

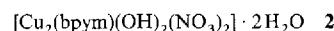
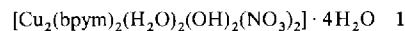
Alternierende ferro- und antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen in einem kettenförmigen Cu^{II}-Koordinationspolymer**

Von Giovanni De Munno, Miguel Julve*, Francesc Lloret, Juan Faus, Michel Verdaguer und Andrea Caneschi

Zu den am besten untersuchten Struktur-Magnetismus-Beziehungen in Systemen mit magnetischen Austauschwechselwirkungen gehören die in den zweifach Hydroxo-verbrückten Kupfer(II)-Komplexen $[LCu(OH)_2CuL]^{2+}$ ^[1]. Der Singlett-Triplett-Energieabstand J in Komplexen dieses Typs ist direkt proportional zum Winkel θ , den die Cu-OH-Cu-Brücke einschließt; für $\theta > 97.5^\circ$ liegt ein Singulett-Grundzustand, für $\theta < 97.5^\circ$ dagegen ein Triplett-Grundzustand vor. Die Größe von θ wird sehr stark von den terminalen Liganden L beeinflußt. Wir beschäftigen uns mit Komplexen, die als terminale Liganden lediglich Chelatliganden mit N-Donorzentren enthalten und haben im Falle von L = Diamin^[2] antiferromagnetische und im Falle von L = 2,2'-Bipyridin^[2b, 3] ferromagnetische Austauschwechselwirkungen beobachtet.

Kürzlich haben wir die Komplexbildung zwischen $[Cu(b pym)]^{2+}$ ($b pym = 2,2'$ -Bipyrimidin) und OH^- in wäßriger Lösung untersucht^[4]; dabei fanden wir als einzigen Hydroxoliganden enthaltenden Komplex das Dikation $[Cu_2(b pym)_2(OH)_2]^{2+}$, das zwei Hydroxobrücken enthält. Dieses konnte in fester Form als Perchlorat-Salz isoliert werden, und weist, wie vom θ -Wert (95.0°) her zu erwarten, eine relativ starke intramolekulare ferromagnetische Kopplung auf ($J = 147 \text{ cm}^{-1}$). $b pym$ kann jedoch auch als Bis-chelatligand fungieren^[5], und über $b pym$ -Brücken können antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen vermittelt werden. Dies macht den zuvor erwähnten zweikernigen $b pym$ -Komplex zum geeigneten Vorläufer für eindimensionale (1D) Strukturen, bei denen abwechselnd ferromagnetische (über die Hydroxobrücken) und antiferromagnetische Wechselwirkungen (über die $b pym$ -Brücke) auftreten. Beispiele für eine derartige Alternanz der Wechselwirkungen sind bei 1-D-Systemen nur sehr wenige bekannt^[6].

Bei unseren ersten Versuchen zur Darstellung derartiger Koordinationspolymere konnten wir den zweikernigen Vorläuferkomplex **1** und den verwandten Komplex **2** isolieren. Diese Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie, magnetische Messungen sowie röntgenstrukturanalytisch^[7] charakterisiert.



Die Kristallstruktur von **1** besteht aus diskreten, zentrosymmetrischen Di- μ -hydroxokupfer(II)-Dimeren mit $b pym$ als terminalem Liganden, schwach koordinierenden Wassermolekülen, einzähnigen (über ein O-Atom koordinierenden) Nitrat-Ionen und Kristallwasser-Molekülen. Die Koordina-

tionssphäre jedes Kupfer(II)-Ions ist angenähert oktaedrisch, mit tetragonaler Verzerrung. Die beiden O-Atome der Hydroxobrücken und die beiden N-Atome der $b pym$ -Liganden bilden die Äquatorebene, und ein Wassermolekül sowie ein O-Atom des Nitrat-Ions besetzen die axialen Positionen (Abb. 1). Die Cu-N- und Cu-O-Abstände (Hydroxobrücke) kommen denen der Stammverbindung $[Cu_2(b pym)_2(H_2O)_4(OH)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ sehr nahe^[4]. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Verbindungen besteht darin, daß im Falle des Perchlorat-Salzes Wassermoleküle die axialen Positionen besetzen, und im Falle von **1** eine Nitratgruppe und ein Wassermolekül diese Position einnehmen. Die vier äquatorialen Atome sind coplanar; die größte Abweichung aus der besten Ebene durch diese Atome beträgt $0.006(2)$ Å. Das Kupferatom ist um $0.122(1)$ Å aus dieser Ebene in Richtung auf O(2) des Wassermoleküls versetzt. Koordinierte und unkoordinierte Wassermoleküle sowie Nitrat-Ionen sind über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden (in Abb. 1 durch gestrichelte Linien angedeutet). Der intramolekulare Abstand $Cu(1) \cdots Cu(1a)$ beträgt $2.881(1)$ Å; die $Cu(1)\cdots O(1)\cdots Cu(1a)$ -Brücke schließt einen Winkel θ von 95.7° ein.

