

Abb. 2. Ansicht der lokalen Umgebung einer B[3]-Einheit (oben rechts) sowie ^1H -MAS-Spin-Echo-NMR-Spektren von B-ZSM-5 (Rotationsfrequenz 10 kHz, Pulswiederholzeit 16 s, $\pi/2$ -Pulslänge 5.2 μs): a) rotationsynchronisiertes Spin-Echo-Experiment; b) $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -REDOR-Spektrum mit 168 Rotorzyklen, π -Puls auf Entkoppler 8.8 μs ; c) Differenzspektrum. d) $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -REDOR-Kurven für B[3] und B[4] (Rotationsfrequenz 10 kHz, Pulswiederholzeit 5 s, $\pi/2$ -Pulslänge 3 μs , π -Puls auf Entkoppler 7.7 μs).

Protonen sein müssen. Es ist im Prinzip möglich, B-H-Abstände aus solchen Experimenten zu bestimmen. Hiervon sehen wir jedoch ab, da wegen Fernkopplungen keine isolierten Spinaare vorhanden sind.

Unsere $^{11}\text{B}\{^{23}\text{Na}\}$ -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -REDOR-Ergebnisse haben den ersten direkten experimentellen Nachweis dafür geliefert, daß in dehydratisiertem B-ZSM-5 eine Assoziation zwischen den tetraedrischen B[4]-Einheiten und den ladungskompensierenden Natriumionen vorliegt. Trigionale B[3]-Einheiten sind in SiOH \cdots B[3]-Gruppen lokalisiert worden, was bereits durch Rechnungen von Sauer vorhergesagt wurde.^[5] Für diese Positionen werden zwei Protonen-NMR-Signale bei $\delta = 2.0$ und 3.0 beobachtet. Experimente an Proben mit anderen Na/H-Verhältnissen sind mit den beschriebenen Ergebnissen in guter Übereinstimmung.

Experimentelles

Zeolith-B-ZSM-5 wurde hydrothermal bei 423 K aus einem Gel der molaren Zusammensetzung $\text{H}_3\text{BO}_3:\text{NaOH:TPABr:TPAOH:H}_2\text{O:SiO}_2 = 0.084:0.08:0.06:0.04:36:1$ kristallisiert. Die Calcination wurde bei 923 K in Luft durchgeführt, und das so erhaltene Zeolithpulver wurde im Vakuum vorsichtig bei 623 K dehydratisiert, wobei zunächst die mit 5 K min⁻¹ aufgeheizte Probe 2 h bei 353 K gehalten wurde. Anschließend wurde die Probe mit 10 K min⁻¹ auf 623 K erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur belassen. Die Festkörper-NMR-Doppelresonanzexperimente

der trockenen Proben wurden mit einem Bruker-DSX-500-Spektrometer mit einem 4-mm-Tripleresonanzprobenkopf bei einer Rotationsfrequenz von 10 kHz aufgenommen. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde durch eine automatische Kontrolleinheit konstant gehalten. Die Resonanzfrequenzen für ^1H , ^{11}B und ^{23}Na sind 500.11, 160.45 bzw. 132.29 MHz.

Eingegangen am 13. Mai 1998 [Z 11852]

Stichwörter: Bor • Koordinationschemie • NMR-Spektroskopie • Zeolithe

- [1] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, Chichester, **1987**.
- [2] K. F. G. J. Scholle, W. S. Veeman, *Zeolites* **1985**, *5*, 118.
- [3] E. Brunner, D. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, W. Reschetilowski, B. Unger, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *148*, 226.
- [4] R. F. Lobo, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3766.
- [5] J. Sauer in *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites* (Hrsg.: C. R. A. Catlow), Academic Press, London, **1992**, S. 183.
- [6] a) T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1989**, *81*, 196; b) Y. Pan, T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1990**, *90*, 330; c) E. R. H. van Eck, W. S. Veeman, *Solid State NMR* **1993**, *2*, 307.
- [7] R. Martens, Dissertation, Universität Münster, **1995**.
- [8] B. Gee, H. Eckert, *Solid State NMR* **1995**, *5*, 113.
- [9] Ein Signal bei $\delta = 4.3$ und eine breite Schulter auf der Tieffeldseite wurden unterschiedlichen Säurezentren in Al-ZSM-5 zugeordnet: L. W. Beck, J. L. White, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9657.

