

Chloromolybdat(vi), ein Halogenomolybdat mit tetraedrischer Koordination

Von E. Königer-Ahlborn und Achim Müller^[*]

Während Halogenochromate des Typs CrO_3X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) mit isolierten tetraedrischen Anionen schon seit längerem bekannt und leicht durch Reaktion in Lösung darstellbar sind^[1, 2], bilden sich auf analoge Weise nicht die entsprechenden Molybdate und Wolframate, da hier die Koordinationszahl 6 bevorzugt wird, wie z. B. in Verbindungen mit den Anionen $[\text{MO}_2\text{F}_3]^{n-}$ (Verknüpfung über Fluorbrücken)^[3], $\text{MO}_2\text{X}_4^{2-}$ ^[4] und $\text{MO}_3\text{F}_3^{3-}$ ^[5] ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}$).

Bei unseren Untersuchungen an Halogenovanadaten(v) zeigte sich, daß die Größe des Kations einen entscheidenden Einfluß auf die Koordinationszahl des Anions haben kann. So liegen im in Lösung dargestellten $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{VO}_2\text{F}_2$ isolierte VO_2F_2^- -Einheiten vor^[6], während die entsprechenden Alkalimetallsalze Sauerstoff- und Fluorbrücken aufweisen^[7]. Es ist uns jetzt gelungen, erstmals ein Halogenomolybdat, das Analogon zum Chlorochromat, mit tetraedrischer Koordination nach einer einfachen und aufgrund der Problemorientierung neuartigen Darstellungsmethode zu erhalten und zweifelsfrei durch Schwingungsspektren und röntgenographische Untersuchungen zu charakterisieren. Wird Tetraphenylphosphonium- oder Tetraphenylarsoniumchlorid mit stöchiometrischen Mengen MoO_3 bei $250-280^\circ\text{C}$ in H_2O -freier N_2 -Atmosphäre 1 h gesintert (bei mehrmaliger Wiederholung des Vorgangs nach jeweils gründlicher Durchmischung des Reaktionsproduktes unter rigorosem Ausschluß von Feuchtigkeit), so bilden sich $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{MoO}_3\text{Cl}$ (1) bzw. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{MoO}_3\text{Cl}$ (2).

Das MoO_3Cl^- -Ion ist isoelektronisch mit TcO_3Cl^- . (1) und (2) sind wie erwartet hydrolyseempfindlich und farblos. Während das Elektronenspektrum des Anions nicht gemessen werden konnte (die längstwellige Bande, entsprechend einem Übergang $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}$ ($a_2 \rightarrow e$), ist bei $40\,000\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten^[8]), da die Kationen im relativ langwelligen Bereich absorbieren, ließen sich sämtliche für das Anion charakteristischen Grundschwingungen, die sich nach $\Gamma(\text{C}_3v) = 3\text{A}_1 + 3\text{E}$ klassifizieren, beobachten (vgl. Tabelle 1). Die Frequenzen stimmen ungefähr mit denen von TcO_3Cl^- überein.

Tabelle 1. Grundschwingungen von MoO_3Cl^- [b] in cm^{-1} (zum Vergleich die Frequenzen von CrO_3Cl^- und TcO_3Cl^-).

| | CrO_3Cl^- [a] | MoO_3Cl^- | TcO_3Cl [a] |
|--|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| $v_1(\text{A}_1) = v(\text{MCl})$ | 438 | 402 | 445 |
| $v_2(\text{A}_1) = v_s(\text{MO})$ | 907 | 934 | 950 |
| $v_3(\text{A}_1) = \delta_s(\text{MO}_3)$ | 295 | 278 | 299 |
| $v_4(\text{E}) = v_{as}(\text{MO})$ | 954 | 894 | 932 |
| $v_5(\text{E}) = \rho(\text{MO}_3)$ | 209 | 181 | 197 |
| $v_6(\text{E}) = \delta_{as}(\text{MO}_3)$ | 365 | 326 | 340 |

[a] Vgl. [9];

[b] aus IR- und Raman-Festkörperspektren.

