

## Komplexe mit makrocyclischen Liganden, I

**Zweikernige Kupfer(II)-Komplexe mit vollständig  $\pi$ -konjugiertem Makrocyclus vom Schiff-Basen-Typ: Synthesen, Strukturen, elektro- und magnetochemische Eigenschaften**Klaus Brychcy<sup>a</sup>, Klaus Dräger<sup>b</sup>, Klaus-J. Jens<sup>c</sup>, Mats Tilset<sup>d</sup> und Ulrich Behrens<sup>\*a</sup>Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg<sup>a</sup>,  
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, F.R.G.Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg<sup>b</sup>,  
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg, F.R.G.STATOIL<sup>c</sup>,  
N-3960 Stathelle, NorwegenDepartment of Chemistry, University of Oslo<sup>d</sup>,  
P.O. Box 1033 Blindern, 0315 Oslo 3, Norwegen

Eingegangen am 1. September 1993

**Key Words:** Copper(II) complexes, dinuclear / Schiff bases, macrocyclic / Redox properties / Superexchange interactions of  $d^9$  systems**Complexes with Macrocyclic Ligands, I. – Dinuclear Copper(II) Complexes with a Totally  $\pi$ -Conjugated Macrocycle of Schiff Base Type: Syntheses, Structures, Electro-, and Magnetochemical Properties**

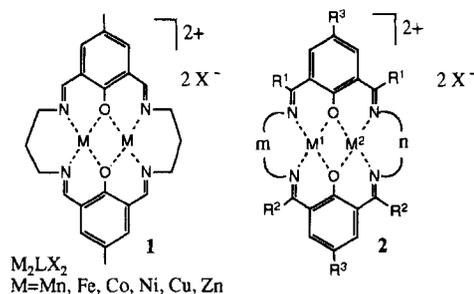
The dinuclear copper(II) complexes **6**, **7**, and **8** of three novel macrocyclic ligands were synthesized by the Schiff base condensation of 2 equiv. of 1,2-phenylenediamine and 2,6-diformylphenol in the presence of 2 equiv. of copper(II) perchlorate and were characterized by X-ray structure analyses, electrochemical investigations (DCV), and variable-temperature magnetic susceptibility measurements. Complex **6** exists in two different solvated crystalline forms. The copper(II) ions in all three complexes are octahedrally coordinated with long

axial distances to solvent molecules or perchlorate ions. The copper ions in **6** (in solvate a) are only five-coordinate and square-pyramidal. The  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes were reduced in successive, quasi-reversible, one-electron steps. The antiferromagnetic interactions were determined. Upon dissolution in acetonitrile complex **8** decomposed to form  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+\text{ClO}_4^-$  and the benzimidazolium perchlorate **9** (X-ray structure determination).

Porphyrine, Chlorine und Corrine sind einige wichtige Vertreter von Biomolekülen, bei denen *makrocyclische Liganden* dem koordinierten Metallatom besondere Eigenschaften verleihen. In der Gruppe oxidativ wirksamer Enzymsysteme nehmen solche mit dinuklearen Metalleinheiten eine Sonderstellung ein. Hierbei zeigen sich oftmals ungewöhnliche elektronische und magnetische Eigenschaften der komplexierten Metallatome. So treten in zweikernigen Kupferenzymen vom Typ III z.B. starke antiferromagnetische Kopplungen der Cu(II)-Ionen auf<sup>[1]</sup>. In der Regel fehlen Strukturanalysen, um die genaue Funktionsweise der Kupferenzyme in biologischen Systemen zu begreifen. Es liegt daher nahe, nach geeigneten Modellsystemen zur Simulation der physikalischen und chemischen Eigenschaften dimetallischer Enzyme zu suchen.

Im Jahre 1970 beschrieben Pilkington und Robson eine einfache Synthese neuartiger kationischer Übergangsmetall-Komplexe mit makrocyclischen Schiff-Basen-Liganden<sup>[2]</sup> (siehe **1**). Gemeinsames Strukturmerkmal dieser sog. Robson-Typ-Komplexe ist der planare, vier Stickstoff- und

zwei Sauerstoffatome umfassende Satz an Elektronenpaar-Donatoren. Durch Variation von Größe und Art der N-N-Brücke, der Substituenten R und der Metalle M (siehe **2**) wurde im Laufe von mehr als 20 Jahren eine Vielzahl neuartiger dimetallischer Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Aber nur eine kleinere Anzahl der dimetallischen Kupferkomplexe wurde strukturell untersucht<sup>[3–13]</sup>, obwohl gerade zur Diskussion elektronischer und magnetischer Eigenschaften genaue Strukturdaten grundlegend sind.



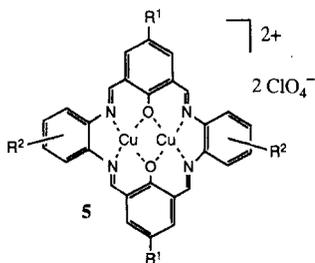
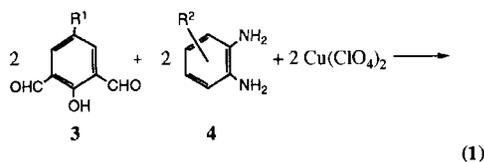
Pilkington und Robson beschreiben Modellstudien<sup>[2]</sup>, nach denen 1,2-Diaminoethan-Brücken das Platzangebot für die Metallatome so stark einschränken, daß der Einbau von Metallatomen nicht oder nur in sehr begrenztem Umfang möglich sein sollte. Entsprechend sind in der Literatur Synthesen makrocyclischer Komplexe mit einer 1,2-Diaminoethan-Verbrückung kaum zu finden<sup>[14]</sup>. Erst ein einziger Komplex dieser Art wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung strukturell untersucht<sup>[10]</sup>. Zweikernige Komplexe mit dem noch kürzeren 1,2-Diaminobenzol-Brückenbaustein [siehe **5** in Gl. (1)] sind bisher nicht beschrieben, obwohl dann ein neues, vollständig  $\pi$ -konjugiertes makrocyclisches Ligandensystem entstünde, das interessante Eigenschaften erwarten läßt.

Im folgenden beschreiben wir Synthese, Struktur und Eigenschaften von drei neuen zweikernigen Kupfer(II)-Makrocyclen [**5** in Gl. (1)] mit zwei *o*-Phenylendiamin-Brücken. Durch geeignete Wahl der Bausteine wurde stufenweise der Fluorierungsgrad des vollständig  $\pi$ -konjugierten Ligandensystems erhöht, um den Einfluß elektronenziehender Substituenten auf die Eigenschaften der Komplexe zu studieren.

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese und spektroskopische Untersuchungen

Die Darstellung der neuen makrocyclischen Schiff-Basen-Komplexe erfolgt, angelehnt an die Methode von Pilkington und Robson<sup>[2]</sup>, nach dem Syntheschema in Gl. (1).



Durch geeignete Wahl der Ligandenbausteine **3** und **4** ist es möglich, stufenweise den Fluorierungsgrad des  $\pi$ -konjugierten Makrocyclus zu erhöhen. In einer Templatreaktion äquimolarer Mengen an 1,3-Dicarbonyl, 1,2-Diaminobenzol und Kupfer(II)-perchlorat entstehen somit die in Abb. 1 gezeigten dinuklearen Kupferkomplexe  $\text{Cu}_2\text{L}^n(\text{ClO}_4)_2$  ( $n = 1, 2$  und  $3$ ).

Zur Darstellung von **8** kam der eigens hierfür synthetisierte 2-Hydroxy-5-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]benzol-1,3-dicarbonyl zum Einsatz. Die Synthese

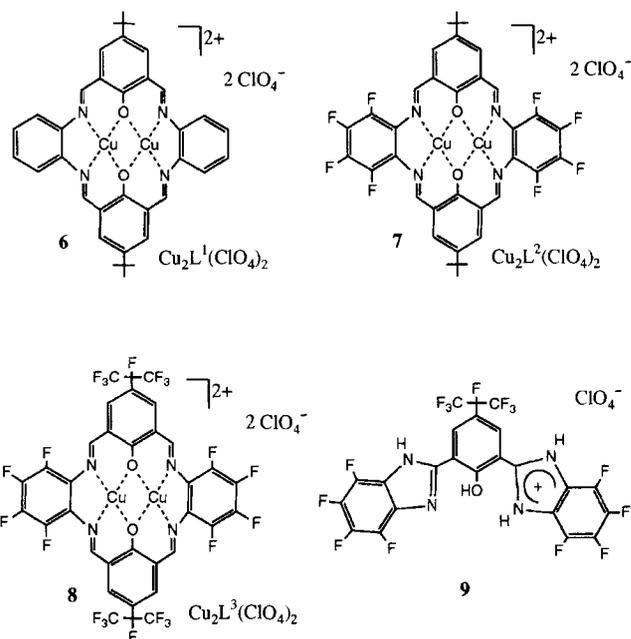


Abb. 1. Schematische Darstellungen von **6–9**

erfolgt ähnlich dem von Kahn<sup>[15]</sup> gewählten Weg zur entsprechenden Trifluormethyl-substituierten Verbindung.

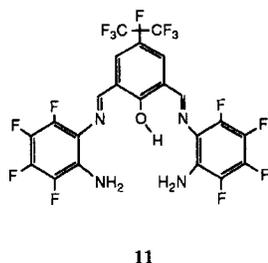
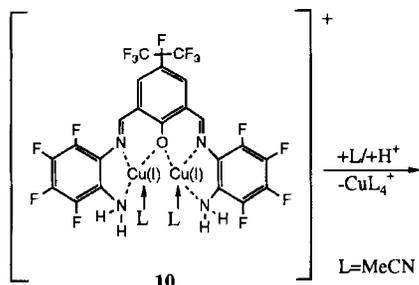
Neben der röntgenographischen Charakterisierung der neuartigen Kupferkomplexe (siehe dort) bestätigen Fast-Atom-Bombardment-Massenspektren (FAB-MS) das Vorliegen der gewünschten Spezies. Deren Isotopenverteilungsmuster sind identisch mit den theoretisch berechneten Daten. Ebenfalls deutet das Fehlen jeglicher Carbonylabsorptionen im IR-Spektrum sowie das Vorhandensein charakteristischer  $\text{C}=\text{N}$ -Absorptionen bei  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1610 (**6**), 1631 (**7**) und 1634 (**8**) auf geschlossene Makrocyclen hin. Im Bereich der  $\text{Cl}-\text{O}$ -Schwingungen (Perchlorat-Anion) erscheinen für die Komplexe **7** und **8** mehrere scharfe Absorptionen zwischen 1065 und 984  $\text{cm}^{-1}$ , welche auf ein koordiniertes Anion (Erniedrigung der  $T_d$ -Symmetrie) schließen lassen<sup>[16]</sup>.