Eine unerwartete Schichtstruktur bei anorganischen Cyanid-Clustern: $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4][\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{CN})_{12}]^{**}$

Yuri V. Mironov, Alexander V. Virovets,
Sofia B. Artemkina und Vladimir E. Fedorov*

Cyanidverbindungen sind seit beinahe drei Jahrhunderten bekannt.^[1–3] Kürzlich wurden neue Übergangsmetall-Cyanidkomplexe beschrieben, die eine Vielfalt nützlicher Anwendungen versprechen.^[4–7] Cyanidkomplexe sind hinsichtlich ihrer Strukturen, Eigenschaften und Reaktivität einzigartig.^[1–7] Die ambidente Natur des CN⁻-Liganden, dessen Fähigkeit, endständig und verbrückend zu binden, eine große Zahl von Koordinationszahlen und die Anordnung der Metallzentren begünstigen die Bildung von verblüffenden und ungewöhnlichen Strukturen sowohl bei binären als auch bei komplexen Cyaniden der Übergangsmetalle. In den

[*] Prof. Dr. V. E. Fedorov, Dr. Y. V. Mironov, Dr. A. V. Virovets
Institute of Inorganic Chemistry
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
3, Acad. Lavrentiev Prospekt, Novosibirsk 630090 (Rußland)
Fax: (+7) 3832-344489
E-mail: fed@che.nsk.su
S. B. Artemkina
Novosibirsk State University
2, Pirogova str., Novosibirsk 630090 (Rußland)

[**] Diese Arbeit wurde von der russischen Stiftung für Grundlagenforschung (Nr. 96-03-32955) und von INTAS (N96-2705ext.) gefördert. Die Autoren danken Dr. V. N. Ikorskii für die magnetischen Messungen.

letzten Jahren wurden erstmals Cyanid-Cluster hergestellt.^[8–14] Die Verfügbarkeit dieser Verbindungen gab uns die Möglichkeit, systematisch mit der Untersuchung ihrer Chemie zu beginnen.

Kürzlich haben wir Caesium- und Kaliumsalze des neuen Cyanidcluster-Anions $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ hergestellt und deren Strukturen aufgeklärt.^[13, 14] Wir berichten hier über die neue komplexe polymere anorganische Clusterverbindung $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4][\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{CN})_{12}]$ **1**, die aus diesen Cluster-Anionen aufgebaut wurde.

Die Verbindung **1** wurde durch Zugabe einer CuCl_2 -Lösung zu $\text{K}_4[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]$ in Silicagel bei $\text{pH} \approx 7$ hergestellt. Die Struktur von **1** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[15] aufgeklärt; sie besteht aus Schichten, die aus den vierkernigen Kupfer(II)-Kationen $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{4+}$ und den Cluster-Anionen $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ aufgebaut sind (Abb. 1a, b). Acht der zwölf CN^- -Liganden jedes Anions sind an Kupferatome innerhalb der Schicht gebunden (Abb. 2). Die verbleibenden vier CN^- -Liganden stehen senkrecht zur

