

Komplexe mit makrocyclischen Liganden, III^[1]

Ein- und zweikernige makrocyclische Übergangsmetallkomplexe mit Liganden vom Schiff-Basen-Typ: Synthesen, Strukturen, elektro- und magnetochemische Eigenschaften

Klaus Brychcy^a, Klaus Dräger^b, Klaus-J. Jens^c, Mats Tilset^d und Ulrich Behrens^{*a}Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg^a,
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, GermanyInstitut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg^b,
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg, GermanySTATOIL^c,
N-3960 Stathelle, NorwayDepartment of Chemistry, University of Oslo^d,
P.O. Box 1033 Blindern, 0315 Oslo 3, Norway

Eingegangen am 11. November 1993; in veränderter Form am 24. Mai 1994

Key Words: Metal(II) complexes, mono- and dinuclear / Schiff bases, macrocyclic / Redox properties / Superexchange interactions of d⁹ systems

Complexes with Macrocyclic Ligands, III^[1]. – Mono- and Dinuclear Macrocyclic Transition Metal Complexes of Ligands of Schiff Base Type: Syntheses, Structures, Electro- and Magnetochemical Properties

Four new mononuclear metal(II) complexes (**4a–d**) of a macrocyclic ligand derived from the Schiff base condensation of 2 equiv. of 1,2-phenylenediamine (**3a**) and 5-*tert*-butyl-2-hydroxy-1,3-benzenedicarbaldehyde (**2**) were synthesized and the cobalt complex **4b** characterized by X-ray structure analysis. Reaction of 1,2-diamino-3,4,5,6-tetrafluorobenzene (**3b**) with the dicarbaldehyde **2** in the presence of Mn(ClO₄)₂ or Co(ClO₄)₂ leads to the novel metal-free macrocycle **6** (X-ray structure determination). The macrocycle **6** and Cu(ClO₄)₂ yield the new dinuclear copper complex **8**, the structure of which was also determined by X-ray diffraction. The copper(II) ions in **8** have a distorted square-pyramidal coordination by the four donor atoms of the macrocycle and an apical aceto-

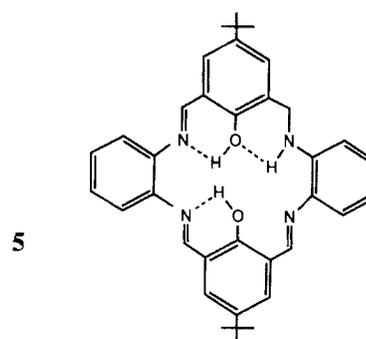
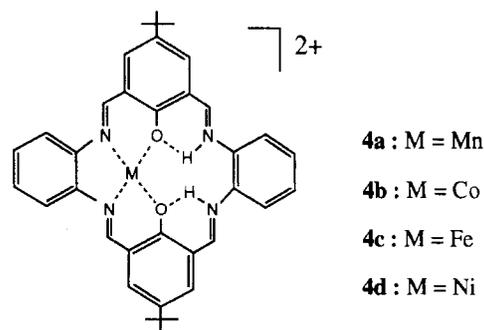
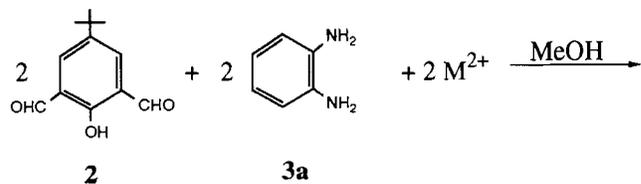
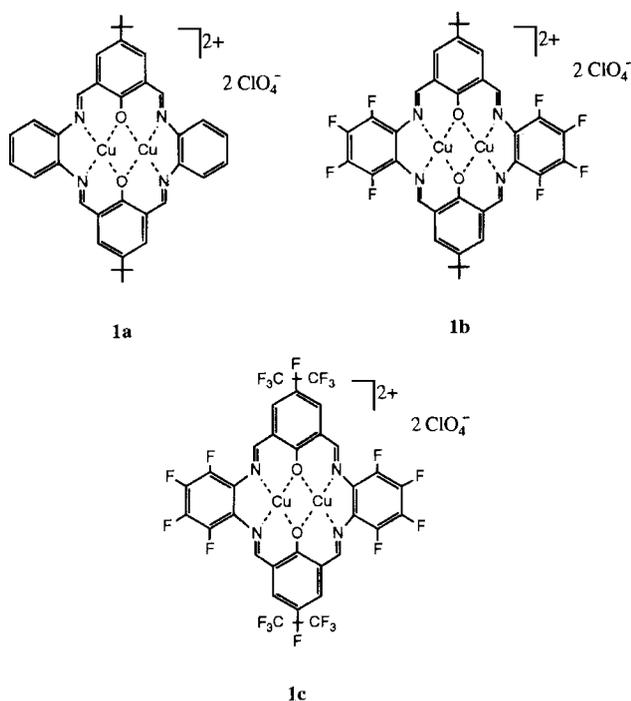
nitrile ligand. The Cu...Cu distance is 318.1 pm, and the two Cu(II) ions show only a small antiferromagnetic exchange interaction of $J = -41 \text{ cm}^{-1}$. Another new dinuclear Cu(II) complex (**10**) of a macrocyclic ligand derived from the Schiff base condensation of 2,2'-diaminooctafluorobiphenyl (**9**) and dicarbaldehyde **2** was synthesized and characterized by X-ray structure analysis, electrochemical investigations (DCV), and variable-temperature magnetic susceptibility measurements. One copper ion in complex **10** is five-coordinate (square-pyramidal), the other one six-coordinate (distorted octahedral). The Cu...Cu distance is 301.5 pm and the antiferromagnetic coupling $J = -774 \text{ cm}^{-1}$.

Wir berichteten vor kurzem^[1] über die Synthese, Struktur und Eigenschaften von drei neuen zweikernigen Kupfer(II)-Komplexen mit einem vollständig π -konjugierten makrocyclischen Ligandensystem (**1a–c**). Durch geeignete Wahl der Synthesebausteine wurde stufenweise der Fluorierungsgrad im System erhöht, um den Einfluß elektronenziehender Substituenten auf die elektro- und magnetochemischen Eigenschaften der koordinierten Kupfer-Ionen zu studieren.

Im folgenden beschreiben wir Versuche zur Darstellung mangan-, eisen-, cobalt- und nickelhaltiger Makrocyclen (Komplexe **4**). Ein hierbei erhaltener metallfreier, bisiminohydrierter Makrocyclus **6** konnte zu einem zweikernigen Kupferkomplex **8** umgesetzt werden. Anhand dieses Kupfer-

fermakrocyclus wurde der Einfluß der unterbrochenen π -Konjugation des Liganden auf das antiferromagnetische Kopplungsverhalten der Cu(II)-Ionen studiert.

Ferner synthetisierten wir einen zweikernigen Kupfer(II)-Komplex **10** mit einem ebenfalls vollständig π -konjugierten Makrocyclus vom Schiff-Basen-Typ, indem wir als Diaminkomponente den fluorierten 2,2'-Biphenylendiamin-Baustein **9** einsetzten. Ein ähnlicher allerdings fluorfreier Dikupfermakrocyclus wurde 1983 von Hendrickson et al.^[2] beschrieben. Jedoch wurde seine Struktur nicht röntgenographisch bestimmt, so daß die genaue sterische Anordnung der Atome im Makrocyclus unbekannt blieb.



Ergebnisse und Diskussion

Synthese, Reaktionen, spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen

a) Umsetzungen von Mn(II)-, Fe(II)-, Co(II)- und Ni(II)-Salzen mit den fluorfreien Ligandenbausteinen 2 und 3a

Die Ligandenbausteine 2 und 3a reagieren in einer Templatreaktion (siehe Gl. 1) mit den o.g. Metallsalzen zu den einkernigen Makrocyclen 4a–d. Dabei wurde das Metallsalz im doppelten Überschuß eingesetzt. Im Rohprodukt der Verbindungen 4a–c (M = Mn, Co, Fe) finden sich stets auch geringere Mengen des zweikernigen Komplexes [M₂L]²⁺ sowie der metallfreien, monoiminohydrierten Verbindung 5.

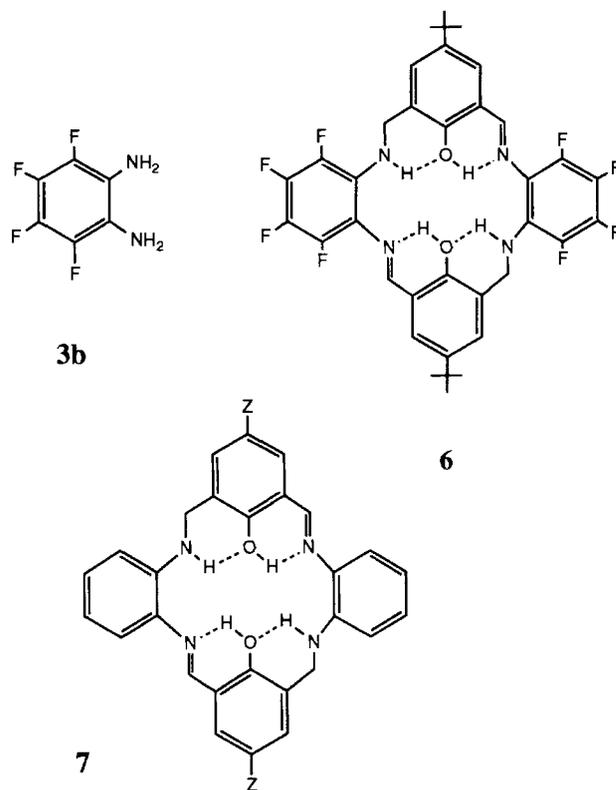
So beobachtet man bei der Reaktion mit Mangansalzen (im Rohprodukt von 4a) im Felddesorptions-Massenspektrum Signale des zweikernigen Mangankomplexes Mn₂LCl₂.

