

[9] U. H. Maier-Greiner, B. M. Obermaier-Skrobranek, L. M. Estermaier, W. Kammerloher, C. Freund, C. Wülfing, U. I. Burkert, D. H. Matern, M. Eulitz, M. Breuer, Ö. I. Küfrevioglu, G. R. Hartmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 4260–4264.

[10] E. Hofmann, E. Lutzko, A. Süß, *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd.* **1954**, *66*, 193–202.

[11] C. Eckerskorn, W. Mewes, H. Goretzki, F. Lottspeich, *Eur. J. Biochem.* **1988**, *176*, 509–519.

[12] K. Takishima, T. Suga, G. Mamiya, *Eur. J. Biochem.* **1988**, *175*, 151–165.

[13] R. L. Blakeley, B. Zerner, *J. Mol. Catal.* **1984**, *23*, 263–292.

[14] K. Kobashi, S. Takebe, A. Numata, *J. Biochem. (Tokyo)* **1985**, *98*, 1681–1688.

[15] P. Anderson, *Biochemistry* **1980**, *19*, 2882–2888.

[16] N. E. Dixon, P. W. Riddles, C. Gazzola, R. L. Blakeley, B. Zerner, *Can. J. Biochem.* **1980**, *58*, 1335–1344.

[17] S. Hallinger, P. R. Wallnöfer, H. Goldbach, A. Amberger, *Naturwissenschaften* **1990**, *77*, 332–334.

[18] W. N. Fishbein, T. S. Winter, J. D. Davidson, *J. Biol. Chem.* **1965**, *240*, 2402–2406.

[19] F. J. Reithel in *The Enzymes*, Vol. 4 (Hrsg. P. D. Boyer), Academic Press, New York, **1971**, S. 1–21.

[20] M. J. Todd, R. P. Hausinger, *J. Biol. Chem.* **1987**, *262*, 5963–5967.

[21] S. Christians, H. Kaltwasser, *Arch. Microbiol.* **1986**, *145*, 51–55.

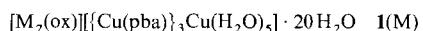
[22] a) J. M. Bremner, M. J. Krogmeier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 4601–4604; b) J. M. Bremner, M. J. Krogmeier, *ibid.* **1989**, *86*, 8185–8188.

[23] J. C. Polacco, *Plant Physiol.* **1976**, *58*, 350–357.

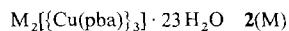
[24] E. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 183–186.

[25] K. Vilsmeier, *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* **1982**, *145*, 503–505.

tionszahl **III** ist. Bei unserem ersten Syntheseversuch erhielten wir Verbindungen des Typs **1(M)**, in denen einige der pba-



Liganden zu Oxalato(ox)-Liganden hydrolysiert waren, die die M^{III} -Ionen verbrücken^[6]. Uns gelang es auch, Verbindungen der Art **2(M)** herzustellen. Dabei machten wir von



einer etwas ungewöhnlichen Synthesemethode Gebrauch. Alle Verbindungen mit $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ und Gd sind isomorph; mit kleineren dreiwertigen Seltenerdmetall-Ionen – von Tb bis Yb und Y – werden dagegen gänzlich andere Strukturen aufgebaut. Hier beschreiben wir nun die recht bemerkenswerte, unerwartete Struktur von **2(Sm)** und stellen die magnetischen Eigenschaften einiger dieser **2(M)**-Verbindungen vor, wobei M die Metalle von La bis Gd umfaßt.

