

sation des kationischen Produktes mit NH_4PF_6 im Überschub versetzt. Anschließend wurde jedes Produkt aus Methanol:Aceton (1:1) durch Überschichten mit Diethylether und Trocknen im Vakuum umkristallisiert. Ausbeute an **3 · 8PF₆**: 120 mg (30%), **2 · 6PF₆**: 57 mg (27%) und **1 · 4PF₆**: 13 mg (9%).

Eingegangen am 21. März 1996 [Z 8957]

Stichworte: Alkine · Cyclophane · Lumineszenz · Molekulare Drähte · Supramolekulare Chemie

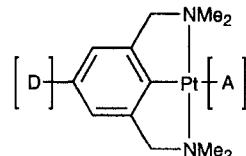
- [1] J. L. Brédas, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 263–274; N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628–630; U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, 23–38; *Conjugated Polymers* (Hrsg.: J. L. Brédas, R. Silbey), Kluwer Academic, Dordrecht, **1991**; O. A. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183–200.
- [2] Rotaxane wurden erstmals durch Festphasensynthese hergestellt: I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723–5724 sowie durch gerichtete Synthese: G. Schill, H. Zollenkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53–74. Frühe Verwendung des hydrophoben Effektes zur Steuerung der Rotaxansynthese: H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1303–1304. Kürzlich beschriebene Rotaxane: a) D. B. Amabilino, J. F. Stoddard, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; b) H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecaavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 852–874; c) F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nieren-garten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *781*–782; d) F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, *739*–743; e) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5275–5291; f) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803–822; g) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3192–3196; *Nature* **1992**, *356*, 325–327; h) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 201–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 197–199; i) R. S. Wylie, D. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3136–3138; j) R. Isnin, A. E. Kaifer, *ibid.* **1991**, *113*, 8188–8190.
- [3] Ein konjugiertes Pseudorotaxan wurde beschrieben in: H. Sleiman, P. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715–716. Swager et al. synthetisierten auch konjugierte Poly-Pseudorotaxane, bei denen der Makrocyclus Teil des kovalenten Grundgerüstes ist: Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593–12602. Die [2]- und [3]Rotaxane beschrieben von J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378–12384, haben kein konjugiertes Grundgerüst, da die Arylsubstituenten der Porphyrine senkrecht zur Porphyrinenebene angeordnet sind.
- [4] a) F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; F. Diederich, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 372–396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 362–386; b) C. Seel, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *104*, 542–563 bzw. **1992**, *31*, 528–549; c) J. M. Coterón, C. Vicent, C. Bosso, S. Penadés, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10066–10076; d) F. M. Menger, K. K. Catlin, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2330–2333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2147–2150; e) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2529–2586.
- [5] S. B. Ferguson, E. M. Sanford, E. M. Seward, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5410–5419. Die Synthese von **4** erfolgte nach der bekannten Vorschrift mit Ausnahme der letzten beiden Stufen: wir verwendeten DIBAL-H zur Reduktion des Amids zum tertiären Amin und quaternisierten mit Ethyl-iiodid, siehe B. R. Peterson, T. Mordini-Denti, F. Diederich, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 139–146.
- [6] **5** wurde aus dem Di(4-pyridyl)keton (F. L. Minn, C. L. Trichilo, C. R. Hurt, N. Filipescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3600–3610) durch Reduktion mit Ethylmagnesiumbromid und Verlängerung durch Heck-Kupplung hergestellt. Die Synthese wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [7] NMR-Verdünnungsexperimente zeigten, daß die kritische Aggregationskonzentration für **4** und **5** in Wasser jeweils > 1 mM bei 298 K ist. Titration von **4** und **5** wurde bei Konzentrationen von 0.1 mM für **5** und 0–0.6 mM für **4** durchgeführt. Am Endpunkt der Titration lag eine Sättigung > 95% vor. $\Delta\delta_{\text{ges.}} = \delta_{\text{frei}} - \delta_{\text{geb.}}$
- [8] D. B. Smithrud, T. B. Wyman, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5420–5426; S. B. Ferguson, E. M. Seward, F. Diederich, E. M. Sanford, A. Chou, P. Inocencio-Szweda, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5593–5595.
- [9] Unsere Bedingungen für die Glaser-Kupplung basieren auf denen von J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2014–2018.
- [10] Die Verhältnisse von 1:2:3 wurden durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums der Rohmischung bestimmt. Es wurden keine weiteren Produkte detektiert.
- [11] Das Ausmaß an Zersetzung von **3** in **4** wuchs mit zunehmender Kegelspitzen-spannung. Die ESI-Massenspektren wurden auf einem VG-Bio-Q-Instrument aufgenommen. Wir danken Dr. R. T. Aplin für die Aufnahme dieser Massenspektren.
- [12] Die NOEs von H_c zu H_a und von H_b zu $H_{F/G}$ waren sehr klein und konnten nur durch ein Doppelpuls-Feldgradienten-Spin-Echo-Gradient-NOESY-Experiment zuverlässig detektiert werden. Wir danken Dr. T. D. W. Claridge für die Aufnahme dieser Spektren.
- [13] Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem einiger von Stoddarts „molekularen Pendelbussen“, die eine langsame Translationsisomerie zeigen: D. B. Amabilino, P.-L. Anelli, P. R. Ashton, G. R. Brown, E. Córdova, L. A. Godinez, W. Hayes, A. E. Kaifer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11142–11170.
- [14] **2 · 6PF₆** zeigt in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ bis zu 193 K einen schnellen Austausch im ¹H-NMR-Spektrum. Die Cyclophan-Aryl-Rotation in **3 · 8PF₆** zeigt in $[\text{D}_4]\text{Methanol}/[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bis zu einer Temperatur von 233 K einen schnellen Austausch. Das dynamische Verhalten beider Rotaxane ist in Wasser weniger stark ausgeprägt, was auf der hydrophoben Bindung zwischen dem Cyclophan und der Hantel beruht.
- [15] Die Fluoreszenzausbeute von **1 · 4Cl**, **2 · 6Cl** und **3 · 8Cl** in Wasser wurden im Vergleich zu Anthracen in Cyclohexan zu 0.04%, 0.2% und 0.2% bestimmt; siehe *CRC Handbook of Organic Photochemistry* (Hrsg.: J. C. Sciaiano), CRC Press, Boca Raton, FL, **1989**. Diese Quantenausbeuten sind für Konzentrationen kleiner 5 μM konzentrationsunabhängig. Die verstärkte Fluoreszenz dieser Rotaxane scheint ähnlich der von Cyclodextrin-Komplexe zu sein: R. Corradi-ni, A. Dossena, R. Marchelli, A. Panagia, G. Sartori, M. Saviano, A. Lombardi, V. Pavone, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 373–381; M. Hoshino, M. Imamura, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1820–1823; F. Cramer, W. Saenger, H.-Ch. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 14–20.