Von der einkernigen Co(II)-Verbindung 4b wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt (siehe Strukturuntersuchungen). Das Co(II)-Ion ist nicht sehr fest gebunden. So scheiden sich z.B. aus einer mit 4b gesättigten Dimethylformamid-Lösung bei Raumtemperatur gut ausgebildete, rosafarbene Kristalle von Co(DMF)_x(ClO₄)₂ ab.

b) Umsetzungen von Mn(II)-, Co(II)- und Ni(II)-Salzen mit den Ligandenbausteinen 2 und 3b (fluorhaltig)

Der Versuch, eine zum Kupferkomplex 1b analoge Mangan(II)- oder Cobalt(II)-Verbindung zu synthetisieren, führte zu einem überraschenden Ergebnis: Es bildet sich ausschließlich der metallfreie, 1,3-bisiminohydrierte Makrocyclen 6. Seine Struktur wurde röntgenographisch bestimmt.

FAB-Massenspektren der Verbindung 6 bestätigen die aus Röntgenbeugungsdaten erhaltene Molekülmasse. Da

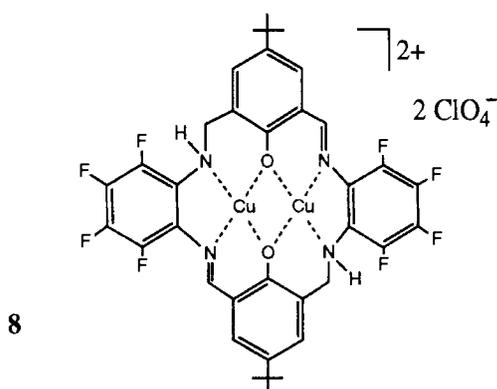


die Ligandenbausteine bei Abwesenheit von Metallsalzen nicht cyclisieren, sondern zu viskosen Oligo- und Polymeren kondensieren^[3], muß im ersten Schritt der Templatreaktion ein metallhaltiger Makrocyclus entstehen. Die Verwendung von Ni(II)-Salzen statt Mn(II)- oder Co(II)-Salzen liefert, analog zu Gl. (1), ausschließlich den einkernigen Nickelkomplex und nicht Verbindung 6.

Vor kurzer Zeit publizieren Vigato et al.^[4] die Synthese des ähnlichen, aber fluorfreien Makrocyclus 7.

c) Umsetzung des Makrocyclus 6 mit Kupfer(II)-perchlorat

Wird der metallfreie Ligand 6 mit Kupfer(II)-perchlorat umgesetzt, so entsteht der zweikernige Kupferkomplex 8. Mit dieser Synthese ist es erstmalig gelungen, einen makrocyclischen Schiff-Basen-Komplex vom Robson-Typ darzustellen, der in 1,3-Stellung des N_4O_2 -Donorsatzes aminiert ist. Die Umsetzung von 6 zu 8 läßt sich gut IR-spektroskopisch verfolgen. So verschieben sich beim Übergang vom metallfreien zum metallkoordinierten Makrocyclus die NH- ($3398 \rightarrow 3174 \text{ cm}^{-1}$) und C=N- ($1653 \rightarrow 1640 \text{ cm}^{-1}$) Absorptionen zu niedrigeren Wellenzahlen. Desweiteren treten im Reaktionsprodukt bei $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ charakteristische Cl-O-Schwingungen der Perchlorat-Anionen auf. Neben der röntgenstrukturellen Charakterisierung bestätigen FAB-Massenspektren das Vorliegen von 8.

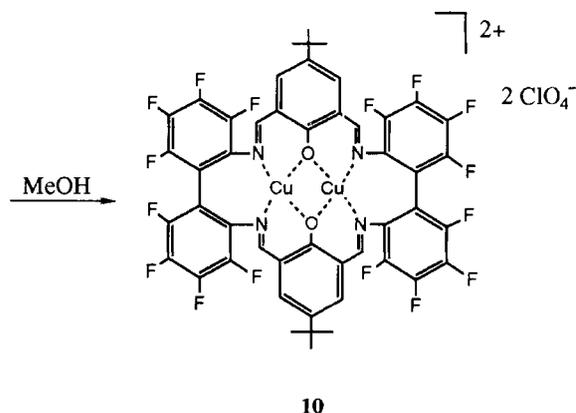
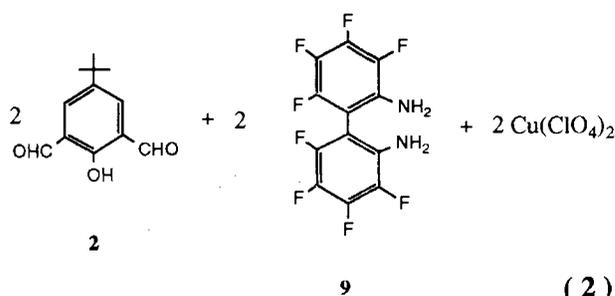


Anders als in den stark antiferromagnetisch gekoppelten (gepaarter Singulettzustand) zweikernigen Kupferkomplexen 1a-c^[1] erscheinen für 8 sowohl im ¹H- als auch im ¹⁹F-NMR-Spektrum nur sehr schwache, linienerweiterte Resonanzen. (Die Substanz ist paramagnetisch; siehe hierzu die magnetischen Untersuchungen.)

d) Umsetzung von Kupfer(II)-perchlorat mit den Ligandenbausteinen 2 und 9

Die Darstellung des neuen zweikernigen Kupfermakrocyclus 10 erfolgt durch eine Templatreaktion äquimolarer Mengen 1,3-Dicarbaldehyd 2, 2,2'-Biphenylendiamin 9 und Kupfer(II)-perchlorat (Gl. 2).

Neben der röntgenographischen Charakterisierung (siehe dort) bestätigen Fast-Atom-Bombardment-Massenspektren (FAB-MS) das Vorliegen des gewünschten Kupferkomplexes $Cu_2L(ClO_4)_2$ 10. Die intensivsten Signale bei m/z 1219 und 1120 lassen sich mit Hilfe der berechneten



Isotopenmuster den Molekül-Ionen $[Cu_2L(ClO_4)]^+$ sowie $[Cu_2L]^+$ eindeutig zuzuordnen.

Das stark antiferromagnetische Kopplungsverhalten beider d^9 -Kupfer-Ionen (siehe Magnetische Untersuchungen) bewirkt eine Reduzierung paramagnetischer Einflüsse auf das Ligandensystem. Somit tritt im ¹H-NMR-Spektrum für die Protonen der *tert*-Butylgruppe eine intensitätsstarke Resonanz bei $\delta = 1.27$ auf. Eine etwa 80 Hz breite, intensitätsschwache Linie bei $\delta = 10.4$ kann den arylischen Protonen zugeordnet werden. Die Fluorsignale im ¹⁹F-NMR-Spektrum erscheinen als teilweise überlagerte Multipletts bei $\delta = -137.3$, -147.6 und -152.4 . Deren Intensitäten verhalten sich wie 1:1:2, so daß die Resonanz bei $\delta = -152.4$ von insgesamt 8 der 16 Fluoratome herrührt. Im Vergleich dazu liegen die ¹⁹F-Resonanzen im freien 2,2'-Diaminoctafluor-biphenyl bei $\delta = -139.4$, -155.4 , -160.8 und -171.4 .

Elektrochemische Untersuchungen Mangankomplex 4a

Dem differentiellen Cyclovoltammogramm (DCV) der Manganverbindung 4a läßt sich bei einem Potential von $E_{1/2} = +0.30 \text{ V}$ (vs. Cp_2Fe/Cp_2Fe^+) bzw. $+0.70 \text{ V}$ (vs. NHE) die Oxidationsstufe $Mn^{II} \rightarrow Mn^{III}$ zuordnen. Sowohl die Potentialdifferenz $\Delta E_p \approx 150 \text{ mV}$ als auch die unterschiedlichen Strom-Spannungsverläufe für die Hin- und Rückreaktion entsprechen nicht den Kriterien für reversible Elektronenübergänge. Da jedoch in einem Bereich von -0.1 bis $+1.7 \text{ V}$ (vs. NHE) nur dieses eine Signal im DCV auftritt, erscheint die getroffene Zuordnung sinnvoll.

Elektrochemische Untersuchungen an zwei propandi-aminverbrückten Mangankomplexen vom Robson-Typ ergaben Oxidationspotentiale von $+0.596$ und $+0.629 \text{ V}$ (vs.

NHE; $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{I}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}}$ ^[5]. Deren Potentialdifferenzen liegen mit Werten zwischen $E_p \cong 130$ und 178 V ähnlich hoch wie im Komplex **4a**.

Kupferkomplex 8

Im Gegensatz zu den zweikernigen Kupferkomplexen **1a–c**^[1] war das Cyclovoltammogramm für **8** trotz einer Vielzahl von Vorversuchen nicht eindeutig interpretierbar. Dem Voltammogramm waren damit keine reversiblen Ein-elektronen-Reduktionsschritte zu entnehmen.

