

hinzugefügt, anschließend wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 100 \text{ mL}$ ) extrahiert. Die organische Schicht wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  ( $2 \times 150 \text{ mL}$ ) gewaschen, dann über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde über eine Kieselgelsäule mit Essigester-*n*-Hexan-Ethanol (5:4:1, v/v) als Eluierungsmitel gereinigt. Dies ergab **3** (8.35 g, 80% Ausbeute) als blaßgelbes Öl.  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.17$  (br. s, 2 H; OH), 3.55–3.85 (m, 16 H), 4.66 (s, 4 H;  $\text{ArCH}_2$ ), 7.25–7.50 (m, 3 H; ArH);  $\text{HR-MS}$  (EI):  $m/z$  392.08548 (ber. 392.08345) ( $M^+$ ).

**4:** Unter  $\text{N}_2$  wurde eine Lösung aus **2** (5.31 g, 15.5 mmol) und **3** (6.08 g, 15.5 mmol) in THF (40 mL) sehr langsam zu einer zum Rückfluß erhitzen Suspension aus  $\text{NaH}$  (1.51 g, 55% in Öl, 34.6 mmol) in THF (900 mL) gegeben, und anschließend wurde das Gemisch drei Tage lang zum Rückfluß erhitzt. Nach Beenden der Reaktion durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL) verdünnt, mit 3 N  $\text{HCl}$  (100 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) und Kochsalzlösung (100 mL) gewaschen und anschließend mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde mit heißem *n*-Hexan extrahiert, wobei **4** als Rohprodukt anfiel, das durch Umkristallisieren aus Essigester gereinigt wurde. Ausbeute: 3.00 g, 34%. Schmp. 108–110 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.74$  (s, 16 H), 4.61 (s, 8 H;  $\text{ArCH}_2$ ), 6.90–7.45 (m, 6 H; ArH);  $\text{MS}$  (EI):  $m/z$  576 ( $M + 4$ , 2.4%), 574 ( $M + 2$ , 4.7), 572 ( $M^+$ , 2.5).

**1(red):** Zu einer Lösung von **4** (401 mg, 0.698 mmol) in THF (100 mL) wurde bei –78 °C unter Stickstoff 1.54 M *n*BuLi in *n*-Hexan (1.30 mL, 2.00 mmol) hinzugefügt. Das Gemisch wurde bei –78 °C 4.5 h gerührt, anschließend wurde **S<sub>8</sub>** (69 mg, 2.15 mmol) hinzugegeben. Nach weiterem Röhren für 1 h bei –78 °C wurde das Gemisch allmählich auf ca. 5 °C erwärmt und danach mit 3 N  $\text{HCl}$  (1 mL) versetzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) verdünnt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeengt. Umkristallisieren aus Essigester ergab **1(red)**. Ausbeute: 108 mg, 32%, Schmp. 160–163 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.60$ –3.85 (m, 16 H), 4.61 (s, 8 H;  $\text{ArCH}_2$ ), 4.82 (s, 2 H; ArSH), 7.00–7.35 (m, 6 H; ArH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 69.89$ , 70.62, 73.16, 124.86, 129.45, 134.30, 136.06;  $\text{IR(KBr)}$ :  $\tilde{\nu} = 2532$  (SH)  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{HR-MS}$  (FAB):  $m/z$  503.1553 (ber. 503.1538) ( $[M + \text{Na}^+]$ ).

**1(ox):** Eine Lösung von **1(red)** (24 mg, 0.050 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) wurde bei Raumtemperatur 15 min lang mit 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 mL) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (50 mg) in  $\text{H}_2\text{O}$  (25 mL) gemischt. Die organische Schicht wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) und Kochsalzlösung (20 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend im Vakuum eingeengt, wobei **1(ox)** (23 mg, 96%) erhalten wurde.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (200 MHz) und dünnschichtchromatographisch konnte kein Nebenprodukt nachgewiesen werden. Schmp. 139–142 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.60$ –3.85 (m, 16 H), 4.71 (s, 8 H;  $\text{ArCH}_2$ ), 7.30–7.45 (m, 6 H; ArH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 70.55$ , 71.85, 72.21, 127.79, 129.74, 130.62, 143.69;  $\text{HR-MS}$  (FAB):  $m/z$  479.1576 (ber. 479.1562) ( $[M + \text{H}^+]$ ).

Reduktion von **1(ox)** zu **1(red)**: Zu einer Lösung von **1(ox)** (140 mg, 0.29 mmol) in THF (40 mL) wurde bei Raumtemperatur  $\text{NaBH}_4$  (25 mg, 0.66 mmol) gegeben. Das Gemisch wurde 30 min gerührt und anschließend mit 3 N  $\text{HCl}$  (5 mL) versetzt. Nach Einengen im Vakuum wurde der mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) verdünnte Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  (25 mL) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und danach im Vakuum eingeengt, wobei ein Rohprodukt anfiel, das beim Umkristallisieren aus Essigester **1(red)** (134 mg, 96%) ergab.

