

Polyoxomolybdat-Riesenringe sind im Kristall über Mo-Mo-Brücken zu parallelen Ketten verknüpft. Die eingezeichneten Balken verdeutlichen dies. Ein Ring ist vollständig wiedergegeben. Bei den anderen sind nur die auf dem Äquator der Einheiten liegenden 14 Molybdänatome angegeben. Mehr über dieses ungewöhnliche System bietet der Beitrag von A. Müller et al. auf den folgenden Seiten.

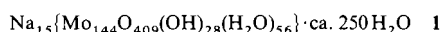
## Ungewöhnliche Polyoxomolybdate: zu Ketten verknüpfte Riesenringe\*\*

Achim Müller,\* Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge,  
Marc Schmidtman, Frank Peters, Carsten Menke und  
Jochen Meyer

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

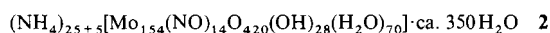
In biologischen Systemen werden komplizierte Verbindungen stufenweise aufgebaut. Dank der Möglichkeit, elementare Bausteine oder deren Abkömmlinge unterschiedlich zu verknüpfen, kann auch der Chemiker eine große Vielfalt wichtiger Substanzen synthetisieren. Hierbei kommt sicherlich bestimmten Baueinheiten – einfachen anionischen Teilchen des Typs  $\text{EO}_n^{m-}$  ( $\text{E}$  = Element des p- oder d-Blocks in hoher Oxidationsstufe), die zum Teil auch außerhalb des Arbeitsplatzes des Chemikers von Bedeutung sind – eine Sonderrolle zu.<sup>[1–5]</sup> Letzteres zeigt auch ein Blick auf Beispiele aus der Geo- (Silicate) und Biosphäre (Diatomeen). Nachdem es uns bereits gelungen war, diskrete Gebilde – selbst mit einer relativen Molekülmasse in der Größenordnung von Proteinmolekülmassen – zu isolieren,<sup>[3]</sup> erfolgte jetzt der nächste Schritt auf einem verheißungsvollen Weg: die weitere Verknüpfung derartiger „Riesenteilchen“.

Durch stufenweise Reduktion salzsaurer Lösungen, die neben Polymolybdat-Ionen  $\text{Na}^+$ -Ionen enthalten, läßt sich die gemischtvalente (Typ III nach Robin und Day), diamagnetische, blaue Verbindung **1**<sup>[6,7]</sup> isolieren. Sie entsteht dabei zum Teil mit



niedrigem Kristallinitätsgrad, zum Teil aber auch in Form gut ausgebildeter, trikliner Kristalle (zu dieser Problematik vgl. Lit.<sup>[3b]</sup>) und wurde mit spektroskopischen Methoden (Vis/NIR-, IR-, Raman- und ESR-Spektroskopie), durch Elementaranalysen (auch an Einkristallen) und manganometrische Redox-titration sowie röntgenographisch<sup>[6]</sup> charakterisiert (Angaben zur Fehlergrenze siehe unten und in Lit.<sup>[7]</sup>).

Eine relativ aufwendige Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> ergab, daß in **1** zu Ketten verknüpfte Ringe vorliegen (Abb. 1), die den Ringen in der von uns kürzlich beschriebenen Verbindung **2**<sup>[3]</sup> ähneln (Abb. 2). Die triklin Elementarzelle



von **1** enthält zwei kristallographisch unabhängige, ringförmige  $\{\text{Mo}_{144}\text{O}_{409}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{56}\}$ -Baueinheiten, die zwei verschiedene Inversionszentren besetzen. Da deren Strukturen sehr ähnlich sind, werden sie im folgenden gemeinsam besprochen. Die Verknüpfung zweier benachbarter Ringe erfolgt formal über vier Mo-O-Mo-Gruppen (die Mo-Positionen entsprechen  $(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}=\text{O}$ -Positionen in **2**) in einer Art Kondensation (vgl. Abb. 2). Auffallend ist die Ähnlichkeit der ringförmigen Baueinheiten in **1** und **2** vor allem bezüglich des Vorliegens von jeweils 14  $\{\text{Mo}_8\}$ -Basisfragmenten (siehe Abb. 2), die im übrigen in zahlreichen Riesenclustern vorkommen.<sup>[3–5]</sup> Darüber hinaus sind auch die OH-Gruppen und die („an“)reduzierten

