

„Zweibindungsdehnungsisomer“ ansehen, das ca. 33 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als **1** (Tabelle 1)<sup>[18]</sup>. Die symmetrierverbotene Umlagerung von **1** in Tetrasilacyclobutadien **4** ist mit ca. 8 kcal mol<sup>-1</sup> exotherm. Allerdings weist **4** zwei imaginäre Frequenzen auf und entspricht in der planaren *D*<sub>2h</sub>-Form keinem Minimum<sup>[3,4]</sup>.

Wir fanden, daß **4** zu einer nichtplanaren, *C*<sub>s</sub>-symmetrischen Struktur mit einem axialen und drei äquatorialen Wasserstoffatomen führt (24.8 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als **1** auf dem CI/6-31G(d)-Niveau nach „size-consistency“-Korrektur<sup>[15b]</sup>), wie es vor kurzem auch Schaefer et al. berechnet haben<sup>[19]</sup>.

Tetraedrisches Si<sub>4</sub>H<sub>4</sub> entspricht also anders als tetraedrisches C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> wahrscheinlich keinem Minimum auf der Energiehyperfläche. Dennoch sollte es eine interessante Herausforderung sein, Substituenten zu finden, die das Tetrasilatetrahedrangest stabilisieren könnten.

Eingegangen am 23. März,  
veränderte Fassung am 13. Mai 1988 [Z 2674]

- [1] Übersichten: a) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978; b) N. S. Zefirov, A. S. Koz'min, A. V. Abramnikov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 47 (1978) 163; c) G. Maier, *Angew. Chem.* 100 (1988) 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 309.
- [2] Zur Synthese und Charakterisierung bicyclischer Siliciumverbindungen siehe S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5552; R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* 98 (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 173; H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1316; H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, M. Goto, *Chem. Lett.* 1988, 629.
- [3] D. A. Clabo, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4344.
- [4] A. F. Sax, J. Kalcher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 809.
- [5] W. W. Schoeller, T. Dabisch, T. Busch, *Inorg. Chem.* 26 (1988) 4383; T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 896.
- [6] a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 60; b) S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* 6 (1987) 2456; c) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 54.
- [7] Die Spannungsenergie von **1** ist 141 kcal mol<sup>-1</sup> [6a]. Im Gegensatz dazu sind die Spannungsenergien von Siliciumverbindungen mit viergliedrigen Ringen wesentlich kleiner: Octasilacuban zum Beispiel (Spannungsenergie 94 kcal mol<sup>-1</sup>) ist 65 kcal mol<sup>-1</sup> weniger gespannt als Cuban und damit ein interessantes Synthesziel [6a].
- [8] Si-Si-Bindungen sind ca. 14 kcal mol<sup>-1</sup> schwächer als C-C-Bindungen: R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 246.
- [9] Siehe auch P. von R. Schleyer, A. F. Sax, J. Kalcher, R. Janoschek, *Angew. Chem.* 99 (1987) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 364; P. von R. Schleyer, R. Janoschek, *ibid.* 99 (1987) 1312; bzw. 26 (1987) 1267; [5].
- [10] Das verwendete Programm GAUSSIAN 82 wurde entwickelt von J. S. Binkley, M. J. Frisch, D. J. DeFrees, K. Raghavachari, R. A. Whiteside, H. B. Schlegel, E. M. Fluder, J. A. Pople, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, USA. Für den Basissatz siehe M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654; M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *ibid.* 80 (1984) 3265.
- [11] Siehe z. B. Seite 90 in [1a].
- [12] Wir lokalisierten auch einen stationären Punkt für eine Struktur mit *D*<sub>2d</sub>-Symmetrie, die einem gleichzeitigen Bruch zweier Si-Si-Bindungen entspricht. Die Energie dieses stationären Punkts (mit zwei Si-Si-Bindungen gedehnt auf 2.612 Å) war nur 3.7 kcal mol<sup>-1</sup> höher als die von **2** auf dem HF/6-31G(d)-Niveau; er hatte jedoch zwei imaginäre Frequenzen, von denen eine auf die Verzerrung zu **2** zurückgeführt wurde.
- [13] H. Kollmar, F. Carrion, M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5292, zit. Lit.
- [14] a) R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3045; b) zur gegenwärtigen Diskussion des Problems der HF-Instabilität siehe J. Paldus, J. Cizek, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 1803, zit. Lit.
- [15] a) Zur MP-Störungstheorie siehe J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 10 (1976) 1; b) zu CI siehe J. A. Pople, R. Seeger, R. Krishnan, *ibid.* 11 (1977) 149.
- [16] Um den Einfluß der Elektronenkorrelation auf die Strukturoptimierung zu prüfen, wurde die Struktur von **1** auf dem MP2-Niveau mit dem 6-31G(d)-Basissatz reoptimiert. Die resultierende MP2-reoptimierte Struktur (*d*(Si-Si)=2.316, *d*(Si-H)=1.478 Å) unterschied sich nur geringfügig von der HF-optimierten Struktur (*d*(Si-Si)=2.314, *d*(Si-H)=1.464 Å).

