

# Ein Cobaltcluster aus der Reaktion von Cobaltpivalat mit 2,3-Dicarboxypyrazin\*\*

Pablo Alborés\* und Eva Rentschler\*

Große, mehrkernige Übergangsmetalcluster sind für die Chemie und Physik von großem Interesse, da sie mit ihren Dimensionen und physikalischen Eigenschaften in idealer Weise zwischen der mikroskopischen und makroskopischen Welt stehen und damit die Quantenmechanik mit der klassischen Physik verknüpfen. So liegen die kleinsten heute klassisch hergestellten Nanopartikel im Größenbereich der größten synthetisierten Metallcluster.<sup>[1]</sup> Eine der faszinierenden physikalischen Eigenschaften derartiger Übergangsmetalcluster ist, dass sie bei tiefen Temperaturen Einzelmolekülmagnetismus aufweisen, d.h., sie zeigen magnetische Bistabilität wie klassische makroskopische Magnete,<sup>[2]</sup> können aber zugleich auch ein Quantentunneln der Magnetisierung (QTM)<sup>[3]</sup> aufweisen, was keiner klassischen Eigenschaft entspricht. Aus diesen Gründen spielen Übergangsmetalcluster eine große Rolle in der Grundlagenforschung. Als mögliche Anwendungen werden Speichermedien<sup>[4]</sup> und Quantencomputer<sup>[5]</sup> diskutiert.

Auf der Suche nach immer größeren Übergangsmetalclustern werden ständig neue mehrkernige 3d-Metallkomplexe entdeckt, ein Ende ist noch lange nicht erreicht – das heißt, das Spiel ist offen! Unter den Homometallclustern ist ein unlängst beschriebener  $\text{Fe}_{64}$ -Cluster<sup>[6]</sup> als größte Eisen-spezies zu nennen. Bei Nickel ist der Rekordcluster noch immer ein  $\text{Ni}_{34}$ -Cluster, der schon vor mehr als zwanzig Jahren entdeckt wurde.<sup>[7]</sup> Besonders attraktiv für den Aufbau von Homometallclustern der 3d-Elemente ist sicherlich Cobalt, da es mit einer großen Vielfalt an Koordinationsumgebungen kompatibel ist. Dies gilt für Koordinationszahl wie Koordinationsgeometrie. Der bislang größte nur aus Co-Ionen aufgebaute molekulare Cluster enthält 24 Co-Zentren in Form von  $[\text{Co}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Würfeln, wobei alle Co-Ionen in der Oxidationsstufe + II vorliegen.<sup>[8]</sup> Wir stellen nun mit dem gemischvalenten  $\text{Co}_{36}$ -Cluster **1** (Schema 1) einen neuen Rekordhalter vor.<sup>[9]</sup>

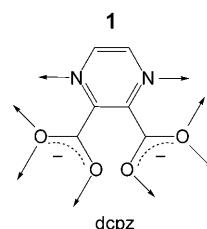
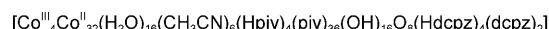
[\*] Dr. P. Alborés

Departamento de Química Inorgánica  
Analítica y Química Física-INQUIMAE (CONICET)  
Universidad de Buenos Aires (Argentinien)  
E-Mail: albores@qi.fcen.uba.ar

Dr. P. Alborés, Prof. Dr. E. Rentschler  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Johannes-Gutenberg-Universität, 55099 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: rentschl@uni-mainz.de

[\*\*] Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoc-Stipendium für P.A. P.A. gehört der Wissenschaftsgruppe CONICET an.

