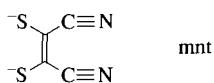
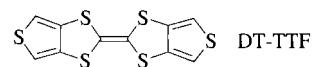


Eine organische Verbindung mit Leiteranordnung der Spins**

Concepció Rovira,* Jaume Veciana, Elisabet Ribera, Judit Tarrés, Enric Canadell, Roger Rousseau, Montserrat Mas, Elies Molins, Manuel Almeida, Rui T. Henriques, Jorge Morgado, Jean-Philippe Schoeffel und Jean-Paul Pouget

Verbindungen mit Leiteranordnung der Spins („Spinleiterverbindungen“) sind derzeit von beträchtlichem Interesse.^[1] Wie erwartet zeigen sie eine verwirrende Abhängigkeit der makroskopischen magnetischen Eigenschaften davon, ob die Zahl der Holme („Leiterbeine“) gerade oder ungerade ist. So fand man bei metallhaltigen Spinleiterverbindungen, hauptsächlich Oxiden, nur einen kurzreichen Ordnungszustand und eine endliche Spinlücke, wenn die Leitern eine gerade Zahl von Holmen haben, während bei Leitern mit einer ungeraden Zahl von Holmen keine Spinlücke auftritt; die Verbindungen zeigen dann ein magnetisches Verhalten, das dem von Verbindungen mit eindimensionalen Ketten ähnlich ist. Von Interesse bei Verbindungen mit Leitern, die eine gerade Zahl von Holmen haben, ist ferner, daß sich Löcher in ihnen voraussichtlich paaren und möglicherweise Supraleitung auftritt.^[2] Bisher wurden nur ganz wenige Verbindungen mit zwei- oder dreibeinigen Leitern, die aus verbundenen Ketten von Übergangsmetallatomen bestehen, untersucht.^[2a, 3] Aufgrund ihrer Strukturvariabilität lassen sich bei molekularen Feststoffen physikalische Eigenschaften, wie sie bei Spinleitermaterialien auftreten, genau einstellen. Molekulare organische Spinleiterverbindungen könnten erhalten werden, wenn man eine endliche Zahl von molekularen Ketten so verknüpft, daß eine immer breitere leiterartige Struktur entsteht. Wir berichten hier über Darstellung und Charakterisierung von $[(DT-TTF)_2][Au(mnt)_2]$ **1** ($DT-TTF =$ „Dithiophentetrathiafulvalen“, $mnt =$ Maleinsäurenitrildithiolat), einem molekularen Feststoff mit Spinleiter-Eigenschaften.



In Analogie zu metallischen α -Phasen des Typs $(Per)_2M(mnt)_2$ ($Per =$ Perylen, $M =$ Metall), in denen

denen Paare von Perylenketten vorliegen, die von $M(mnt)_2$ -Ketten umgeben sind,^[4] versuchten wir eine molekulare organische Verbindung mit Leiterstruktur aufzubauen, indem wir das Perylen durch einen aromatischen Donor ersetzten. Wir wählten hierfür DT-TTF,^[5] das zur Stapelbildung neigt (und so kettenförmige Strukturen bildet) und peripher Schwefelatome enthält, die für einen engen Kontakt zwischen den Ketten sorgen^[6] und die Sprossen der Spinleitern bilden. Als Gegenion wählten wir das einwertige $[Au(mnt)_2]^-$, das eine abgeschlossene Elektronenschale aufweist^[7] und die Leitern magnetisch voneinander isolieren sollte.

