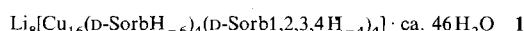


Ein sechzehnkerniges Polyolatometallat aus Kupfer(II)-Ionen und mehrfach deprotoniertem D-Sorbit**

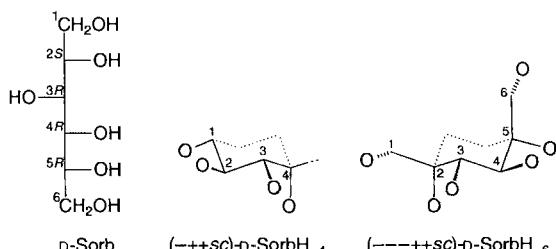
Peter Klüfers* und Jörg Schuhmacher

Polyole werden in einer wäßrig-alkalischen Kupfer(II)-salz-Lösung mehrfach deprotoniert und bilden Polyolatocuprate; tri- und höherfunktinelle Liganden wie die Anionen von Glycerin oder den Zuckeralkoholen können als Bausteine zur Bildung oligo- oder polymerer Metallate eingesetzt werden^[1]. Wird die Synthese mehrkerniger Alkoxocluster angestrebt, die zum Beispiel als niedrigdimensionale magnetische Materialien interessant sein könnten, so erscheinen vor allem die chiralen Hexite als Liganden der Wahl: Sie sind gut verfügbar, und ihre zahlreichen für die Bindung an das Zentralmetall befähigten O-Atome sind zu einem Muster niedriger Symmetrie fixiert, wodurch eine komplexe Molekülarchitektur der Zielverbindung bewußt herausfordert wird.

Metallkomplexe chiraler Hexite sind möglicherweise schon lange bekannt. So zieht die aus Eisen(III)-Ionen und D-Sorbit in wäßrig-alkalischer Lösung entstehende Verbindung beständig Aufmerksamkeit auf sich; die Struktur ist nicht bekannt, ein mehrkerniger Aufbau wird für denkbar gehalten^[2]. Wir berichten nun über die Kristallisation und Strukturaufklärung^[3] der D-Sorbit-Kupfer(II)-Verbindung **1**, die beim Eindampfen wäßri-



ger Lösungen der Zusammensetzung $\text{LiOH}:\text{Cu}(\text{OH})_2:\text{D-Sorbit}$ im Molverhältnis 1:2:1 in Form monokliner, blauer Kristalle derselben Stöchiometrie anfällt. In **1** (D-Sorb = D-Sorbit) liegt die Hälfte der D-Sorbit-Liganden in vollständig deprotonierter Form als η^6,μ_5 -Hexaanionen vor (Schema 1). Die andere Hälfte



Schema 1. D-Sorbit (D-Sorb) in der Fischer-Projektion (links), als vierfach (Mitte) und als sechsfach deprotonierter Ligand (rechts) in **1**; die punktiert angedeutete Ergänzung von C_4 -Fragmenten zum Sechsring soll einen räumlichen Eindruck vermitteln; Ladungen sind weggelassen.

liegt als μ_3 -Tetraanionen vor, in denen vier Protonen an nebeneinanderliegenden Hydroxygruppen abgespalten sind (H an O-1 bis O-4 bei gleicher Numerierung wie für Glucose, vgl. Schema 1). Die acht Polyolat-Ionen sind die einzigen Liganden in diesem daher homoleptischen, sechzehnkernigen Cuprat. Nach unserer Kenntnis ist derzeit kein nichtpolymerer Kupfer(II)-

Komplex mit mehr Metallatomen bekannt. Es scheint eine solche vielkernige Struktur nötig zu sein, um bei einem sechszähnigen, aber nur C_1 -symmetrischen Liganden eine möglichst große Zahl an Metall-Ligand-Kontakten zu erreichen (vgl. die einfache Struktur des Koordinationspolymers aus Kupfer(II)-Ionen und dem Anion des isomeren, C_1 -symmetrischen Hexits Dulcit^[1b]).

Das Hexadecacuprat-Ion hat die Gestalt eines Torus mit ovaler Querschnitt (Abb. 1) und zeigt angenähert D_2 -Symmetrie.