Kupferkomplex 10

Aus dem differentiellen Cyclovoltammogramm (DCV) des zweikernigen Kupfermakrocyclus **10** (Abb. 1) lassen sich die Signale bei $E_{1/2} = -0.516$ und -0.988 V (vs. $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$) bzw. -0.116 und -0.558 V (vs. NHE) den Ein-elektronen-Reduktionspotentialen der Reaktionen $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ sowie $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ zuordnen. Deren Potentialdifferenzen $\Delta E_p(1) = 96$ und $\Delta E_p(2) = 121$ mV für die Hin- und Rückcyclen in der ersten und zweiten Reduktionsstufe sowie die Strom-Spannungsverläufe erfüllen die Kriterien für quasi-reversible Elektronenübergänge. Die Komproportionierungskonstante berechnet sich aus der Potentialdifferenz $\Delta E = 0.472$ V beider Reduktionsstufen zu $K_{\text{com}} = 1.1 \cdot 10^8$. Dies entspricht einer freien Stabilisierungsenergie von 21.1 kJ/mol (zur Erklärung der angegebenen Größen: Lit.^[1,6]).

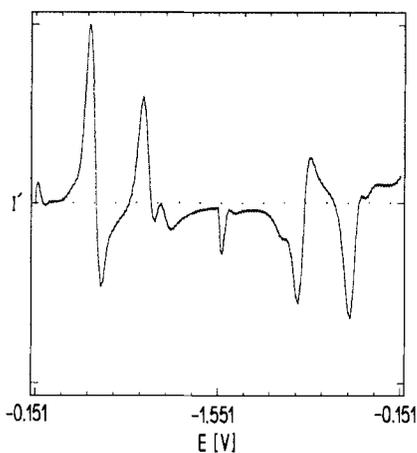
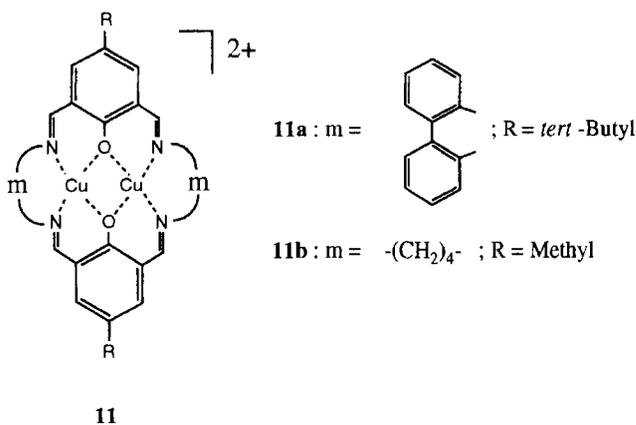


Abb. 1. Differential-cyclisches Voltammogramm von **10**. Aufnahmebedingungen: DMSO/0.1 M $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6/\text{Pt}$, $\varnothing = 0.6$ mm/1 Vs^{-1} ; E [V] vs. $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$

Mit Reduktionspotentialen des fluorfreien Komplexes **11a** von $E_{1/2}(1) = -0.232$ und $E_{1/2}(2) = -0.643$ V (vs. NHE)^[2] tritt der Effekt der Fluorierung anhand der Potentialverschiebungen von nur 0.116 und 0.055 V (zu positiven Werten) beim Übergang zu **10** nicht sehr ausgeprägt in Erscheinung. Im Gegensatz hierzu werden im Vergleich der Moleküle **1a** und **1b**^[1] Änderungen von 0.225 und 0.306 V beobachtet. Eine Zunahme der Potentialdifferenz ΔE beider Reduktionsstufen von **11a** (unfluoriert) zu **10** (fluoriert) steht entgegen den theoretischen Voraussagen von Hoffmann^[7] und entgegen unserer experimentellen Daten ande-

rer Komplexe. Diese Diskrepanzen bei der Diskussion elektrochemischer Daten lassen sich nur durch abweichende Bedingungen bei der Aufnahme des DCV erklären und zeigen somit die Schwierigkeiten eines Vergleichs zu Literaturdaten auf.

Um eine komplexchemische Wechselwirkung zwischen dem Kupfersalz **10** und Disauerstoff elektrochemisch erfassen zu können, wurde die Meßlösung 4–5 min mit Luftsauerstoff durchspült, und hiernach wurden die Reduktionspotentiale erneut bestimmt. Die dabei auftretende Vergrößerung der Potentialdifferenz gegenüber dem sauerstofffreien Wert von 28 mV auf $\Delta E_p = 124$ mV sowie die negative Verschiebung des ersten Reduktionspotentials um 8 mV entsprechen den bisherigen Beobachtungen für die Makrocyclen **1a–c**^[1]. Hieraus schließen wir, daß für **10** ebenfalls eine koordinative Wechselwirkung zwischen den Kupfer(I)-Ionen und Disauerstoff stattfindet. Eine nachfolgende Spülung der Lösung mit Argon stellt den ursprünglichen elektrochemischen Zustand wieder her, d.h. die Sauerstoffaufnahme ist vollständig reversibel.



Kristallstrukturanalysen

a) Cobaltkomplex 4b

Die aus einer heiß gesättigten, methanolischen Lösung kristallisierte Substanz enthält im Kristall weder freie noch koordinierte Lösemittelmoleküle. Der Makrocyclus liegt auf einem Inversionszentrum der Raumgruppe, so daß ein halbes Molekül die asymmetrische Einheit bildet, dessen N_2O_2 -Donorsatz dann zu 50% mit einem Metallatom besetzt ist. Es liegt also eine Fehlordnung des Co-Atoms vor. Eine Diskussion von Bindungslängen und -winkeln im Molekül ist somit nicht sinnvoll, da röntgenographisch jeweils nur gemittelte Werte aus metallkoordinierter und nichtkoordinierter Umgebung erfaßt werden. Für das Cobaltzentrum im mononuklearen Komplex **4b** ergibt sich eine verzerrt-oktaedrische Koordinationssphäre (Abb. 2). Hierbei bildet der planare N_2O_2 -Donorsatz die äquatoriale Ebene, in deren Mittelpunkt das Metallzentrum liegt. Die Sauerstoffatome O(11) und O(14A) der Perchlorat-Einheit vervollständigen in axialer Position die Koordinationssphäre des Zentralatoms. Die Perchlorat-Anionen sind mit Werten von $\text{Co}-\text{O}(11)$ $250.3(5)$ und $\text{Co}-\text{O}(14A)$ $254.6(6)$ pm relativ fest am Metall gebunden.

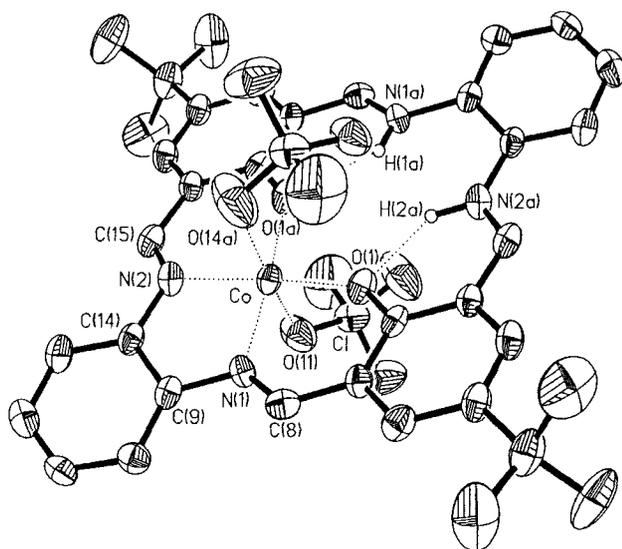


Abb. 2. Molekülstruktur des einkernigen Cobaltkomplexes **4b** (H-Atome zum Teil weggelassen)

b) Metallfreier Makrocyclus **6**

Die aus heißem Dimethylformamid kristallisierte Substanz enthält keine Lösemittelmoleküle in der Elementarzelle. Im Mittelpunkt des Makrocyclus befindet sich ein kristallographisches Symmetriezentrum. Aufgrund unterschiedlicher Kohlenstoff-Stickstoff-Abstände im Molekül **6** läßt sich sehr einfach die Zuordnung für Amino- und Iminostickstoffatome treffen [Amin: N(2)–C(15) 145.5(7), Imin: N(1)–C(8) 128.4(6) pm]. Die sp^3 -Geometrie am Amino-stickstoffatom N(2) ist mit einem Wert von C(14)–N(2)–C(15a) 127.1(4)° stark verzerrt. Weiterhin findet sich ein relativ kurzer Bindungsabstand zum Phenylring [N(2)–C(14) 137.1(5) pm]. Beides läßt auf eine partielle Konjugation von N(2) zum aromatischen System schließen.

Das phenolische Wasserstoffatom H(11) ordnet sich im Molekül **6** so an, daß sich eine H-Brücke zum Azomethinstickstoff N(1) ausbildet [H(11)···N(1) 181(3) pm]. Ebenso bildet das an N(2) gebundene Wasserstoffatom H(21A) eine Brücke zum Phenoxysauerstoff O(1) aus [H(21A)···O(1) 217(3) pm].

Die LSQ-Ebene durch die N₂O₂-Atome ergibt relativ große Abweichungen [N(1): +30.7(9), N(2): –28.7(9), O(1)/O(1A): ± 26.7(7) pm]. Die sp^3 -Hybridisierung des Aminostickstoffatoms N(2) bewirkt die Verzerrung der Vierringebene. Diese ist entlang des O(1)–N(2)-Vektors um 25.0(2)° geneigt (Abb.3).

c) Kupferkomplex **8** (Solvat mit 2 Acetonitril)

Die aus Acetonitril/Diethylether kristallisierte Substanz **8** enthält pro Cu-Atom einen koordinierten Acetonitril-Liganden. Im Kristall bilden zwei halbe Makrocyclus von zwei verschiedenen Molekülen die asymmetrische Einheit. Beide kristallographisch unabhängigen Komplexe liegen auf einem Inversionszentrum der Raumgruppe. Die zwei Molekülhälften, die die asymmetrische Einheit bilden, unterscheiden sich nur geringfügig in der Bindungsgeometrie. Im folgenden wird daher nur die Moleküleinheit *a* diskutiert.

