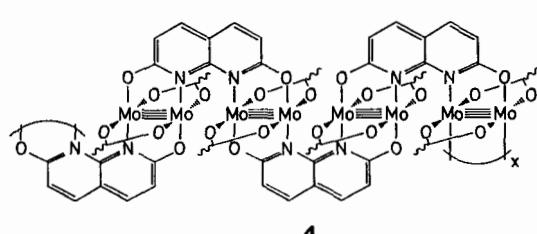
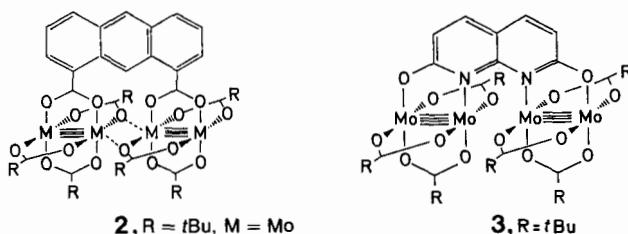


anisotrop, O-Atome isotrop verfeinert; 85 verfeinerte Parameter;  $R(R_w) = 0.028$  (0.032) für Reflexe mit  $w = (\sigma|F|^2 + 0.0002|F|^2)^{-1}$ .  $R_w = 0.042$  für alle 5075 Reflexe; Restelektronendichte (max.) =  $1.0 \text{ eA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zu Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55288, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] T. Srikrishan, S. Partasarathy, *Z. Kristallogr.* **131** (1970) 186–195.
- [7] J. M. Longo, P. M. Raccah, *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. Jeitscho, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1977) 73–74.
- [14] T. Hörlin, T. Niklewski, M. Nygren, *Chem. Scr.* **13** (1978) 201.

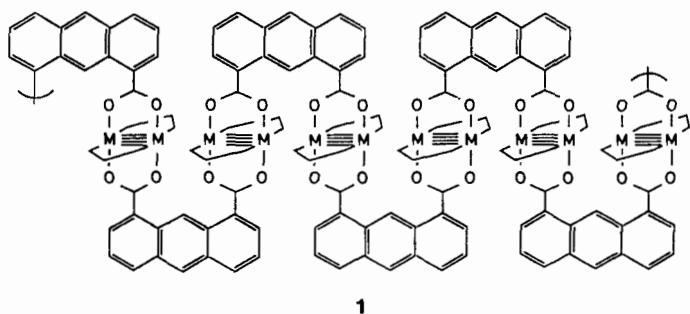


# **1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-verbrückte Mo-Mo-Vierfachbindungssysteme; Modellsubstanzen für lineare kettensteife Polymere**

Von Roger H. Cayton, Malcolm H. Chisholm\*,  
John C. Huffman und Emil B. Lobkovsky

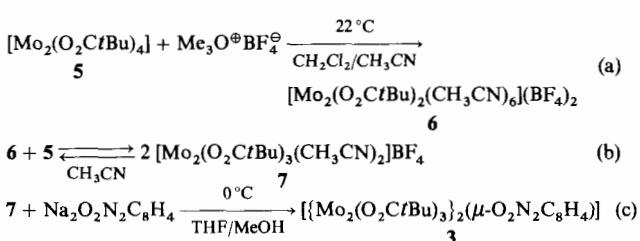
*Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet*

Die Reaktionen zwischen 1,8-Anthracenedicarbonsäure und Verbindungen des Typs  $[Mo_2(O_2CR)_4]$  führen zu Substanzen, die man als kettensteife Polymere – wie in 1 veranschaulicht – formuliert<sup>[11]</sup>. Diese Materialien neigen dazu, in THF unlöslich zu werden, wenn der Polymerisationsgrad x



gegen 10 geht. In der Hoffnung, löslichere Polymere zu erhalten, testeten wir langkettige Carboxylate (Seifen)  $\text{RCO}_2^-$  als Liganden. Das Dimer  $\{[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}^{\text{t-Bu}})_3]_2(\mu-\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4)\}$  **2** wurde bereits synthetisiert und ziemlich gründlich untersucht<sup>[2]</sup>. Es konnten jedoch keine Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren.