Obwohl in den dimetallischen Komplexen jeweils zwei  $d^9$ -Kupfer-Ionen vorliegen, ist es möglich, sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum scharfe Resonanzen zu beobachten. Durch die starke antiferromagnetische Kopplung der Metallzentren zum gepaarten Singulettzustand ist der paramagnetische Einfluß räumlich stark begrenzt.  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Kerne in der äußeren Molekülperipherie (*tert*-Butyl- und Perfluorisopropyl-Substituenten) erscheinen im gewohnten Resonanzbereich der metallfreien Ligandenbausteine. Dagegen erfahren die Signale phenylischer  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Kerne eine Tieffeldverschiebung und Verbreiterung. Aldimin-Protonen werden im Bereich  $\delta = 13\text{--}16$  als mehr oder weniger stark verbreiterte Linien geringer Intensität beobachtet.

Die leichte Reduzierbarkeit der Kupfer(II)-Ionen in der hochfluorierten Verbindung **8** (siehe Elektrochemie) bedingt ein besonderes chemisches Reaktionsverhalten gegenüber stark koordinierenden Lösemitteln. Beim Lösen von **8** in Acetonitril tritt eine Zersetzung der Substanz ein. Zwei

der entstandenen Produkte konnten fraktioniert kristallisiert und röntgenographisch identifiziert werden. Die Gitterparameter des orthorhombischen Kristallsystems der ersten Verbindung stimmen im Bereich der Fehlergrenzen mit den Werten des Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-perchlorats überein<sup>[17]</sup>. Bei der zweiten Verbindung handelt es sich um das in Abb. 1 dargestellte Molekül eines Benzimidazolbenzimidazolium-substituierten Phenols (**9**). Die Triebkraft der Zersetzungsreaktion, induziert durch die positiven Reduktionspotentiale der Cu(II)-Zentren, ist die Bildung des sehr stabilen Cu(I)-Komplexes  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+\text{ClO}_4^-$ . Hierfür sprechen Untersuchungen von Hathaway et al., die den Acetonitril-Kupfer(I)-Komplex durch eine Komproportionsreaktion von metallischem Kupfer in einer Kupfer(II)-perchlorathaltigen Acetonitrillösung erhielten<sup>[18]</sup>.

Folgender schematischer Reaktionsablauf läßt sich somit formulieren: Im ersten Schritt der Reaktion findet eine intramolekulare Reduktion von Kupfer(II) zu Kupfer(I) unter gleichzeitiger oxidativer Abspaltung eines Dialdehydbausteines statt. Als Zwischenstufe wäre der Bisaldimin/Bis-amino-koordinierte Dikupferkomplex **10** denkbar. Nach anschließender Abscheidung von  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+\text{ClO}_4^-$  könnte **11** in Form eines Ligandenfragmentes übrigbleiben, welches durch eine nucleophile Reaktion zum 2,3-Dihydro-1*H*-Benzimidazol cyclisiert. Die Ausbildung eines aromatischen Systems sollte die Triebkraft des letzten Reaktionsschrittes zu **9** sein. Ligandenfragmente könnten auch bei dieser Reaktion als Redoxpartner fungieren.



## Strukturuntersuchungen

### a) $\text{Cu}_2\text{L}^{\text{I}}(\text{ClO}_4)_2$ (**6**)

Beim Kristallisieren der Verbindung **6** aus Dimethylformamid/Diethylether fallen zwei verschiedene Kristallformen an: braune Plättchen neben wenigen grünbraunen Quadern. Die röntgenographische Strukturbestimmung ergab später, daß es sich bei den grünbraunen Quadern um das Bis(di-

methylformamid)-Solvat des Salzes  $\text{Cu}_2\text{L}^{\text{I}}(\text{ClO}_4)_2$  handelt (Solvat a), während die braunen Plättchen (Hauptkristallfraktion) das Tris(dimethylformamid)-Addukt darstellen (Solvat b). Von beiden Solvaten wurde die Kristallstruktur bestimmt.

Die beiden Moleküle  $\text{Cu}_2\text{L}^{\text{I}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{DMF}$  (Solvat a) und  $\text{Cu}_2\text{L}^{\text{I}}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{DMF}$  (Solvat b) unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Art der axialen Liganden. Bei Solvat a (Abb. 2) findet man pro Kupferatom jeweils nur einen axialen DMF-Liganden  $[\text{Cu}-\text{O}(2) 227.7(8) \text{ pm}]$ . Die sechste Koordinationsstelle am Kupfer bleibt frei. Beide DMF-Moleküle sind *trans*-ständig angeordnet; im Mittelpunkt des Makrocyclus befindet sich ein kristallographisches Symmetriezentrum. Bei Solvat b (Abb. 3) ist das Kupferatom Cu(1) axial von zwei Liganden koordiniert: einem DMF-Molekül  $[\text{Cu}(1)-\text{O}(5) 228.5(6) \text{ pm}]$  sowie einem schwächer koordinierten Perchlorat-Anion  $[\text{Cu}(1)-\text{O}(21) 297.0(7) \text{ pm}]$ . Ein zweites Sauerstoffatom desselben Perchlorats ist am Kupferatom Cu(2) koordiniert, wobei hier der Cu(2)-O(23)-Abstand nur 243.6(7) pm beträgt. Es liegt also ein verbrückendes, unsymmetrisch koordinierendes Perchlorat-Anion vor, das zu Cu(2) eine starke und zu Cu(1) eine schwache Wechselwirkung eingeht. Bei Cu(2) wird die zweite axiale Position noch von einem zweiten, nur schwach gebundenen, unverbrückenden Perchlorat-Ion besetzt  $[\text{Cu}(2)-\text{O}(12) 313.2(7) \text{ pm}]$ . Im Solvat b besitzen beide Kupferatome somit eine verzerrt-oktaedrische Koordination, während bei Solvat a die Kupferatome nur quadratisch-pyramidal von den Ligandenatomen umgeben sind. Das Cu-Atom weicht hier um 26.1 pm aus der Ebene in Richtung des apikalen DMF-Liganden ab. Im anderen Solvat b bewirkt das verbrückende Perchlorat-Ion, daß das üblicherweise planare, äquatoriale  $\text{N}_4\text{O}_2$ -Ligandensystem entlang des O(1)···O(2)-Vektors abgewinkelt ist [Winkel zwischen den Ebenen N(1), N(2), O(1), O(2) und N(3), N(4), O(1), O(2) 17.7(3)°; Neigung in Richtung des verbrückenden  $\text{ClO}_4^-$ -Liganden]. Das Kupferatom Cu(1) weicht infolge der großen Ligandenstärke in Richtung des DMF-Moleküls um 25 pm aus der  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Ebene heraus.

Im Solvat a (ähnliches gilt auch für Solvat b) sind die Kupferbindungen zu den äquatorialen Stickstoffatomen  $[\text{Cu}-\text{N}(1) 189.3(9), \text{Cu}-\text{N}(2) 190.0(9) \text{ pm}]$  um durchschnittlich 6 pm kürzer als in Propandiamin-verbrückten Komplexen<sup>[5,7-9,12,13]</sup>. Noch größere Differenzen werden für die Abstände zur Phenoxybrücke beobachtet  $[\text{Cu}-\text{O}(1) 191.0(8), \text{Cu}-\text{O}(1\text{A}) 188.9(8) \text{ pm}]$ . Diese sind um durchschnittlich 8 pm kürzer. Ähnliche kurze Werte der Cu-N- und Cu-O-Abstände werden für einen Ethandiamin-verbrückten Makrocyclus gefunden<sup>[10]</sup>. Die sehr kurze Phenyldiamin-Brücke in **6** verursacht einen außergewöhnlich kleinen N(1)-Cu-N(2)-Winkel von 88.3(4)° (Solvat a). Er ist mit einer durchschnittlichen Abweichung von 9° nicht nur kleiner als in Propandiamin-verbrückten Kupfermakrocyclen, sondern weicht mit einem 4° kleineren Wert auch deutlich von der Ethandiamin-verbrückten Spezies ab. Die Werte für die Cu···Cu-Abstände [Solvat a 292.9(4), Solvat b 290.4(2) pm] fallen um durchschnittlich 19 pm kleiner aus als in Propandiamin-verbrückten Makrocyclen. Sie sind

aber im Vergleich zum Ethandiamin-verbrückten Komplex um 5 bzw. 8 pm größer. Ebenso verhält es sich mit den Cu–O–Cu-Brückenwinkeln, welche entscheidenden Einfluß auf die Größe der magnetischen Kopplung der Metallzentren haben. Mit Werten von Cu–O(1)–Cu(A) 100.9(3)° (Solvat a) sowie Cu(1)–O(1)–Cu(2) 99.0(2) bzw. Cu(1)–O(2)–Cu(2) 97.9(2)° (Solvat b) liegen sie zwischen Propandiamin- (103°) und Ethandiamin-verbrückten (96.5°) Komplexen.

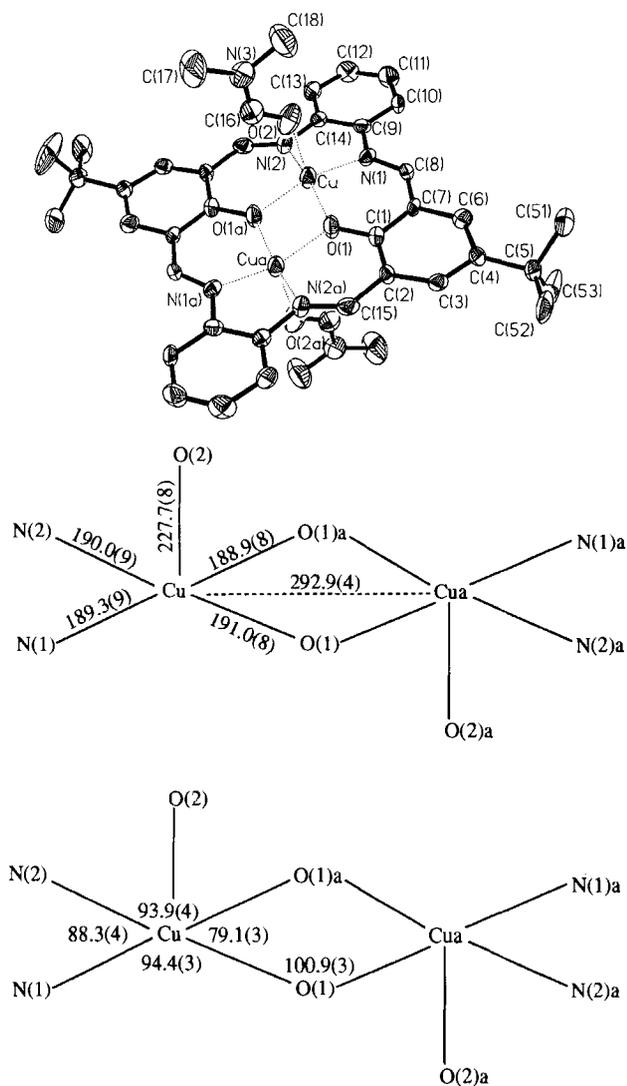


Abb. 2. a) ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** (Solvat a) im Kristall (ohne H-Atome und nichtkoordinierte Perchlorat-Anionen); b) Schematische Darstellungen der Kupferkoordinationssphäre mit ausgewählten Bindungsabständen [pm] und -winkeln [°] von **6** (Solvat a)