Über die Zuordnung und die Problematik der Unterscheidung von $v_2(\text{A}_1)$ und $v_3(\text{A}_1)$ haben wir kürzlich berichtet^[9]. Die mit der L-Matrixmethode^[10] berechneten Valenzkraftkonstanten betragen $f_{\text{MoO}} = 6.67$, $f_{\text{MoCl}} = 2.40 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ und sind somit erwartungsgemäß etwas kleiner als im neutralen TcO_3Cl ^[9].

Pulveraufnahmen (Cu-K α -Strahlung) zeigen, daß (1) und (2) isostruktuell mit den entsprechenden Salzen der Ionen MnO_4^{4-} , FeCl_4^{4-} ^[12] sowie CrO_3X^- ^[13] sind. Die systematischen Auslösungen (hkl nur mit $h+k+l=2n$) ergeben eine pseudo-tetragonale Struktur (im Falle von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{FeCl}_4$

[*] Prof. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. E. Königer-Ahlborn
Institut für Chemie der Universität
46 Dortmund 50, Postfach 500500

liegt eine vollständige Kristallstrukturbestimmung vor^[12]; Raumgruppe $S\bar{4}\bar{1}\bar{4}$). Die Gitterdimensionen [für (1): $a_0 = 12.48$, $c_0 = 7.36 \text{ \AA}$; für (2): $a_0 = 12.66$, $c_0 = 7.23 \text{ \AA}$] sind vergleichbar mit denen der genannten Verbindungen.

Eingegangen am 27. Januar 1975 [Z 193b]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54823-26-6 / (2): 54823-27-7 / MoO_3 : 1313-27-5 / $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$: 2001-45-8 / $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{A}_s]\text{Cl}$: 507-28-8.

- [1] G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. F. Enke-Verlag, Stuttgart 1960.
- [2] E. Ahlborn, E. Diemann u. A. Müller, Z. Naturforsch. 27b, 1108 (1972).
- [3] R. Mattes, G. Müller u. H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. 389, 177 (1972).
- [4] Y. A. Buslaev u. R. L. Davidovitch, Russ. J. Inorg. Chem. 10, 1014 (1965); W. P. Griffith u. T. D. Wickins, J. Chem. Soc. A 1967, 675.
- [5] G. Pausewang u. W. Rüdorff, Z. Anorg. Allg. Chem. 364, 69 (1969).
- [6] E. Ahlborn, E. Diemann u. A. Müller, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 378.
- [7] R. Mattes u. H. Rieskamp, Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 205 (1973).
- [8] A. Müller, E. Diemann u. C. K. Jørgensen, Struct. Bonding 14, 23 (1973).
- [9] A. Müller, K. H. Schmidt, E. Ahlborn u. C. J. L. Lock, Spectrochim. Acta 29 A, 1773 (1973); vgl. auch K. H. Schmidt u. A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [10] A. Müller, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 238, 116 (1968).
- [11] E. J. Baran, Z. Anorg. Allg. Chem. 382, 80 (1971).
- [12] B. Zaslov u. R. E. Rundle, J. Phys. Chem. 61, 490 (1957).
- [13] E. Diemann, E. Ahlborn u. A. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 390, 217 (1972).

Plötzliche Polarisation im zwitterionischen angeregten Zustand Z_1 organischer Zwischenstufen – Photochemische Auswirkungen

Von Vlasta Bonačić-Koutecký, Peter Bruckmann, Philippe Hiberty, Jaroslav Koutecký, Claude Leforestier und Lionel Salem^[*]

1971 wiesen Wulfman und Kumei^[11] in einer wenig beachteten Arbeit darauf hin, daß die beiden niedrigsten angeregten Singulett-Zustände von um 90° verdrillten Olefinen bemerkenswert polarisierbar sein sollten. Diese Zustände sind die zwitterionischen^[2] Zustände Z_1 (1) und Z_2 (2) des verdrillten Olefin-Diradikals; die Zeichen (–) und (+) beziehen sich auf phasenverschiedene bzw. phasengleiche Resonanzwechselwirkungen. Viele „bitope“ photochemische Reaktionen, bei denen im primären photochemischen Schritt zwei Radikalzentren erzeugt werden, sollten über Z_1 ^[3] verlaufen, den niedrigsten dieser angeregten Zustände. Dem Studium des Ausmaßes der Ladungstrennung, die in Z_1 durch chemische Störungen bewirkt werden kann, kommt daher große Bedeutung zu.