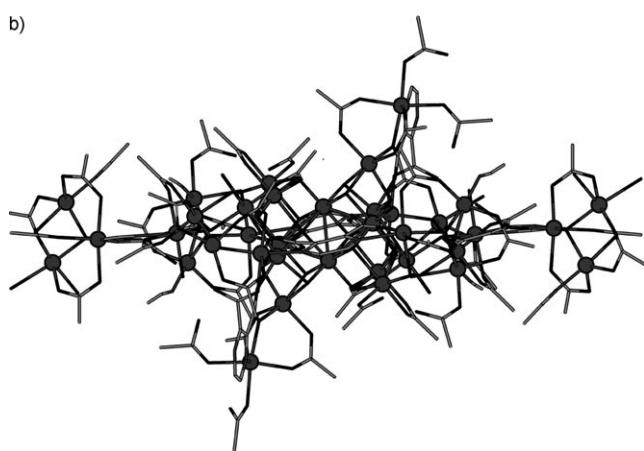
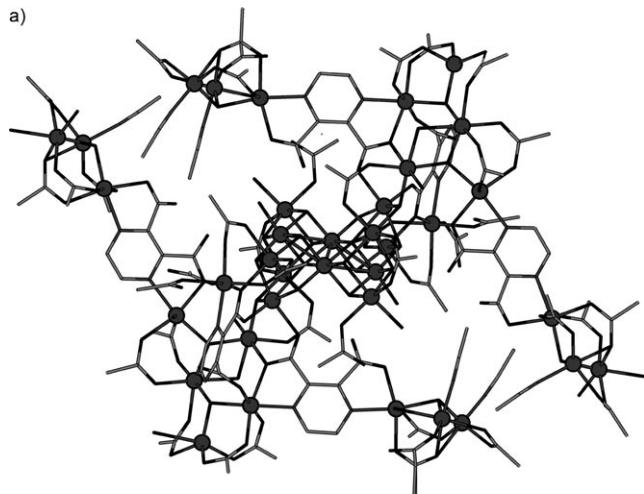
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200904743> zu finden.



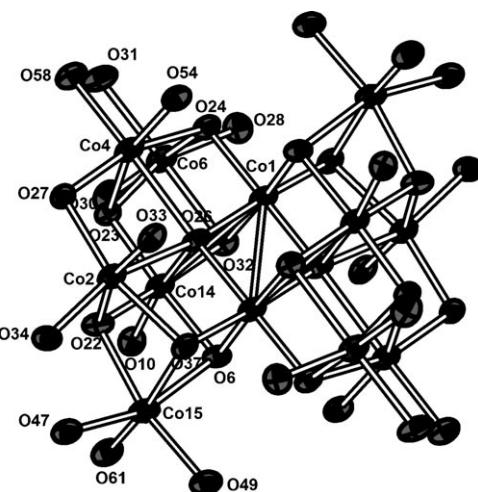
**Schema 1.** Formel von **1** sowie mögliche Koordinationsstellen des Liganden 2,3-Dicarboxypyrazin. Es ist das Dianion dcpz gezeigt. piv = Pivalat = Trimethylacetat.

Eine mögliche Strategie für den Aufbau höherdimensionaler Cluster ist die Verwendung mehrzähniger Liganden, die an mehrere Metallionen koordinieren können. Unter der Vielzahl derartiger Liganden scheint 2,3-Dicarboxypyrazin ( $\text{H}_2\text{dcpz}$ , Schema 1) fast unerforscht; lediglich einige wenige Beispiele von ein- und zweidimensionalen Systemen wurden beschrieben.<sup>[10]</sup> Keine diskreten zwei- oder mehrkernigen Verbindungen sind bekannt. Das Dianion dcpz enthält nicht nur die als Brückenligand geeignete Pyrazineinheit als N-Donor, sondern auch zwei Carboxylatgruppen, die dem Liganden eine Mehrzähligkeit verleihen, wie sie für das Design mehrkerniger Cluster benötigt wird.

Wir haben die Reaktion dieses Liganden in Acetonitril mit dem  $\text{Co}^{\text{II}}$ -pivalat  $[\text{Co}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_4(\text{H}^{\text{piv}})_4]$  untersucht, das bereits mehrfach zur Synthese von Cobaltclustern eingesetzt<sup>[11]</sup> und von uns kürzlich als Wiederholungseinheit eines eindimensionalen Systems verwendet wurde.<sup>[12]</sup> Unabhängig vom dcpz/Co-Verhältnis kristallisierte nach einigen Tagen ein einheitliches Produkt in Form violetter, dünner Plättchen.<sup>[13]</sup> Wenngleich nicht von höchster Qualität, konnten doch für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Strukturverfeinerung ergab schließlich den  $\text{Co}_{36}$ -Cluster **1**<sup>[14]</sup> mit Rekordgröße. Er kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit und näherungsweise 24 Wassermolekülen, die eine starke Fehlordnung aufweisen. Dazu kommen 7 Moleküle Acetonitril und 1 Molekül Pivalinsäure als Solvathülle. Der Cluster ist annähernd rhomboedrisch, und zwei der Flächen sind zusätzlich überdacht, wodurch eine Verzerrung entsteht (Abbildung 1). Einen besseren Eindruck von der Struktur bietet die raumfüllende Darstellung (siehe Hintergrundinformationen). Die Überdachungen führen zu einem verzerrt axial gestauchten Oktaeder als Gesamtform, dessen äquatoriale Kanten etwa 3 und 2 nm und dessen axiale etwa 2 und 2.5 nm lang sind. Damit liegt die räumliche Ausdehnung des Clusters in der gleichen Größenordnung wie die der kleinsten bisher beschriebenen Nanopartikel, womit ein