### b) Cu<sub>2</sub>L<sup>2</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (7)

Die aus Acetonitril/Diethylether kristallisierte Substanz enthält weder freie, noch koordinierte Lösemittelmoleküle in der Elementarzelle. Im Mittelpunkt des Makrocyclus befindet sich ein kristallographisches Symmetriezentrum. Je Kupferatom findet man jeweils ein verbrückendes Perchlorat-Anion als axialen Liganden. Mit Abständen von

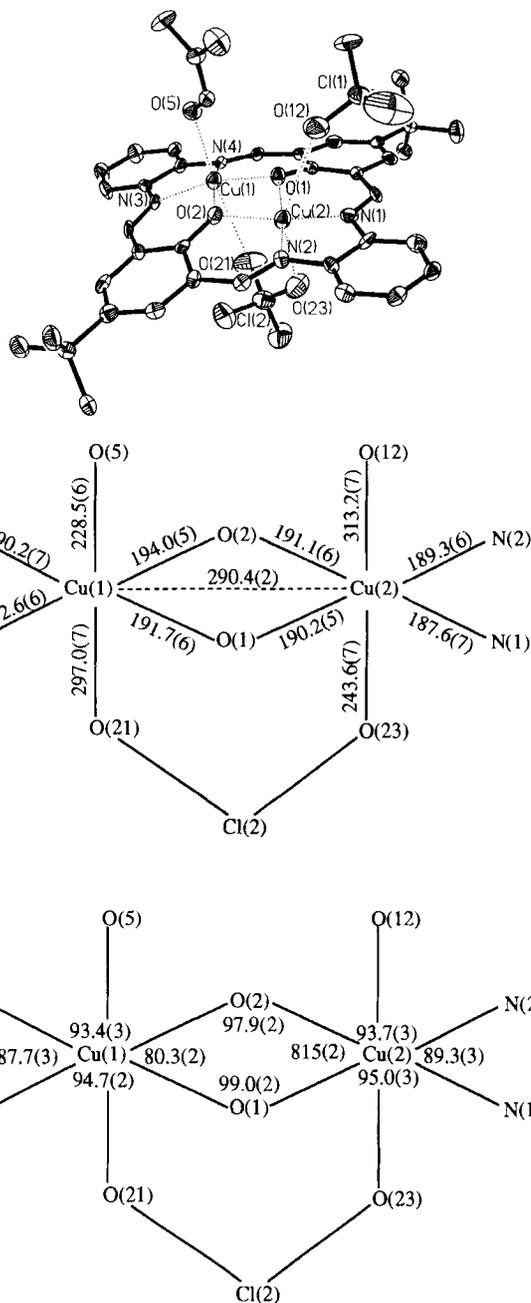


Abb. 3. a) ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** (Solvat b) im Kristall (ohne H-Atome und nichtkoordinierte Lösemittelmoleküle); b) Schematische Darstellungen der Kupferkoordinationssphäre mit ausgewählten Bindungsabständen [pm] und -winkeln [°] von **6** (Solvat b)

Cu–O(14) 252.4(3) und Cu(A)–O(12) 261.0(4) pm liegt eine ungewöhnlich starke, nahezu symmetrisch-verbrückende Koordination des Perchlorats vor. Die Kupferatome sind somit verzerrt-oktaedrisch von den Ligandenatomen umgeben (Abb. 4). Das Cu-Atom weicht nur geringfügig (5.2 pm) in Richtung des stärker koordinierenden Perchloratsauerstoffs O(14) aus der idealen Ebene ab.

Die Kupfer-Bindungsabstände zu den äquatorialen Stickstoffatomen [Cu–N(1) 189.7(4), Cu–N(2) 190.3(3) pm] und zu den Phenoxybrücken [Cu–O(1) 188.9(3),

Cu–O(1A) 190.0(3) pm] sind im Bereich der Fehlergrenzen identisch zum fluorfreien Analogon **6**. Ähnliches gilt für die Bindungswinkel zum Kupfer. Da das Kupferatom genau in der Koordinationsebene liegt, ist der Cu··Cu-Abstand mit 288.6(2) pm außergewöhnlich kurz. Er wird nur von dem Ethandiamin-verbrückten Kupferkomplex unterschritten<sup>[10]</sup>.

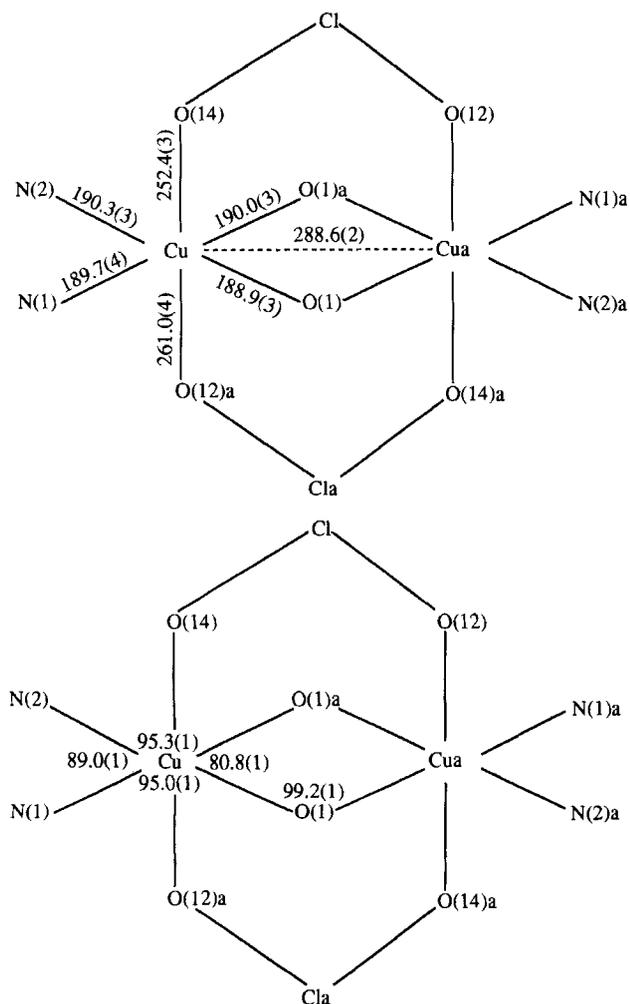
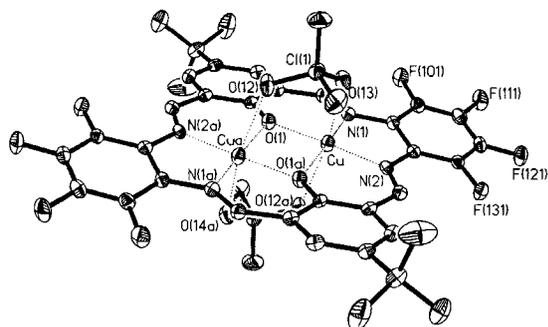


Abb. 4. a) ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **7** im Kristall (ohne H-Atome); b) Schematische Darstellungen der Kupferkoordinationssphäre mit ausgewählten Bindungsabständen [pm] und -winkeln [°]

### c) $\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{ClO}_4)_2$ (**8**)

Hier enthält die aus Methanol/Diethylether kristallisierte Substanz sowohl koordinierte als auch nichtkoordinierte Methanol-Moleküle und freies Diethylether-Solvens. Im Mittelpunkt des Makrocyclus befindet sich ein kristallographisches Symmetriezentrum. Das Kupfer ist an die vier äquatorialen Ligandenatome des  $\text{N}_2\text{O}_2$ -Donorsatzes koordiniert (Abb. 5), liegt aber nicht in deren LSQ-Ebene, sondern weicht um 17.0 pm aus der Ebene in Richtung eines axial koordinierten Methanolmoleküls ab [Cu–O(2) 230.9(3) pm]; *trans*-axial dazu befindet sich in weiterer Entfernung zum Kupfer ein koordiniertes Perchlorat-Anion [Cu–O(13) 301.3(4) pm]. Somit ergibt sich für das Kupferatom eine verzerrt-oktaedrische Umgebung mit einer recht kurzen Bindung zum methanolischen Sauerstoff. Die Bindungslängen und -winkel vom Kupfer zu den Imino- und Phenoxy-Atomen zeigen keine auffälligen Unterschiede zu den anderen in diese Reihe gehörenden Makrocyclen **6** und **7**. Das vorliegende Molekül besitzt mit 294.0(1) pm den signifikant größten Wert für den Cu··Cu-Abstand.

### d) Heterocyclus **9**

Die asymmetrische Einheit wird von einer ganzen Formeleinheit gebildet, bestehend aus dem aromatischen Kation, dem Perchlorat-Anion sowie einem Molekül Diethylether als Kristallsolvens (Kristalle wurden aus Acetonitril/Ether gewonnen). Beide Benzimidazol-Substituenten sind völlig planar. Aufgrund von C(1)–C(7)–C(8)–N(2)- und C(3)–C(2)–C(15)–N(4)-Torsionswinkeln von nahezu 0° geht die  $\pi$ -Konjugation durch das gesamte Molekülgerüst. Durch diesen  $\pi$ -Konjugationseffekt läßt sich erklären, daß die Verbindung im Gegensatz zu dem farblosen Benzimidazol und dem Benzimidazol-Kation goldgelb ist. Die C–N-Bindungslängen liegen im üblichen Bereich<sup>[19–21]</sup>. Abgesehen von N(3) sind alle anderen Stickstoffatome mit einem H-Atom verbunden. Zwischen dem phenolischen Sauerstoffatom O(1) und dem Stickstoffatom N(3) existiert eine starke intramolekulare Wasserstoff-Brücke [H(3)··N(3) 176 pm]. Eine schwächere H-Brücke wird zwischen N(2) und O(1) ausgebildet (203 pm) (siehe Abb. 6).

### Elektrochemische Untersuchungen

Besonders eindrucksvoll ändern sich die elektrochemischen Eigenschaften der dinuklearen Kupferkomplexe **6**, **7** und **8** mit zunehmendem Fluorierungsgrad. Mit Hilfe der Differentiellen Cyclovoltammetrie (DCV)<sup>[22–24a]</sup> wurden die Potentiale der Reduktionsstufen  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  (1) und  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  (2) bestimmt (siehe Tab. 1 und Abb. 7).

Mit Potentialdifferenzen von  $\Delta E_p(1)$  und  $\Delta E_p(2)$  zwischen 78 und 97 mV in der ersten (1) bzw. zweiten (2) Reduktionsstufe sowie nahezu gleichem Strom-Spannungsverlauf sind für die Verbindungen **6** und **7** wichtige Kriterien erfüllt, um von einer Quasi-Reversibilität der Elektronenübergänge zu sprechen. Dagegen sind die Reduktionsstufen des hochfluorierten Komplexes **8** nicht vollständig reversibel.