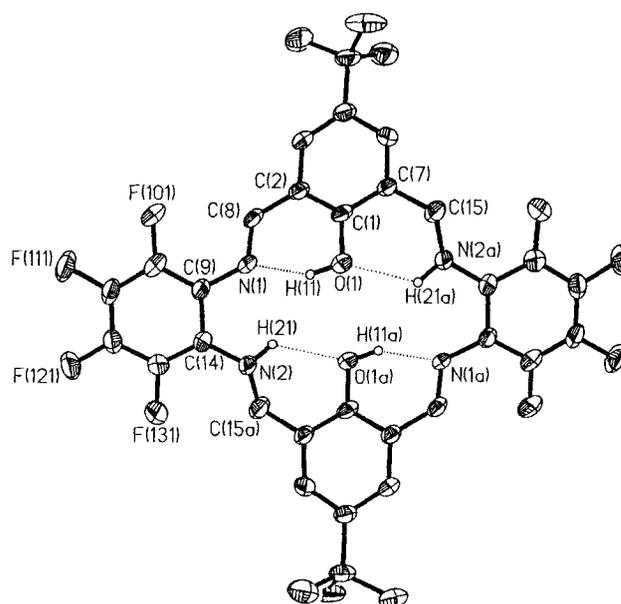


Abb. 3. Molekülstruktur des metallfreien Makrocyclus **6** (H-Atome zum Teil weggelassen); Ausgewählte Bindungsabstände [pm]: O(1)–C(1) 137.3(5), C(7)–C(15) 151.7(6), C(15)–N(2a) 145.5(7), N(2)–C(14) 137.1(5), C(2)–C(8) 145.1(5), N(1)–C(8) 128.4(6), N(1)–C(9) 142.2(5), H(11)···N(1) 181(3), H(21a)···O(1) 217(3); Ausgewählte Bindungswinkel [°]: C(14)–N(2)–C(15a) 127.1(4), C(8)–N(1)–C(9) 120.7(3), C(7)–C(15)–N(2a) 111.3(4), C(2)–C(8)–N(1) 122.8(4), N(1)–C(9)–C(14) 116.8(3), N(2)–C(14)–C(9) 119.2(3)

Das Metallzentrum ist an die vier Donoratome des äquatorialen N₂O₂-Ligandensystems koordiniert (Abb.4), liegt aber nicht in deren LSQ-Ebene, sondern weicht um 58 pm aus der Ebene in Richtung des axial koordinierten Acetonitrilmoleküls ab [Cu(1)–N(5) 199.7(10) pm]. Der Abstand vom Kupferatom zum Azomethinstickstoff des N₂O₂-Donorsatzes [Cu(1)–N(1) 194.8(8) pm] ist um 5–6 pm länger als im Komplex **1b**. Er liegt damit im Bereich propandiaminverbrückter Spezies^[8]. Im Vergleich zu vollständig aminierten Dikupfer-Makrocyclen^[9] sind die Kupfer-Amin-Bindungsabstände in **8** um 1.6–3.1 pm größer [Cu(1)–N(2) 202.6(8) pm]. Aus den unsymmetrischen Cu–O-Abständen der N₂O₂-Donoratome [Cu(1)–O(1) 190.7(6), Cu(1)–O(1a) 224.9(6) pm] resultiert eine ungleiche Überlappung von Metall-d- mit den gegenüberliegenden Phenoxysauerstoff-Orbitalen. Als Konsequenz ist ein im Vergleich zum Komplex **1b** unterschiedliches antiferromagnetisches Kopplungsverhalten zu erwarten.

Erwartungsgemäß groß fällt der Cu-Cu-Abstand mit einem Wert von Cu(1)···Cu(1a) 318.1(2) pm aus. Er ist durchschnittlich 26 pm länger als in den Komplexen **1** und liegt damit im Bereich propandiaminverbrückter Dikupfer-Makrocyclen.

Recht eindrucksvoll ändern sich die Stickstoff-Kohlenabstände beim Übergang vom freien Liganden **6** [Imin: 128.4(6), Amin: 145.5(7) pm] zum metallkoordinierten Cycclus **8** [Imin: N(1)–C(8) 133.2(12), Amin: N(2)–C(15) 153.8(14) pm].

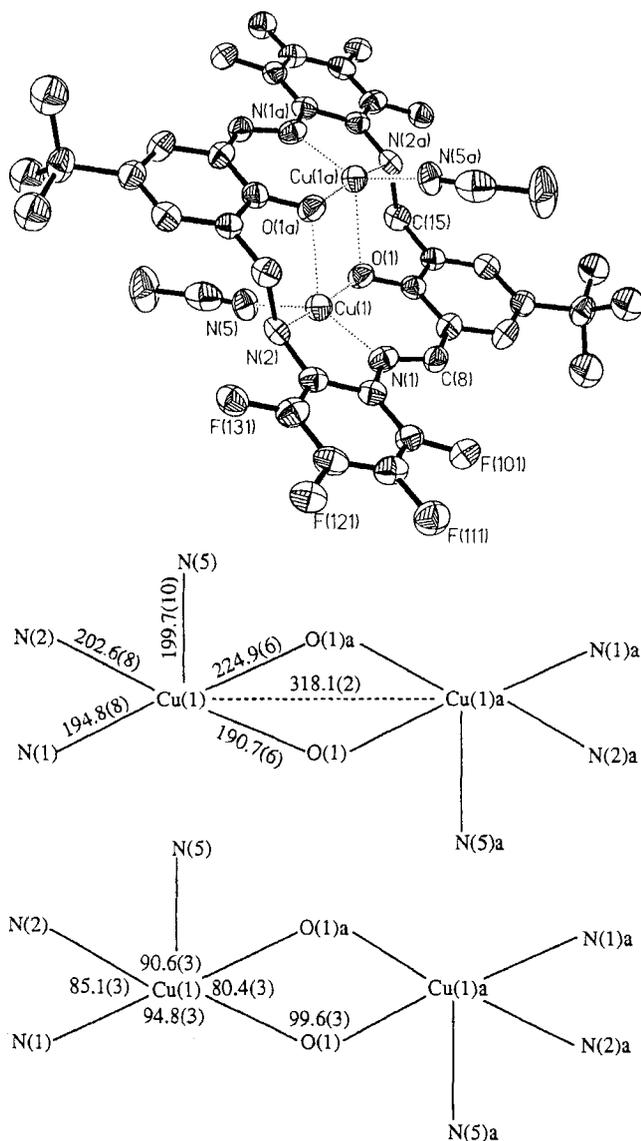


Abb. 4. Oben: Molekülstruktur des zweikernigen Kupferkomplexes **8** (ohne H-Atome); unten: Schematische Darstellungen der Kupferkoordinationssphäre mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]

d) Kupferkomplex **10** (Solvat mit Wasser und Methanol)

Die aus dem methanolischen Reaktionsfiltrat/Diethylether kristallisierte Substanz enthält ein koordiniertes Wasser- und Methanolköckül. Ferner zeigen Differenz-Fourier-Rechnungen, daß im Kristall noch mehrere diffuse, nicht genau lokalisierbare, fehlgeordnete, nichtkoordinierende Lösemittelmoleküle vorliegen. Ein Modell mit sechs Methanolköckülen mit jeweils halber Besetzungsdichte liefert die beste Anpassung an den experimentellen Datensatz.

Jeweils ein Paar Imino-Stickstoffatome und μ_2 -verbrückende Phenoxy-Sauerstoffatome koordinieren in der äquatorialen Ebene die Kupferzentren. Beide Kupferatome [Cu(1) und Cu(2)] unterscheiden sich sowohl in der Art als auch Anzahl der axialen Liganden. So ergänzt ein Wassermolekül die Koordinationssphäre von Cu(1) in apikaler Position [Cu(1)–O(3) 222.8(11) pm]. Cu(1) besitzt somit eine

quadratisch-pyramidale Koordination. Am Cu(2)-Zentrum koordinieren in axialen Positionen ein Methanolköckül [Cu(2)–O(4) 235.8(12) pm] und in weiterer Entfernung ein Sauerstoffatom des Perchlorat-Anions [Cu(2)–O(23) 292.8(15) pm]. Cu(2) ist damit verzerrt-oktaedrisch von den Ligandenatomen umgeben. Die stark koordinierenden Liganden Wasser an Cu(1) und Methanol an Cu(2) sind *trans*-ständig angeordnet.

Die verdrehten Biphenylendiamin-Brücken (siehe Abb.5) zwingen den gesamten N_4O_2 -Donorsatz aus der idealen Planarität heraus. Man findet eine große Abweichung der beteiligten Atome um durchschnittlich ± 65 pm von der LSQ-Ebene [negative Abweichungen für N(1) und N(3), positive Abweichungen für N(2) und N(4); die Phenoxy-Sauerstoffatome liegen nahezu in der Ebene]. Beide Koordinationsebenen der Kupferatome mit N(1), N(2), O(1), O(2) und N(3), N(4), O(1), O(2) sind entlang des O(1)–O(2) Vektors um $32.1(5)^\circ$ gegeneinander geneigt [Neigung in Richtung des an Cu(2) koordinierten Methanol-Liganden]. Das Atom Cu(1) weicht um 30 pm in Richtung des Wassermoleküls aus der N_2O_2 -Ebene heraus. Bei Cu(2) beträgt die Abweichung aus der Ebene 12 pm (in Richtung des Methanol-Liganden).