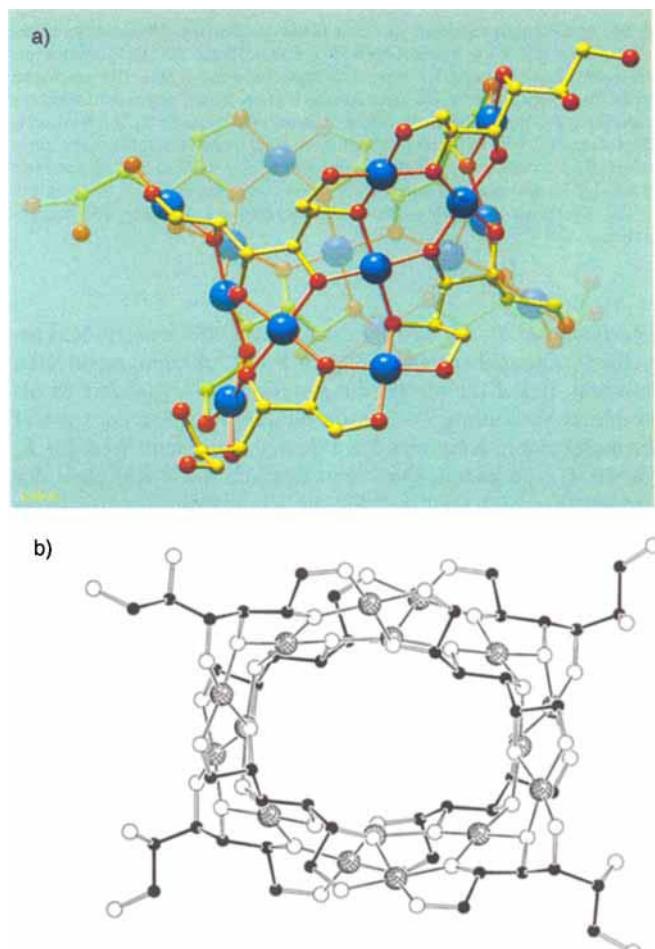
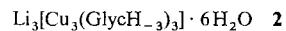


Abb. 1. Zwei Ansichten des torusförmigen Hexadecacuprat-Ions in **1**. a) Seitenansicht mit Blick auf den Bereich geringster Krümmung (blau: Cu, rot: O, gelb: C). b) Ovaler Querschnitt (große Kreise: Cu, kleine Kreise: C (dunkel), O (hell)).

Es erinnert an vielkernige Polyolatometall-Strukturen, die mit den Cyclodextrinen als Liganden gebildet werden. Anders als bei Verbindung **1** ist die Torusform bei $\text{Pb}_{16}(\gamma\text{-CDH}_16)_2$ ^[4] aber durch den Liganden vorgegeben. Gemeinsam ist beiden Verbindungen dagegen die Bildung nicht nur aus metallreichen Lösungen, sondern sie entstehen im Sinne einer kooperativen Bildungsweise auch aus ligandreicher Lösung. Bei **1** zum Beispiel führt auch der Einsatz der doppelten Sorbitmenge ($\text{LiOH}:\text{Cu}(\text{OH})_2:\text{D-Sorb} = 2:1:1$) zu Kristallen der Zielverbindung.

Eckenverknüpfte Cu_3O_3 -Sechsecke, die in isolierter Form im Glycerinkomplex **2**^[1a] auftreten, bilden das Baumotiv der Ver-



bindung **1**. Die Konformationen der vier vollständig deprotonierten Sorbit-Moleküle sind näherungsweise gleich. Wegen der

Bildung von fünf kondensierten Chelatfünfringen liegen alle Diolfragmente in synclinaler (sc) Konformation zu ihren Nachbarfragmenten vor. Unter Beachtung der Vorzeichen der Torsionswinkel ergibt sich die Abfolge $--++$ (Schema 1, rechts). Dies ist die Konformation mit der größtmöglichen Aufaltung der C₆-Kette unter der Randbedingung der all-synclinalen Ligatoratomstellung. Auch bei den tetraanionischen Sorbit-Liganden liegt eine einheitliche Konformation des deprotonierten Fragments vor, es ergibt sich hier eine $(-++)$ -synclinalen Anordnung (Schema 1, Mitte).