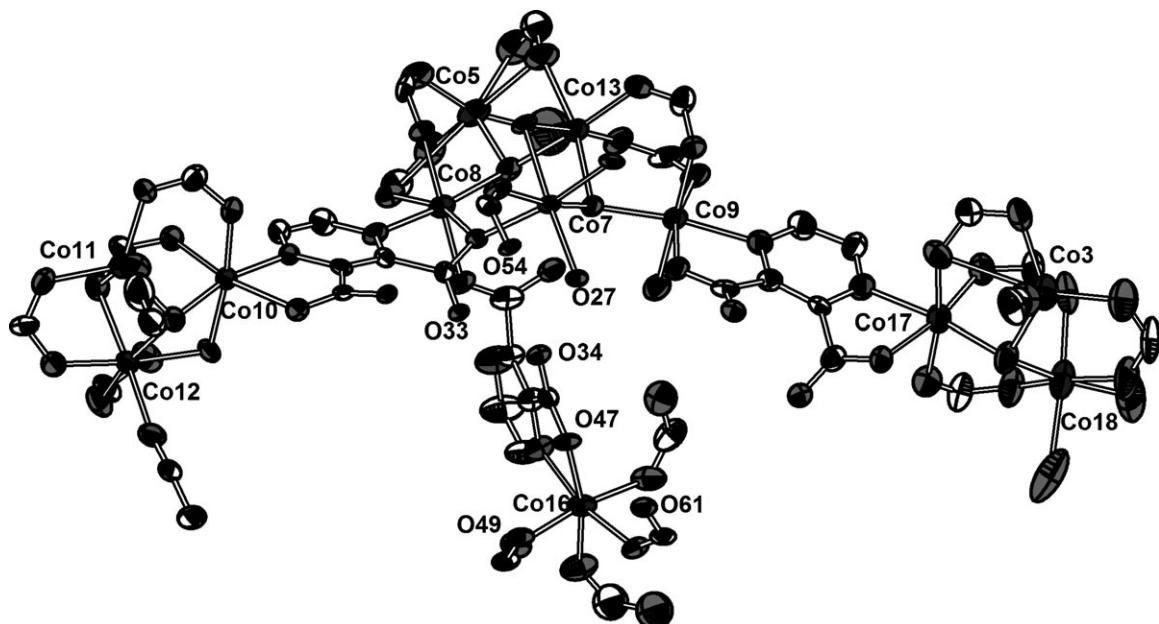
**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1** in zueinander orthogonalen Ansichten. Zur besseren Übersicht wurde auf Beschriftungen sowie die Wiedergabe der *tert*-Butylgruppen und Wasserstoffatome verzichtet. Die Co-Ionen sind als Kugeln gezeigt.



**Abbildung 2.** ORTEP-Darstellung (30% Wahrscheinlichkeit) des inneren  $\text{Co}_{12}$ -Kerns. Zur besseren Übersicht sind nur die Co- und O-Atome gezeigt.

Treffen der beiden „Welten“, der quantenmechanischen und der klassischen, perfekt ist.

Eine genauere Betrachtung der Struktur lässt eine hierarchische Anordnung innerhalb des  $\text{Co}_{36}$ -Clusters erkennen. Der sauerstoffverbrückte innere  $\text{Co}_{12}$ -Kern besteht aus vier kondensierten Heterocubanen, wobei zwei der kantenverknüpften Würfel zusätzlich über zwei Ecken verknüpft sind (Abbildung 2). An diesen inneren Kern sind inversionssymmetrisch zwei Bumerang-ähnliche  $\text{Co}_{11}$ -Flügel geknüpft, die jeweils einen Seitenarm mit einem einzelnen Co-Ion aufweisen (Abbildung 3 und Hintergrundinformationen). Der Gesamtaufbau kann also als ein  $\text{Co}_{12}$ -Kern aus mehreren Heterocubanen beschrieben werden, der von zwei identischen  $\text{Co}_{12}$ -Flügeln eingespannt wird, was schließlich den  $\text{Co}_{36}$ -Cluster ergibt.



