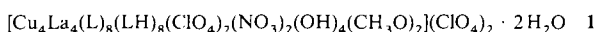


Heterometallkomplexe mit d- und f-Block-Elementen: Synthesen, Strukturen und magnetische Eigenschaften von zwei Ln_2Cu_4 -Komplexen**

Von Alexander J. Blake, Paul E. Y. Milne, Peter Thornton und Richard E. P. Winpenny*

Seit der Entdeckung der ungewöhnlichen supraleitenden^[1, 2] und magnetischen^[3, 4] Eigenschaften von Perowskiten der Zusammensetzung $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (A = Y, Lanthanoide) sind erst überraschend wenige Modellverbindungen beschrieben worden, die eine Untersuchung von magnetischen Wechselwirkungen zwischen Kupfer und Lanthanoiden (Ln) anhand diskreter Moleküle erlauben würden. Ausnahmen sind die Schiff-Basen-Komplexe von Gatteschi et al.^[5] sowie zwei Ln_2Cu_4 -Komplexe^{[6][***]}. Wir beschreiben nun die Synthese sowie die strukturelle und magnetochemische Charakterisierung eines achtkernigen La_4Cu_4 -Komplexes neuartiger Struktur und eines sechskernigen Gd_2Cu_4 -Komplexes mit ferromagnetischer Kopplung zwischen Gd- und Cu-Atomen.

Die Reaktion des 2-Hydroxypyridin-Anions (L) mit Kupfernitrat und Lanthanperchlorat in Methanol liefert blaue Kristalle des extrem kompliziert zusammengesetzten Salzes 1.



Nach einer Strukturanalyse^[7] ist das achtkernige zentrosymmetrische Dikation (Abb. 1) durch eine zentrale Region

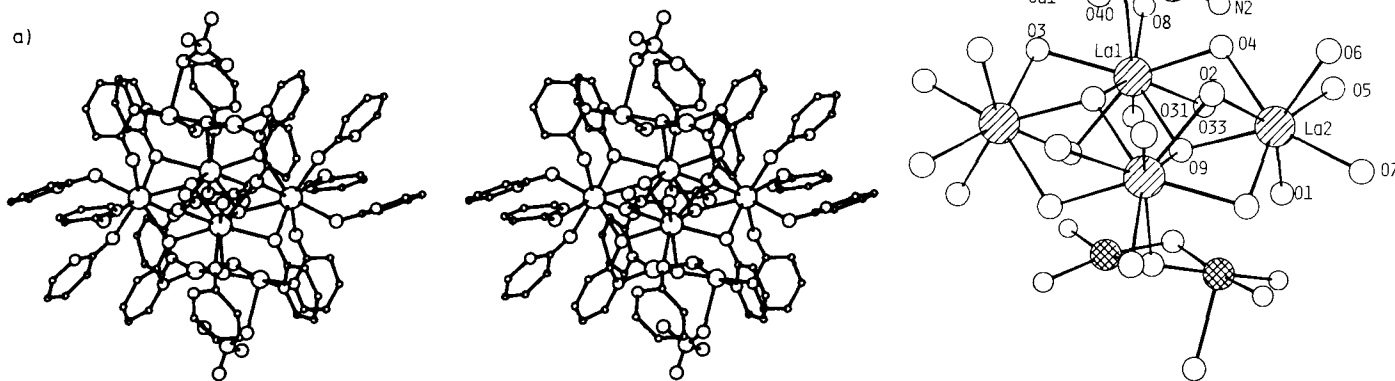


Abb. 1. a) Stereobild der Struktur des Kations von 1. b) Das Grundgerüst aus Metall- und Donoratomen in 1 aus derselben Sicht wie bei a).

mit einer Ebene aus vier La-Atomen charakterisiert, wobei jeder La-La-Vektor von mindestens zwei Sauerstoffatomen überbrückt ist. Die zwei Paare von Cu-Atomen werden

durch diese Ebene getrennt, und insgesamt bilden die acht Metallatome eine verzerrte hexagonale Bipyramide.