Aus der Struktur läßt sich unmittelbar ableiten, daß die magnetischen Eigenschaften durch den Superaustauschmechanismus bestimmt sein werden, für den optimale geometrische Voraussetzungen gegeben sind. In **1** liegen die Zentralatome nämlich wie in allen bekannten Polyolatocupraten in quadratisch-planarer Umgebung vor. Das magnetische Orbital der d⁹-Cu^{II}-Ionen ist bei dieser Koordination auf die vier Ligatoratome gerichtet, die außerdem über zum Teil ungewöhnlich stumpfe Cu-O-Cu-Winkel eine Spinpolarisation wirksam weitergeben können^[7]. Die magnetischen Eigenschaften sind daher durch noch bei Raumtemperatur spinbekoppelte Kupfereinheiten bestimmt, deren Nettospins bei tiefer Temperatur weitere Wechselwirkungen zeigen.

Das magnetische Moment von **1** wurde zwischen 2 K und Raumtemperatur in einem magnetischen Feld der Flüßdichte 2 T gemessen^[5]. Die Suszeptibilität folgt einer erweiterten Curie-Weiß-Beziehung (Abb. 2), für die die Curie-Konstante *C* ergibt

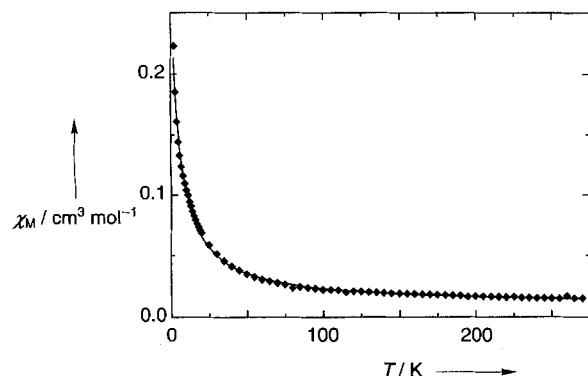
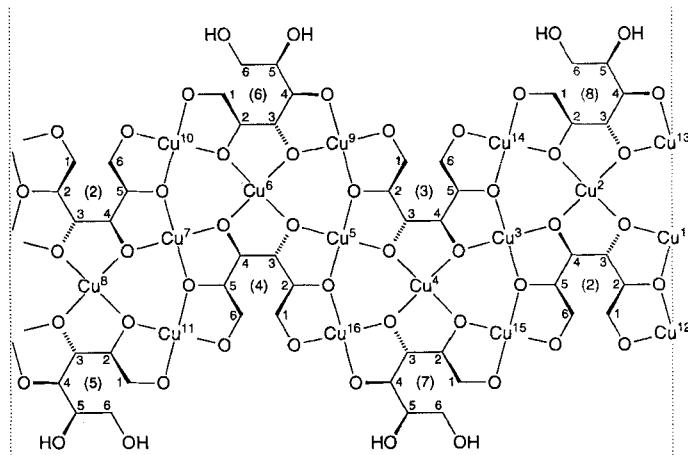


Abb. 2. Magnetische Suszeptibilität von **1** (Meßpunkte) und Anpassung durch das Curie-Weiß-Gesetz mit einer additiven Konstanten χ_0 : $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta}$ mit $\chi_0 = 9.9 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $C = 1.4 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und $\Theta = -4.8 \text{ K}$ (durchgezogene Linie).

sich jedoch nicht der für 16 ungekoppelte $S = 1/2$ -Spins erwartete Betrag von $16 \times 0.374 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, sondern ein kleinerer Wert, der ungefähr 4 $S = 1/2$ -Spins entspricht. Der Wert von Θ zeigt eine schwache antiferromagnetische Kopplung dieser vier Spins an.

Eine Deutung dieses Verhaltens ergibt sich aus der Verteilung der die Spinpolarisation bestimmenden Cu-O-Cu-Winkel, die nicht wie im *C*₃-symmetrischen Cu₃-Baumotiv in **2** alle gleich sind, sondern um ca. 25° variieren (Legende zu Schema 2 sowie Schema 3, unten). Die kleinsten Winkel liegen dabei mit ca. 115° in einem Bereich, für den antiferromagnetische Kopplung erwartet werden darf, wenn man mit dihydroxoverbrückten Cu₂-Spezies vergleicht^[7]. Einschränkend ist jedoch zu beachten, daß in **1** jede Cu₂-Einheit durch nur ein O-Atom verbrückt wird, so daß die Austauschkonstante *J* im Bereich der kleinen Winkel um 0 liegen könnte^[6]. Nimmt man wie bei den μ -Hydroxo-Kupferkomplexen ein steiles Ansteigen von $-J$ mit dem Cu-O-Cu-