Organoplatin-Komplexe als Bausteine für eindimensionale, über H-Brücken verbundene Polymere **

Philip J. Davies, Nora Veldman, David M. Grove, Anthony L. Spek, Bert T. G. Lutz und Gerard van Koten *

Der gezielte Aufbau von Molekülverbänden in Festkörpern unter Ausnutzung von Wasserstoffbrücken ist von aktuellem Interesse^[1]. Mit dieser Methode lassen sich Moleküle präzise zu Kristallen packen, in denen die strenge Ausrichtung der molekularen Bausteine dem resultierenden Material einzigartige Eigenschaften verleiht.

Wir haben uns mit der Synthese von Organoplatin-Komplexen beschäftigt, die – an entgegengesetzten Enden des Moleküls und durch einen starren Arylspacer voneinander getrennt – sowohl einen H-Brücken-Donor (D) als auch einen H-Brücken-Acceptor (A) enthalten (**1**) (Abb. 1). Moleküle mit diesen Struk-



1

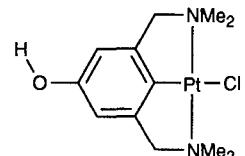


Abb. 1. Komplex **2** enthält einen H-Brücken-Donor (D) und einen H-Brücken-Acceptor (A).

[*] Prof. Dr. G. van Koten, Dr. P. J. Davies, Dr. D. M. Grove
Department of Metal-Mediated Synthesis
Debye Institute, Utrecht University
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
Telefax: Int. +30/2523615
E-mail: vankoten@xray.chem.ruu.nl

N. Veldman, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research, Utrecht University

B. T. G. Lutz
Department of Analytical Molecular Spectrometry, Utrecht University

[**] Diese Arbeit wurde teilweise (A. L. S. und N. V.) von der Netherlands Foundation of Chemical Research (SON) mit finanzieller Unterstützung durch die Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO) gefördert. Wir danken der Royal Society of London für die Verleihung eines ESEP-Stipendiums für P. J. D.

turmerkmalen könnten im festen Zustand über intermolekulare H-Brücken supramolekulare Verbände bilden; dabei entstünden nichtkovalente, metallorganische Polymere, deren Bausteine (Moleküle) in bestimmter Weise orientiert sind. Wir stellen hier die Synthese und die Ergebnisse der Festkörperuntersuchungen des *para*-Hydroxyaryldiamin(platin)-Komplexes **2** (Abb. 1) vor. Dieser Komplex hat alle strukturellen Voraussetzungen für die Bildung intermolekularer H-Brücken: eine *para*-ständige Hydroxygruppe und mit dem Chloroliganden einen potentiellen H-Brücken-Acceptor.

