

## Durch Spinverkippung bedingter Ferromagnetismus in einer Ni<sup>II</sup>-Kette mit Azidobrückenzugliganden\*\*

Chang Seop Hong und Youngkyu Do\*

Wegen der Einflüsse, die Brückenzugliganden auf magnetische Austauschprozesse zwischen paramagnetischen Zentren ausüben, müssen die Liganden sorgfältig gewählt werden, denn sie wirken sich sowohl auf die Stärke des Magnetismus als auch auf die magnetischen Eigenschaften der Moleküle aus. Azidoliganden sind häufig verwendet worden, da es wegen der vielfältigen Koordinationsmöglichkeiten zu Variationen der magnetischen Eigenschaften kommt, die von den Orientierungen der Liganden relativ zu den magnetischen Zentren abhängen.<sup>[1]</sup> Die Strukturvielfalt von Azidokomplexen reicht von zweikernigen<sup>[2]</sup> über vierkernige<sup>[3]</sup> und Cuban-artige<sup>[4]</sup> Verbindungen bis zu ein-,<sup>[5]</sup> zwei-<sup>[6]</sup> und dreidimensionalen höhermolekularen Verbindungen.<sup>[7]</sup> Normalerweise koordinieren verbrückende Azidogruppen end-on, wobei ferromagnetische Wechselwirkungen auftreten, sowie über beide Enden (End-to-end-Koordination), was antiferromagnetische Kopplung ermöglicht. Ein Beispiel für diese End-to-end-Koordination mit ferromagnetischer Kopplung fehlt noch, obwohl derartige Systeme Berechnungen zufolge bevorzugt sein sollten.<sup>[5]</sup> Es ist daher von Interesse, die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von Azidoverbindungen durch Verwendung nichtchelatisierender Liganden zu erweitern.<sup>[8]</sup> Wir verwendeten als solchen Liganden 3(5)-Methylpyrazol zur Synthese neuer Azidokomplexe und berichten hier über Synthese, Struktur und Eigenschaften der neuen „eindimensionalen“ Verbindung  $[[\text{Ni}(5\text{-Methylpyrazol})_4(\text{N}_3)]_n(\text{ClO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O} \mathbf{1}]$ <sup>[9]</sup> bei der es sich um den ersten ferromagnetischen Azidokomplex handelt, in dem die Azidogruppe nach dem End-to-end-Modus koordiniert und Spinverkippung auftritt.

In Abbildung 1 ist eine perspektivische Darstellung der Struktur der asymmetrischen Einheit sowie der eines symmetrisch äquivalenten Fragments von **1** gezeigt. Die beiden Nickelatome befinden sich auf Inversionszentren. Während die Ni-N-Bindungen an Ni1 ähnlich lang sind (Ni1-N11 2.106(3), Ni1-N21 2.105(3), Ni1-N1 2.098(3) Å), ist die Umgebung des Ni2-Atoms verzerrter, wobei die äquatorialen Liganden etwas näher und die axialen etwas weiter entfernt sind (Ni2-N31 2.097(3), Ni2-N41 2.082(3), Ni2-N3 2.124(3) Å). Die beiden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmten äquatorialen Koordinationsebenen der Nickelatome sind nicht parallel zueinander und weisen einen Diederwinkel von 60.6° zueinander auf.

Die Azidoliganden verbrücken die Nickelatome unter Bildung eindimensionaler Ketten in einer einzigartigen End-

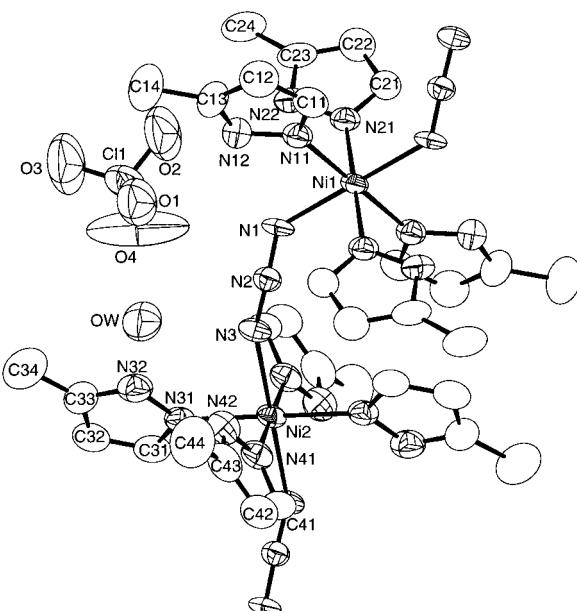


Abbildung 1. Struktur der asymmetrischen Einheit von **1** (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