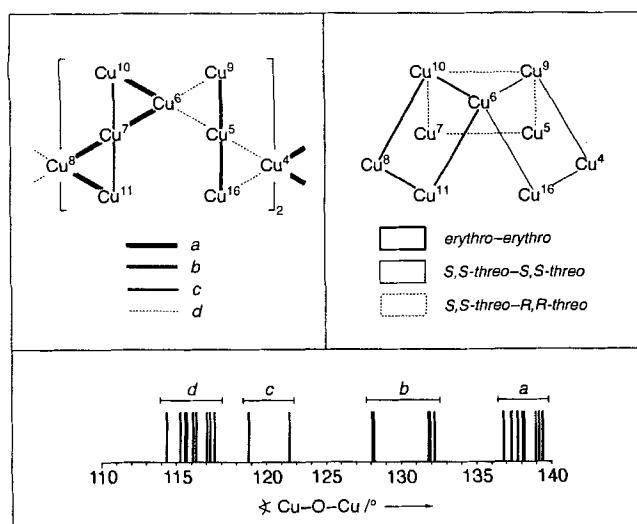
Winkel an^[7], so stellt die in Schema 3 (links) dargestellte Winkelverteilung zugleich die Hierarchie der antiferromagnetischen Kopplung dar. Der sechzehnkernige Cluster zerfällt demnach in zwei mal zwei Gruppen mit je fünf bzw. drei Kupferatomen, innerhalb derer die paramagnetischen Zentren stark antiferromagnetisch gekoppelt sind. Zwischen diesen Cu₃- und Cu₅-Gruppen, die wegen der ungeraden Zahl an Kupferatomen jeweils mit $S = 1/2$ zur Curie-Konstanten beitragen, besteht nur schwache antiferromagnetische Kopplung, die den gefundenen Wert von Θ bestimmt: Alle Cu-O-Cu-Winkel zwischen den Gruppen sind annähernd gleich und gehören zur Kategorie mit dem kleinsten Betrag (*d* in Schema 3 unten). Der positive Wert von χ_0 deutet an, daß die spinbekoppelten paramagnetischen Zentren innerhalb der Cu₃- und/oder Cu₅-Gruppen mit zunehmender Temperatur angeregt werden, so daß die Suszeptibilität langsamer abnimmt, als es einer Curie-Weiß-Beziehung entsprechen würde.



Schema 2. Verknüpfungsprinzip im Anion von **1**, dargestellt an einem aufgeschnittenen und abgerollten Torus. C- und O-Atome sind gemäß *Cmn* bzw. *Onm* bezeichnet, *m* ist die im Bild in Klammern angegebene Laufnummer des Sorbitliganden, *n* folgt der Numerierung der Glucose (siehe Schema 1); ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Mittelwert Cu-O 191.9 (mittlere Standardabweichung 1.2, Standardabweichung des Mittelwerts 2.5, kleinster und größter Wert 187.6 bzw. 198.3): Cu₄O₃₃-Cu₅ 114.8(6), Cu₈O₂₃-Cu₁ 115.2(6), Cu₈O₅₃-Cu₁₂ 115.6(5), Cu₆O₄₃-Cu₅ 116.6(6), Cu₁O₁₃-Cu₂ 116.7(6), Cu₁₆O₇₃-Cu₄ 116.9(6), Cu₃O₁₅-Cu₁₅ 116.9(6), Cu₉O₆₃-Cu₆ 117.3(5), Cu₁₃O₈₃-Cu₂ 117.6(6), Cu₁₁O₄₅-Cu₇ 119.2(5), Cu₇O₂₅-Cu₁₀ 122.9(6), Cu₅O₄₂-Cu₁₆ 128.3(6), Cu₅O₃₂-Cu₉ 131.0(7), Cu₃O₃₅-Cu₁₄ 131.2(7), Cu₁O₂₂-Cu₁₃ 131.7(7), Cu₂O₁₄-Cu₃ 136.7(7), Cu₈O₅₂-Cu₁₁ 136.7(6), Cu₄O₃₄-Cu₃ 137.2(7), Cu₂O₈₂-Cu₁₄ 137.9(7), Cu₈O₂₄-Cu₇ 138.3(6), Cu₆O₆₂-Cu₁₀ 138.7(6), Cu₄O₇₂-Cu₁₅ 139.2(7), Cu₆O₄₄-Cu₇ 139.3(6).