Zunächst sei der Effekt einer kleinen Verzerrung des Moleküls an einem Ende der CC-Bindung auf die Ladungstrennung in Z_1 betrachtet. Dazu wird in einem um 90° verdrillten Äthylenmolekül eine CH_2 -Gruppe langsam pyramidalisiert:



[*] Dr. P. Bruckmann (Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft), Dr. P. Hiberty, C. Leforestier und Prof. Dr. L. Salem [+]
Laboratoire de Chimie Théorique (ERA No. 549)
Université de Paris-Sud, F-91405 Orsay (Frankreich)
Dr. V. Bonačić-Koutecký und Prof. Dr. J. Koutecký (Gastprofessor der Université de Paris-Sud)
Institut für Physikalische Chemie und Quantenchemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63-67.
[+] Korrespondenzautor.

und zwar so, daß eine Symmetrieebene (Papierebene) des Moleküls erhalten bleibt. Unter diesen Bedingungen gehören die Orbitale der ungepaarten Elektronen verschiedenen Symmetriedarstellungen an (heterosymmetrisches Diradikal)^[21]. Der niedrigste Singulett-Zustand ist ein rein kovalenter Diradikal-Zustand ¹D, während die beiden angeregten Singulett-Zustände Z₁ und Z₂ rein ionisch sind. Ihre Energie und Ladungsverteilung können nach einem „Nesbet restricted open-shell“-SCF-Verfahren unter Einschluß der Konfigurationswechselwirkung zwischen den drei Singulett-Zuständen niedrigster Energie berechnet werden^[4].

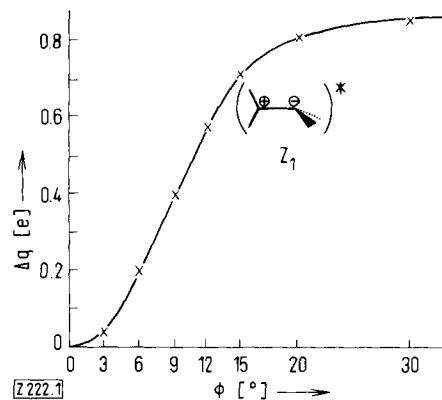
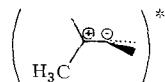


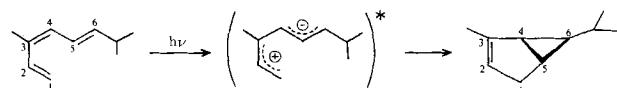
Abb. 1. Ladungstrennung Δq im angeregten Singulett-Zustand Z₁ eines um 90° verdrillten Äthylenmoleküls als Funktion des Pyramidalisierungswinkels ϕ . Die Ladungstrennung im Grundzustand (stets weniger als 0.04e) wurde von Δq subtrahiert.

Abbildung 1 zeigt die Ladungstrennung Δq zwischen den beiden Kohlenstoffatomen im angeregten Zustand Z₁ als Funktion des Pyramidalisierungswinkels ϕ , mit einem erweiterten Basissatz (4–31 G) Gaußscher Orbitale berechnet^[5]. Die Kurve hat eine interessante sigmoide Form. Die Ladungstrennung beträgt bei einer Pyramidalisierung von nur 15° bereits 0.72e ; sie steigt dann langsam bis zum Grenzwert von 0.87e für ein reines sp^3 -Kohlenstoffatom ($\phi = 55^\circ$). Während der Pyramidalisierung bleibt die Energie von Z₁ innerhalb 4 kcal/mol konstant. Dies wird durch eine 271-Konfigurationswechselwirkungsberechnung (begrenzter Basissatz (STO-3 G) Gaußscher Orbitale^[5]) bestätigt, wonach die Energie während des gesamten Pyramidalisierungsprozesses nur um 8 kcal/mol abnimmt.