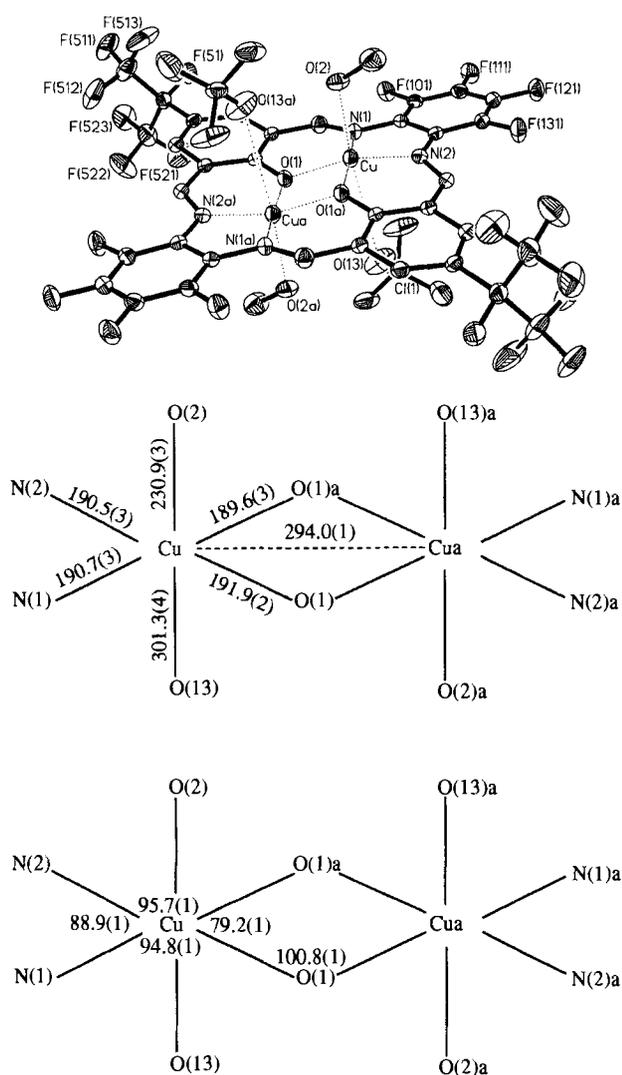
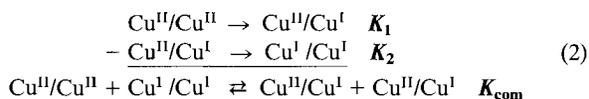


Abb. 5. a) ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **8** im Kristall (ohne H-Atome und nichtkoordinierte Lösemittelmoleküle); b) Schematische Darstellungen der Kupferkoordinationsphäre mit ausgewählten Bindungsabständen [pm] und -winkeln [°]

Ein Vergleich der Reduktionspotentiale mit anderen iminofunktionellen zweikernigen Kupferkomplexen<sup>[6,8,9,25–30]</sup> ergibt für **6** keine auffällige Abweichung. Ebenso verhält es sich mit der Potentialdifferenz ( $\Delta E = 0.516$  V), die als Summe beider Reduktionsgleichungen ein Ausdruck für die Stabilität der gemischt-valenten  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ -Spezies ist [Gl. (2)].



Mit einem aus der Potentialdifferenz  $\Delta E$  berechneten Wert für die Komproportionierungskonstante ( $K_{\text{com}} = \exp[nF(\Delta E)/RT] = 6.0 \cdot 10^8$ ) entspricht dies einer freien Stabilisierungsenergie von 23.2 kJ/mol. Die Fluorierung der 1,2-Diaminobenzolbrücke im Makrocyclus (Übergang von **6**  $\rightarrow$  **7**) zeigt sich sehr eindrucksvoll in der positiven Ver-

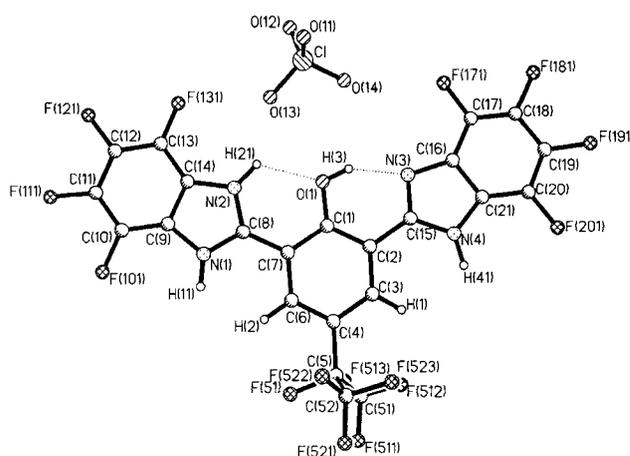


Abb. 6. Kugelmodell-Darstellung der Molekülstruktur von **9** im Kristall (ohne Kristallsolvens); Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: O(1)–C(1) 134.8(6), C(7)–C(8) 146.3(8), C(2)–C(15) 145.0(8), C(8)–N(1) 131.8(7), C(8)–N(2) 134.9(6), C(15)–N(3) 133.1(7), C(15)–N(4) 135.7(8), C(9)–N(1) 139.2(7), C(14)–N(2) 139.3(8), C(16)–N(3) 139.3(8), C(21)–N(4) 137.8(8), H(21)⋯O(1) 203.1(6), H(3)⋯N(3) 176.2(5); ausgewählte Bindungswinkel [°]: O(1)–C(1)–C(2) 122.0(5), O(1)–C(1)–C(7) 117.7(5), C(1)–C(7)–C(8) 121.7(4), C(1)–C(2)–C(15) 119.6(5), N(1)–C(8)–N(2) 108.9(5), N(3)–C(15)–N(4) 112.8(5)

Tab. 1. Elektrochemische Daten der Verbindungen **6**, **7** und **8**

Komplex	Aufnahmebedingungen	$\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ (1)		$\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ (2)	
		$\Delta E_p$ [mV] <sup>[a]</sup>	$E_{1/2}$ [V] <sup>[b]</sup> ( $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ )	$\Delta E_p$ [mV] <sup>[a]</sup>	$E_{1/2}$ [V] <sup>[b]</sup> ( $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ )
<b>6</b>	DMSO	78	-0.880	79	-1.396
	1 V/s	(90) <sup>[*]</sup>	(-0.849) <sup>[*]</sup>		
<b>7</b>	DMSO	97	-0.655	88	-1.090
	1 V/s	(117) <sup>[*]</sup>	(-0.702) <sup>[*]</sup>		
<b>8</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	ca. 180	-0.44	141	-0.84
	1 V/s	(>200) <sup>[*]</sup>	(-0.54) <sup>[*]</sup>		

Komplex	$\Delta E$ [V] <sup>[c]</sup>	$K_{\text{com}}$ <sup>[d]</sup>	$\Delta G_{\text{com}}$ [kJ/mol] <sup>[e]</sup>
<b>6</b>	0.516	$6.0 \cdot 10^8$	-23.2
<b>7</b>	0.435	$2.5 \cdot 10^7$	-19.3
<b>8</b>	0.40	$6.4 \cdot 10^6$	-17.6

[\*] Aufgenommen nach fünfminütiger Durchspülung mit Luftsauerstoff. – [a]  $\Delta E_p = E_{\text{p,ox}} - E_{\text{p,red}}$ . – [b]  $E_{1/2} = E_{\text{p,ox}} - \Delta E_p/2$ . Bezugssystem  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ : externer Standard Ferrocen/Ferrocenium. – [c]  $\Delta E = E_{1/2}(1) - E_{1/2}(2)$ . – [d]  $K_{\text{com}} = \exp[nF(\Delta E)/RT] = \frac{[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{L})^+]^2}{[(\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}\text{L})^{2+}][(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}\text{L})]}$ . – [e]  $\Delta G_{\text{com}} = -\frac{RT}{2} \ln(K_{\text{com}}/4)$ . Der Faktor 1/4 ist ein statistischer Beitrag zu  $K_{\text{com}}$ <sup>[24b]</sup>.

schiebung der Reduktionspotentiale um 0.225 V für den ersten und 0.306 V für den zweiten Elektronenübergang. In der Verbindung **8** besitzen die Kupfer-Ionen im Vergleich zu anderen Robson-Typ-Komplexen<sup>[6,8,9,25–30]</sup> die mit Abstand positivsten Reduktionspotentiale [ $E_{1/2} = -0.44$  und  $-0.84$  V (vs  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ )]. Offensichtlich ist der elektronische Einfluß der Perfluorisopropylgruppe beim Ersatz des

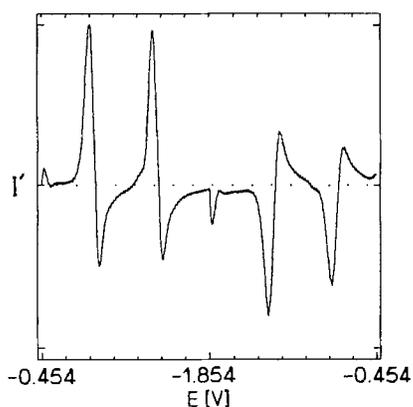


Abb. 7. Derivat-cyclisches Voltammogramm am Beispiel von **6**. Aufnahmebedingungen: DMSO/0.1 M  $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6/\text{Pt } \varnothing = 0.6 \text{ mm}/1 \text{ Vs}^{-1}$ ;  $E [\text{V}]$  vs.  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$

*tert*-Butylrestes (Übergang von **7** → **8**) mit einer Verschiebung des Potentials der ersten Reduktionsstufe (0.215 V) ähnlich groß wie beim Ersatz des Phenylendiamins durch Tetrafluorphenylendiamin (0.225 V; siehe oben). Somit ist der Effekt wesentlich ausgeprägter als beim Austausch der Methyl- durch eine Trifluormethylgruppe, dessen Potentialänderung mit 0.14 bzw. 0.16 V für Propan- und Butandiamin-verbrückte Spezies angegeben werden<sup>[9]</sup>. In der Reihe der in dieser Arbeit vorgestellten dinuklearen Kupferkomplexe wird für **6** die größte Potentialdifferenz  $\Delta E$  gefunden, was gemäß den theoretischen Voraussagen (Hoffmann<sup>[31]</sup>) einer größtmöglichen Energieseparation zwischen HOMO und LUMO des antiferromagnetisch gekoppelten System entspräche (siehe auch „Magnetische Untersuchungen“).

Um eine etwaige Wechselwirkung zwischen Komplex und Sauerstoff elektrochemisch erfassen zu können, wurde durch die Lösung der Meßzelle 4–5 min ein kontinuierlicher Luftstrom geleitet. Hiernach wurden erneut die Reduktionspotentiale bestimmt. Für sämtliche untersuchten Komplexe ergeben sich dabei Strom-Spannungs-Verläufe, die sich völlig von denen unter Argon aufgenommenen unterscheiden. Die Überprüfung zur Reversibilität der ersten Reduktionsstufe ( $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ ) ergibt gegenüber den sauerstofffreien Werten Potentialverschiebungen zwischen +31 und –100 mV. Diese Ergebnisse belegen, daß offensichtlich eine koordinative Wechselwirkung zwischen den Kupfer(I)-Ionen und Disauerstoff stattfindet. Interessant ist außerdem, daß nach ca. 10minütigem Spülen der sauerstoffhaltigen Meßlösung mit Argon exakt das selbe DCV wie vor der Luftbegasung erhalten wird, was für die Reversibilität der Sauerstoffaufnahme spricht.

### Magnetische Untersuchungen

Die magnetische Grammsuszeptibilität  $\chi_g$  in Abhängigkeit der Temperatur ist für die Verbindungen **7** und **8** in Abb. 8 und 9 wiedergegeben.