Die Verteilung der Cu-O-Cu-Winkel könnte ebenso wie die Abflachung der Torusgestalt auf sekundäre Wechselwirkungen wie Packungskräfte im Kristall zurückgeführt werden. Dies trifft jedoch nicht zu, vielmehr spiegelt die Geometrie des Hexadecacuprat-Ions eine Verknüpfungsvorschrift wider, die aus der Stereochemie von D-Sorbit hervorgeht. Dies ist für die Cu₅-Fragmente unmittelbar ersichtlich. An allen Cu-O-Cu-Winkeln der Kategorie *a* (Schema 3) sind bei den SorbH₆-Liganden die O-4- und bei den SorbH₄-Liganden die O-2-Atome beteiligt (Schema 2). Beide Positionen sind dadurch ausgezeichnet, daß sie die einzigen mit einer $(-+)$ -synclinalen Umgebung sind (Schema 1). Dieser entsprechen in der Sesselkonformation eines Sechsringes die Abfolgen eee oder eae (*e* = äquatorial, *a* = axial), die einen stumpfen Cu-O-Cu-Winkel bedingen. Alle übrigen Triolato-Fragmente verbrücken Kupferatompaares in einer $(--)$ - oder $(++)$ -Konformation (eee im Sechsring mit

C-Konformation; vgl. Schema 1), bei denen sich ein kleinerer Winkel am Brückensauerstoffatom ergibt. Auch die Cu-O-Cu-Winkel der für die Kopplung im Cu₃-Fragment maßgeblichen Kategorie b – das Brücken-O-Atom ist hier O-2 des SorbH₆-Liganden – gehören in der stereochemischen Einordnung qualitativ in diese zweite Klasse, so daß lediglich die Zahlenwerte der Torsionswinkel entlang der C₆-Kette die weitere Differenzierung widerspiegeln (Mittelwerte der Beträge der Torsionswinkel O-C-C-O beim SorbH₆-Liganden: C1-C2 52.0(11), C2-C3 38.1(21), alle anderen 45.4(23)^o, in Klammern ist die Standardabweichung des Mittelwertes angegeben).



Schema 3. Oben links: Wege antiferromagnetischer Kopplung, zugeordnet nach Cu-O-Cu-Winkeln (a, b, c, d sind im unteren Teil des Schemas definiert); oben rechts: Stereochemie von Diolato-Paaren (vgl. mit Schema 1 und der Numerierung der C-Atome in D-Sorbit), die in den drei durch Rechtecke hervorgehobenen Cu₅-Baueinheiten die langen Rechteckseiten überbrücken; unten: Häufigkeitsverteilung der Cu-O-Cu-Winkel in 1.

Die Möglichkeiten, günstige Konformationen für eine Komplexierung einzunehmen, sind bei einem mehrfunktionellen Polyol durch die Konfiguration vorgegeben. Zur Erläuterung sind in Schema 3 (rechts) drei Möglichkeiten dargestellt, Cu₅-Fragmente als zentrierte Rechtecke hervorzuheben (in einem D₂-Torus sind nur diese drei Typen symmetrieunabhängig). Der Vergleich mit dem linken Teil des Schemas zeigt den geometrischen Zusammenhang mit den magnetisch koppelnden Cu₃- und Cu₅-Fragmenten. Das unterschiedliche Kopplungsverhalten korreliert mit unterschiedlichen Ligandenkonfigurationen entlang der Rechtecke. Der Vergleich mit Schema 2 zeigt, daß sich die jeweils vier koordinierenden O-Atome an den langen Rechteckseiten hinsichtlich der Stereochemie der mittleren Diolatfunktion unterscheiden. Starke Kopplung liegt in dem Cu₅-Rechteck vor, das auf beiden Längsseiten erythro-konfigurierte μ -Diolato-Fragmente trägt; hier ist im Torus zugleich der Ort der geringsten Krümmung. Spinekkoppelte Cu₃-Einheiten liegen an den beiden Stirnseiten des abgeflachten Torus in einer zweifachen S,S-threo-Umgebung vor, während der Bruch der Kopplung zwischen den vier Fragmenten mit ungerader Kupferzahl mit einem S,S-threo-R,R-threo-konfigurierten Diolat-Paar einhergeht.