In der Verbindung **10** liegen die Kupferbindungsängen zu den äquatorialen Stickstoffatomen mit Werten zwischen Cu(2)–N(4) 192.7(13) und Cu(1)–N(2) 203.4(12) pm im Bereich eines von der Ringgröße vergleichbaren, butandiaminverbrückten Makrocyclus **11b**^[8]. Ebenso verhält es sich mit den Kupfer-Phenoxy-Bindungsabständen [die Werte liegen zwischen Cu(2)–O(2) 189.3(11) und Cu(2)–O(1) 195.7(10) pm] und dem Metall-Metall-Abstand in **10** [Cu(1)–Cu(2) 301.5(4) pm].

Durch die Perfluorsubstitution der Biphenylenbausteine des Ligandensystems wird deren Stereochemie vorgegeben. Die zwei Sechsringe der beiden Biphenylen-Einheiten sind gegeneinander um $71.6(14)$ bzw. $66.4(16)^\circ$ verdreht. Diese Verdrehung ist entscheidend für die Konjugation des π -Elektronensystems, welche als Folge hiervon an zwei Stellen unterbrochen wird. Erwähnt sei, daß sämtliche durchkonjugierte zweikernige Kupfermakrocyclen **1**^[1] von roter bis beigebrauner Farbe sind. Konjugationsunterbrochene Verbindungen^[8] (wie auch **8**) erscheinen dagegen tiefgrün.

Magnetische Untersuchungen

a) Kupferkomplex **8**

Die magnetische Grammsuszeptibilität χ_g in Abhängigkeit der Temperatur (6–385 K) ist für die Verbindung **8** in Abb. 6 wiedergegeben.

Die Suszeptibilitäten sind bezüglich diamagnetischer Anteile unkorrigiert. Mit einer Grammsuszeptibilität von $\chi_g = 4.027 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ [SI] bzw. $329 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [cgs] ist der dinukleare Kupferkomplex **8** bei Raumtemperatur paramagnetisch. Der Paramagnetismus ist im Vergleich zu den Komplexen **1b** und **1c**^[1] um etwa eine Zehnerpotenz größer. Die Suszeptibilität steigt mit Abnahme der Temperatur bis zu einem maximalen Wert (40 K; Néel-Temperatur) von $\chi_g = 11.912 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ [SI] bzw. $974 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [cgs]

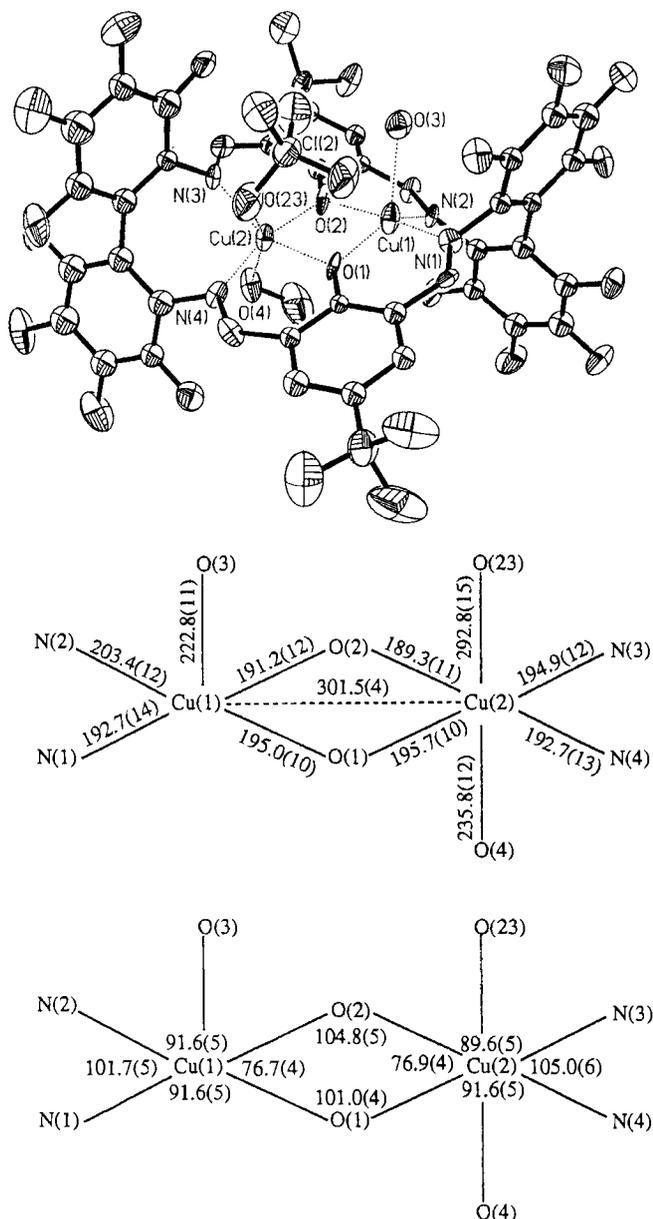


Abb. 5. Oben: Molekülstruktur des zweikernigen Kupferkomplexes **10** (ohne H-Atome); unten: Schematische Darstellungen der Koordinationssphäre mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]

an. Sie folgt damit dem Curieschen Gesetz zur Temperaturabhängigkeit paramagnetischer Teilchen. Nach Durchlaufen des Maximums nimmt die Suszeptibilität stark ab und erreicht bei 6 K den Wert $\chi_g = 1.699 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ [SI] bzw. $139 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [cgs].

Aus der Anwendung der Van-Vleck-Gleichung^[10] ergibt sich für ein antiferromagnetisch wechselwirkendes Paar von $S = 1/2$ -Ionen (entsprechen zweier Cu^{II} -Ionen) der Ausdruck (3) für die molare magnetische Suszeptibilität.

$$\chi_M [\text{cgsu}] = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{3kT} \left[1 + \left(\frac{1}{3} \right) \exp\left(\frac{-J}{kT}\right) \right]^{-1} (1 - \rho) + \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} \rho + D \quad (3)$$

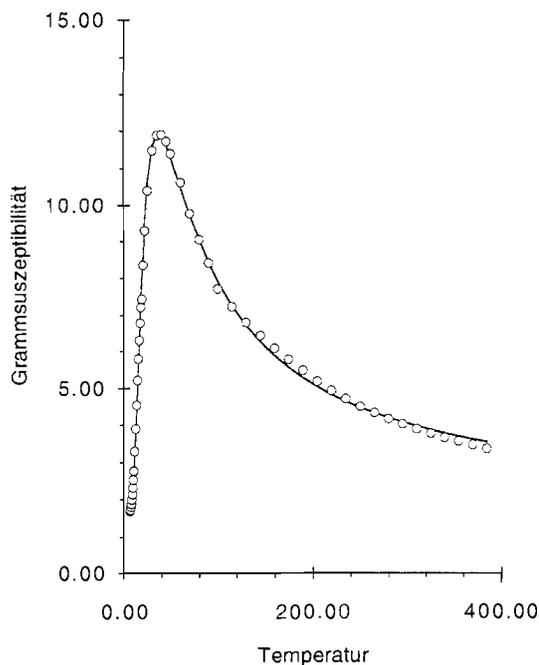


Abb. 6. Magnetische Grammsuszeptibilität $\chi_g \cdot 10^{-10} [\text{m}^3/\text{kg}]$ für **8** in Abhängigkeit von der Temperatur T [K]; \circ = experimentell, — = berechnet

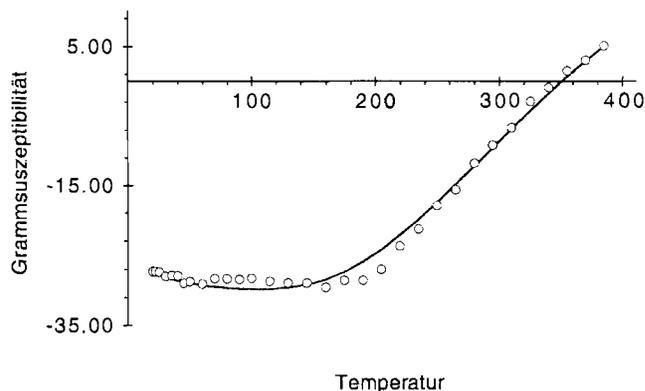


Abb. 7. Magnetische Grammsuszeptibilität $\chi_g \cdot 10^{-8} [\text{m}^3/\text{kg}]$ für **10** in Abhängigkeit der Temperatur T [K]; \circ = experimentell, — = berechnet

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

Die Parameter J , g , D und ρ wurden mit Hilfe einer Anpassung nach dem Prinzip der Kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Hieraus ergeben sich folgende Werte: $J = 41 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.03$, $D = 1.876 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$ [SI] = $153 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [cgs], $\rho = 0.0037$ (0.37%).

Die Güte der Anpassung berechneter an experimentelle Suszeptibilitäten wird durch den R -Wert ausgedrückt. Er beträgt $R = 0.0277$. Eine Definition aller verwendeten Parameter ist in Lit.^[11] angegeben.

Da sich die Ligandensysteme der Komplexe **8** und **1b** nur dadurch unterscheiden, daß ersterer an zwei Positionen (1,3) iminohydriert ist, bietet sich ein Vergleich der magne-tochemischen Eigenschaften an.