La1 und das symmetrieäquivalente La1' besetzen die apicalen Positionen des Polyeders (Abb. 1 b) und werden unter Bildung eines zentralen La_2O_2 -Rings von zwei μ_3 -OH-Liganden verbrückt (O9 und O9'). O9 ist auch an La2 gebunden, und La1 und La2 sind durch ein weiteres Sauerstoffatom (O4, das von einem deprotonierten 2-Hydroxypyridin stammt, überbrückt. La1 und La2' haben drei gemeinsame Sauerstoffdoren, nämlich O9' und zwei Sauerstoffatome (O2' und O3') von deprotonierten Liganden. Die La-La-Abstände innerhalb dieser La_2O_2 -Ringe liegen zwischen 3.8822(7) und 4.1416(7) Å und damit – unter Berücksichtigung der Ionenradien der Lanthanoide – in einem ähnlichen Bereich wie die Abstände in anderen Ln_2O_2 -Ringen^[8, 9].

La1 teilt sich darüber hinaus einen μ -OH-Liganden (O10) sowohl mit Cu1 als auch mit Cu2, und die beiden Kupferatome sind weiterhin von O40 – einem Sauerstoffatom eines deprotonierten Methanolmoleküls – überbrückt, wobei ein Cu_2O_2 -Ring mit einem Cu-Cu-Abstand von 3.0172(16) Å gebildet wird. Auch dieser Wert ist mit dem verwandter Verbindungen vergleichbar^[10, 11]. Die La- und Cu-Atome sind auch noch über L-Einheiten verbunden, die als Brücken über drei Atome fungieren, wobei jedes Sauerstoffatom zwei La-Atome verbrückt und das Stickstoffatom an Cu gebunden ist.

Jedes der vier kristallographisch unabhängigen Metallatome hat eine andere Koordinationsgeometrie (Abb. 1 b). La1

ist neunfach koordiniert: an sechs verbrückende Sauerstoffatome, ein zweizähniges Nitrat-Ion (O31 und O33) und ein Sauerstoffatom (O8) eines protonierten Liganden. Es resultiert eine verzerrte, einfach überdachte, quadratisch-antiprismatische Struktur. La2 ist achtfach koordiniert: an verbrückende Sauerstoffatome, ein Sauerstoffatom (O1 einer zwei Atome verbrückenden L-Einheit sowie an drei Sauerstoffatome (O5, O6 und O7) protonierter Liganden. Die Geometrie entspricht einem quadratischen Antiprisma. Cu2 ist quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei das apicale Sauerstoffatom von einem locker assoziierten ClO_4^- -Anion stammt ($\text{Cu1-O11} = 2.508(8)$ Å); die Donoratome der Basisfläche bilden zwei *cis*-ständige Stickstoffatome von L-Einheiten (N1 und N3) sowie zwei der oben erwähnten verbrückenden Sauerstoffatome (O10 und O40). Cu2 ist verzerrt quadratisch koordiniert, wiederum mit zwei *cis*-ständigen Stickstoffatomen (N2 und N4) neben den verbrückenden

[*] Dr. R. E. P. Winpenny, Dr. A. J. Blake, P. E. Y. Milne
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, GB-Edinburgh, EH9 3JJ (Großbritannien)
Dr. P. Thornton
Department of Chemistry
Queen Mary and Westfield College
University of London

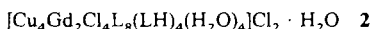
[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.

[***] Anmerkung bei der Korrektur (31. Juli 1991): Nach der Annahme dieses Manuskripts erschien eine Veröffentlichung über die Struktur des Y_2Cu_8 -2-Hydroxypyridin-Komplexes (S. Wang, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 2252). Dieser Komplex wurde auf praktisch gleichem Weg synthetisiert wie die Gd_2Cu_4 - und Dy_2Cu_4 -2-Hydroxypyridin-Komplexe, die in [6] beschrieben sind.

Sauerstoffatomen. Die Bindungslängen zwischen den Metallatomen und den Donoratomen weisen keine Besonderheiten auf. Die La-O-Abstände liegen zwischen 2.37 und 2.69 Å, die Cu-O- und Cu-N-Abstände zwischen 1.93 und 2.00 Å (ausgenommen der langen Bindung zum apicalen Perchlorat).

Einige dieser Strukturmerkmale sind sehr ungewöhnlich: Die Ebene der vier La-Atome – jeder Vektor ist sauerstoffverbrückt – erinnert an einige mehrkernige Mangankomplexe^[12] mit interessanten magnetischen Eigenschaften. Für ein f-Block-Element wurde dieses Strukturelement bisher jedoch nur einmal in einem achtkernigen Erbiumkomplex^[13] beobachtet, allerdings noch nie in einem Heterometallkomplex. Die Hauptebene der zwei Cu-Atome und ihrer sechs basalen Donoratome bildet mit der Ebene der vier La-Atome einen Winkel von 24.3°.