Polyfunktionelle Polyole sollten nach diesen Befunden geeignete Bausteine für selbstorganisierte vielkernige Alkoxocluster sein: Die Zielkomplexe sind thermodynamisch sehr stabil^[8], so daß wohldefinierte Strukturen erwartet werden können; im Fall

von Cu^{II} sind sie außerdem kinetisch labil, so daß die komplexen Gerüste auch die Gelegenheit haben, sich zu organisieren. Die Ursache für den Aufbau einer aufwendigen Molekülararchitektur – die unsymmetrische Gestalt eines Bausteins mit zahlreichen Verknüpfungspunkten – geht im Fall der Polyole nicht mit einer komplizierten Synthesechemie des Liganden einher, vielmehr stellt die Natur in reicher Auswahl solche Bausteine mit unterschiedlicher Stereochemie zur Verfügung. Wir untersuchen zur Zeit, ob die starke antiferromagnetische Kopplung entlang von Kupferketten mit einer ungeraden Zahl an Gliedern durch die Anlagerung weiterer paramagnetischer Kationen zum Aufbau von Ferrimagneten genutzt werden kann^[9].

Eingegangen am 12. Mai 1995 [Z 7978]

Stichworte: Alkoxo-Cluster · Polyolatokomplexe · Kupfer-Verbindungen · D-Sorbit · Superaustausch

- [1] a) M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 661–668; b) P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744.
- [2] A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 511–513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 467–469, zit. Lit.; H. W. Rich, K. Hegetschweiler, H. M. Streit, I. Erni, W. Schneider, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 9–15, zit. Lit.
- [3] C₄₈H₇₂Cu₁₆Li₄O₄₈ · 46 H₂O, $M_r = 3318.031$, Kristallgröße $0.25 \times 0.10 \times 0.05$ mm³, monoklin, $P2_1$; $a = 1748.9(9)$, $b = 1639.3(7)$, $c = 2125.5(17)$ pm, $\beta = 100.75(5)$, $V = 5987(6) \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.8407(18)$ g cm⁻³, $T = 190$ K; $2\theta_{\text{max}} = 42^\circ$, 20239 Reflexe gemessen, davon 12607 unabhängig und berücksichtigt, 10948 mit $|F_0| \geq 4\sigma(F_0)$, Lp-Korrektur, keine Absorptionskorrektur, $\mu = 2.891$ mm⁻¹, Cu anisotrop, 783 Parameter, H-Atome an C in berechneter Lage mit gemeinsamem U, vier der acht Li-Atomlagen sind schlecht definiert, $wR(F^2) = 0.174$, $R(F)_{\text{av.}} = 0.073$, $S = 1.090$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.99$ e Å⁻³; Stoe-IPDS-Flächendetektor, Mo_{Kα} (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å), Direkte Methoden (SHELXS), Verfeinerung mit voller Matrix gegen F^2 (SHELXL), Auswertung und Darstellung mit PLATON und SCHAKAL. Der angegebene Wassergehalt ergibt sich näherungsweise aus der Strukturanalyse; es wurden 55 zum Teil unterbesetzte Sauerstofflagen als Wasser verfeinert; Wassergehalt aus dem Masseverlust bei fünfstündigem Erhitzen auf 80 °C bei 0.01 Torr: 45 H₂O. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401795 angefordert werden.
- [4] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1925–1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1863–1865, zit. Lit.
- [5] B. Pilawa, J. Schuhmacher, unveröffentlichte Untersuchung an einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS), Probenmenge: 15 mg.
- [6] Erste magnetische Messungen [B. Pilawa, J. Schuhmacher, unveröffentlicht] an einem C_v-symmetrischen Dreikernkomplex mit Propantriolatliganden [P. Klüfers, J. Schuhmacher, unveröffentlicht] ergeben magnetische Austauschkonstanten J von ca. -40 und -400 cm⁻¹ bei Cu-O-Cu-Winkeln von ca. 125 bzw. 145°.
- [7] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993, S. 159 ff.
- [8] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 884–887.
- [9] O. Kahn, Y. Pei, Y. Journaux in *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, New York, 1992, S. 59–114.