Die Suszeptibilität  $\chi_g$  sind bezüglich diamagnetischer Anteile unkorrigiert. Für die Verbindung **7** ist  $\chi_g$  positiv bei Raumtemperatur ( $8.06 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg} [\text{SI}]$  bzw.  $657 \cdot 10^{-6}$

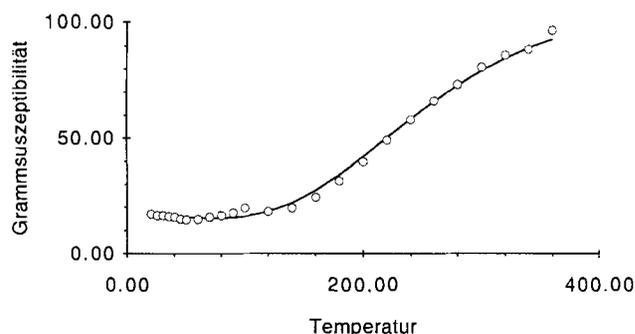


Abb. 8. Magnetische Grammsuszeptibilität  $\chi_g \cdot 10^{-10} [\text{m}^3/\text{kg}]$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T [\text{K}]$  für **7**;  $\circ$  = experimentell, – = berechnet

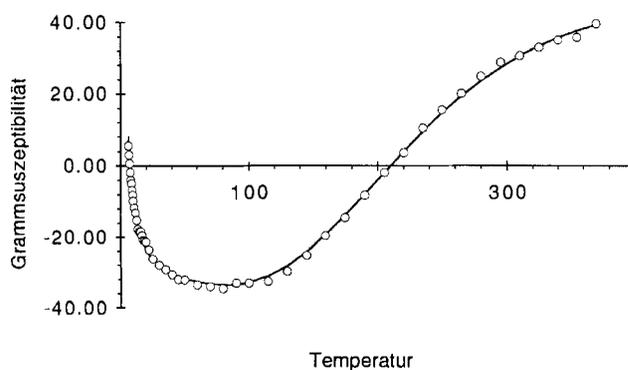


Abb. 9. Magnetische Grammsuszeptibilität  $\chi_g \cdot 10^{-10} [\text{m}^3/\text{kg}]$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T [\text{K}]$  für **8**;  $\circ$  = experimentell, – = berechnet

$\text{cm}^3/\text{mol} [\text{cgs}]$ ), nimmt mit der Temperatur ab und durchläuft bei 50 K ein Minimum ( $1.45 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg} [\text{SI}]$  bzw.  $118 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol} [\text{cgs}]$ ) um hiernach wieder geringfügig anzusteigen. Bei Raumtemperatur ist die Verbindung **8** mit einer Massenssuszeptibilität von  $\chi_g = 2.896 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg} [\text{SI}]$  bzw.  $288 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol} [\text{cgs}]$  schwach paramagnetisch. Die Suszeptibilität nimmt mit der Temperatur ab, wird ab etwa 210 K negativ (Diamagnetismus) und erreicht ein Minimum bei 80 K ( $\chi_g = -3.448 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg} [\text{SI}]$  bzw.  $-343 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol} [\text{cgs}]$ ). Darüber hinaus steigt  $\chi_g$  im Bereich von 80–6 K wieder an und wird bei etwa 7 K wieder positiv. Diese Eigenschaft führen wir auf ein besonderes Verhalten der Cu-Atome zurück.

Unter der Annahme von zwei freien  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen ( $S = 1/2$ ) im Molekül ergibt sich zunächst wegen  $L = 2$  für jedes Ion ein  $^2\text{D}$ -Grundzustand. Hieraus berechnet sich der „Spin-Only“-Wert des magnetischen Moments zu  $\mu_{\text{SO}} = 2 [S(S+1)]^{1/2} \triangleq 1.73 \text{ BM}$ . Da die Spin-Bahn-Kopplung bei  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen nur eine untergeordnete Rolle spielt, sollten die experimentellen Werte im Bereich des „Spin-Only“-Momentes zu finden sein. Für beide Komplexe deutet das effektive magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.13 \text{ BM}$  (300 K) (**7**) und  $1.22 \text{ BM}$  (295 K) (**8**) dagegen auf eine starke antiferromagnetische Kopplung beider Kupferzentren hin. Allerdings wurde bei der Auswertung deutlich, daß nicht alle  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in eine antiferromagnetische Paar-Wechselwir-

kung eintreten; ein Anteil  $\rho$  verhält sich paramagnetisch und ist bei niedrigen Temperaturen ausschlaggebend für den Verlauf von  $\chi_g$ .

Mit dieser Einschränkung ergibt sich aus der Anwendung der Van-Vleck-Gleichung<sup>[32]</sup> für ein antiferromagnetisch wechselwirkendes Paar von  $S = 1/2$ -Ionen (entsprechend zweier  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Ionen) folgender Ausdruck für die molare magnetische Suszeptibilität [Gl. (3)].

$$\chi_{\text{M}}[\text{cgsu}] = \frac{2N_{\text{L}}g^2\mu_{\text{B}}^2}{3kT} \left[ 1 + \left( \frac{1}{3} \right) \exp\left(\frac{-J}{kT}\right) \right]^{-1} (1 - \rho) + \frac{N_{\text{L}}g^2\mu_{\text{B}}^2}{3kT} \rho + D \quad (3)$$

$$\text{SI}[\text{m}^3/\text{kg}] = \frac{\text{cgs}[\text{cm}^3/\text{mol}] \cdot 4\pi}{10^6 \cdot M_{\text{R}}[\text{kg}/\text{mol}]}$$

$\chi_{\text{M}}$  wird pro Mol dimerer Kupferatome angegeben.  $\rho$  als Bruchteil nichtkoppelnder, monomerer Verunreinigungen, welche dem Curie-Gesetz  $\chi = C/T$  folgen, ist für die Zunahme von  $\chi_{\text{M}}$  bei niedriger Temperatur verantwortlich.

Der zweite Summand in Gl. (3) berechnet sich durch Verwendung von

$$C = \frac{N_{\text{L}}g^2\mu_{\text{B}}^2S(S+1)}{3k}$$

für ein paramagnetisches  $S = 1/2$ -Ion.

Die Konstante  $D$  berücksichtigt die temperaturunabhängige Suszeptibilität, d.h. den Diamagnetismus und eine eventuelle Pauli-Magnetisierung. Weitere Variablen in Gl. (3) sind der effektive  $g$ -Faktor des fast freien Spins  $\hat{S}$  und die sich aus dem isotropen Heisenberg-Austausch-Hamilton-Operator  $\hat{H} = -J\hat{S}_1\hat{S}_2$  ergebende Kopplung  $J$ , welche ein Ausdruck für die energetische Singulett-Triplett-Aufspaltung ist.

Die  $J$ -,  $g$ -,  $D$ - und  $\rho$ -Parameter wurden mit Hilfe einer Anpassung nach dem Prinzip der Kleinsten Fehlerquadrate [Gl. (4)] bestimmt. Hieraus ergeben sich die in Tab. 2 aufgeführten Werte.

$$\sum_{i=1}^n (\chi_{\text{M}}^{\text{calc}}(T_i) - \chi_{\text{M}}^{\text{obs}}(T_i))^2 = Q(J, g, \rho, D) \quad (4)$$

Der Übereinstimmungsfaktor  $R$  („ $R$ -Wert“) ist definiert durch Gl. (5).

Tab. 2. Daten aus der Anpassung berechneter ( $\chi_{\text{M}}^{\text{calc}}$ ) an die experimentellen Suszeptibilitäten ( $\chi_{\text{M}}^{\text{obs}}$ ) der Verbindungen **7** und **8**

Komplex	$J$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$g$	$D$ [ $\text{m}^3/\text{kg}$ ] (SI)	$\rho$ [%]	$R$ -Wert
<b>7</b>	-581	2.25	$1.483 \cdot 10^{-9}$	0.075	0.0349
<b>8</b>	-526	2.24	$-4.638 \cdot 10^{-9}$	0.54	0.0444

$$R = \left( \frac{\sum_{i=1}^n [\chi_{\text{M}}^{\text{calc}}(T_i) - \chi_{\text{M}}^{\text{obs}}(T_i)]^2}{\sum_{i=1}^n [\chi_{\text{M}}^{\text{obs}}(T_i)]^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Aufgrund ähnlicher Ligandensysteme lassen sich nunmehr die Kupferkomplexe **7** und **8** direkt miteinander ver-

gleichen. Beide Komplexe unterscheiden sich nur durch die Art der peripheren Substituenten im Dialdehydbaustein. Nach theoretischen Untersuchungen von Hoffmann<sup>[31]</sup> sollten sowohl die  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ -Winkel als auch der elektronegative Charakter der Ligandensubstituenten entscheidend für die Größe der antiferromagnetischen Kopplung sein. Unter ausschließlicher Berücksichtigung des Substituenteneffektes ist für **8** ein kleinerer  $J$ -Wert zu erwarten. Der experimentelle Befund, welcher für **8** eine um  $55 \text{ cm}^{-1}$  kleinere Kopplungskonstante liefert, bestätigt die Voraussage. Dagegen steht der Einfluß des  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ -Winkels, der im Molekül **8** um  $1.6^\circ$  größer ist als im teilfluorierten Komplex **7**. Ein größerer Brückenwinkel bewirkt eine energetische Anhebung des  $\phi_{\text{A}}\text{-LUMO}$ , so daß die Energiedifferenz zwischen beiden Orbitalen und damit die antiferromagnetische Kopplung  $J$  zunimmt. Zu beachten ist, daß die Röntgenbeugung von **8** am lösemittelhaltigen Kristall, die Suszeptibilitätsmessungen am lösemittelfreien, mikrokristallinen Pulver erfolgten, und die  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ -Winkel somit nicht identisch sein müssen.

Die Tatsache, daß die Verbindung **8** im Vergleich zu **7** einen kleineren Kopplungswert  $J$  besitzt, steht ebenso im Einklang mit den elektrochemischen Ergebnissen (siehe dort). Wie vorausgesagt, verschiebt sich bei Abnahme der antiferromagnetischen Kopplung die absolute Lage der beiden  $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ -Reduktionsstufen zu positiveren Potentialen. Ebenso verkleinert sich die Potentialdifferenz  $\Delta E$  für die Reduktionsprozesse  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ . Kahn et al.<sup>[9]</sup> beschrieben schon 1988 Untersuchungen zum Einfluß elektronenziehender Trifluormethyl-Substituenten auf die magnetischen Kopplungseigenschaften Propandiamin-verbrückter Kupfermakrocyclen, ohne daß eine signifikante Änderung im Kopplungsverhalten festzustellen war.

Für die Verbindung **6** konnte kein funktionaler Zusammenhang mit Hilfe der Van-Vleck-Gleichung [Gl. (3)] gefunden werden (es wurde sowohl ein DMF- als auch Methanol-Kristallisat vermessen). Zu vermuten sind temperaturabhängige Phasenübergänge, bei denen intramolekulare Geometrieänderungen, insbesondere des  $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$ -Bindungswinkels, die Austauschkopplung beeinflussen. Da der dinukleare Komplex bei Raumtemperatur schwach diamagnetisch (unkorrigiert) erscheint, kann von einer starken antiferromagnetischen Kopplung ausgegangen werden, wie sie auch bei den Komplexen **7** und **8** beobachtet wird.