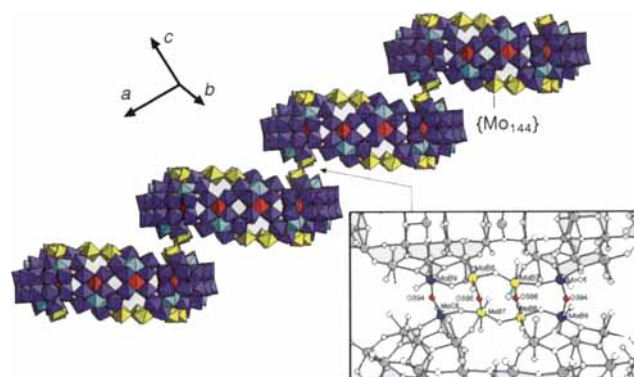


Abb. 1. Polyederdarstellung einer herausgegriffenen Kette in **1** und Verdeutlichung des Verknüpfungstyps durch Kugel-Stab-Wiedergabe (vergrößert; Verknüpfungszentren identisch mit kristallographischen Inversionszentren). Farbcodierung der Polyeder: Mo-Oktäeder: blau; pentagonale Bipyramiden in den Zentren der  $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten: türkis; die die  $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten verknüpfenden  $\{\text{Mo}_2\}^{2+}$ -Gruppen: gelb;  $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten: rot.

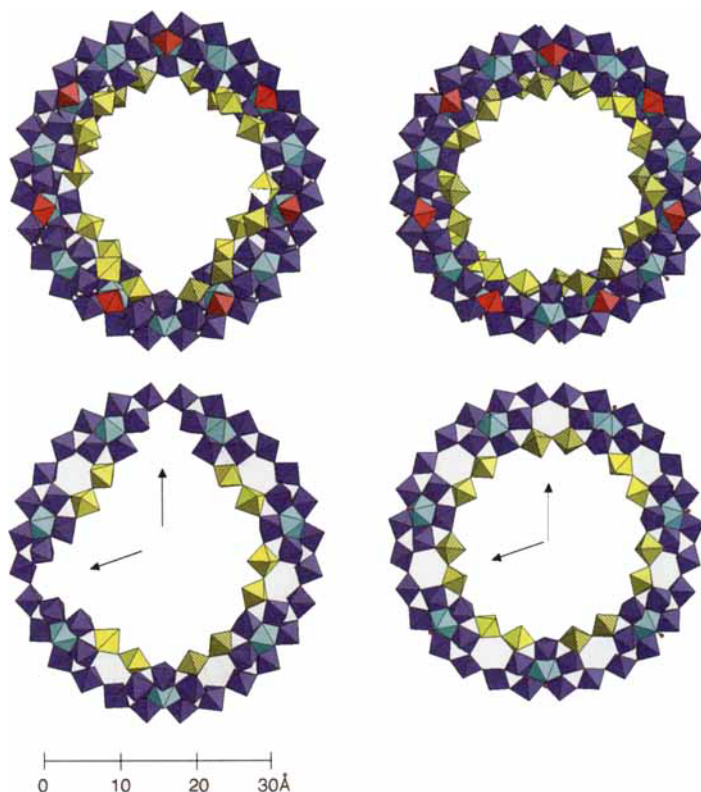


Abb. 2. Vergleich der Ringe in **1** (links) und **2** (rechts). Oben: vollständige Ringe; unten: Wiedergabe der oberen Hälfte der Ringe zur Verdeutlichung der fehlenden  $\{\text{Mo}_2\}$ -Einheiten in **1**. An den Positionen, an denen Pfeile (und in **2** auch schraffierte gelbe Polyeder) angegeben sind, fehlen die  $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen in **1**. An den Mo-Positionen von **2**, die zu Brücken in **1** gehören, liegen  $(\text{H}_2\text{O})\text{Mo}=\text{O}$ -Funktionen vor. Die durch Schraffur in **1** gekennzeichnete Position ist zu ca. 50% mit einer  $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppe besetzt (Farbcode wie in Abb. 1).