to-end-Koordination, wobei zwei benachbarte Nickelatome bezogen auf den Azidoliganden *cis*-Positionen einnehmen. Unseres Wissens<sup>[5]</sup> ist dies das erste Beispiel für einen  $\mu$ -Azidonickel(II)-Komplex mit End-to-end-Koordination. Der Ni1-N3-Ni2-Torsionswinkel von 75.7° ist für eine Azidonickel(II)-Verbindung groß.<sup>[5]</sup> Die einzigartige Koordinationsweise sowie der große Torsionswinkel kann als Beleg für die Freiheit bei der Strukturbildung gelten, die von den nichtchelatisierenden Liganden bei der Komplexierung gewährleistet wird. Die beiden Ni-N-N-Bindungswinkel der End-to-end-Azidogruppe sind unterschiedlich (Ni1-N1-N2 128.4(2), Ni2-N3-N2 146.1(3)°). Die Abstände benachbarter Nickelatome innerhalb einer Kette betragen 5.717 Å, und der kürzeste Abstand zwischen Nickelatomen zweier Ketten liegt bei 9.815 Å.

Die Magnetisierung  $M$  von **1** wurde zwischen 1.8 und 300 K bei einem Feld von 100 G gemessen (Abbildung 2). Beim Abkühlen nimmt die Magnetisierung von 0.432 cm<sup>3</sup> G mol<sup>-1</sup> bei 300 K allmählich bis 98.42 cm<sup>3</sup> G mol<sup>-1</sup> bei 6 K zu und steigt beim weiteren Abkühlen auf 1.8 K steil auf

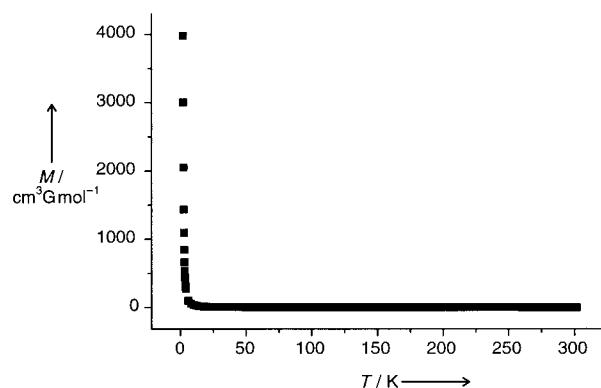


Abbildung 2. Magnetisierungs-Temperatur-Kurve von **1**.

[\*] Prof. Y. Do, C. S. Hong

Department of Chemistry and Center for Molecular Science  
Korea Advanced Institute of Science and Technology  
Taejon 305-701 (Korea)  
Fax: (+82) 42-869-2810  
E-mail: ykdo@single.kaist.ac.kr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Korea Science and Engineering Foundation und vom Samsung Advanced Institute of Technology unterstützt. Wir danken Prof. Olivier Kahn für hilfreiche Diskussionen.

3980 cm<sup>3</sup> G mol<sup>-1</sup> an, was auf das Einsetzen einer weitreichenden Wechselwirkung im Kristallgitter hinweist. Da die Steigung der dM/dT-Kurve bei der kleinsten experimentell erreichbaren Temperatur von 1.8 K immer noch zunimmt, liegt die kritische Temperatur wahrscheinlich etwas unter 1.8 K. Die magnetischen Eigenschaften von **1** können für Temperaturen zwischen 30 und 300 K durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden [ $\chi_m = C/(T - \theta)$ ]. Die Datenauswertung ergab  $C = 1.244$  cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> ( $g = 2.23$ ) und  $\theta = 11.1$  K. Auf der Grundlage des Modells einer unendlich ausgedehnten Kette<sup>[10]</sup> wurden die magnetischen Parameter zu  $g = 2.21$  und  $J = 6.91$  cm<sup>-1</sup> geschätzt. Der positive  $J$ -Wert weist auf einen ferromagnetischen Austausch hin, der über die Azidogruppen vermittelt wird. Literaturkriterien<sup>[5]</sup> zufolge sollte man für **1** antiferromagnetische Ordnung erwarten, da die Ni-N<sub>(Azido)</sub>-Bindungswinkel von 128.4(2) $^\circ$  und 146.1(3) $^\circ$  sehr von 164 $^\circ$  abweichen, dem Winkel, bei dem Orthogonalität bei einem Torsionswinkel von 0 $^\circ$  erreicht wird. Dies steht offensichtlich im Gegensatz zum experimentell nachgewiesenen Ferromagnetismus. Wir versuchten dies im Sinne des großen Ni-N<sub>3</sub>-Ni-Torsionswinkels von 75.7 $^\circ$  zu lösen, der den antiferromagnetischen Beitrag verringern und ferromagnetischen Wechselwirkungen in den Ketten von **1** förderlich sein könnte.<sup>[5, 11]</sup>

