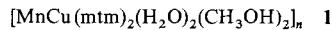


Eine neuartige ferrimagnetische Heterodimetall-Schichtverbindung**

Jinkwon Kim*, Jin Mook Lim, Yong-Kook Choi und Youngkyu Do*

Molekulare magnetische Materialien interessieren wegen ihrer möglichen Verwendung als molekulare Funktionseinheiten, z.B. als Schalter^{11–31} und Informationsspeicher¹⁴. Auf dem Weg zu neuen molekularen magnetischen Materialien wurde eine Reihe von Kettenverbindungen hergestellt, die einen magnetischen Grundzustand haben, der auf der Wechselwirkung zweier Metallionen mit ungleichem Spin basiert, die über organische Liganden wie Oxalato^{15–17}, Carboxylato¹⁸ oder Cyanogruppen¹⁹ verbrückt sind. Kettenverbindungen dieses Typs sind als Modelle für das Verständnis der Beziehung zwischen molekularer Struktur und magnetischen Eigenschaften wichtig. Das Konzept des Entwurfs molekularer Magnete auf der Basis von Verbindungen mit ferrimagnetischen Ketten ist wegen der schwachen Wechselwirkungen zwischen den Ketten innerhalb des Kristallgitters nicht uneingeschränkt anwendbar. Darum ist es sowohl vom praktischen als auch theoretischen Gesichtspunkt aus wichtig, eine zwei- oder dreidimensionale Heterodimetallverbindung mit magnetischer Ordnung durch kovalente Verknüpfung der magnetischen Zentren zu erzeugen^{10–13}. In jüngster Zeit wurden Intercalationsverbindungen mit Schichtstruktur vorgestellt, die gleichzeitig mehrere bemerkenswerte Eigenschaften¹⁴ haben, und wir haben unsere Bemühungen auf die Synthese von zweidimensionalen Heterodimetallverbindungen mit funktionellen Seitenarmen konzentriert. Wir beschreiben hier Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften der Verbindung **1** (mtm = 2,2-Bis(methylthio)-methylidenmalonsäure-Dianion).



Die Reaktion äquimolarer Mengen von MSO_4 mit dem Di-carboxylatoliganden mtm in Wasser oder Alkohol führt zur Bildung von Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{mtm})_2(\text{Lösungsmittel})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Mn, Cu}$)¹⁵. Die 1:1-Reaktion dieser kettenförmigen Komplexe in einem Wasser-Methanol-Gemisch ergibt den neutralen Heterodimetallkomplex **1**. Das IR-Spektrum von **1** zeigt mehrere Banden von 1579 bis 1527 cm^{-1} und von 1417 bis 1527 cm^{-1} , welches charakteristische Bereiche für $\nu_{\text{a}}(\text{CO}_2)$ -bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ -Schwingungen sind. Dies legt nahe, daß alle Sauerstoffatome der Carboxylatogruppen von **1** die Metallionen in verbrückender Form¹⁶ koordinieren. Die molekulare Struktur von **1**, die durch Röntgenbeugung¹⁷ ermittelt wurde, ist in Übereinstimmung mit dieser Annahme.

Die Struktur der asymmetrischen Einheit von **1** und die der symmetrieverwandten Einheiten ist in Abbildung 1 gezeigt. Die

Cu- und Mn-Atome der asymmetrischen Einheit liegen auf kristallographischen Inversionszentren. Alle in Abbildung 1 gezeigten Metallatome der Wiederholungseinheit bilden die (001)-Ebene der Elementarzelle, wobei sich vier Mn-Atome in den

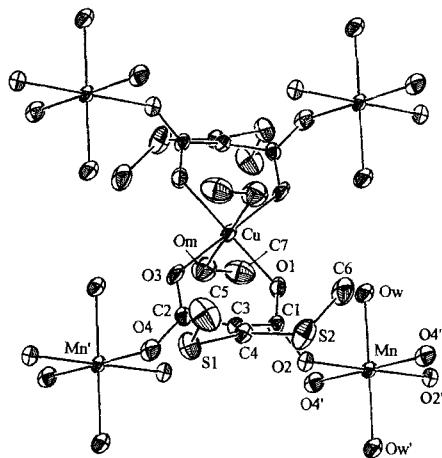


Abb. 1. Struktur der Wiederholungseinheit von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome weggelassen). Hochstriche bezeichnen symmetrieverwandte Atome. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: Cu-O1 1.970(1), Cu-O3 1.949(1), Cu-Om 2.482(2), Mn-O2 2.215(1), Mn-O4 2.196(1), Mn-Ow 2.185(1), O1-Cu-O3 92.1(1), O1-Cu-Om 85.0(1), O3-Cu-Om 83.7(1), O2-Mn-O4 93.9(1), O2-Mn-Ow 93.4(1), O4-Mn-Ow 94.6(1).

