

- [1] a) H. G. Garg, K. von dem Bruch, H. Kunz, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *50*, 277–310; b) R. R. Schmidt, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *50*, 21–123; c) S. Umezawa, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1974**, *30*, 111–182.
- [2] J. Banoub, P. Boullanger, D. Lafont, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1167–1195.
- [3] R. U. Lemieux, T. Takeda, B. Y. Chung, *A.C.S. Symp. Ser.* **1976**, *39*, 90–115.
- [4] J.-C. Michalski, J. Peter-Katalinic, H. Egge, J. Paz-parente, J. Montreuil, G. Strecker, *Carbohydr. Res.* **1984**, *134*, 177–189.
- [5] a) M. Lergenmuller, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1381–1394; b) J. S. Debenham, R. Madsen, C. Robert, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3302–3303; c) J. C. Castro-Palomino, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *30*, 5343–5346; d) U. Ellervik, G. Magnusson, *Carbohydr. Res.* **1996**, *280*, 251–260; e) G. Blatter, J.-M. Beau, J.-C. Jacquinet, *Carbohydr. Res.* **1994**, *260*, 189–202; f) A. J. Acher, D. Shapiro, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2652–2654; g) T. Ziegler, *Carbohydr. Res.* **1994**, *262*, 195–212; h) W. Meyer zu Reckendorf, N. Wassiliadou-Micheli, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1792–1796; i) D. A. Griffith, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5811–5819; j) J. C. Castro-Palomino, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6871–6874; k) W. Dullenkopf, J. C. Castro-Palomino, L. Manzoni, R. R. Schmidt, *Carbohydr. Res.* **1996**, *296*, 135–147; l) X. Qian, O. Hindsgaul, *Chem. Commun.* **1997**, 1059–1060.
- [6] a) O. Kanie, S. C. Crawley, M. M. Palcic, O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.* **1993**, *243*, 139–164; b) M. Kobayashi, F. Yamazaki, Y. Ito, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1990**, *201*, 51–67.
- [7] N. M. Spijker, C. A. A. van Boeckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 179–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 180–183.
- [8] a) A. Hasegawa, T. Nagahama, H. Ohki, M. Kiso, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, *11*, 699–714; b) H. Jiao, O. Hindsgaul, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] Y. Ito, S. Nunomura, S. Shibayama, T. Ogawa, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1821–1831, zit. Lit.
- [10] M. M. Palcic, L. D. Heerze, M. Pierce, O. Hindsgaul, *Glycoconjugate J.* **1988**, *5*, 49–63.

[Co^{II}L(NCS)₂(SCN)₂]: der erste Cobalt-komplex mit Austauschwechselwirkungs- und Spin-Crossover-Effekten**

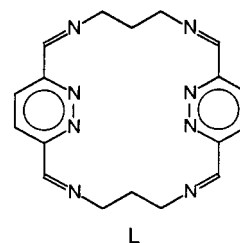
Sally Brooker,* Paul G. Plieger, Boujemaa Moubaraki und Keith S. Murray*

Die Herstellung von Molekülverbindungen mit Verwendungsmöglichkeiten im nanotechnologischen Bereich ist von großem Interesse.^[1, 2] Damit Moleküle als Schalter, Sensoren oder Speichereinheiten fungieren können, muß die Eigenschaft der Bistabilität gegeben sein. Klassische Beispiele für

Bistabilität findet man bei Spin-Crossover-Verbindungen, bei denen der Übergang vom Low-spin- zum High-spin-Zustand mit einer meßbaren Veränderung des magnetischen Verhaltens und oft auch mit einem Farbwechsel verbunden ist.^[1–5] Ein solches Merkmal ist besonders wichtig, da es anzeigt, daß überhaupt eine Veränderung stattgefunden hat. Für die Verwendung als Komponenten müssen zahlreiche Bedingungen erfüllt sein, unter anderem sollte der Crossover in einem sehr engen Bereich nahe bei Raumtemperatur erfolgen, im Idealfall mit reproduzierbaren, von einer polymeren Struktur herrührenden Hystereseschleifen (Memory-Effekt).^[1] Die meisten Untersuchungen in diesem Bereich betreffen Eisen(II)-Verbindungen (d⁶), aber von anderen Übergangsmetallen ist ebenfalls bekannt, daß unter geeigneten Bedingungen Spinübergänge stattfinden. Wir befassen uns hier mit Cobalt(II)-verbindungen (d⁷).