Ausgangspunkt unserer Synthesestrategie war die Herstellung des erforderlichen organischen Liganden **3** (Schema 1), dessen Hydroxylgruppe als *tert*-Butyldimethylsilyl(TBDMS)-Ether geschützt ist^[2]. Der Ligand **3** wurde in einer Ausbeute von 45% (bezogen auf das Ausgangsmaterial 5-Hydroxyisophthalsäure) isoliert.

Die Reaktion von **3** mit *n*-Butyllithium in Hexan führt zur Bildung der Monolithiumverbindung **4** (Schema 2); die Lithierung erfolgt ausschließlich in *ortho*-Stellung zu den beiden CH_2NMe_2 -Gruppen, wie Ablangreaktionen der Monolithiumverbindung mit D_2O zeigen. Die Position des eingebauten Deuteriumatoms wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Wir postulieren, gestützt auf Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen^[3], daß **3** als Dimer vorliegt, sowohl im Feststoff als auch in Lösung. Nach Ummetallierung von **4** mit $[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2]$ erhält man den geschützten Aryldiamin(platin)-Komplex **5**. Umsetzung von **5** mit Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat in THF/Wasser liefert schließlich den gewünschten *para*-Hydroxyaryldiamin(platin)-Komplex **2**.

Komplex **2** bildet im festen Zustand durch Selbstorganisation neutrale, lineare, regelmäßige, eindimensionale Strukturen, in-

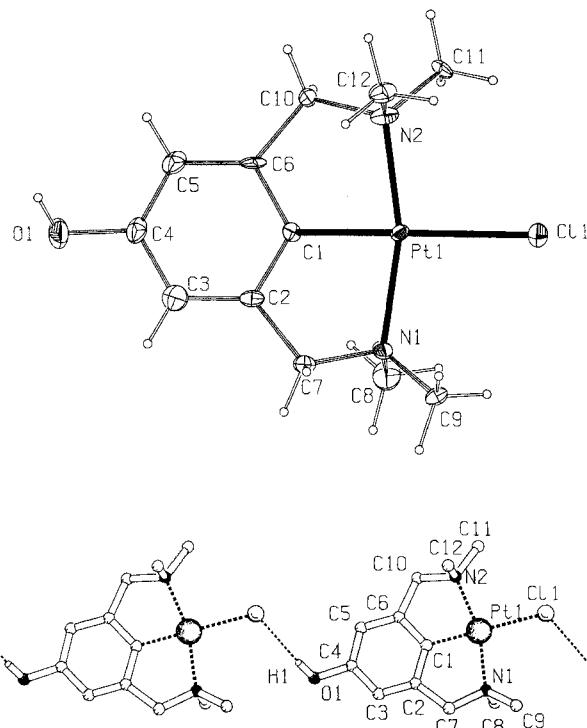
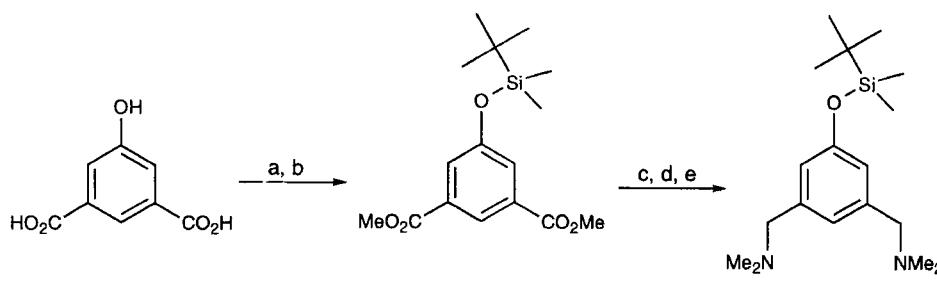
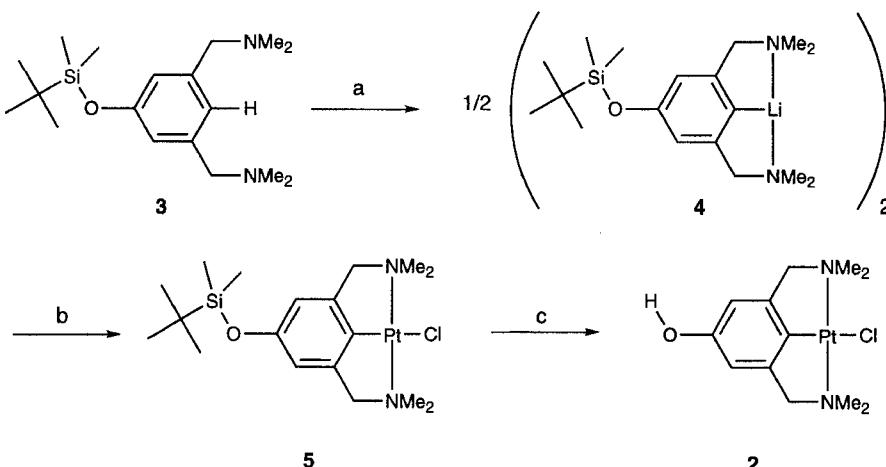