Die starke Polarisation der CC-Bindung kann auch durch einfache *chemische Substitution* erreicht werden. So ergibt eine ähnliche Rechnung für ein um 90° verdrilltes Propenmolekül mit gleicher Symmetrieebene eine starke Ladungstrennung ($\Delta q = 0.84\text{e}$), ohne daß das Molekül partiell pyramidalisiert werden muß.

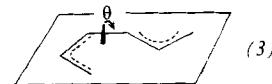


Als erste Anwendung dieser Ergebnisse sei die Photocyclisierung von 1,3,5-Hexatrienen zu Bicyclo[3.1.0]hexenen^[6] an einem typischen Beispiel^[3] betrachtet:

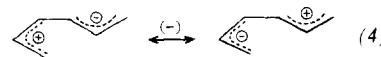


Wir haben dazu die Ladungsverteilung im Z₁-Zustand von s-cis, s-trans-Diallyl (Bis- π -allyl, 1,3,5-Hexatrien) als Funktion

des Verdrillungswinkels θ berechnet. (Die planare Ausgangskonformation (3) entspricht $\theta = 0^\circ$.)



Bei fast allen Werten von θ zwischen 0 und 180° ist die Ladung gleichmäßig auf die beiden Allylgruppierungen in Z₁ verteilt. Dies entspricht der phasenverschiedenen Resonanz zwischen zwei ionischen Strukturen mit gleichem Gewicht (siehe (1)):



Es gibt jedoch einen kleinen Bereich von θ -Werten ($89^\circ \leq \theta \leq 91^\circ$) für eine Konformation mit nahezu senkrecht zueinander angeordneten Allylgruppen (5), in welchem eine starke Ladungstrennung auftritt:

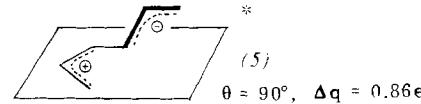


Abbildung 2 zeigt die Ladungstrennung zwischen den Allylgruppen als Funktion des Verdrillungswinkels, berechnet mit einem minimalen Basissatz (STO-3 G) Gaußscher Orbitale^[5]. Es ergibt sich eine scharfe Glockenkurve. Diese plötzliche Polarisation des Moleküls läßt sich wie folgt erklären: Die Dissymmetrie zwischen cis- und trans-verknüpfter Allylgruppierung würde bei allen θ -Werten zur Polarisation des Moleküls ausreichen, käme es nicht zu einer beträchtlichen Überlappung der beiden nichtbindenden Allylorbitale. Diese Überlappung – die in den vorherigen Beispielen fehlt – ist hier nur im Bereich um $\theta = 90^\circ$ sehr klein; bei andern Winkeln ist sie jedoch so groß, daß sie den Hin- und Hertransport von Ladung zwischen den beiden Allylgruppen ermöglicht.

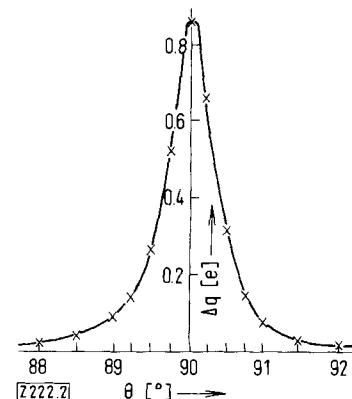


Abb. 2. Ladungstrennung Δq im angeregten Singulett-Zustand Z₁ von s-cis,s-trans-Diallyl (1,3,5-Hexatrien) als Funktion des Verdrillungswinkels θ . Die Kurve ist nicht symmetrisch um 90° .