Wie wir bereits gezeigt haben, beruht das Prinzip, nach dem **1(Gd)** aufgebaut ist, auf einer zweidimensionalen Aneinanderlagerung der einzelnen $\text{Gd}_2[\{\text{Cu}(\text{pba})\}_3]$ -Einheiten zu dem gefalteten, leiterartigen Strukturmotiv **I**; diese erfolgt über deren Oxalato-Einheiten, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Wir dachten dann an die Möglichkeit, **I**

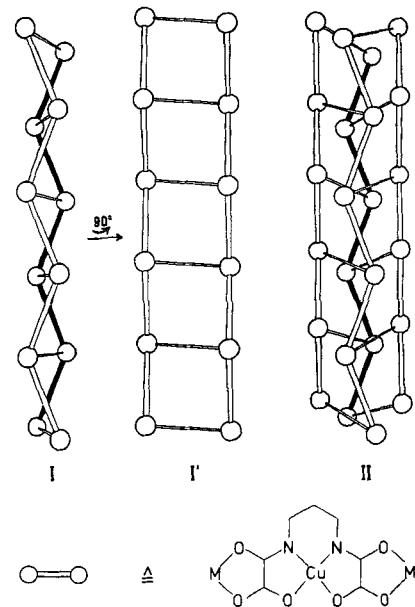


Abb. 1. **I** und **I'** sind zwei um 90° gegeneinander gedrehte Darstellungen des leiterartigen Strukturmotivs, wie es in **1(M)** auftritt. Die Verschmelzung zweier orthogonaler Leitern führt, zusammen mit einer Neuverteilung der Sprossen (siehe Text), zu dem röhrenartigen Strukturmotiv **II**, das in **2(M)** vorliegt.

Eindimensionale $\text{M}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$ -Verbindungen mit einem präzedenzlosen, röhrenartigen Strukturmotiv ($\text{M} = \text{Seltenerdmetall}$)

Von Olivier Guillou, Robert L. Oushoorn, Olivier Kahn*, Kamal Boubekeur und Patrick Batail*

Die Umsetzung des dianionischen Kupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}(\text{pba})]^{2-}$ ($\text{pba} = 1,3\text{-Propylenbis(oxamato)} \cong N,N'\text{-Trimethylendioxamidsäure-Tetraanion}$) mit einem zweiwertigen Metall-Ion M^{II} in einem Solvens S führt zu kettenförmig aufgebauten Koordinationsverbindungen der Formel $\text{M}[\text{Cu}(\text{pba})] \cdot n\text{S}$ ^[1–5]. Derartige Verbindungen zeigen das charakteristische Verhalten eindimensionaler Ferrimagnete, d.h. trägt man das Produkt aus der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_{M} und der Temperatur T gegen die Temperatur auf, so durchläuft die Kurve ein Minimum. Bei Temperaturniedrigung wächst $\chi_{\text{M}}T$ an, was typisch für Ferrimagnete ist. Darüber hinaus tritt in einigen dieser kettenförmig aufgebauten Verbindungen eine spontane Magnetisierung auf, und unterhalb einer kritischen Temperatur T_c verhalten sie sich wie molekulare Magnete^[5]. Soweit uns bekannt, beträgt der höchste T_c -Wert derartiger Materialien 30 K^[4].

Wird das zweiwertige Ion M^{II} durch ein dreiwertiges Ion M^{III} ersetzt, liegt es nahe, daß dabei höherdimensionale Verbindungen der Formel $\text{M}_2[\{\text{Cu}(\text{pba})\}_3] \cdot n\text{S}$ gebildet werden, die den Aufbau einer magnetischen Ordnung begünstigen können, besonders dann, wenn M^{III} in einem lokalen High-Spin-Zustand vorliegt. Aus diesem Grund sind wir an der Synthese von Verbindungen des Typs $\text{M}_2[\{\text{Cu}(\text{pba})\}_3] \cdot n\text{S}$ interessiert, bei denen M ein Seltenerdmetall-Ion der Oxida-

[*] Prof. O. Kahn, O. Guillou, R. L. Oushoorn [*]
Laboratoire de Chimie Inorganique, URA CNRS Nr. 420
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)

Dr. P. Batail, Dr. K. Boubekeur
Laboratoire de Physique du Solide, URA CNRS Nr. 002
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)

[†] Ständige Adresse: Department of Chemistry, State University Leiden
NL-Leiden (Niederlande)

auch räumlich zu versetzen (z. B. 90° -Drehung zu **I'**) und, je nach Synthesemethode und/oder Seltenerdmetall, auch mit anderen Strukturmotiven zu verbinden. Die molekulare Architektur von **2(M)** basiert ausschließlich auf der Verschmelzung zweier derartiger „Leitern“ zu **II** (Abb. 1). **II** ist ein in dieser Chemie präzedenzloses, unendliches röhrenartiges Strukturmotiv^[7]. Bei der Zusammenlagerung zweier Leitern kommt es zu einer Neuverteilung ihrer „Sprossen“, was zeigt, wie groß die konformative Beweglichkeit der

