

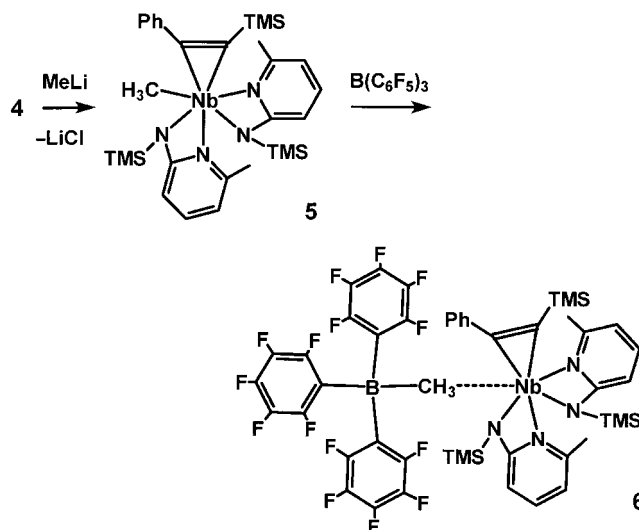
Neuartige Amidoniobkomplexe mit funktioneller Verwandtschaft zum $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$ -Ion**

Anke Spannenberg, Hans Fuhrmann, Perdita Arndt, Wolfgang Baumann und Rhett Kempe*

Niob- und Tantalverbindungen fristen im Vergleich zu Metallkomplexen der Gruppe 4 ein Schattendasein. Mögliche Gründe hierfür sind die außergewöhnlich interessanten Anwendungen der letztgenannten Verbindungen in der Olefinpolymerisation^[1] oder bei selektiven Verknüpfungen von α -Olefinen für die organische Synthese.^[2] Hoffnungen auf vielseitiger verwendbare Katalysatoren im Hinblick auf die funktionellen Gruppen zu verknüpfender Olefine stimulierten in letzter Zeit verstärkt die Suche nach katalytisch aktiven Spezies in der Gruppe 5,^[3] also nach Analoga der bekannten $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ -Ionen ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Amidoliganden könnten hierbei nützlich sein.^[4] Im folgenden wird über die erste kationische Amidoniobverbindung berichtet, die zur selektiven Verknüpfung von α -Olefinen verwendet werden kann.

Setzt man $[\text{NbCl}_3(\text{dme})(\text{PhC}\equiv\text{CTMS})]$ ^[5] (dme Dimethoxyethan, TMS = Trimethylsilyl) mit **1** (3 Äquiv.) um, entsteht der orangerote Alkinniobkomplex **2** (Schema 1). Dem IR-Spektrum und den ^{13}C -NMR-Daten von **2** zufolge liegt der Alkinligand als 4e-Donor vor.^[6] Der Niobacyclopropenring in **2** ist außergewöhnlich stabil und reagiert nicht mit Ketonen, Styroloxid, Alkinen und Olefinen, wie dies von Metallocen-Alkinkomplexen der Titantriade bekannt ist.^[7] Durch die Verwendung eines sterisch anspruchsvolleren Aminopyridinato(Ap)-Liganden sind auch Komplexe mit nur zwei Ap-

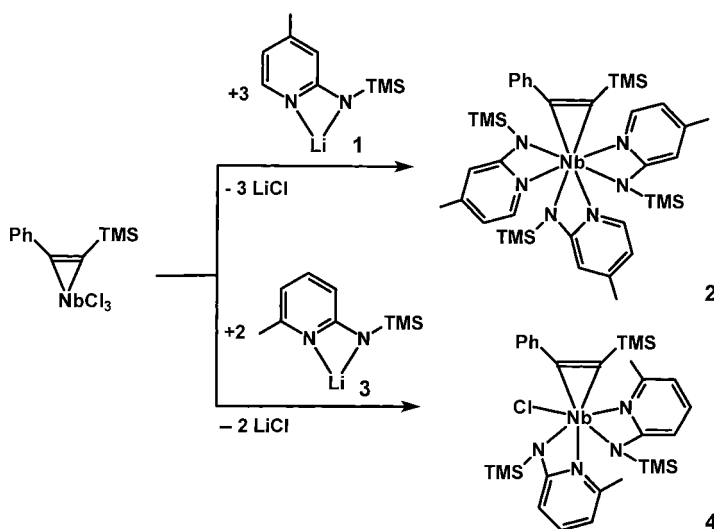
Liganden zugänglich. So führt die sonst analoge Umsetzung von $[\text{NbCl}_3(\text{dme})(\text{PhC}\equiv\text{CTMS})]$ mit **3** (2 Äquiv.) zu **4**. Setzt man **4** mit MeLi um, entsteht der Alkylkomplex **5** (Schema 2). Bei dieser Reaktion gibt es keinen Hinweis auf einen Angriff



