



HAL
open science

Starker Pseudo-Jahn-Teller-Effekt in der Struktur von $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$

Roland Leo, Werner Massa

► **To cite this version:**

Roland Leo, Werner Massa. Starker Pseudo-Jahn-Teller-Effekt in der Struktur von $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636 (9-10), pp.1687. 10.1002/zaac.201000061 . hal-00552454

HAL Id: hal-00552454

<https://hal.science/hal-00552454>

Submitted on 6 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**Starker Pseudo-Jahn-Teller-Effekt in der Struktur von
pyH[MnF₂(C₂O₄)(H₂O)₂]**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000061.R1
Wiley - Manuscript type:	Communication
Date Submitted by the Author:	02-Mar-2010
Complete List of Authors:	Leo, Roland; Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie Massa, Werner; Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie
Keywords:	Manganese(III), Jahn-Teller effect, Oxalato-fluoromanganate(III), Crystal structure, Hydrogen bonds



SHORT COMMUNICATION

DOI: 10.1002/zaac.200((will be filled in by the editorial staff))

Starker Pseudo-Jahn-Teller-Effekt in der Struktur von $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$

Strong Pseudo-Jahn-Teller Effect in the structure of $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$

Roland Leo und Werner Massa*

Professor Berndt Harbrecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Keywords: Manganese(III), Jahn-Teller effect, Oxalato-fluoromanganate(III), Crystal structure, Hydrogen bonds

Abstract. The first crystal structure of an oxalato-fluoromanganate(III) was determined for $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$: monoclinic, space group $I2/a$, $Z = 4$, $a = 7.2260(5)$, $b = 15.2398(8)$, $c = 9.916(7)$ Å, $\beta = 98.22(5)^\circ$, $R = 0.0297$. The pyridinium salt crystallized from hydrofluoric acid solution at low temperature and in the dark. The structure of the anion shows octahedral coordination of Mn(III)

with *cis*-position of the fluorine ligands opposite to the bidentate bonded oxalate anion, and remarkable elongation of the $\text{H}_2\text{O}-\text{Mn}-\text{OH}_2$ axis due to a strong pseudo-Jahn-Teller effect. The pyridinium cation is fixed to the oxalate anion by a bifurcated hydrogen bond. The anions are linked by strong H-bonds $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ and $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ to form a 3D network.

* Corresponding Author

E-Mail: massa@chemie.uni-marburg.de
 Fachbereich Chemie der
 Philipps-Universität
 35032 Marburg
 Germany

nium(+)-Gegenkationen statt K^+ konnten wir das im Folgenden beschriebene Oxalato-fluoro-manganat(III) $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$, auch in Form von Einkristallen, erhalten und seine Struktur und spektroskopische Daten bestimmen.

Einleitung

In Komplexen von Mangan wird die seltene Oxidationsstufe +3 durch Fluoridliganden stabilisiert. In Kombination mit mehrzähligen Liganden wie Sulfat oder Phosphat entstehen oft Gemischtligandkomplexe mit interessanten Kettenstrukturen, in denen durch den Pseudo-Jahn-Teller-Effekt der d^4 -High-Spin-Konfiguration gestreckte Oktaederachsen zu speziellen Mustern geordnet sind (s. Übersicht in [1]). Die dadurch bedingte Orbitalordnung kann auf Grund von Superaustauschwechselwirkungen zu interessanten magnetischen Eigenschaften führen.

Wir waren an Oxalato-Fluoro-Komplexen von Mn(III) interessiert, da hier wegen der Mehrzähligkeit des Oxalato-Liganden Koordinationspolymere mit Schichtstrukturen möglich schienen, in denen bei antiferrodistortiver Jahn-Teller-Ordnung ferromagnetische Eigenschaften möglich sind wie z.B. in CsMnF_4 [2]. Über die Darstellung von Oxalato-Fluoro-Komplexen, nämlich von $\text{K}_3[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3] und $\text{K}_2[\text{MnF}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot \text{H}_2\text{O}$ [4] wurde in der Literatur berichtet, jedoch fehlt eine strukturelle Charakterisierung. Eigene Versuche, nach diesen Vorschriften die beiden Verbindungen zu synthetisieren und zu kristallisieren, ergaben nach Röntgen-Pulverdiagramm und IR-Spektrum stets entweder den bekannten reinen Oxalato-Komplex $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5] oder es kam unter Gasentwicklung zur Bildung von nur noch schwach rosafarbenen Mn(II)-Verbindungen, z.T. im Gemisch mit roten Fluoromanganaten(III). Erst bei Verwendung des Pyridi-