Ecken und ein Cu-Atom im Zentrum der Ebene befinden. Die Umgebung des Cu-Atoms kann als oktaedrische Koordinationsphäre mit einer großen tetragonalen Verzerrung aufgrund des Jahn-Teller-Effektes beschrieben werden. Die äquatorialen Positionen sind von den vier Sauerstoffatomen der Carboxylatogruppen mit Cu-O-Bindungslängen von 1.949(1) \AA und 1.970(1) \AA besetzt. Die axialen Plätze werden durch zwei Methanolmoleküle mit sehr langen Cu-O-Bindungslängen von 2.482(2) \AA besetzt. Das Manganatom hat etwas verzerrte oktaedrische Umgebung aus vier Carboxylatosauerstoffatomen der vier benachbarten $[\text{Cu}(\text{mtm})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ -Einheiten und zwei Wassermolekülen. Die Cu- und Mn-Atome sind durch vier Carboxylatogruppen aus zwei mtm-Liganden syn-anti verbrückt. Die Abstände zwischen benachbarten Metallionen innerhalb der Schichten betragen 5.013 \AA für $\text{Cu} \cdots \text{Mn}'$ in [110]-Richtung und 5.317 \AA für $\text{Cu} \cdots \text{Mn}$ in [110]-Richtung.

Die Kristallstruktur von **1** (Abb. 2) besteht aus zweidimensionalen Verbänden der molekularen $\text{Mn}^{II}\text{Cu}^{II}$ -Einheit. Die so gebildeten neutralen Schichten sind entlang der *c*-Achse über die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen der SCH_3 -Gruppen gestapelt, die senkrecht aus den Schichten ragen. Die Wechselwirkungen zwischen den Schichten sind in dem Sinne einzigartig, daß die Orte der Schwefel-Schwefel-Wechselwirkungen eindimensional in *b*-Richtung verbunden sind. Die kürzesten Schwefel-Schwefel-Abstände zwischen den Schichten von 3.479 \AA und 3.554 \AA sind beträchtlich kürzer als die Summe (3.60 \AA) der van-der-Waals-Radien der Schwefelatome¹⁸.

Das magnetische Verhalten von **1** wurde mit einem SQUID-Magnetometer bei einer Feldstärke von 0.1 T ermittelt. In Abbildung 3 ist die Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ gezeigt. Das Produkt $\chi_M T$, das $4.50 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ beträgt, bleibt von Raumtemperatur bis hinab auf ca. 100 K fast konstant, fängt dann langsam an sich zu ändern, um ein rundes Minimum bei ungefähr 25 K (siehe den Einschub in Abb. 3) zu erreichen, was zeigt,

[*] Prof. Dr. J. Kim, J. M. Lim

Department of Chemistry
Kongju National University
Kongju, Chungnam 314-701 (Südkorea)
Telefax: Int. +416/50-8479

Prof. Dr. Y.-K. Choi
Department of Chemistry
Chonnam National University (Südkorea)

Prof. Dr. Y. Do
Department of Chemistry and Center for Molecular Science
Korea Advanced Institute of Science and Technology
Tejon 305-701 (Südkorea)

[**] Diese Arbeit wurde durch das Basic Science Research Institute Program, das durch das Ministry of Education of Korea (BSRI 94-3429) und durch die Korea Science and Engineering Foundation verwaltet wird, unterstützt.

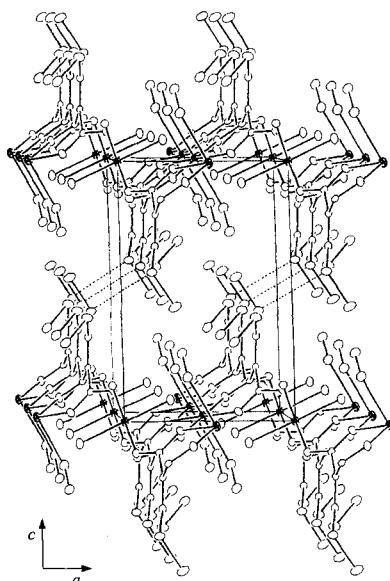


Abb. 2. Perspektivische Ansicht zweier benachbarter Schichten von 1. Gestrichelte Linien: kürzeste Schwefel-Schwefel-Abstände.

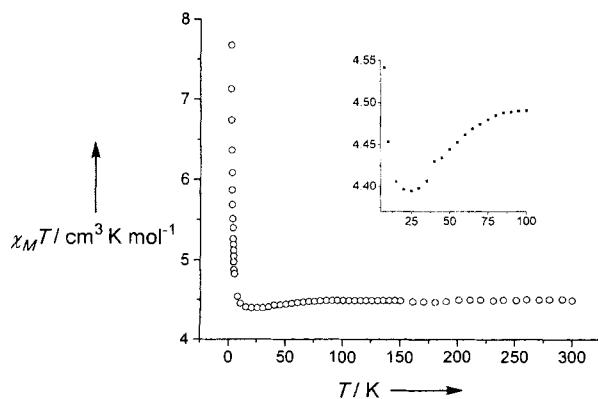


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ von 1.