Im Gegensatz zum stark antiferromagnetisch wechselwirkenden Dikupferkomplex **1b** ($J = -581 \text{ cm}^{-1}$)^[1] ist die Kopplung in **8** auf $J = -41 \text{ cm}^{-1}$ reduziert. Die Ursache liegt in einer starken Verzerrung des Ligandensystems aus der Planarität, da zwei ursprünglich sp^2 -hybridisierte Stickstoffatome des N_4O_2 -Donorsatzes nunmehr eine sp^3 -Geometrie annehmen. Die LSQ-Ebene für die N_4O_2 -Atome (siehe Strukturuntersuchungen) zeigt, daß die Phenoxy-Sauerstoffatome jeweils um etwa 58 pm in entgegengesetzter Richtung aus dieser Ebene herausragen. Für die in der Ebene liegenden Kupfer-d-Orbitale besteht keine Möglichkeit, in gleichem Ausmaß mit beiden Phenoxy-Sauerstoff-orbitalen zu überlappen. Dieser Sachverhalt drückt sich durch zwei völlig unterschiedliche Cu–O-Abstände aus [Cu(1)–O(1) 190.7(6), Cu(1)–O(1A) 224.9(7) pm]. Somit ist die Spin-Spin-Wechselwirkung beider Kupferzentren nur eingeschränkt über die Brücken-Sauerstoffatome möglich.

Die in der Literatur beschriebenen 1,2-bis- und vollständig iminohydrierten Cu-Makrocyclen^[9,11] sind mit Werten von $J = -689$ und -827 cm^{-1} stark antiferromagnetisch gekoppelt. Sie können aber nicht mit dem 1,3-bisiminohydrierten Komplex **8** verglichen werden. So vermag die entstehende Ringspannung der 1,2-Di- oder 1,2,3,4-Tetraaminodikupfer-Makrocyclen dadurch ausgeglichen werden, daß sich Molekülteile entlang des 1,2-Aminovektors gegeneinander abwinkeln. Dabei bleibt die Planarität des N_4O_2 -Donorsatzes nahezu erhalten. Dagegen kann das Molekül **8** (das ja in 1,3-Stellung hydriert ist) nur durch Verdrillung des makrocyclischen Liganden der Ringspannung ausweichen. Als Folge hiervon wird die Planarität der N_2O_2 -Donorsätze aufgehoben. Die für eine starke antiferromagnetische Kopplung notwendige Überlappung von Kupfer-d- mit Sauerstoff-Orbitalen ist somit aus geometrischen Gründen nicht mehr gegeben.

b) Kupferkomplex 10

Die magnetische Grammsuszeptibilität χ_g in Abhängigkeit der Temperatur (6–385 K) ist für die Verbindung **10** in Abb. 7 wiedergegeben.

Die Suszeptibilitäten sind bezüglich diamagnetischer Anteile unkorrigiert. Für die Verbindung **10** ist χ_g bei Raumtemperatur schwach negativ (diamagnetisch; $\chi_g = -9.056 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{kg}$ [SI] bzw. $-95 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [cgs]). Die Suszeptibilität nimmt mit der Temperatur ab, erreicht bei 160 K ein Minimum ($\chi_g = -29.552 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{kg}$ [SI] bzw. $-311 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [cgs]) und steigt im Bereich bis 6 K wieder geringfügig an. Das effektive magnetische Moment $\mu_{\text{eff}} = 0.71 \text{ BM}$ (295 K; korrigiert) deutet gegenüber dem erwarteten Spin-Only-Wert von 1.73 BM [berechnet für ein Cu(II)-Ion] eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung der Metallzentren an.

Die Parameter J , g , D und ρ wurden wie bei Komplex **8** mit Hilfe einer Anpassung nach dem Prinzip der Kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Hieraus ergeben sich folgende Werte: $J = -774 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.25$, $D = -4.043 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$ [SI] = $-425 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ [cgs], $\rho = 0.0017$ (0.17%).

Für die Güte der Anpassung berechneter an experimentelle Suszeptibilitäten ergibt sich $R = 0.0450$.

In Verbindung **10** gehen die beiden Kupferzentren eine sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkung ein. J liegt betragsmäßig 150–200 cm^{-1} höher als in den *o*-phenylen-diaminverbrückten Kupferkomplexen **1b** und **1c**^[1]. Die Cu–O-Bindungsabstände in **10** sind im Vergleich zu **1b,c** um durchschnittlich 5 pm länger. Hieraus resultiert nach Hoffmann^[7] eine vergrößerte Singulett-Triplett-Aufspaltungsenergie und somit auch eine stärkere antiferromagnetische Kopplung.

Interessant ist ein Vergleich mit dem butandiaminverbrückten Makrocyclen **11b**. Er besitzt wie auch **10** jeweils vier verbrückende Kohlenstoffatome in den N,N-Brücken. Die Platzangebote im N_2O_2 -Donorsatz sind daher ähnlich groß. Die Kopplungskonstante für **11b** wird mit $J = -857 \text{ cm}^{-1}$ angegeben^[8f]. Da der Wert für **10** um 83 cm^{-1} niedriger ist, liegt die Vermutung nahe, daß die stark elektronenziehende Octafluorbiphenyldiamin-Brücke Einfluß auf J ausübt. Wie schon in der vergleichenden Diskussion der Moleküle **1b** und **1c** festgestellt^[1], entspräche dieser experimentelle Befund den theoretischen Voraussagen zum Bindungsmodell^[7]. Semiempirische Modellrechnungen beschreiben den Effekt elektronenziehender Substituenten mit einer Verkleinerung der Singulett-Triplett-Energieaufspaltung im gekoppelten System.

Die im Vergleich zu **11b** kleinere antiferromagnetische Kopplung für **10** steht ebenfalls mit den elektrochemischen Daten im Einklang. So verschiebt sich erwartungsgemäß beim Übergang von **11b** nach **10** die absolute Lage der Reduktionsstufen $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$ zu positiveren Werten (ca. 0.2 V). Ebenso verkleinert sich die relative Lage beider Signale zueinander (ca. 0.02 V; siehe auch Elektrochemische Untersuchungen).

Wir danken der DEMINEX (Norge) A/S, dem Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsrad (NTNF), dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle in dieser Arbeit beschriebenen Umsetzungen und Präparationen wurden, soweit nicht anders angegeben, in der Standard-Schlenk-Technik ausgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach der üblichen Methode absolutiert und unter N_2 (oder Ar) sowohl destilliert als auch gelagert. Die physikalischen Messungen (IR, ^1H - und ^{19}F -NMR, MS, Elementaranalysen, Elektrochemie, magnetische Messungen) erfolgten wie in Lit.^[1] beschrieben.

1,2-Diamino-3,4,5,6-tetrafluorobenzol^[12] (**3b**), 5-*tert*-Butyl-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd^[1] (**2**) und 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octafluorbiphenyl^[13] wurden gemäß Literaturvorschriften synthetisiert.

1. 2,2'-Diamino-3,3',4,4',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl (**9**) wurde in deutlich besserer Ausbeute als bisher nach folgender, abgeänderter Vorschrift^[14,15] synthetisiert.

1.1. 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octafluor-6,6'-dinitrophenyl: 8.1 g (27 mmol) 2,2',3,3',4,4',5,5'-Octafluorbiphenyl werden portionsweise unter Eiskühlung zu 40 ml Nitriersäure (15 ml 100proz. $\text{HNO}_3/25 \text{ ml konz. H}_2\text{SO}_4$) gegeben. Nach vorsichtigem Erwärmen auf 40°C wird die Mischung 3 h bei dieser Temp. und anschließend 14 h bei Raumtemp. gerührt. Dann gießt man die Suspension auf Eis, extrahiert die organische Phase mit $5 \times 50 \text{ ml}$ Diethylether und

neutralisiert diese vorsichtig mit ges. NaHCO_3 -Lösung. Die etherischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet und bei 40°C vom Lösemittel befreit (1 Torr). Übrig bleibt ein orangefarbener Feststoff (5.6 g), den man aus 200–220 ml Petrolether umkristallisiert (ein eventuell ungelöster rotbrauner Bodensatz wird abfiltriert). In der Kälte (-55°C) kristallisiert ein hellgelber Feststoff, welcher über eine Glasfritte (G4) rasch abgesaugt und zweimal mit kaltem Petrolether gewaschen wird (Trocknen bei Raumtemp./ <0.01 Torr). Ausb. 4.0 g (38%), hellgelber Feststoff, Schmp. $120.5\text{--}121.5^\circ\text{C}$ (Lit.^[15] $120\text{--}122^\circ\text{C}$). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1365\text{ cm}^{-1}$, $1559\text{ (NO}_2\text{)}$, 1490 , 1519 (Aromat). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -133.12$ (m, 2 F), -141.56 (m, 2 F), -145.28 (m, 4 F). – $\text{C}_{12}\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (388.1): ber. C 37.13, F 39.16; gef. C 37.26, F 39.6.

1.2. *Diamino-octafluorbiphenyl 9*: Eine Lösung von 3.6 (9.3 mol) des vorstehenden Biphenyls in 165 ml Ethanol wird in Gegenwart von 0.6 g (ca. 1.5 g Feuchtmasse) Raney-Nickel bei Raumtemp. unter Normaldruck in einer Schüttelzelle hydriert. Nach beendeter H_2 -Aufnahme (ca. 6–8 h) wird weitere 16–18 h geschüttelt, anschließend über eine Fritte (G4) filtriert und der Katalysator mit 5×20 ml Ethanol extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. vom Lösemittel befreit, der Rückstand wird bei $100^\circ\text{C}/<0.01$ Torr sublimiert und aus Petrolether umkristallisiert. In der Kälte (-55°C) fällt das Produkt in Form hellgelber Kristalle aus. Es wird in der Kälte filtriert und der Rückstand zweimal mit kaltem Petrolether gewaschen. Ausb. 2.9 g (71%), hellgelbe Kristalle, Schmp. $107.5\text{--}109^\circ\text{C}$ (Lit.^[14] 48% , $108\text{--}110^\circ\text{C}$). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1484\text{ cm}^{-1}$, 1515 (Aromat), 3415 , 3510 (NH). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -139.39$ (m, 2F), -155.36 (m, 2F), -160.75 (m, 2F), -171.35 (m, 2F).