Ergebnisse und Diskussion

Wie Abb. 1 zeigt, entstand statt der angestrebten Schichtstruktur eine ionische Struktur mit isoliertem $[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ - Anion, das einen zweizählig gebundenen Oxalatligenanden, *cis*-ständige Fluoridliganden in derselben Ebene und Aqua-Liganden in *trans*-Position aufweist.

Abbildung 1. Ionenpaar von $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ im Kristall. Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (Zeichnungen alle mit DIAMOND [7]). Symmetrieeoperation für äquivalente Atome: $^a \frac{1}{2}-x, y, 1-z$

Die Struktur ist isotyp mit der analogen Fe(III)-Verbindung [8] und eng verwandt mit der V(IV)-Verbindung $\text{pyH}[\text{VOF}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ [9], in der O und F symmetriebedingt fehlgeordnet vorliegen. Durch die Vergleichsmöglichkeit mit der Fe-Verbindung kommt klar zum Ausdruck, dass trotz der C_2 -Symmetrie des komplexen Anions, durch die die Entartung des E_g -Grundzustands aufgehoben wird, eine starke Streckung der $\text{H}_2\text{O}-\text{Mn}-\text{OH}_2$ - Achse zu beobachten ist, die einem starken Pseudo-Jahn-Teller-Effekt zuzuschreiben ist (Tab. 1). Die Mn-O - Abstände zum Aqua-Liganden sind mit 2.217(1) Å um 0.172 Å länger als in der Fe-Verbindung, während die Abstände zu den Oxalat-O-Atomen mit 1.945(1) gegenüber 2.039(4) Å und die zu den Fluorid-Liganden mit 1.829(1) gegenüber 1.874(3) Å deutlich kürzer sind. Die Mittelwerte sind, wie angesichts der identischen Ionenradien von Mn^{3+} und Fe^{3+} zu erwarten,

fast gleich (1.997 und 1.986 Å). Die starke Verzerrung in der Mn(III)-Verbindung zeigt sich auch im Ligandenfeldspektrum, das große Ähnlichkeit mit denen der Tetrafluoro-diaquamanganate(III) aufweist [12]. Bei analoger Zuordnung mit idealisierter D_{4h} -Symmetrie zeigt die erste Bande (${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$) eine starke Aufspaltung des Grundzustands von 13000 cm^{-1} an. Sie ist nicht viel schwächer als z.B. bei $\text{bipyH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [10] und den Analoga $\text{bpaH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ und $\text{bpeH}_2[\text{MnF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [11], wo dieser Übergang bei ca. 15000 cm^{-1} beobachtet wird. Wie dort dürfte auch im vorliegenden Fall die Ausbildung von starken H-Brückenbindungen eine unterstützende Rolle spielen. Diese erschweren andererseits die quantitative Reproduktion der Bandenlagen durch DFT-Rechnungen [12].

Tabelle 1. Bindungslängen/Å und ausgewählte Winkel/° für $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$. Mn, N1 und C4 auf 2-zähliger Achse

Mn–F1 2×	1.829(1)	C1–O2 2×	1.284(2)
Mn–O1 2×	2.217(1)	C1–O3 2×	1.221(2)
Mn–O2 2×	1.945(1)	C1–C1 ^a	1.546(3)
		N1–C2 2×	1.335(2)
		C2–C3 2×	1.376(3)
		C3–C4 2×	1.375(2)
F1–Mn–F1 ^a	94.22(8)	H11–O1–H12	108(2)
O2–Mn–O2 ^a	83.24(7)	O2–C1–O3	126.7(1)
O1–Mn–O1 ^a	178.58(5)	O2–C1–C1 ^a	113.83(8)
F1–Mn–O2 2×	91.29(6)	O3–C1–C1 ^a	119.44(9)

