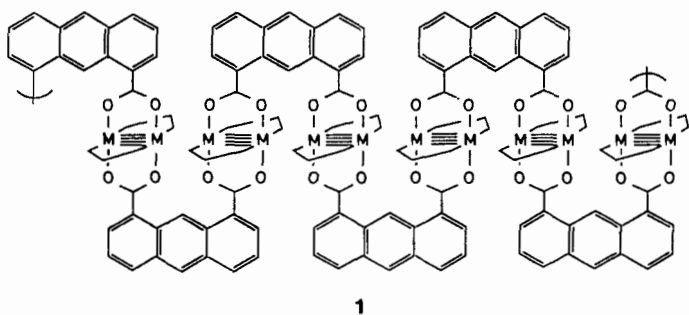


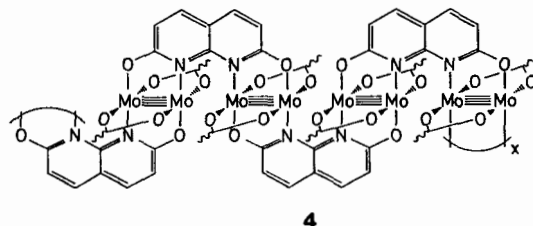
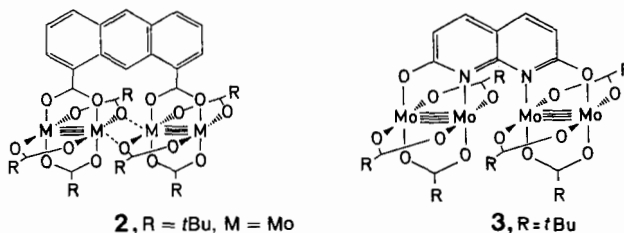
- [6] T. Srikrishnan, S. Partasarathy, *Z. Kristallogr.* 131 (1970) 186–195.
- [7] J.M. Longo, P.M. Raccach, *J. Solid State Chem.* 6 (1973) 526–531.
- [8] B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, M. Schweizer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 428 (1977) 120–124.
- [9] H.-R. Freund, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 441 (1978) 103–106.
- [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1975) 751–767.
- [11] J.-O. Bovin, R. Norrestam, M. Nygren, G. Svensson, unveröffentlicht.
- [12] A. H. Davies, R. J. D. Tilley, *Nature (London)* 326 (1987) 859–861.
- [13] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* 10 (1977) 73–74.
- [14] T. Hörlin, T. Niklewski, M. Nygren, *Chem. Scr.* 13 (1978) 201.

Die Reaktionen zwischen 1,8-Anthracendicarbonsäure und Verbindungen des Typs $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ führen zu Substanzen, die man als kettensteife Polymere – wie in 1 veranschaulicht – formuliert^[1]. Diese Materialien neigen dazu, in THF unlöslich zu werden, wenn der Polymerisationsgrad x

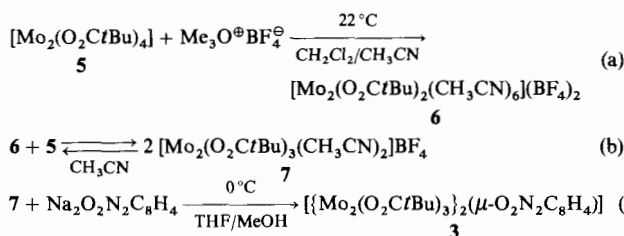


Wir beschreiben nun die Synthese des 1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-verbrückten Dimers **3**, einer Modellschubstanz für eine vierkernige Untereinheit des Naphthyridinyl-dioxido-verbrückten Polymers **4**.

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unter anderem durch ein Stipendium für R. H. C. gefördert. — n steht für die Zahl der Bindungen zwischen den beiden Metallzentren.



Die Synthese von **3** gelang gemäß den Gleichungen (a) bis (c). Aus THF wurden orangefarbene Kristalle der Verbindung **3** erhalten. Die röntgenstrukturanalytisch bestimmte



Molekülstruktur^[4] ist in Abbildung 1 zu sehen. Entlang der Mo₄-„Kette“ alternieren die Metall-Metall-Abstände stark, was mit der Annahme in Einklang ist, daß zwei lokalisierte Mo-Mo-Vierfachbindungssysteme durch eine 1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-Brücke verbunden sind. Die beiden