Eingegangen am 22. März 1994 [Z 6784]

- [1] Übersichten: a) J. J. Rebek, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 258–264; b) I. Tabushi, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 581–586.
- [2] a) T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6211–6214; b) T. Nabeshima, T. Inaba, T. Sagae, N. Furukawa, *ibid.* **1990**, *31*, 3919–3922; c) T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, S. Ohshima, T. Hosoya, Y. Yano, *ibid.* **1990**, *31*, 6543–6546; d) T. Nabeshima, T. Inaba, N. Furukawa, T. Hosoya, Y. Yano, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1407–1416, zit. Lit.
- [3] C. R. Cantor, P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry, Part I*, Freeman, New York, **1980**, S. 293–295.
- [4] Weitere Redoxsysteme: a) T. Saji, I. Kinoshita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 716–717; b) L. Echeverria, M. Delgado, V. J. Gatto, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6825–6826; c) L. E. Echegoyen, K. Y. Hyunsook, V. J. Gatto, G. W. Gokel, L. Echegoyen, *ibid.* **1989**, *111*, 2440–2443.
- [5] a) M. Raban, J. Greenblatt, F. Kandil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1409–1411; b) S. Shinkai, K. Inuzuka, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1983**, 747–750; c) S. Shinkai, K. Inuzuka, K. Hara, T. Sone, O. Manabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2150–2155; d) S. Shinkai, K. Inuzuka, O. Miyazaki, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3950–3955.
- [6] T. Nabeshima, A. Sakiyama, A. Yagyu, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5287–5288.
- [7] a) F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1784–1788; b) M. Newcomb, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6405–6410.
- [8] Im Falle von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  wurden durch **1(red)** (**1(ox)**) 1.6 (1.6), 1.6 (3.8) bzw. 1.9 (2.2)% der Anfangsmenge des Pikrats extrahiert.
- [9] Extrahierbarkeit [%] =  $\{[\text{Metall-}]\text{Ion}_{\text{org}}/3 \times 10^{-4} \text{ M}\} \times 100$ .

[10]  $\lambda_{\text{max}}$  von **1(red)** (249 nm,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) war in Gegenwart von  $\text{AgNO}_3$  auf ca. 300 nm verschoben.

[11] Teilweise Dissoziation der Thiolgruppen von **1(red)** wird durch die Abnahme des pH-Wertes (5.2 → 3.3) der wäßrigen  $\text{Ag}^+$ -Lösung nach Erreichen des Extraktionsgleichgewichts nahegelegt.

[12] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; b) F. Stoddart, *Chem. Br.* **1991**, 714–718.

## Ein zweidimensionales, tetragonales Kupfer(II)-Schichtgitter: Struktur und magnetische Eigenschaften von $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{O}_4\text{Cl}_2)(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)]_n$

Satoshi Kawata, Susumu Kitagawa\*, Mitsuru Kondo, Isamu Furuchi und Megumu Munakata

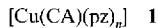
Übergangsmetall-Koordinationspolymere wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht. Dabei konnten vor allem Fortschritte sowohl bei der theoretischen Behandlung dieser Verbindungen als auch bei ihren möglichen Anwendungen als Werkstoffe erzielt werden<sup>[1]</sup>. Zu nennen wäre hier vor allem die Herstellung und Charakterisierung von molekularen Magneten und von Oxid-Supraleitern<sup>[2]</sup>. Einige dieser Verbindungen werden als zweidimensionale (2D) Systeme mit bemerkenswerten kooperativen Effekten betrachtet. Neuartige 2D-Verbindungen auf der Basis von Übergangsmetallkomplexen sind daher von aktuellem Interesse.

Übergangsmetallkomplexe können sich auf alle möglichen Arten zu größeren Verbänden anordnen; besonders attraktiv im Zusammenhang mit kooperativem magnetischem Verhalten und mit Leitfähigkeitsphänomenen sind 2D-Koordinationspolymere mit gekoppelten lokalisierten Metall-d-Elektronen und delokalisierten Ligand- $\pi$ -Elektronen. Speziell 2D-Kupferpolymere sind Systeme der Wahl, um eine neue leitende und magnetische Phase, einen Spezialfall des Hubbard-Modells, zu realisieren, wo sich an jeder Ecke eines quadratischen Gitters ein einzelner Spin befindet<sup>[3]</sup>. Viele Metallhalogenide, -chalkogenide und -hydroxide haben schichtartige Strukturen<sup>[2c]</sup>. Schichtverbindungen auf molekularer Basis mit über einer Fläche gekoppelten Metallspins sind dagegen noch immer selten. Dies ist auf den Mangel an Methoden zur Verknüpfung, monomerer Einheiten zurückzuführen. Es gibt jedoch 1D-Koordinationspolymere<sup>[2c, 4]</sup>, und kooperative Phänomene wurden an mehreren 1D-Polymeren beobachtet, die verbrückende organische Liganden wie Oxalat<sup>[5]</sup>, Quadratsäure-Anionen<sup>[6]</sup> und 3,6-substituierte 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone ( $\text{H}_2(\text{R}_2\text{DHBQ})$ )<sup>[7]</sup> enthalten. Ein brauchbarer Weg ist, “netzwerkartige” 2D-Koordinationspolymere aus 1D-Polymeren als Kette und zusätzlichen Liganden als “Quervernetzer” der linearen Ketten herzustellen. Entscheidend ist hierbei die Wahl verbrückender Liganden: Diese sollen die 1D-Polymeren verknüpfen, ohne die Kettenstrukturen aufzubrechen.