**Abbildung 3.** ORTEP-Darstellung (30% Wahrscheinlichkeit) eines der  $\text{Co}_{12}$ -Flügel. *tert*-Butylgruppen und Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Alle Co-Atome, aber nur die O-Atome, an die das innere  $\text{Co}_{12}$ -Heterocuban gebunden ist, sind beschriftet.

Bereits 2003 wurde ein ähnlicher  $\text{Co}_{12}$ -Kern in einem  $\text{Co}_{14}$ -Pivalat-Cluster identifiziert, der der Formel  $\{\text{Co}^{\text{III}}_6\text{Co}^{\text{II}}_8\}$  zu gehorchen scheint,<sup>[11]</sup> wie aus den Co-O-Bindungslängen aller Co-Koordinationsumgebungen geschlossen wurde. Diese  $\text{Co}_{14}$ -Struktur scheint auch im Komplex **1** enthalten zu sein, doch deuten hier alle metrischen Parameter auf vier  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Besetzungen mit Bindungslängen zwischen 1.873(8) und 1.959(9) Å sowie auf zehn  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Besetzungen mit Bindungslängen zwischen 1.998(9) und 2.456(9) Å hin (siehe Hintergrundinformationen). Somit wird der innere  $\text{Co}_{12}$ -Kern von **1** mit der Formel  $\{\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Co}^{\text{II}}_8\}$  beschrieben, wobei Co1 und Co14 (und die zu ihnen symmetriäquivalenten Atome) die Oxidationsstufe + III haben (BVS-Rechnungen stützen diese Annahme). Ordnet man Co7 (und dem zu ihm symmetriäquivalenten Atom) die Oxidationsstufe + II zu, ist der  $\text{Co}_{14}$ -Kern vollständig.

Die nähere Betrachtung des Aufbaus der beiden äquivalenten  $\text{Co}_{12}$ -Flügel ergab eine supramolekulare Anordnung: Ein zentraler  $\text{Co}_5$ -Teil ist über dcpz mit zwei  $\text{Co}_3$ -Einheiten verbrückt und bildet so das abgewinkelte  $\text{Co}_{11}$ -Fragment, das zusätzlich durch den dcpz-Liganden (O-N,O'-Modus) mit einem einzelnen oktaedrisch koordinierten Co-Zentrum verbunden ist (siehe Hintergrundinformationen). Es wird angenommen, dass alle Plätze  $\text{Co}^{\text{II}}$  entsprechen (BVS-Rechnungen stützen wiederum die Zuordnung), da die Co-O-Bindungslängen zwischen 1.945(12) und 2.233(11) Å liegen. Bemerkenswert ist, dass  $\text{Co}_5$  und  $\text{Co}_{11}$  eine tetraedrische Umgebung haben.

Es ist keine einfache Aufgabe, die genaue Formel für den  $\text{Co}_{36}$ -Cluster zu bestimmen, da nicht alle aciden Protonen der Liganden bei der Kristallstrukturverfeinerung gefunden werden konnten. Die äußerst komplexen Intracluster-Wasserstoffbrückenbindungen schließen koordinierte Liganden (Pivalat, Hydroxy, Oxo, Aqua und dcpz) sowie Solvatmoleküle (siehe Hintergrundinformationen) ein, was die Aufgabe noch schwieriger macht. Um sie zu lösen, muss der Gesamtcluster in kleineren Clustereinheiten analysiert werden.

Eine mögliche Formulierung für den zentralen  $\text{Co}_{12}$ -Kern ist  $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Co}^{\text{II}}_8(\text{piv})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_6\text{O}_8]^{2+}$  (siehe Hintergrundinformationen), wobei acht Sauerstoffatome nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, sondern als  $\mu$ -Oxoliganden fungieren und die  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Koordinationsumgebung als  $\mu_5$ - oder  $\mu_3$ -Oxobrücken vervollständigen. Die verbleibenden  $\mu_3$ -verbrückenden einzelnen Sauerstoffatome ordnen wir den Hydroxoliganden zu (alle an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt) und die terminalen einzelnen Sauerstoffatome den Aqualiganden (ebenfalls an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt). Bei den  $\mu_2$ -verbrückenden Pivalatliganden handelt es sich mit Sicherheit um deprotonierte Spezies, und die nichtverbrückenden bilden starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den terminalen Wasserliganden, weshalb auch sie als deprotoniert angenommen werden.

