

- [7] a) D. M. Hankin, A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. K. N. Sweet, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1309–1321; b) N. W. Mitzel, S. Parson, A. J. Blake, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2089–2093. Für Ln: a) F. T. Edelmann, *Angew. Chem. 1995*, **107**, 2647–2669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, **34**, 2466–2488; b) R. Anwander, *Top. Curr. Chem.* **1996**, **179**, 33–112.
- [8] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [9] T. D. Tilley, R. A. Anderson, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1983**, **22**, 856–859.
- [10] H. H. Karsch, G. Ferazin, H. Kooijman, O. Steigelmann, A. Schier, P. Bissinger, W. Hiller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, **482**, 151–167.
- [11] P. S. Coan, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, **31**, 1262–1267.
- [12] a) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1988**; b) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, **91**, 651–667.
- [13] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, **46**, 618–622.
- [14] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, **242**, 652–657.
- [15] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, **68**, 231–245.
- [16] Ausgewählte Atomabstände [pm] und Winkel [$^\circ$] der berechneten Anionen: $[(H_2PNH)_4Y^-]$: a) DFT: Y-N 226.0 und 226.1, Y-P 351.1 und 351.6, N-Y-N 101.9–113.4; b) MP2: Y-N 224.4, Y-P 348.1, N-Y-N 102.5–113.1; $[(Me_2PNMe)_4Y^-]$: a) DFT: Y-N 228.0 und 228.7, Y-P 321.8 und 325.7, N-Y-N 106.6–117.6; b) MP2: Y-N 225.8 und 225.9, Y-P 310.3 und 311.5, N-Y-N 101.2–122.5; $[(Ph_2PNPh)_4Y^-]$: a) DFT: Y-N 232.4 und 234.5, Y-P 306.7 und 321.9, N-Y-N 102.5–113.0; b) MP2 (extrapoliert): Y-N 229.6 und 230.5, Y-P 287.6 und 297.4, N-Y-N 91.8–122.9.
- [17] a) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *Organometallics* **1991**, **10**, 2026–2036; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. A. McKinnon, *Chem. Commun.* **1988**, 1557–1558.
- [18] Im Unterschied zur MP2-Methode berücksichtigt die DFT-Methode Dispersionswechselwirkungen nicht explizit.
- [19] Ergebnisse der Populationsanalysen für die mit der DFT-Methode optimierten Strukturen, angegeben für Y-P- und Y-N-Abstände. Man beachte, daß die angegebenen SEN-Werte (SEN = shared electron numbers) keine absoluten Bindungselektronenzahlen repräsentieren (etwa die Elektronenzahl einer „Zweielektronenbindung“), sondern eher als relative Werte zu betrachten sind. Zum Vergleich werden daher zusätzlich die SEN für die N-P-Bindungen aufgeführt: $[(H_2PNH)_4Y^-]$: Y-N: 0.59, Y-P: 0.04, N-P: 1.30; $[(Me_2PNMe)_4Y^-]$: Y-N: 0.60 und 0.82, Y-P: 0.11 und 0.16, N-P: 1.28; $[(Ph_2PNPh)_4Y^-]$: Y-N: 1.49 und 1.50, Y-P: 0.84 und 0.98, N-P: 1.22 und 1.23.
- [20] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, **242**, 652–660; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, **97**, 119–124.
- [21] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, **38**, 3098–3109; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, **58**, 1200–1205; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, **33**, 8822–8837.
- [22] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, **97**, 2571–2577.
- [23] D. Andrae, U. Häuser, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, **77**, 123–144.
- [24] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chim. Acta* **1997**, **97**, 331–340.
- [25] F. Weigend, M. Häser, H. Petzold, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, **294**, 143–152.