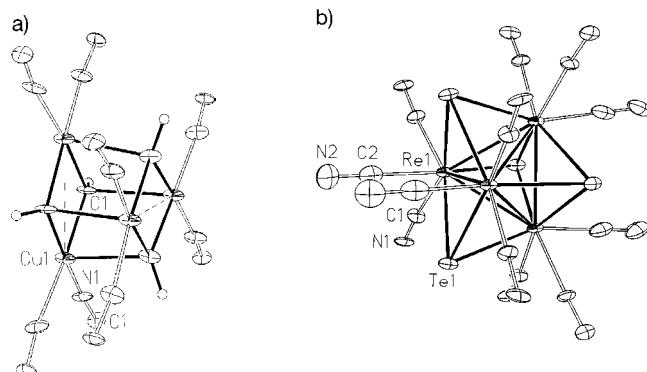


Abb. 1. Die Strukturen des $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{4+}$ -Ions (a) und des Cluster-Anions $[\text{Re}_4(\mu_3\text{-Te})_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (b) (thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [\AA]: Re-Re 2.834(1) (3 \times), 2.857(1) (3 \times), Re-Te 2.632(2), 2.636(1) (2 \times), Re-C 2.04(2), 2.10(2) (2 \times), Cu-O 1.934(7) (2 \times), 2.31(1), Cu-N 1.96(1) (2 \times).

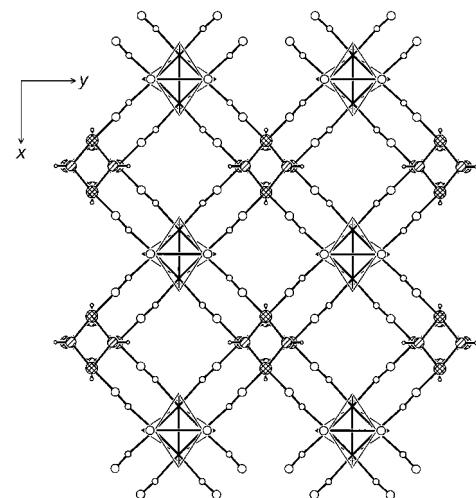


Abb. 2. Kovalent aufgebaute Schicht in **1** (Projektion auf die xy -Ebene). Die Re-($\mu_3\text{-Te}$)-Bindungen sind durch dünne Linien dargestellt.

Schicht und bilden Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxygruppen der Kationen, die zu den benachbarten Schichten gehören (Abb. 3); die entsprechenden N-O-Abstände betragen 2.82 \AA .

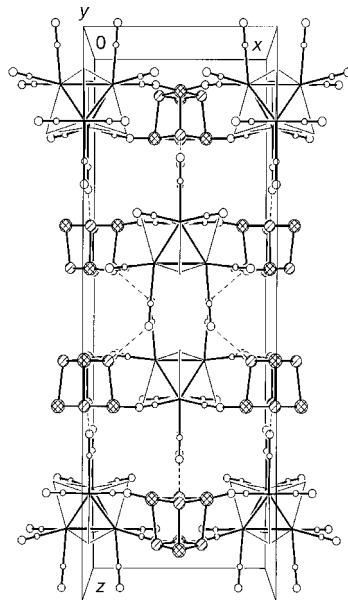


Abb. 3. Die Packung der Schichten (Projektion auf die xz -Ebene). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Die geometrischen Charakteristika des Cluster-Anions sind mit denen bereits beschriebener Cluster-Anionen eng verwandt.^[13, 14] Die Struktur des Re_4Te_4 -Clusters ist typisch für Metall-Chalkogen-Cubancluster. Im Kation $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{4+}$ bilden vier Cu-Atome und vier OH-Gruppen ebenfalls einen kubanartigen Komplex, der in Richtung der z -Achse gestreckt ist, wobei sich zwei kurze und vier lange Cu-Cu-Abstände von 2.99 bzw. 3.18 \AA ergeben (Abb. 1a). Das Koordinationspolyeder der Cu^{2+} -Ionen ist eine verzerrte quadratische Pyramide mit zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatomen in der Grundfläche und einem Sauerstoffatom in axialer Position. Das cubanartige $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-O})_4$ -Fragment wurde bereits in vielen Cu^{2+} -Komplexen vorgefunden. Jedoch sind nur zwei Verbindungen mit dem $[\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4]$ -Kern bekannt: $[\text{Cu}_4(\text{OH})_4(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{py})_3]_4\text{[SO}_3\text{CF}_3\text{]}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^{[17]}$ **2** ($\text{py} = \text{Pyridin}$) und $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{OH}]_4(\text{PF}_6)_4^{[18]}$ **3** ($\text{bpy} = \text{Bipyridin}$). In vielen anderen Fällen gehören die O-Atome im Cu_4O_4 -Fragment zum organischen Liganden. Die $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4$ -Fragmente in **2** und **3** scheinen dem in **1** ähnlich zu sein. Der wesentlichste Unterschied besteht darin, daß die Kupferatome in **2** und **3** von sechs Donoratomen koordinativ umgeben werden und nicht von nur fünf wie in **1**. Auch die Verzerrungen der Cu_4 -Cluster von der idealen tetraedrischen Struktur sind bei **2** und **3** stärker als bei **1** (die mittleren Cu-Cu-Bindungslängen betragen bei **2**^[17] 2.970 sowie 3.32 \AA , bei **3**^[18] 2.914 sowie 3.408 \AA und bei **1** 2.99 sowie 3.18 \AA).