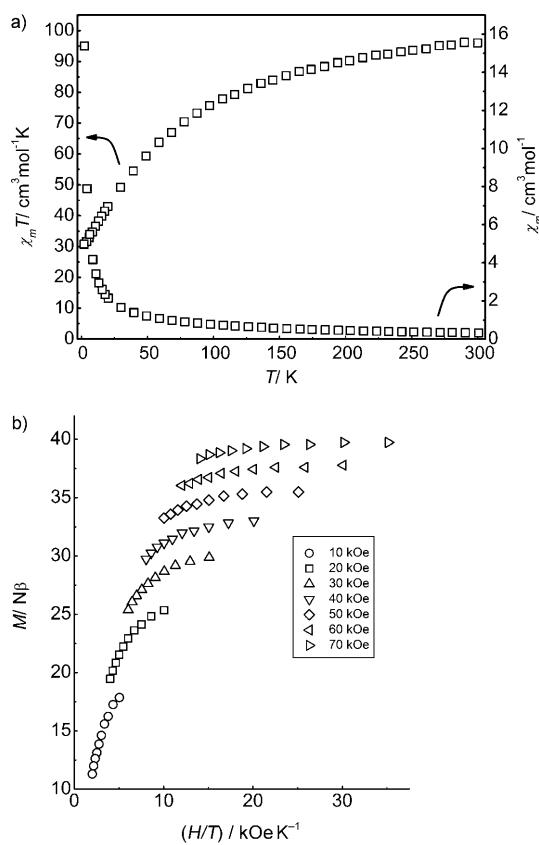
Für die  $\text{Co}_5$ -Einheiten der  $\text{Co}_{12}$ -Flügel ist die Formulierung als  $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\text{piv})_6(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dcpz})]^-$  mit einem vollständig deprotonierten dcpz-Liganden naheliegend, der vier Co-Zentren verbrückt (siehe Hintergrundinformationen). Die Seitenarm-Co-Einheit lässt sich als  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{piv})_2(\text{HPiv})_2]$ , mit zwei  $\mu_2$ -verbrückenden Pivalatliganden und zwei nichtverbrückenden, an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten

Pivalinsäureliganden, beschreiben (siehe Hintergrundinformationen). Das verbleibende Rückgrat der  $\text{Co}_5$ -Einheit besteht aus zwei eckenverknüpften  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})]$ -Dreiecken. Eines der beiden wird weiter durch drei zusätzliche  $\mu_2$ -Pivalatbrücken zusammengehalten, das andere verfügt über eine weitere  $\mu_2$ -AquaBrücke und zwei  $\mu_2$ -Pivalatbrücken. Terminalen Aqualiganden vervollständigen die Koordinationssphäre.

Die zwei  $\text{Co}_3$  Untereinheiten der  $\text{Co}_{12}$ -Flügel sind sich sehr ähnlich. Die treffendsten Formulierungen lauten  $[\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{Piv})_4(\text{OH})(\text{Hdcpz})(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  und  $[\text{Co}^{\text{II}}_3(\text{Piv})_4(\text{OH})(\text{Hdcpz})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{CN})]$  (siehe Hintergrundinformationen). Die erste Untereinheit ist ein  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$ -Kern mit drei zusätzlichen  $\mu_2$ -Pivalat-Brücken. Dagegen ist die zweite eine  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})]$ -Einheit mit drei zusätzlichen  $\mu_2$ -Pivalat- und einer weiteren  $\kappa^2\text{O},\text{O}'\mu_3$ -Pivalatbrücke. Im letztgenannten Kern ist das verbrückende  $\mu_2\text{-H}_2\text{O}$  durch das O25-Atom der Pivalatbrücke ersetzt (siehe Hintergrundinformationen). In beiden  $\text{Co}_3$ -Einheiten ist der dcpz-Ligand einfach protoniert und verbrückt sie jeweils mit der  $\text{Co}_5$ -Einheit; im Fall des  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})]$ -Kerns  $\kappa^4\text{N},\text{O},\text{N}',\text{O}'\mu_2$ , im Fall von  $[\text{Co}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$  über  $\kappa^5\text{N},\text{O},\text{N}',\text{O}',\text{O}'\mu_4$  mit dem  $\text{Co}_5$ - und dem inneren  $\text{Co}_{12}$ -Kern. Die protonierten Carboxylatgruppen des Hdcpz-Liganden sind stark in Wasserstoffbrücken involviert. Nur wenige Beispiele von  $\text{Co}^{\text{II}}_3(\mu_3\text{-OH})$ -Komplexen sind in der Literatur zu finden,<sup>[15]</sup> darunter keiner, der ein  $[\text{Co}^{\text{II}}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-H}_2\text{O})]$ - oder  $[\text{Co}^{\text{II}}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa^2\text{O},\text{O}',\mu_3\text{-OOCR})]$ -Motiv zeigt, wie es hier in **1** beobachtet wird.