Symmetrieeoperation für äquivalente Atome: ^a $\frac{1}{2}$ -x, y, 1-z

Tabelle 2. H-Brückenbindungen in $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$

D–H...A	D–H/Å	H...A/Å	D...A/Å	D–H...A/°
O1–H11...O3 ^b	0.85	1.90	2.741(2)	172(2)
O1–H12...F1 ^c	0.85	1.82	2.658(1)	170(2)
N1–H1...O3 2×	0.87	2.15	2.878(2)	140.4

Symmetrieeoperationen für äquivalente Atome: ^b x, $\frac{1}{2}$ -y, z- $\frac{1}{2}$ ^c 1-x, -y, 1-z

Über eine gegabelte H-Brücke ist das Pyridinium-Kation an die abgewandten O-Atome des Oxalatanions gebunden (Abb. 1, Tab. 2). Solche Ionenpaare sind in alternierender Ausrichtung durch O1–H11...O3 - Brücken (Tab. 2) zu Bändern entlang der c-Achse verbunden (Abb. 2). Dabei sind die elongierten $\text{H}_2\text{O}-\text{Mn}-\text{OH}_2$ - Achsen, wie üblich [1], ferrodistoritiv geordnet. Diese Bänder sind ihrerseits in der Anordnung einer verzerrten hexagonalen Stabpackung angeordnet und über das zweite H-Atom der Aqualiganden durch H-Brückenbindungen O1–H12...F1 (Tab. 2) dreidimensional vernetzt (Abb. 3). Auch im IR-Spektrum zeigt sich die Schwächung der M–OH₂ - und als Folge auch der H-Brückenbindungen durch den Jahn-Teller-Effekt. Die O–H - Valenzschwingung liegt bei 3297 cm^{-1} , während sie bei der Fe-Verbindung bei 3050 cm^{-1} gefunden wird [8].

Experimentelles

Darstellung von $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$: In einer Mischung von 0.25 mL 40%iger HF (5.5 mmol, p.a., Riedel de Haen) und 4 mL H₂O wurden 0.95 g (5.7 mmol) $\text{MnF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Darstellung aus MnOOH wie in [4] beschrieben) gelöst, auf 5°C abgekühlt und unter Rühren mit 0.73 g (5.8 mmol) Oxalsäure-Dihydrat (p.a.,

Merck) versetzt. Zu der dunkelroten Lösung wurden 4.6 mL (5.7 mmol) Pyridin (über Molekularsieb 4Å getrocknet) gegeben und

Abbildung 2. Verknüpfung der Ionenpaare zum Band entlang der c-Achse (H-Brückenbindungen gestrichelt).

Abbildung 3. Blick etwa entlang der c-Achse mit Vernetzung der Bänder durch O–H...F - Brückenbindungen

30 min gerührt. Der ausgefallene dunkelrote Niederschlag wurde abfiltriert, mit 3 x 5 mL getrocknetem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einkristalle wurden nach ca. einem Tag erhalten, indem das Pyridin nicht direkt, sondern durch Diffusion über die Gasphase zugeführt wurde. Alle Schritte, bei denen Oxalat neben Mn(III) vorliegt, müssen im Dunkeln und unter Kühlung durchgeführt werden, da sonst Redoxreaktion zu CO₂ und Mn(II) eintritt. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_2\text{MnNO}_6$ (M = 297.10 g mol⁻¹): ber. C 28.31, H 3.39, N 4.74; gef. C 28.05, H 4.04, N 4.46. **IR** (Bruker IFS 88, KBr): 3297 s, 3050–3150 s, 2091 w, 1706, 1690 s, 1525 m, 1487 m, 1432 s, 1266 s, 1198 m, 1171 w, 1053 w, 936 w, 805 s, 764 s, 678 m, 561 s, 481 m cm⁻¹. **UV/vis** (Zeiss M 4 QIII mit DMR21): 13000 (${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$), 19100 (${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$), ≈ 22000 (${}^5B_{1g} \rightarrow {}^5E_g$) cm⁻¹.