Mo-Zentren in beiden Verbindungen **1** und **2**<sup>[3a]</sup> gleich positioniert. In **2** werden die  $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten an der oberen und unteren Innenseite des Ringes durch je 7 (insgesamt also 14)  $\{(\text{H}_2\text{O})\text{O}_2\text{Mo}-\text{O}-\text{MoO}_2(\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$ -Einheiten ( $\equiv \{\text{Mo}_2\}^{2+}$ ) so verknüpft, daß annähernd eine  $D_{7d}$ -Symmetrie resultiert.<sup>[3]</sup> Wie in Abbildung 2 unten zu sehen ist, fehlen insgesamt 5 dieser Verknüpfungseinheiten in **1**. Dies korreliert damit, daß die Ringe in **1** an diesen Stellen (etwas) „eingedrückt“ sind und daher ellipsenförmig aussehen. Formal ergibt sich also für die Ringe

[\*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, M. Schmidtman, Dipl.-Chem. F. Peters, Dipl.-Chem. C. Menke, Dipl.-Chem. J. Meyer  
Fakultät für Chemie der Universität  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld  
Telefax: Int. + 521/106-6003  
E-mail: amueller@cheops.chemie.uni-bielefeld.de

[\*\*] Wir danken Herrn Prof. Dr. G. M. Sheldrick (Universität Göttingen) für die Überlassung des noch nicht publizierten Programmes SHELXS-96.

(in **2** und **1**) folgendes Struktur- oder Aufbauprinzip: 14  $\{\text{Mo}_8\}$ -Einheiten werden durch 14  $\{\text{Mo}_1\}$ - und maximal 14  $\{\text{Mo}_2\}$ -Gruppen verknüpft (siehe Abb. 2;  $\{\text{Mo}_{154}\}$  bzw.  $\{\text{Mo}_{144}\}$  wegen partieller Besetzung in **1** entsprechend der Formel  $\{\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})_2\}_{14-x}\{\text{Mo}_9\text{O}_{26}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3\}_{14}$  ( $x = 5 \pm 1$ )). Bei den  $\{\text{Mo}_1\}$ -Einheiten handelt es sich um die Mo-Zentren, die die  $\{\text{Mo}_8\}$ -Fragmente in der Äquatorebene verknüpfen (vgl. Abb. 2 sowie Lit.<sup>[3a]</sup>).