Solvothermalsynthese des verkanteten Antiferromagneten $\{K_2[CoO_3PCH_2N(CH_2CO_2)_2\}_6 \cdot xH_2O^{**}$

Siegfried O. H. Gutschke, Daniel J. Price, Annie K. Powell und Paul T. Wood*

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß aus Phosphonsäurederivaten sowohl durch Solvothermalsynthese als auch mit konventionellen Methoden Metalloxid-Materialien von großer struktureller Vielfalt synthetisiert werden können.^[1] Derzeit untersuchen wir, ob durch Solvothermalreaktionen Metall-Ligand-Gerüste aufgebaut werden können. Dabei haben wir herausgefunden, daß starre aromatische Carboxylatsäuredervate ausgezeichnete Template abgeben, wobei sich unendliche Gitterstrukturen bilden.^[2] Allerdings sind bisher nur wenige molekulare Cluster bekannt, die durch Solvothermaltechniken synthetisiert wurden.^[3] Auch die Faktoren, welche für die Bildung molekularer statt unendlicher Strukturen verantwortlich sind, sind bisher nur unzureichend verstanden. Wir berichten hier über die Ergebnisse unserer Studien zur Synthese großer Molekülspezies auf der Basis flexibler Chelatliganden.

Läßt man Co^{II}-Nitrat mit dem Kaliumsalz des Liganden (Phosphonomethyl)iminodiessigsäure unter Hydrothermalbedingungen reagieren, so entstehen lediglich blauviolette Lösungen. Verwendet man dagegen Methanol als Lösungsmittel, bildet sich in guter Ausbeute das violette, kristalline Produkt **1**. Eine Kristallstrukturanalyse^[4] zeigt, daß sich die



Struktur des Materials auf eine einfache Grundeinheit zurückführen läßt, wobei die Cobalt(II)-Ionen eine trigonal bipyramidal Koordinationsgeometrie aufweisen (Abbildung 1). Die Stickstoffatome liegen dabei auf einer Spitze der Bipyramide, während der dreizähnige Ligand äquatorial koordiniert. Aus dieser monomeren ML-Einheit bilden sich hexamere Ringe. Die zweite apicale Koordinationsstelle wird vom Phosphonat-Sauerstoffatom eines benachbarten Monomers eingenommen, so daß sich durch Kopf-Schwanz-Verknüpfung Oligomere bilden. Dieses Verhalten unterscheidet sich von dem verwandter vierzähliger Liganden und Ionen wie Fe^{III}, bei welchen durch Kopf-Kopf-Verbrückung dimere, sechsfach koordinierte Spezies entstehen.^[5] Das Rückgrat der Ringe besteht dementsprechend aus $M_6P_6O_{12}$ -Ringen, bei denen jedes zweite Atom ein Sauerstoffatom ist und die übrigen Positionen abwechselnd vom Metall und von Phos-

[*] Dr. P. T. Wood, S. O. H. Gutschke, Dr. D. J. Price,
Prof. Dr. A. K. Powell
School of Chemical Sciences
University of East Anglia
Norwich, NR4 7TJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 1603-592012
E-mail: p.wood@uea.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC und durch ein UEA-Stipendium unterstützt (S.O.H.G.).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

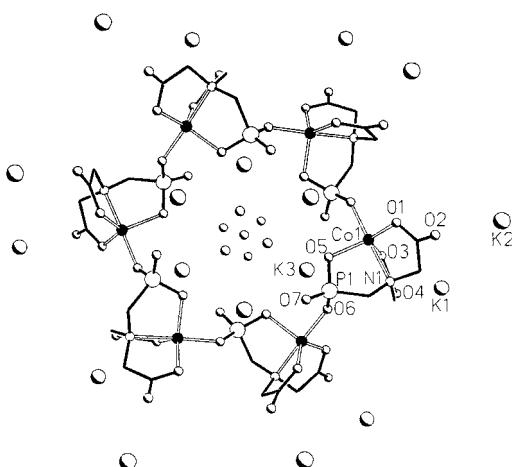


Abbildung 1. Ansicht einer Monomereinheit mit Numerierung der Atome. Nicht bezeichnete, schattierte Kreise im Ringzentrum stellen die Positionen der fehlgeordneten Kristallwassermoleküle dar. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Co-O1 2.027(6), Co-O3 1.996(7), Co-O5 2.030(6), Co-O6A 1.967(6), Co-N1 2.169(7); O6A-Co-N1 177.6(3), O1-Co-O3 125.8(3), O1-Co-O5 112.9(3), O3-Co-O5 115.8(3).

