

Spinpolarisierung und Ferromagnetismus in zweidimensionalen Co^{II}-Schichtpolymeren: [Co(L)₂(NCS)₂] (L = Pyrimidin, Pyrazin)**

Francesc Lloret,* Giovanni De Munno,* Miguel Julve, Juan Cano, Rafael Ruiz und Andrea Caneschi

Der Spinpolarisierungsmechanismus^[1] beschreibt, wie ein ungepaartes Elektron an einem Atom die Elektronenwolke eines Nachbaratoms in umgekehrter Weise polarisiert. Bei Atomen, die Teil einer verbrückenden Einheit sind, bewirkt dies eine alternierende Spindichte und dementsprechend einen Wechsel des Vorzeichens des magnetischen Kopplungsparameters J an jedem Atom der Brücke. Nach diesen Vorstellungen wurden *m*-phenylengebundene Oligocarbene und Radikale mit High-spin-Grundzustand entworfen und synthetisiert.^[2] Wegen der hohen chemischen Reaktivität, die auf der Tendenz der ungepaarten Elektronen zur Bildung kovalenter Bindungen beruht, sollte es schwierig sein, organische Materialien mit High-spin-Grundzustand zu erhalten. Hingegen sind Übergangsmetallionen sehr stabile Sprinträger und im Prinzip für diesen Zweck am besten geeignet. Obwohl gezeigt werden konnte, daß Spinpolarisierungen in sauerstoff- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen^[3] sowie in Systemen vorliegen, die ein paramagnetisches organisches Radikal sowie ein Übergangsmetallion enthalten,^[4] sind die Grenzen für die Anwendung noch unklar, besonders bei Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallionen als einziger Spinquelle. Tatsächlich sind die ersten Berichte zu diesem Thema wegen schwacher magnetischer Wechselwirkungen und fehlender Strukturbestimmungen der Verbindungen nicht eindeutig.^[5]

Um die Gültigkeit des Spinpolarisierungsmechanismus in diesen Systemen zu belegen, haben wir die Schichtpolymere $[\text{CoL}_2(\text{NCS})_2]_n$, **1** (L = Pyrazin (pyz)) und **2** (L = Pyrimidin (pym)) hergestellt und ihre temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften untersucht. Auch der monomere Komplex $[\text{Co}(\text{pyd})_4(\text{NCS})_2]$ **3** (pyd = Pyridazin) wurde synthetisiert, und dessen magnetische Eigenschaften wurden als Bezugswerte für oktaedrische Cobalt(II)-Komplexe mit entarteten Orbitalen verwendet (Abb 1).

Im Kristall bilden **1**^[6] und **2** parallele Schichten aus quadratisch angeordneten Cobaltzentren, die über zweifach

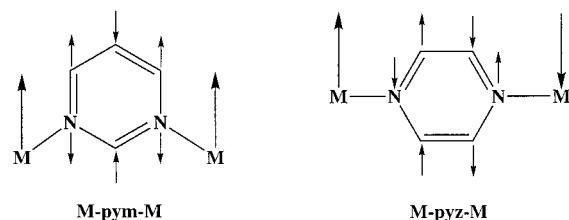


Abb. 1. Darstellung der Spinpolarisierungen in übergangsmetallgebundenen Pyrimidin- (links) und Pyrazinliganden (rechts).

einzähnig koordinierende pyz- (**1**) und pym-Liganden (**2**) verbrückt sind. Die Struktur von **2** ist in Abbildung 2 gezeigt. Die Thiocyanatgruppen besetzen die axialen Positionen. Das Cobaltzentrum befindet sich in einem gestauchten Oktaeder mit vier langen Co-N(L)-Bindungen (2.210(1) und 2.261(2) Å für **1** bzw. **2**) und zwei kurzen Co-N(NCS)-Bindungen (2.047(2) (**1**), 2.026(3) Å (**2**)). Die Metallzentren in **1** und **2** befinden sich auf Plätzen der Symmetrie 2/m und damit auf