Abb. 2. Oben: Struktur von **2** in Kristall (ORTEP-Darstellung). Unten: PLATON-Darstellung von zwei Molekülen **2**, die über eine intermolekulare H-Brücke – mit O als H-Brücken-Donor und Cl als H-Brücken-Acceptor – miteinander verbunden sind. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-C11 2.434(2), Pt1-C1 1.915(9), O1-H1 0.84(13), Cl1 ··· H1 2.32(13); Cl1 ··· H1-O1 161(15), Pt1-C11 ··· H1 115(3).



Schema 1. Synthese des TBDMS-geschützten Aryldiaminliganden **3** [2b]. a) $\text{MeOH}, \text{H}_2\text{SO}_4, \Delta$; b) $t\text{BuMe}_2\text{SiCl}, \text{NEt}_3, \text{THF}, \Delta$; c) $\text{LiAlH}_4, \text{Et}_2\text{O}$; d) $\text{MeSO}_2\text{Cl}, \text{NEt}_3, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \Delta$; e) $\text{NHMe}_2 \cdot \text{HCl}, \text{NEt}_3, \text{N,N-Dimethylformamid} (\text{DMF})$.



Schema 2. Lithiierung, Transmetallierung und Abspaltung der Schutzgruppe des Aryldiaminliganden **3**. a) $n\text{BuLi}, \text{C}_6\text{H}_{14}, -78^\circ\text{C}$; b) $[\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2], \text{Et}_2\text{O}$; c) $\text{NBu}_4\text{F}, \text{THF}, \text{H}_2\text{O}$.

dem sich jeweils zwischen dem Phenol-Wasserstoffatom eines Komplexmoleküls und dem Chloroliganden eines benachbarten Moleküls von **2** intermolekulare H-Brücken bilden (Abb. 2)^[4]. Eine kooperative Wasserstoffbrückenbindung, bei der das Sauerstoffatom sowohl als Donor als auch als Acceptor fungiert, wird nicht beobachtet. Alle Aryldiamin(platin)-Moleküle innerhalb der polymeren Kette sind infolge der H-Brücken gleichorientiert. Die einzelnen Polymerketten jedoch sind gleichmäßig in entgegengesetzte Richtungen orientiert, so daß eine einheitliche makroskopische Ausrichtung innerhalb des gesamten Kristalls ausgeschlossen ist. Das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe konnte in der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und bei der Verfeinerung mit berücksichtigt werden. Die Umgebung des Sauerstoffatoms wurde auf enge C-H ··· O-Kontakte hin untersucht; kein Abstand war jedoch kürzer als 2.600(14) Å ($\text{O}1 \cdots \text{H}9b$), d.h. es liegt nur ein Typ von H-Brückenbindung vor. Um mehr über die Natur der intermolekularen H-

Brücken zu erfahren, wurden temperaturabhängige IR-Untersuchungen an **2** durchgeführt. Der Festkörper zeigt bei Raumtemperatur (296 K, Poflu-Verreibung) eine O-H-Streckschwingung bei 3284 cm^{-1} , die beim Abkühlen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird (3277 cm^{-1} bei 180 K und 3270 cm^{-1} bei 87 K), ein für H-Brückenbindungen charakteristisches Phänomen (Abb. 3)^[5]. Dieser Temperatureinfluß be-

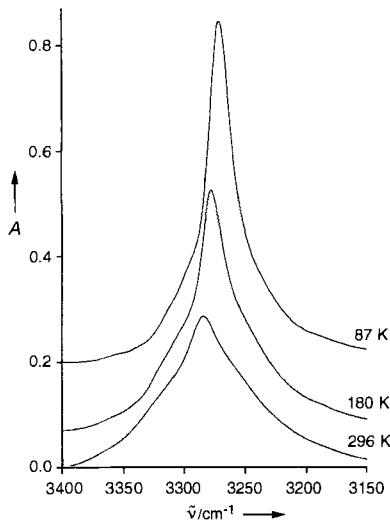


Abb. 3. Bereich der O-H-Streckschwingung im Festkörper-IR-Spektrum von **2** bei verschiedenen Temperaturen. Die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber entlang der y-Achse angeordnet, A = Absorption (willkürliche Einheiten).