2. *Darstellung der einkernigen Komplexe 4a–d* (MLH_2X_2) ($\text{M} = \text{Mn, Co, Fe, Ni}$; $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{Cl}$). – *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von 1.7 mmol des Metallsalzes in 3 ml MeOH wird mit einer methanolischen Lösung des 1,2-Diamins **3a** bzw. **3b** (1.7 mmol, 1–2 ml MeOH) versetzt. Man läßt in der Wärme (50°C) eine Lösung von 1.7 mmol des Dialdehyds **2** in 4 ml MeOH zutropfen und erwärmt 3 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der Niederschlag abfiltriert, mit vier Portionen MeOH (je 3 ml) gewaschen und i. Vak. getrocknet (<0.01 Torr). Eine Umkristallisation erfolgt aus dem angegebene Lösemittel.

2.1. *Mangankomplex 4a* (Chlorid): Abänderung: Es wird eine äquimolare Mischung (jeweils 0.85 mmol) der beiden Salze $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Mn(OAc)}_2 \cdot 4\text{ H}_2\text{O}$ eingesetzt. – Ausb. 38%, tiefroter, mikrokristalliner Feststoff. Löslichkeit: relativ gut in MeCN. Umkristallisation: MeCN oder MeOH. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1616\text{ cm}^{-1}$, 1627 (C=N), 3555 (NH). – FAB-MS, m/z (%): 665 [$(\text{Mn}_2\text{LH})^+$], 610 (100) [$(\text{MnLH})^+$], 559 (dieser Peak ist vermutlich dem metallfreien, monoaldiminreduzierten Makrocyclus zuzuordnen), 332 [$(\text{Mn}_2\text{L})^{2+}$]. – FD-MS, m/z (%): 734 (100) [$(\text{Mn}_2\text{LCl}_2)^+$], 669 [$(\text{Mn}_2\text{LCl})^+$], 610 [$(\text{MnLH})^+$], 609 [$(\text{MnL})^+$]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{MnN}_4\text{O}_2$ (682.6): ber. C 63.35, H 5.32, N 8.21; gef. C 63.91, H 5.36, N 8.41.

2.2. *Cobaltkomplex 4b* (Perchlorat): Ausb. 59%, schwarzbrauner, mikrokristalliner Feststoff. Löslichkeit: relativ gut in MeOH oder MeCN; bei Verwendung von DMF scheidet sich $\text{Co(DMF)}_x(\text{ClO}_4)_2$ in Form rosafarbener Kristalle ab. Umkristallisation: MeOH. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1622\text{ cm}^{-1}$, 1643 (sh) (C=N), 1122 , 1108 , 1083 , 625 (ClO_4). – FAB-MS, m/z (%): 614 (100) [$(\text{CoLH})^+$]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CoN}_4\text{O}_{10}$ (814.5): ber. C 53.09, H 4.46; gef. C 53.23, H 4.71.

2.3. *Eisenkomplex 4c* (Perchlorat): Ausb. 37%, dunkelgrünbrauner, mikrokristalliner Feststoff. Löslichkeit: gut in MeOH oder MeCN. Umkristallisation: MeOH. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1625\text{ cm}^{-1}$

(C=N), 1092 , 1025 , 624 (ClO_4). – Da das Reaktionsprodukt verunreinigt anfällt und eine Reinigung (Umkristallisation) erfolglos blieb, wurde auf die elementaranalytischen Werte verzichtet. – FAB-MS, m/z (%): 765 (8) [$(\text{Fe}_2\text{L}(\text{ClO}_4)^+)$], 611 (95) [$(\text{FeLH})^+$], 559 (100) (metallfreier, monoaldiminreduzierter Makrocyclus).

2.4. *Nickelkomplex 4d* (Perchlorat): Ausb. 83%, bordeauxroter, mikrokristalliner Feststoff. Löslichkeit: relativ gut in MeCN. Umkristallisation: MeCN oder MeOH. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1624\text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1078 , 1045 , 961 , 624 (ClO_4). – FAB-MS, m/z (%): 613 (100) [$(\text{NiLH})^+$]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{NiN}_4\text{O}_{10}$ (814.3): ber. C 53.10, H 4.46, N 6.88; gef. C 53.50, H 4.76, N 7.23.

2.5. *Nickelkomplex aus 2 und 3b* (Perchlorat): Ausb. 57%, tiefroter, mikrokristalliner Feststoff. Löslichkeit: relativ gut in MeCN oder MeOH. Umkristallisation: MeOH. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1611\text{ cm}^{-1}$, 1631 (C=N), 1080 , 1027 , 1005 , 982 , 624 (ClO_4), 1233 (F–Aryl). – FAB-MS, m/z (%): 757 (100) [$(\text{NiLH})^+$]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{F}_8\text{NiN}_4\text{O}_{10}$ (958.2): ber. C 45.12, H 2.95, N 5.85; gef. C 45.60, H 3.19, N 6.40.

3. *Makrocyclus 6*: 0.68 g (1.88 mmol) $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$, gelöst in 4 ml MeOH, werden mit 0.34 g (1.88 mmol) 1,2-Diamino-3,4,5,6-tetrafluorbenzol (**3b**) (in 2 ml MeOH) versetzt. Man läßt anschließend eine methanolische Lösung von 5-*tert*-Butyl-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd (**2**) [0.39 g (1.88 mmol)/3.5 ml MeOH] langsam zutropfen (ca. 15 min). Wird der Dialdehyd zu schnell zugegeben, so bilden sich polymere Verbindungen, die als orangefarbene, viskose Massen ausfallen. Es wird 3 h unter Rückfluß erwärmt, der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert (G4-Fritte) und dreimal mit 4 ml heißem Methanol gewaschen. Nach anschließendem Trocknen (<0.01 Torr) bleibt ein gelber Feststoff übrig. Ausb. 0.27 g (40%), Schmp. $\approx 226^\circ\text{C}$ (Zers.). Löslichkeit: gut in Aceton (Zers.). Umkristallisation: aus heißem DMF. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1620\text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1226 , 1265 , (C–F), 1481 , 1501 , 1517 (Aromat), 3399 (NH). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.35$ (s, 18H, *t*Bu), ≈ 3.0 (s, breit, 4H, NH/OH), 4.55 (s, 4H, CH_2), 7.60 (d, 4H, Aryl), 8.80 (s, 2H, Azomethin). Trotz einer Vielzahl von Reinigungsversuchen (fraktionierte Kristallisation, Säulenchromatographie) gelang es nicht, **6** analysenrein zu isolieren. Einzig die sehr langsame Kristallisation des ca. 85% reinen Rohproduktes aus DMF führt zu gut ausgebildeten, gelben Säulen, die durch „Heraussuchen“ von Beimengungen mehr oder minder gut abgetrennt werden können. – FAB-MS, m/z (%): 705 (60) [$(\text{MH})^+$], 687 (5) [$\text{M}^+ - \text{OH}$], 353 (100) [$(\text{M}^+ + 2\text{H})^{2+}$]. – $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_2$ (704.7): ber. C 61.36, H 4.58, N 7.95; gef. C 56.99, H 4.15, N 8.27 (Rohprodukt).

4. *Zweikerniger Kupferkomplex 8* [$\text{Cu}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_2$]: 0.21 g (29.8 mmol) des Makrocyclus **6** (Rohprodukt) sowie 0.22 g (59.7 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ werden als Feststoffe vorgelegt. Nach Zugabe von 5 ml MeOH wird 3 d unter Rückfluß erwärmt und anschließend noch 7 d bei Raumtemp. gerührt. Hiernach filtriert man ab (G4-Fritte), wäscht den Rückstand mit vier Portionen Methanol (je 2 ml) und trocknet ihn bei <0.01 Torr. Ausb. 0.22 g (72%), mikrokristalliner, tiefgrüner Feststoff. Löslichkeit: gut in MeCN (ca. 1.25 g/100 ml). Umkristallisation: MeCN. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3174\text{ cm}^{-1}$ (NH), 1640 (C=N), 1224 (F–Aryl), 1088 , 1066 , 982 , 627 (ClO_4). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.17$ (s, br., *t*Bu), 3.00 (s, br., NH). – $^{19}\text{F-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 134\text{--}137$ (m, br.). – FAB-MS, m/z (%): 926 (10) [$\text{Cu}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_2 - \text{HClO}_4$] $^+$, 827 (100) [$\text{Cu}_2\text{L}(\text{ClO}_4) - \text{HClO}_4$] $^+$. – $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_{10}$ (1028.6): ber. C 42.04, H 2.94; gef. C 41.95, H 3.59.