Die Magnetisierung  $M$  wurde unter Variieren des angelegten Magnetfeldes  $H$  zwischen 0 und 70 000 G (0–7 T) bei 1.8 sowie 5 K gemessen (Abbildung 3). Der experimentell bestimmte Sättigungswert von 1.97  $N\beta$  bei 7 T ist nicht so groß

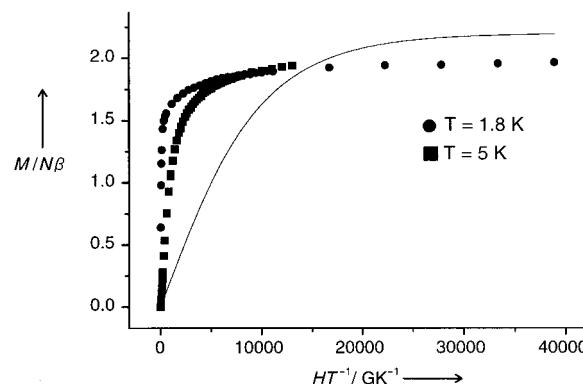


Abbildung 3. Magnetisierungsisothermen als Funktion der Feldstärke ( $H/T$ ) von **1** bei 1.8 und 5 K. Die durchgezogene Linie ist die nach der Brillouin-Gleichung berechnete Kurve für  $S=1$ .

wie der nach der Brillouin-Gleichung mit  $S=1$  für nicht-wechselwirkende Einheiten im Gitter vorhergesagte von  $gN\beta \approx 2.2N\beta$ .<sup>[12]</sup> Demzufolge ist der Spin des Ni<sup>II</sup>-Ions im Grundzustand kleiner als  $S=1$ , und es müssen verkippte Spins in **1** vorliegen. Die abrupte Annäherung von  $M$  an den Sättigungswert bei 1.8 K erinnert ferner an das Verhalten eines Magneten.

Geht man von dem experimentell ermittelten Diederwinkel von 60.6 $^\circ$  sowie einem Torsionswinkel von 75.7 $^\circ$  aus, so lässt sich ein mögliches Muster für die Spinverkippung vorschlagen. In Abbildung 4 ist die Spinverkippung dargestellt, wobei die magnetischen Spins ferromagnetisch gekoppelt, aber leicht gegeneinander verkippt sind. Für dieses



Abbildung 4. Mögliches Muster der Spinverkippungen in **1**.

Muster ist in der  $\chi_m$ -T-Kurve kein Minimum erforderlich,<sup>[13]</sup> was für **1** festgestellt wurde, und ist mit den in den Abbildungen 2 und 3 gezeigten Ergebnissen in Einklang.

### Experimentelles

**1:** Zu einer wässrigen Lösung (10 mL) von Nickelperchlorathexahydrat (0.50 mmol) wurde 3(5)-Methylpyrazol (2.0 mmol) gegeben. Nach 10 min Röhren würde die Lösung tropfenweise mit einer wässrigen Natriumazid-Lösung versetzt (10 mL, 0.50 mmol). Die hellgrüne Lösung wurde filtriert, und man ließ das Filtrat ruhig stehen. Es bildeten sich wohlgeformte, blaue Kristalle von **1** (36 % Ausb.). Elementaranalyse: ber. für  $C_{16}H_{26}ClN_{11}NiO_5$ : C 35.16, H 4.79, N 28.19; gef.: C 35.15, H 4.94, N 28.56; IR:  $\nu = 2092$  cm<sup>-1</sup> ( $\nu_a(N_3^-)$ ). Bei der Synthese von **1** muß nicht nur die richtige Stöchiometrie eingehalten, sondern die wässrige Natriumazid-Lösung auch langsam zur Ni<sup>II</sup>-Ionen- sowie 3(5)-Methylpyrazol-haltigen Lösung zugegeben werden, da sich sonst der einkernige Komplex  $[\text{Ni}(5\text{-Methylpyrazol})_4(N_3^-)]$  bildet.