Fasst man alle Untereinheiten des inneren  $\text{Co}_{12}$ -Kerns und der symmetriäquivalenten  $\text{Co}_{12}$ -Flügel zusammen, erhält man den neutralen  $\text{Co}_{36}$ -Cluster **1**. Zusammen mit den modellierten Lösungsmittelmolekülen im Kristall erhält man die Summenformel:  $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Co}^{\text{II}}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{HPiv})_4(\text{Piv})_{36}(\text{OH})_{16}(\text{O})_8(\text{Hdcpz})_4(\text{dcpz})_2] \cdot 24\text{H}_2\text{O} \cdot 7\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{HPiv}$ . Die Elementaranalyse der im Vakuum getrockneten Kristalle stimmt mit dieser Formel, abzüglich aller Acetonitrilmoleküle, überein.

Der Rekordgehalt an Cobaltzentren in der Oxidationsstufe + II in Komplex **1** (32; die 4 oktaedrisch koordinierten  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Ionen haben sicher abgeschlossene Schalen) macht zweifellos eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften interessant. Es wurden erste Messungen der Temperaturabhängigkeit (2–300 K) der magnetischen Suszeptibilität bei 0.1 T vorgenommen sowie Magnetisierungsdaten bei verschiedenen Feldstärken (10–70 kOe) im Temperaturbereich von 2–5 K bestimmt (Abbildung 4). Der Wert für  $\chi_m T$  bei 300 K ist mit  $96.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  signifikant höher als der erwartete Spin-only-Wert ( $g = 2.0$ ) für 32 nichtwechselwirkende Ionen mit  $S = 3/2$  ( $59.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ). Dieser Unterschied kann dem Orbitalbeitrag von  $\text{Co}^{\text{II}}$  zugeschrieben werden, der bekanntermaßen im Oktaederfeld signifikant ist.<sup>[16]</sup> Ein realistischer  $g$ -Wert liegt im Bereich von 2.4–2.6, was zu  $\chi_m T$ -Werten zwischen 86.4 und  $101.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  führt, die gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Die kontinuierliche Abnahme von  $\chi_m T$  mit abnehmender Temperatur ist typisch für eine dominante antiferromagnetische Wechselwirkung, wobei Orbitalbeiträge nicht außer Acht gelassen werden dürfen, da auch sie den Gesamtverlauf be-



**Abbildung 4.** a)  $\chi_m$  und  $\chi_m T$  von **1** (Pulverprobe) als Funktion der Temperatur  $T$  bei einem angelegten Feld von 0.1 T. b) Auftragung von  $M$  gegen  $H/T$  für dieselbe Probe, gemessen zwischen 2 und 5 K sowie bei einem angelegten Feld zwischen 10 und 70 kOe.

einflussen.<sup>[16]</sup> Unter 5 K erreicht  $\chi_m T$  ein Plateau mit einem Wert von  $30.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  bei 2 K. Dieser Wert ungleich null sowie die stetige Abnahme von  $\chi_m$  beim Abkühlen lassen auf einen magnetischen Grundzustand schließen oder alternativ auf einen diamagnetischen Grundzustand mit niedrig liegenden magnetisch angeregten Zuständen, die bei 2 K besetzt sind.