Die in dieser Arbeit vorgestellten makrocyclischen Systeme  $\text{Cu}_2\text{L}^n(\text{ClO}_4)_2$  ( $n = 1-3$ ) besitzen im Vergleich zu Propan- und Butandiamin-verbrückten Liganden das geringste Platzangebot im äquatorialen  $\text{N}_4\text{O}_2$ -Donorsatz. Hierdurch kann die antibindende Wechselwirkung der Kupfer- $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale mit den  $s$ -Orbitalen der Phenoxy-Sauerstoffatome zunehmen. Die Folge wäre eine energetische Anhebung des  $\phi_{\text{S}}\text{-HOMO}$ . Dagegen ändert sich die Energie von  $\phi_{\text{A}}\text{-LUMO}$  nicht, da aus Symmetriegründen keine Wechselwirkung mit dem  $s$ -Orbital stattfinden kann. Insgesamt verkleinert sich die Aufspaltungsenergie ( $\epsilon_{\text{A}} - \epsilon_{\text{S}}$ ) zwischen Singulett- und Triplettzustand und damit auch der Betrag der Kopplungskonstanten  $J$ . Thompson et al.<sup>[11]</sup> ma-

chen ebenfalls  $N_2O_2$ -Cu-Bindungsabstände in makrocyclischen Aza-amidokupferkomplexen für die Änderung der Kopplungskonstanten  $J$  verantwortlich.

Wir danken der *DEMINEX (Norge) AIS* und dem *Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd (NTNF)* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Präparationen wurden, soweit nicht anders angegeben, in der Standard-Schlenk-Technik ausgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und unter  $N_2$  (bzw. Ar) sowohl destilliert als auch gelagert. – IR: Festsubstanzen als KBr-Verreibungen, schwerflüchtige Öle direkt als Film (KBr-Fenster); FT-IR 1720 (Perkin-Elmer). –  $^1H$ - und  $^{19}F$ -NMR: WP-80 (Bruker), 80 MHz ( $^1H$ ) bzw. 75.39 MHz ( $^{19}F$ ); Referenz (intern): Tetramethylsilan ( $^1H$ ) und  $CFCl_3$  ( $^{19}F$ ). – MS: MAT-311A (EI; 70 eV; Finnigan) und VG 70-250S [doppeltfokussierend; Fast-Atom-Bombardment (Xe-ionisation)]. Signalintensitäten (in %) beziehen sich auf den jeweiligen Basispeak. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. – Elektrochemie: Die derivativ-cyclovoltammetrischen (DCV) Messungen wurden bei Raumtemp. unter Ar (soweit nicht anders angegeben) mit folgender elektrochemischen Arbeitseinheit durchgeführt: EG&G Princeton Applied Research Model 273 – Potentiostat, Hewlett Packard 3314A – Funktionengenerator, EG&G Princeton Applied Research Model 189 – Differentiator, Nicolet 310 – Digitaloszilloskop und IBM PS/2 Model 50 – Rechnerinheit (institutsinterne Programme); Arbeitselektrode: Platinscheibe ( $\varnothing = 0.6$  mm); Referenzelektrode:  $Ag/0.01$  M  $AgNO_3$  in MeCN [ $0.1$  M ( $nBu$ ) $_4$ NPF $_6$ ]; Hilfselektrode: Platindraht; Reaktionslösung:  $0.1$  M ( $nBu$ ) $_4$ NPF $_6/10^{-4}$  M Metallkomplex im angegebenen Lösemittel<sup>[33]</sup>. – Magnetische Messungen: Zur Messung der isothermen magnetischen Suszeptibilität  $\chi(T)$  und des makroskopischen Moments  $M(H)$  wurde das Modell VTS 905 eines rf-SQUID-Suszeptometers der Fa. SHE/Biomagnetic Technologies Inc., San Diego verwendet. Die magnetischen Suszeptibilitätsdaten der polykristallinen Proben wurden in einem Temperaturbereich von 6 bis max. 400 K bei einer magnetischen Feldstärke von 2 kGauss aufgenommen; HgCo(SCN) $_4$  diente zur Kalibrierung; die Anpassung von berechneten ( $\chi_M^{alc}$ ) an die experimentellen ( $\chi_M^{obs}$ ) Suszeptibilitätsdaten erfolgte mit Hilfe eines selbsterstellten BASIC-Rechenprogramms.

1,2-Diamino-3,4,5,6-tetrafluorbenzol<sup>[34]</sup> und 2,6-Bis(acetoxymethyl)-4-bromanisol<sup>[15]</sup> wurden gemäß Literaturvorschriften synthetisiert.

1. *5-tert-Butyl-2-hydroxybenzol-1,3-dicarbaldehyd* wurde nach folgenden, abgeänderten Vorschriften<sup>[35,36]</sup> synthetisiert.

1.1. *4-tert-Butyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol*: 8.0 g (0.20 mol) NaOH (gelöst in 70 ml Wasser) sowie 30.0 g (0.20 mol) *4-tert-Butylphenol* werden bei 0–5°C tropfenweise mit 32.4 g 37proz. (0.40 mol) Formaldehydlösung versetzt. Die gelbe Suspension wird 5–6 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend zur vollständigen Ausfällung des Phenolats mit 36 g festem NaCl versetzt. Der abfiltrierte Feststoff wird in ca. 500 ml Wasser aufgeschlämmt und die Suspension unter Wasser/Eis-Kühlung mit 100–115 ml 5proz. HCl angesäuert (pH  $\approx$  3). Das ölige Rohprodukt (u.U. mit Feststoff vermengt) wird nun mit 4  $\times$  60 ml  $CHCl_3$  aus der wäßrigen Phase extrahiert, der Extrakt 2–3 h mit  $MgSO_4$  getrocknet und anschließend auf ca. 100 ml eingengt. Nach Kristallisation bei –35°C wird der Feststoff schnell abfiltriert, 2–3mal mit kaltem  $CHCl_3$  gewaschen und bei ca. 1 Torr getrocknet. Ausb. 18.7 g (44%), farblose Kristalle, Schmp. 73.5–74.5°C (Lit.<sup>[35]</sup> 74–75°C).

1.2. *5-tert-Butyl-2-hydroxybenzol-1,3-dicarbaldehyd*: 88.0 g (1.01 mol) frisch aktiviertes  $MnO_2$  (erhalten durch die thermische Zersetzung von  $MnCO_3$  im gelinden Sauerstoffstrom bei 280°C, 18–22 h) wird in 150 ml über Molekularsieb getrocknetes  $CHCl_3$  bei 0–5°C suspendiert und die Suspension portionsweise mit 10.0 g (0.05 mol) *4-tert-Butyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol* versetzt. Es wird 7 d bei Raumtemp. gerührt und hiernach dekantierend filtriert (G3-Glasfritte). Der feste Rückstand wird mit 6–8  $\times$  50 ml  $CHCl_3$  extrahiert, und die vereinten Filtrate werden bei ca. 20 Torr auf 100 ml eingengt. Die braunschwarze Suspension wird nochmals filtriert (G4-Glasfritte), anschließend i.Vak. vom Lösemittel befreit und durch Sublimation (60°C/<0.01 Torr) von restlichen Manganoxiden getrennt. Nach Umkristallisation aus wenig Ligroin erhält man farblose bis hellgelbe, gut ausgebildete Kristalle. Ausb. (nach der Umkrist.): 5.1 g (51%), Schmp. 104.5–105°C (Lit.<sup>[36]</sup> 105°C).

2. *2-Hydroxy-5-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]benzol-1,3-dicarbaldehyd*

2.1. *2,6-Bis(acetoxymethyl)-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]anisol*: Aktivierung der zur Reaktion notwendigen Kupferbronze: 47 g Kupferbronze wird mit 1/5 der Gewichtsmenge an sehr fein pulverisiertem Iod im Kolben intensiv durchgemengt, wobei sich der Kolbeninhalt nach ca. 10–15 min auf 40–45°C erwärmt. Nach 30–45 min wird zweimal mit je 150 ml halbkonz. HCl/Aceton (1:1) geschüttelt, dekantiert und anschließend mit etwa 10  $\times$  70 ml warmen Aceton nahezu iodfrei gewaschen. Es werden nach Trocknen im Ölpumpenvakuum ca. 35 g aktivierte Kupferbronze erhalten, welche unmittelbar in der folgenden Reaktion zum Einsatz kommt. Zu einer Mischung von 25.0 g (0.075 mol) 2,6-Bis(acetoxymethyl)-4-bromanisol (in 20 ml DMF) und 35.0 g (0.55 mol) frisch aktivierter Cu-Bronze wird unter intensivem Rühren bei 120–130°C langsam (2.5 h) eine Lösung von 44.5 g (0.15 mol) Perfluorisopropylidiod in 25 ml DMF getropft. Es wird nach Rühren über Nacht (140–150°C) auf Raumtemp. abgekühlt und die Mischung über eine Glasfritte (G3) filtriert. Nach Extraktion des Rückstandes mit 5  $\times$  50 ml Diethylether werden die vereinigten organischen Phasen mit 200 ml Wasser geschüttelt, eventuell filtriert (Glasfritte) und die wäßrige Phase mit 5  $\times$  50 ml Diethylether extrahiert. Die gesammelten organischen Phasen werden nochmals mit 1  $\times$  100 ml, 1  $\times$  50 ml Wasser sowie abschließend mit 1  $\times$  100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und hiernach mit  $MgSO_4$  getrocknet. Bei 50°C wird das Lösemittel entfernt und der braune, ölige Rückstand bei 145–150°C im Hochvakuum (<0.01 Torr) destilliert. Ausb. 25.4 g (80%) einer hellgelben, öligen Flüssigkeit, Sdp. 120°C/<0.01 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1225$   $cm^{-1}$ , 1283 (C–F), 1748 (C=O). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.12$  (s, 6H, OAc), 3.91 (s, 3H, OCH $_3$ ), 5.23 (s, 4H, CH $_2$ ), 7.64 (s, 2H, Aryl). –  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = -65.6$  (d, 6 F, CF $_3$ ), –156.8 (m, 1F, CF). –  $C_{16}H_{15}F_7O_5$  (420.3): ber. C 45.73, H 3.60; gef. C 46.13, H 3.83.

2.2. *2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]anisol*: 127 ml 5 M ethanolische KOH werden unter Eiskühlung mit 25.7 g (0.06 mmol) 2,6-Bis(acetoxymethyl)-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]anisol versetzt. Es wird 5 h bei Raumtemp. gerührt, dann auf ca. die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt (Vakuum), anschließend mit 350 ml Wasser versetzt und mit 4  $\times$  100 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden mit 85 ml 1.2 M HCl, 110 ml Wasser und 110 ml ges. NaCl-Lösung nacheinander gewaschen und hiernach mit  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Diethylethers bleibt ein hellgelber Feststoff übrig, der sich aus Wasser (viel!) oder  $CH_2Cl_2$  umkristallisieren läßt. Ausb. 18.5 g (90%), farblose Nadeln, Schmp. 80–81°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1226$   $cm^{-1}$ , 1283 (C–F) 3338 (OH). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.26$  [s (b), 2H, OH], 3.86 (s, 3H, OCH $_3$ ), 4.76 (s, 4H, CH $_2$ ), 7.62 (s, 2H, Aryl). –  $^{19}F$ -NMR

(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -76.1 (d, 6F, CF<sub>3</sub>), -181.9 (sept, 1F, CF). - C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>F<sub>7</sub>O<sub>3</sub>F (336.2): ber. C 42.87, H 3.30, F 39.56; gef. C 42.97, H 3.45, F 39.10.