Schema 2. Synthese von **5** und **6**.

am koordinierten Alkin oder am Ap-Liganden. Die NMR-Spektren von **4** und **5** enthalten vier Signalsätze für die Ap-Liganden und zwei für die koordinierten Alkineinheiten. Bei erhöhter Temperatur findet man eine Koaleszenz zu zwei Ap- und einem Alkin-Signalsatz. Demnach liegen in Lösung zwei Isomere vor, die sich durch Ligandenrotation innerhalb der NMR-Zeitskala ineinander umwandeln. Zusätzlich dazu befinden sich die zwei Ap-Liganden der beiden Isomere in chemisch unterschiedlichen Umgebungen und tauschen im untersuchten Temperaturbereich nicht aus. Der Röntgenstrukturanalyse^[8] von **5** zufolge liegen im Festkörper zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vor, deren Alkinliganden gegenüber dem Ap-Nb-Fragment verschiedene Orientierungen aufweisen (Abb. 1). Somit ist anzunehmen, daß sich die beiden in Lösung beobachteten Isomere durch Alkinrotation ineinander umwandeln. Unter Berücksichtigung dieser Annahme beträgt die Aktivierungsbarriere der Alkinrotation für **4** $\Delta G^\ddagger = 80 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Die Umsetzung von **5** mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ führt zu **6** (Schema 2), dessen NMR-Spektrum ($\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$) belegt, daß auch hier eine Alkinrotation stattfindet. Die Verbindung **6** ist die erste röntgenstrukturanalytisch^[8] charakterisierte, „zwitterionische“ Verbindung eines Metalls der Gruppe 5, in der ein apicaler Alkyl ligand durch ein Boran partiell abstrahiert wurde (Abb. 2). Ähnliche Verbindungen wurden für Metallkomplexe der Titantriade beschrieben^[9] und können zum Vergleich herangezogen werden. Der $\text{Nb-C}(\text{Me}_{\text{Brücke}})$ -Abstand liegt mit $2.611(5) \text{ \AA}$ im Bereich der für Zirconocen-Verbindungen gefundenen Werte ($2.55\text{--}2.67 \text{ \AA}$).^[9] Dasselbe gilt auch für den $\text{B-C}(\text{Me}_{\text{Brücke}})$ -Abstand. Der C-C -Abstand des koordinierten Alkins in **6** beträgt $1.313(6) \text{ \AA}$. Dieser Wert entspricht sehr gut dem einer $\text{C}(\text{sp}^2)=\text{C}(\text{sp}^2)$ -Bindung ($1.321(13) \text{ \AA}$)^[10] und ist für ein 4e-Donor-Alkin zu erwarten. Die Verbindung **6** polymerisiert Ethen ohne Zusatz von Cokatalysator als Einkomponentensystem zu Polyethylen



Schema 1. Synthese von **2** und **4**.

[*] Dr. R. Kempe, Dr. A. Spannenberg, Dr. H. Fuhrmann, Dr. P. Arndt, Dr. W. Baumann

Institut für Organische Katalyseforschung
an der Universität Rostock e.V.