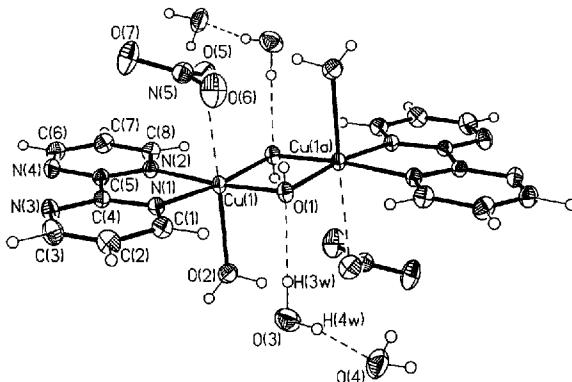


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): $Cu(1)\cdots N(1)$ 2.014(2), $Cu(1)\cdots N(2)$ 2.018(2), $Cu(1)\cdots O(1)$ 1.944(2), $Cu(1)\cdots O(1a)$ 1.943(2), $Cu(1)\cdots O(2)$ 2.310(2), $Cu(1)\cdots O(5)$ 2.691(2); $N(1)\cdots Cu(1)\cdots N(2)$ 80.7(1), $N(1)\cdots Cu(1)\cdots O(1)$ 96.1(1), $N(1)\cdots Cu(1)\cdots O(2)$ 97.1(1), $N(1)\cdots Cu(1)\cdots O(5)$ 84.3(1), $N(1)\cdots Cu(1)\cdots O(1a)$ 172.5(1), $N(2)\cdots Cu(1)\cdots O(1a)$ 98.0(1), $N(2)\cdots Cu(1)\cdots O(2)$ 91.0(1), $N(2)\cdots Cu(1)\cdots O(5)$ 84.7(1), $N(2)\cdots Cu(1)\cdots O(1)$ 172.7(1), $O(1)\cdots Cu(1)\cdots O(1a)$ 84.3(1), $O(1)\cdots Cu(1)\cdots O(2)$ 95.9(1), $O(1)\cdots Cu(1)\cdots O(5)$ 88.4(1), $O(2)\cdots Cu(1)\cdots O(5)$ 175.3(1), $O(2)\cdots Cu(1)\cdots O(1a)$ 90.3(1) [11].

Die Kristallstruktur von **2** besteht aus Ketten von Kupfer(II)-Ionen, die abwechselnd von $b pym$ und zwei Hydroxogruppen überbrückt werden, sowie aus einzähnigen (über ein O-Atom koordinierenden) Nitrat-Ionen und unkoordinierten Wassermolekülen (Abb. 2). Jedes Kupferatom weist eine verzerrt quadratisch-pyramidal Koordinationssphäre auf (Abb. 2). Zwei Stickstoffatome von $b pym$ und zwei Sauerstoffatome von Hydroxogruppen bilden die Aquatorebene, ein Sauerstoffatom eines Nitrat-Ions besetzt die apicale Position. Cu(1) und Cu(2) befinden sich nicht auf äquivalenten Positionen (geringe Unterschiede der Bindungsängen und -winkel ihrer Umgebungen). Die größten Abweichungen von den besten Ebenen $N(1)N(2)O(1)O(2)$ und $N(3)N(4)O(1)O(2)$ betragen $0.076(5)$ bzw. $0.006(5)$ Å. Die Kupferatome sind um $0.221(1)$ und 0.227 Å (Cu(1) bzw. Cu(2)) aus ihren besten Basalflächen in Richtung der Nitratgruppen versetzt. Der Diederwinkel zwischen den besten Äquatorebenen beträgt $6.2(1)^\circ$, der Winkel, den die Ebenen $Cu(1)O(1)O(2)$ und $Cu(2)O(1)O(2)$ einschließen, dagegen $12.2(2)^\circ$. **2** pflanzt sich linear als Kette fort, wobei die beiden Nitratliganden bezogen auf die $(b pym)Cu(OH)_2Cu(b pym)$ -

