaktverschiebungen, $\delta_{298}^{\text{con}}$, zu erhalten, wurden die δ^{para} -Werte um die dipolaren Verschiebungen vermindert (Details siehe Hintergrundinformationen). Die Kontaktverschiebung wurden unter Verwendung von Gleichung (1) in die Spindichten, ρ , umgewandelt.

Eingegangen am 12. Januar 2004 [Z53726]

Stichwörter: Cyanide · Magnetische Eigenschaften · NMR-Spektroskopie · Spinverteilung

[1] a) W.-D. Griebler, D. Babel, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 832–837; b) D. Babel, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 285–320; c) M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuiller, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*–192, 1023–1047.

[2] a) H. Iyasaka, N. Matsumoto, H. Okazawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 981–994; b) K. van

Langenbach, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Synth. Met.* **2001**, *122*, 573–580; c) C. P. Berlinguette, D. Vaughn, C. Canada-Vilalta, J. R. Galan-Mascaros, K. Dunbar, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1561–1564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1523–1526; d) X. Shen, B. Li, J. Zou, H. Hu, Z. Xu, *J. Mol. Struct.* **2003**, *657*, 325–331; e) S. Su, J.-K. Tang, Z.-Q. Liu, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, P. Cheng, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1109–1112.

[3] H.-Z. Kou, S. Gao, W.-M. Bu, D.-Z. Liao, B.-Q. Ma, Z.-H. Jiang, G.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2477–2480; b) H.-Z. Kou, W.-M. Bu, S. Gao, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, Y.-G. Fan, G.-L. Wang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2996–3000; c) W. Sun, L. Liang, J. Weng, B. He, Z. Shen, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78*, 676–683.

[4] a) M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, E. Ribera, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, E. Canadell, V. Laukhin, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3526–3533; b) M. Clemente-Leon, E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, J. M. Fabre, G. A. Mousdis, G. C. Papavassilion, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 616–625; c) E. Coronado, C. J. Gómez-García, A. Nuez, F. M. Romero, E. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4615–4617.

[5] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 6021–6030.

[6] F. H. Köhler in *Magnetism: Molecules to Materials* (Hrsg.: J. S. Miller, M. Drillon), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 379–430.

[7] a) S. R. Fletcher, T. C. Gibb, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 309–316; b) F. Herren, A. Ludi, P. Fischer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 3129–3130; c) C. A. Daul, P. Day, B. N. Figgis, H. U. Güdel, F. Herren, A. Ludi, P. A. Reynolds, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1988**, *419*, 205–219; d) B. Ziegler, R. Haegele, D. Babel, *Z. Naturforsch. A* **1989**, *44*, 896–902; e) B. N. Figgis, E. S. Kucharski, J. M. Raynes, P. A. Reynolds, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3597–3604; f) S. Peschel, B. Ziegler, M. Schwarten, D. Babel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1561–1566.

[8] B. N. Figgis, A. N. Sobolev, E. S. Kucharski, V. Broughton, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 735–737.

[9] J. Cano, E. Ruiz, S. Alvarez, M. Verdaguer, *Comments Inorg. Chem.* **1998**, *20*, 27–56.

[10] P. Day, C. D. Delfs, B. N. Figgis, P. A. Reynolds, F. Tasset, *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 769–780.

[11] a) D. G. Davies, R. J. Kurland, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 388–390; b) B. R. McGarvey, J. Perlman, *J. Magn. Reson.* **1969**, *1*, 178–184.

[12] a) S. Takeda, Y. Umehara, H. Hara, G. Maruta, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **2002**, *379*, 253–258; b) H. Ishiyama, G. Maruta, T. Kobayashi, S. Takeda, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1981–1987.

[13] a) P. N. Hawker, M. V. Twigg in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 1204; b) M. K. Basu, M. N. Das, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2182–2185; c) V. Gadet, PhD thesis, Université de Paris VI, **1992**, S. 257; d) J. A. Lower, W. C. Fernelius, T. Moller, V. O. Brecht, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 213–214.

[14] a) F. H. Köhler, X. Xie, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, *35*, 487–492; b) H. Heise, F. H. Köhler, X. Xie, *J. Magn. Reson.* **2001**, *150*, 198–206.

[15] K. Eichele, R. E. Wasylshen, HBA 1.4 und Wsolids, Dalhousie University, **2001** und **1998**, Kanada.