Der wesentliche Unterschied bei der Synthese von **1** gegenüber der von **2** ist, daß als Reduktionsmittel nicht  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , sondern elementares Eisen verwendet wurde. Da unter den gewählten Reaktionsbedingungen (niedriger pH-Wert) bekanntlich Spezies mit den bereits erwähnten  $\{\text{Mo}_8\}$ -Fragmenten entstehen,<sup>[3,4]</sup> die im Zentrum eine pentagonale Bipyramide des Typs  $\text{Mo}(\text{NO})\text{O}_6$  oder  $\text{MoO}_7$  aufweisen, mußte der Ersatz einer  $\{(\text{ON})\text{Mo}\}^{3+}$ -Gruppe von **2** durch eine  $\{\text{OMo}\}^{4+}$ -Gruppe bei **1** zu einer niedrigeren negativen Ladung der bei der Synthese in Lösung vorliegenden Zwischenprodukte führen (vgl. hierzu Lit.<sup>[3-5]</sup>). Eine geringere Ladungsdichte erleichtert aber nach dem derzeitigen Kenntnisstand eine weitere Kondensation und führt wegen geringerer Nucleophilie zu einer geringeren Besetzung der  $\{\text{Mo}_2\}$ -Positionen, was offensichtlich bei der Bildung von **1** ebenfalls wesentlich ist. Grundsätzlich ist eine (relevante) Steuerung des Kondensationsgrades, d. h. der Teilchengröße, durch Änderung des pH-Wertes und des Reduktionsgrades (der Ladungsdichte) möglich. Eine Erhöhung der  $\text{H}^+$ -Konzentration begünstigt einen höheren Verknüpfungsgrad, zunehmende Ladungsdichte der Teilchen wirkt dem entgegen (diese Aussage gilt für den hier relevanten Bereich der  $\text{H}^+$ - und  $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Konzentrationen). Das Endprodukt bei hoher  $\text{H}^+$ -Konzentration ist, falls keine Reduktionsmittel zugesetzt werden,  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , das eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit zu **1** und **2** aufweist (koordinierte und nichtkoordinierte  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle).<sup>[9]</sup> Im übrigen hat sich die von uns früher gemachte Aussage,<sup>[4]</sup> daß in Molybdänblau-Lösungen Spezies vorliegen, die molekularem, hydratisiertem und protoniertem mehrkernigem Molybdäntrioxid der ungefähren Zusammensetzung  $(\text{MoO}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_p$  entsprechen, hiermit bestätigt, ebenso wie deren ringförmige Basisstruktur. Die strukturellen Unterschiede im Basisteil der Ringe von **1** und **2** sind so wenig charakteristisch, daß sie sich im IR- (d. h. nahezu nur bei einer typischen Bande bei ca.  $750\text{ cm}^{-1}$ ) und Vis/NIR-Spektrum nur sehr marginal niederschlagen. Die Ähnlichkeit der IR-Spektren ist eine Folge der wenig gekoppelten Schwingungen in Einheiten, die durch schwere Mo-Atome terminiert sind.<sup>[4]</sup>

Die Untersuchungen belegen die von uns vertretene These, daß man bei den Polyoxometallat-Ionen noch mit strukturell faszinierenden und auch – entsprechend der Einleitung – für die Materialforschung wichtigen Ergebnissen rechnen kann (vgl. hierzu im Kontext mit der Käfigstruktur von **1** z. B. die Forschung auf dem Gebiet der Zeolithe<sup>[10]</sup>). In **1** liegt beispielsweise eine Kette von verknüpften Elektronenspeichern vor! Darüber hinaus bestätigt sich erneut, daß offensichtlich eine Art Aufbauprinzip<sup>[11b]</sup> greift, und zwar basierend auf  $\{\text{Mo}_8\}$ -Fragmenten, die verschieden verknüpft werden können.<sup>[3,4]</sup>

Es ist besonders bemerkenswert, daß bei den oxidischen Phasen die angesprochene Strukturvielfalt nicht nur im molekularen Bereich gefunden wird, sondern auch bei makroskopischen Formen. Das zeigen besonders eindrucksvoll die kunstvollen Gebilde, die von einigen Zehntausend Arten eukaryontischer Einzeller, den Diatomeen, erzeugt werden. Hier werden allerdings die  $\text{XO}_4$ -Einheiten unter dissipativen Bedingungen verknüpft, d. h. unter Entropieexport im offenen System.<sup>[11,12]</sup> Daher stellt sich die Frage, ob man unter dissipativen Bedingungen (stationäre Nichtgleichgewichtszustände)<sup>[13]</sup> auch mit an-

deren  $\text{EO}_n$ -Basiseinheiten ähnliche makroskopische metastabile Strukturen erzeugen kann (entsprechend dissipativer Selbstorganisation). Auf jeden Fall ist aber davon auszugehen, daß durch Kenntnis der intrinsischen Eigenschaften der Reaktionssysteme und die richtige Wahl der Reaktionsbedingungen auch in Zukunft im Bereich der Polyoxometallatchemie Strukturen von hoher Komplexität und hoher Funktionalität (vgl. die unter Lit.<sup>[4]</sup> aufgeführten Eigenschaften<sup>[14]</sup>) durch konservative Prozesse erzeugt werden können.