Chloranilsäure ( $\text{H}_2\text{CA}$ ), entspricht  $\text{R} = \text{Cl}$  in  $\text{H}_2(\text{R}_2\text{DHBQ})$  gibt 1D-Ketten mit  $\text{Ca}^{II}$ -,  $\text{Sr}^{II}$ - und  $\text{Y}^{III}$ -Ionen, die untereinander durch  $\text{CA}^{2-}$  oder andere Brückenliganden wie Wassermoleküle verknüpft sind<sup>[7b, i]</sup>. Diese Ergebnisse veranlaßten uns nun, CA-

[\*] Prof. Dr. S. Kitagawa, Dr. S. Kawata, Dr. M. Kondo  
Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University  
Minami Ohsawa  
Hachiouji, Tokyo, 192-03 (Japan)  
Telefax: Int. +426/77-2525  
I. Furuchi, Prof. Dr. M. Munakata  
Department of Chemistry, Kinki University (Japan)

Ketten von Übergangsmetallen als Ketten zu benutzen. Wir konnten nun das 2-D-Polymer **1** (pz = Pyrazin) synthetisieren



und charakterisieren, bei dem pz als Vernetzer für 2-D-Koordinationspolymere dient. Das entsprechende 1-D-Polymer  $[\text{Cu}(\text{CA})]_n$  wurde bereits 1962 magnetisch und strukturell untersucht<sup>[7b, 8]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse dieses Polymers steht noch aus; jedoch deuten EXAFS-Studien (EXAFS = Extended X-Ray Absorption Fine Structure) und magnetische Untersuchungen auf eine eindimensionale Bandstruktur für  $[\text{Cu}(\text{CA})]_n$  und  $[\text{Cu}(\text{CA})\text{L}_2]_n$ , hin, wobei L ein stickstoffhaltiger Ligand wie Pyridin ist<sup>[7k]</sup>.

Die Kristallstruktur von **1** zeigt parallele Schichten, die aufgebaut sind aus quadratisch angeordneten  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen, verbrückt durch  $\text{CA}^{2-}$ -Ionen und Pyrazin-Liganden (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Die Wie-

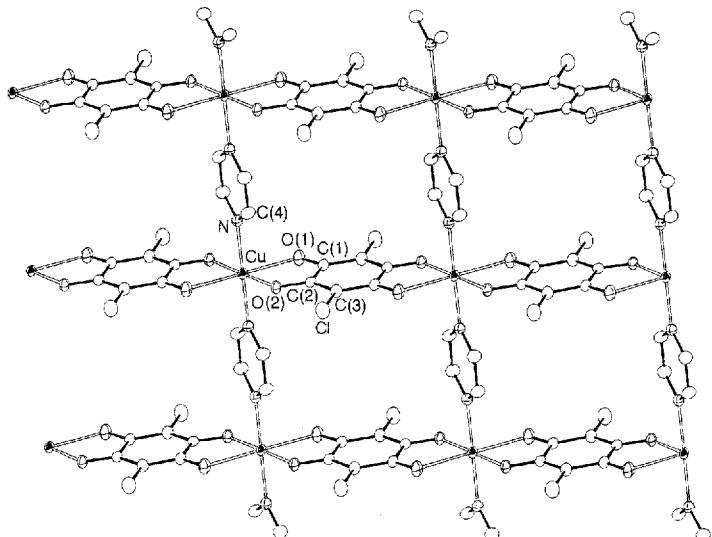


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; Blick auf die *bc*-Ebene. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu-O(1) 2.290(2), Cu-O(2) 1.955(2), Cu-N 2.091(2), Cl-C(3) 1.729(3), O(1)-C(1) 1.233(3), O(2)-C(2) 1.281(3), N-C(4) 1.338(2), C(1)-C(2) 1.537(4), C(2)-C(3) 1.369(3); O(1)-Cu-O(2) 77.23(7), Cu-O(1)-C(1) 109.9(2), Cu-O(2)-C(2) 119.7(2), C(1)-C(2)-C(3) 119.5(2), Cu-N-C(4) 121.7(2).

derholungseinheit  $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{pz})]$  verläuft entlang der *bc*-Ebene. Alle Kupferatome von **1** sind koordinativ gebunden, was zu einer ausgedehnten 2-D-Struktur, die wichtig für eine 2-D-Bandstruktur ist, führt. Die Schichten sind voneinander vollkommen getrennt: Der kürzeste Metall-Metall-Abstand zwischen den Schichten beträgt 9.785(2) Å, während innerhalb der Schicht die Metall-Metall-Abstände Cu-CA-Cu und Cu-pz-Cu zu den nächsten Nachbarn 7.993(1) bzw. 6.977(2) Å betragen.  $\{[\text{Y}_2(\text{CA})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 6\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ <sup>[7i]</sup> und  $\{\text{Na}_2[\text{M}(\text{H}_2\text{-DHBQ})_3\cdot (\text{H}_2\text{O})_{24}]\}_n$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$ )<sup>[9a]</sup> bilden dagegen Zick-Zack-Ketten, wobei zusätzliche  $\text{H}_2\text{-DHBQ}^{2-}$ -Ionen diese Ketten unter Bildung großer Hohlräume verknüpfen, die zum Aufbau zeolith- oder clathratartiger Strukturen<sup>[9i]</sup> dienen.