Seit einiger Zeit untersuchen wir Komplexe mit Chelatliganden, die sich von 3,6-Diformylpyridazin ableiten.^[6–9] Die wenigen bisher untersuchten Pyridazin- oder Phthalazin-verbrückten Dicobalt(II)-Komplexe^[10] weisen im untersuchten Temperaturbereich alle eine High-spin-Konfiguration auf. Die Struktur und Elektrochemie eines neuartigen makrocyclischen, Pyridazin-verbrückten Dicobalt-komplexes wurde kürzlich veröffentlicht.^[8] Wir berichten hier über einen luftstabilen Dicobalt(II)-Komplex mit der makrocyclischen Schiff-Base L als Ligand. Die Verbindung hat für einen Cobaltkomplex außergewöhnliche magnetische Eigenschaften, und ihre Synthese ist ein erster Schritt in Richtung Entwicklung eines „brauchbaren“ Spinübergang-Polymers.^[1]

Kristalle von [Co₂L(NCS)₂(SCN)₂] **1** werden einfach in quantitativer Ausbeute durch Diffusion einer Acetonitril-Lösung von [Co₂L(MeCN)₄](ClO₄)₄ **2**^[8] in eine Lösung von NaNCS erhalten. Das IR-Spektrum von **1** zeigt, daß der Makrocyclus bei dieser Reaktion erhalten bleibt. Eine Kristallstrukturanalyse wurde bei 160 K mit einem aus der Reaktionsmischung erhaltenen Kristall durchgeführt (Abbildung 1). Die asymmetrische Einheit des makrocyclischen Komplexes setzt sich formal aus zwei Molekülhälften zusammen, wobei die eine Hälfte durch Inversion aus der anderen hervorgeht. Die Co^{II}-Ionen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert: Zwei N-Atome der Pyridazinbrücken und zwei Imin-Stickstoffatome bilden die äquatoriale Ebene jedes Zentralatoms. Zwei Thiocyanatoliganden besetzen die axialen Koordinationsstellen, wobei einer über das N-Atom, der andere über das S-Atom koordiniert. Unseres Wissens wurden S-gebundene Thiocyanatoliganden in Co^{II}-Komplexen bisher nicht gefunden.^[11] Es ist bemerkenswert, daß die Co–N_{Makro}-Bindungslängen (Mittelwert von Co–N_{Makro}: 1.951(4) Å) denen des Perchlorats **2** (Mittelwert von Co–N_{Makro}: 1.972(4) Å bei 170 K) ähneln.^[8] In **1** sind die Abstände von den Co-Zentren zu den N-Atomen der axialen Thiocyanatoliganden etwas größer als zu den N-Donoren des Makrocyclus, wie bei einem oktaedrischen d⁷-Low-spin-Komplex mit axialer Jahn-Teller-Verzerrung zu erwarten ist (Co–N_{NCS} 2.115(3) Å, Differenz



L

[*] Dr. S. Brooker, P. G. Plieger
Department of Chemistry
University of Otago
PO Box 56, Dunedin (Neuseeland)
Fax: (+64) 3-479-7906
E-mail: sbrooker@alkali.otago.ac.nz
Prof. K. S. Murray, Dr. B. Moubaraki
Department of Chemistry
Monash University
Clayton, Victoria 3168 (Australien)
Fax: (+61) 3-990-545-97
E-mail: keith.s.murray@sci.monash.edu.au

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Otago, vom Australian Research Council und vom Bilateral Research Activities Programme (International Science and Technology Linkages Fund) gefördert. Wir danken Professor W. T. Robinson (University of Canterbury) für die Aufnahme der Röntgendaten.

brückten Komplexen,^[10] die im untersuchten Temperaturbereich alle eine High-spin-Konfiguration aufweisen, auf einen Wert im Bereich von 4.2–4.8 μ_B hin.

Es besteht durchaus die Möglichkeit, daß mit ähnlichen Komplexen wie **1** nach entsprechender Modifizierung Verbindungen mit magnetischer Fernkopplung und Spin-Crossover zur Verfügung stehen.^[9]

Experimentelles

1: Eine rote Lösung von **2**^[8] (0.063 g, 0.073 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (30 mL) wurde in einen Schenkel eines H-Rohrs gefüllt. Der andere Schenkel wurde mit festem NaSCN (1.00 g, 12.3 mmol) befüllt. Das H-Rohr wurde anschließend vorsichtig mit wasserfreiem Acetonitril gefüllt (ca. 75 mL). Nach drei Tagen enthielt die farblose Lösung schwarze Kristalle von **1** (0.050 g, 98 %). Elementaranalyse für $C_{22}H_{20}N_{12}S_4Co_2$: gef. (ber.): C 37.6 (37.8), H 2.8 (2.9), N 23.8 (24.1), S 18.1 (18.4); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2074, 1624 cm^{-1} .

Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{22}H_{20}N_{12}S_4Co_2$; schwarze quadratische Plättchen, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.30 \times 0.25$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.0179(5)$, $b = 10.7406(5)$, $c = 13.7628(7)$ Å, $\beta = 91.872(1)^\circ$, $V = 1332.3(1)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 1.60$ mm⁻¹. Die Datensammlung wurde bei $T = 160$ K mit einem Bruker-SMART-Diffraktometer unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung durchgeführt. 7790 Reflexe mit $4 < 2\theta < 53^\circ$ wurden gemessen, 2568 unabhängige Reflexe wurden zur Strukturanalyse verwendet, nachdem eine semiempirische Absorptionskorrektur vorgenommen wurde. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[16] und gegen F^2 (SHELXL-97)^[17] verfeinert ($R1 = 0.047$ für 2321 Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$; $wR2 = 0.131$; $GOF = 1.035$ für alle 2568 F^2 ; 191 Parameter; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102124“ 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).

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einem MPMS-SQUID-Magnetometer (Quantum Design) bei einer magnetischen Flußdichte von 1 T durchgeführt. Die pulverisierte Probe befand sich in einer kalibrierten Gelatine kapsel, die im Mittelpunkt eines am Ende des Probenstabs befestigten Trinkhalms fixiert wurde. Das Gerät wurde mit einer von Quantum Design bezogenen standardisierten Pd-Probe sowie mit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ und $[Ni(en)_3](S_2O_3)$ (en = Ethylendiamin) kalibriert.

Eingegangen am 7. Juli 1998 [Z12107]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 408–410

Stichwörter: Cobalt • Magnetische Eigenschaften • Makrocyclen • Schiff-Basen • Spin-Crossover

- [1] Siehe z.B.: O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, 279, 44; Struktur eines Cu^{II} -Triazol-Analogons: Y. Garcia, P. J. van Koningsbruggen, G. Oravic, P. Guionneau, D. Chasseau, G. I. Cascarano, J. Moscovici, K. Lambert, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6357.
- [2] Siehe z.B.: H. Toftlund in *Magnetism: A Supramolecular Function* (Hrsg.: O. Kahn), Kluwer Academic, Amsterdam, **1996**, S. 323.
- [3] A. Real, J. Zarembowitch, O. Kahn, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2939.
- [4] B. J. Kennedy, G. D. Fallon, B. M. K. C. Gatehouse, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 580.
- [5] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1175.
- [6] S. Brooker, R. J. Kelly, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 487; S. Brooker, R. J. Kelly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2117.
- [7] S. Brooker, R. J. Kelly, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **1996**, 2579.
- [8] S. Brooker, R. J. Kelly, P. G. Plieger, *Chem. Commun.* **1998**, 1079.
- [9] S. Brooker, R. J. Kelly, P. G. Plieger, B. Moubaraki, K. S. Murray, E. Bill, E. Bothe, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] J. E. Andrew, P. W. Ball, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 143; P. W. Ball, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 852; T. Wen, L. K. Thompson, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4190; A. Escuer, R. Vicente, B. Mernari, A. E. Gueddi, M. Pierrot, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2511.
- [11] Dagegen wurden über das S-Atom gebundene Thiocyanatoliganden bei Co^{III} -Komplexen beobachtet; siehe z.B.: C. Hedtmann-Rein, M. Hanack, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2647.
- [12] F. Lloret, G. De Munno, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz, A. Caneschi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 135.
- [13] R. L. Martin, A. H. White, *Trans. Met. Chem.* **1968**, 4, 113.
- [14] P. Thuery, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2001; D. Onggo, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 178, 151, Zit. Lit.
- [15] K. S. Murray, A. van den Bergen, B. J. Kennedy, B. O. West, *Austral. J. Chem.* **1986**, 39, 1479; C. Daul, C. W. Schläpfer, A. von Zelewsky, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, 36, 129, zit. Lit.
- [16] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 467.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXL 97, Universität Göttingen, **1997**.