Abt. Komplexkatalyse

Buchbinderstraße 5–6, D-18055 Rostock

Fax: (+49) 381-46693-74

E-mail: Rhett.Kempe@ifok.Uni-Rostock.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Rosenthal danken wir für seine Unterstützung unserer Arbeiten.

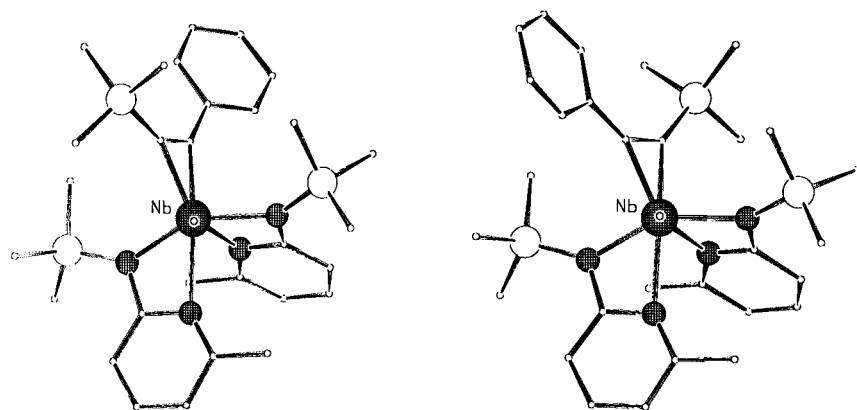


Abb. 1. Ansicht der Strukturen der beiden Isomere von **5** im Kristall entlang der C(Methyl)-Nb-Bindung (die H-Atome wurden weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] (gemittelte Werte): Nb-C_{Me} 2.195(13), C-C(Alkin) 1.32(2).

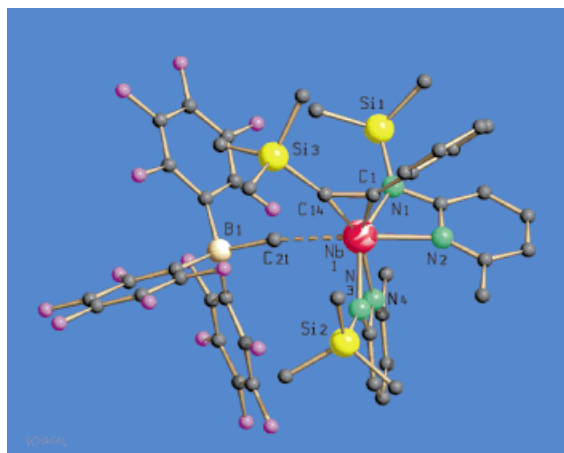


Abb. 2. Ansicht der Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C14 1.313(6), C1-Nb1 2.081(4), C14-Nb1 2.117(4), C21-B1 1.671(6), C21-Nb1 2.611(5), N1-Nb1 2.105(4), N2-Nb1 2.218(3), N3-Nb1 2.058(3), N4-Nb1 2.353(4); C1-Nb1-C14 36.4(2), N1-Nb1-N2 62.24(14), N3-Nb1-N4 60.96(13), N3-Nb1-C21 96.23(14), N1-Nb1-C21 95.23(14), N4-Nb1-C21 78.16(13).

(PE). Allerdings zersetzt sich der Katalysator unter den Versuchsbedingungen ($t = 4$ h, $n_{\text{Kat.}} = 0.5$ mmol L⁻¹, $T = 80$ °C, $p_{\text{Ethen}} = 6.5$ bar) sehr schnell. Dies lässt sich durch die Zugabe von wenig *i*Bu₃Al als Abfangreagens verhindern (Aktivität: 4.4 kg_{PE} mol_{Nb}⁻¹ h⁻¹).^[11] Die enge Molgewichtsverteilung ($M_w/M_n = 1.8$) belegt das Vorliegen einer einheitlichen Katalysatorspezies. Das mittlere Molgewicht der bei der Ethenpolymerisation erhaltenen Polymere ist mit 36000 g mol⁻¹ gering und verdeutlicht die Tendenz zum schnellen Kettenabbruch. 1-Buten lässt sich mit **6** selektiv (98 %) bei Raumtemperatur in Gegenwart von Methylalumoxan (MAO, 120 Äquiv.) zu 2-Ethylhexen dimerisieren (TOF = 1200 h⁻¹). Die Reaktivität kationischer Aminopyridinato-Nb- und -Ta-Alkinkomplexe wie **6** sind Gegenstand laufender Untersuchungen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt.