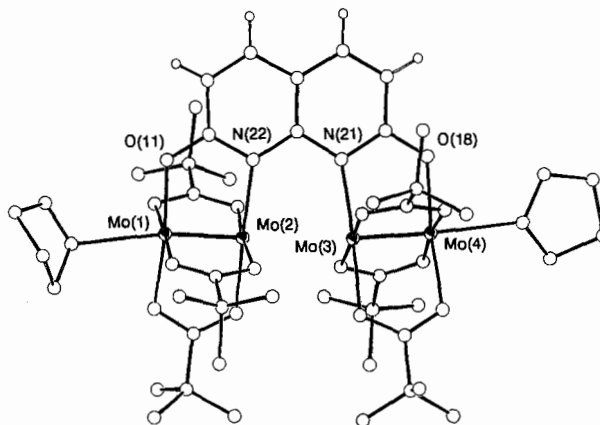


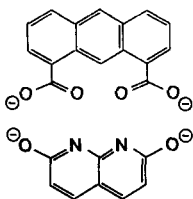
Abb. 1. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von 3 · 2THF im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å]: Mo(1)–Mo(2) 2.0960(3), Mo(2)–Mo(3) 3.171(1), Mo(3)–Mo(4) 2.0963(4), Mo(1)–O(THF) 2.5596(4), Mo(4)–O(THF) 2.4943(4), Mo(1)–O(1) 2.0626(4), Mo(4)–O(18) 2.0662(4), Mo(2)–N(22) 2.1871(4), Mo(3)–N(21) 2.1682(5), Mo–O(Pivalat) 2.11(1).

Mo₂-Einheiten sind etwas gegeneinander gedreht (Mo-Mo-Mo 149°), da so ein μ -Carboxylatoligand der Mo₂-Einheit ein Mo-Atom der nächsten Mo₂-Einheit koordinieren kann und damit dem Bestreben der Mo-Atome, auch entlang der Mo-Mo-Achse an Sauerstoffatome gebunden zu sein, Rechnung getragen wird. Diese Mo-O-Koordination wird bei festen und flüssigkristallinen Phasen von [Mo₂(O,CR)₄]_n

Verbindungen auch tatsächlich beobachtet^[5]. Die großen Mo-O-Abstände von 2.81 und 2.84 Å in **3** lassen allerdings vermuten, daß die Wechselwirkung relativ schwach ist.

Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von **2** und **3** in Lösung ist sehr ähnlich. Bei Raumtemperatur treten neben den Signalen des Anthracendicarboxylato- bzw. Naphthyridinyldioxido-Liganden nur zwei *t*Bu-Signale (Intensitätsverhältnis 2:1) auf. Dies deutet darauf hin, daß im zeitlichen Mittel eine C_{2v}-symmetrische Struktur vorliegt. Bei tiefen Temperaturen (2: – 80 °C, [D₈]THF; 3: – 50 °C, CD₃OD/CD₂Cl₂) spaltet das *t*Bu-Signal der Intensität 2 in zwei Signale auf. Es bildet sich dann das 1:1:1-Muster, wie es für ein Molekül, das wegen der oben beschriebenen Anordnung der Mo₂-Einheiten nur C₂-Symmetrie aufweisen kann, erwartet wird. Offensichtlich können die beiden schwachen Mo₂-O-Bindungen zwischen den „Monomeren“ leicht gebrochen werden ($\Delta G^\ddagger \approx 9\text{--}10\text{ kcal mol}^{-1}$), was zu einer gemittelten Struktur mit Spiegelebene und einer scheinbar linearen (oder zumindest nahezu linearen) Mo₄-Kette führt. Die starren verbrückenden Liganden zwingen bei der C_{2v}-Struktur die „inneren“ Mo-Atome zu einem Abstand von lediglich 2.4–2.7 Å.

Der 1,8-Anthracendicarboxylato- und der 1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-Ligand entsprechen sich stereochemisch (siehe Schema 1). Daher sollten sich die Mo₄-Ketten in **2** und **3** weitgehend ähneln. Dagegen unterscheiden sich die beiden Moleküle im Grad der Elektronenwechselwirkung stark.

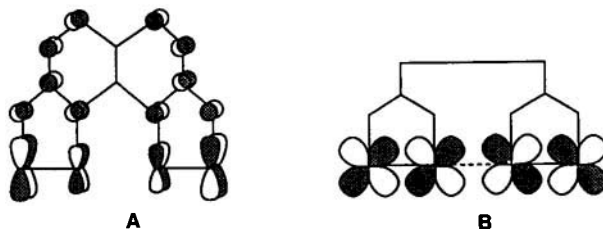


Schema 1. Stereochemische Äquivalenz der beiden Liganden Anthracendicarboxylat und Naphthyridinyldioxid.

Die Verbindung **3** wird in THF in zwei, 373 mV getrennten Schritten oxidiert (dies entspricht der Entfernung von Elektronen aus den Mo-Mo- δ -Orbitalen), während für **2** der entsprechende Abstand zu lediglich 100 mV geschätzt wurde. Die genaue Größe von $\Delta E_{1/2}$ kann für **2** wegen der konkurrierenden Entfernung von Elektronen aus dem Anthracenliganden nicht bestimmt werden, jedoch beträgt beim analogen Wolfram-Komplex $\Delta E_{1/2}$ nur 156 mV. (In Wolfram-Verbindungen ist die Kopplung stets stärker als in den Molybdänanaloga^[2].) Die Kopplung in **3** ähnelt der im Creutz-Taube-Ion **8** ($\Delta E_{1/2} = 390\text{ mV}$)^[6].