ruht auf einer Stärkung der intermolekularen H-Brückenbindung beim Abkühlen bei gleichzeitiger Schwächung der O-H-Bindung. Die Schultern zu beiden Seiten der OH-Bande entstehen durch Kopplung mit Gitterschwingungen, die bei niedrigen Wellenzahlen ($< 150\text{ cm}^{-1}$) auftreten^[6]. Beim Abkühlen nimmt die Intensität der Schultern ab, während die Intensität der O-H-Bande signifikant zunimmt; dieses Verhalten ist charakteristisch für Wasserstoffbrückenbindungen. Das IR-Spektrum von **2** in Chloroform bei 23°C zeigt mit dem Signal bei 3598 cm^{-1} eine O-H-Gruppe, die nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist^[7]. Neben dieser nichtassoziierten phenolischen Hydroxygruppe ist in diesem Spektrum auch eine Restabsorption der wasserstoffbrückengebundenen Form der O-H-Gruppe bei 3284 cm^{-1} zu beobachten. Das weist darauf hin, daß – sogar in Lösung – zu einem gewissen Ausmaß H-Brücken vorhanden sind, die möglicherweise zur Bildung von Dimeren oder höheren Oligomeren führen. Aus der Differenz der O-H-Streckschwingungsfrequenzen aus den Spektren der Lösung und des Festkörpers^[8] läßt sich die Enthalpie der Wasserstoffbrückenbindung (ΔH^0) annähernd berechnen; der erhaltene Wert von -22.7 kJ mol^{-1} deutet auf eine mäßig starke H-Brücke hin.

Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sind also ein brauchbares Instrument zur Selbstorganisation von metallorganischen Komplexen. Im Festkörper bilden sich dabei eindimensionale, polymere Strukturen. Versuche zur Modifizierung des Aryldiamin-Liganden werden momentan durchgeführt; die Einführung von chiralen, einheitlich konfigurierten Substituenten im Aryldiamingerüst sollte zu einer Kristallisation in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe führen, weil daraus erwünschte makroskopische Eigenschaften wie optische Nichtlinearität resultieren können.

Experimentelles

2: Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat (0.076 g, 0.24 mmol) wird in THF (20 mL) gelöst, **5** (0.131 g, 0.24 mmol) als Feststoff zugegeben und die Lösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser (0.2 mL) röhrt man weitere 12 h bei Raumtemperatur. Es bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert, mit Hexan gewaschen und unter verminderter Druck getrocknet wird. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.060 g, 58%). Indem man den Feststoff unter verminderter Druck über Calciumoxid trocknet, gewinnt man eine wasserfreie Probe für die Elementaranalyse. Einkristalle für die Röntgenkristallographie wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung von **2** in Dichlormethan/Dimethylsulfoxid gezüchtet. Ber. für $C_{12}H_{19}ClN_2O$: C 32.92, H 4.37, N 6.40%; gef. C 33.06, H 4.42, N 6.36%. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{Chloroform}/[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25°C , TMS): $\delta = 2.55$ (s, $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 37.4\text{ Hz}$, 12 H, NMe_2), 3.49 (s, $^3J(\text{Pt},\text{H}) = 45.8\text{ Hz}$, 4 H, CH_2), 5.88 (s, 2 H, aromatisch), 8.00 (s, 1 H, OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $[\text{D}_6]\text{Chloroform}/[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25°C , TMS): $\delta = 154.3\text{ (C}_{para}\text{)}, 143.4\text{ (}^2J(\text{Pt},\text{C}) = 81.0\text{ Hz, C}_{ortho}\text{)}, 133.1\text{ (}^1J(\text{Pt},\text{C}) \text{ nicht beobachtet, C}_{ipso}\text{)}, 106.7\text{ (}^3J(\text{Pt},\text{C}) = 38.3\text{ Hz, C}_{meta}\text{)}, 77.3\text{ (}^2J(\text{Pt},\text{C}) = 62.0\text{ Hz, CH}_2\text{), 54.0 (}^2J(\text{Pt},\text{C}) = 15.0\text{ Hz, NMe}_2\text{).}$

Eingegangen am 29. April 1996 [Z 8884]

Stichworte: Kristall-Engineering · Metallorganische Polymere · Platinverbindungen · Selbstorganisation · Wasserstoffbrücken

