

$\text{Me}_2$ ), 4.22 (m,  $^3J(\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{X}) = 6.0 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H}_\text{A}, \text{H}_\text{X}) = 1.3 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 2.22 (s, 60H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.50 (s, 6H;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ );  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 5.73$  (m, 2H;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 4.23 (m, 2H;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 2.04 (s, 60H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.50 (s, 6H;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 150.7$  (s,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 122.2 (s,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 119.8 (dd,  $^1J(\text{C}, \text{H}) = 159.3 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 119.1 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 89.9 (ddd,  $^1J(\text{C}, \text{H}) = 144.4 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 18.5 (q,  $^1J(\text{C}, \text{H}) = 124.6 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 9.6 (q,  $^1J(\text{C}, \text{H}) = 125.2 \text{ Hz}$ ;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).

**4b:** In 100 mL THF werden 1.47 g (8.15 mmol) Phenazin mit 0.375 g (16.31 mmol) Natrium umgesetzt, wobei sich eine bordeauxrote Suspension bildet. Diese wird anschließend bei  $-50^\circ\text{C}$  tropfenweise zu einer Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{La}(\mu\text{-Cl})_2\text{K}(\text{dme})_2]$ , hergestellt aus 4.0 g (16.31 mmol)  $\text{LaCl}_3$  und 8.61 g (32.6 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{K}(\text{dme})]$  in 200 mL THF, gegeben. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur und Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Aus dem Extrakt scheidet sich **4b** in Form orangefarbener Kristalle ab (Ausbeute 1.63 g, 10%). Nochmaliges Umkristallisieren aus Diethylether ergibt für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle.  $T_{\text{Zerst.}} \approx 80^\circ\text{C}$ . Korrekte Elementaranalyse. –  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 6.19$  (m, AA'XX', 4H;  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 5.29 (m, AA'XX', 4H;  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 2.06 (s, 60H;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 145.5$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 121.1 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 119.9, 106.4 ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 10.6 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ).

Eingegangen am 14. Dezember 1993 [Z 6560]