phor besetzt werden. Der Sechsring entsteht durch eine $\bar{3}$ -Spiegelung und liegt daher in Sesselkonformation vor. Die Kopf-Schwanz-Polymerisation kann entweder im Uhrzeigersinn oder gegen den Uhrzeigersinn ablaufen. Aus der Symmetrie der Raumgruppe ergibt sich, daß alle Ringe einer Schicht (parallel zur *ab*-Ebene) eine „Händigkeit“ aufweisen und alle Ringe der Nachbarschichten vom entgegengesetzten Typ sind. Innerhalb jeder Schicht kann die Topologie der Cobaltatome als hexagonales Faltblatt beschrieben werden, was der Struktur von grauem Arsen^[6] ähnelt (Abbildung 2). Die Co-Co-Abstände betragen 5.516(2) Å innerhalb der Ringe und 5.507(2) Å zwischen den benachbarten Einheiten. Durch die Anordnung der Ringe zueinander bilden sich parallel zur *c*-Achse endlose Kanäle.

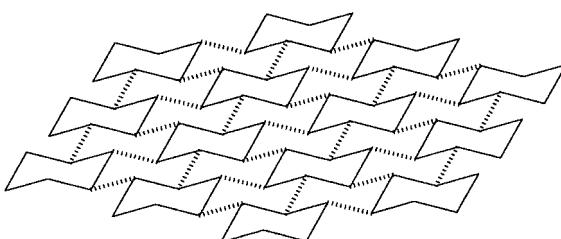


Abbildung 2. Topologie der Cobaltatome in einer Schicht parallel zur *ab*-Ebene. Durchgezogene Linien bezeichnen Co-Co-Vektoren innerhalb eines Ringes, gestrichelte Linien diejenigen zwischen den Ringen.

Eine Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von 1 (Abbildung 3) ergab, daß das magnetische Moment bei Raumtemperatur dem Vorhandensein nicht wechselwirkender $S = 3/2$ -Zentren entspricht und die Substanz oberhalb von 100 K mit $\theta = -14$ K dem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht. Bei 14 K findet ein magnetischer Phasenübergang statt, der durch einen starken Anstieg der Magnetisierung auf einen Maximalwert von $115 \text{ Gcm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (bei einem Feld von 100 G und 2 K) gekennzeichnet ist. Das entspricht 0.7 % des für eine ferromagnetische Wechselwirkung erwarteten Wertes. Dieses

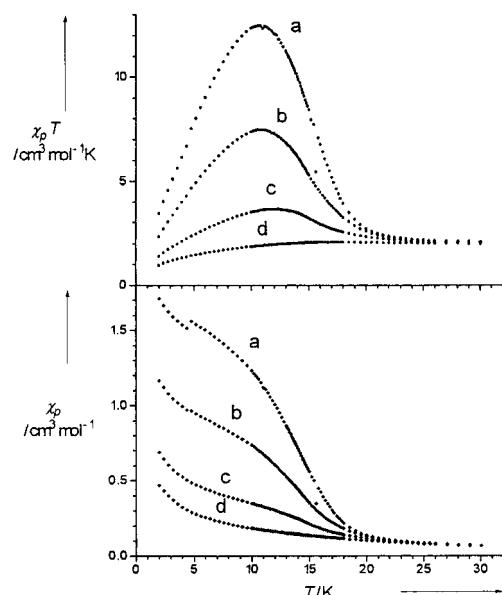


Abbildung 3. Auftragung der Temperaturabhängigkeit von γT (oben) und χ (unten) gegen die Magnetisierung bei Feldern von a) 10, b) 100, c) 1000 und d) 10.000 G.

Verhalten ist charakteristisch für eine Verkantung der antiferromagnetisch aufgereihten Spins,^[7, 8] bei der aufgrund geringer Abweichungen von einer streng antiparallelen Anordnung eine vorwiegend antiferromagnetische Phase eine kleine spontane Magnetisierung aufweist. Eine Reihe temperaturabhängiger Scans bei unterschiedlichem Feld (Abbildung 3) deutet auf eine ausgeprägte Feldabhängigkeit der Tieftemperaturphase, was unsere Zuordnung bestätigt. Außerdem kann unterhalb von T_c eine Hysterese beobachtet werden (Abbildung 4), woraus direkt die Werte (bei 5 K) für