daß die benachbarten Spinzentren antiferromagnetisch gekoppelt sind. Diese Daten konnten an das Curie-Weiss-Gesetz $\chi = C/(T - \theta)$ mit $C = 4.51 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ und $\theta = -0.72 \text{ K}$ angepaßt werden. Wird die Temperatur weiter abgesenkt, nimmt $\chi_M T$ schnell zu und erreicht einen Wert von $7.72 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ bei 1.8 K . Die Ferromagnetismus-artige Zunahme von $\chi_M T$ für $T < 25 \text{ K}$ ist für ein ferrimagnetisches Material mit antiferromagnetischer Kopplung zwischen nicht-äquivalenten nächsten Nachbarn, die einen Spin haben, charakteristisch. Magnetische Messungen wurden bei so niedrigen Temperaturen wie 1.8 K durchgeführt, um den magnetischen Grundzustand für den dreidimensionalen Fall zu charakterisieren, aber es wurde keine kritische Temperatur (T_c) für **1** beobachtet. Eine tiefere kritische Temperatur kann für **1** erwartet werden, wenn man berücksichtigt, daß die Carboxylatobrücke im *anti-syn*-Bindungsmodus tendenziell zu einer niedrigen kritischen Temperatur führen, wie im Fall einiger zweidimensionaler Dimetallsysteme^[8]. **1** weist auch keine Hysterese bei feldabhängigen (0 bis 5 T) Magnetisierungsmessungen bei 1.8 K auf.

Mit dem Liganden mtm können zwei unterschiedliche Metallionen zu ferrimagnetischen Schichtverbindungen kombiniert werden. Insbesondere legen eindimensionale starke $\text{S} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen zwischen zwei benachbarten MnCu-Schich-

ten die Möglichkeit nahe, multifunktionelle Schichtverbindungen durch Modifizieren der Alkylthiogruppen des mtm-Liganden herzustellen.

Experimentelles

1: Zwei separate Reaktionsmischungen äquimolarer Mengen $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (240 mg) und K_2mtm (285 mg) in 10 mL Wasser und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (250 mg) und K_2mtm (285 mg) in 10 mL Methanol (jeweils 1 mmol) wurden 5 h bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Die beiden Filtrate wurden vereint und 10 h bei Raumtemperatur vor dem Filtrieren stehen gelassen. Zugabe von 20 mL Et_2O zum Filtrat ergab grüne Kristalle von **1** in einer Ausbeute von 51% (320 mg). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{CuMnO}_{12}\text{S}_4$: C 26.66, H 3.80, S 20.33; gef. C 26.77, H 3.79, S 20.24.

Eingegangen am 12. September 1995,
veränderte Version am 31. Januar 1996 [Z 8394]

Stichworte: Kupferverbindungen · Magnetische Eigenschaften · Manganverbindungen · Schichtverbindungen

- [1] O. Kahn, J. Krober, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718.
- [2] O.-S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1127.
- [3] J. A. Real, E. Andrés, M. C. Muñoz, M. Julve, T. Granier, A. Bousseksou, F. Varret, *Science* **1995**, *268*, 265.
- [4] C. P. Landee, M. Melville, J. S. Miller in *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, **1991**, p. 395.
- [5] A. Gleizes, M. Verdaguer, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3727.
- [6] O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 782.
- [7] O. Guillou, R. L. Oushoorn, O. Kahn, K. Boubeker, P. Batail, *Angew. Chem. 1992*, *104*, 658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 626.
- [8] F. Sapiña, E. Coronado, D. Beltrán, R. Burriel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7940, zit. Lit.
- [9] M. Ohba, N. Maruono, H. Ōkawa, T. Enoki, J.-M. Latour, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11566.
- [10] H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, *261*, 447.
- [11] T. Mallah, S. Thiébaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science* **1993**, *262*, 1554.
- [12] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, *268*, 397.
- [13] S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9521.
- [14] R. Clement, P. G. Lacroix, D. O'Hare, J. Evans, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 794.
- [15] J. Kim, J. M. Lim, H. Yoon, H. Kang, Y. Do, unveröffentlicht.
- [16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1978**, S. 232.
- [17] Kristalldaten für **1**: $M_r = 631.06$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}$, 297 K, triklin, Raumgruppe $\overline{P} \bar{1}$, $a = 7.228(1)$, $b = 7.338(2)$, $c = 11.392(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.70(1)$, $\beta = 91.17(1)$, $\gamma = 93.37(1)^\circ$; $V = 592.1(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1.77 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 322$, $\mu = 1.84 \text{ mm}^{-1}$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 2003 einzelne Reflexe und 1894 beobachtete mit $F_o > 4\sigma(F_o)$. Lorentz- und Polarisations- und Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt. Die Struktur wurde mit der Methode der schweren Atome gelöst (SHELXS-86). Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELXL-93) für Nicht-H-Atome. Alle H-Atome wurden auf festen Positionen in die Verfeinerung miteinbezogen. 196 Parameter, $R_1 = 0.0214$ (basierend auf F), $wR_2 = 0.0593$ (basierend auf F^2) mit $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (0.037 P)^2 + 0.321 P$, wobei $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. $S = 1.026$. Restelektronendichte: $\max = 0.31$, $\min = -0.46 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurde als „supplementary publication no. CCDC-179-15“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [18] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.