- [1] D. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 837–853; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 834–850.
- [2] a) W. Kaim, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 609–610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 613–614; b) W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 160–166.
- [3] O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 68–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 79–80.
- [4] Zahlreiche Beispiele für derartige Strukturvarianten sind inzwischen sowohl aus der Hauptgruppenmetall- als auch aus der Übergangsmetallchemie bekannt. Von besonderem Interesse sind zweifellos solche Komplexe, in denen das N-Heteroaren wie im Creutz-Taube-Ion  $[(\text{NH}_3)_3\text{Ru}(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2)\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]^{5+}$  als  $\pi$ -Ligandenbrücke den Ladungstransfer zwischen zwei Metallatomen ermöglicht. C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3988–3989; b) *ibid.* **1973**, 95, 1086–1094; c) U. Färholz, H. B. Bürgi, F. E. Wagner, A. Stebler, J. H. Ammeter, E. Krausz, R. J. H. Clark, M. J. Stead, A. Ludi, *ibid.* **1984**, 106, 121–123; weitere Beispiele: d)  $[(\text{Cp}_2\text{Yb})_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2)]$ : E. C. Baker, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2710–2714; e)  $[(\text{Cp}^*\text{Ba})_2(\mu\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2)]$ : R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 429, 143–152.
- [5] a) W. Kaim, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 910–918; b) R. Groß, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 610–611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 614–615; c) R. Groß, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 498–506.
- [6] R. M. Crooks, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 1274–1284.
- [7] a) A. Minsky, Y. Cohen, M. Rabinovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1501–1505; b) Y. Cohen, A. Y. Meyer, M. Rabinovitz, *ibid.* **1986**, 108, 7039–7044.
- [8] a)  $[\text{Mg}_2\text{Br}_2(\mu\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{thf})_6]$ : P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1162–1164; b)  $[\text{Li}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-NC}_{12}\text{H}_8\text{NH})(\text{thf})_4]$ : L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, A. H. White, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3978–3980; Nicht berücksichtigt wurden an dieser Stelle die durch  $\pi$ -Acceptorsubstituenten (z.B.  $\text{SiR}_3$ ) in 1,4-Position stabilisierten 1,4-Dihydropyrazin-, 1,4-Dihydrochinoxalin- und 1,4-Dihydrophenazinverbindungen: c) W. Kaim, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 621–622; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 600–601; d)  $1,4\text{-(Me}_3\text{M)}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$  (M = Si, Ge): H.-D. Hausen, O. Mundt, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 321–337; e)  $1,4\text{-}[(t\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si}]\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ : A. Lichtblau, H.-D. Hausen, W. Kaim, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 713–718; f)  $1,4\text{-}[(t\text{Bu})\text{Me}_2\text{Si}]\text{C}_6\text{Me}_4\text{N}_2$ : W. Kaim, A. Lichtblau, H.-D. Hausen, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 456, 167–173.
- [9] **1a:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.04$  (m, AA'XX', 2H;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 7.21 (m, AA'XX', 2H;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 2.16 (s, 6H;  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 153.5$ , 141.9, 128.9, 128.6 ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ), 22.8 ( $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2$ -2,3- $\text{Me}_2$ ). – **1b:**  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.13$  (m, AA'XX', 4H;  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ), 7.17 (m, AA'XX', 4H;  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 144.0$ , 130.9, 130.3; siehe auch A. E. A. Porter in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3, Part 2 B, (Hrsg.: A. J. Boulton, A. McKillop), Pergamon Press, Oxford, **1988**, Kap. 2.14; zit. Lit.
- [10] a)  $[\text{C}_{10}\text{H}_8]^{2-}$ : R. Benken, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 694–702; b)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{10}]^{2-}$ : K. Müllen, *ibid.* **1976**, 59, 1357–1359.
- [11] a) Kristalldaten für **4a**: Summenformel  $\text{C}_{50}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{La}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $M_r = 976.93 \text{ g cm}^{-1}$  (ohne  $\text{Et}_2\text{O}$ ), Kristallgröße  $0.30 \times 0.25 \times 0.50 \text{ mm}^3$ ,  $a = 1034.8(1)$ ,  $b = 1102.2(2)$ ,  $c = 1148.7(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 81.71(2)$ ,  $\beta = 78.01(2)$ ,  $\gamma = 88.74(1)^\circ$ ,  $V = 1268.2(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.356 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 15.82 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 543$ , Kristallsystem triklin, Raumgruppe  $P1$  (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ , Graphit-Monochromator, Meßtemperatur 160 K, 4694 gemessene Reflexe, 4330 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0179$ ) und 4187 beobachtete Reflexe [ $F_o \geq 2\sigma(F_o)$ ], empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans), 393 Parameter verfeinert,  $R = 0.021$ ,  $R_w = 0.024$ , Restelektronendichte: max. 0.49, min.  $-0.49 \text{ e \AA}^{-3}$ .

b) **4b**: Summenformel  $\text{C}_{52}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{La}_2 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9$ ,  $M_r = 998.94 \text{ g cm}^{-1}$  (ohne  $\text{Et}_2\text{O}$ ), Kristallgröße  $0.30 \times 0.26 \times 0.50 \text{ mm}^3$ ,  $a = 1029.0(1)$ ,  $b = 1114.9(2)$ ,  $c = 1142.1(3) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 82.15(2)$ ,  $\beta = 78.58(2)$ ,  $\gamma = 87.32(1)^\circ$ ,  $V = 1271.9(5) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.400 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 15.72 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 543$ , Kristallsystem triklin, Raumgruppe  $P1$  (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069 \text{ pm}$ , Graphit-Monochromator, Meßtemperatur 160 K, 4696 gemessene Reflexe, 4404 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.0199$ ) und 4263 beobachtete Reflexe [ $F_o \geq 2\sigma(F_o)$ ], empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans), 335 Parameter verfeinert,  $R = 0.019$ ,  $R_w = 0.021$ , Restelektronendichte: max. 0.48, min.  $-0.48 \text{ e \AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57974 angefordert werden.