Versuche zur Synthese eines analogen Gd₄Cu₄-Komplexes sind bisher fehlgeschlagen. Stattdessen bildet sich bei entsprechenden Reaktionen ein purpurner Niederschlag, dessen Behandlung mit Salzsäure zunächst eine grüne Lösung und nach einem Tag grüne Kristalle ergibt. Bei der Verbindung handelt es sich um das Salz **2**.



Die Struktur des Kations von **2** (Abb. 2) ist durch ein oktaedrisches Grundgerüst aus vier Cu- und zwei Gd-Atomen

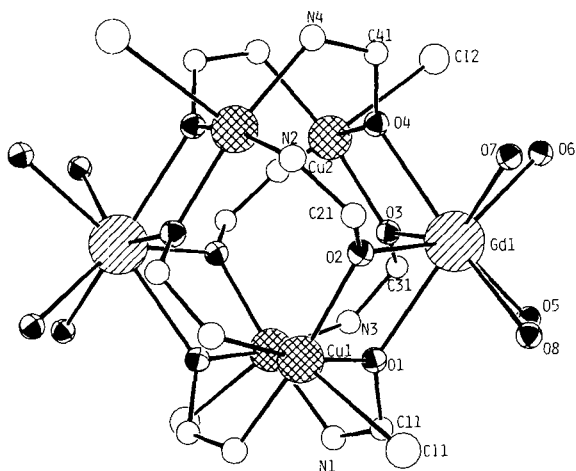


Abb. 2. Das Kation von **2**: Alle nicht an der Verbrückung der Metalle beteiligten Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Bindungslängen: Gd-O 2.283–2.507, Cu-O 1.965–2.008, Cu-N 1.969–1.997, Cu-Cl 2.640, 2.644 Å (Standardabweichung 0.012 Å).

men charakterisiert. Die Anordnung der verbrückenden Atome ist vergleichbar mit der in anderen Ln₂Cu₄-Komplexen^[6]. Die 2-Hydroxypyridin-Liganden fungieren als Brücke zwischen drei Atomen, und zwar über O und Gd und Cu und über N zu einem weiteren Cu. Die Gadoliniumatome sind quadratisch-antiprismatisch achtfach, die Kupferatome quadratisch-pyramidal fünffach koordiniert, wobei zwei N- und zwei O-Atome in *cis*-Stellung in der Ebene liegen und ein Cl-Atom die axiale Position besetzt.

Magnetische Messungen an **1** und **2**^[14] zwischen 310 und 70 K ergaben interessante Ergebnisse: In **1** wird eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen Paaren von Cu-Ionen beobachtet, die vermutlich über die μ_2 -OMe- und μ_3 -OH-Liganden vermittelt wird. Daraus resultiert ein ma-

gnetisches Moment unterhalb des Spin-only-Werts bei Raumtemperatur und diamagnetisches Verhalten unterhalb von 100 K. Das magnetische Moment von **2** reicht von 8.36 μ_B bei 310 K bis 8.78 μ_B bei 170 K. Bei noch niedrigeren Temperaturen sinkt das Moment und erreicht bei 70 K einen Wert von 8.16 μ_B .

Das Verhalten von **2** läßt sich damit erklären, daß zwischen jedem Gd^{III}- und den beiden Cu-Atomen, mit denen es über verbrückende μ_2 -Sauerstoffatome verbunden ist (d. h. alle in Abb. 2 nummerierten Atome), ferromagnetische Kopplung stattfindet. Dies führt zu einem Anstieg des magnetischen Moments zwischen 310 und 170 K. Unterhalb dieser Temperatur fällt das Moment wieder, was vermutlich auf antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden Gd₂Cu₂-„Dreiecken“ innerhalb jedes Moleküls **2** zurückzuführen ist. Wie schon früher beobachtet^[5], koppeln die Cu- und Gd-Ionen daher anscheinend ferromagnetisch.

Die einfache Synthese von **1** und **2** sowie die Abhängigkeit der Strukturen von geringfügigen Veränderungen der Reaktionsbedingungen legen nahe, daß die Chemie von Komplexen mit d- und f-Block-Elementen sehr vielfältig ist. Die ferromagnetische Kopplung zwischen d- und f-Block-Elementen bekräftigt, daß es sich hier um einen vielversprechenden Ansatz für neue molekulare Magnete handeln könnte.