Die reduzierten Magnetisierungsdaten im Bereich von 2–5 K liefern mehr Informationen (Abbildung 4b). Oberhalb 40 kOe ist eine Sättigung der Magnetisierung ohne Überlagerung der Magnetisierungskurven zu beobachten, was auf Nullfeldaufspaltung oder eine Mischung der Spinzustände hinweist. Der Sättigungswert von  $40 \text{ N}\beta$  bei der maximal angelegten Feldstärke von 70 kOe deutet unter Annahme eines Spin-only-Modells auf einen  $S = 16$ -Grundzustand mit einem  $g$ -Wert von ca. 2.5 hin. Dieser Sättigungswert stimmt nicht mit dem für  $\chi_m T$  bei 2 K erhaltenen Wert ( $30.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ) überein, der auf einen  $S = 6$ -Grundzustand hinweist. Um dies zu klären und um eine etwaige langsame Relaxation der Magnetisierung von **1** zu erkennen, wurden Nullfeld-Wechselstrom-Suszeptibilitätsmessungen zwischen 2 und 10 K und bei Frequenzen von 10, 400, 750, 1100 und 1500 Hz durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen). Die Extrapolation von  $\chi' T$  auf 0 K ergibt einen Wert von  $32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , der einen  $S = 6$ -Grundzustand bestätigt und mit den Daten aus

Gleichstrom-Suszeptibilitätsmessungen in Einklang ist. Bis hinunter zu 2 K ist kein phasenverschobenes Signal zu beobachten, d.h., zumindest oberhalb dieser Temperatur spielt eine langsame Relaxation der Magnetisierung keine Rolle. Die beste Erklärung für die nichtüberlagerten reduzierten Magnetisierungsdaten bietet das Vorhandensein niedrig liegender angeregter Spinzustände mit höheren  $S$ -Werten, die bei höheren Feldstärken besetzt werden. Diese Hypothese wird auch durch die nichtvorhandene Sättigung der Magnetisierung bei 2 K bei höheren Feldstärken gestützt (siehe Hintergrundinformationen).

Was kann nun über den angenommenen  $S = 6$ -Grundzustand unter Berücksichtigung der molekularen Architektur von Komplex **1** gesagt werden? Im Hinblick auf die Austauschwechselwirkungen als Folge der diamagnetischen  $\text{Co}^{III}$ -Ionen im zentralen  $\text{Co}_4$ -Kern kann die gesamte Struktur als zwei kovalent gebundene, aber magnetisch isolierte  $\text{Co}_{16}$ -Flügel verstanden werden (siehe Hintergrundinformationen). Unabhängig vom Kopplungsschema innerhalb dieser  $\text{Co}$ -Einheiten scheint es klar, dass die magnetischen Eigenschaften des  $\text{Co}_{36}$ -Clusters mithilfe eines supramolekularen  $\text{Co}_{16}$ – $\text{Co}_{16}$ -Dimers ohne oder mit vernachlässigbar kleinen Austauschwechselwirkungen zwischen den Einheiten analysiert werden müssen. Dieser Ansatz ergibt einen Grundzustand aus zwei identischen, nichtwechselwirkenden  $S = 4$ -Systemen. Um mehr über den Ursprung des  $S = 4$ -Grundzustands der  $\text{Co}_{16}$ -Einheiten und das Vorliegen oder Nichtvorliegen anisotroper Komponenten aussagen zu können, werden weitere Untersuchungen benötigt. Aufgrund der Größe und Komplexität des Moleküls ist dies keine einfache Aufgabe.

Wir haben mit der Synthese und Charakterisierung des  $\text{Co}_{36}$ -Clusters **1** einen neuen Rekord bei den Co-Clustern aufgestellt und damit bewiesen, dass die maximale Größe für mehrkernige Übergangsmetallcluster bislang nicht erreicht ist. Darüber hinaus ist **1** das erste Beispiel einer mehrkernigen diskreten Koordinationsverbindung, die 2,3-Dicarboxypyrazin als Liganden enthält, und belegt dessen besondere Eigenschaften für das Design und den Aufbau mehrkerniger Systeme in der Übergangsmetallchemie.