[*] Prof. M. Julve, Dr. F. Lloret, Prof. J. Faus

Departament de Química Inorgànica
Facultat de Química de la Universitat de València
Dr. Moliner 50, E-46100-Burjassot, València (Spanien)
Telefax: Int. + 6/3864322-02

Prof. G. De Munno
Università della Calabria, Cosenza (Italien)

Prof. M. Verdaguer
Université Pierre et Marie Curie Paris (Frankreich)

Dr. A. Caneschi
Università degli Studi di Firenze (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der DGICYT (Project PB91-0807-C02-01) und vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica gefördert.

Ebene *cis*-ständig sind. Benachbarte Paare von Nitrat-Ionen sind abwechselnd ober- und unterhalb der Kette angeordnet. Der Abstand der Nitrat-O-Atome eines Kettenpunkts zu den direkt benachbarten Kupferatomen (Abb. 2, unten) ($\text{Cu}(1) \cdots \text{O}(4)$ und $\text{Cu}(2) \cdots \text{O}(8) = 2.9$ bzw. 3.1 \AA), der Abstand $\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(2) = 2.886(1) \text{ \AA}$ und die Cu- μ -OH-Cu-Winkel ($\theta = 96.2(2)$ und $96.1(2)^\circ$ für $\text{Cu}(1)\text{O}(1)\text{Cu}(2)$ bzw. $\text{Cu}(1)\text{O}(2)\text{Cu}(2)$) – alle diese Strukturparameter ähneln sehr den entsprechenden in **1**. Die intramolekularen Abstände der über bpym getrennten Metallatome betragen $5.451(1) \text{ \AA}$ ($\text{Cu}(1) \cdots \text{Cu}(1b)$) und $5.574(1) \text{ \AA}$ ($\text{Cu}(2) \cdots \text{Cu}(2a)$), der kürzeste Metall-Metall-Abstand zwischen den Ketten beträgt $7.040(1) \text{ \AA}$.