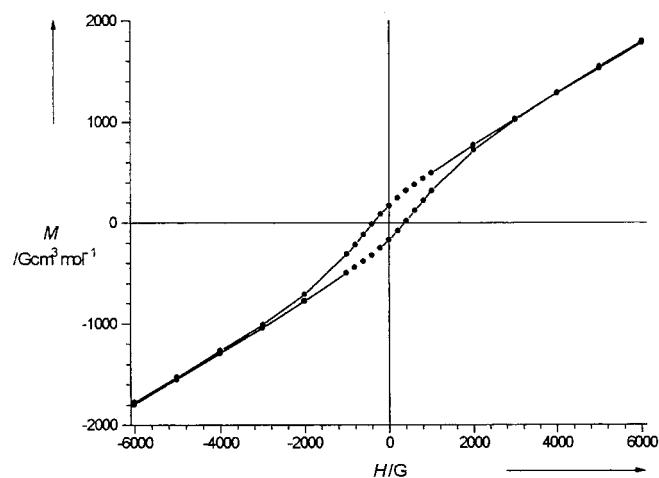


Abbildung 4. Hysterese bei 5 K.

das Koerzitivfeld (370 G) und die Restmagnetisierung ($170\text{ G}\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$) erhalten werden können. Eine Anpassung von Gleichung (1) an die Daten im Bereich $\pm(2000 - 10000)\text{ G}$ ergibt einen Wert für das Sättigungsmoment von

$$M(H,T) = M_s(T) + \chi_{\parallel}(T)H \quad (1)$$

$M_s(5\text{ K}) = 288 \text{ G cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was einem Verkantungswinkel ϕ von $0.98(2)^\circ$ entspricht. Die Ausrichtungen der Spins innerhalb der Elementarzelle deuten darauf hin, daß die engen Symmetriekriterien^[7] für die Wechselwirkungen zwischen verkantet antiferromagnetisch aufgereihten Spins (d.h., zwischen gekoppelten Spins darf kein Inversionszentrum liegen) eingehalten werden. Die Tatsache, daß der Phasenübergang von paramagnetisch zu verkantet-antiferromagnetisch ohne eine dazwischenliegende antiferromagnetische Phase auftritt, weist auf den starken Einfluß der Einzelionenanisotropie D gegenüber den der Austauschkopplung J hin, der aufgrund struktureller Überlegungen zu erwarten gewesen wäre. Es wird deutlich, daß verkantet-antiferromagnetische Wechselwirkungen in Materialien mit ausgedehnten Strukturen erstaunlich häufig sind,^[8] aber für molekulare Verbindungen nur wenige Beispiele existieren, mit Ausnahme einiger rein organischer Radikale.^[9] Daher halten wir dies für die erste Beobachtung der Spinverkantung bei einer anorganischen Molekülverbindung.

Die Solvothermalsynthese hat in den letzten Jahren neue Anwendungen in der Koordinationschemie gefunden. Trotz des großen Interesses und vieler Anstrengungen kann die Produktstruktur noch nicht gesteuert werden. Es wurde beobachtet, daß unter nichtwäßrigen Solvothermalbedingungen überwiegend molekulare Spezies gebildet werden,^[3a] was sich auch in dieser Arbeit wieder bestätigt hat. Die Fähigkeit von Co^{II} , verschiedene Koordinationsgeometrien zu ermöglichen, macht es zum idealen Forschungsobjekt für derartige Untersuchungen. Für ein Metall, das eine oktaedrische Koordinationssphäre verlangt, würde sicherlich ein völlig anderes Gitter resultieren. Ähnliche Strukturen konnten wir nur für Zn^{II} , welches auch eine trigonal bipyramidale Koordination toleriert, beobachten, während mit anderen zweiwertigen Metallen ganz andere Strukturen entstehen. Die große Einzelionenanisotropie für das trigonal-bipyramidale Co^{II} -Ion fördert zusätzlich die Bildung der verkanteten magnetischen Phase.