[Cu(pba)]²⁻-Einheiten ist. Diese führen alle miteinander eine Kreuz-und-quer-Verschiebung aus, wobei ein unendliches Strukturmotiv mit einem quadratischen Querschnitt und quasi-vierzähliger Symmetrie gebildet wird. Auf diese Weise gelangen wir zu einem feingliedrigen inneren Gerüst von bestechender Einfachheit (Abb. 2, Blick in Richtung der *c*-Achse der pseudo-tetragonalen Einheitszelle; entspricht einer 90°-Drehung der Projektion **II** in Abb. 1 aus der Papierebene). Wie man Abbildung 2 leicht entnehmen kann, sind die inneren [Cu(pba)]²⁻-Einheiten, die Leitersprossen, eng miteinander verflochten, indem sie abwechselnd von einer Kante des Leiterrahmens zu der nächsten senkrecht dazu springen, was der Verschmelzung von **I** und **I'** entspricht (Abb. 1). Von besonderem Interesse ist auch das helixartige Muster der Verflechtung der Leitersprossen, das ebenfalls gut in Abbildung 1 und 2 zu erkennen ist. Aus Platzgründen können wir hier nur auf einige der **2(M)**-Komplexe und ihre magnetischen Eigenschaften näher eingehen^[18]:

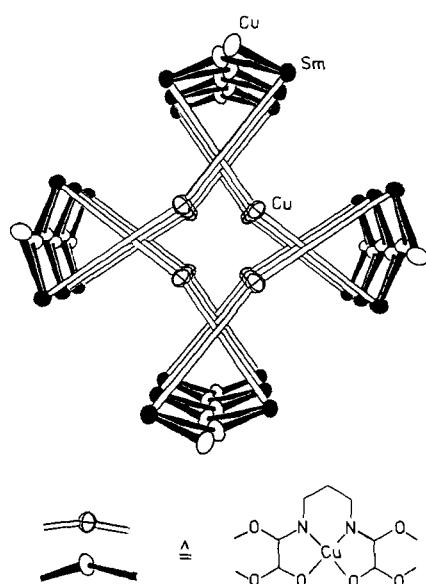


Abb. 2. Schematische Darstellung der Struktur von **2(M)** am Beispiel von **2(Sm)**; Blick in Richtung der *c*-Achse der Elementarzelle. In dieser Abbildung sind auch die Cu-Atome gezeigt. Das Seltenerdmetall ist von neun O-Atomen umgeben, wobei sechs von den Cu(pba)-Einheiten und drei von Wassermolekülen stammen. Das Cu-Atom ist quadratisch-pyramidal koordiniert; zwei O-Atome und zwei N-Atome des pba-Liganden liegen in der Grundfläche und ein O-Atom eines Wassermoleküls bildet die Spitze des Koordinationspolyeders. Die Sm-Cu-Abstände reichen von 5.675 bis 5.742 Å, die Länge einer Sm-Sm-Leitersprosse beträgt 11.357 Å.

1) Im Falle von **2(La)**, das ein diamagnetisches Seltenerdmetall-Ion enthält, nimmt $\chi_M T$ (χ_M bezeichnet hier die molare magnetische Suszeptibilität pro M_2Cu_3 -Einheit) leicht ab, wenn die Temperatur auf unter 20 K erniedrigt wird. Dies ist ein Hinweis darauf, daß in geringem Umfang eine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Cu^{II}-Spinüberträgern auftritt, die offensichtlich durch das La^{III}-Ion vermittelt wird.

2) Für **2(Ce)**, **2(Pr)** und **2(Sm)** nimmt $\chi_M T$ ebenfalls mit sinkender Temperatur ab, was möglicherweise sowohl auf Kristallfeldeffekte um das Seltenerdmetall-Ion als auch schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen zurückgeführt werden kann.