Die Umgebung des Kupferatoms entspricht einem verzerrten, gestreckten Oktaeder. Alle  $\text{CA}^{2-}$ -Liganden und die Kupferatome befinden sich auf der kristallographischen Spiegelebene und die Gerade, die die Kupferatome und die Stickstoffatome des pz-Liganden verbindet, fällt mit der kristallographischen zweizähligen Achse senkrecht zur Spiegelebene zusammen, was darauf hinweist, daß die Cu-N-Bindungen senkrecht zur  $\text{CA}^{2-}$ -

Ebene orientiert sind. Der Cu-N-Abstand (2.091(2) Å) ist etwas länger als für verbrückende pz-Liganden in  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexen üblich<sup>[10]</sup>. Der pz-Ligand ist außerdem planar, und der Cu-pz-Cu-Abstand bewegt sich im Rahmen des Abstands in pz-verbrückten Komplexen<sup>[10]</sup>. Der Kippwinkel ( $\theta = 14.7^\circ$ ) des pz-Rings gegen die Ebene ( $\text{CuN}_2\text{O}_2$ ) ist verglichen mit den entsprechenden Winkeln anderer pz-verbrückter Polymere klein. Interessanterweise sind die Cu-O-Abstände nicht identisch; einer (1.955(2) Å) ähnelt dem anhand von EXAFS-Untersuchungen postulierten Abstand entsprechender linearer Ketten ein anderer (2.290(2) Å) ist dagegen länger als der entsprechende Abstand üblicher  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplexe<sup>[11]</sup>. Diese asymmetrische Koordination kommt auch in den verschiedenen C-O-Abständen der  $\text{CA}^{2-}$ -Ionen, die 1.233(3) und 1.281(3) Å betragen, zum Ausdruck. Einer der Abstände ist kürzer als die Abstände des freien Chloranilats (1.243(7), 1.253(7) Å<sup>[12]</sup>) und ein anderer ist länger als diese, was auf eine *p*-Chinon-Form des Liganden<sup>[7, 9, 13]</sup> wie in  $[\text{Cu}(\text{terpy})_2(\text{CA})]^{2+}$  (terpy = 2,2':6,2''-Terpyridin<sup>[13a]</sup>) hinweist, aber von den Fällen  $\{[\text{Y}_2(\text{CA})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 6\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ <sup>[7i]</sup> und  $\{[\text{Pr}_2(\text{CA})_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6]\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}_n$ <sup>[9b]</sup> abweicht, wo  $\text{CA}^{2-}$  eine Struktur mit delokalisiertem Elektronensystem aufweist. Infolgedessen besteht die Umgebung des  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ions aus vier kurzen Bindungen in der Ebene und zwei längeren außerhalb der Ebene, es liegt also die tetragonal verzerrte "4+2"-Konfiguration vor.

Das ESR-Spektrum besteht aus drei Signalen (*g*-Werte 2.304, 2.082 und 2.068), was darauf hinweist, daß das magnetische Orbital hauptsächlich durch das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital gebildet wird. Es wurde keine Hyperfeinstruktur beobachtet, die Linienbreite scheint jedoch extrem schmal zu sein; die Verschmälerung deutet auf eine signifikante Austauschwechselwirkung hin. Die magnetischen Suszeptibilitäten  $\chi_M$  wurden über einen Temperaturbereich von 2–300 K bestimmt.  $\chi_M \cdot T$  nimmt bei tieferer Temperatur ab, was auf eine schwache antiferromagnetische Austauschkopplung, die zu einem Singulett-Grundzustand führt, hinweist. Die Daten wurden unter Verwendung des Heisenberg-Modells der linearen Ketten mit der Näherung eines mittleren Feldes analysiert<sup>[14]</sup>, was die Werte  $J = -2.86 \text{ cm}^{-1}$ ,  $zJ' = -1.05 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.09$  und  $\rho = 7.12\%$ <sup>[15]</sup> liefert. Die Absolutwerte der Austauschkopplungskonstanten sind kleiner als der Wert für  $[\text{Cu}(\text{CA})]_n$ , welches eine planare Bandstruktur aufweist ( $-24.5 \text{ cm}^{-1}$ ), und ähneln den für  $[\text{Cu}(\text{CA})\text{L}_2]^{17k}$  erhaltenen Werten, was vermuten läßt, daß das magnetische Orbital  $d_{x^2-y^2}$  von **1** nicht mehr einfach parallel zur Chloranilat-Ebene ist, sondern zur Ebene aus Cu-N(pz)- und Cu-O(CA)-Vektoren ausgerichtet ist. Die Absolutwerte für  $J$  und  $zJ'$  sind außerdem kleiner als die für pz-verbrückte Koordinationspolymere<sup>[10]</sup>. Diese Unterschiede in den Austauschparametern können auf die Wechselwirkung des magnetischen Orbitals mit dem Pyrazin- $\pi$ -Orbital zurückgeführt werden, das weitgehend vom Kippwinkel  $\theta$  des pz-Rings abhängt. Die Kippwinkel für  $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2]_n$  und  $[\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2]_n$  liegen bei  $66.1^\circ$  ( $J = -5.3 \text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $28.5^\circ$  ( $J = -3.82 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10e, f]</sup>, während der pz-Ring in **1** um  $14.7^\circ$  gedreht ist. Daher verringert der kleinere Kippwinkel in **1** die antiferromagnetische Wechselwirkung.