### Experimentelles

**1:** Eine Lösung von 50 g (206.7 mmol)  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (p.a.) in 450 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wird in einem 500-mL-Erlenmeyer-Kolben unter Rühren mit 32proz.  $\text{HCl}$  (p.a.) auf einen pH-Wert von ca. 0.8 eingestellt. Nach Zugabe von 500 mg (9 mmol) Eisenpulver (Merck, 150  $\mu\text{m}$ ) wird der mit einem Uhrglas abgedeckte Kolben ( $\text{H}_2$ -Entwicklung) bei  $20^\circ\text{C}$  stehengelassen. Nach 24 h werden erneut 500 mg Eisenpulver zu der nunmehr tiefblauen Reaktionsmischung gegeben und diese weiter *erschütterungsfrei* (zur besseren Kristallbildung) stehengelassen. Nach 5–6 Wochen wird **1** unter Schutzgas über eine Glasfritte abgetrennt und in einem Exsikkator (Argon-Atmosphäre) über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Ausbeute: 10.5 g (27.4%, bezogen auf eingesetztes Mo). **1** läßt sich in kürzerer Zeit auch bei höherer Temperatur erhalten, dann jedoch ohne signifikanten kristallinen Anteil.

Charakterisierung von **1:** IR (KBr, unter Argon, einige charakteristische Banden):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1614 (\text{m}, \delta(\text{H}_2\text{O})), 995 (\text{sh}), 972 (\text{m}), 911 (\text{w-m}), (\nu(\text{Mo}=\text{O})), 810 (\text{sh}), 746 (\text{s}), 713 (\text{m}), 633 (\text{s}), 557 (\text{s})$ . Vis/NIR (entgastetes  $\text{H}_2\text{O}$ , mit  $\text{HCl}$  auf pH 1.5 eingestellt):  $\lambda [\text{nm}]$  ( $\epsilon_{\text{M}} [10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ ) = 745 (1.7, Intervallenz-Charge-Transfer (IVCT)), 1060 (1.4, IVCT); Banden in entgastem Methanol: 745, 1045; zur Kontrolle Banden im Vis/NIR-Spektrum (KBr-Preßling, in Transmission):  $\approx 750, 1080$ . (Der von der Zahl der  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Zentren abhängige  $\epsilon$ -Wert ist auch bei Kettenbruch in Lösung interpretierbar.)

Eingegangen am 20. September 1996 [Z9574]