### Experimentelles

1 g (1.05 mmol)  $[\text{Co}_3(\text{OH}_2)(\text{piv}_4)(\text{H piv}_4)]$  wurde in 150 mL Acetonitril gelöst. Zu der dunkelvioletten Lösung wurden 0.057 g (0.34 mmol) festes 2,3-Dicarboxypyrazin gegeben, und die Mischung wurde bei Raumtemperatur ca. 12 h stark gerührt. Anschließend wurde ein weißer Rückstand abfiltriert und die schwach violette Lösung bei Raumtemperatur zum Verdunsten des Lösungsmittels stehen gelassen. Nach rund einer Woche hatten sich große violette Plättchen gebildet, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Einer dieser Kristalle wurde für die Messung eingesetzt, die restlichen wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.053 g (ca. 10%). Gleiche Reaktionsbedingungen, jedoch unterschiedliche Co/dcpz-Verhältnisse führten zu ähnlichen Ausbeuten. Für den getrockneten Feststoff ergab eine C,H,N-Analyse (C 35.10, H 5.35, N 1.92) die Zusammensetzung **1**(–6  $\text{CH}_3\text{CN}$ )·1( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C-COOH}$ ·16  $\text{H}_2\text{O}$  (für  $\text{C}_{241}\text{H}_{470}\text{Co}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_{162}$  ber.: C 35.09, H 5.74, N 2.04).

Eingegangen am 25. August 2009  
Online veröffentlicht am 4. November 2009

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · Cobalt · Dicarboxypyrazine · Magnetische Eigenschaften

- [1] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2169–2173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117–2121.
- [2] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66–71; D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 278–309; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297.
- [3] L. Thomas, F. Lionti, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145–147.
- [4] M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1731–1737; M. Cavallini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz-Molina, M. Massi, C. Albonetti, C. Rovira, J. Veciana, F. Biscarini, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 910–914; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 888–892.
- [5] G. A. Timco, S. Carretta, F. Troiani, F. Tuna, R. J. Pritchard, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, A. Ghirri, A. Candini, P. Santini, G. Amoretti, M. Affronte, R. E. P. Winpenny, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 173–178; J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado, D. Loss, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1672–1677.
- [6] T. Liu, Y. J. Zhang, Z. M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10500–10501.
- [7] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 993–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993–995.
- [8] E. K. Brechin, S. G. Harris, A. Harrison, S. Parsons, A. G. Whittaker, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **1997**, 653–654.
- [9] Nach Fertigstellung dieses Manuskripts wurde ein  $\text{Co}_{32}$ -Cluster in einem *tert*-Butylthiacalixarene-Gerüst beschrieben: Y. Bi, X.-T. Wang, W. Liao, X. Wang, X. Wang, H. Zhang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11650–11651.
- [10] C. J. O'Connor, C. L. Klein, R. J. Majeste, L. M. Trefonas, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 64–67; F. Nepveu, M. Berkaoui, L. Walz, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 1465–1466; Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 942–945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 920–923.
- [11] G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Hellwell, A. Parkin, S. Parsons, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5142–5161.
- [12] P. Alborés, E. Rentschler, *Dalton Trans.* **2009**, 2609–2615.
- [13] Die an drei verschiedenen Proben gemessenen Zellparameter bestätigen das Vorliegen immer desselben Produkts.
- [14] Kristallstrukturdaten von  $\mathbf{1}\text{-H}(\text{piv})\text{-7CH}_3\text{CN}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{267}\text{H}_{420}\text{Co}_{36}\text{N}_{25}\text{O}_{170}$ ):  $M_r = 8821.76$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 27.122(2)$ ,  $b = 22.3828(18)$ ,  $c = 37.514(3)$  Å,  $\beta = 102.665(2)$ °,  $V = 22219(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 173$  K,  $F(000) = 9058$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.319$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.384$  mm<sup>-1</sup> ( $\lambda = 0.71073$  Å), 139187 gemessene Reflexe, davon 31999 unabhängig, 2089 verfeinerte Parameter, 159 Einschränkungen,  $R_1(F) = 0.0962$ ,  $wR_2(F^2) = 0.2373$  für 12035 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . CCDC 740338 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.
- [15] M. Lukasiewicz, Z. Ciunik, J. Mazurek, J. Sobczak, A. Staron, S. Wolowiec, J. J. Ziolkowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1575–1579; D. A. Handley, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *314*, 1–13; T. C. Higgs, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 291–297; R. A. Reynolds, W. O. Yu, W. R. Dunham, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2721–2722; M. J. Grannas, B. F. Hoskins, R. Robson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1071–1079.
- [16] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-Garcia, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3432–3445.