Bei unserer Netzwerksynthese setzten wir auch den Wasserstoffbrückendoron  $\text{CH}_3\text{OH}$  als Quervernetzer ein<sup>[7b, m, 16]</sup>. Ein-Kristalle von **2** weisen auch 2-D-Schichten auf, in welchen



die geraden 1-D- $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ -Ketten durch zwei Wasserstoffbindungen (O···O-Abstand: 2.845(3) Å) zwischen dem apikal koordinierten  $\text{CH}_3\text{OH}$ -Liganden und dem Sauerstoffatom von  $\text{CA}^{2-}$  der nächsten Nachbarkette verknüpft sind (Abb. 2)<sup>[17]</sup>. Eine ähnliche Wasserstoffbrückenbindung findet

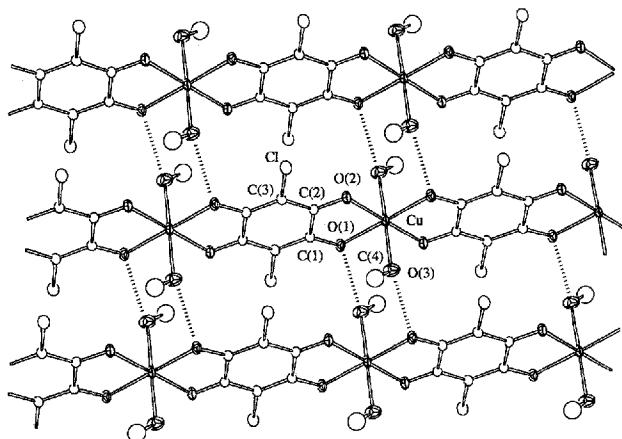


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall; Blick auf die *ac*-Ebene. Wichtige Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Cu-O(1) 2.006(2), Cu-O(2) 1.963(2), Cu-O(3) 2.278(3), Cl-C(3) 1.727(3), O(1)-C(1) 1.262(3), O(2)-C(2) 1.258(3), O(3)-C(4) 1.392(5), C(1)-C(2) 1.530(4) C(2)-C(3) 1.394(3), O(1)-Cu-O(2) 82.41(8), Cu-O(1)-C(1) 112.7(2), Cu-O(2)-C(2) 113.7(2), C(1)-C(2)-C(3) 119.6(2), Cu-O(3)-C(4) 132.8(3). Die gestrichelten Linien kennzeichnen Wasserstoffbrückenbindungen; O(1)---O(3'), 2.845(3).

sich auch zwischen den Sauerstoffatomen von Aqualiganden und  $\text{Et}_2\text{-DHBQ}^{2-}$  in  $\{[\text{Ca}(\text{Et}_2\text{-DHBQ})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ , wo die gewellten Ketten durch eine längere Wasserstoffbrückenbindung (3.094(7) Å) als in **2** verknüpft sind<sup>[17]</sup>. Die Wiederholungseinheit  $[\text{Cu}(\text{CA})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  verläuft entlang der *ac*-Ebene. Die Koordinationsgeometrie am Kupferatom entspricht einem verzerrten, gestreckten Oktaeder. Die vier Chloranilat-Sauerstoffatome und die Kupferatome spannen eine Basalfläche auf, weil die Cu-O-Abstände kürzer als die beiden apikalen Cu-O( $\text{CH}_3\text{OH}$ )-Abstände sind, was zu einem Cu-CA-Cu-Abstand (7.672(1) Å) führt, der um ca. 0.3 Å kürzer als der von **1** ist. Daher liegt das magnetische Orbital im Unterschied zu **1** in der Basalfläche. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten führen zu kurzen Cu-Cu-Abständen der nächsten Nachbarn (5.108(1) Å), die Geometrie der 2-D-Schicht kann als rechteckige Anordnung von Cu-Atomen betrachtet werden.

Die Komplexe **1** und **2** sind gute Beispiele dafür, wie Gitterstrukturen durch Koordination und/oder Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaut werden können. Die Herstellung von 2-D-Polymeren aus Kettenbildnern und Quervernetzern ist ein recht nützliches Konzept zum Aufbau tetragonalen Kupfergitters. Dieses Konzept lässt sich mit Erfolg auch bei einer Vielzahl von Verbindungen mit quadratischen Gittern anwenden.

### Experimentelles

1: Eine wässrige Lösung (10 mL) von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ( $6 \times 10^{-5}$  M),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $25 \times 10^{-5}$  M) und  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ( $50 \times 10^{-5}$  M) wurde in ein Reagensglas gegeben, dann wurden 10 mL einer wässrigen Lösung von pz ( $6 \times 10^{-5}$  M) und  $\text{H}_3\text{CA}$  ( $6 \times 10^{-5}$  M) in das Gefäß gegossen, ohne die heiden Flüssigkeiten zu vermischen. Innerhalb einer Woche bilden sich dunkelgrüne, tafelförmige Kristalle. Einer dieser Kristalle wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet. Korrekte C, H, N-Analyse. IR (KBr-Preßling):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3117m, 1634m, 1534s, 1416m, 1373m, 1277m, 1161w, 1119m, 1090w, 1065m, 997w, 851m, 615w, 575w, 473w.

2: Ein sehr langsames Wachstum der Kristalle ist erforderlich, um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu erhalten. Die Oxidation von Kupfer(I)-Komplexen als Ausgangsmaterial war die Methode der Wahl. 20 mL einer methanolischen Lösung von Chloranil ( $6 \times 10^{-5}$  M) und  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$  ( $6 \times 10^{-5}$  M) wurden zu 10 mL einer methanolischen Lösung von Thiochrom ( $6 \times 10^{-5}$  M) gegeben. Die klare gelbe Lösung wurde in ein Reagensglas überführt und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Eine geringe Menge schwarzer, tafelförmiger Kristalle bildete sich im Verlauf von zwei Monaten. Einer dieser Kristalle wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet.