2: 4-Methyl-2-trimethylsilylaminopyridin (638 µL, 3 mmol) in Hexan (20 mL) wird bei -78 °C mit 2.5 M *n*BuLi in Hexan (1.2 mL, 3 mmol)

versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltene Lösung wird zu einer Suspension von [NbCl₃(dme)(PhC≡TMS)] (464 mg, 1 mmol) in Hexan (20 mL) gegeben. Man rührt 16 h bei Raumtemperatur, filtriert ausgefallenes LiCl ab und engt das Filtrat im Vakuum stark ein. Bei -30 °C wird orangefarbenes, kristallines **2** (435 mg, 54 %) erhalten; Schmp.: 212 °C; Elementaranalyse (C₃₈H₅₉N₆NbSi₄, 805.18): ber.: C 56.69, H 7.39, N 10.44; gef.: C 56.76, H 7.67, N 10.57; ¹H-NMR (C₆D₆, 297 K): δ = 8.36, 7.69, 6.94 (3 × d, *J* = 5.6 Hz, je 1H, H-6, Ap), 7.76, (d, 2H, *o*-H, Ph), 7.24 (tr, 2H, *m*-H, Ph), 7.04 (tr, 1H, *p*-H, Ph), 6.22 (br., 2H, H-3, Ap), 6.07, 5.98, 5.82 (3 × d, je 1H, H-5, Ap), 6.03 (s, 1H, H-3, Ap), 1.96, 1.81, 1.75 (br., je 3H, Me-Ap), 0.46, 0.28, 0.11, -0.15 (4 × s, je 9H, SiMe₃); ¹³C-NMR (C₆D₆, 297 K): δ = 223.1 (CSiMe₃), 209.1 (CPh), 170.3, 169.8, 167.9 (C-2, Ap), 149.8, 147.7, 147.5 (C-4, Ap), 148.1, 145.5, 143.6 (C-6, Ap), 140.0 (*ipso*-C, Ph), 132.0, 128.4, 128.3 (*o*-, *m*-, *p*-C, Ph), 114.7, 113.6, 112.1, 111.6, 108.3, 107.4 (C-3, C-5, Ap), 21.6, 21.5, 21.4 (Me, Ap), 2.2, 1.6, 1.3, 1.3 (SiMe₃); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1645$ cm⁻¹ (C≡C, koordiniert).