**Stichworte:** Cluster · Makrocyclen · Molybdän · Polyoxometallate · Supramolekulare Chemie

- [1] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, 1984; H. J. Rösler, *Lehrbuch der Mineralogie*, 3. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984; M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* 1991, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 34; A. Müller, *Nature* 1991, 352, 115; *From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994; M. I. Khan, J. Zubietta, *Prog. Inorg. Chem.* 1995, 43, 1–149; A. Müller, C. Beugholt, *Nature* 1996, 383, 296; b) A. Müller, H. Reuter, S. Dillinger, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2328.
- [2] J.-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *De la solution à l'oxyde*, InterEditions/CNRS Éditions, Paris, 1994.
- [3] a) A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem.* 1995, 107, 2293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2122; b) A. Müller, E. Diemann, B. Hollmann, H. Ratajczak, *Naturwissenschaften* 1996, 83, 321.
- [4] A. Müller, J. Meyer, E. Krickemeyer, E. Diemann, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1296; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1206.
- [5] A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, W. Plass, A. Proust, L. Dloczik, C. Menke, J. Meyer, R. Rohlfing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1994, 620, 599; A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, A. Proust, C. Beugholt, U. Bergmann, *Angew. Chem.* 1994, 106, 897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 849; A. Müller, W. Plass, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H. Bögge, A. Armatage, C. Beugholt, U. Bergmann, *Monatsh. Chem.* 1994, 125, 525; A. Müller, H. Bögge, E. Krickemeyer, S. Dillinger, *Bull. Pol. Acad. Sci. (Chem.)* 1994, 42, 291.
- [6] **1:** Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 2540.9(7)$ ,  $b = 3415.3(8)$ ,  $c = 4510.2(14)$  pm,  $\alpha = 91.28(2)$ ,  $\beta = 92.14(2)$ ,  $\gamma = 100.59(2)^\circ$ ,  $V = 38429(18) \times 10^6 \text{ pm}^3$  ( $\mu = 23.9 \text{ cm}^{-1}$ );  $Z = 2$ ; Lösung mit Direkten Methoden,  $R = 0.124$  für 39487 unabhängige Reflexe ( $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ); Siemens-R3m/V-Diffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Wegen der sehr langen Meßzeit wurden die tiefblauen Kristalle aus der Mutterlauge in Öl eingebettet und die Messung bei  $-70^\circ\text{C}$  durchgeführt. (Messungen an mehreren Kristallindividuen ergaben übrigens gleiche Resultate.) Der Datensatz wurde bis zu einem  $2\theta$ -Wert von  $39^\circ$  gemessen. Die Lösung der Struktur gelang mit dem Programm SHELXS-96 (Prof. G. M. Sheldrick, Universität Göttingen), wobei die Verfeinerung mit dem vom selben Autor erstellten Programm SHELXL-93 erfolgte. Ein Vergleich der Strukturen von **1** und **2** ergab, daß die anstelle der elektronisch gegenüber den  $\text{Mo}^{\text{V}}$ -Zentren abgeschirmten  $\text{Mo}(\text{NO})$ -Gruppen in **2** [3, 5] eingebauten  $\text{Mo}=\text{O}$ -Gruppen in **1**  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ -Zentren entsprechen, daß in **1** und **2** eine



nahezu identische Verteilung von („an“)reduzierten Mo-Zentren, H<sub>2</sub>O- und OH-Liganden vorliegt und daß in 1 an den Verknüpfungsstellen der Ringe eine symmetrische  $O=Mo-O-Mo(H_2O) \leftrightarrow (H_2O)Mo-O-Mo=O$ -Fehlordnung gefunden wird. Die Interpretation der Fehlordnung an den Verknüpfungsstellen ist chemisch motiviert. Kristallographisch könnte die Verteilung der Elektronendichte grundsätzlich auch mit dem Vorliegen der Einheit  $HO-Mo-O-Mo-OH$  interpretiert werden. Für unsere Deutung spricht, daß wir die angegebene Fehlordnung in anderen Strukturen mit analoger Verknüpfung auflösen konnten und die vergleichbare  $O=Mo(H_2O) \leftrightarrow (H_2O)Mo=O$ -Fehlordnung darüber hinaus in zahlreichen Verbindungen gefunden wird. Ferner ist bei allen Molybdänatomen mit zwei (*trans*-ständigen) oder drei nicht verbrückenden Sauerstoffliganden (insgesamt 52) immer ein Atom dieses Types zweifach protoniert (Vorliegen eines H<sub>2</sub>O-Liganden). Die Na<sup>+</sup>-Ionen sind im weiträumigen, von H<sub>2</sub>O-Molekülen aufgespannten Gitter sowie in den Kanälen oder zentralen Hohlräumen wie bei vergleichbaren Silicaten so fehlgeordnet, daß nicht alle Positionen ermittelt werden konnten. Daher wurden zur Sicherheit mehrere Natriumanalysen an Einkristallen durchgeführt. Der dabei erhaltene etwas höhere Na-Wert als der Formel von 1 entspricht, korreliert mit dem Befund, daß ein entsprechend hoher Chlorgehalt elementaranalytisch gefunden wurde (< ca. 0.4% Na und Cl). Wegen des Vorliegens von ca. 1000 Atomen in der asymmetrischen Einheit von 1 ist davon auszugehen, daß es sich um eine der kompliziertesten anorganischen Strukturen handelt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-406337 angefordert werden. – Die Abbildungen wurden mit dem Programm DIAMOND („Diamond, Informationssystem für Kristallstrukturen“ von Dr. K. Brandenburg, Universität Bonn) erstellt.