Tabelle 3. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{pyH}[\text{MnF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$

<i>Kristalldaten:</i>	
Habitus, Farbe	Quader, dunkelrot
Abmessungen	0.03 x 0.2 x 0.2 mm
Summenformel	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_2\text{MnNO}_6$
Molmasse	297.10 g mol ⁻¹
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	I2/a (IT Nr.15) Z = 4
Gitterkonstanten	a = 7.2260(5) Å b = 15.2398(8) Å c = 9.916(7) Å β = 98.22(5)°
Zellvolumen / F(000)	1080.8(7) Å ³ / 600 e ⁻ /Zelle
Dichte (berechnet) d _c	1.826 Mg m ⁻³
Absorptionskoeffizient μ	1.267 mm ⁻¹
<i>Datensammlung:</i>	
Diffraktometertyp	P4 (Siemens)
Strahlung	MoK _α (0.71073 Å)
Meßtemperatur	223(2) K
Gemessener θ-Bereich	2.47 bis 30.00°
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 10, -1 ≤ k ≤ 21, -9 ≤ l ≤ 13
<i>Auswertung:</i>	
Anzahl gemessener Reflexe	1924
davon symmetrieunabhängige	1581 (R _{int} = 0.028)
davon beobachtete (I > 2σ(I))	1346
Absorptionskorrektur	semiempirisch (T _{min} 0.735, T _{max} 0.779)
Extinktionskoeffizient (SHELXL)	0.0100(8)
Daten / Restraints / Parameter	1581 / 2 / 87
Gewichtungsschema	w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0.0282 P) ² + 0.481 P] mit P = (F _o ² + F _c ²) / 3
Goodness-of-fit an F ²	1.072
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.0297, wR ₂ = 0.0713
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0379, wR ₂ = 0.0755
Restelektronendichte max./min.	+0.420 / -0.352 e/Å ³

Kristallstrukturbestimmung. Ein roter Einkristall wurde bei 223 K auf einem Vierkreisdiffraktometer (P4, Siemens) mit graphitmonochromatisierter MoK α -Strahlung vermessen, es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur angebracht. Die Kristalldaten und experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Struktur wurde in Raumgruppe *I2/a* mit Patterson-Methoden [6a] gelöst und mit voller Matrix gegen die F²-Daten verfeinert [6b] ($wR_2 = 0.0755$ (alle Reflexe), $R = 0.0297$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Für alle schwereren Atome wurden anisotrope Auslenkungsparameter verwendet, die H-Atome am Pyridinium-Kation wurden auf berechneten Lagen "reitend" einbezogen, die am Aqua-Liganden aus einer Differenzfouriersynthese lokalisiert und unter Restriktion der O–H – Bindungslänge auf 0.850(1) Å mit gemeinsamem isotropem Auslenkungsparameter verfeinert. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 4 aufgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als „supplementary publication no. CCDC-763989“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: +44(1223)336-033; E-mail: deposit@cam.ac.uk or via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html] angefordert werden.

Tabelle 4. Atomparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in Å²) für pyH[MnF₂(C₂O₄)(H₂O)₂]

	x	y	z	U _{eq}
Mn	¼	0.1204(1)	½	0.018(1)
F1	0.3611(2)	0.387(1)	0.6204(1)	0.029(1)
O1	0.5014(2)	0.1222(1)	0.3955(1)	0.023(1)
C1	0.3114(2)	0.2928(1)	0.5706(1)	0.018(1)
O2	0.3518(2)	0.2158(1)	0.6183(1)	0.021(1)
O3	0.3603(2)	0.3626(1)	0.6249(1)	0.025(1)
N1	¼	0.5286(1)	½	0.034(1)
C2	0.1710(3)	0.5707(1)	0.3884(2)	0.035(1)
C3	0.1685(3)	0.6610(1)	0.3870(2)	0.032(1)
C4	¼	0.7063(1)	½	0.031(1)
H11	0.460(3)	0.132(1)	0.3122(7)	0.043(5)
H12	0.552(3)	0.717(7)	0.400(2)	0.043(5)
H1	¼	0.4715	½	0.041 ^a
H2	0.1174	0.5389	0.3113	0.042 ^a
H3	0.1116	0.6914	0.3095	0.039 ^a
H4	¼	0.7680	½	0.037 ^a