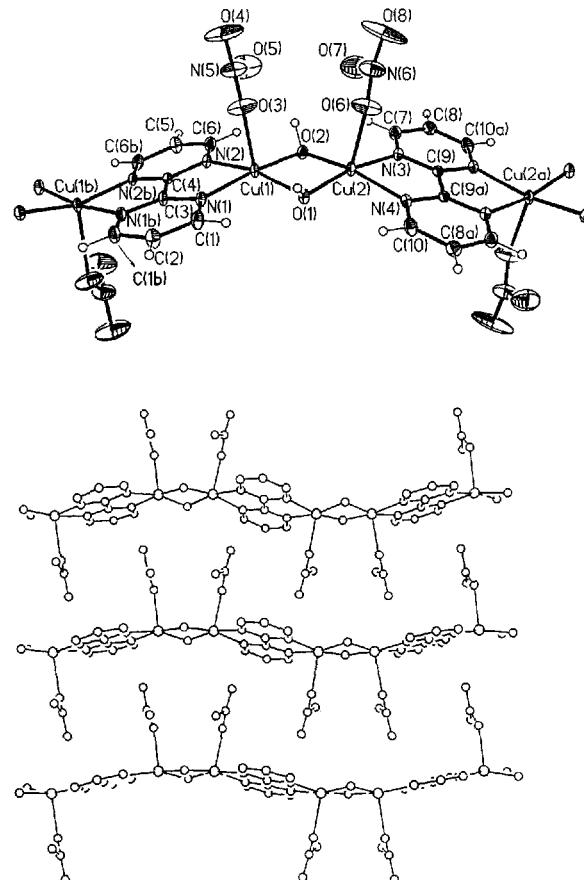


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit). Oben: Ansicht der Kette. Unten: Anordnung der Ketten in der xz -Ebene (Wasserstoffatome und Wassermoleküle aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen in Klammern): $\text{Cu}(1)\text{-N}(1) 2.054(5)$, $\text{Cu}(1)\text{-N}(2) 2.035(5)$, $\text{Cu}(1)\text{-O}(1) 1.921(4)$, $\text{Cu}(1)\text{-O}(2) 1.923(4)$, $\text{Cu}(1)\text{-O}(3) 2.298(6)$, $\text{Cu}(2)\text{-N}(3) 2.036(5)$, $\text{Cu}(2)\text{-N}(4) 2.055(5)$, $\text{Cu}(2)\text{-O}(1) 1.931(4)$, $\text{Cu}(2)\text{-O}(2) 1.930(4)$, $\text{Cu}(2)\text{-O}(6) 2.320(7)$; $\text{N}(1)\text{-Cu}(1)\text{-N}(2) 81.8(2)$, $\text{N}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(1) 96.7(2)$, $\text{N}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(3) 84.1(2)$, $\text{N}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(2) 171.1(2)$, $\text{N}(2)\text{-Cu}(1)\text{-O}(2) 95.6(2)$, $\text{N}(2)\text{-Cu}(1)\text{-O}(3) 101.0(2)$, $\text{N}(2)\text{-Cu}(1)\text{-O}(1) 163.3(2)$, $\text{O}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(2) 83.4(2)$, $\text{O}(1)\text{-Cu}(1)\text{-O}(3) 95.4(2)$, $\text{O}(2)\text{-Cu}(1)\text{-O}(3) 104.8(2)$, $\text{N}(3)\text{-Cu}(2)\text{-N}(4) 81.7(2)$, $\text{N}(3)\text{-Cu}(2)\text{-O}(2) 96.0(2)$, $\text{N}(3)\text{-Cu}(2)\text{-O}(6) 96.6(2)$, $\text{N}(4)\text{-Cu}(2)\text{-O}(1) 96.3(2)$, $\text{N}(4)\text{-Cu}(2)\text{-O}(6) 85.2(2)$, $\text{N}(4)\text{-Cu}(2)\text{-O}(2) 166.6(2)$, $\text{O}(1)\text{-Cu}(2)\text{-O}(2) 82.9(2)$, $\text{O}(1)\text{-Cu}(2)\text{-O}(6) 95.9(2)$, $\text{O}(1)\text{-Cu}(2)\text{-N}(3) 167.2(2)$, $\text{O}(2)\text{-Cu}(2)\text{-O}(6) 108.2(2)$ [12].

Das magnetische Verhalten von **1** ist charakteristisch für Verbindungen mit einem Triplett-Grundzustand und ferromagnetischer Austauschwechselwirkung. Das Produkt $\chi_M T$ (χ_M ist die magnetische Suszeptibilität pro zwei Cu^{II} -Ionen) bei Raumtemperatur beträgt $0.96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; dies ist ein Wert, der etwas höher liegt als der für zwei nicht miteinander

gekoppelte Cu^{II} -Ionen erwartete. $\chi_M T$ nimmt mit fallender Temperatur zu und erreicht bei 40 K ein Plateau; dort beträgt $\chi_M T 1.13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Dieser Wert bleibt bis 4.2 K konstant. Eine Kleinstes-Quadrat-Anpassung mit einem einfachen Bleaney-Bowers-Ausdruck ergibt einen J -Wert von 114 cm^{-1} und einen g -Wert von 2.13 .

$\chi_M T$ im Falle von **2** beträgt bei Raumtemperatur $0.71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, ein Wert, der um vieles geringer ist als für zwei nicht miteinander gekoppelte Cu^{II} -Ionen zu erwarten. Dieser Wert nimmt mit fallender Temperatur ab und verschwindet unter 20 K . Bei ca. 120 K durchläuft die Suszeptibilitätskurve ein breites Maximum. Diese Verbindung sollte alternierende ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen, da bpym als Brückenligand antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen paramagnetischen Metallzentren vermitteln kann und über die doppelte Hydroxobrücke mit $\theta < 97.5^\circ$ wie in **1** eine ferromagnetische Kopplung möglich ist. Die Suszeptibilitätsdaten von **2** wurden daher konsequenterweise mit einer „14-Spin-Ring-Näherung“ (14-spin ring approximation)^[13] mit dem Spin-Hamilton-Operator $\hat{H} = -J \sum [S_{2i} S_{2i+1} - \alpha S_{2i} S_{2i+1}]$ analysiert. Dieses Modell ergab eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten (Abb. 3), wobei sich aus der besten Anpassung die Parameter $J_1 = -140 \text{ cm}^{-1}$ und $J_2 = 105 \text{ cm}^{-1}$ sowie $g = 2.02$ ergaben. Die Kopplungskonstanten von -140 und