- [7] Die angegebene Formel weist unter anderem wegen der Größe der Baueinheiten, der Komplexität der Struktur und der Qualität der Messung – aber auch wegen der Fehlordnung – eine Fehlerbreite auf. Die Zahl der Sauerstoff- und Molybdänatome sollte unter Berücksichtigung der Fehlordnung, die nur in den {Mo<sub>2</sub>}-Gruppen auftritt,  $409 \pm 5$  bzw.  $144 \pm 2$  betragen und die Anionenladung  $15 \pm 3$  (vgl. Lit. [6]) sein. Das Ergebnis der manganometrischen Titration und der Extinktionskoeffizient der IVCT-Bande bei höherer Energie des Typs  $Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$  zeigen, daß in 1 wie in 2 (ohne Berücksichtigung der elektronisch inerten, diamagnetischen Mo(NO)-Gruppen)  $33 \pm 3$  Molybdänzentren (formal) reduziert sind, die wie in 2 (vgl. Lit. [3]) unter den {Mo<sub>2</sub>}- und {Mo<sub>3</sub>}-Gruppen zu finden sind [8]. Der entsprechend der Anionenladung von 2 [3a] sich ergebende Wert für die Zahl der Elektronen im 4d-Pseudoband (aufgespannt durch „Mo<sup>V</sup>-Zentren“) stimmt nahezu mit diesem Wert ( $33 \pm 3$ ) überein, wenn man die angegebene untere Fehlergrenze (20 – als realistische Anionenladung) zugrunde legt.
- [8] Die gemischvalente Verbindung 1 weist eine gewisse Phasenbreite bezüglich der Stöchiometrie auf, ein Phänomen, das in Metall-Chalkogenid-Festkörperstrukturen sicherlich verbreiteter ist, als häufig angenommen wird („... progress is still blocked by a slavish devotion to the cult of the molecule and a naive faith in the general applicability of Dalton's laws of chemical combination.“: N. N. Greenwood, *Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry*, Butterworths, London, 1968, S. 5). Diesen Typ von Verbindung findet man übrigens häufig bei gemischvalenten Übergangsmetallchalkogeniden, die aber gerade deshalb wichtige physikalische Eigenschaften – z. T. sogar die der Supraleitung – haben können (*Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer, Dordrecht, 1991). Das Anion von 1 hat interessanterweise die gleiche Zusammensetzung wie die Wasserstoff-Molybdänbronzen H<sub>2</sub>MoO<sub>3</sub> (Elektronen- und Protonenleiter sowie -speicher; siehe auch *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides* (Hrsg.: C. Schlenker), Kluwer, Dordrecht, 1989).
- [9] Siehe z. B.: A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1995, S. 1462–1463.
- [10] P. Ball, *Designing the Molecular World*, Princeton University Press, Princeton, 1994, S. 66–73; *Chemie der Zukunft – Magie oder Design?*, VCH, Weinheim, 1996, S. 73–82; Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH, Weinheim, 1992.
- [11] S. Mann, G. A. Ozin, *Nature* 1996, 382, 313.
- [12] Vgl. auch *Biomimetic Materials Chemistry* (Hrsg.: S. Mann), VCH Publishers, New York, 1996.
- [13] G. Nicolis, I. Prigogine, *Exploring Complexity*, Freeman, New York, 1989.
- [14] 2 zeigt interessante Katalysatoreigenschaften bei der Bildung neuartiger Kohlenstoffkäfte (Sir H. Kroto, persönliche Mitteilung).