Experimentelles

1: Deprotoniertes 2-Hydroxypyridin (1 mmol, erhalten aus LH und KOH in Wasser) wird in Methanol (5 mL) gelöst und tropfenweise mit Kupfernitrat (0.33 mmol) in Methanol (2 mL) versetzt. Die resultierende grüne Lösung wird filtriert und tropfenweise mit Lanthanperchlorat (0.167 mmol) versetzt. Es entsteht eine purpurne Lösung, aus der sich nach 16 h blaue Kristalle abscheiden. IR: $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3595, 3510 \text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1662, 1645, 1605 \text{ cm}^{-1}$; kein Molekül-Ion im FAB-MS; magnetisches Moment im festen Zustand [(T/K), μ_{eff}/μ_B pro Cu-Atom]: (309.8) 0.96, (288.6) 0.91, (268.5) 0.85, (247.6) 0.78, (227.7) 0.77, (207.2) 0.71, (187.2) 0.67, (165.5) 0.44, (145.8) 0.39, (125.9) 0.35 (106.0) 0.30. Innerhalb der Fehlergrenzen diamagnetisch unterhalb dieser Temperatur.

2: Nach obiger Vorschrift und unter Verwendung von Gadoliniumperchlorat entsteht ein purpurner Niederschlag. Dieser wird zentrifugiert und in frischem Methanol (7 mL) suspendiert. Zugabe von konzentrierter Salzsäure (4 Tropfen) liefert eine grüne Lösung, aus der sich nach einem Tag Kristalle abscheiden. IR: $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1652, 1610 \text{ cm}^{-1}$; kein Molekül-Ion im FAB-MS; magnetisches Moment im festen Zustand [(T/K), μ_{eff}/μ_B pro Cu₂Gd-Einheit]: (309.6) 8.36, (289.3) 8.49, (267.3) 8.43, (246.0) 8.45, (225.7) 8.68, (206.0) 8.68, (185.9) 8.75, (165.6) 8.78, (145.0) 8.66, (125.4) 8.43, (105.2) 8.13, (84.8) 8.34, (69.6) 8.16 (ca. 1% Fehlergrenze für jede μ_{eff}/μ_B -Messung).

Eingegangen am 14. März 1991 [Z 4496]

CAS-Registry-Nummern:

1, 135426-09-4; **2**, 135393-32-7.

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64** (1986) 189.
- [2] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. L. Huang, J. Bechtold, K. Forster, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1891.
- [3] A. Poddar, P. Mandal, P. Choudhury, A. N. Das, B. Ghosh, *J. Phys. C* **21** (1988) 3323.
- [4] J. W. Lynn, W.-H. Li, H. A. Mook, B. C. Sales, Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2781.
- [5] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1750.
- [6] D. M. L. Goodgame, D. J. Williams, R. E. P. Winpenny, *Polyhedron* **8** (1989) 1531.
- [7] Kristalldaten von C₈₂H₈₆Cl₄Cu₄La₄N₁₈O₄₆ **1**: orthorhombisch, *Pccn*, mit $a = 25.049(3)$, $b = 22.3211(14)$, $c = 19.5509(23)$ Å, $V = 10931$ Å³, $M_r = 3011.0$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.828 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.491 \text{ mm}^{-1}$. Kristalldaten von C₆₀H₈₂Cl₄Cu₄Gd₂N₁₂O₄₁ **2**: monoklin, *C2/c*, $a = 19.206(3)$, $b = 18.096(4)$, $c = 24.090(9)$ Å, $\beta = 102.037(18)^\circ$, $V = 8188$ Å³, $M_r = 2004.5$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.626 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.89 \text{ mm}^{-1}$. Stoe-STADI-4-Diffraktometer, ω -2 θ -Scans und „learn-profile“-Methode (W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **37** (1981) 22), Graphit-Monochromator MoK α -Strahlung. Beide Strukturösungen mit Schweratom-Methoden, Absorptionskorrektur, anisotrope Verfeinerung bis $R = 0.0393$ ($R_w = 0.0455$) bzw. $R = 0.0619$ ($R_w = 0.0790$) für 4596 bzw. 3174 unabhängige beobachtete Reflexe ($2\theta \leq 45^\circ$, $F_o > 6\sigma(F)$). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical

- [8] H. J. Schugar, E. I. Solomon, W. L. Cleveland, L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6442.
 [9] I. A. Kahwa, S. Folkes, D. J. Williams, S. V. Ley, C. A. O'Mahoney, G. L. McPherson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1531.
 [10] D. M. L. Goodgame, D. J. Williams, R. E. P. Winpenny, *Polyhedron* 8 (1989) 873.
 [11] R. Willett, G. L. Breneman, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 326.
 [12] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 328.
 [13] J. C. A. Boeyens, J. P. R. de Villiers, *J. Cryst. Mol. Struct.* 2 (1972) 197.
 [14] Experimentelles wie beschrieben in: M. A. Laffey, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1982, 312.