- [1] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311; D. Braga, F. Grepioni, P. Sabatino, G. R. Desiraju, *Organometallics* **1994**, *13*, 3532; S. B. Copp, K. T. Holman, J. O. S. Sangster, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2233; F. J. Hoogesteger, L. W. Jenneskens, H. Kooijman, L. N. Veldman, A. L. Spek, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1773; J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1555.
- [2] a) Wir danken Prof. D. N. Reinhoudt, University of Twente, für die Mitteilung der Einzelheiten zu den Stufen a, b, c und d (Schema 1) (vgl. W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, B. L. Kropman, D. H. A. Blank, E. G. Keim, M. M. A. Smithers, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8293); b) Stufe a: $5\text{-}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2\text{-}1,3$ (0.22 mol), MeOH (250 mL), H_2SO_4 (4.6 mL), Δ , 12 h, 99% (Umkristallisieren aus MeOH); Stufe b: $5\text{-}(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-}1,3$ (48.0 mmol), THF (100 mL), $t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$ (50.0 mmol), NEt_3 (75.0 mmol), Δ , 4 h, 69% (Umkristallisieren aus MeOH); Stufe c: $5\text{-}(t\text{BuMe}_2\text{SiO})\text{C}_6\text{H}_3\text{-}(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-}1,3$ (21.0 mmol), Et_2O (150 mL), LiAlH_4 (43.0 mmol), Raumtemperatur (RT), 20 h, 82%; Stufe d: $5\text{-}(t\text{BuMe}_2\text{SiO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{OH})\text{-}1,3$ (21.0 mmol), CH_2Cl_2 (150 mL), MeSO_2Cl (49.0 mmol), NEt_3 (49.0 mmol), Δ , 12 h, 89%; Stufe e: $5\text{-}(t\text{BuMe}_2\text{SiO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{-}1,3$ (17.0 mmol), *N,N*-Dimethylformamid (DMF) (130 mL), $\text{Me}_2\text{HN}\cdot\text{HCl}$ (0.31 mol), NEt_3 (0.73 mol), RT, 18 h, 91%.
- [3] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, M. Konijn, C. H. Stam, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5490.
- [4] Kristallstrukturdaten für **2**: $C_{12}H_{19}ClN_2O$, $M_r = 437.83$, farblose, transparente, nadelförmige Kristalle ($0.63 \times 0.05 \times 0.05$ mm), orthorhombisch, Raumgruppe Pna_2 , (Nr. 33) mit $a = 24.2238(14)$, $b = 10.1986(8)$, $c = 5.4483(14)$, $V = 1346.04\text{ }\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.161\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 832$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 106.1\text{ cm}^{-1}$, 6631 gemessene Reflexe, 2936 unabhängige ($1.7^\circ < \theta < 27.5^\circ$, ω -Scan, $\Delta\omega = 0.87 + 0.35 \tan\theta$, $T = 150\text{ K}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073\text{ }\text{\AA}$) mit einem Enraf-Nonius-CAC4-T-Diffraktometer auf einer rotierenden Anode. Die Daten wurden für L_p und einen linearen Zerfall von 8% der Referenzreflexe (212, 220, 220) während der 13stündigen Bestrahlung korrigiert; mit PLATON (Transmissionsbereich 0.579–1.000) wurde eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS) vorgenommen. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden und Differenz-Fourier-Techniken (DIR-DIF-92) gelöst. Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL-93); während der Verfeinerung wurde kein Beobachtungskriterium angewendet. Letzter $R1$ -Wert 0.0376, für 2340 Reflexe mit $F_0 > 4.0\sigma(F_0)$, $wR2 = 0.0793$ für 2934 Daten, $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.031P)^2]$, mit $P = (\text{Max. } (F_o, 0) + 2F_c)/3$, $S = 1.024$, für 161 Parameter. Maximale und minimale Restelektronendichte: 0.84 bzw. -1.08 e A^{-3} . Alle Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert. Die H-Atome wurden isotrop verfeinert, unter Berücksichtigung von Temperaturfaktoren entsprechend ihren Trägeratomen (das 1.5fache für die Methylgruppen, das 1.2fache für die restlichen H-Atome). Das Hydroxyl-H-Atom konnte durch Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und frei verfeinert werden. Die Gewichte wurden in den letzten Verfeinerungsschleifen verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Zuschrift beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-70“ 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).

- [5] Es wurden auch IR-Messungen an KBr-Preßlingen durchgeführt. Dabei weist das Auftreten einer neuen O-H-Bande bei 3309 cm^{-1} (90 K) auf einen partiellen Halogenaustausch hin; dieses Signal ist der Pt-Br \cdots H \cdots O-Wasserstoffbrücke zuzuordnen. Die Intensität dieser neuen Bande nimmt mit der Dauer der Pulverisierung der Proba zu. Bei KCl-Preßlingen tritt dieses Phänomen nicht auf, was angesichts des vorliegenden Austauschefekts plausibel erscheint. Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu denen von Pt-Cl \cdots H \cdots O deutet auf eine schwächere H-Brückenbindung zum Bromid hin.
- [6] C. Sandorfy in *The Hydrogen Bond*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy), North-Holland, Amsterdam, 1976, S. 613.
- [7] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, Boston, 1991, S. 45.
- [8] Es wurde folgende Gleichung benutzt: $\Delta H^0 = -1.28 (\Delta v)^{1/2}$. Siehe z.B. S. G. Kazarian, P. A. Hamley, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9069.