Die Zielverbindung $[(DT-TTF)_2][Au(mnt)_2]$ **1** wurde durch Elektrokristallisation einer Lösung des Donors und des Tetrabutylammoniumsalzes von $[Au(mnt)_2]^-$ in Dichlormethan in Form dunkler Nadeln erhalten. Durch die für gemischtvalerente Zustände charakteristische „A“-Bande bei 2700 nm in Nahinfrarot(NIR)-Spektrum^[8] wurde bestätigt, daß es sich um ein gemischtvaleentes Salz handelt. **1** bildet monokline Kristalle,^[9] in denen die asymmetrische Einheit ein Molekül DT-TTF und 0.5 Äquivalente $Au(mnt)_2$ enthält. Wie in Abbildung 1 gezeigt, bilden die DT-TTF- und $Au(mnt)_2$ -Einheiten ein fischgrätenartiges Muster aus getrennten, regelmäßig entlang der kristallographischen *b*-Achse aufgebauten Stapeln aus Donor und Acceptor. Innerhalb eines jeden Staples sind Donor **D** (DT-TTF) und Acceptor **A** ($Au(mnt)_2$) parallel in Richtung der kürzesten Achse des Moleküls verschoben: Die Abstände zwischen den Ebenen betragen 3.555(3) bzw. 3.581(4) Å. Die DT-TTF-Stapels sind entlang der *a-c*-Richtung in Paaren angeordnet, die durch eine zweizählige Schraubenachse symmetrieverknüpft sind; die DT-TTF-Doppelstapels alternieren mit einzelnen Staplern aus $Au(mnt)_2$ -Einheiten. Offensichtlich bilden die Paare aus organischen Donor-Stapeln eine klassische Leiter (mit zwei Holmen), denn es gibt drei $S \cdots S$ -Kontaktwechselwirkungen zwischen den Staplern (Abb. 1 unten). Wie im folgenden gezeigt wird, bilden die Doppelstapels aus Donormolekülen unterhalb von 225 K eine zweibeinige Spinleiter, die durch Lokalisierung von ungepaarten Elektronen in den dimeren $[(DT-TTF)_2]^{++}$ -Einheiten entsteht.

Die elektrische Leitfähigkeit in Kettenrichtung ist thermisch aktivierbar und beträgt bei Raumtemperatur etwa 8 Scm^{-1} . Die Auftragung der Leitfähigkeit gegen die Temperatur zeigt einen Wendepunkt bei ungefähr 220 K (Abb. 2), d. h. unterhalb dieser Temperatur vergrößert sich die Spinlücke signifikant. Die Thermospannung $S(T)$ ist positiv (ca. $40 \mu\text{VK}^{-1}$ bei 300 K), was – wie für ein partiell oxidiertes (ein zu einem Viertel leerer) Donorband erwartet – auf Lochtransport hindeutet.

Zusammengenommen zeigen die 2:1-Stöchiometrie, der Closed-shell-Charakter von $Au(mnt)_2$ und die elektrischen Transporteigenschaften, daß unterhalb von 220 K lokalisierte, ungepaarte Elektronen in den wechselwirkenden organischen DT-TTF-Doppelketten vorliegen. Daher könnte diese Verbindung – je nach der Stärke der Wechselwirkungen innerhalb der und zwischen den organischen Doppelketten – sehr wohl die Voraussetzungen für Spinleiter-Verhalten erfüllen. Um dieser Frage quantitativ nachzugehen, haben wir die HOMO \cdots HOMO-Transferintegrale der Donor \cdots Donor-Wechselwirkungen im Kristallgitter berechnet.^[10] Es gibt nur drei Typen von DT-TTF-Wechselwirkungen (Abb. 1): 1. Wechselwirkungen innerhalb der DT-TTF-Molekülketten; 2. bindende Wechselwirkungen zwischen den beiden Ketten einer Doppelkette und 3. Wechselwirkungen zwischen den äußeren Enden von Molekülen, die zu unterschiedlichen Doppelketten gehören. Die berechneten Transferintegrale $t_{\text{HOMO-HOMO}}$ betragen 36 meV für t_1 , 21 meV für t_{II} und 6 meV für t_{III} . Aus diesen Werten ergeben sich drei wichtige Folgerungen. Erstens ist das Transferintegral t_{III}

[*] Dr. C. Rovira, Prof. J. Veciana, E. Ribera, J. Tarrés, Prof. E. Canadell, Dr. R. Rousseau, Dr. M. Mas, Dr. E. Molins
Institut de Ciència dels Materials de Barcelona (CSIC)
Campus de la U.A.B., E-08193-Bellaterra (Spanien)
Telefax: Int. + 3/5805729
E-mail: c.rovira@icmab.es

Dr. M. Almeida
Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear
P-2686 Sacavém Codex (Portugal)

Dr. R. T. Henriques, Dr. J. Morgado
Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico
P-1096 Lisboa Codex (Portugal)
und

Departamento de Química, Instituto Tecnológico e Nuclear
P-2686 Sacavém Codex (Portugal)

Prof. J.-P. Pouget, J.-P. Schoeffel
Laboratoire de Physique des Solides (CNRS URA 02)
Bâtiment 510, Université Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Programa Nacional de Química Fina (CIRIT-CICYT, Stipendium QFN93-4510-C01) und von der Generalitat de Catalunya (SGR95-0057) in Barcelona, durch PRAXIS 2/2.1/QUI/203/94 in Sacavém und durch die JNIC-T-CSIC-Vereinbarung unterstützt. E.R. dankt der CIRIT für ein Stipendium.