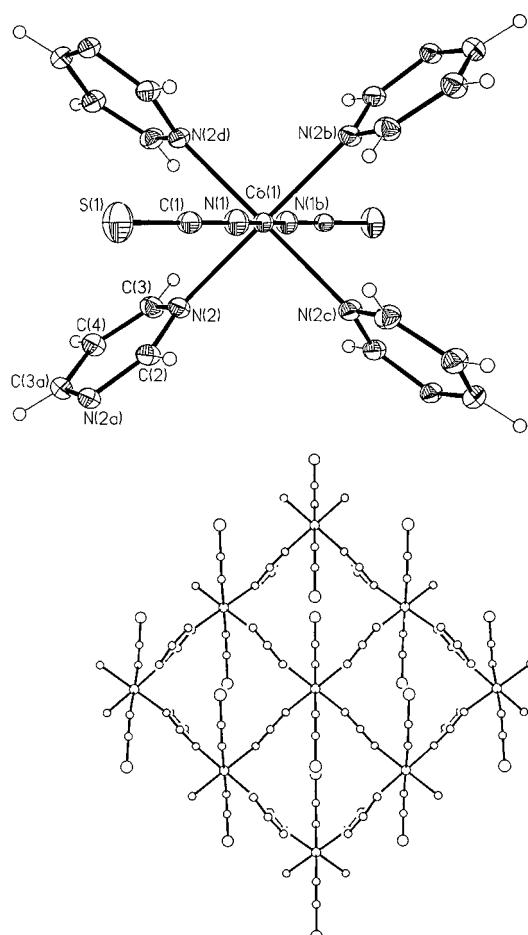


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **2** (Schwingungsellipsoide sind für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Oben: Perspektivische Ansicht der Koordinationssphäre des Cobaltzentrums. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Co(1)-N(1) 2.026(3), Co(1)-N(2) 2.261(2); N(1)-Co(1)-N(2) 89.9(1), N(2)-Co(1)-N(1b) 90.1(1), N(2)-Co(1)-N(2c) 91.6(1), N(2)-Co(1)-N(2d) 88.4(1); Symmetrieeoperationen: b) -x, -y, -z; c) x, -y, -z; d) -x, y, z. Unten: Ansicht einer Schicht entlang der xz-Ebene (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

[*] Prof. F. Lloret, Prof. M. Julve, Dr. J. Cano, Dr. R. Ruiz

Departament de Química Inorgànica

Facultat de Química de la Universitat de València

Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot, València (Spanien)

Telefax: Int. + 96/3864322

E-mail: lloret@uv.es

Prof. G. De Munno

Dipartimento di Chimica, Università degli Studi della Calabria
87030 Arcavacata di Rende, Cosenza (Italien)

Dr. A. Caneschi

Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Firenze
75/77 Via Maragliano, I-50144 Firenze (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der spanischen Dirección de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) (Projekt PB94-1002) und vom italienischen Ministero dell'Università et della Ricerca Scientifica et Tecnologia unterstützt. R. R. dankt dem spanischen Ministerium für Bildung und Wissenschaft für ein Postdoktorandenstipendium.

Inversionszentren. Innerhalb jeder Schicht werden die sich in den Quadranten gegenüberliegenden Cobaltzentren – Co(1) und Co(1g) sowie Co(1e) und Co(1f) – durch die Translationen \vec{a} und \vec{c} (**2**) sowie \vec{a} und \vec{b} (**1**) erzeugt. Daher entsprechen die Co(1)…Co(1g)- und Co(1e)…Co(1f)-Abstände in **2** den Werten der Gitterkonstanten a (9.477(2) Å) und c (8.487(2) Å) ($b = 10.382(2)$ und $a = 10.049(2)$ Å in **1**). Die Metall-Metall-Abstände sind mit pym in **2** (6.361 Å) deutlich kürzer als mit pyz in **1** (7.225 Å). Betrachtet man eine quadratische Einheit von Metallzentren in einer Schicht von **2**, so sind die durch vier Pyrimidin-N-Atome aufgespannten äquatorialen Ebenen gegenüberliegender Cobaltzentren coplanar, während die benachbarter Metallzentren einen Diederwinkel von 80.7(1)° miteinander bilden. Die xz -Ebene (Schichtebene) bildet mit diesen Äquatorebenen und der pym-Ebene Diederwinkel von 40.4(1) bzw. 90.0(1)°. Hingegen sind bei der ähnlichen Verbindung **1** alle durch die Pyrazin-N-Atome gebildeten Äquatorebenen in der quadratischen Einheit coplanar, und die Diederwinkel zwischen der Schichtebene (xy-Ebene) und der Äquator- sowie der mittleren pym-Ebene sind viel kleiner (1.5(1) bzw. 65.4(1)°). Die Entfernung zweier Schichten in **2** beträgt 8.487(2) Å, was einer Translation um $b/2$ entspricht. Sie sind so gegeneinander verschoben, daß die Cobaltzentren einer Schicht über den Zentren der quadratischen Einheiten der nächsten Schicht liegen. Der Abstand zwischen benachbarten Schichten in **1** beträgt 6.307 Å, und sie können durch Verschiebung um $a/3$ entlang der x -Achse ineinander überführt werden. Der geringere Ebenenabstand in **1** ist auf die größere Durchdringung der Schichten zurückzuführen. Bei **2**, in dem die quadratischen Einheiten stärker gefaltet sind und die pym-Ringe senkrecht zur Schichtebene stehen, ist dies unmöglich.