- [12] Beispiele für La-N- $\sigma$ -Bindungen: a)  $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)\text{La}(\text{NPh}_2)_3][\text{Li}(\text{dme})_3]$  La-N 2.443(7)–2.469(8) Å, Durchschnitt 2.459(7) Å, J. Guan, S. Jin, Y. Lin, Q. Shen, *Organometallics* **1992**, 11, 2483–2487; b)  $[\text{Cp}^*\text{La}(\text{NHCH}_3)(\text{NH}_2\text{CH}_3)]$  La-N 2.323(1) und 2.302(10) Å, La–N 2.70(1) Å, M. R. Gagné, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 275–294.
- [13] R. Taube, H. Windisch, F. H. Görlitz, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 445, 85–91.
- [14] J. J. P. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209–221; b) J. J. P. Stewart in *Reviews in Computational Chemistry* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, Weinheim, **1990**, S. 45ff.
- [15] a) R. Hacker, E. Kaufmann, P. von Ragué Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1533–1538; b) K. Gregory, M. Bremer, P. von Ragué Schleyer, P. A. A. Klusener, L. Brandsma, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1261–1264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1224–1226.

## Strukturelle und magnetische Charakterisierung eines neuen, siebenkernigen Hydroxo-verbrückten Kupfer(II)-Clusters mit einem Zentralgerüst aus zwei eckenverknüpften Würfeln\*\*

José Antonio Real, Giovanni De Munno, Rosaria Chiappetta, Miguel Julve\*, Francesc Lloret, Yves Journaux\*, Jean-Christophe Colin und Geneviève Blondin

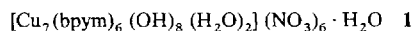
Übergangsmetallcluster mit würfelförmigem Zentralgerüst sind eine sehr wichtige Verbindungskategorie<sup>[1]</sup>. Vom zweiwertigen Kupfer sind einige Beispiele Alkoxo-verbrückter  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Tetramere mit würfelförmigem Zentralgerüst bekannt, deren magnetische Eigenschaften unter Berücksichtigung der Austauschwechselwirkungen zwischen allen vier Metall-Ionen adäquat beschrieben werden konnten<sup>[2,3]</sup>. Diese Tetramere sind aus zwei planaren, zweikernigen  $\text{Di}(\mu\text{-alkoxo})$ -verbrückten Kupfer(II)-Komplexen aufgebaut, die über schwache, apicale Cu-Alkoxoligand-Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Die Strukturverwandtschaft zwischen Alkoxo- und Hydroxo-verbrückten Kupfer(II)-Verbindungen wird deutlich im Falle von  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{OH})_2] \cdot (\text{PF}_6)_4$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin)<sup>[4]</sup>, dem ersten Hydroxo-verbrückten  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Tetramere, in dem zwei fast planare  $\text{Di}(\mu\text{-hydro-$

[\*] Prof. M. Julve, Dr. J. Real, Dr. F. Lloret  
Departament de Química Inorgànica,  
Facultat de Química de la Universitat de València  
Dr. Moliner 50, E-46100-Burjassot, València (Spanien)  
Telefax: Int. +6/3864322  
Prof. G. De Munno, R. Chiappetta  
Dipartimento di Chimica, Università della Calabria  
Dr. Y. Journaux, J.-C. Colin, Dr. G. Blondin  
Laboratoire de Chimie Inorganique, URA CNRS 420  
Université de Paris Sud  
F-91405 Orsay (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (PB91-0807-CO2-01), vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica und vom Spanish-French Integrated Actions-Programm gefördert.

xo-Kupfer(II)-Dimere über lange, apicale Cu-OH-Brücken verbunden sind. Der Spingrundzustand im  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Cuban, ein Quintett, ergibt sich aus der schwachen ferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den zwei tiefliegenden Triplettzuständen der beiden Dimere. Überhaupt zeigen alle  $\text{Di}(\mu\text{-hydroxo})$ -Kupfer(II)-Komplexe mit bpy als terminalem Liganden ferromagnetische Kopplung zwischen den Dimeren. Wird bpy durch 2,2'-Bipyrimidin (bpym) ersetzt wie in  $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_2(\text{OH})_2]\text{X}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$ )<sup>[5, 6]</sup>, so ermöglicht die Fähigkeit von bpym zur Bildung von Bischelaten die Polymerisation der zweikernigen Einheiten zu eindimensionalen Ketten von Kupfer(II)-Ionen, die abwechselnd über bpym und zwei Hydroxogruppen verbrückt sind und alternierend ferro- und antiferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen<sup>[6, 7]</sup>.