Eingegangen am 16. Juni,  
veränderte Fassung am 24. August 1998 [Z12000]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, ■■■

**Stichwörter:** Azide • Magnetische Eigenschaften • Nickel • N-Liganden

- [1] J. Ribas, M. Monfort, I. Resino, X. Solans, P. Rabu, F. Maingot, M. Drillon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2520.
- [2] J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3557.
- [3] J. Ribas, M. Monfort, R. Costa, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 695.
- [4] M. A. Halcrow, J. C. Huffman, G. Christou, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 889.
- [5] a) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1842; b) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1278; c) J. Ribas, M. Monfort, B. K. Ghosh, R. Cortés, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 864.
- [6] M. Monfort, J. Ribas, X. Solans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 350.
- [7] F. A. Mautner, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 78.
- [8] C. S. Hong, Y. Do, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5684.
- [9] Kristallstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD4TSB-Diffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0.71071$  Å, Lp-Korrektur,  $\omega/2\theta$ -Scans. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92-Programm) und mit SHELLSX93 durch Voller-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrop). Alle Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und isotrop verfeinert. **1** ( $C_{16}H_{26}ClN_{11}NiO_5$ ):  $M_r = 546.64$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 11.434(1)$ ,  $b = 9.815(1)$ ,  $c = 22.576(1)$  Å,  $\beta = 102.68(1)$ °,  $V = 2471.8(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 1.469$  g cm<sup>-3</sup>,  $R1 = 0.048$  gegen  $F$ ,  $wR2 = 0.133$  gegen  $F^2$ . Max./min. Restelektronendichte 0.578/−0.378 e Å<sup>-3</sup>. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101870“ 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 (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] a) C. Dupas, J.-P. Renard, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 3871; b) Es wurde versucht, die Regression nach der de-Neef-Gleichung für ferromagnetische eindimensionale Systeme mit  $S=1$  durchzuführen (A).

- Escuer, R. Vincente, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1013), was aber nicht erfolgreich war.  
 [11] A. Escuer, R. Vicente, X. Solans, M. Font-Bardía, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6007.  
 [12] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, New York, **1986**, S. 14.  
 [13] S. Mitra, A. K. Gregson, W. E. Hatfield, R. R. Weller, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1729.

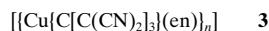
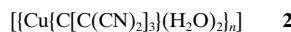
## Unendliche dreidimensionale Netze mit hochkonjugierten Polynitrilliganden: Strukturen und magnetische Eigenschaften von $[\{Cu\{C[C(CN)_2]_3\}(H_2O)_2\}_n]$ und $[\{Cu\{C[C(CN)_2]_3\}(en)\}_n]$ ( $en = NH_2CH_2CH_2NH_2$ )

Smail Triki, Jean Sala Pala,\* Marc Decoster, Philippe Molinié und Loïc Toupet

Viele Cyanohlenwasserstoff- und Cyancarbanionederivate bieten sich durch ihre außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften für potentielle Anwendungen an, z. B. als organische Metalle und molekulare Ferromagnete.<sup>[1]</sup> Festkörper mit Übergangsmetallkationen und Polycyaneinheiten lassen sich grob in zwei Kategorien unterteilen: in solche, bei denen der Ligand durch eine  $\sigma$ -Bindung an das Kation gebunden ist, und in solche mit stapelartig angeordneten anionischen organischen Systemen, die gewöhnlich mit Elektronenacceptoren wie Tetracyanethylen (TCNE) und 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) erhalten werden.<sup>[2]</sup> Im Rahmen unserer Untersuchungen zur ersten Substanzklasse beschrieben wir kürzlich das faszinierende dreidimensionale polymere Netz des Silberkomplexes mit dem Cyanohlenwasserstoffliganden  $[\{C(CN)_2C(CN)\}_2N]^{3-}$ .<sup>[3]</sup> Unser Interesse galt daher neuen polymeren Festkörpern basierend auf Übergangsmetallkationen und solchen hochgradig konjugierten Polynitrilanionen, die eine Vielzahl an benachbarten Cyangruppen aufweisen, die so angeordnet sind, daß sie nicht alle koordinativ an dasselbe Metallkation binden können.