2.3. *2-Methoxy-5-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]benzol-1,3-dicarbaldehyd*: Eine Lösung von 19.1 g (0.06 mol) 2,6-Bis-(hydroxymethyl)-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]anisol in 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (92 ml H<sub>2</sub>O/8 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) wird unter Rückfluß erwärmt (ca. 110°C). Nach Entfernen der Heizquelle wird eine Lösung von 11.6 g (0.04 mol) Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 2 H<sub>2</sub>O in 10 ml Wasser vorsichtig zugegeben (exotherm) und weitere 3.5 h bei 50°C gerührt. Die Reaktionsmischung läßt man über Nacht abkühlen und versetzt hiernach mit 280 ml Wasser. Es wird filtriert (Glasfritte), und anschließend werden die organischen Bestandteile mit 5 × 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden erst mit 140 ml Wasser, dann mit 70 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> vom Ether befreit (Vakuum). Übrig bleiben 16.0 g eines wachsartigen Rohproduktes, welches säulenchromatographisch gereinigt wird (Kieselgel 60,  $\phi$  = 0.040–0.063 mm/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Die Hauptfraktion läßt sich aus Petroläther umkristallisieren. Ausb. 10.1 g (53%), farblose Kristalle, Schmp. 51–52°C. - IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1224 cm<sup>-1</sup>, 1283 (C–F), 1694 (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.17 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 8.33 (s, 2H, Aryl), 10.44 (s, 2H, CHO). - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -76.08 (d, 6F, CF<sub>3</sub>), -181.99 (sept, 1F, F-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). - C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>F<sub>7</sub>O<sub>3</sub> (332.2): ber. C 43.39, H 2.12, F 40.04; gef. C 43.14, H 2.34, F 39.88.

2.4. *2-Hydroxy-5-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]benzol-1,3-dicarbaldehyd*: Zu 2.9 g (9 mmol) 2-Methoxy-5-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]benzol-1,3-dicarbaldehyd in 120 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden während 30 min bei -70°C 35 ml einer 1 M Lösung von BBr<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) getropft. Innerhalb 1 h läßt man die gelbe Suspension unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen, dann wird die Mischung auf 200 g Wasser/Eis gegossen und die jetzt farblose Suspension noch weitere 30 min belassen. Nach der Trennung wird die wäßrige Phase mit 2 × 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, und die vereinten organischen Phasen werden mit 2 × 100 ml Wasser und 100 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> wird das Lösemittel bei einer nicht zu überschreitenden Temperatur von 35°C (Vakuum) entfernt. Das olivgrüne, viskose Rohprodukt verfestigt sich nach einigen Tagen. Es ist laut <sup>1</sup>H-NMR noch mit 5–10% Edukt verunreinigt. Sämtliche Versuche, die Reinheit zu erhöhen (Säulenchromatographie, Umkristallisation, Sublimation), blieben erfolglos oder führten, wie im Fall der Säulenchromatographie, zur Zersetzung (Cannizzarro) des Produktes. Deshalb wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet und das Rohprodukt direkt zu Synthese des Kupferkomplexes eingesetzt. Ausb. 2.6 g (94%) eines beigen Feststoffes (nach Umkristallisieren aus Hexan/Aktivkohle), Schmp. 35–38°C. - IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1222 cm<sup>-1</sup>, 1281 (C–F), 1699, 1674 (C=O), 3090 (OH). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.20 (s, 2H, Aryl), 10.29 (s, 2H, CHO), 11.89 (s, 1H, OH). - <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -76.22 (d, 6F, CF<sub>3</sub>), -181.99 (sept, 1F, F-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). - MS (70 eV), *m/z* (%): 318 [M<sup>+</sup>], 317 [M<sup>+</sup> - H], 299 [M<sup>+</sup> - F], 290 (100) [M<sup>+</sup> - CO], 249 [M<sup>+</sup> - CF<sub>3</sub>], 221 [M<sup>+</sup> - CO - CF<sub>3</sub>].

3. *Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (6)*: Eine Lösung von 0.66 g (1.8 mmol) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (2 h bei Raumtemp./<0.01 Torr getrocknet) in 2.5 ml Methanol wird tropfenweise mit 0.19 g (1.8 mmol) 1,2-Diaminobenzol (gelöst in 1 ml MeOH) versetzt. Zur entstandenen violettblauen Suspension wird sodann 5-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzol-1,3-dicarbaldehyd (gelöst in 2 ml MeOH) portionsweise gegeben und 3 h unter Rückfluß erwärmt. Zur Aufarbeitung wird die beigebräune Suspension auf Raumtemp. abgekühlt, filtriert (G4-Fritte) und der Rückstand mit 5 × 2 ml warmen Methanol gewa-

schon. Nach Trocknen (<0.01 Torr) mikrokristalliner beigebräuner Feststoff, Ausb. 0.49 g (81%). Löslichkeit ca. 5 g/100 ml DMF; mäßig in MeOH. Umkristallisation: Methanol oder DMF. - IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1610 cm<sup>-1</sup> (C=N), 623, 929, 1106 (ClO<sub>4</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR: ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 1.25 (s, *t*Bu), ≈13, ≈16 [s (b), Aryl, Aldimin]. - FAB-MS, *m/z* (%): 779 (80) [Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>], 680 (100) [(Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)<sup>+</sup>], 340 (50) [(Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>)<sup>2+</sup>]. - C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (880.7): ber. C 49.10, H 3.89; gef. C 49.69, H 4.30. DMF-Addukt (3 DMF): C<sub>45</sub>H<sub>55</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>7</sub>O<sub>13</sub> (1100.0): ber. C 49.14, H 5.04; gef. C 49.55, H 5.13. - Aus der Mutterlauge des Reaktionsfiltrates scheidet sich in der Kälte eine zweite Kristallfraktion ab. Im IR-Spektrum dieses Feststoffes tritt eine zusätzliche Absorption bei  $\tilde{\nu}$  = 1679 cm<sup>-1</sup> auf. - FAB-MS, *m/z*: 1932, 1768, 1669, 1568, 1506. Hierbei handelt es sich vermutlich um oligomere Schiff-Basen-Kondensate.

4. *Cu<sub>2</sub>L<sup>2</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (7)*: 0.66 g (1.8 mmol) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (gelöst in 3.5 ml MeOH) werden bei Raumtemp. tropfenweise zuerst mit 0.32 g (1.8 mmol) 1,2-Diamino-3,4,5,6-tetrafluorbenzol (in 1.5 ml MeOH) und hiernach mit einer Lösung von 5-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzol-1,3-dicarbaldehyd in 2.5 ml MeOH versetzt. Es wird 3 h unter Rückfluß erwärmt und der ausgefallene hellbraune Feststoff warm abfiltriert (G4-Fritte). Nach sechsmaligem Waschen (je 2.5 ml MeOH) wird der Rückstand getrocknet (<0.01 Torr). Ausb. 0.43 g (47%) mikrokristalliner, hellbrauner Feststoff. Löslichkeit: gut in MeCN, mäßig in MeOH. Umkristallisation: MeCN oder MeOH. - IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1631 cm<sup>-1</sup> (C=N), 1228 (C–F), 1100, 1065, 1030, 1009, 984, 947, 625 (ClO<sub>4</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 1.31 (s, *t*Bu). - <sup>19</sup>F NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = -145.5 [m (b)]. - FAB-MS, *m/z* (%): 925 (100) [Cu<sub>2</sub>L<sup>2</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>], 824 (60) [(Cu<sub>2</sub>L<sup>2</sup>)<sup>+</sup>]. - C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (1024.6): ber. C 42.20, H 2.56; gef. C 42.05, H 2.76.

5. *Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (8)*: Zu 0.66 g (1.8 mmol) Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (in 3.5 ml MeOH) werden bei Raumtemp. erst 0.32 g (1.8 mmol) 1,2-Diamino-3,4,5,6-tetrafluorbenzol (in 1.5 ml MeOH) und anschließend 0.60 g (1.9 mmol) 2-Hydroxy-5-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]benzol-1,3-dicarbaldehyd (in 2.5 ml MeOH) getropft. Es wird 3 h unter Rückfluß erwärmt und der ausgefallene, gelbbraune Feststoff bei -10°C abfiltriert (G4-Fritte). Nach Waschen des Rückstandes mit drei Portionen Methanol (je 2–3 ml) wird dieser getrocknet (<0.01 Torr). Ausb. 0.42 g (38%) mikrokristalliner, beiger Feststoff. Löslichkeit: gut in MeOH. Umkristallisation: Methanol. - IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1634 cm<sup>-1</sup> (C=N), 1282 (Alkyl–F), 1237 (Aryl–F), 1060, 1035, 1010, 984, 625 (ClO<sub>4</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = ≈15.1 [d (b)], (Aryl, Aldimin). - <sup>19</sup>F-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = -75.4 (s, CF<sub>3</sub>), -143.0 (s, F-Aryl), -144.4 (s, F-Aryl), -180.6 (s, CF<sub>3</sub>). - FAB-MS, *m/z* (%): 1147 (40) [Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sup>+</sup>], 1048 (100) [(Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>)<sup>+</sup>]. - C<sub>34</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (1248.4): ber. C 32.71, H 0.65; gef. C 32.53, H 0.80.

4,5,6,7-Tetrafluor-2-{2-hydroxy-3-(4,5,6,7-tetrafluorbenzimidazol-2-yl)-5-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl}-1H-benzimidazolium-perchlorat (9): Die Diffusion von Diethylether in eine bei Raumtemp. gesättigte Acetonitrillösung von Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> liefert nach ca. 3 Wochen farblose Kristalle von [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, die von der Lösung abgetrennt werden. Nach weiteren 3–4 Wochen Diffusionsdauer scheiden sich gut ausgebildete, goldgelbe Nadeln aus der Lösung ab. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte die Substanz identifiziert werden. - IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3413 cm<sup>-1</sup>, 3200, 3099 (NH/OH), 1627, 1604, 1558 (vs), 1493 (vs; Gerüst), 1280 (F–Alkyl), 1221 (F–Aryl), 1058, 1017, 985, 626 (ClO<sub>4</sub>). - FAB-MS, *m/z* (%): 639 (100) [M<sup>+</sup>]. - C<sub>23</sub>H<sub>6</sub>ClF<sub>15</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (738.8): ber. C 37.40, H 0.82; gef. C 37.99, H 1.26.