Die Schichten in der Struktur von **1** sind derart angeordnet, daß die klassische vierstellige Packung ($\cdots \text{ABCDA} \cdots$) gebildet wird (Abb. 3). Die Kristalle haben nicht die Form von Plättchen, die man gewöhnlich bei kovalent aufgebauten

Schichtstrukturen erwartet. In unserem Fall wurden prismatische und sogar zylindrische Kristalle erhalten. Der für die Strukturanalyse verwendete Einkristall war in der senkrecht zu den Schichten stehenden Richtung gestreckt.

Im IR-Spektrum^[19] erscheint die O-H-Streckschwingung bei 3360 cm⁻¹ und liegt damit in der Nähe des bei **2** erhaltenen Wertes (3470 cm⁻¹).^[17] Zwei Banden bei 2191 und 2145 cm⁻¹ entsprechen den verbrückenden bzw. den endständigen CN-Gruppen. Erste magnetische Messungen mit der Titelverbindung zwischen Raumtemperatur und 78 K ergaben eine komplexe antiferromagnetische Kopplung zwischen den Kupfer(II)-Ionen, ein Maximum des χ_M -Wertes tritt bei ca. 260 K auf.

Experimentelles

Herstellung von Einkristallen von **1**: Eine Lösung von 10 mL handelsüblichen Wassererglasses in 100 mL Wasser wurde mit 0.5 M Essigsäure auf pH ≈ 7 eingestellt. Danach wurde die Mischung in ein U-Rohr überführt und einen Tag stehengelassen, damit sich das Gel bilden konnte. Die Diffusion der wäßrigen Lösungen von K₄[Re₄Te₄(CN)₁₂] (0.1 mmol L⁻¹) und CuCl₂ (0.5 mmol L⁻¹) in entgegengesetzter Richtung durch das Silicagel führte innerhalb von vier Wochen zu Einkristallen, von denen einige für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristalle wurden manuell vom Silicagel getrennt. Ausbeute: ca. 70 %. Unsere Versuche, die Titelverbindung durch bloßes Mischen der Lösungen der Ausgangsverbindungen zu erhalten, schlugen fehl. Die Verbindung kann jedoch auch durch langsame Diffusion der Reagentien durch eine Glasfritte (Porengröße einige μm) erhalten werden.

Eingegangen am 6. März 1998 [Z11563]