Die Struktur von **3** besteht aus neutralen [Co(pyd)₄(SCN)₂]-Einheiten (Abb. 3). Das Cobaltzentrum ist wie in **1** und **2** von einem gestauchten Oktaeder mit vier langen Co-N(pyd)-Bindungen (2.199(2)–2.261(2) Å) in der äquatorialen

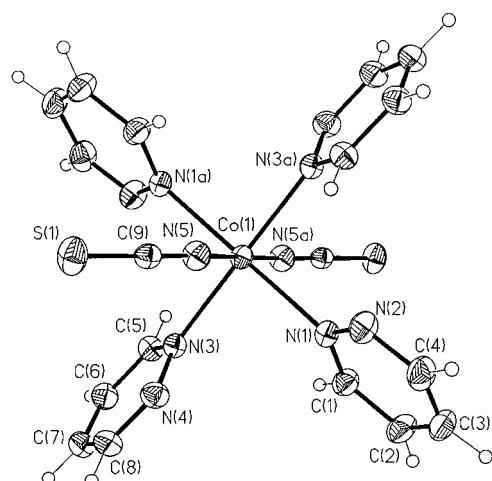


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3** (Schwingungsellipsoide sind für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Co(1)-N(1) 2.199(2), Co(1)-N(3) 2.208(2), Co(1)-N(5) 2.057(2); N(1)-Co(1)-N(5) 92.9(1), N(1)-Co(1)-N(3) 89.0(1), N(5)-Co(1)-N(3) 90.1(1), N(5)-Co(1)-N(1a) 87.1(1), N(3)-Co(1)-N(1a) 91.0(1), N(3)-Co(1)-N(5a) 89.9(1); Symmetrieeoperationen: a) 0.5 - x , 0.5 - y , - z .

Ebene und zwei kurzen axialen Co-N(NCS)-Bindungen (2.057(2)) umgeben. Die pyd-Liganden sind planar und die Diederwinkel zwischen der äquatorialen CoN₄-Ebene und den pym-Ebenen betragen 50.3(1) und 120.3(1)°. Der kürzeste intermolekulare Metall-Metall-Abstand beträgt 7.769(3) Å.

Das magnetische Verhalten von **1**–**3** ist in Abbildung 4 dargestellt. Bei Raumtemperatur ist der $\chi_M T$ -Wert (χ_M ist die molare magnetische Suszeptibilität pro Cobaltzentrum) aller

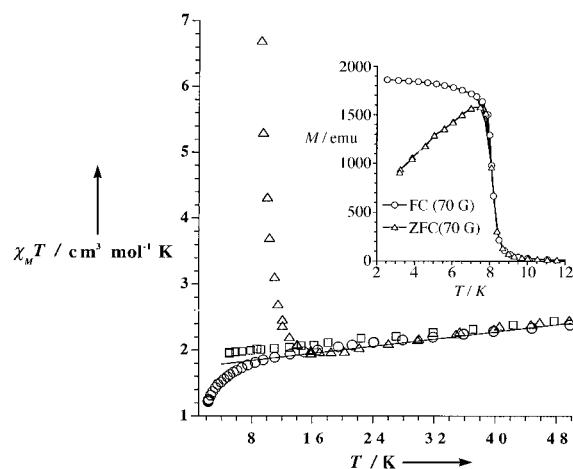


Abb. 4. $\chi_M T$ -T-Auftragung für **1** (○), **2** (△) und **3** (□). Der Einschub gibt die thermische Abhängigkeit der Magnetisierung von **2** nach Abkühlung in einem angelegten Feld (FC) und unter Nullfeld-Bedingungen (ZFC).

Verbindungen ähnlich ($\chi_M T \approx 3.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) und nimmt beim Abkühlen aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungseffekten ab. Tatsächlich kann das magnetische Verhalten unter Annahme oktaedrischer Cobalt(II)-Komplexe mit einem Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ von -126 cm^{-1} und einem Orbitalkontraktionsparameter κ von 0.75 (durchgezogene Linie in Abb. 4) berechnet werden. Die Eigenschaften von **3** können auch noch bei tieferen Temperaturen mit diesem Modell beschrieben werden, während der $\chi_M T$ -Wert bei **2** schnell zunimmt und bei **1** schnell abnimmt, was auf ferro- (**2**) bzw. antiferromagnetische (**1**) Wechselwirkungen hinweist.