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



Molekülstruktur<sup>[4]</sup> ist in Abbildung 1 zu sehen. Entlang der Mo<sub>4</sub>-„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

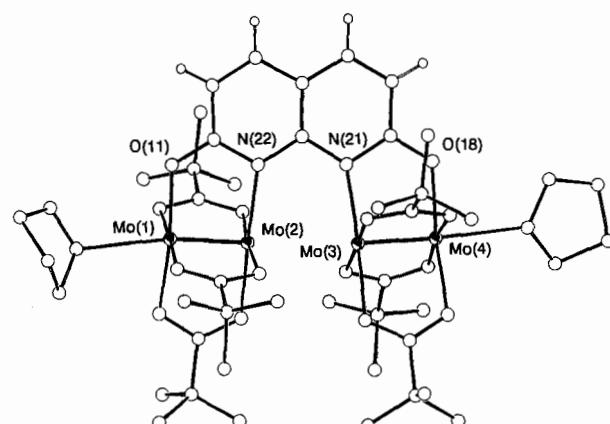


Abb. 1. Kugel-Stab-Darstellung der Struktur von **3** · 2THF im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å]: Mo(1)-Mo(2) 2.0960(3), Mo(2)-Mo(3) 3.171(1), Mo(3)-Mo(4) 2.0963(4), Mo(1)-O(THF) 2.5596(4), Mo(4)-O(THF) 2.4943(4), Mo(1)-O(11) 2.0626(4), Mo(4)-O(18) 2.0662(4), Mo(2)-N(22) 2.1871(4), Mo(3)-N(21) 2.1682(5), Mo-O(pivalat) 2.11(1)

$\text{Mo}_2$ -Einheiten sind etwas gegeneinander gedreht ( $\text{Mo}-\text{Mo}$   $149^\circ$ ), da so ein  $\mu$ -Carboxylatoligand der  $\text{Mo}_2$ -Einheit ein Mo-Atom der nächsten  $\text{Mo}_2$ -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  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ -

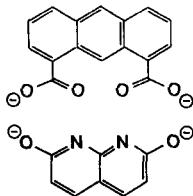
[\*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. R. H. Cayton, Dr. J. C. Huffman,  
Dr. E. B. Lobkovsky  
Department of Chemistry and Molecular Structure Center  
Indiana University  
Bloomington, IN 47405 (USA)

[\*\*] 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.

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

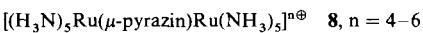
Die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2** und **3** in Lösung ist sehr ähnlich. Bei Raumtemperatur treten neben den Signalen des Anthracencarboxylato- bzw. Naphthyridinyldioxido-Liganden nur zwei *tBu*-Signale (Intensitätsverhältnis 2:1) auf. Dies deutet darauf hin, daß im zeitlichen Mittel eine  $C_{2v}$ -symmetrische Struktur vorliegt. Bei tiefen Temperaturen (**2**:  $-80^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_5]\text{THF}$ ; **3**:  $-50^\circ\text{C}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) spaltet das *tBu*-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  $\text{Mo}_2$ -Einheiten nur  $C_2$ -Symmetrie aufweisen kann, erwartet wird. Offensichtlich können die beiden schwachen Mo<sub>2</sub>-O-Bindungen zwischen den „Monomeren“ leicht gebrochen werden ( $\Delta G^\ddagger \approx 9-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), was zu einer gemittelten Struktur mit Spiegelebene und einer scheinbar linearen (oder zumindest nahezu linearen)  $\text{Mo}_4$ -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-Anthracencarboxylato- und der 1,8-Naphthyridinyl-2,7-dioxido-Ligand entsprechen sich stereochemisch (siehe Schema 1). Daher sollten sich die  $\text{Mo}_4$ -Ketten in **2** und **3** weitgehend ähneln. Dagegen unterscheiden sich die beiden Moleküle im Grad der Elektronenwechselwirkung stark.

