

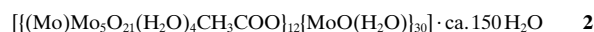
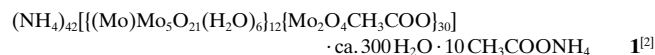
30 Elektronen in einer kugelförmigen Matrix „eingefangen“: ein mit 36 Elektronen reduziertes nanostrukturiertes Keplerat auf Molybdänoxidbasis

Achim Müller,* Syed Qaiser Nazir Shah, Hartmut Bögge, Marc Schmidtman, Paul Kögerler, Björn Hauptfleisch, Stefan Leiding und Kai Wittler

Professor Reinhardt Ahlrichs zum 60. Geburtstag gewidmet

Molekulare (Riesen-)Kugeln verschiedener Größe lassen sich durch Verknüpfung von Pentagonen mit unterschiedlichen Abstandhaltern herstellen.^[1, 2] Im Folgenden wird gezeigt, dass die Kugelform die Möglichkeit bietet, ungewöhnliche Elektronenstrukturen zu bilden: Eine kugelförmige Anordnung von 12 pentagonalen Einheiten kann als Matrix dienen, 30 Elektronen an dazwischenliegenden als Abstandhalter fungierenden Zentren mit überwiegend Mo^V-Charakter quasi einzufrieren.

Durch Oxidation der aus 12 pentagonalen Einheiten des Typs {(Mo^{VI})Mo₅O₂₁} und 30 {Mo₂O₇}⁻-Abstandhaltern bestehenden molekularen Riesenkugel **1a**, die die Struktur eines Keplerates aufweist,^[2] lässt sich das tiefblaue, kristalline neutrale molekulare Molybdänoxidacetat **2** bilden. **2** wurde charakterisiert durch Elementaranalyse (einschließlich cerimetrischer Titration zur Bestimmung der (formalen) Zahl der Mo^V-Zentren), Thermogravimetrie (zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes), Spektroskopie (UV/Vis, IR, Resonanz-Raman und ESR), magnetochemische Messungen, Extended-Hückel(EH)-MO-Rechnungen und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[3] unter Einbeziehung von Bindungswalenzsummen(BVS)-Rechnungen (zur Ermittlung der Lage der H₂O-Liganden sowie zur Unterscheidung der Mo^{VI}- und Mo^V-Zentren).



2 kristallisiert in der Raumgruppe C2/c, wobei die neutralen Cluster **2a** (Abbildung 1) anders als die anionischen Cluster **1a** (Raumgruppe von **1**: Fm $\bar{3}$) keine (exakt) kubisch-dichteste Kugelpackung bilden. Der molekulare Cluster **2a** weist – wie das Clusteranion **1a** – entsprechend der Synthese 12 pentagonale Einheiten auf, die allerdings (im Unterschied zu denen in **1**) z.T. reduziert sind. Die Pentagone sind über 30 O=Mo(H₂O)-Abstandhalter miteinander verknüpft (Mo=O ca. 1.67, Mo-OH₂ (*trans*) ca. 2.30 Å), die ihrerseits – wie die Mittelpunkte der {Mo₂O₇}⁻-Einheiten von **1a** – einen Archimedischen Körper, ein Ikosidodekaeder (12 Pentagone und 20

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. S. Q. N. Shah, Dr. H. Bögge, M. Schmidtman, Dipl.-Chem. P. Kögerler, Dipl.-Chem. B. Hauptfleisch, S. Leiding, K. Wittler
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität
Postfach 100131, 33501 Bielefeld (Deutschland)
Fax: (+49) 521-106-6003
E-mail: a.mueller@uni-bielefeld.de