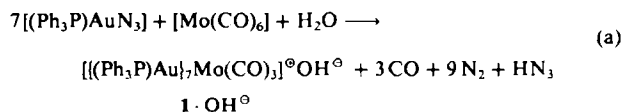
Die MP2-Energie von **1** (-1158.14842 Hartree) war 2.1 kcal mol<sup>-1</sup> höher als die MP2-Energie von **2**, sogar wenn man diese für die HF/6-31G(d)-optimierte Struktur von **2** berechnete.

- [17] Aus einer äquatorialen Anordnung der Wasserstoffatome resultiert eine weniger stabile *D*<sub>2</sub>-symmetrische Struktur, die zu **4** (Abb. 2) symmetriekorreliert ist. Ordnet man dagegen zwei Wasserstoffatome äquatorial und zwei Wasserstoffatome axial an, ergibt sich *C*<sub>2v</sub>-Symmetrie für den Übergangszustand. Dieser wiederum führt zu einer *C*<sub>s</sub>-symmetrischen Struktur wie im Text beschrieben. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Umlagerungen von **3** in die *D*<sub>2</sub>- und *C*<sub>2v</sub>-symmetrischen Strukturen symmetrieverboten sind.
- [18] Die Stabilitätsanalysen von **3** und **4** zeigen, daß die HF-Lösungen (bezüglich Singulett-Zustand stabil und Nichtsingulett-Zustand instabil [14b]) instabil sind in bezug auf die Spindichtewellen (SDW)-Lösungen. Dies läßt darauf schließen, daß die viergliedrigen Ringe von **3** und **4** einen gewissen Tetradikal-Charakter haben (antiferromagnetische Elektronenspin-Lokalisierung an jedem Si), so daß eine genauere Berücksichtigung der Elektronenkorrelation für die Bestimmung ihrer relativen Energien essentiell sein mag. Zum Hexaradikal-Charakter und zur Faltung des sechsgliedrigen Ringes in Hexasilabenzol siehe S. Nagase, H. Teramae, T. Kudo, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 4513.
- [19] B. F. Yates, D. A. Clabo, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 143 (1988) 421.

## Photolytischer Clusteraufbau: Synthese und Struktur von [(Ph<sub>3</sub>P)Au]<sub>7</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>OH\*\*

Von Georg Beuter und Joachim Strähle\*

Bei unseren Arbeiten über die kontrollierte Zersetzung von Azidokomplexen<sup>[1,2]</sup> haben wir uns auch mit dem photochemischen Abbau von [(Ph<sub>3</sub>P)AuN<sub>3</sub>] befaßt. Während die meisten Azidokomplexe unter Spaltung der N<sub>α</sub>-N<sub>β</sub>-Bindung z. B. Nitrido-, Nitren- oder Phosphoraniminkomplexe bilden, wird bei Bestrahlung von [(Ph<sub>3</sub>P)AuN<sub>3</sub>] die Azidgruppe unter Bildung von (Ph<sub>3</sub>P)Au-Radikalen, die sich anschließend zu Goldclustern vereinigen, reaktiv eliminiert. Bei Anwesenheit von Carbonylübergangsmetallkomplexen entstehen heteronucleare Metallcluster. Als erstes Ergebnis dieser Untersuchungen berichten wir hier über den neuen Cluster [(Ph<sub>3</sub>P)Au]<sub>7</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>OH<sup>+</sup> **1**. Dieser kann auch als Halbsandwichkomplex von Molybdän(0), bei dem der C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Ligand durch ein bisher unbekanntes [(Ph<sub>3</sub>P)Au]<sub>7</sub>-Ikosaederfragment ersetzt ist, aufgefaßt werden. Die vielen bereits bekannten Goldcluster<sup>[3]</sup> wurden meist durch Reduktion von Phosphangold(I)-halogeniden [(R<sub>3</sub>P)AuX] erhalten.