3) **2(Nd)** hat einen diamagnetischen Grundzustand, wobei $\chi_M T$ bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt ebenfalls gegen Null geht. Dies ist ziemlich überraschend, ist doch der lokale Spin von Nd^{III} im Grundzustand ($^4I = 9/2$) so, daß eine vollständige Kompensation der lokalen magnetischen

Momente im Innern des röhrenartigen Netzwerks nicht auftreten kann.

4) **2(Gd)** unterscheidet sich in seinem magnetischen Verhalten völlig von den anderen Verbindungen. Wir haben sowohl die Temperaturabhängigkeit von χ_M bei einer Feldstärke von 0.1 T als auch die Abhängigkeit der Magnetisierung M von der Feldstärke bei 2 K bestimmt. Die Ergebnisse der ersten Messung sind in Abbildung 3 gezeigt. Bis hinab zu

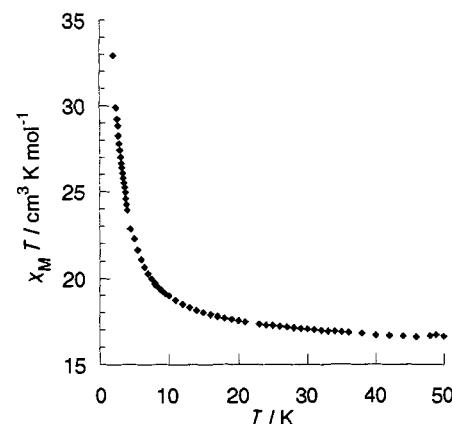


Abb. 3. $\chi_M T$ von **2(Gd)** als Funktion der Temperatur. Magnetfeldstärke 0.1 T.

30 K ist $\chi_M T$ konstant und beträgt $16.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, wie für zwei Gd^{III}- und drei Cu^{II}-Ionen zu erwarten, die nicht miteinander wechselwirken. Wird die Temperatur verringert, steigt $\chi_M T$ immer schneller an und erreicht bei 1.8 K einen Wert von $33 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Diese Daten konnten einem Curie-Weiss-Gesetz der Form $\chi_M = C(T - \theta)$ und einer Weiss-Konstanten $\theta = 1.2 \text{ K}$ angepaßt werden. Sie zeigen ganz deutlich, daß die lokalen Spins ($S = 7/2$) von Gd dazu neigen, sich parallel auszurichten. Mit diesen Werten läßt sich allerdings nicht entscheiden, ob die lokalen Spins ($S = 1/2$) von Cu gleichsinnig (ferromagnetisches Verhalten) oder ungleichsinnig (ferrimagnetisches Verhalten) ausgerichtet sind. Diese Frage läßt sich jedoch mit der Bestimmung der Magnetisierung beantworten. Im Tieffeldbereich (von 0 bis ca. 0.3 T) ist M direkt proportional H und die Steigung der Meßgeraden stimmt mit dem Wert für die magnetische Suszeptibilität überein, wenn dieser auf unabhängigem Wege, d. h. über die zuvor diskutierte Bestimmung von χ_M , ermittelt wird. Eine Spinentkopplung, das heißt ein Vorzeichenwechsel des Differentialquotienten d^2M/dH^2 tritt nicht auf. Nimmt die Feldstärke weiter zu, tritt Sättigung ein, die Magnetisierung nähert sich dem Grenzwert $M_s = 17 \text{ N} \beta$ (oder $95000 \text{ cm}^3 \text{ G mol}^{-1}$), den man erwartet, wenn alle Spins in Richtung des externen Feldes ausgerichtet sind. Die erhaltenen Werte aus Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen ergänzen sich und belegen eindeutig, daß selbst ohne äußeres Magnetfeld die Spins dazu tendieren, sich parallel auszurichten. Die Gd^{III}- und Cu^{II}-Ionen zeigen eine antiferromagnetische Austauschwechselwirkung, die über die Oxalato-Brücken erfolgt, trotz eines Gd^{III}-Cu^{II}-Abstandes von 5.7 Å. Ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen Gd^{III} und Cu^{II} in Molekülverbindungen sind bekannt^[9, 10].