Wir synthetisierten nun mit **1** die unseres Wissens erste Verbindung mit einer Hydroxo-verbrückten  $\text{Cu}_7(\text{OH})_8$ -Einheit, deren Struktur als zwei Würfel mit gemeinsamer Ecke beschrieben werden kann. Charakterisiert wurde **1** durch Elementaranalyse, magnetische Messungen bei verschiedenen Temperaturen und Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup>.



In Kristallen von **1** liegt eine diskrete, zentrosymmetrische, Hydroxo-verbrückte heptamere  $[\text{Cu}_7(\text{bpym})_6(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ -Einheit mit einem aus eckenverknüpften Würfeln aufgebauten Zentralgerüst vor (Abb. 1), dazu sechs freie Nitratgruppen und ein Molekül Kristallwasser. Der kationische Komplex selber ist aus drei Teilen zusammengesetzt, einer zentralen, zentrosymmetrischen dreikernigen Einheit aus Cu(3), Cu(4) und Cu(3a) und zwei symmetrieäquivalenten zweikernigen Cu(1)-Cu(2)- und Cu(1a)-Cu(2a)-Einheiten; in beiden Fällen ist bpym terminaler Ligand. Die zwei dimeren Einheiten bilden mit der trimeren Einheit über lange, axiale Cu-O-Bindungen verknüpft ein Gerüst, das als zwei Würfel mit gemeinsamer Ecke beschrieben werden kann; die Cu-O-Bindungslängen liegen dabei zwischen 2.425(8) [Cu(2)-O(4)] und 2.951(10) Å [Cu(4)-O(2)].

Die Kupfer(II)-Zentren zeigen die aufgrund des vibronischen Jahn-Teller-Effekts erwartete Koordinationsgeometrie, nämlich eine oktaedrische (mit gedehnten axialen Bindungen) bei Cu(1) und Cu(4) und eine quadratisch-pyramidale bei Cu(2) und Cu(3). Die drei Kupferatome des zentralen zentrosymmetrischen Fragments werden von vier äquatorialen Hydroxogruppen zusammengehalten. Zwei Stickstoffatome von bpym sowie zwei Hydroxogruppen besetzen die basalen Positionen um Cu(3), vier Hydroxogruppen bilden die Äquatorebene um Cu(4). Die axiale Position an Cu(3) ist vom Hydroxo-O-Atom O(1) des  $\text{Di}(\mu\text{-hydroxo})$ -verbrückten Dimers besetzt, und das Kupferatom selbst ist um 0.041(2) Å aus der besten Grundfläche zu ihm hin verschoben. Die Hydroxo-O-Atome O(2) und O(2a) aus den zwei symmetrieäquivalenten Dimeren besetzen die axialen Positionen an Cu(4). Aus Symmetriegründen muß das Cu(4)-Atom genau in der von O(3), O(4), O(3a) und O(4a) gebildeten Grundfläche liegen. Der Diederwinkel zwischen den Grundflächen von Cu(3) und Cu(4) beträgt 26.6(2)°. Die Winkel Cu(3)-O(4)-Cu(2) und Cu(3)-O(3)-Cu(4) betragen 96.3(3) bzw. 95.6(3)°. Die Cu(2)- und Cu(1)-Atome des dimeren Fragments sind (4 + 1)- bzw. (4 + 2)fach koordiniert mit Äquatorebenen aus je zwei bpym-Stickstoffatomen und zwei Hydroxogruppen. Die axialen Positionen sind bei Cu(1) von Hydroxo-O(3) und Wasser-O(16), bei Cu(2) von Hydroxo-O(4) besetzt. Beide Kupferatome sind leicht (0.008(2) bzw. 0.040(3) Å) aus ihren Grundflächen herausgerückt. Am Diederwinkel von 8.7(2)° zwischen