Unser Ziel ist die Untersuchung der Fähigkeit dieser organischen Liganden zur Bildung zwei- oder dreidimensionaler polymerer Metallacyclennetze. Dies kann einen Beitrag zum Verständnis der Eigenschaften molekularer Systeme wie

der binären Metall/TCNX-Verbindungen (X=E, Q) liefern, die zwar faszinierende Eigenschaften aufweisen,<sup>[1, 2]</sup> deren genaue Strukturen aber bislang noch nicht bekannt sind. Hier konzentrieren wir uns auf das symmetrische 2-Dicyanmethylen-1,1,3,3-tetracyanpropandiid-Ion  $[C\{C(CN)_2\}_3]^{2-}$  **1** und Kupfer(II). Mehrere Studien zu chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Anions wurden durchgeführt,<sup>[4]</sup> doch unseres Wissens existiert noch keine Kristallstrukturuntersuchung an Festkörpern mit Übergangsmetallionen, die an diesen Liganden  $\sigma$ -gebunden sind. Wir beschreiben die Synthesen, Kristallstrukturen und magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **2** und **3**, die beispiellose dreidimensionale polymere Netze aufweisen.



(en = Ethylendiamin =  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ )

Die Röntgenstrukturanalysen<sup>[5]</sup> von **2** und **3** ergaben für beide Verbindungen polymere Strukturen aus Netzen oktaedrisch koordinierter Cu<sup>II</sup>-Zentren, die durch  $[C\{C(CN)_2\}_3]^{2-}$ -Liganden miteinander verknüpft sind (Abbildung 1 a und 2 a). Bei beiden Strukturen fungiert jeder  $[C\{C(CN)_2\}_3]^{2-}$ -Ligand als mehrfach verbrückende Einheit, bei der vier der sechs Stickstoffatome an vier verschiedene Kupferionen gebunden sind. Im Komplex **2** weist jedes Metallion eine pseudooktaedrische *trans*-CuO<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Umgebung auf, wobei vier Stickstoffatome aus vier verschiedenen organischen Liganden und zwei Sauerstoffatome aus Wassermolekülen stammen (Abbildung 1 a). Zwar weichen die Bindungswinkel am Kupferatom kaum von 90° ab, die Cu-N-Bindungslängen der vollständig ebenen CuN<sub>1</sub>N<sub>2</sub>N<sub>1</sub>N<sub>2</sub>-Einheit unterscheiden sich aber deutlich (1.978(5) und 2.051(5) Å). Die wichtigste Verzerrung des Oktaeders entspricht einer Dehnung entlang der pseudovierfachen Achse mit einer Cu-O-Bindungslänge von 2.191(5) Å.

Zur Beschreibung der Anordnung ist der zwölfgliedrige Metallacyclus **A** geeignet (Cu … Cu 7.026 Å; Abbildung 1 a). Mehrere Metallacyclen **A** sind durch Cu-Atome miteinander verknüpft und bilden so die erste eindimensionale Kette, **Ch1** (**A-A-A-A**), die in [-110]-Richtung verläuft (Abbildung 1 b). Solche unendlichen Einheiten bilden ekliptische Stapel parallel zur [100]-Richtung mit Abständen von 8.108 Å. Des Weiteren ist jeder Metallacyclus **A** seitlich über zwei organische Liganden mit zwei weiteren Metallacyclen **A'** verknüpft. Daraus resultiert eine zweite eindimensionale Kette, **Ch2** (**A'-A'-A'-A'**), die kristallographisch zu **Ch1** äquivalent ist, aber orthogonal hierzu in der [110]-Richtung verläuft. Somit erhält man eine dreidimensionale Struktur, wie sie in Abbildung 1 b wiedergegeben ist.

Beim Komplex **3** bildet jedes Cu-Atom ein verzerrtes CuN<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Koordinationsoktaeder mit vier Stickstoffatomen aus vier Nitrilliganden und zwei Stickstoffatomen eines klassisch zweizähnig koordinierenden en-Liganden. Das Cu<sup>II</sup>-Koordinationsoktaeder ist hier wesentlich stärker verzerrt als im Komplex **2**. Während die CuN<sub>2</sub>N<sub>5</sub>N<sub>7</sub>N<sub>8</sub>-Einheit nahezu eben ist ( $\pm 0.03$  Å) und fast gleichlange Cu-N-Bindungen ausweist (1.977(4) und 1.980(4) Å beim Polynitrilliganden; 2.008(4) und 2.013(5) Å beim en-Liganden),

[\*] Prof. J. Sala Pala, Dr. S. Triki, Dr. M. Decoster  
 UMR CNRS 6521, Université de Bretagne Occidentale  
 F-29285 Brest-Cedex (Frankreich)  
 Fax: (+33) 2-98-01-61-65  
 E-mail: jean.sala@univ-brest.fr  
 Dr. P. Molinié  
 UMR CNRS 6502, Université de Nantes  
 F-44072 Nantes-Cedex (Frankreich)  
 Dr. L. Toupet  
 UMR CNRS 6626, Université de Rennes I  
 F-35042 Rennes-Cedex (Frankreich)