Die strukturelle Vielfalt und die bemerkenswerten physikalischen Eigenschaften dieser Seltenerdmetall-Kupfer-Verbindungen machen diese auch als neuartige Werkstoffe interessant.

Arbeitsvorschrift

2(M): Eine 0.05 M Lösung von $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{pba})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [2, 11] in Wasser wurde unter heftigem Rühren zu einer 0.1 M Lösung des Seltenerdmetall-Chlorids in

Wasser getropft. Man rührte eine Weile nach und filtrierte anschließend von einem hellblauen Niederschlag ab. Die dunkelblaue Lösung wurde bei 70 °C gehalten. Innerhalb von ca. 48 h bildeten sich würfelförmige, dunkelblaue Kristalle. Die Isomorphie der La-, Ce-, Pr-, Ne-, Sm-, Eu- und Gd-Verbindungen folgte aus Debye-Scherer-Aufnahmen.

Eingegangen am 19. Dezember 1991 [Z 5080]

- [1] O. Kahn, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 89.
- [2] Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J. P. Renard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 138.
- [3] O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782.
- [4] K. Nakatani, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathonière, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3978.
- [5] O. Kahn in *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), *NATO ASI Ser. Ser. E* **1991**, *198*, 35.
- [6] O. Guillou, P. Bergerat, O. Kahn, E. Bakalbassis, K. Boubeker, P. Batail, M. Guillot, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 110.
- [7] 2(Sm): $M_r = 1548.0$, Raumgruppe *Pcc2*, $a = 16.076(5)$, $b = 16.079(3)$, $c = 21.256(10)$ Å, $V = 5494(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.85$ g cm⁻³, CAD4-F-Diffraktometer, 12049 Reflexe, Bereich $2^\circ < \theta < 50^\circ$ (MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å), 4834 unabhängige Reflexe, 1549 mit $I \geq 2\sigma(I)$ zur Verfeinerung benutzt. $R = 0.078$, $R_w = 0.089$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.07 F^2$; Enraf-Nonius-SDP-Programm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56038, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Die magnetischen Daten wurden mit zwei Apparaturen ermittelt, einem Magnetometer vom Faraday-Typ (Arbeitsbereich bis 4.2 K) und einem SQUID-Magnetometer (Arbeitsbereich bis 1.8 K). Das SQUID-Magnetometer wurde im Tieffeld- (wenige G) und im Hochfeldbereich (bis zu 8 T) eingesetzt.
- [9] C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou, und L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1751, zit. Lit.
- [10] N. Matsumoto, M. Sakamoto, H. Tamaki, H. Okawa, S. Kida, *Chem. Letters* **1989**, 853.
- [11] K. Nonoyama, H. Ojima, M. Nonoyama, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *20*, 127.

Ein neuartiges Polyoxowolframat mit einem triangulo-Ni^{II}₃-Cluster mit ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen und einem $S = 3$ -Grundzustand**

Von Carlos J. Gómez-García, Eugenio Coronado* und Lahcène Ouahab

Heteropolyoxometallate haben sich für die Untersuchung der magnetischen Wechselwirkungen in Metallclustern^[1] und zwischen delokalisierten Elektronen in reduzierten Systemen („heteropolyblues“) und paramagnetischen Metallatomen^[2] als besonders wertvoll erwiesen. Viele molekulare Metalloxid-Cluster haben Strukturen, die den Einschluß magnetischer Cluster ermöglichen. Ein gutes Beispiel für diese Fähigkeit liefert die Reihe der isomorphen Komplexe $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}). Wie die Strukturanalyse der Co- und Cu-Verbindungen ergab^[3, 4], liegt ein rhombusartiger tetramerer M_4O_{16} -Cluster vor, der zwischen zwei (PW_9O_{34})⁹⁻-Einheiten einge-

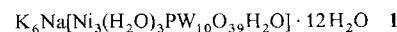
[*] Prof. Dr. E. Coronado, Dr. C. J. Gómez-García
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Valencia
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjasot (Spanien)