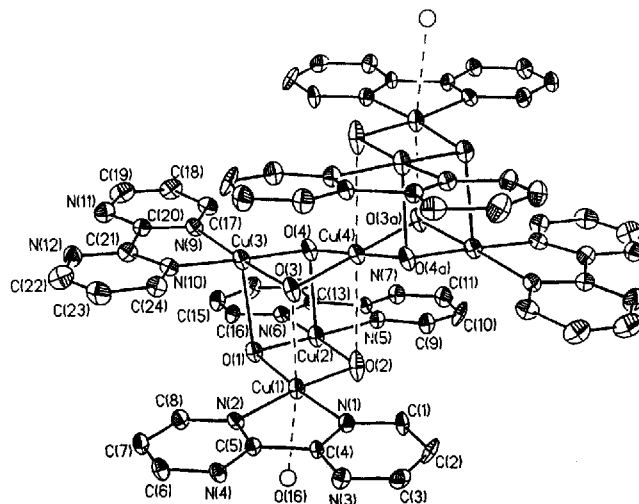


Abb. 1. Struktur des  $[\text{Cu}_7(\text{bpym})_6(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{6+}$ -Ions in **1** (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°], Standardabweichungen in Klammern: Cu(1)-N(1) 2.030(7), Cu(1)-N(2) 1.991(11), Cu(1)-O(1) 1.969(6), Cu(1)-O(2) 1.924(12), Cu(1)-O(3) 2.494(8), Cu(1)-O(16) 2.485(15), Cu(2)-N(5) 1.998(12), Cu(2)-N(6) 2.012(7), Cu(2)-O(1) 1.982(10), Cu(2)-O(2) 1.919(7), Cu(2)-O(4) 2.425(8), Cu(3)-N(9) 1.988(8), Cu(3)-N(10) 1.997(12), Cu(3)-O(3) 1.936(7), Cu(3)-O(4) 1.946(10), Cu(3)-O(1) 2.437(8), Cu(4)-O(3) 1.916(10), Cu(4)-O(4) 1.927(6), Cu(4)-O(2) 2.951(10); N(1)-Cu(1)-N(2) 80.9(4), N(1)-Cu(1)-O(1) 175.5(4), N(1)-Cu(1)-O(2) 94.2(4), N(1)-Cu(1)-O(3) 97.6(3), N(1)-Cu(1)-O(16) 91.4(5), N(2)-Cu(1)-O(1) 101.4(4), N(2)-Cu(1)-O(2) 173.8(4), N(2)-Cu(1)-O(3) 96.2(3), N(2)-Cu(1)-O(16) 82.4(5), O(1)-Cu(1)-O(2) 83.7(4), O(1)-Cu(1)-O(3) 78.4(3), O(1)-Cu(1)-O(16) 92.7(4), O(2)-Cu(1)-O(3) 88.3(4), O(2)-Cu(1)-O(16) 93.9(5), O(3)-Cu(1)-O(16) 170.6(5), N(5)-Cu(2)-O(2) 94.3(4), N(5)-Cu(2)-O(1) 177.2(3), N(5)-Cu(2)-N(6) 81.3(4), N(5)-Cu(2)-O(4) 98.1(3), N(6)-Cu(2)-O(1) 101.2(4), N(6)-Cu(2)-O(2) 71.6(4), N(6)-Cu(2)-O(4) 97.3(4), O(1)-Cu(2)-O(2) 83.4(4), O(1)-Cu(2)-O(4) 80.3(3), O(2)-Cu(2)-O(4) 90.4(3), N(9)-Cu(3)-N(10) 81.0(4), N(9)-Cu(3)-O(3) 177.3(3), N(9)-Cu(3)-O(4) 98.7(4), N(9)-Cu(3)-O(1) 102.0(3), N(10)-Cu(3)-O(3) 99.8(4), N(10)-Cu(3)-O(4) 177.8(3), N(10)-Cu(3)-O(1) 101.6(3), O(3)-Cu(3)-O(4) 80.4(3), O(3)-Cu(3)-O(1) 80.4(3), O(49)-Cu(3)-O(1) 80.6(3), O(3)-Cu(4)-O(4) 81.4(3), O(3)-Cu(4)-O(3a) 180.0(1), O(3)-Cu(4)-O(4a) 98.6(3), O(3)-Cu(4)-O(2) 75.9(3), O(3)-Cu(4)-O(2a) 104.1(3), O(4)-Cu(4)-O(3a) 98.6(3), O(4)-Cu(4)-O(4a) 180.0(1), O(4)-Cu(4)-O(2) 75.8(3), O(4)-Cu(4)-O(2a) 104.2(3), O(2)-Cu(4)-O(2a) 180.1(1) (Symmetrieeoperation: (a): -x, 1-y, 1-z) [12]