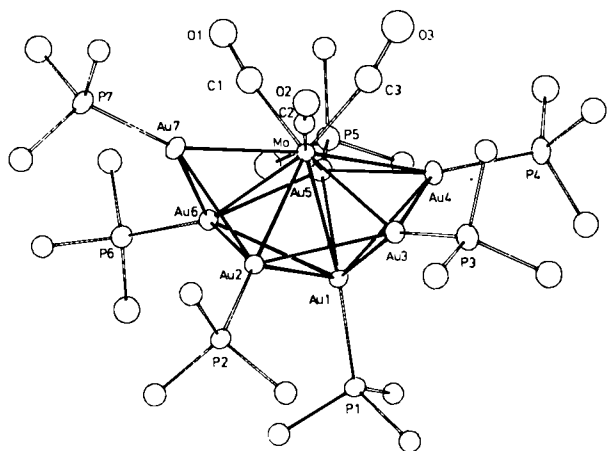


Zur Synthese von **1** [Gl. (a)] bestrahlt man eine Mischung aus [(Ph<sub>3</sub>P)AuN<sub>3</sub>] und [Mo(CO)<sub>6</sub>] im Überschuß in Tetrahydrofuran (THF) ca. 12 h, entfernt das Lösungsmittel, nimmt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf und trennt die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch<sup>[4]</sup>. **1** kristallisiert als [(Ph<sub>3</sub>PAu)<sub>7</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>] in Form luftstabiler roter Plättchen. Das Gegenion OH<sup>-</sup> wurde strukturanalytisch identifiziert<sup>[5]</sup>. Es ist auf Hydrolyse zurückzuführen. Wird [Mo(CO)<sub>6</sub>] nicht im Überschuß eingesetzt, so entstehen überwiegend noch nicht näher charakterisierte homonucleare Goldcluster. Das IR-Spektrum von **1** zeigt entspre-

\* Prof. Dr. J. Strähle, Dipl.-Chem. G. Beuter  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Goldcluster mit mehr als sieben Au-Atomen weisen ein zentrales Au-Atom auf und lassen sich in der Regel von einem zentrierten Ikosaeder ableiten<sup>[3,6]</sup>. Auffällig ist, daß die Bindungen vom Zentralatom zu den peripheren Au-Atomen stets deutlich stärker sind als die Bindungen zwischen den peripheren Au-Atomen. Im kationischen Cluster 1 (Abb. 1) bilden die sieben Au-Atome ein Ikosaederfragment mit Au-Au-Abständen zwischen 283.8 und 303.1 pm, wie sie für Bindungen zwischen peripheren Au-Atomen typisch sind<sup>[6]</sup>. Das Mo-Atom ersetzt das zentrale Au-Atom der homonuclearen Au-Cluster und ist von allen sieben Au-Atomen etwa gleich weit entfernt (277.1–286.0 pm). Zur Struktur des Au<sub>7</sub>Mo-Gerüsts gibt es bei den homonuclearen Au<sub>n</sub>-Clustern bisher keine Analogie.



Die von uns gefundene Clustersynthese durch reduktive Eliminierung von Azidgruppen hat gegenüber den bisher bekannten Reduktionsmethoden den Vorteil, daß als Oxi-

[10] J. W. A. van der Velden, P. T. Beurskens, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordik, M. Kolenbrander, J. A. K. M. Buskes, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 146.

## Seite 1101-1106 Anzeige