Wir können nun den Mechanismus des Cyclisierungsschrittes der genannten photochemischen Reaktion interpretieren. Zuerst wird das Hexatrien zum Z₁-Zustand mit coplanarer Geometrie (3) angeregt. Als nächstes dehnt sich die mittlere Bindung C³C⁴, und die beiden Allyleinheiten können sich relativ zueinander frei drehen. Wenn das Moleköl den Bereich um $\theta = 90^\circ$ durchläuft, fließt plötzlich Ladung in seinen trans-Allylteil^[7]. Das extrem elektronenreiche C⁴C⁵C⁶-Allyl-Anion cyclisiert sofort zum Cyclopropan^[8].

Aus unserer Untersuchung der angeregten zwitterionischen Singulett-Zustände organischer Diradikal-Zwischenstufen lassen sich drei allgemeine Schlüsse ziehen:

1. Eine kleine Dissymmetrie zwischen den Aufenthaltsorten der beiden ungepaarten Elektronen kann eine große Ladungstrennung bewirken, wenn die entsprechenden Orbitale sich wenig genug überlappen. Beide Bedingungen, Dissymmetrie und genügend kleine Überlappung, sind für die plötzliche Polarisation erforderlich (z. B. $\Delta q = 0$ für alle Winkel im s-trans, s-trans-Diallyl).

2. Man sollte sich auf gar keinen Fall auf die normale chemische Intuition verlassen, wenn man das Ausmaß der Ladungstrennung in angeregten Z_1 -Zuständen schätzen will. Im allgemeinen wird man den zwitterionischen Charakter leicht dissymmetrischer Moleküle gewaltig unterschätzen^[9].

3. Durch diesen neuartigen Effekt lassen sich die Konformationen angeregter reagierender Spezies scharf unterscheiden. Obwohl das angeregte Zwitterion kurzlebig ist, kann es für das Ergebnis der Reaktion von entscheidender Bedeutung sein.

Wir haben bereits darauf hingewiesen, daß der Zustand Z_1 mit Ladungstrennung in polaren Lösungsmitteln stark stabilisiert sein sollte^[10].

Eingegangen am 25. März 1975 [Z 222]

- [1] C. E. Wulfman u. S. Kumei, Science 172, 1061 (1971).
- [2] L. Salem u. C. Rowland, Angew. Chem. 84, 86 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 92 (1972); L. Salem, Pure Appl. Chem. 33, 317 (1973). Die ionische Natur der Zustände 1A_1 und 1B_2 von verdrehtem Äthylen erkannte zuerst R. S. Mulliken, Phys. Rev. 43, 279 (1933).
- [3] W. G. Dauben, L. Salem u. N. J. Turro, Acc. Chem. Res. 8, 41 (1975).
- [4] Vgl. L. Salem, C. Leforestier, G. Segal u. R. Wetmore, J. Am. Chem. Soc. 97, 479 (1975).
- [5] Programm Gaussian 70 (W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton u. J. A. Pople, Programm Nr. 236 QCPE, University of Indiana, Bloomington, Indiana).
- [6] W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer u. P. H. Wendschuh, Pure Appl. Chem. 33, 197 (1973); zit. Lit. Wir danken Prof. Dauben, der uns in diese Reaktion einführte.
- [7] Warum die negative Ladung das trans-verknüpfte Allyl dem cis-verknüpften vorzieht, ist ungeklärt; möglicherweise ist der Grund in der 4π -Elektronenanalgie mit dem stabilen trans-Butadien zu suchen.
- [8] Der konrotatorische Ringschluß des Allyl-Anions ist nicht im Widerspruch zur angeregten Natur des Moleküls, da die elektronische Anregung im wesentlichen in der C^3C^4 -Bindung lokalisiert ist.
- [9] In gewissen Fällen (Diallyl) ist der Energieunterschied zwischen Z_1 und Z_2 so klein, daß der Zustand Z_2 , der bezüglich Z_1 die umgekehrte Ladungsverteilung aufweist, zum Teil besetzt wird und somit die makroskopisch zu beobachtende Gesamtpolarisation abnimmt (E. Scrocco u. J. P. Malrieu, persönliche Mitteilung).
- [10] L. Salem u. W. D. Stohrer, J. C. S. Chem. Comm. 1975, 140. Wir danken Dr. Stohrer für die interessante Diskussion.