## Außergewöhnliche Schichtstruktur bei Fulleriden: Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines kaliumhaltigen Salzes mit C<sub>60</sub><sup>2-</sup>-Ionen\*\*

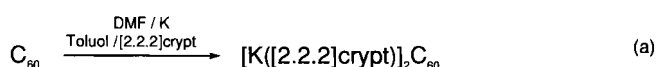
Thomas F. Fässler,\* Annette Spiekermann, Michael E. Spahr und Reinhard Nesper

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 66. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit<sup>[1]</sup> und des Ferromagnetismus<sup>[2]</sup> von Alkalimetall(A)-Fulleriden A<sub>3</sub>C<sub>60</sub> stehen Untersuchungen zum Magnetismus und zur Struktur von Verbindungen, die C<sub>60</sub><sup>n-</sup>-Ionen ( $n = 1-6$ ) enthalten, im Mittelpunkt des Interesses.<sup>[3, 4]</sup> Eine Vielzahl von Interkalationsverbindungen wurde hergestellt, häufig werden allerdings polykristalline Pulver erhalten, die Anionen mit statistischer Orientierungsunordnung enthalten.<sup>[3, 5-7]</sup>

Für das Verständnis der physikalischen Eigenschaften der Interkalationsverbindungen<sup>[8]</sup> ist insbesondere die Kenntnis der molekularen Strukturen der C<sub>60</sub>-Anionen und ihrer Wechselwirkung untereinander wichtig.<sup>[9]</sup> Symmetrierniedrigende Gitterschwingungen und intermolekulare Wechselwirkungen der Fullerid-Ionen werden beim Elektron-Phonon-Mechanismus der Supraleitfähigkeit diskutiert.<sup>[10-12]</sup> Die dreifache Entartung des LUMOs in MO-Modellen von C<sub>60</sub><sup>[13]</sup> hat entartete Grundzustände der Anionen zur Folge,<sup>[14]</sup> was zu einer Symmetrierniedrigung der Moleküle führen kann.<sup>[15]</sup> Während C<sub>60</sub><sup>-</sup> und C<sub>60</sub><sup>2-</sup>-Ionen die erwarteten paramagnetischen Eigenschaften aufweisen,<sup>[16]</sup> wird über die Art des Grundzustandes von C<sub>60</sub><sup>2-</sup> kontrovers diskutiert.<sup>[3, 17, 18]</sup>

Kürzlich beschrieben wir die Synthesen und Strukturen von [K([2.2.2]crypt)]-Salzen<sup>[19]</sup> mit paramagnetischen Trianionen der schwereren Homologen des Kohlenstoffs (E<sub>3</sub><sup>-</sup> mit E = Ge, Sn, Pb).<sup>[20]</sup> Die Salze wurden in guten Ausbeuten gebildet. Beim Versuch, das Trianion von C<sub>60</sub> zu synthetisieren [Gl. (a)] und als



Salz in kristalliner Form zu isolieren, wurde [K([2.2.2]crypt)]<sub>2</sub>-C<sub>60</sub> 1 in Form rautenförmiger, transparenter Kristalle erhalten. Unseres Wissens ist bisher nur eine Einkristallstrukturanalyse einer Verbindung mit geordneten Dianionen, (PPN)<sub>2</sub>C<sub>60</sub><sup>2-</sup>,<sup>[18]</sup> beschrieben, wobei allerdings die Fullerenmoleküle durch die Kationen vollständig voneinander getrennt sind. Wir berichten hier über die Struktur und die magnetischen Eigenschaften eines außergewöhnlichen alkalimetallhaltigen Fulleridsalzes, in dem schichtweise geordnete C<sub>60</sub><sup>2-</sup>- und [K([2.2.2]crypt)]<sup>+</sup>-Ionen auftreten.

Eine Einkristallstrukturanalyse<sup>[21]</sup> bei Raumtemperatur ergab für 1 die Raumgruppe C2/c. In der asymmetrischen Einheit der Elementarzelle konnte allerdings nur eine [K([2.2.2]crypt)]-Einheit lokalisiert werden. Eine Untersuchung der Kristalle bei

\*] Dr. T. F. Fässler, A. Spiekermann, Dipl.-Chem. M. E. Spahr, Prof. R. Nesper, Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. + 1/632-1149  
E-mail: faessler@inorg.chem.ethz.ch

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich gefördert. Wir danken Dipl.-Chem. H.-J. Muhr, Dr. M. Wörle und Prof. L. Venanzi für wertvolle Hinweise.