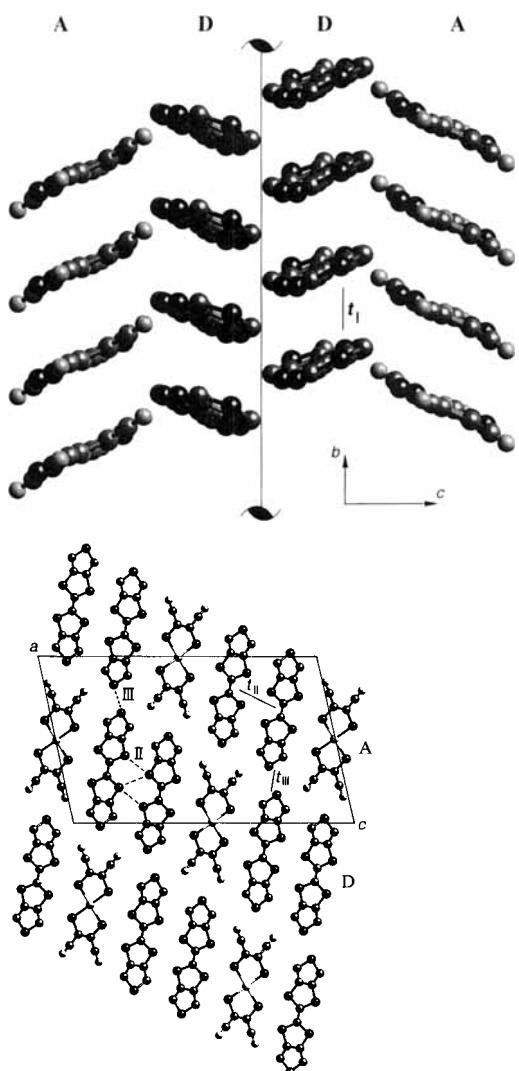


Abb. 1. Oben: Packung von $[(DT-TTF)_2][Au(mnt)_2]$ I im Kristall bei 293 K; die organischen DT-TTF-Stapel D sind über eine zweizählige Schraubenachse symmetrieverknüpft. Unten: Projektion der Kristallstruktur entlang von b , die kurzen S · · S-Astände (3.460–3.944 Å) sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Abbildung gibt die mittlere Struktur wieder. Die im Text erwähnten lokalen Dimerisierungen sind nicht gezeigt.

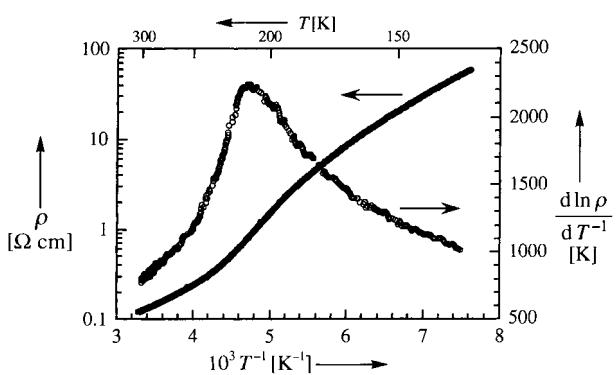


Abb. 2. Elektrischer Widerstand ρ von $[(DT-TTF)_2][Au(mnt)_2]$ I als Funktion der reziproken Temperatur (links) sowie die erste Ableitung $d \ln \rho / d T^{-1}$ (rechts). Messung entlang der Nadelachse b mit der Standard-Viersondenmethode.

zwischen Doppelketten im Vergleich zu den Transferintegralen innerhalb einer Doppelkette (t_1 und t_{11}) recht klein. Somit sind die verschiedenen Kettenpaare (Leitern) im Gitter wahrscheinlich ziemlich stark voneinander isoliert. Zweitens sind die Trans-

ferintegrale entlang der Kette (t_1) und die zwischen den beiden Ketten eines Paares (t_{11}) nicht vernachlässigbar. Drittens sind diese Transferintegrale innerhalb der Ketten zwar nicht vernachlässigbar, aber doch kleiner als die in verwandten molekularen Metallen. Dies ist mit der relativ hohen, aber aktivierbaren Leitfähigkeit in Einklang. Diese drei Beobachtungen ließen den Schluß zu, daß I möglicherweise Spineleiter-Verhalten zeigt, wobei die Kettenpaare als Leitern fungieren. Bevor wir diesen Gedanken verfolgen, müssen wir jedoch weitere Strukturmerkmale betrachten, die die beobachtete Lokalisierung von Elektronen deutlicher erklären.