4: 6-Methyl-2-trimethylsilylaminopyridin (850 µL, 4 mmol) in Hexan (20 mL) wird bei -78 °C mit 2.5 M *n*BuLi in Hexan (1.6 mL, 4 mmol) versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die so erhaltene Lösung wird zu einer Suspension von [NbCl₃(dme)(PhC≡TMS)] (927 mg, 2 mmol) in Hexan (20 mL) gegeben. Man rührt 16 h bei Raumtemperatur, filtriert ausgefallenes LiCl ab und engt das Filtrat im Vakuum stark ein. Bei -30 °C kristallisiert **4** in Form roter Prismen (1.044 g, 79 %); Schmp.: 137 °C; Elementaranalyse (C₂₉H₄₄N₄NbSi₃Cl, 661.31): ber.: C 52.67, H 6.71, N 8.47; gef.: C 52.71, H 6.55, N 8.63; ¹H-NMR (C₆D₆, 297 K): δ = 8.52 (dd, 2H, Ap), 7.45 (dd, 2H, Ap), 7.36 (tr, 2H, Ap), 7.15–7.10 (m, 2H, Ap + Ph), 6.9–6.7 (m, 2H, Ap + Ph), 6.08–5.86 (m, 5H, Ap + Ph), 2.33, 2.29, 2.09, 1.92 (4 × s, je 3H, Me-Ap), 0.76, 0.24, 0.29, 0.23, 0.13, 0.02 (6 × s, je 9H, SiMe₃); ¹³C-NMR (C₆D₆, 297 K): δ = 227.1 (CSiMe₃), 163.9, 164.1, 162.7, 162.4 (C-2, Ap), 156.0, 155.6, 155.1, 154.9 (C-6, Ap), 142.0, 138.9 (*ipso*-C, Ph), 139.7, 139.6, 138.0, 137.9 (C-4, Ap), 133.2, 129.4, 128.9, 128.7, 128.5, 128.3 (*o*-, *m*-, *p*-C, Ph), 115.9, 115.7, 111.5, 111.2, 107.9, 107.6, 105.6, 105.4 (C-3, C-5, Ap), 23.5, 23.4, 21.4, 21.4 (Me, Ap), 2.1, 2.0, 1.9, 1.8, 0.08 (SiMe₃); das zweite quartäre C-Atom des Alkins konnte nicht detektiert werden. Bei Raumtemperatur liegen zwei Isomere im Verhältnis 1:1 vor; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1643$ cm⁻¹ (C≡C, koordiniert).

5: Eine Lösung von **4** (661 mg, 1 mmol) in Hexan (10 mL) wird mit 1.6 M MeLi (625 µL, 1 mmol) bei -40 °C versetzt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum stark eingeeengt. Bei -30 °C erhält man rotes, kristallines **5** (327 mg, 51 %); Schmp.: 168 °C; Elementaranalyse (C₃₀H₄₇N₄NbSi₃, 640.89): ber.: C 56.22, H 7.39, N 8.74; gef.: C 56.24, H 7.44, N 9.18; ¹H-NMR ([D₈]Toluol, 230 K): δ = 8.01, 7.52 (d, H-3, Ap), 7.32, 7.08, 6.87, 6.73, 5.95–5.86 (m, Ph + Ap), 5.81 (dd, H-5, Ap), 2.24, 2.22, 2.01, 1.88, 1.61, 1.58 (br., je 3H, Me), 0.65, 0.27, 0.12, 0.08, 0.07, -0.03 (br., je 9H, SiMe₃); ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, 230 K): δ = 235.3, 235.1 (CSiMe₃), 165.0, 165.0, 164.9, 164 (C-2, Ap), 155.5, 155.2, 155.1, 155.0 (C-6, Ap), 142.0, 138.8 (*ipso*-C, Ph), 139.9, 139.8, 139.6, 137.9, 137.8, 137.6, 137.5 (C-4, Ap, *o*-, *m*-, *p*-C, Ph), 114.7, 114.5, 110.1, 109.9, 107.7, 107.5, 105.8, 105.6 (C-3, C-5, Ap), 23.5, 23.5, 23.4, 23.3 (Me), 2.1, 1.9, 1.4, 1.8, 1.7, 1.6 (SiMe₃); es liegen in Lösung bei 230 K zwei Isomere im Verhältnis 2:1 vor; IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1622$ cm⁻¹ (C≡C, koordiniert).

6: Eine Lösung von **5** (641 mg, 1 mmol) in Toluol (10 mL) wird mit B(C₆F₅)₃ (512 mg, 1 mmol) in Toluol (10 mL) versetzt. Man rührt kurz, filtriert und engt das Filtrat auf die Hälfte ein. Bei -30 °C erhält man **6** als rotes Pulver (1.083 mg, 94 %). Schmp.: 172 °C; Elementaranalyse (C₄₈H₄₇N₄NbSi₃BF₁₅, 1152.88): ber.: C 50.01, H 4.11, N 4.86; gef.: C 49.90, H 4.32, N 4.86; ¹H-NMR ([D₅]Brombenzol, 320 K): δ = 7.2–7.1, 6.8 (m, 7H, Ph, Ap), 5.95 (d, 2H, Ap), 5.88 (d, 2H, Ap), 1.44 (s, 6H, Me), 0.96 (s, 3H, Me), 0.14 (s, 9H, SiMe₃), -0.07 (s, 18H, SiMe₃); ¹⁹F-NMR ([D₅]Brombenzol, 297 K): δ = 182.9 (tr, *m*-F), 179.6 (tr, *p*-F), 147.1 (d, *o*-F); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1641$ cm⁻¹ (C≡C, koordiniert).