Die Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung M wurde an **2** bei einem angelegten Magnetfeld von $H = 70$ G untersucht (siehe Einschub in Abb. 4). Wurde die Probe im Feld abgekühlt, stieg die Magnetisierung bei 8.2 K abrupt an. Nach Abkühlen ohne Feld nahm die Magnetisierung beim anschließenden Erwärmen im Feld ein Maximum dicht unterhalb von 8.2 K ein. Alle diese Eigenschaften sind charakteristisch für die Existenz eines magnetisch geordneten Zustands unterhalb von 8.2 K. Die Curie-Temperatur T_C wurde auch durch Messen der „In-phase“- (χ') und „Out-of-phase“-Komponenten (χ'') der ac-Suszeptibilität bestätigt. Die Hystereseschleife von **2** wurde bei 2.3 K gemessen und ist charakteristisch für einen weichen Magneten mit einem schwachen Koerzitivfeld von 120 G und einer geringen Restmagnetisierung von 0.25 $N\beta$.

Die Kristallstrukturen von **1** und **2** sind damit zwei bedeutende Beispiele dafür, wie pyz- und pym-Diazinligan-

den Metallzentren spontan zu zweidimensionalen Strukturen organisieren können und das Vorzeichen der magnetischen Wechselwirkungen in Übereinstimmung mit dem Spinpolarisierungsmechanismus kontrollieren.

Experimentelles

Synthese von **1 und **2**:** Die Verbindungen wurden durch Umsetzen methanolischer Lösungen (50 mL) von $\text{Co}(\text{NCS})_2$ und dem entsprechenden Diazin (stöchiometrische Mengen, 2 mmol) erhalten. **1** fiel sofort als orangefarbenes, polykristallines Pulver aus, während sich **2** nach einigen Tagen bei Raumtemperatur in Form oktaedrischer rosa Einkristalle abschied. Prismatische Einkristalle von **1** wurden durch langsames Diffundieren der beiden Lösungen in Methanol in der Querverbindung eines H-förmigen Rohrs erhalten.

Synthese von **3:** Oktaedrische Einkristalle von **3** wurden bei Raumtemperatur durch langsames Verdunsten einer methanolischen Lösung (50 cm³) aus $\text{Co}(\text{NCS})_2$ (1 mmol) und pyd (6 mmol) erhalten.

1–3 gaben zufriedenstellende Elementaranalysen. Die Ausbeuten lagen bei 60 %.

Röntgenstrukturanalysen von **2 and **3**:** Automatisches Siemens-R3m/V-Diffraktometer, MoK_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, 295 K. Datensammlung, Strukturlösung und Verfeinerung: ω - 2θ , Standard-Patterson-Methoden mit anschließender Fourier-Verfeinerung (SHELXTL-PLUS^[7]). – **2:** $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CoN}_6\text{S}_2$, orthorhombisch, Raumgruppe *Cmca*, $a = 9.477(2)$, $b = 16.284(2)$, $c = 8.487(2) \text{ \AA}$, $V = 1309.7(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.700 \text{ g cm}^{-3}$, $3 < 2\theta < 55^\circ$, Kristallabmessungen $0.38 \times 0.21 \times 0.10 \text{ mm}^3$. 811 unabhängige Reflexe, davon 661 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$. Verfeinerung der 51 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome ergab $R = 0.028$, $R_w = 0.031$ und $S = 1.22$. – **3:** $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{CoN}_{10}\text{S}_2$, monoklin, Raumgruppe *C2c*, $a = 12.341(5)$, $b = 12.950(5)$, $c = 14.322(5) \text{ \AA}$, $\beta = 109.21(3)^\circ$, $V = 2161(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.523 \text{ g cm}^{-3}$, $3 < 2\theta < 54^\circ$, Kristallabmessungen $0.42 \times 0.37 \times 0.32 \text{ mm}^3$. 2380 unabhängige Reflexe, davon 1924 beobachtet mit $I > 3\sigma(I)$. Verfeinerung der 142 Variablen mit anisotropen thermischen Parametern für alle Nichtwasserstoffatome ergab $R = 0.031$, $R_w = 0.038$ und $S = 1.23$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100411“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 9. Juni,
ergänzte Fassung am 26. September 1997 [Z 10521]

Stichwörter: Cobalt • Magnetische Eigenschaften • N-Liganden • Schichtverbindungen • Spinpolarisierung