^a isotroper Auslenkungsparameter mit $U = 1.2 U_{eq}$ des Bindungspartners

- [1] W. Massa, *Reviews Inorg. Chem.* **1999**, *19*, 117.
 [2] W. Massa, M. Steiner, *J.Solid State Chem.* **1980**, *32*, 137.
 [3] M.N. Battacharjee, M.K. Chaudhuri, R.N. Dutta Purkayastha, *Inorg. Chem.* **1988**, *28*, 3747.
 [4] M.N. Battacharjee, M.K. Chaudhuri, R.N. Dutta Purkayastha, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 447.
 [5] R. Stief, Ch. Frommen, J. Pebler, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 461.
 [6] G. M. Sheldrick, a) *SHELXS-86*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Univ. Göttingen 1986; b) *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Univ. Göttingen 1997.
 [7] K. Brandenburg, DIAMOND 3.2c, Crystal Impact GbR, Bonn 2009.
 [8] R. Leo, *Diplomarbeit*, Univ. Marburg 1995 und *Abstracts der 4. Jahrestagung der DGK*, Marburg 1996.

- [9] A.J. Edwards, E.R. Slim, J. Sala-Pala, J.E. Guerschais, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1975**, *3*, 2015.
 [10] P. Núñez, C. Elías, J. Fuentes, X. Solans, A. Tressaud, M. Carmen Marco de Lucas, F. Rodríguez, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 4335.
 [11] P. Núñez, J.C. Ruiz-Morales, A.D. Lozano-Gorrin, P. Gili, V.D. Rodriguez, J. Gonzales-Platas, T. Barriuso, F. Rodríguez, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **2004**, 273.
 [12] D. Reinen, M. Atanasov, W. Massa, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **2006**, *632*, 1375.

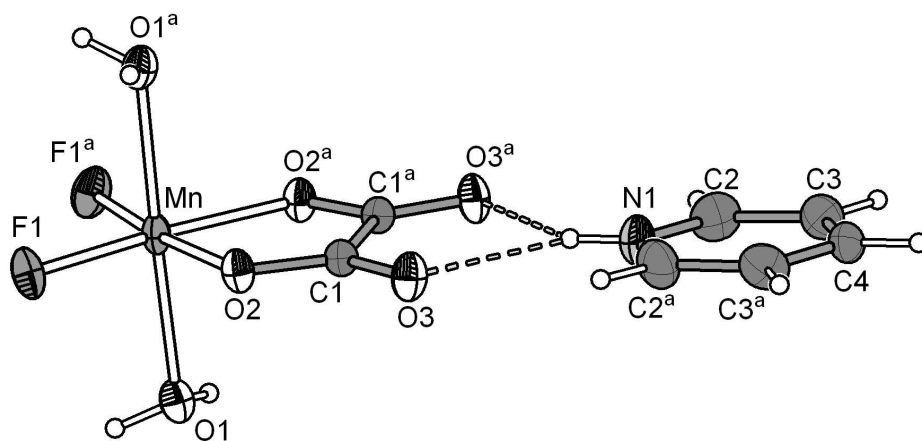
Received: ((will be filled in by the editorial staff))
 Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