Physikalische Messungen: IR-Spektren wurden mit einem Jasco-FT/IR-8000- oder Hitachi I-5040FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Für Messungen wurden KBr-Preßlinge hergestellt. ESR-Spektren wurden im X-Band mit einem JEOL-RE-3X-

Spektrometer ( $\nu = 9.1$ –9.5 GHz) aufgenommen. Resonanzfrequenzen wurden mit einem Anritsu-MF76A-Mikrowellen-Frequenzzähler bestimmt. Magnetische Felder wurden mit einem Echo-Electronics-EFM-2000AX-NMR-Feldmesser kalibriert. Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden über einen Temperaturbereich von 2 bis 300 K bei 1 Tesla mit einem SQUID-Suszeptometer (Quantum Design, San Diego, CA), gekoppelt mit einem HP-Vectra Computer-System, aufgenommen. Alle Daten wurden für Diamagnetismus korrigiert und aus Pascal-Tabellen berechnet. Der temperaturunabhängige Paramagnetismus wurde auf  $60 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> M<sup>-1</sup> geschätzt. Näherungsgleichungen für die magnetischen Suszeptibilitäten der antiferromagnetischen Kette nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden mit dem Programm NGRAPH auf einem NEC-PC9801-Computer durchgeführt.

Eingegangen am 17. Dezember 1993,  
veränderte Fassung am 21. Februar 1994 [Z 6567]

- [1] *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials* (Hrsg.: P. Delhaes, M. Drillon), Reidel, Dordrecht, 1987; *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Reidel, Dordrecht, 1991.
- [2] a) *Magneto-Structural Correlation in Exchange-Coupled Systems* (Hrsg.: R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn), Reidel, Dordrecht, 1985; b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, P. Rey, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 392; c) *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, 1992.
- [3] Y. Nagaoka, *Phys. Rev.* **1966**, 147, 392.
- [4] *Extended Linear Chain Compounds* (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum, New York, 1983.
- [5] A. Michalowicz, J. J. Girerd, J. Goulon, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3004; J. J. Girerd, O. Kahn, M. Verdaguier, *ibid.* **1980**, 19, 274; K. T. McGregor, Z. Soos, *ibid.* **1976**, 15, 2159; A. Gleizes, F. Maury, J. Galy, *ibid.* **1981**, 20, 2074; M. Melnik, M. Langfelderova, J. Garay, J. Gazo, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 669.
- [6] R. West, H. Y. Niu, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2589; M. Habenschuss, B. Gerstein, *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 852; M. Benetó, L. Soto, J.-G. Lozano, E. Escrivá, J.-P. Legros, F. Dahan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1057; J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1184; G. R. Frauendorff, F. Takusagawa, D. H. Busch, *ibid.* **1992**, 31, 4002; G. Bernadini, D. Deguemon, R. Soules, P. Castan, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1158; C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 1341; I. Castro, J. Faus, M. Julve, M. Verdaguier, A. Monge, E. G-Puebla, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 170, 251.
- [7] a) S. Kanda, *Nippon Kagaku Zasshi* **1960**, 81, 1347; b) H. Kobayashi, T. Haseda, E. Kanda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1963**, 18, 349; c) R. S. Bottei, D. L. Greene, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, 30, 1469; d) H. D. Coble, J. H. F. Holtzclaw, *ibid.* **1974**, 36, 1049; e) R. Sartene, F. H. Boutron, *Mol. Phys.* **1970**, 18, 825; f) J. T. Wroblewski, D. B. Brown, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2738; g) S. Kanda, *Nippon Kagaku Zasshi* **1962**, 83, 282; h) C. Robl, A. Weiss, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 497; i) C. Robl, *ibid.* **1987**, 22, 1483; j) C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 1495; k) M. Verdaguier, M. Michalowicz, J. J. Girerd, N. Alberding, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3271; l) C. Robl, W. F. Kuhs, *J. Solid State Chem.* **1989**, 79, 46; m) *ibid.* **1988**, 74, 21.
- [8] Röntgenstrukturanalyse: Ein geeigneter Kristall wurde auf einer Glasfaser mit Epoxidharz fixiert. Zellkonstanten und die Orientierungsmatrix für die Intensitäts-Datensammlung von jedem Kristall wurden auf den Richtungswinkel von 21 zentrierten Reflexen mit  $2\theta$ -Werten im Bereich von  $48.10^\circ < 2\theta < 49.90^\circ$  aufgebaut. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (kristallographisches Software-Paket TEXSAN der Molecular Structur Corporation) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert (Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate). Alle Wasserstoffatome wurden in einer Differenz-Fourier-Karte lokalisiert, ihre Parameter jedoch nicht verfeinert. Der letzte Zyklus der Vollmatrix-Kleinste Fehlerquadrate-Verfeinerung basierte auf  $N_0$  und  $n$  variablen Parametern und konvergierte bei nichtgewichteten  $R$ -Faktoren von  $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ ,  $R_w = \sum (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum |F_o|^2$  mit  $w = 4F_o^2 / \sigma (F_o^2)$ . Kristalldaten:  $\text{CuCl}_2\text{O}_4\text{N}_4\text{C}_{10}\text{H}_4$ ,  $M = 350.60$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = 9.785(2)$ ,  $b = 6.977(2)$ ,  $c = 7.993(1)$  Å,  $\beta = 97.26(1)$ °,  $V = 541.3(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\delta_{\text{ber.}} = 2.151$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$  Å,  $F(000) = 346$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 25.26$  cm<sup>-1</sup>,  $T = 23$  °C. Kristallgröße:  $0.05 \times 0.05 \times 0.10$  mm.  $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ ;  $N_0 = 715$ ,  $603$ ;  $n = 55$ ;  $R_w = 0.020$ ,  $0.027$  [18].
- [9] a) C. Robl, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 1501; b) P. E. Riley, S. F. Haddad, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3090.
- [10] a) J. S. Haynes, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 420; b) A. Santro, A. D. Mighell, C. W. Reimann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 979; c) R. C. E. Belford, D. E. Fenton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 17; d) B. Morosin, R. Hughes, Z. G. Soos, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 762; e) J. Darriet, M. S. Haddad, E. N. Duesler, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2679; f) H. W. Richardson, J. R. Wasson, W. E. Hatfield, *ibid.* **1977**, 16, 484; g) P. D. Boyd, S. Mitra, *ibid.* **1980**, 19, 3547; h) T. Otieno, S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, *ibid.* **1993**, 32, 4384.
- [11] B. J. Hathaway, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, 52, 87.
- [12] E. K. Andersen, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 191.
- [13] a) J. V. Folgado, R. Ibáñez, E. Coronado, D. Beltrán, J. M. Savariault, J. Galy, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 19; b) W.-Y. Jeong, R. A. Holwerda, *ibid.* **1988**, 27, 2571;