Eingegangen am 22. Juli 1998 [Z12191]

Stichwörter: Homogene Katalyse • Niob • N-Liganden • Polymerisationen

Materielle Organisationsformen: ein anorganisches Superfulleren und Keplerat auf Molybdänsauerstoffbasis

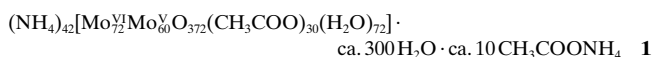
Achim Müller,* Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge, Marc Schmidtman und Frank Peters

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

- [1] a) W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, 127, 144–187; b) M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 255–270; c) R. H. Grubbs, G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 85–93; d) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255–1282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143–1170.
- [2] a) W. P. Kretschmer, S. I. Troyanov, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **1998**, 17, 284–286; b) H. Vanderheijden, B. Hessen, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1112–1113; c) S. Thiel, G. Erker, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 201–207; d) J. Christoffers, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4715–4716.
- [3] a) J. Jaffart, C. Nayral, R. Choukroun, R. Mathieu, M. Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 425–428; b) K. Hakala, B. Löfgren, M. Polamo, M. Leskelä, *Macromol. Rapid. Comm.* **1997**, 18, 635–638; c) D. M. Antonelli, A. Leins, J. F. Stryker, *Organometallics* **1997**, 16, 2500–2502; d) K. Mashima, S. Fujikawa, Y. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, E. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, 14, 2633–2640; e) G. C. Bazan, S. J. Donnelly, G. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2671–2672; f) S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress, *Organometallics* **1995**, 14, 2627–2629.
- [4] a) D. Y. Dawson, J. Arnold, *Organometallics* **1997**, 16, 1111–1113; b) D. Y. Dawson, H. Brandt, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9797–9798.
- [5] J. B. Hartung, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1990**, 9, 1414–1417.
- [6] U. Rosenthal, C. Nauck, P. Arndt, S. Pulst, W. Baumann, V. V. Burlakov, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 484, 81–87.
- [7] A. Ohff, S. Pulst, C. Lefebvre, N. Peulecke, P. Arndt, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *Synlett* **1996**, 111–118.
- [8] Strukturanalysen von **5** und **6**: STOE-IPDS-Diffraktometer, graphit-monochromatisierte Mo_{Kα}-Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren gegen F^2 (SHELXL-93: G. M. Sheldrick, noch unveröffentlicht), Strukturdarstellung: XP (Siemens). – **5**: Kristallabmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}^3$, orangefarbene Prismen, Raumgruppe $P2_1$, monoklin, $a = 18.500(2)$, $b = 11.376(1)$, $c = 18.905(2) \text{ \AA}$, $\beta = 118.38(1)^\circ$, $V = 3500.5(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.216 \text{ g cm}^{-3}$, 10535 gemessene, 10360 unabhängige Reflexe, davon 6543 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$), $R = 0.046$, $wR^2 = 0.110$ (alle Daten), 685 Parameter. – **6**: Kristallabmessungen $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$, rote Prismen, Raumgruppe $P\bar{1}$, triklin, $a = 12.420(2)$, $b = 16.994(2)$, $c = 17.934(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.12(1)$, $\beta = 74.72(1)$, $\gamma = 71.75(1)^\circ$, $V = 3426.8(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.385 \text{ g cm}^{-3}$, 10273 gemessene, 10273 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 8046 beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$), $R = 0.054$, $wR^2 = 0.174$ (alle Daten), 785 Parameter. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no CCDC-101948 (**5**) und CCDC-101949 (**6**)“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (FAX: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] a) M. Bochmann, S. J. Lancaster, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *Organometallics* **1994**, 13, 2235–2243; b) R. Gomez, M. L. H. Green, J. L. Haggitt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2607–2608; c) R. Gomez, M. L. H. Green, J. L. Haggitt, *Chem. Commun.* **1996**, 939–946; d) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3623–3626; e) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10015–10031; f) R. E. von H. Spence, J. D. Parks, W. E. Piers, M.-A. MacDonald, M. J. Zaworotko, S. J. Rettig, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1337–1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1230–1232; g) R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3830–3831.
- [10] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, S1–S19.
- [11] Verbindung **6** ist beispielsweise 8 h bei 80°C in $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ ohne nennenswerte Zersetzung stabil (NMR-Experiment).