Um dieser Frage nachzugehen, wurden Messungen mit diffuser Röntgenstreuung durchgeführt.^[11] Bei 15 K zeigt sich eine schwache Streuung einzelner diffuser Linien in der Mitte zwischen aufeinanderfolgenden, senkrecht zur Kettenrichtung b angeordneten Schichten der prinzipiellen Bragg-Reflexe. Der reduzierte Wellenvektor $0.5b^*$ zeigt, daß entlang der Kettenrichtung Dimere vorliegen. Diese Linien sind breiter als die instrumentelle Auflösung. Das bedeutet, daß Dimerisierung nur lokal vorliegt. Bei 15 K beträgt ihre Halbwertsbreite ΔQ entlang von b 0.035 \AA^{-1} . Der um die Gauss'sche Auflösung korrigierte Kehrwert dieser Größe führt zu einer Korrelationslänge ξ_b innerhalb der Kette von $60(40) \text{ \AA}$, wenn man ein intrinsisches (Gauss'sches) Lorentz-Profil der diffusen Streuung annimmt. Wie in Abbildung 3 oben gezeigt, verbreitern sich diese diffusen Linien oberhalb von 225 K deutlich, und bei 295 K beträgt ξ_b etwa 20 \AA .

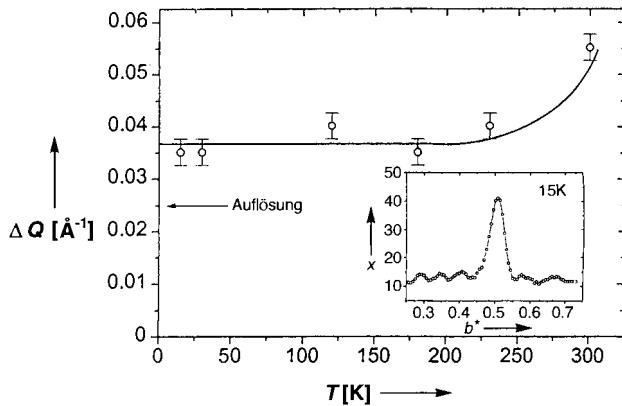


Abb. 3. Oben: Abhängigkeit der Halbwertsbreite der $1/2b^*$ -diffusen Linien von I entlang der b -Achse von der Temperatur. Das kleine Bild zeigt das Temperaturprofil einer solchen Linie entlang von b^* (x ist die Zählrate in willkürlichen Einheiten). Unten: Schematische Darstellung der beiden durch Dimerisierung von DT-TTF-Stapeln möglichen zweibeinigen Leitern; J_{\parallel} ist die Austauschkopplung entlang der Ketten, und J_{\perp} ist die Kopplung entlang der Sprossen.

Die geringe Intensität der Streuung deutet darauf hin, daß die Dimerisierung zwischen den Paaren von eng verbundenen DT-TTF-Stapeln stattfindet. Daß die Linien diffus sind heißt, daß es bei der Dimerisierung keine meßbare Phasenbeziehung zwischen den jeweils benachbarten Stapelpaaren gibt. Die endliche Breite der Linien zeigt, daß die Dimerisierung die durch eine

zweizähnige Schraubenachse definierte Symmetrie zwischen den beiden leiterbildenden Stapeln lokal aufhebt. Da es zwei Möglichkeiten zur Symmetrieaufhebung gibt (siehe Abb. 3 unten), ist leicht zu verstehen, daß die Korrelationslänge innerhalb der Kette limitiert wird, wenn beide Möglichkeiten bei einem bestimmten Stapelpaar realisiert sind. Aus der vorangegangenen Bestimmung von ξ_b kann man abschätzen, daß die mittlere Domänenlänge L_b ($= \pi \xi_b$) bei niedriger Temperatur 150 Å beträgt (d.h. 40b). Die Strukturuntersuchung ergab also, daß dieses molekulare System bei niedriger Temperatur (15–225 K) aus isolierten Leitern mit zwei Holmen und einer endlichen Zahl (ca. 40) von Sprossen besteht. Die Verringerung der Zahl der Sprossen oberhalb von 225 K führt zu einem Zustand mit höherer Leitfähigkeit.