Eine neue Gallium-Phosphor-Käfigverbindung**

Von Alan H. Cowley*, Richard A. Jones*,
 Miguel A. Mardones, Jerry L. Atwood* und Simon G. Bott

Das wiedererwachte Interesse an Verbindungen aus schwereren Elemente der dritten und fünften Hauptgruppe kann zum Teil auf eine mögliche Verwendung dieser Verbindungen als Vorläufer für Halbleitermaterialien zurückgeführt werden. Bisher hat sich die präparative Arbeit auf die Verknüpfung von zweifach koordinierten R_2M - ($M = Al, Ga, In$) und R'_2E - ($E = P, As, Sb$) Einheiten konzentriert^[1]. Über Verbindungen mit einfach koordinierten RM - und $R'E$ -Gruppen ist dagegen weit weniger bekannt^[***]. Wir setzten nun $K_2[tBuPPtBu]$ ^[2] mit $tBuGaCl_2$ ^[3] um und erwarteten, daß sich ein dreigliedriger GaP_2 - oder sechsgliedriger Ga_2P_4 -Ring bilden würde^[4]. Es entstand jedoch eine neuartige Ga_3P_4 -Käfigverbindung, bei der eine $tBuGaCl_2$ -Einheit gleichzeitig als Lewis-Säure und als Lewis-Base fungiert.

Gibt man bei $-78^\circ C$ drei Äquivalente $tBuGaCl_2$ zu zwei Äquivalenten $K_2[tBuPPtBu]$ in THF, so erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Toluol hellgelbes, kristallines 1. Das CI-Massenspektrum von 1 zeigte das Molekül-Ion bei m/z 804 (1.4%) sowie Fragment-Ionen bei m/z 607 (59%) und 549 (100%), die $[M - tBuGaCl_2]^+$ bzw. $[M - tBuGaCl_2 - tBu]^+$ entsprechen. Die Abspaltung einer $tBuGaCl_2$ -Einheit spricht für eine Struktur, bei der $tBuGaCl_2$ an ein $(tBu)_6Ga_2P_4$ -Ringsystem gebunden ist. Dies steht im Einklang mit dem 1H -NMR-Spektrum^[5], das Signale für vier $tBuP$ - und zwei nichtäquivalente $tBuGa$ -Einheiten im Verhältnis 2:1 erkennen läßt. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum weist zwei verbreiterte Dubletts gleicher Intensität mit einer für eine P-P-Einfachbindung typischen Kopplungskonstanten (284 Hz) auf. Diese Signale wiederum deuten darauf hin, daß zwei Phosphoratome eine koordinative Bindung zur $tBuGaCl_2$ -Einheit eingehen. Zur weiteren Strukturaufklärung von 1 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)^[6]. Danach liegen in Kristallen von 1

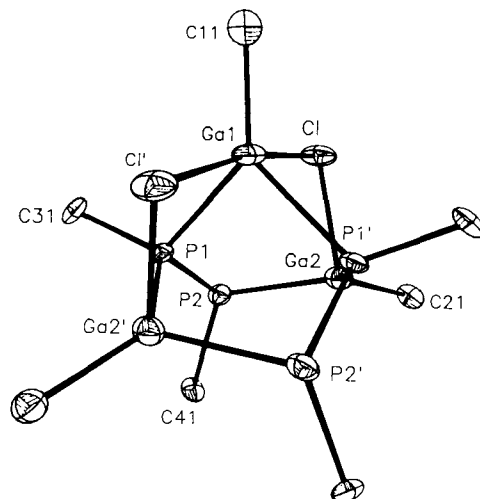
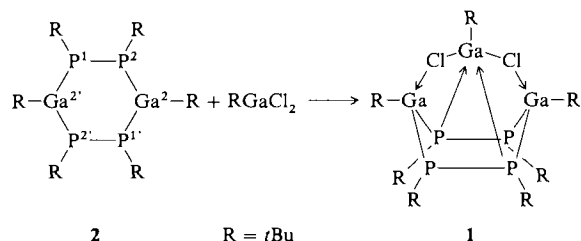