den Äquatorebenen von Cu(1) und Cu(2) erkennt man, daß das Dimer nicht so stark abgeknickt ist wie das Trimer. Die Winkel Cu(1)-O(1)-Cu(2) und Cu(1)-O(2)-Cu(2) betragen 94.5(4) bzw. 98.0(5)°. Der Knick entlang der O(1)···O(2)-Verbindungsline in der Cu(1)(OH)<sub>2</sub>-Cu(2)-Einheit steht im deutlichen Gegensatz zu der geometrischen Situation in den eingangs erwähnten Komplexen  $[\text{Cu}_2(\text{bpym})_2(\text{OH})_2]\text{X}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$ ) die ein planares, zentrosymmetrisches  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Cu}$ -Netzwerk aufweisen.

Die Metall-Metall-Abstände Cu(1)···Cu(2), Cu(1)···Cu(3), Cu(1)···Cu(4), Cu(2)···Cu(3), Cu(2)···Cu(4) und Cu(3)···Cu(4), innerhalb des Clusters betragen 2.901(3), 3.407(3), 3.520(3), 3.360(3), 3.467(3) bzw. 2.869(2) Å.

Abbildung 2 zeigt das magnetische Verhalten von **1** in Form der Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  und der Feldabhängigkeit von  $M$ . Zwischen Raumtemperatur und 60 K beobachten wir Curie-Verhalten entsprechend sieben unabhängigen Kupfer(II)-Ionen, darunter steigt  $\chi_M T$  stetig an, bis bei 1.8 K 5.20 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K erreicht sind. Dieser Wert ist größer, als man für ein Quartett und zwei Triplets, die voneinander unabhängig sind, erwarten würde und beweist somit ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Dimeren und dem Trimer. Die Ergebnisse aus den magnetischen Messungen wurden mit dem folgenden Hamilton-Operator behandelt:  $H = -J_1[S_1 S_2 + S_{1a} S_{2a}] - J_2[S_3(S_1 + S_2) + S_{3a}(S_{1a} + S_{2a})] - J_3[S_4(S_3 + S_{3a})] - J_4[S_4(S_1 + S_2 + S_{1a} + S_{2a})]$ . Abbildung 3 zeigt schematisch die

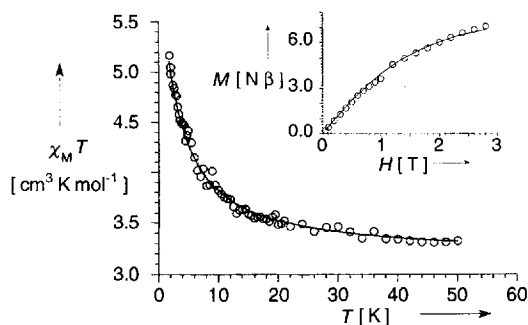


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von  $\chi_M T$  ( $\chi_M$  = magnetische Suszeptibilität von sieben Kupfer(II)-Ionen) für 1: (o) experimentelle Daten; (—) beste theoretische Anpassung. Im Einschub ist die Feldabhängigkeit der Magnetisierung von 1 bei 2 K gezeigt; die durchgezogene Linie entspricht einem Cluster mit einem  $S = 7/2$ -Grundzustand und einem Landé-Faktor von 2.20.

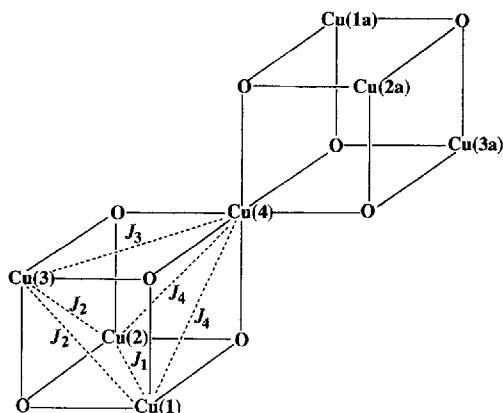


Abb. 3. Schematische Darstellung der Struktur des  $\text{Cu}_7(\text{OH})_6$ -Kerns; in der linken Hälfte sind die Austauschparameter eingezeichnet.