Nach dieser Vorstellung ist an jedem Dimer ein Elektron lokalisiert (Abb. 3 unten). Da $[\text{Au}(\text{mnt})_2]^-$ eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration hat, sind die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung ausschließlich auf die Spins an den organischen $[(\text{DT-TTF})_2]^{+}$ -Einheiten der Leitern zurückzuführen. Dies steht mit den im ESR-Spektrum beobachteten g-Faktoren im Einklang. So hat der ESR-spektroskopisch bestimmte g-Faktor des Radikalkations $(\text{DT-TTF})^{+}$ in Lösung einen sehr ähnlichen Wert wie der mittlere g-Faktor der Kristalle von **1**^[5]. Erwartungsgemäß ist der g-Faktor minimal, wenn das magnetische Feld parallel zur Stapelachse *b* angelegt wird.^[12] Der relativ starke Paramagnetismus, der so durch diese $[(\text{DT-TTF})_2]^{+}$ -Einheiten hervorgerufen wird, zeigt bei ca. 220 K – bei dieser Temperatur treten bei den Transporteigenschaften Anomalien auf – kein signifikant auffälliges Verhalten. Dies bedeutet, daß aufgrund von Elektronenkorrelationen die Spin- und Ladungsfreiheitsgrade in den DT-TTF-Ketten separiert sind. Das wichtigste Ergebnis ist, daß die statische magnetische Suszeptibilität^[13] $\chi(T)$ unterhalb von 70 K aktivierbar ist und bei höheren Temperaturen Curie-Weiss-Verhalten zeigt (Abb. 4). Dies ist typisch für ein System mit einer Spindücke.

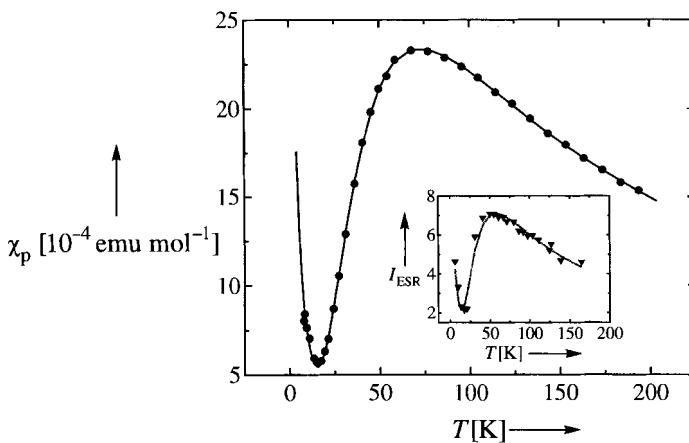


Abb. 4. Abhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität von der Temperatur. Die durchgezogene Linie ist die Anpassung an Gleichung (2) aus Lit. [2c] (siehe Text). Das kleine Bild zeigt die ESR-spektroskopisch an einem Einkristall gemessene Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität.

mit lokalisierten Spins, die starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zeigen. So können die experimentellen Befunde, die zwischen 8 und 45 K erhalten wurden, der Gleichung (1) von Troyer et al.^[14] für die Suszeptibilität einer „zweibeinigen Leiter“ bei tiefen Temperaturen angepaßt werden. In Gleichung (1)

$$\chi_{\text{Leiter}} = \alpha T^{-1/2} \exp(-\Delta/kT) \quad (1)$$

ist α eine Konstante, die der Dispersion der Anregungsenergie entspricht und Δ ist die endliche Energiedicke im Spinanregungsspektrum. Für die Anpassung wurde Gleichung (2) herangezogen, die den Curie-Beitrag berücksichtigt, der durch die endliche Größe der Leiter sowie durch magnetische Defekte in den Kristallen zustande kommt. In Gleichung (2) ist f der