Experimentelles

Eine Lösung von $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (0.341, 1.5 mmol) und KOH (0.337 g, 6 mmol) in Methanol (8 mL) wurde unter Rühren mit einer Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.435 g, 1.5 mmol) in Methanol (2 mL) versetzt. Die entstandene blaue Suspension wurde in einen Teflonbeschichteten 23-mL-Autoklaven überführt und 2 d auf 200°C erhitzt. Danach wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde filtriert, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Eine genauere Betrachtung des erhaltenen Feststoffs unter einem Mikroskop ergab, daß er aus blauvioletten, hexagonalen Kristallen von **1** (Ausbeute 0.65 g, 90% bezogen auf Co) und farblosen KNO_3 -Kristallen (ca. 10%) bestand, wie durch IR-Spektroskopie und Elementaranalyse nachgewiesen wurde.

Eine KNO_3 -freie Probe von **1** wurde analog aus $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.375 g, 1.5 mmol), $\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ (0.341 g, 1.5 mmol) und KOH (0.112 g, 2 mmol) erhalten. Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_5\text{CoH}_6\text{K}_2\text{NO}_7\text{P}$: C 16.25, H 1.89, N 3.97; gef.: C 15.98, H 1.80, N 3.97.

Die magnetischen Messungen wurden an polykristallinen Proben mit einem SQUID-Magnetometer im Bereich von 2–300 K durchgeführt.

Stichwörter: Cobalt • Magnetische Eigenschaften • Phosphonatkomplexe • Solvothermalsynthese

- [1] a) V. Soghomonian, Q. Chen, R. C. Haushalter, J. Zubieto, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 225; b) H. Byrd, A. Clearfield, D. Poojary, K. P. Reis, M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2239; c) C. Bellitto, F. Federici, S. A. Ibrahim, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1076.
- [2] a) S. O. H. Gutschke, A. M. Z. Slawin, P. T. Wood, *Chem. Commun.* **1995**, 2197; b) S. O. H. Gutschke, M. Molinier, A. K. Powell, R. E. P. Winpenny, P. T. Wood, *Chem. Commun.* **1996**, 823.
- [3] a) J. Salta, Y-D. Chang, J. Zubieto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1039; b) C. J. Warren, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubieto, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1140; c) P. T. Wood, W. T. Pennington, J. W. Kolis, B. Wu, C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 129.
- [4] Kristallstrukturanalyse von $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{45.5}\text{Co}_6\text{K}_{12}\text{P}_6$: $M_r = 2225.25$, trigonal, $a = 16.269(2)$, $c = 46.597(9)$ Å, $V = 10680(3)$ Å 3 , $T = 293$ K, Raumgruppe $R\bar{3}c$, $Z = 6$, $\rho_{ber.} = 2.076 \text{ g cm}^{-3}$, 1882 unabhängige Reflexe gemessen, $2\theta_{max} = 48^\circ$, $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Graphitmonochromator, Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur mittels Texsan-Software, $\mu(\text{Mo}_{K\alpha}) = 2.3 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmissionsfaktoren 0.540/1.000, ω -Scan, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-PLUS). Die Ligand-Wasserstoffatome wurden isotrop als reitend auf berechneten Lagen einbezogen, alle anderen Atome wurde mit Ausnahme des Kristallwassers (isotrop) anisotrop verfeinert, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate Verfeinerung gegen $|F^2|$ mittels SHELX-93-Software, 160 Parameter, $R1 = 0.0566$ für $F > 4\sigma(F)$, $wR2 = 0.1670$ für alle Daten, $S = 1.008$, max./min. Restelektrodenichte $1.031/-0.789 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-106139“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. DelGallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491.
- [6] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, OUP, London, **1962**.
- [7] T. Moriya in *Magnetism*, Vol. 1 (Hrsg.: G. T. Rado, H. Suhl), Academic Press, London, **1963**, S. 85 ff.
- [8] P. Day, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 701, zit. Lit.
- [9] a) T. C. Kobayashi, M. Takiguchi, C. U. Hong, K. Amaya, A. Kajiwara, A. Harada, M. Kamachi, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *140*, 1447; b) A. J. Banister, N. Bricklebank, I. Lavender, J. M. Rawson, C. I. Gregory, B. K. Tanner, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, F. Palacio, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2533; c) M. Mito, H. Nakano, T. Kawae, M. Hitaka, S. Takagi, H. Deguchi, K. Suzuki, K. Mukai, K. Takeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, *66*, 2147.

Eingegangen am: 10. November 1998 [Z12649]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1088–1090