Ein dreidimensionaler Ferrimagnet aus Ferricyanid- und [Ni(tren)] $^{2+}$ -Bausteinen**

M. Salah El Fallah, Eva Rentschler, Andrea Caneschi, Roberta Sessoli und Dante Gatteschi*

Dimetallkomplexe, die dem Berliner Blau ähneln, sind als magnetische Materialien bekannt, die unterschiedliche Eigenschaften aufweisen und von denen einige bei hohen Temperaturen magnetisch geordnet sind^[1–10]. Der Ursprung des magnetischen Verhaltens liegt in der dreidimensionalen Struktur der Verbindungen, in denen die Metallionen durch Cyanidbrücken verbunden sind, die starke ferro- oder antiferromagnetische Wechselwirkungen vermitteln. Diese Materialien können als molekulare Magnete betrachtet werden, denn sie sind mit den Synthesemethoden der Molekülchemie herstellbar. Was aber die Möglichkeiten der Abstimmung der magnetischen Eigenschaften betrifft, ähneln sie eher ionischen Magneten. Sie können wie bei Ionengittern nur durch Veränderung der wechselwirkenden Metallzentren verändert werden, während dies bei molekularen Magneten durch Variation des organischen Teils möglich ist.

Vor kurzem haben verschiedene Gruppen einen Hybrid-Ansatz verfolgt, bei dem $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ -Ionen mit Übergangsmetallkomplexen kombiniert wurden, um die Liganden zur Variation der Strukturen zu nutzen. Als Variationen von $\text{Ni}_3^{III}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_2$ wurden beispielsweise $[\text{Ni}(\text{en})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[11] (en = Ethyldiamin) und $[\text{Ni}(\text{pn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[12] (pn = Propylendiamin) synthetisiert, die eine Strickleiter- bzw. eine zweidimensionale Struktur haben. Die magnetischen Phasenübergänge beider Verbindungen scheinen bei niedrigerer Temperatur aufzutreten als beim Berliner Blau. Wir haben nun festgestellt, daß mit dem Nickelkomplex des vierzähligen Liganden Tris(2-aminoethyl)amin (tren) die Verbindung $[\text{Ni}(\text{tren})]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **1** entsteht, die eine dreidimensionale Struktur aufweist und sich bei ca. 8 K zu einem Ferrimagneten ordnet.

* Prof. D. Gatteschi, Dr. M. S. El Fallah, Dr. E. Rentschler, Dr. A. Caneschi, Dr. R. Sessoli

Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze

Via Maragliano, 75/77, I-50144 Firenze (Italien)

Telefax: Int. + (55)354845

E-mail: gattesch@chimat1.chim1.unifi.it

** Wir danken dem Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Chimica dei Materiali (INCM) und dem Human Capital and Mobility Grant ERB-CHICT940957 für Stipendien. tren = Tris(2-aminoethyl)amin.

Die Struktur von **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt^[13]. Die asymmetrische Einheit enthält vier Eisenionen auf den speziellen Positionen (1/2,0,0), (0,0,0), (0,1/2,0) und (1/2,0,1/2), die mit den Nickelenionen durch Cyanidbrücken verbunden sind (Abb. 1 und 2). Die Ni-Fe-Abstände liegen zwischen 4.958(2) und 5.119(3) Å. Jedes Ni^{II} -Zentrum ist von vier Stickstoffatomen des tren-Liganden und zwei Stickstoffatomen von Cyanid-Gruppen oktaedrisch umgeben. Die Ni-N-Abstände liegen zwischen 2.08(1) und 2.13(1) Å für Ni-N(tren) und zwischen 2.01(1) und 2.15(1) Å für Ni-N(CN). Die Fe-C-Abstände betragen zwischen 1.91(1) und 1.97(1) Å, während die Fe-C-N-Bindungswinkel wie erwartet nur in dem schmalen Be-