$$\chi = f \chi_{\text{Leiter}} + (1-f) \chi_{\text{Curie}} \quad (2)$$

molare Anteil von $[(\text{DT-TTF})_2]^{+}$ -Einheiten, die die regelmäßige Leiter bilden. Aus der Anpassung ergaben sich für die Parameter folgende Werte: $f = 0.98$; $\alpha = 7.22 \times 10^{-4}$ emu K^{1/2} mol⁻¹ und $\Delta/k = 78$ K ($r^2 = 0.9972$). Die gemessene Suszeptibilität wurde an Gleichung (2) in der Fassung von Barnes und Riera^[2c] angepaßt. Dabei erhält man für das Modell einer zweibeinigen Leiter (durchgezogene Linie in Abb. 4) die Austauschkopplungsparameter $J_{||}$ und J_{\perp} der Spinkonfiguration der Leiter. Die resultierenden Parameter der Anpassung sind $f = 0.980$, $J_{||}/k = -83$ K und $J_{\perp}/k = -142$ K ($r^2 = 0.9989$). Das Verhältnis von $J_{||}$ zu J_{\perp} stimmt gut mit dem Verhältnis der aus t_{\parallel} und t_{\perp} berechneten Transferintegrale überein, wenn man berücksichtigt, daß die Bausteine der Leiter Dimere sind. Der mit Hilfe des Ausdrucks $\Delta = |J_{\perp}| - |J_{||}| + J_{\perp}^2/2|J_{\perp}|^{1/4}$ aus J_{\perp} und $J_{||}$ berechnete Wert für die Spindücke Δ/k beträgt 83 K, was gut mit dem oben angegebenen Wert übereinstimmt. Daß die der paramagnetischen Spinsuszeptibilität proportionale Intensität des ESR-Signals die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die statische Spinsuszeptibilität zeigt (kleines Bild in Abb. 4), ist eine Bestätigung dafür, daß die organischen $[(\text{DT-TTF})_2]^{+}$ -Stapel die Träger des Spindeiter-Verhaltens sind.

Diese Ergebnisse zeigen, daß $[(\text{DT-TTF})_2][\text{Au}(\text{mnt})_2]$ **1** die erste Verbindung ist, bei der eine rein organische Komponente als Spindeiter fungiert. Dies eröffnet neue Möglichkeiten für den gezielten Aufbau von Leitern mit verschiedenen Strukturen und vielversprechenden magnetischen Eigenschaften.

Eingegangen am 17. April 1997 [Z 10360]

Stichwörter: Kristall-Engineering · Leitfähige Materialien · Magnetische Eigenschaften · Spindeiterverbindungen

- [1] a) E. Dagotto, T. M. Rice, *Science* **1996**, *271*, 618–623; b) Z. Hiroi, M. Takano, *Nature* **1995**, *337*, 41–43; c) D. J. Scalapino, *ibid.* **1995**, *337*, 12–13.
- [2] a) E. Dagotto, J. Riera, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 5744–5747; b) S. Gopalan, T. M. Rice, M. Sigrist, *ibid.* **1994**, *49*, 8901–8910; c) T. Barnes, J. Riera, *ibid.* **1994**, *49*, 6817–6822; d) S. R. White, R. M. Noack, D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 882–886; e) C. A. Hayward, D. Poilblanc, L. P. Lévy, *ibid.* **1995**, *75*, 926–929.
- [3] a) H. Imai, T. Inabe, T. Otsuka, T. Okuno, K. Awaga, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 6838–6840; b) R. S. Eccleston, T. Barnes, J. Brody, J. W. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2626–2629; c) M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, K. Ishida, Y. Kitakura, *ibid.* **1994**, *73*, 3463–3466; d) T. M. Rice, S. Gopalan, M. Sigrist, *Europ. Phys. Lett.* **1993**, *23*, 445–450.
- [4] M. Almeida, V. Gama, R. T. Henriques, L. Alcácer in *Inorganic and Organometallic Polymers with Special Properties* (Hrsg.: R. M. Laine), Kluwer, Dordrecht, Niederlande, **1992**, S. 163–177.
- [5] C. Rovira, J. Veciana, N. Santaló, J. Tarrés, J. Cirujeda, E. Molins, J. Llorca, E. Espinosa, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3307–3313.
- [6] J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 233–237.
- [7] A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm, A. H. Maki, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1227–1232.
- [8] J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufmann, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730–741.
- [9] Kristalldaten für $C_{24}H_{16}N_4S_{16}\text{Au}$: Kristallgröße: $0.37 \times 0.23 \times 0.065$ mm; $M_r = 1110.31$, monoklin, $P2_1/n$, $a = 16.334(1)$, $b = 3.912(1)$, $c = 27.348(2)$ Å, $\beta = 101.787(6)$ °; $Z = 2$; $V = 1710.7(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 2.16$ g cm⁻³. Die Daten wurden bei 293 K mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, das mit einer Mo-Röntgenröhre und einem Graphitmonochromator zur Selektion der