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP, tBu -Methyl-Gruppen der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Wichtige Abstände [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$]: Ga1-P1 2.436(3), Ga1-C11 2.04(2), Ga1-Cl 2.681(3), Ga2-P2 2.363(3), Ga2-C21 2.01(1), Ga2-Cl 2.344(3), Ga2-P1' 2.416(3), P1-C31 1.895(9), P1-P2 2.182(3), P2-C41 1.91(1); P1'-Ga1-P1 90.55(8), P1'-Ga1-Cl 81.21(8), P1-Ga1-C11 134.66(6), P1-Ga1-Cl 92.14(8), Cl'-Ga1-Cl 170.47(8), Cl-Ga1-C11 94.78(6), P2-Ga2-Cl 89.8(1), P1'-Ga2-P2 107.8(1), P2-Ga2-C21 120.6(3), P1'-Ga2-Cl 88.7(1), P1'-Ga2-C21 129.6(3), Cl-Ga2-C21 103.4(2), Ga1-P1-Ga2' 87.56(7), Ga2'-P1-P2 122.0(1), Ga2'-P1-C31 117.5(3), Ga1-P1-P2 106.8(1), Ga1-P1-C31 113.6(3), P2-P1-C31 107.5(3), Ga2-P2-P1 97.3(1), P1-P2-C41 110.1(3), Ga2-P2-C41 116.3(3).

diskrete Moleküle ohne intermolekulare Wechselwirkungen vor. Jedes Molekül ist auf einer zweizähligen Symmetrieachse durch Ga1 und C11 angeordnet. Die Struktur von 1 läßt sich formal als Komplex aus $tBuGaCl_2$ und dem Ringsystem 2 beschreiben.



Die beiden Phosphor-Atome P1 und P1' des Ringsystems 2 wirken gegenüber der $tBuGaCl_2$ -Einheit als Elektronenpaardonoren, und zwei Cl-Brücken zwischen $tBuGaCl_2$ und den Lewis-aciden Gallium-Atomen im Ring gleichen deren Elektronenmangel aus. Formal betrachtet fungiert die $tBuGaCl_2$ -Einheit also sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-Base^[7]. Die Umgebung des Gallium-Atoms Ga1 läßt sich daher am besten als trigonal-bipyramidal beschreiben. Anzumerken ist dabei jedoch, daß der „axiale“ (Cl-Ga1-Cl' = $170.47(8)^\circ$) und die „äquatorialen“ (z. B. P1-Ga1-P1' = $90.55(8)^\circ$) Winkel als Folge der Donor/Acceptor-Wechselwirkungen mit dem Ga_2P_4 -Ring deutlich von der Idealgeometrie abweichen. Darüber hinaus sind die Ga-Cl-Ga-Brücken stark unsymmetrisch und die Ga1-Cl-Abstände mit 2.681(2) \AA ungewöhnlich lang (zum Vergleich: in $[tBuGaCl(P(H)Ar)]_2$ ($Ar' = 2,4,6-tBu_3C_6H_2$) beträgt Ga-Cl 2.397(2) \AA ^[3]). Der Ga_2P_4 -Ring in 2 nimmt eine Boot-Konformation ein; dies ist zweifellos vor allem auf die Maximierung der dativen Wechselwirkungen zwischen P1 und P1' und der $tBuGaCl_2$ -Einheit zurückzuführen. Innerhalb des Ga_2P_4 -Ringes sind die Bindungslängen zwischen Ga und den dreifach koordinierten P-Atomen P2 und P2' mit 2.363(3) \AA etwas kürzer als die zwischen Ga und den vierfach koordinierten P-Atomen P1 und P1' (2.416(3) \AA). Hierbei ist jedoch

[*] Prof. A. H. Cowley, Prof. R. A. Jones, M. A. Mardones
 Department of Chemistry
 The University of Texas at Austin
 Austin, TX 78712 (USA)
 Prof. J. L. Atwood, Dr. S. G. Bott
 Department of Chemistry
 University of Alabama
 Tuscaloosa, AL 35486 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, der Robert A. Welch Foundation und dem U.S. Army Research Office gefördert.

[***] Anmerkung der Redaktion: Nach Erhalt der endgültigen Fassung dieses Manuskripts erschien eine Kurzmeldung über eine Ga_3P_3 -Verbindung mit ausschließlich RM - und $R'E$ -Einheiten: H. Hope, D. C. Pestana, P. P. Power, *Angew. Chem.* 103 (1991) 726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 691.