Parameter der Austauschwechselwirkung in 1. Die Ausdrücke für die magnetische Suszeptibilität und die Magnetisierung erhielten wir durch Diagonalisieren der Energiematrizen für gegebene Spins  $S$ , wobei  $S$  Werte zwischen  $7/2$  und  $1/2$  annehmen kann. Die Endwerte der Austauschparameter und der Landé-Faktor  $g$  wurden durch Verfeinerung der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt, wobei der Gütefaktor  $R$  nach Gleichung (a) definiert war. Als durch Korrelationen zwischen den  $J$ -Werten Schwierigkeiten bei der Datenanalyse auftraten, verwendeten

$$R = \frac{(\sum[(\chi_M T)_{\text{beob.}} - (\chi_M T)_{\text{ber.}}]^2 + \sum[M_{\text{beob.}} - M_{\text{ber.}}]^2)}{(\sum[(\chi_M T)_{\text{beob.}}]^2 + \sum[M_{\text{beob.}}]^2)} \quad (\text{a})$$

wir ein iteratives Verfahren<sup>[13]</sup>. Durch Festhalten des  $J_4$ -Parameters auf dem Wert Null erhielten wir die besten Ergebnisse (Fitparameter), nämlich  $J_1 = 5.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = 0.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = 5.4 \text{ cm}^{-1}$  und  $g = 2.20$  ( $R = 1.4 \times 10^{-5}$ ). Diese Werte erscheinen auch im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Strukturanalyse sinnvoll. Da die mittleren  $\theta$ -Werte innerhalb kleiner als  $97.5^\circ$  sind, erwarten wir aus der bekannten  $J/\theta$ -Beziehung<sup>[14]</sup> ferromagnetische Wechselwirkungen, wegen der Abweichung von der Planarität allerdings in abgeschwächter Form<sup>[4]</sup>. Die geringe Spindichte des  $d_{z^2}$ -Orbitals erzeugt jedoch auch schwache ferromagnetische Wechselwirkungen über die langen, aus der Ebene herausragenden Cu-(OH)-Bindungen zwischen den dimeren Einheiten und der trimeren Einheit. Die Magnetisierungsmessungen bei 2 K schließlich sprechen ebenfalls für einen

energetisch tiefliegenden Oktettzustand in 1. Wir haben also ein Beispiel für einen High-spin-Komplex mit ferromagnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen sieben Kupfer(II)-Ionen gefunden, die Teile einer Struktur aus zwei eckenverknüpften Würfeln sind. Es erscheint lohnenswert, unter Ausnutzung der Brückeneigenschaften des bpym-Liganden die Synthese noch komplexerer High-spin-Systeme anzugehen.

### Experimentelles

Durch langsames Eindampfen einer blauen, wässrigen Lösung von  $\text{Cu}^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bpym und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  im Verhältnis 1:0.85:0.6 erhielten wir eine Mischung smaragdgrüner Kristallpolyeder von 1 und blaugrüner rhomboedrischer Kristalle von  $[\text{Cu}_2(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Wir verwendeten von Hand verlesene Kristalle von 1 für die Röntgenstrukturanalyse und die magnetischen Messungen; korrekte Elementaranalyse (C,H,N,Cu).

Eingegangen am 3. Januar 1994 [Z 6594]