$\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ausgerüstet war, aufgenommen. Der Absorptionskoeffizient betrug $m = 5.31 \text{ mm}^{-1}$. Datenaufnahme bis $2\theta = 62^\circ$ und $-23^\circ \leq h \leq 23$, $0 \leq k \leq 5$, $-39 \leq l \leq 0$ lieferte 7898 gemessene Reflexe mit ω - 2θ -Abtastung. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionseffekte wurden korrigiert (DIFABS: maximaler Absorptionsfaktor 1254 und minimaler Absorptionsfaktor 0.793). Die Struktur wurde mit der Voll-Matrix-Methode der kleinsten Quadrate verfeinert (SHELXL-93). Die minimierte Fraktion war $\omega(F_o^2 - F_c^2)^2$ mit $\omega = 1/\sigma^2 F^2 + (AP)^2 + BP$ und $A = 0.0419$, $B = 0.57$, $P = [\text{Max}(0, F^*) + 2F_c]/3$. σ ist die aus der Zählstatistik abgeschätzte Standardabweichung. Bei Konvergenz betrugen die endgültigen R -Werte $R_1 = 0.068$, $wR_2 = 0.078$ (für alle Daten) und $R_1 = 0.027$, $wR_2 = 0.066$ (für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$). Der endgültige maximale und minimale Residualwert war 1.11 bzw. $-0.91 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100375“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [10] Wie bei früheren Untersuchungen an ähnlichen Verbindungen (L. F. Veiro, M. J. Calhorda, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4290–4294) wurden die Nicht-Diagonal-Matrixelemente H_{ij} und ein Einzel- ξ -Atomorbitalbasisset mit einem Hamilton-Operator nach der erweiterten Hückel-Methode (R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412) und mit einer modifizierten Wolfsberg-Helmholz-Formel (J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686–3692) berechnet.
- [11] Der Versuch wurde mit der sogenannten „Festfilm-Kristall-Methode“ mit monochromatischer $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) durchgeführt.
- [12] Das ESR-Spektrum zeigt bei jeder Ausrichtung des Kristalls in bezug auf das äußere Magnetsfeld eine einzige Lorentz-Linie. Die bei Raumtemperatur in den drei orthogonalen Orientierungen des Kristalls gemessenen Linienbreiten betragen $\Delta H_{pp} = 42$, 25 und 26 G mit g -Faktoren von 2.0127, 2.0050 bzw. 2.0020.
- [13] Die magnetische Suszeptibilität wurde mit der Faraday-Methode im Bereich von 4–300 K an einer polykristallinen Probe in einem Magnetsfeld von 1 T gemessen. Dabei wurde für den diamagnetischen Beitrag eine Korrektur von $4.6 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ aus tabellierten Pascal-Konstanten abgeschätzt.
- [14] M. Troyer, H. Tsunetsugu, D. Würtz, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 13515–13527.

Anionengesteuerte Strukturbildung bei Bipyridylsilber(I)-Polymeren: eine Verbindung mit helicalem, polymerem Netz**

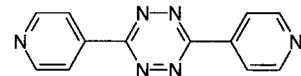
Matthew A. Withersby, Alexander J. Blake, Neil R. Champness, Peter Hubberstey,* Wan-Sheung Li und Martin Schröder*

Der Aufbau anorganischer supramolekularer Netzwerke, die durch kovalente^[1] oder Wasserstoffbrückenbindungen^[2] zusammengehalten werden, ist ein sich schnell entwickelndes Forschungsgebiet, das auch im Hinblick auf das rationale Design funktioneller Materialien wichtig ist. Verbindungen mit einer ganzen Reihe unterschiedlicher Bauweisen sind beschrieben worden, unter anderen adamantanoide,^[3–5] oktaedrische,^[6] leiterförmige,^[7] wabenartige^[8] und sogenannte ziegelmauerartige.^[9] Wir interessieren uns für die Einflüsse der Strukturen und chemischen Eigenschaften der Liganden („Ligandenfunktionalität“) auf den Aufbau von Cu^{+} - und Ag^{+} -haltigen Netzwerken^[4]

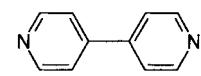
[*] Dr. P. Hubberstey, Prof. M. Schröder, M. A. Withersby, Dr. A. J. Blake, Dr. N. R. Champness, Dr. W.-S. Li
Department of Chemistry
University of Nottingham, University Park
Nottingham, NG7 2RD (Großbritannien)
Telefax: Int. +115/9513563
E-mail: P.Hubberstey@nottingham.ac.uk
M.Schröder@nottingham.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council und von der University of Nottingham unterstützt.