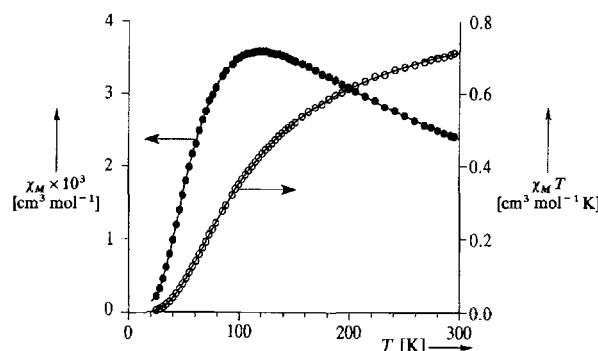


Abb. 3. $\chi_M T$ (○) und χ_M (●) von **2** als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien entsprechen den besten theoretischen Kurven.

$+ 105 \text{ cm}^{-1}$ gehören daher zu den μ -bpym-[14] bzw. Di- μ -hydroxo-Einheiten der magnetisch alternierenden Kette **2**. Der Komplex $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_2(\text{OH})_2]^{2+}$ mit seinen zwei äußeren, potentiellen Brückenliganden scheint also als Baustein für neuartige kettenförmige Koordinationspolymere geeignet zu sein, die alternierende ferro- und antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen aufweisen.

Experimentelles

1: Blaugrüne rhomboedrische Kristalle von **1** wurden in guter Ausbeute nach der Arbeitsvorschrift für $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4] erhalten.

2: Eine Mischung aus **1** und grünen, groben Kristallen von **2** wurde durch langsames Einengen wässriger Lösungen aus Kupfer(II)-nitrat, bpym und Natriumcarbonat (Molverhältnis 2:1:1) erhalten. Die Ausbeute ist nur gering, da zu Beginn der Reaktion Kupfer(II)-hydroxid ausfällt. Kristalle von **2** wurden manuell ausgelesen und durch Röntgenbeugung untersucht. Die Synthese wurde mehrmals wiederholt, bis 13 mg **2** vorlagen. Mit dieser Menge wurden die magnetischen Messungen durchgeführt. **1** und **2** ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Cu).

Eingegangen am 2. Januar 1993 [Z 5792]