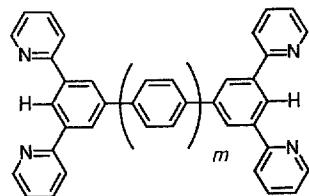
- c) M. A. Calvo, A. M. M. Lanfredi, L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *ibid.* **1993**, *32*, 1147; d) F. Tinti, M. Verdaguera, O. Kahn, J.-M. Savariault, *ibid.* **1987**, *26*, 2380.  
 [14] W. E. Hatfield, *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 1985.

[15] Dies mag auf eine über die Polymerschicht ausgedehnte 2-D-Austauschwechselwirkung hinweisen. Wir können jedoch nicht bestimmen, ob der effektive Austauschweg über pz oder CA geht. Wir haben die Daten auch mit dem 1-D-Modell analysiert und fanden die Austauschparameter  $J = -2.99 \text{ cm}^{-1}$ ,  $g = 2.08$ ,  $\rho = 7.68\%$ . Die Dimensionalität der Wechselwirkung kann daher nicht sicher angegeben werden.

[16] C. Robl, S. Hentschel, G. J. McIntyre, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 318; S. R. Breeze, S. Wang, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5981.

[17] Sammlung und Verfeinerung der Daten wie bei **1**. Kristalldaten:  $\text{CuCl}_2\text{O}_6\text{C}_6\text{H}_8$ ,  $M = 334.60$ , triklin, Raumgruppe  $\overline{P}\bar{I}$ ,  $\alpha = 7.672(1)$ ,  $b = 7.780(2)$ ,  $c = 5.108(1)\text{\AA}$ ,  $\alpha = 99.89(2)$ ,  $\beta = 98.41(1)$ ,  $\gamma = 100.25(2)$ ,  $V = 290.63(9)\text{\AA}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.912 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $F(000) = 167$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 23.56 \text{ cm}^{-1}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ . Kristallgröße:  $0.15 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}$ ,  $\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ ;  $N_{\text{G}}$ ,  $N = 1422$ , 1049;  $n = 80$ ;  $R, R_w = 0.029, 0.037$  [18].

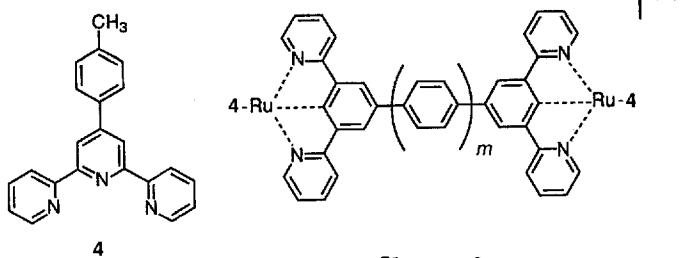
[18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58273 angefordert werden.



1-H<sub>2</sub> :  $m = 0$

2-H<sub>2</sub> :  $m = 1$

3-H<sub>2</sub> :  $m = 2$



5n+ :  $m = 0$

6n+ :  $m = 1$

7n+ :  $m = 2$

die Metallzentren durch einen 4,4'-Terphenyldiyl- bzw. 4,4''-Quaterphenyldiyl-Liganden verbunden, und die Komplexe werden durch die vier zusätzlichen an die Metallzentren gebundenen Pyridineinheiten stabilisiert.