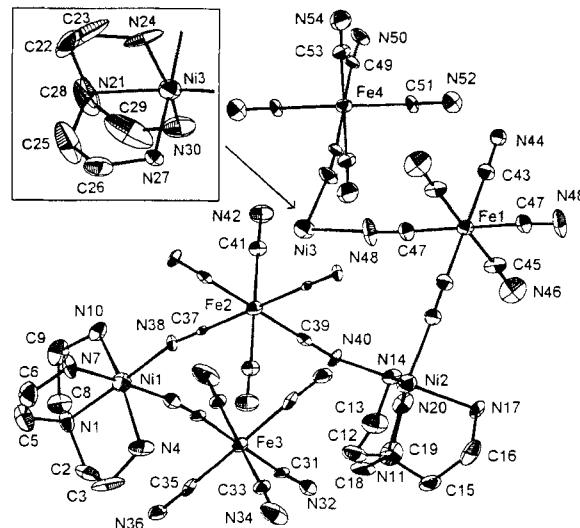


Abb. 1. Struktur von **1** (ohne H_2O -Moleküle) im Kristall. Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [$^\circ$]: $\text{Ni}1-\text{N}38$ 2.042(11), $\text{Ni}1-\text{N}32$ 2.055(11), $\text{Ni}2-\text{N}44$ 2.056(11), $\text{Ni}2-\text{N}40$ 2.149(11), $\text{Ni}3-\text{N}48$ 2.008(12), $\text{Ni}3-\text{N}50$ 2.061(11), $\text{Fe}1-\text{C}45$ 1.91(2), $\text{Fe}1-\text{C}47$ 1.913(14), $\text{Fe}1-\text{C}43$ 1.946(14), $\text{Fe}2-\text{C}41$ 1.945(14), $\text{Fe}2-\text{C}37$ 1.950(13), $\text{Fe}2-\text{C}39$ 1.965(14), $\text{Fe}3-\text{C}35$ 1.915(14), $\text{Fe}3-\text{C}31$ 1.921(13), $\text{Fe}3-\text{C}33$ 1.933(2), $\text{Fe}4-\text{C}51$ 1.905(13), $\text{Fe}4-\text{C}53$ 1.928(14), $\text{Fe}4-\text{C}49$ 1.931(14); $\text{C}31-\text{N}32-\text{N}1$ 171.4(10), $\text{C}37-\text{N}38-\text{N}1$ 165.6(9), $\text{C}39-\text{N}40-\text{N}12$ 148.7(9), $\text{C}43-\text{N}44-\text{N}12$ 163.3(10), $\text{C}47-\text{N}48-\text{N}13$ 177.5(13), $\text{C}49-\text{N}50-\text{N}13$ 170.0(10), $\text{N}38-\text{N}1-\text{N}32$ 91.0(4), $\text{N}44-\text{N}2-\text{N}40$ 89.4(4), $\text{N}48-\text{N}13-\text{N}50$ 89.8(4), $\text{N}46-\text{C}45-\text{Fe}1$ 179(2), $\text{N}48-\text{C}47-\text{Fe}1$ 175.2(13), $\text{N}44-\text{C}43-\text{Fe}1$ 176.3(11), $\text{N}40-\text{C}39-\text{Fe}2$ 169.8(10), $\text{N}42-\text{C}41-\text{Fe}2$ 179.3(11), $\text{N}38-\text{C}37-\text{Fe}2$ 177.8(9), $\text{N}32-\text{C}31-\text{Fe}3$ 177.2(10), $\text{N}36-\text{C}35-\text{Fe}3$ 177.6(11), $\text{N}34-\text{C}33-\text{Fe}3$ 178.1(11), $\text{N}54-\text{C}53-\text{Fe}4$ 178.0(12), $\text{N}52-\text{C}51-\text{Fe}4$ 178.3(11), $\text{N}50-\text{C}49-\text{Fe}4$ 174.5(11).

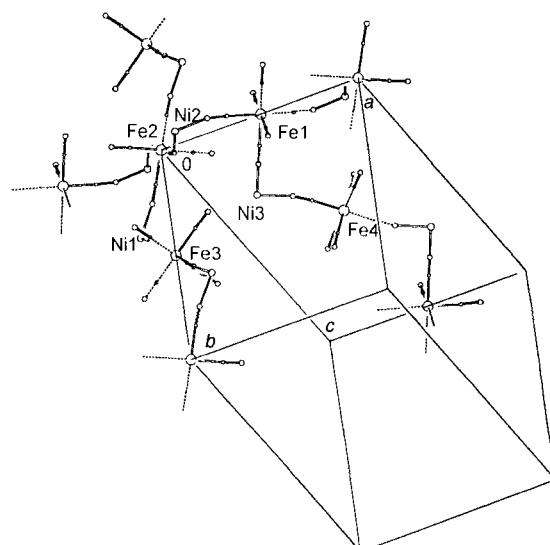


Abb. 2. Vereinfacht dargestellte Packung der Bausteine in **1** (H_2O -Moleküle sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).