- [1] J. M. Berg, R. H. Holm in *Iron-Sulfur Proteins, Vol. 4* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley-Interscience, New York, 1982, Kap. 1; R. H. Holm, S. Ciurli, J. A. Weigel, *Prog. Inorg. Chem.* 1990, 38, 1.
- [2] R. Mergehenn, W. Haase, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1977, 33, 1877, 2734; L. Merz, W. Haase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1594; *ibid.* 1980, 875; H. Astheimer, F. Nepveu, L. Walz, W. Haase, *ibid.* 1985, 315; L. Schawabe, W. Haase, *ibid.* 1985, 1909.
- [3] J. W. Hall, W. E. Estes, E. D. Estes, R. P. Scaringe, W. E. Williams, *Inorg. Chem.* 1977, 16, 1572; N. Matsumoto, T. Tsutsumi, A. Ohyoshi, H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56, 1388.
- [4] J. Sletten, A. Sørensen, M. Julve, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 5054.
- [5] I. Castro, M. Julve, G. De Munno, G. Bruno, J. A. Real, F. Lloret, J. Faus, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992 1739.
- [6] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdaguer, A. Caneschi, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1046.
- [7] M. L. Kirk, W. E. Hatfield, M. S. Lah, D. Kessissoglou, V. Pecoraro, L. W. Morgan, J. D. Petersen, *J. Appl. Phys.* 1991, 69, 6013.
- [8] Röntgenstrukturanalyse: Automatisches Siemens-R3m/V-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , Graphitmonochromator, 298 K, empirische Absorptionskorrektur mit  $\Psi$ -Scans [9], Lorentz- und Polarisationskorrektur. Datensammlung, Strukturlösung und Verfeinerung:  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan, Standard-Patterson-Methoden zur Strukturlösung, Verfeinerung mit Fourier-Analysen, SHELXTL-Plus [10]. Zwei Nitratgruppen und ein Wassermolekül sind fehlgeordnet. Zur Berechnung der Fehlordnung wurde ein Besetzungsfaktor von 0.5 für jedes Stickstoffatom, für ein Sauerstoffatom der Nitratgruppen sowie für das Sauerstoffatom des Wassermoleküls angenommen. Da die Messung eines weiteren Kristalls von 1 bei 120 K keine Verbesserung der Daten und der  $R$ -Werte brachte, nehmen wir an, daß eine statistische Fehlordnung vorliegt und berichten auch nur die Ergebnisse der Raumtemperaturmessung. Alle Nichtwasserstoffatome, außer denen des Kristallwassers und der Nitratgruppen, wurden anisotrop verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert, diejenigen am bpym-Liganden wurden zuerst berechnet und dann „reitend“ verfeinert. Zur Berechnung der Abstände und Winkel verwendeten wir das Programm PARST [11], für die Abbildungen den XP-Teil des SHELX-PLUS-Systems. 1:  $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{N}_{30}\text{Cu}_7\text{O}_{29}$  ( $M_r = 1937.9$ ), triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 11.553(7)$ ,  $b = 13.164(7)$ ,  $c = 13.419(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 70.66(4)^\circ$ ,  $\beta = 82.21^\circ$ ,  $\gamma = 64.14(4)^\circ$ ,  $V = 1733(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\delta_{\text{ber}} = 1.857 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 22.13 \text{ cm}^{-1}$ , 2 $\theta$ -Bereich  $3\text{--}54^\circ$ , Kristallgröße  $0.34 \times 0.1 \times 0.08 \text{ mm}^3$ ,  $F(000) = 967$ , 7581 unabhängige Reflexe, davon 3862 beobachtete mit  $I > 3\sigma(I)$ , 498 Parameter,  $R(F_0) = 0.0744$ ,  $R_w(F_0) = 0.0795$ ,  $S = 1.735$  mit  $w^{-1} = \sigma^2(F_0)^2 + 0.0021(F_0)^2$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58070 angefordert werden.
- [9] A. C. T. North, D. C. Philips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1968, 24, 351.
- [10] SHELXTL PLUS, Version 4.21/V. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, 1990.
- [11] M. Nardelli, *Computer. Chem.* 1983, 7, 95.
- [12] Die Abstände und Winkel im bpym Liganden entsprechen bekannten Werten. Die einzelnen Pyrimidylringe sind planar, in den bpym-Liganden jedoch zueinander geneigt mit Diederwinkeln von  $3.6(3)$ ,  $2.5(3)$  und  $4.6(4)^\circ$  für bpym an Cu(1), Cu(2) bzw. Cu(3).
- [13] Zunächst betrachteten wir nur die Wechselwirkungen innerhalb der Dimere und des Trimers und erhielten die beste Anpassung mit  $J_1$  und  $J_3$  als Variablen und  $J_2 = J_4 = 0$ . Dann hielten wir  $J_1$  und  $J_3$  auf den vorher bestimmten Werten fest und berechneten  $J_2$  und  $J_4$ . Dieses Verfahren wurde weitergeführt, bis gleichbleibende Werte für alle Parameter erreicht waren.
- [14] W. E. Hatfield, *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (Hrsg.: R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn) (NATO ASI Ser. Ser. C 1985, 140, 555).