7. *Röntgenographische Untersuchungen*<sup>[37]</sup>: Die Bestimmung der Gitterparameter und die Sammlung der Intensitätsdatensätze er-

folgte mit den angegebenen Einkristall-Diffraktometern mit den Meßwellenlängen  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 70.926$  und  $\lambda(\text{Cu-K}\alpha) = 154.051$  pm nach der  $\omega/2\theta$ -Scan-Technik. Das Phasenproblem konnte bei allen Strukturen mit Direkten Methoden (Programme SHELXS-86<sup>[38,39]</sup>) gelöst werden. Die nachfolgenden Strukturverfeinerungen erfolgten mit den Programmen SHELX-76<sup>[39,40]</sup>. Hierbei konnten die fehlenden Atomlagen über Differenz-Fourier-Rechnungen bestimmt werden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden mit individuellen anisotropen Temperaturfaktoren in LSQ-Zyklen verfeinert. Die H-Atomlagen wurden, wenn nicht anders angegeben, berechnet und erhielten, in Gruppen zusammengefaßt, gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren. Abstände, Winkel, Atomkoordinaten, etc. wurden mit den Programmen XPUBL und XTEXT erhalten, Molekülzeichnungen (ORTEP) mit Hilfe des Programms XP<sup>[39]</sup> erstellt.

7.1. *Kristallographische Daten von  $\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{DMF}$  ( $6 \cdot 2$  DMF):  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{12}$  (1026.87  $\text{g mol}^{-1}$ ); monoklin  $P2_1/c$ ;  $a = 933.2(2)$ ,  $b = 2172.1(8)$ ,  $c = 1117.4(3)$  pm,  $\beta = 102.61(2)^\circ$ ,  $V = 2210.3(11) \cdot 10^6$   $\text{pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.543$   $\text{g cm}^{-3}$ ; Kristallgröße  $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm; Absorptionskoeffizient  $\mu_{\text{Mo-K}\alpha} = 11.52$   $\text{cm}^{-1}$ ; Meßbereich  $5.0^\circ < 2\theta < 44.0^\circ$ ; 3118 Reflexe, davon 2715 symmetrieunabhängig und 1406 signifikant ( $|F_o| > 6\sigma |F_o|$ ); Verfeinerte Parameter 294; Verfeinerung bis  $R = 0.060$ ,  $R_w = 0.053$  ( $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0001 |F_o|^2]^{-1}$ ); Meßtemperatur 293 K; Diffraktometer Syntax P 21.*

7.2. *Kristallographische Daten von  $\text{Cu}_2\text{L}^1(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{DMF}$  ( $6 \cdot 3$  DMF):  $\text{C}_{45}\text{H}_{55}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_{13}$  (1099.7  $\text{g mol}^{-1}$ ); monoklin  $P2_1/c$ ;  $a = 1027.6(2)$ ,  $b = 2239.7(5)$ ,  $c = 2068.5(5)$  pm,  $\beta = 94.00(7)^\circ$ ,  $V = 4749(2) \cdot 10^6$   $\text{pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.538$   $\text{g cm}^{-3}$ ; Kristallgröße  $0.6 \times 0.4 \times 0.1$  mm; Absorptionskoeffizient  $\mu_{\text{Cu-K}\alpha} = 27.51$   $\text{cm}^{-1}$ ; Meßbereich  $4.5^\circ < 2\theta < 120^\circ$ ; 6660 Reflexe, davon 6122 symmetrieunabhängig und 4081 signifikant ( $|F_o| < 4\sigma |F_o|$ ); Verfeinerte Parameter 627; Verfeinerung bis  $R = 0.072$ ,  $R_w = 0.065$  ( $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0003 |F_o|^2]^{-1}$ ); Meßtemperatur 173 K; Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (Programm DIFABS<sup>[41]</sup>) durchgeführt.*

7.3. *Kristallographische Daten von  $\text{Cu}_2\text{L}^2(\text{ClO}_4)_2$  (7):  $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_{10}$  (1024.6  $\text{g mol}^{-1}$ ); monoklin  $P2_1/c$ ;  $a = 808.2(4)$ ,  $b = 1360.5(2)$ ,  $c = 1841.9(9)$  pm,  $\beta = 97.91(2)^\circ$ ,  $V = 2006.1(7) \cdot 10^6$   $\text{pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.696$   $\text{g cm}^{-3}$ ; Kristallgröße  $0.3 \times 0.5 \times 0.4$  mm; Absorptionskoeffizient  $\mu_{\text{Cu-K}\alpha} = 34.29$   $\text{cm}^{-1}$ ; Meßbereich  $4.5^\circ < 2\theta < 153^\circ$ ; 4360 Reflexe, davon 3928 symmetrieunabhängig und 3210 signifikant ( $|F_o| > 4\sigma |F_o|$ ); Verfeinerte Parameter 289; Verfeinerung bis  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.061$  ( $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0001 |F_o|^2]^{-1}$ ); Meßtemperatur 173 K; Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (Programm DIFABS<sup>[41]</sup>) durchgeführt.*

7.5. *Kristallographische Daten von  $\text{Cu}_2\text{L}^3(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{MeOH} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $8 \cdot 3 \text{MeOH} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ):  $\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{F}_{22}\text{N}_4\text{O}_{14}$  (1418.7  $\text{g mol}^{-1}$ ); monoklin  $P2_1/c$ ;  $a = 1578.5(2)$ ,  $b = 812.7(2)$ ,  $c = 1963.8(3)$  pm,  $\beta = 92.24(2)^\circ$ ,  $V = 2517.3(8) \cdot 10^6$   $\text{pm}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.872$   $\text{g cm}^{-3}$ ; Kristallgröße  $0.3 \times 0.5 \times 0.2$  mm; Absorptionskoeffizient  $\mu_{\text{Cu-K}\alpha} = 34.19$   $\text{cm}^{-1}$ ; Meßbereich  $4.5^\circ < 2\theta < 153^\circ$ ; 5760 Reflexe, davon 5198 symmetrieunabhängig und 4840 signifikant ( $|F_o| > 4\sigma |F_o|$ ); Verfeinerte Parameter 429; Verfeinerung bis  $R = 0.056$ ,  $R_w = 0.055$  ( $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0000 |F_o|^2]^{-1}$ ); Meßtemperatur 173 K; Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (Programm DIFABS<sup>[41]</sup>) durchgeführt.*

7.6. *Kristallographische Daten von Heterocyclus 9:  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{ClF}_{15}\text{N}_4\text{O}_6$  (812.9  $\text{g mol}^{-1}$ ); monoklin  $P2_1/c$ ;  $a = 1017.0(2)$ ,  $b = 1305.2(2)$ ,  $c = 2317.8(2)$  pm,  $\beta = 93.36(2)^\circ$ ,  $V = 3071.3(8) \cdot 10^6$*

*$\text{pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.758$   $\text{g cm}^{-3}$ ; Kristallgröße  $0.5 \times 0.15 \times 0.15$  mm; Absorptionskoeffizient  $\mu_{\text{Cu-K}\alpha} = 24.31$   $\text{cm}^{-1}$ ; Meßbereich  $4.5^\circ < 2\theta < 153^\circ$ ; 7147 Reflexe, davon 6228 symmetrieunabhängig und 3335 signifikant ( $|F_o| > 4\sigma |F_o|$ ); Verfeinerte Parameter 481; Verfeinerung bis  $R = 0.076$ ,  $R_w = 0.089$  ( $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0005 |F_o|^2]^{-1}$ ); Meßtemperatur 293 K; Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4.*

- [1] Siehe z.B. W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Verlag Teubner, Stuttgart, 1991, S. 193–220.
- [2] N. H. Pilkington, R. Robson, *Austr. J. Chem.* 1970, 23, 2225–2236.
- [3] S. K. Mandal, L. K. Thompson, K. Nag, J.-P. Charland, E. J. Gabe, *Can. J. Chem.* 1987, 65, 2815–2823.
- [4] R. R. Gagné, L. M. Henling, T. J. Kistenmacher, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1226–1231.
- [5] P. Lacroix, O. Kahn, A. Gleizes, L. Valade, P. Cassoux, *N. J. Chem.* 1984, 8, 643–651.
- [6] S. K. Mandal, L. K. Thompson, K. Nag, J.-P. Charland, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* 1987, 26, 1391–1395.
- [7] B. F. Hoskins, N. J. McLeod, H. A. Schaap, *Aust. J. Chem.* 1976, 29, 515–521.
- [8] S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3707–3713.
- [9] P. Lacroix, O. Kahn, F. Theobald, J. Leroy, C. Wakselman, *Inorg. Chim. Acta* 1988, 142, 129–134.
- [10] W. D. Carlisle, D. E. Fenton, P. B. Roberts, U. Casellato, P. A. Vigato, R. Graziani, *Transition Met. Chem.* 1986, 11, 292–295.
- [11] S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands, A. K. Biswas, B. Adhikary, K. Nag, E. J. Gabe, F. L. Lee, *Can. J. Chem.* 1989, 67, 662–670.
- [12] S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands, E. J. Gabe, K. Nag, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 1324–1327.
- [13] S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, V. McKee, A. J. Downard, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4635–4642.
- [14] H. Okawa, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1972, 45, 1759–1764.
- [15] J. Leroy, C. Wakselman, P. Lacroix, O. Kahn, *J. Fluorine Chem.* 1988, 40, 23–32.
- [16] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., Wiley, New York, 1978, S. 242.
- [17] I. Csöreg, P. Kierkegaard, R. Norrestam, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1975, 31, 314–317.
- [18] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Postlethwaite, *J. Chem. Soc.* 1961, 3215–3218.
- [19] C. J. Dik-Edixhoven, H. Schenk, H. Van der Meer, *Crystal Struct. Commun.* 1973, 2, 23–24.
- [20] A. Escande, J. L. Galigné, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1974, 30, 1647–1648.
- [21] A. Quick, D. J. Williams, *Can. J. Chem.* 1976, 54, 2482–2487.
- [22] E. Ahlberg, V. D. Parker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1981, 121, 73–84.
- [23] V. D. Parker, *Acta Chem. Scand., Sect. B*, 1984, 38, 165–173.
- [24] [24a] V. D. Parker, *Electroanal. Chem.* 1986, 14, 1–111. – [24b] D. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* 1984, 60, 107–129.
- [25] R. R. Gagné, C. A. Koval, T. J. Smith, M. C. Cimolino, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 4571–4580.
- [26] R. R. Gagné, C. L. Spiro, T. J. Smith, C. A. Hamann, W. R. Thies, A. K. Shiemke, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 4073–4081.
- [27] S. K. Mandal, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1983, 2429–2434.
- [28] A. W. Addison, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1976, 12, 899–903.
- [29] R. C. Long, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1513–1521.
- [30] S. K. Mandal, B. Adhikary, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1986, 1175–1180.
- [31] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 4884–4899.
- [32] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, 1932.
- [33] M. Tilset in *Energetics of Organometallic Species* (Ed.: J. A. M. Simões), Kluwer Academic, Dordrecht, 1992, S. 109–129.
- [34] I. L. Knunyants, G. G. Yakobson, *Synthesis of Fluororganic Compounds*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1985, S. 198–199.
- [35] F. Hanus, E. Fuchs, *J. Prakt. Chem.* 1939, 153, 327–336.

- [36] S. Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2683–2684.
- [37] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57658, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [38] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- [39] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS -- Release 4.21/V, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc.*, **1990**.
- [40] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Structure Determination*, University of Cambridge, **1975**.
- [41] *DIFABS*, N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166. Überarbeitet von H. Maelger, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **1990**.

[296/93]