Die UV/VIS-Daten der Diruthenium(II)-komplexe und einige ihrer signifikantesten elektrochemischen Parameter finden sich in Tabelle 1. Alle drei Verbindungen zeigen eine intensive Absorptionsbande im sichtbaren Bereich (500–550 nm), die einem

Tabelle 1. UV/VIS-Daten, elektrochemische Parameter und Komproportionierungskonstanten  $K_e$  für die Dirutheniumkomplexe  $5^{2+}$ ,  $6^{2+}$  und  $7^{2+}$ .

Komplex	Absorption [a] $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\varepsilon \times 10^{-4} [\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}])$	Oxidation $E_{1/2}$ [b]	Reduktion $E_{1/2}$ [b]	$K_e$ [d]
$5^{2+}$	543 (3.06), 516 (3.06), 287 (11.29), 220 (6.75)	0.505, 0.340	-1.55	690
$6^{2+}$	513 (3.53), 369 (5.65), 287 (12.7), 243 (7.12), 223 (7.13)	1.39 [c], 0.510	< -1.5	16
$7^{2+}$	511 (3.50), 374 (5.77), 288 (13.23), 243 (8.11), 228 (8.44)	1.39 [c], 0.515	< -1.5	6

[a] In  $\text{CH}_3\text{CN}$ . [b] [V] gegen SCE in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . [c] Irreversible Zwei-Elektronenwelle der Reaktion  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{IV}} + 2e$ . [d] Aus spektroelektrochemischer Titration. Die Ungenauigkeit beträgt  $\pm 2$ .

Metall → Ligand-Charge-Transfer-Übergang entspricht. Wie erwartet sind außerdem UV-Banden vorhanden, die von Übergängen innerhalb der Liganden herrühren. Die Reduktionspotentiale der Verbindungen sind wesentlich niedriger ( $< -1.5 \text{ V}$ ) als die klassischen Rutheniumkomplexe mit sechs koordinierenden N-Atomen wie  $[\text{Ru}(\text{terpy})]^2+$  [16] (terpy = 2,2',6',2''-Terpyridin,  $E = -1.25 \text{ V}$ ). Es sollte betont werden, daß diese Reduktionen sehr wahrscheinlich am Liganden lokalisiert sind. Da das  $\text{N}_6\text{C}$ -Koordinationspolyeder wegen des starken Donorcharakters der  $\sigma$ -C-Ru-Bindung die Komplexe zu sehr viel schwächeren Elektronenacceptoren macht, als es ihre  $\text{N}_6$ -Gegenstücke sind [12, 13], ist in ihnen die Oxidation von  $\text{Ru}^{\text{II}}$  zu  $\text{Ru}^{\text{III}}$  sehr

## Elektronische Kopplung in starr verknüpften, N,C,N-koordinierten Dirutheniumkomplexen bis zu einer Entfernung von 20 Å\*\*

Marc Beley, Sandrine Chodorowski-Kimmes, Jean-Paul Collin, Philippe Lainé, Jean-Pierre Launay\* und Jean-Pierre Sauvage\*

Molekulare Systeme, die einen schnellen Elektronentransfer über große Entfernungen ermöglichen, sind eine wesentliche Bedingung für die Anwendung thermischer oder photoinduzierter Ladungstrennung in der künstlichen Photosynthese<sup>[11]</sup> und in der molekularen Elektronik<sup>[12]</sup>. Gemischtautrale Komplexe sind die Prototypen von Molekülen, in denen ein schneller Elektronentransfer, normalerweise zwischen zwei Metallzentren und über einen verbrückenden Liganden, ablaufen kann<sup>[13–11]</sup>. Wir konnten zeigen, daß ein Brückenligand aus zwei Rückseite an Rückseite gebundenen, cyclometallierenden Bipyridylbenzolen, **1**, Diruthenium- ( $5^{3+}$ )<sup>[12, 13]</sup> oder Diosmiumkomplexe<sup>[13]</sup> liefert, die eine intensive Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren bei einem M-M-Abstand von ca. 11 Å zeigen. (Erwähnenswert ist, daß vor kurzem auch eine starke Intervallenzkopplung über diese Entfernung in den „[Ru(pincer-pincer)Ru]“-Systemen beobachtet wurde<sup>[14]</sup>). Wir beschreiben nun ausgedehnte Systeme mit zwei N,C,N-Koordinationsstellen, die durch unterschiedliche aromatische Späher verbunden sind, und zeigen, daß eine starke Wechselwirkung auch in Dirutheniumverbindungen mit sehr viel längeren Brückenliganden möglich ist. Diese enthalten bis zu vier Benzolringe und führen so zu Ru-Ru-Abständen um 20 Å.

Im letzten Jahr wurde die Synthese der Ligandenvorläufer 2-H<sub>2</sub> und 3-H<sub>2</sub> genauso wie die ihrer Diruthenium(II)-komplexe 6<sup>2+</sup> bzw. 7<sup>2+</sup> kurz beschrieben<sup>[15]</sup>. In diesen Komplexen sind

[\*] Dr. J.-P. Sauvage, Dr. M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, Dr. J.-P. Collin Laboratoire de Chimie Organico-Minérale, UA 422 du CNRS Institut de Chimie, Université Louis Pasteur F-67008 Strasbourg (Frankreich)  
 Telefax: Int. +88 60 7312

Dr. J.-P. Launay, Dr. P. Lainé  
 CEMES-LOE, CNRS

29 rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse (Frankreich)  
 Telefax: Int. +62257999

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. Wir danken Patrice Staub für ihre Hilfe.