Stichwörter: Cluster • Cyanide • Kupfer • Rhenium • Schichtverbindungen

- [1] A. G. Sharp, *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, Academic Press, London, 1976.
- [2] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1243–1280.
- [3] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Progr. Inorg. Chem.* **1997**, 45, 283–391.
- [4] T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguier, P. Veillet, *Science* **1993**, 262, 1554–1557.
- [5] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguier, *Nature* **1995**, 378, 701–703.
- [6] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Science* **1995**, 268, 397–400.
- [7] M. Verdaguier, *Science* **1996**, 272, 698–699.
- [8] V. P. Fedin, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. G. Sykes, *Polyhedron* **1996**, 15, 485–488.
- [9] A. Slougui, Y. V. Mironov, A. Perrin, V. E. Fedorov, *Croatica Chemica Acta* **1995**, 68, 885–890.
- [10] V. P. Fedin, G. J. Lamprecht, T. Kohzuma, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1747–1752.
- [11] Y. V. Mironov, J. A. Cody, T. A. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 493–498.
- [12] V. P. Fedin, I. V. Kalinina, A. V. Virovets, N. V. Podberezhskaya, A. G. Sykes, *Chem. Commun.* **1998**, 233–234.
- [13] Y. V. Mironov, T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *Z. Kristallogr.: New Cryst. Struct.* **1997**, 212, 308.
- [14] Y. V. Mironov, A. V. Virovets, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Zh. Strukt. Khim.*, im Druck.
- [15] Kristallstrukturdaten von [Cu₄(μ₃-OH)₄][Re₄(μ₃-Te)₄(CN)₁₂]: tetragonal, Raumgruppe I4₁/amd, Z = 4, a = 10.236(1), c = 28.25(1) Å, V = 2960(1) Å³, ρ_{ber.} = 4.240 g cm⁻³, μ = 23.006 mm⁻¹; 1886 Reflexe aufgenommen, davon 1082 unabhängig (R_{int} = 0.0398); min./max. Transmission 0.815/1.185, 58 Parameter, R(F) = 0.0319 und wR(F²) = 0.0693 für 667 Reflexe mit F_o² > 2σ(F_o²), Restelektronendichte 2.23 e Å⁻³. Die Datensammlung erfolgte mit einer Standardmethode bei Raumtemperatur auf einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer (θ_{max} = 30°).

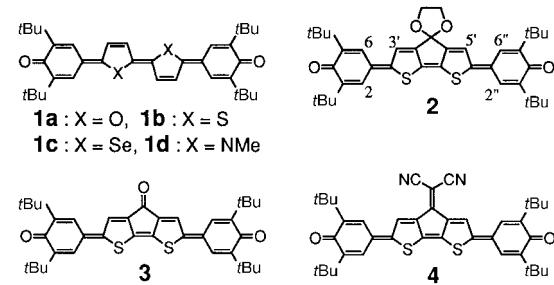
Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), ω-Scan. Die Daten wurden mit vier Azimutal-Scans hinsichtlich Absorption korrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop gegen F² verfeinert, für alle unabhängigen Reflexe wurde das Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren des SHELX-97-Programmpakets^[16] verwendet, die Signale der Restelektronendichte liegen sehr nahe an den Schweratomen und entsprechen deshalb keinen chemisch sinnvollen Positionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408291 angefordert werden.

- [16] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, 1997.
- [17] P. L. Dedert, T. Sorrell, T. J. Marks, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3506–3517.
- [18] J. Sletten, A. Sorensen, M. Julve, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5054–5058.
- [19] IR (KBr): ν = 3360s, 2191vs, 2145s, 972m, 944w, 753vw, 495s, 451s, 416s cm⁻¹.

Das erste Heterotrichinon und das erste Di-cyanoheterotrichinonmethid, die eine fünfstufige Redoxreaktionssequenz eingehen**

Kazuko Takahashi,* Satoshi Fujita, Kimio Akiyama, Misao Miki und Kazunori Yanagi

In den letzten Jahren wurden im Bereich der molekularen und der supramolekularen Chemie viele Heterocyclen-haltige, konjugierte Verbindungen mit interessanten elektrochemischen und optischen Eigenschaften entwickelt.^[1] Wir haben die Heteroquaterbenzochinone **1a–d** hergestellt, die eine intensive Absorptionsbande im Nah-IR(NIR)-Spektrum aufweisen und sich redoxamphoter verhalten.^[2] Diese Chinone



[*] Prof. Dr. K. Takahashi, S. Fujita
 Department of Chemistry, Graduate School of Science
 Tohoku University
 Sendai 980-8578 (Japan)
 Fax: (+81) 22-217-6560
 E-mail: tkazuko@synchem.chem.tohoku.ac.jp

Prof. Dr. K. Akiyama
 Institute for Chemical Reaction Science, Tohoku University
 Sendai, 980-8577 (Japan)
 Dr. K. Yanagi, M. Miki
 Biotechnology Laboratory, Sumitomo Chemical Co., Ltd.
 Takarazuka 665 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur gefördert.