- [1] a) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910; b) N. Mataga, *Theor. Chim. Acta* **1968**, *10*, 372; c) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [2] H. Iwamura, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 179.
- [3] a) F. Kanno, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13267; b) M. Kitano, Y. Ishimaru, K. Inoue, N. Koga, H. Iwamura, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6012.
- [4] N. Koga, H. Ishimaru, H. Iwamura, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 755, zit. Lit.
- [5] a) H. Oshio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *240*; b) A. M. W. Cargill Thompson, D. Gatteschi, J. A. McCleverty, J. A. Navas, E. Rentschler, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2701.
- [6] Die Struktur von **1** wurde während der Arbeiten an diesem Manuskript veröffentlicht (J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 923). Da unsere Strukturdaten mit den veröffentlichten vollständig übereinstimmten, wurden nur wenige Parameter von **1** angegeben, um den Vergleich mit **2** zu erleichtern.
- [7] SHELXTL-PLUS-Version-4.21/V: Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), **1990**.

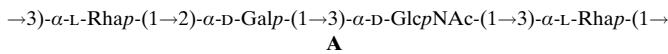
Synthetische *Shigella*-Impfstoffe: ein Kohlenhydrat-Protein-Konjugat mit vollständig synthetischen Hexadecasaccharid-Hapteten^{**}

Vince Pozsgay*

Antibakterielle Impfstoffe auf Kohlenhydratbasis gehören zu den erfolgreichsten Kohlenhydrat-Pharmazeutica.^[1] Kohlenhydrate lassen sich als Impfstoffe einsetzen, weil die Kapselpolysaccharide (CPs) und die O-spezifischen Polysaccharide (O-SPs) auf der Oberfläche pathogener Bakterien notwendige Virulenzfaktoren und protektive Antigene sind und weil Serumantikörper gegen diese Polysaccharide Immunität verleihen können, indem sie das Inoculum abtöten.^[1] Nach diesem Prinzip wurden CP-Impfstoffe gegen Pneumococcen und andere Gram-positive Bakterien entwickelt. Bei Kindern lassen sich mit Kohlenhydraten keine für einen Impfschutz ausreichend hohen Antikörperkonzentrationen erreichen, doch kann man dieses Problem überwinden, indem man die Kohlenhydrate kovalent an Proteine knüpft, die diesen Konjugaten T-Zell-abhängige Eigenschaften verleihen.^[2] Darauf basierend wurden Impfstoffe gegen *Haemophilus influenzae* b (Hib) entwickelt,^[3] und in Ländern, wo diese Seren routinemäßig eingesetzt werden, sind Meningitis und andere von Hib verursachte Krankheiten nahezu ausgerottet.^[4] Die Ausdehnung der Konjugat-Technik auf die O-SPs Gram-negativer Bakterien führte zu einer neuen Generation von Glykokonjugat-Impfstoffen, die bereits klinisch getestet werden.^[5]

Während die Immunogenität und die Wirksamkeit der Glykokonjugat-Impfstoffe gesichert sind, ist über die strukturellen Erfordernisse noch wenig bekannt. Für weitere Verbesserungen der immunologischen Eigenschaften muß man mehr über die optimale Größe des Saccharids, die günstigste Art der Verknüpfung mit dem Protein sowie über das für die optimale Immunogenität nötige Kohlenhydrat/Protein-Verhältnis wissen. Fortschritte auf diesem Gebiet hängen von der Verfügbarkeit gut definierter Saccharide ab, die für die nativen Polysaccharide repräsentativ sind.^[6]

Wir berichten hier über die Synthese eines Hexadecasaccharid-Fragments^[7] des O-SP **A** von *Shigella dysenteriae*



Typ 1,^[8] einem humanpathogenen Organismus, der weltweit ein Hauptverursacher der endemischen und epidemischen Ruhr ist.^[9]

Mit dem als Hapten wirkenden Saccharid ist ein Spacer als Aglycon verknüpft. Daran schließt sich ein heterodifunktioneller Linker an, über den der Saccharidkomplex kovalent an humanes Serumalbumin (HSA) – als Modell für ein

[*] Dr. V. Pozsgay

Laboratory of Developmental and Molecular Immunity
National Institute of Child Health and Human Development
National Institutes of Health
6 Center Drive MSC 2720, Bethesda, MD 20892-2720 (USA)
Telefax: Int. + 301/402-9108
E-mail: vipo@helix.nih.gov

[**] Der Autor dankt Dr. John B. Robbins und Dr. Rachel Schneerson für hilfreiche Diskussionen sowie Dr. Lewis Pannell und Noel Whittaker für die Aufnahme der Massenspektren.