Die Kenntnis der Verknüpfungsregeln für ausgewählte Baueinheiten ermöglicht es in ausgewiesenen speziellen Fällen, eine enorme Vielfalt von Strukturen aufzubauen. Dies gilt vor allem für den Fall, daß ein Basissatz graduell unterschiedlicher Baueinheiten zur Verfügung steht, den man zur Variation der Verknüpfungsart gewissermaßen „durchstimmen“ kann. Von zentraler Bedeutung ist hierbei, daß sich die Basiseinheiten zu solch größeren Fragmenten verknüpfen lassen, die in Folgeprozessen erneut verschiedenartig aggregieren können.^[1] Es ist sicher nicht nur interessant, mesoskopische (oder nanostrukturierte) und makroskopische Gebilde mit vielfältiger Funktionalität herzustellen, sondern auch solche von ästhetischer Schönheit. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß sowohl auf molekularer als auch auf makroskopischer Ebene bestimmte Strukturen, z.B. sphärische Gebilde aus Fünfecken und Sechsecken – offensichtlich einem allgemeinen Organisationsprinzip folgend – wiederkehren. Hier soll nun über ein anorganisches Superfulleren, eine molekulare Riesenkugel mit integriertem (einbeschriebenem) Ikosaeder, d.h. ein Keplerat (siehe unten), mit mehr als 500 Atomen und der höchsten Euklidischen Symmetrie berichtet werden. Es handelt sich hierbei um eine Spezies, die sich aus 12 {Mo₁₁}-Polyoxomolybdat-Fragmenten mit fünfzähliger Symmetrie zusammensetzt. Die Bildung der Fragmente und ihre Anordnung werden durch die von uns in verschiedene Riesencuster eingebaute, zentrale pentagonal-bipyramidale [MoO₇]-Gruppen induziert.^[2]

Reduziert man in wässriger Lösung vorliegendes Ammoniummolybdat zu Verbindungen mit mittleren Werten des [Mo^{VI}]/[Mo^V]-Verhältnisses (bei hohen Werten tritt zwingend die direkte Verknüpfung von {Mo^V}-Gruppen ein,^[3] bei niedrigen die Bildung von „Molybdänblau“^[2, 4]) bei pH-Werten, bei denen sowohl die „Anwesenheit“ von pentagonal-bipyridalen {MoO₇}-Einheiten gegeben ist, als auch durch die Gegenwart des zweizähligen Acetatliganden in hoher Konzentration „diskrete“ {Mo^V₂O₄(OOCCH₃)⁺}- bzw. {Mo^V}-Einheiten stabilisiert werden, bildet sich das sphärische, in Lösung stabile Anion **1a**, das als Salz **1** in kristalliner Form isoliert werden kann (im folgenden handelt es sich um Mo^{VI}-Zentren, falls keine Oxidationsstufen angegeben werden).



Das Salz **1** wurde elementaranalytisch (einschließlich cerimetrischer Titration zur Bestimmung der Zahl der Mo^V-

[*] Prof. Dr. A. Müller, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, M. Schmidtman, Dipl.-Chem. F. Peters
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 100131, D-33501 Bielefeld
Fax: (+49) 521-106-6003
E-mail: a.mueller@uni-bielefeld.de