Dr. L. Ouahab
Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire
Université de Rennes I-CNRS-URA 254
Av. Général Leclerc, F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (MAT89-177), dem Programm für spanisch-französische Zusamenarbeit (69B) und der Institució Valenciana d'Estudis i Investigació gefördert. C. J. G.-G. dankt dem Ministerio de Educación y Ciencia für ein Stipendium.

schlossen ist. Hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften hat sich in diesen Fällen gezeigt^[5], daß die paarweisen Wechselwirkungen zwischen den Cu^{2+} -Ionen antiferromagnetisch, zwischen den Co^{2+} -Ionen dagegen ferromagnetisch sind. Trotz des unterschiedlichen Austauschvorzeichens ist der Grundzustand in beiden Komplexen magnetisch: Die Cu^{2+} -Verbindung hat einen $S=1$ -Grundzustand, der das Ergebnis einer Spin-Störung („Spin-Frustration“) im Rhombus ist; die Co^{2+} -Verbindung hat einen Dublett-Grundzustand (mit $M_s = \pm 2$), der von der Aufspaltung des (effektiven) $S=2$ -Spinzustands infolge der Austausch-Anisotropie herröhrt.

Beim Versuch, den Ni^{2+} -Komplex dieser Reihe zu synthetisieren, erhielten wir ein neuartiges Polyoxowolframat, das einen ferromagnetisch gekoppelten dreikernigen Ni^{2+} -Cluster enthält. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie, magnetische Messungen und eine Kristallstrukturanalyse^[6] charakterisiert und kann als formu-



liert werden. Das Anion dieses Salzes zeigt eine unerwartete Struktur (Abb. 1): Durch Kantenverknüpfung von drei NiO_6 -Oktaedern entsteht ein gleichseitiges Ni_3^{II} -Dreieck, das von dem Liganden (PW_9O_{34})⁹⁻ (α -B-Isomer), der drei Koordinationsleerstellen hat, und einem WO_6 -Oktaeder koordiniert ist. Das WO_6 -Wolframatatom bildet gemeinsam mit

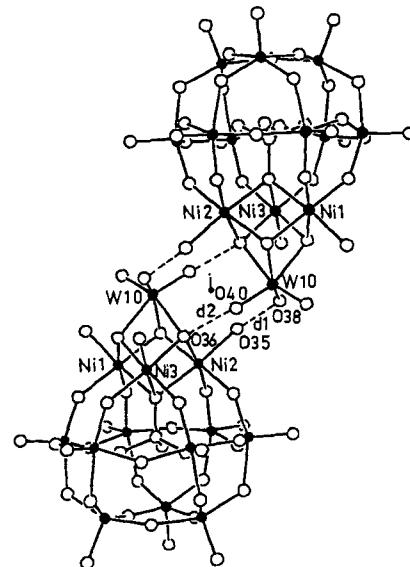


Abb. 1. Struktur des Cluster-Anions $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}]^{9-}$ mit der Anordnung der Cluster in zentrosymmetrischen Paaren und der Wasserstoffbrücken ($d_1 = 2.68(2)$, $d_2 = 2.73(2)$ Å). Die schwarzen Punkte sind die W-Atome.

der dreieckigen Ni_3^{II} -Einheit einen verzerrten $[\text{Ni}_3\text{WO}_4]$ -Kern vom Cuban-Typ. Zudem sind diese anionischen Cluster – wie in Abbildung 1 dargestellt – über Wasserstoffbrücken paarweise assoziiert, und zwar dergestalt, daß die dreieckigen Ni_3^{II} -Einheiten parallel liegen und magnetisch gut isoliert sind. Abbildung 1 zeigt, daß es zwei Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen gibt; eine davon erfolgt über O36 (eine μ -Oxo-Gruppe) des einen Clusters und O40 des anderen, die zweite über O35 eines an Ni2 koordinierten Wassermoleküls und O38 des Nachbarclusters. Hier von ausgehend kann man O38 einem Oxoanion und O40 einem Wassermolekül zuordnen. Die Koordinationssphäre an W10 enthält somit,