und berichten hier über ein, wie wir glauben, für anorganische supramolekulare Verbindungen einzigartiges helicales Strukturmotiv. In diesem Fall haben sowohl das Anion (die Struktur von $[\text{Ag}(\text{pytz})\text{X}]_\infty$ (pytz = 3,6-Di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin)^[10] unterscheidet sich für $\text{X} = \text{NO}_3^-$ deutlich von denen für $\text{X} = \text{PF}_6^-$ und BF_4^- als auch die Ligandenfunktionalität einen strukturbestimmenden Einfluß (die entsprechende 4,4'-Bipyridylverbindung $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]_\infty$ weist ein völlig anderes Strukturmotiv auf^[11]).



3,6-Di(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin



4,4'-bipy

Die Verbindung $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_\infty$ wurde in Form scharlachroter Kristalle erhalten, wenn eine Lösung von AgNO_3 in MeCN über eine von pytz in CH_2Cl_2 geschichtet wurde. Die Kristalle wuchsen in zwei Tagen und ließen sich sowohl mit einem als auch mit zwei Äquivalenten des Liganden pro Äquivalent AgNO_3 herstellen. Der Einkristallstrukturanalyse des Produkts^[12] zufolge werden die Ag^{+} -Zentren linear von zwei pytz-Liganden koordiniert: $\text{Ag}-\text{N11 } 2.154(3)$, $\text{Ag}-\text{N21 } 2.151(3) \text{ \AA}$, $\text{N11}-\text{Ag}-\text{N21 } 179.99^\circ$. So entstehen lineare Ketten aus alternierend angeordneten Ag^{+} -Zentren und pytz-Liganden, wobei die Ag^{+} -Zentren 15.34 \AA voneinander entfernt sind. Wie in $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]_\infty$ verlaufen die Ketten parallel zueinander, so daß zweidimensionale Schichten entstehen. In der 4,4'-bipy-Verbindung bilden die über Ag-Ag-Wechselwirkungen verbundenen Schichten Winkel von 90° . In der pytz-Verbindung sind die Schichten entlang einer 6_1 -Schraubenachse gestapelt, so daß ein Wendeltreppenmotiv entsteht. Jedes Ag^{+} -Zentrum wechselt schwach mit zwei NO_3^- -Ionen ($d_{\text{Ag}-\text{O}31} = d_{\text{Ag}-\text{O}32} = 2.787(2) \text{ \AA}$ ^[16]), die senkrecht zur pytz-Ag-pytz-Achse angeordnet sind, so daß die Ag^{+} -Zentren insgesamt pseudo-quadratisch-planar koordiniert sind (Abb. 1). Diese NO_3^- -Ionen verbrücken

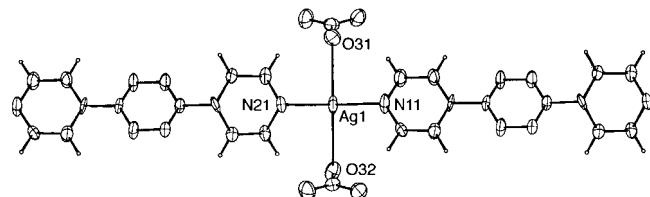


Abb. 1. Ansicht der pseudo-quadratisch-planaren Koordinationsumgebung der Silberzentren in $[\text{Ag}(\text{pytz})(\text{NO}_3)]_\infty$.

benachbarte Ketten über zwei ihrer Sauerstoffatome, so daß die Ketten über eine Rotation um 60° und über eine Versetzung um 5.18 \AA miteinander in Beziehung stehen und so das helicale Strukturmotiv bilden (Abb. 2). Obwohl die $\text{Ag}^{+}-\text{NO}_3^-$ -Wechselwirkungen schwach sind, führen sie also zur Bildung der dreidimensionalen Struktur. Die Punkte, an denen sich die Ketten kreuzen, können als Zentrum der Helix angesehen werden, und dort befinden sich überlappende Pyridineinheiten (Abb. 2 und 3). Wir glauben, daß diese Struktur bei anorganischen supramolekularen Verbindungen einzigartig ist, und halten für sehr bemerkenswert, daß sie sich wesentlich von der Struktur von $[\text{Ag}(4,4'\text{-bpy})(\text{NO}_3)]_\infty$ ^[11] unterscheidet, in