Da der Grad der Elektronenwechselwirkung zwischen den Mo₂-Einheiten bei **2** und **3** sehr stark differiert, nehmen wir an, daß bei **3** die Kopplung über die Naphthyridin-Brücke erfolgt. Diese Annahme wird durch Fenske-Hall-MO-Berechnungen^[7] gestützt, aus denen sich eine starke Wechselwirkung zwischen den Mo-Mo- δ - und den Naphthyridin- π -Orbitalen ergibt (siehe Schema 2, A). Dagegen zeigen zwei linear angeordnete Mo-Mo-Vierfachbindungen, die 2.4 Å voneinander entfernt sind, nur geringfügige Orbitalmischung zwischen ihren in- und out-of-phase-Kombinationen.



Schema 2. A = HOMO von **3** nach Fenske-Hall-MO-Berechnungen; es besteht zu 60 % aus den Mo-Mo- δ -Orbitalen. B = HOMO eines analog zu **3** aufgebauten Ru₂-Dimers.

Die Verhältnisse bei linear angeordneten Ru₂-Dimeren, deren HOMO sowohl die M-M- π^* - als auch die M-M- π -Wechselwirkung enthält (siehe Schema 2, B), könnten vollkommen anders sein. Daher glauben wir, daß Polymere mit steifen Ketten, wie in **1** und **4** schematisch dargestellt, je nach Wahl von Metall und Brückenligand Eigenschaften eines Isolators, eines Halbleiters oder eines Metalls aufweisen können.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter Inertgas (N₂) ausgeführt; außerdem wurden wasserfreie und entgaste Lösungsmittel verwendet.

6 wurde analog zu [Mo₂(O₂CCH₃)₂(CH₃CN)₆](BF₄)₂ [**3a**] hergestellt.

7 wurde aus **5** (0.524 g, 0.88 mmol) und **6** (0.716 g, 0.88 mmol) in CH₃CN durch 24 h Erhitzen auf 70 °C erhalten. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum blieb ein pfirsichfarbenes Pulver zurück, das nach wiederholtem Waschen mit Toluol laut ¹H-NMR-Spektrum einen Reinheitsgrad von 89 % aufwies.

Zur Synthese des vierkernigen Komplexes **3** wurde eine auf 0 °C gehaltene Lösung von Na₂O₂N₂C₈H₄ (0.138 g, 0.67 mmol) [**3b**] zu einer auf 0 °C gehaltenen Lösung von **7** (0.800 g, 1.28 mmol) in THF gegeben. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit THF extrahiert. Die Extrakte wurden durch Celite filtriert, eingedunstet und auf – 20 °C gekühlt. Die Ausbeute betrug 0.520 g (70 %) an orangefarbenen Kristallen.

Polymer **4** konnte erhalten werden, indem eine Lösung von [Mo₂(O₂-*n*-C₁₁H₂₃)₂(CH₃CN)₆](BF₄)₂ (0.485 g, 0.48 mmol) in THF mit einer Lösung von Na₂O₂N₂C₈H₄ (0.099 g, 0.48 mmol) in Methanol behandelt, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit Toluol extrahiert wurde. Die Elementaranalyse des Polymers ist mit der Formel Na[Mo₂(O₂-*n*-C₁₁H₂₃)₂(O₂N₂C₈H₄)₂]₂₀(CH₃CN)₂(BF₄) in Einklang.

Eingegangen am 15. Februar 1991 [Z 4448]

CAS-Registry-Nummern:

3, 134078-46-9; **5**, 55946-68-4; **6**, 134078-47-0; **7**, 134078-49-2; Mo, 7439-98-7.

- [1] M. Ballauff, *Angew. Chem.* **101** (1989) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 253.
- [2] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8921, sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] a) F. A. Cotton, A. H. Reid, Jr., W. Schwotzer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 3965; C. D. Garner, W. Clegg, G. Pimblett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1257; b) G. R. Newkome, S. J. Garbis, V. K. Majestic, F. R. Fronczek, G. Chiari, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 833.
- [4] Kristalldaten von **3** bei – 169 °C: $a = 15.714(3)$, $b = 15.923(2)$, $c = 15.109(2)$ Å, $\alpha = 113.37(1)$, $\beta = 104.50(1)$, $\gamma = 66.51(1)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.494\text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $P\bar{1}$. Von den 10 939 gemessenen Reflexen ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) galt für 6656 $F > 3\sigma(F)$. Die Struktur wurde mit der üblichen Kombination von Direkten Methoden (MULTAN 78) und Fourier-Synthese gelöst. Alle Wasserstoffatombestimmungen wurden unter der Annahme idealer Geometrien und mit $d(\text{C-H}) = 0.95$ Å berechnet. Diese berechneten Positionen wurden bei den letzten Verfeinerungszyklen festgehalten. Die Verfeinerung lieferte $R = 0.0612$ und $R_w = 0.0641$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55257, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, F. D. Darrington, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1481.
- [6] D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **60** (1984) 114; H. S. Lim, J. Barclay, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1460.
- [7] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 768.