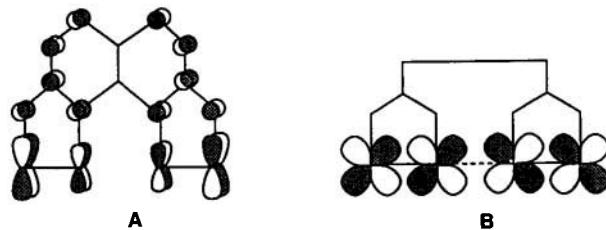


Schema 1. Stereochemische Äquivalenz der beiden Liganden Anthracencarboxylat und Naphthyridinyldioxid.

Die Verbindung **3** wird in THF in zwei, 373 mV getrennten Schritten oxidiert (dies entspricht der Entfernung von Elektronen aus den Mo-Mo- $\delta$ -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<sup>[21]</sup>.) Die Kopplung in **3** ähnelt der im Creutz-Taube-Ion **8** ( $\Delta E_{1/2} = 390 \text{ mV}$ )<sup>[6]</sup>.



Da der Grad der Elektronenwechselwirkung zwischen den  $\text{Mo}_2$ -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<sup>[7]</sup> gestützt, aus denen sich eine starke Wechselwirkung zwischen den Mo-Mo- $\delta$ - und den Naphthyridin- $\pi$ -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- $\delta$ -Orbitalen. B = HOMO eines analog zu **3** aufgebauten  $\text{Ru}_2$ -Dimers.

Die Verhältnisse bei linear angeordneten  $\text{Ru}_2$ -Dimeren, deren HOMO sowohl die M-M- $\pi^*$ - als auch die M-M- $\pi$ -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 ( $\text{N}_2$ ) ausgeführt; außerdem wurden wasserfreie und entgaste Lösungsmittel verwendet. **6** wurde analog zu  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  [3a] hergestellt. **7** wurde aus **5** (0.524 g, 0.88 mmol) und **6** (0.716 g, 0.88 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  durch 24 h Erhitzen auf  $70^\circ\text{C}$  erhalten. Nach dem Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum blieb ein pfirsichfarbenes Pulver zurück, das nach wiederholtem Waschen mit Toluol laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einen Reinheitsgrad von 89 % aufwies.

Zur Synthese des vierkernigen Komplexes **3** wurde eine auf  $0^\circ\text{C}$  gehaltene Lösung von  $\text{Na}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_8\text{H}_4$  (0.138 g, 0.67 mmol) [3b] zu einer auf  $0^\circ\text{C}$  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, eingeeigt und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Ausbeute betrug 0.520 g (70%) an orangefarbenen Kristallen.

Polymer **4** konnte erhalten werden, indem eine Lösung von  $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$  (0.485 g, 0.48 mmol) in THF mit einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_8\text{H}_4$  (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  $\text{Na}[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{11}\text{H}_{23})_2(\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_8\text{H}_4)_2]_{20}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{BF}_4)$  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  $-169^\circ\text{C}$ :  $a = 15.714(3)$ ,  $b = 15.923(2)$ ,  $c = 15.109(2)$  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  $\text{P}1$ . Von den 10 939 gemessenen Reflexen ( $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ ,  $6^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ) galt für  $6656 F > 3\sigma(F)$ . Die Struktur wurde mit der üblichen Kombination von Direkten Methoden (MULTAN 78) und Fourier-Synthese gelöst. Alle Wasserstoffatomepositionen wurden unter der Annahme idealer Geometrien und mit  $d(\text{C}-\text{H}) = 0.95$  Å berechnet. Diese berechneten Positionen wurden bei den letzten Verfeinerungsschleifen 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.