5. *Zweikerniger Kupferkomplex 10* [$\text{Cu}_2\text{L}(\text{ClO}_4)_2$]: 0.66 g (1.78 mmol) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$ (gelöst in 1 ml MeOH) wird tropfenweise mit einer Lösung von 0.58 g (1.78 mmol) 2,2'-Diamino-octafluorbi-

phenyl (**9**) in 1.5 ml MeOH versetzt, ca. 3 min bei 60°C und hier-nach 45 min bei Raumtemp. gerührt. Dabei löst sich die ursprüng-lich hellgrüne Suspension zu einer tiefgrünen, fast klaren Lösung auf. Nun wird eine warme Lösung von 0.36 g (1.78 mmol) 5-tert-Butyl-2-hydroxy-1,3-benzoldicarbaldehyd (**2**) in 1.5 ml MeOH zu-getropft, die Reaktionsmischung 3 h unter Rückfluß erwärmt und nach Stehenlassen über Nacht der ausgefallene Feststoff bei Raum-temp. abfiltriert (G4-Fritte). Man wäscht den Rückstand mit 4 × 2 ml Methanol und trocknet ihn i. Vak. (<0.01 Torr). Ausb. 0.83 g (79%), hellgrüner, mikrokristalliner Feststoff. Löslichkeit: ca. 2.5 g/100 ml MeCN; ca. 0.2 g/100 ml MeOH. Umkristallisation: MeCN. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1634 \text{ cm}^{-1}$ (C=N), 1081, 626 (ClO₄), 1232, 1252 (F-Aryl). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 1.27$ (s, tBu), 10.40 (s, br., Aryl). – ¹⁹F-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = -137.3$ (m, 4F), -147.6 (m, 4F), -152.4 (m, 8F). – FAB-MS, *m/z* (%): 1219 (100) [Cu₂L-(ClO₄)⁺], 1120 (90) [(Cu₂L)⁺]. – C₅₂H₃₂Cl₂Cu₂F₁₆N₆O₁₀ [1402.8, für Cu₂L(ClO₄)₂ · 2 MeCN]; ber. C 44.52, H 2.30; gef. C 44.08, H 2.61.

6. Röntgenographische Untersuchungen^[16]: Die Bestimmung der Gitterparameter und die Sammlung der Intensitätsdatensätze erfolgte auf den angegebene Einkristall-Diffraktometern mit Mo-K_α- bzw. Cu-K_α-Strahlung (Graphitmonochromator) nach der ω/2θ-Scan-Technik. Das Phasenproblem konnte bei allen Strukturen mit Direkten Methoden (Programm SHELXS-86^[17,18]) gelöst werden. Die nachfolgenden Strukturverfeinerungen erfolgten mit den Programmen SHELX-76 oder SHELXTL^[18,19]. Hierbei konnten die fehlenden Atomlagen über Differenz-Fourier-Rechnungen bestimmt werden. Die H-Atomlagen wurden, wenn nicht anders angegeben, berechnet und erhielten, in Gruppen zusammengefaßt, gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren. Alle anderen Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Tabellenzusammenstellungen (Abstände, Winkel, Atomkoordinaten, etc.) wurden mit den Programmen XPUBL und XTEXT durchgeführt, Molekülzeichnungen mit Hilfe des Programms XP^[18] erstellt.

6.1. Kristallographische Daten von **4b**: C₃₆H₃₆Cl₂CoN₄O₁₀ (814.55 gmol⁻¹); monoklin P2₁/c; *a* = 783.6(2), *b* = 1585.0(4), *c* = 1539.5(5) pm, β = 103.61(2)°, *V* = 1858.4(9) · 10⁶ pm³, *Z* = 2, *d*_{ber.} = 1.456 gcm⁻³; Kristallgröße 0.60 × 0.25 × 0.30 mm; μ(Mo-K_α) = 6.68 cm⁻¹; Meßbereich 5.0° < 2θ < 45.0°; Reflexe: 3814 gesamt, davon 3290 symmetrieunabhängig und 1605 signifikant [*F*_o > 8σ(*F*_o)]; Verfeinerte Parameter 247; Verfeinerung bis *R* = 0.059, *R*_w = 0.063 (*w* = [σ²(*F*_o) + 0.0002*F*_o²]⁻¹); Meßtemperatur 293 K; Diffraktometer Syntex P2₁.

6.2. Kristallographische Daten von **6**: C₃₆H₃₂F₈N₄O₂ (704.67 gmol⁻¹); monoklin P2₁/c; *a* = 1629.4(5), *b* = 736.2(2), *c* = 1368.8(4) pm, β = 96.08(2)°, *V* = 1632.8(8) · 10⁶ pm³, *Z* = 2, *d*_{ber.} = 1.433 gcm⁻³; Kristallgröße 0.60 × 0.25 × 0.25 mm; μ(Mo-K_α) = 1.21 cm⁻¹; Meßbereich 4.5° < 2θ < 50.0°; Reflexe: 3455 gesamt, davon 2948 symmetrieunabhängig und 1356 signifikant [*F*_o > 6σ(*F*_o)]; Verfeinerte Parameter 255; Verfeinerung bis *R* = 0.054, *R*_w = 0.048 (*w* = [σ²(*F*_o) + 0.0001*F*_o²]⁻¹); Meßtemperatur 293 K; Diffraktometer Syntex P2₁.

6.3. Kristallographische Daten von **8** (Solvat mit 2 Acetonitril): C₄₀H₃₆Cl₂Cu₂F₈N₆O₁₀ (1110.75 gmol⁻¹); triklin P $\bar{1}$; *a* = 1190.4(2), *b* = 1367.3(2), *c* = 1399.4(3) pm, α = 81.91(2), β = 86.87(2), γ = 84.47(2)°, *V* = 2242.7(7) · 10⁶ pm³, *Z* = 2, *d*_{ber.} = 1.644 gcm⁻³; Kristallgröße 0.20 × 0.15 × 0.15 mm; μ(Cu-K_α) = 31.30 cm⁻¹; Meßbereich 4.5° < 2θ < 132.0°; Reflexe: 7203 gesamt, davon 6646 symmetrieunabhängig und 4067 signifikant [*F*_o > 5σ(*F*_o)]; Verfeinerte Parameter 664; Verfeinerung bis *R* = 0.077, *R*_w = 0.072 (*w* = [σ²(*F*_o) + 0.0001 *F*_o²]⁻¹); Meßtemperatur 173 K; Diffraktometer

Enraf-Nonius CAD4. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (Programm DIFABS^[20]) durchgeführt.

6.4. Kristallographische Daten von **10** (Solvat mit einem Molekül Wasser und vier Molekülen Methanol): C₅₂H₄₄Cl₂F₁₆N₄O₁₅ (1466.91 gmol⁻¹); monoklin P2₁/c; *a* = 1440.8(11), *b* = 1771.9(15), *c* = 2584.0(20) pm, β = 97.46(6)°, *V* = 6542(9) · 10⁶ pm³, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 1.489 gcm⁻³; Kristallgröße 0.50 × 0.40 × 0.20 mm; μ(Mo-K_α) = 8.40 cm⁻¹; Meßbereich 5.0° < 2θ < 45.0°; Reflexe: 17814 gesamt, davon 8602 symmetrieunabhängig und 3603 signifikant [*F*_o > 4σ(*F*_o)]; Verfeinerte Parameter 644; Verfeinerung bis *R* = 0.090, *R*_w = 0.094 (*w* = [σ²(*F*_o) + 0.0005 *F*_o²]⁻¹); Meßtemperatur 153 K; Diffraktometer Siemens P4. Wegen des sonst zu ungünstigen Reflex/Parameterverhältnisses wurden alle Phenylringsysteme als reguläre Sechsringe fixiert (isotrope Temperaturfaktoren für die C-Atome).

- [1] I. und II. Mitteilung; K. Brychcy, K. Dräger, K.-J. Jens, M. Tilset, U. Behrens, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 465–476; **1994**, *127*, 991–995.
- [2] R. C. Long, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1513–1521.
- [3] N. H. Pilkington, R. Robson, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 2225–2236.
- [4] A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *202*, 157–171.
- [5] H.-R. Chang, S. K. Larsen, P. D. W. Boyd, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4565–4576.
- [6] D. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107–129.
- [7] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884–4899.
- [8] [8a] P. Lacroix, O. Kahn, A. Gleizes, L. Valade, P. Cassoux, N. J. Chem. **1984**, *8*, 643–651. – [8b] B. F. Hoskins, N. J. McLeod, H. A. Schaap, *Aust. J. Chem.* **1976**, *29*, 515–521. – [8c] P. Lacroix, O. Kahn, F. Theobald, J. Leroy, C. Wakselman, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 129–134. – [8d] S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands, E. J. Gabe, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1324–1327. – [8e] S. S. Tandon, L. K. Thompson, J. N. Bridson, V. McKee, A. J. Downard, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4635–4642. – [8f] S. K. Mandal, L. K. Thompson, M. J. Newlands, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3707–3713.
- [9] [9a] S. K. Mandal, L. K. Thompson, K. Nag, J.-P. Charland, E. J. Gabe, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2815–2823. – [9b] S. K. Mandal, L. K. Thompson, K. Nag, J.-P. Charland, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1391–1395.
- [10] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [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] I. L. Knunyants, G. G. Jakobson, *Syntheses of Fluororganic Compounds*, Springer Verlag, Heidelberg, **1985**, S. 198–199.
- [13] S. C. Cohen, D. E. Fenton, A. J. Tomlinson, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **1966**, *6*, 301–305.
- [14] L. J. Belf, M. W. Buxton, J. F. Tilney-Bassett, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 4719–4727.
- [15] S. C. Cohen, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 471–481.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-57837 und -57843 angefordert werden.
- [17] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**.
- [18] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS-Release 4.21/V*, Siemens Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instr. Inc., **1990**.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Structure Determination, University of Cambridge, **1976**.
- [20] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **1983**, *39*, 158–166. Überarbeitet von H. Maelger, Diplomarbeit, Universität Hamburg, **1990**.

[367/93]