- [1] W. E. Hatfield in *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (Hrsg.: R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn) (*NATO ASI Ser. Ser. C* **1985**, *140*, 555).
- [2] a) D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.* **1975**, *19*, 173; b) V. M. Crawford, M. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107, zit. Lit.
- [3] R. J. Majeste, E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3497; J. A. Barnes, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 144; M. Toofan, A. Boushehri, Mazhar-Ul-Haque, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 217; K. T. McGregor, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 731; I. Castro, J. Faus, M. Julve, M. Verdaguera, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *170*, 251; J. Sletten, A. Sørensen, M. Julve, Y. Jourmaux, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5054; I. Castro, J. Faus, M. Julve, J. A. Real, F. Lloret, C. Bois, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 47.
- [4] I. Castro, M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, J. A. Real, F. Lloret, J. Faus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1739.
- [5] a) G. De Munno, G. Bruno, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1984**, *40*, 2030; b) G. Brewer, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4580; c) A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, *ibid.* **1987**, *26*, 2939; d) M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, M. Verdaguera, *ibid.* **1988**, *27*, 3160; e) L. W. Morgan, K. V. Goodwin, W. T. Pennington, J. D. Petersen, *ibid.* **1992**, *31*, 1103; f) M. Julve, M. Verdaguera, G. De Munno, J. A. Real, G. Bruno, *ibid.* **1993**, *32*, 795.
- [6] H. J. M. De Groot, L. J. De Jongh, R. D. Willett, J. Reedijk, *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 8038; C. Benelli, D. Gatteschi, D. W. Carnegie, R. L. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2560.
- [7] Röntgenstrukturanalysen: Siemens R3m/V-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 298 \text{ K}$, Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (ψ -Scan) [8]. Datensammlung, Strukturlösung und -verifizierung: ω -2-Scan, Standard-Patterson-Methoden mit anschließenden Fourier-Synthesen, SHELLXTL-PLUS [9]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden auf der Differenz-Fourier-Karte lokalisiert und mit Randbedingungen verfeinert. Die Wasserstoffatome der bpym-Liganden wurden in berechneten Lagen alle isotrop nach einem Reitermodell verfeinert. Abschließende Rechnungen zur Geometrie und graphische Manipulationen wurden mit PARST [10] bzw. dem XP-Hilfsprogramm von SHELLXTL-PLUS durchgeführt. **1:** $C_{16}H_{26}N_{10}Cu_2O_{14}$ ($M_r = 709.5$), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 7.703(1)$, $b = 7.885(1)$, $c = 11.172(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 87.29(1)$, $\beta = 85.85(1)$, $\gamma = 78.17(1)^\circ$, $V = 662.7(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.778 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 16.9 \text{ cm}^{-1}$, 20-Bereich 3–54°, Kristallgröße $0.21 \times 0.19 \times 0.45 \text{ mm}^3$, $F(000) = 362$; 2901 unabhängige Reflexe, davon 2673 beobachtete mit $I > 3\sigma(I)$, 211 Parameter, $R(F_o) = 0.030$, $R_w(F_o) = 0.035$ und $S = 1.10$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.002000(F_o)^2$. **2:** $C_8H_{12}N_6Cu_2O_{10}$ ($M_r = 479.3$), monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 33.619(7)$, $b = 13.040(3)$, $c = 7.040(1) \text{ \AA}$, $\beta = 101.90(3)^\circ$, $V = 3019.8(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.109 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 28.9 \text{ cm}^{-1}$, 20-Bereich 2–55°, Kristallgröße $0.27 \times 0.10 \times 0.08 \text{ mm}^3$, $F(000) = 1920$; 3476 unabhängige Reflexe, davon 2032 beobachtete mit $I > 3\sigma(I)$, 255 Parameter, $R(F_o) = 0.041$, $R_w(F_o) = 0.047$ und $S = 0.93$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.003359(F_o)^2$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggeneistein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57122, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] A. C. T. North, D. C. Philips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351.
- [9] SHELLXTL PLUS, Version 3.4, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1989.
- [10] M. Nardelli, *Comput. Chem.* **1983**, *7*, 95.
- [11] Bindungsängeln und -winkel des bpym-Liganden sind mit Literaturangaben in Einklang. Die Pyrimidin-Ringe von bpym sind planar, schließen jedoch einen Diederwinkel von 1.4° ein. Der Diederwinkel zwischen der besten Äquatorebene N(1)N(2)O(1)O(1a) und der besten bpym-Ebene beträgt 5.51°. Das Nitrat-Ion ist erwartungsgemäß planar. Die N-O-Bindungsängeln und die intramolekularen Winkel dieses Anions betragen im Durchschnitt 1.255 Å bzw. 120°. Zwei der Sauerstoffatome sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt; auf diese Weise trägt das Nitrat-Ion zur Kristallpackung bei.
- [12] Bindungsängeln und -winkel des verbrückenden bpym-Liganden kommen denen der bpym-Liganden von **1** nahe. Die Pyrimidin-Ringe sind planar. Nur der bpym-Ligand, der Cu(2) und Cu(2a) verbrückt, ist planar; die Pyrimidin-Ringe N(1)C(1)C(2)C(1b)N(1b)C(3) und N(2)C(6)C(5)C(6b)-N(2b)C(4) schließen einen Diederwinkel von 3.4(2)° ein. Jedes Kristallwassermolekül ist über Wasserstoffbrücken mit zwei Hydroxogruppen, die zu unterschiedlichen Ketten gehören, verknüpft. Nur ein Nitrat-Sauerstoffatome (O(5)) ist am Netzwerk der Wasserstoffbrücken beteiligt.
- [13] J. J. Borrás, Dissertation, University of Valencia, 1992; J. J. Borrás, E. Coronado, J. Curely, J. C. Gianduzzo, R. Georges, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [14] **1**, ist von der gleichen Größenordnung wie die bekannten Werte von bpym-verbrückten Cu^{II}-Komplexen (siehe Lit. [5d], zit. Lit.). Der Mechanismus der über bis(zweizähnige) Brückenliganden vermittelten Wechselwirkung ist also nun gut dokumentiert.