Entry for the Table of Contents

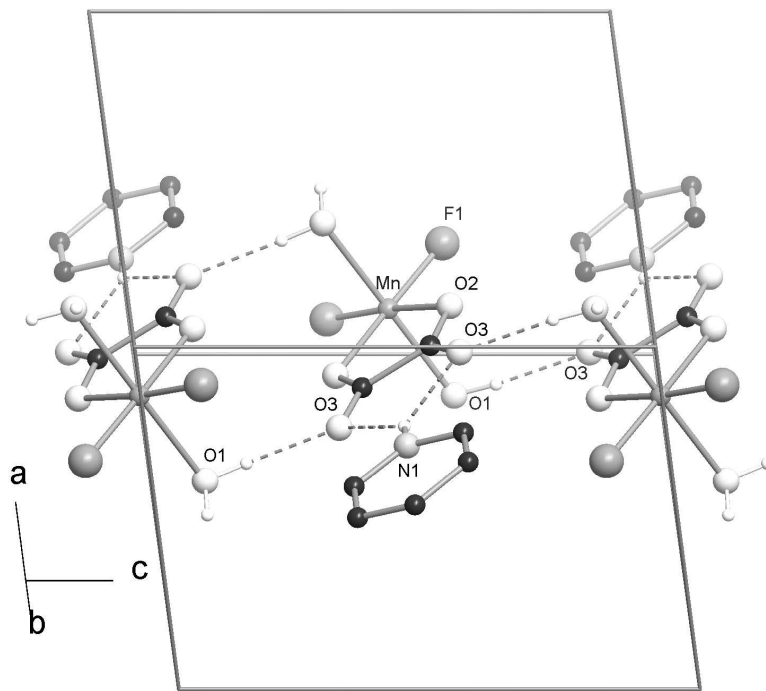
R. Leo und W. Massa Page No. – Page No.

**Strong Pseudo-Jahn-Teller Effect in the structure of
pyH[MnF₂(C₂O₄)(H₂O)₂]**

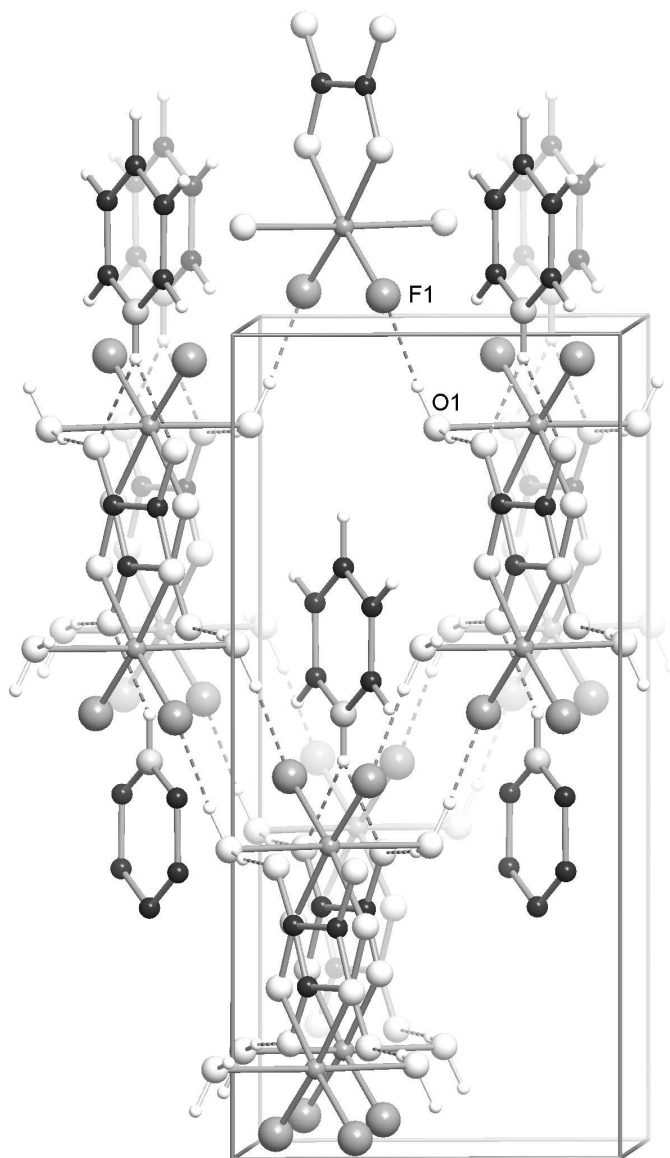




500x250mm (96 x 96 DPI)



500x374mm (96 x 96 DPI)



374x562mm (96 x 96 DPI)