RUNDSCHEAUF

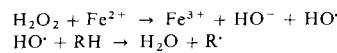
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über die altersbedingte Änderung der Bindung von Glucocorticoiden in Leukocyten aus Rattenmilz berichtet G. S. Roth. Isolierte Zellen sind für solche Versuche eher geeignet als Gewebeproben, da sonst extrazelluläre Einflüsse das Bild verfälschen würden. Leukocyten aus Tieren hohen Alters besitzen viel weniger Bindungsstellen als solche aus erwachsenen Tieren mittleren Alters. Parallel mit der verminderten Fähigkeit zur Bindung von Cortison verringert sich auch die Hemmung des Uridineinbaus in Leukocyten. Die altersbedingte Abnahme der Bindungsstellen kann also mindestens zum Teil für das veränderte Ansprechen der Milz-Leukocyten auf Glucocorticoid verantwortlich gemacht werden. [Age-related Changes in Glucocorticoid Binding by Rat Splenic Leukocytes: Possible Cause of Altered Adaptive Responsiveness. Fed. Proc. 34, 183–185 (1975); 9 Zitate]

[Rd 791 –R]

Über Fentons Reagens ($H_2O_2 + Fe^{2+}$), ein wirkungsvolles, vor 80 Jahren entdecktes Oxidationsmittel für organische Verbindungen (RH), berichtet zusammenfassend C. Walling. Schlüsselelemente bei den Umsetzungen sind die folgenden Reaktionen:



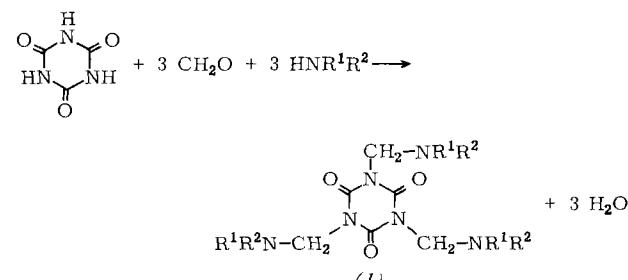
Das Radikal R^\cdot kann auf dreierlei Art weiterreagieren: es dimerisiert, wird von Fe^{2+} reduziert oder von Fe^{3+} oxidiert. [Fenton's Reagent Revisited. Accounts Chem. Res. 8, 125–131 (1975); 37 Zitate]

[Rd 797 –L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Zur Herstellung von flammfesten Polyurethanen geeignete Polyole erhält man durch Addition von Alkylenoxiden an die durch Kondensation von Isocyanäure, Formaldehyd und Aminoalkoholen gebildeten flüssigen (Hydroxyalkylaminome-



R^1 = aliphatischer Rest mit mindestens einer alkoholischen OH-Gruppe; R^2 = H, Alkyl, aliphatischer Rest mit mindestens einer alkoholischen OH-Gruppe

thyl)isocyanurate (I). [DOS 2 166652; Naphthachimie S. A., Paris (Frankreich)]

[PR 278 –D]

N,N,N',N'-Tetramethyl-2,2'-oxydiäthylamin (Bis[2-(*N,N*-dimethylamino)äthyl]äther) ist ein sehr wirksamer Katalysator für Umsetzungen organischer Isocyanate. Besonders geeignet erweist er sich in Kombination mit organischen Zinnverbindungen, wie Zinn(II)-octanoat, zur Katalyse der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen. [DOS 1 795 762; Union Carbide Corp., New York (USA)]

[PR 276 –D]