$\{(\text{Et}_2\text{O})_2\text{ClGa}\}\text{Ga}\{\text{GaCl}_2(\text{Et}_2\text{O})\}_3$: eine molekulare Verbindung mit tetraedrischer Ga₅-Einheit**

Von Dagmar Loos, Hansgeorg Schnöckel* und Dieter Fenske

In memoriam Harald Schäfer

Die Chemie von Elementen der dritten Hauptgruppe in niedrigen Oxidationsstufen hat in den letzten Jahren im Bereich der Festkörperchemie und neuerdings auch bei molekularen Verbindungen eine Renaissance erfahren^[1]. Bei den Festkörperverbindungen sind sowohl Halogenide der schwereren Elemente mit schwachen Metall-Metall-Wechselwirkungen wie In₃Cl₉^[2] als auch solche mit „echten“ Elektronenpaarbindungen bekannt. Zur letztgenannten Gruppe zählen In₅Br^[3], Ga₂I₃^[4] und Ga₂Br₃^[5], in denen isolierte M₂X₆²⁻-Einheiten vorliegen^[6]. Analoge solvensfreie Chloride mit Ga-Ga-Bindungen sind uns nicht bekannt^[7], denn das leicht herstellbare, seit langem bekannte Ga₂Cl₄^[9] muß im Kristall^[10] und auch in der Schmelze^[11] als Ga⁺GaCl⁻ formuliert werden^[12].

Ga₂Cl₄ hat sich als Ausgangsverbindung für die Herstellung von molekularen, niederwertigen Ga-Verbindungen als besonders geeignet erwiesen. So werden durch Zugabe von Arenen interessante Ga¹-Komplexe gebildet^[14], wohingegen stärkere Donoren wie Dioxan zu formal zweiwertigen Ga-Verbindungen mit Ga-Ga-Bindungen führen^[15, 16]. [Ga₂Cl₄(OC₄H₈O)₂] war die erste molekulare Verbindung dieses Typs ($d(\text{Ga-Ga}) = 240.6 \text{ pm}$)^[17]. Aus dieser Substanz haben W. Uhl et al. vor wenigen Jahren die erste solvensfreie Organoelementverbindung mit Ga-Ga-Bindungen (254 pm) hergestellt: R₂Ga-GaR₂ (R = CH(SiMe₃)₂)^[18].

Ausgehend von [Ga₂Br₄(OC₄H₈O)₂] gelang denselben Autoren kürzlich die Synthese der ersten bei Raumtemperatur stabilen Ga¹-Verbindung, [Ga₄{C(SiMe₃)₃}₄]^[19], in der tetraedrische Ga₄-Cluster ($d(\text{Ga-Ga}) = 268.8 \text{ pm}$) vorliegen. Zeitgleich mit diesen Untersuchungen konnten wir zeigen, daß Ga¹-Verbindungen mit geeigneten Liganden wie Cyclopentadienyl auch monomer in Lösung und in der Gasphase (selbst bei ca. –70 °C) erhalten werden können^[20]. Entscheidend für die Synthese von [GaCp] aus GaCl und [MgCp]₂ oder [LiCp] war die kryochemische Herstellung von GaCl^[21]. Durch Cokondensation von GaCl und einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol/Diethylether (4:1) bei ca. –196 °C erhält man bei Raumtemperatur metastabiles GaCl in Lösung. Die Struktur der in dieser Lösung befindlichen Spezies war bisher nicht bekannt. Durch geeignete Kristallisierungsverfahren^[22] ist es uns nun gelungen, gelbe, luft- und temperaturempfindliche Kristalle von **1** zu isolieren und ihre Struktur mit Röntgenmethoden zu lösen^[23].

$\{(\text{Et}_2\text{O})_2\text{ClGa}\}\text{Ga}\{\text{GaCl}_2(\text{Et}_2\text{O})\}_3$

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Das zentrale Ga¹-Atom ist verzerrt tetraedrisch von vier weiteren Ga-Atomen (Ga2–5) umgeben. Jedes der letztgenannten Atome ist ebenfalls tetraedrisch koordiniert, wobei an Ga3–Ga5 jeweils zwei Cl-Atome und ein Ethermolekül gebunden sind, während Ga2

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. D. Loos
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-451

Prof. Dr. D. Fenske
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.