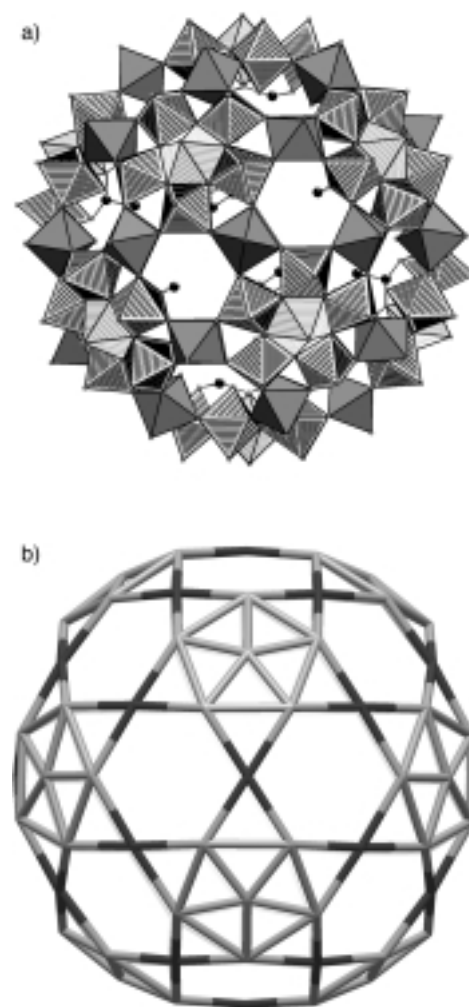


Abbildung 1. Polyederdarstellung der Struktur von **2a** (Acetatliganden in Kugel-Stab-Darstellung) in Richtung einer C₂-Achse in Kristallen von **2** (a) sowie Wire-Frame-Darstellung des {Mo₁₀₂}-Metallzentrengerüsts (b). Die Baueinheiten, d.h. die {(Mo)Mo₅}-Pentagone mit zentraler pentagonaler Bipyramide, die durch die O=Mo(H₂O)-Abstandhalter (dunkelgrau) verknüpft sind, sind in a) deutlich zu erkennen.

Dreiecksflächen), aufspannen. Die Mo=O-Gruppen sind dabei zum Zentrum der Kugel hin ausgerichtet.

Im Fall von **2a** handelt es sich in Übereinstimmung mit der blauen Farbe um eine gemischtvalente Spezies des Typs II im Kategorienschema von Robin und Day.^[4] Von der durch cerimetrische Titration bestimmten Zahl von Mo(4d)-Elektronen (und damit von (formalen) Mo^V-Zentren) sind 30 ganz überwiegend auf den 30 als Abstandhalter fungierenden Mo-Atomen lokalisiert – entsprechend dem sehr aussagekräftigen Mo-BVS-Durchschnittswert von 5.3 – und die restlichen 6 vorwiegend auf den 12 pentagonalen Einheiten delokalisiert.^[5a] Die überwiegende Lokalisierung der 4d-Elektronendichte auf den genannten 30 Mo-Zentren lässt sich durch EH-MO-Rechnungen qualitativ bestätigen. Bei Raumtemperatur ist **2** aufgrund der extrem starken Austauschwechselwirkungen ESR-inaktiv.^[5b]

Zur Problematik der Synthese und Isolierung von Riesenclustern Folgendes: Im Unterschied zu den klassischen, extrem löslichen Molybdänblauspezies, deren Synthese in hoher Ausbeute erst kürzlich durch Zerstörung der in Lösung

vorhandenen und wegen der Ladung sowie der großen Zahl von H₂O-Liganden stark ausgeprägten Hydrathüllen gelang,^[6] lässt sich eine Verbindung wie **2** aufgrund der deutlich geringeren hydrophilen Oberfläche der Clustereinheiten und der daraus resultierenden geringeren Löslichkeit prinzipiell auch ohne einen solchen Prozess herstellen.

Bemerkenswerterweise liegt bei **2a** trotz der relativ großen Zahl von (formalen) Mo^V-Zentren keine Struktur mit Mo^V-Mo^V-Hanteln, d.h. mit in Bindungen lokalisierten 4d-Elektronen, vor. Dies wird durch den partiellen oxidativen Abbau der {Mo₂O₄}²⁺-Gruppen (formal) gemäß {Mo^V} → {Mo^V} + Mo^{VI} – mit nachfolgender Bildung von löslichem Polyoxomolybdat(vi) – unter milden Bedingungen verursacht. Hierbei tritt keine wesentliche Neustrukturierung des Systems ein, da die 30 aus den {Mo₂O₄}²⁺-Einheiten entstehenden Mo^V-Zentren in der kugelförmigen Matrix aus Pentagonen fixiert sind („Trapping“-Effekt). Interessanterweise handelt es sich um eine Reaktion an einer funktionellen Gruppe auf der Oberfläche einer Riesenkugel – an den Abstandhaltern zwischen den Pentagonen –, was zwangsläufig zu einer Größenveränderung führt. Eine weitere Oxidation findet nicht statt, da der durch die partielle und relativ langsam erfolgende Oxidation entstehende neutrale Cluster **2a** sehr schwer löslich ist und nach seiner Bildung ausfällt, wodurch er vor einer weiteren, ansonsten in Lösung leicht erfolgenden Oxidation „geschützt“ wird.

Die blaue Spezies **2a** nimmt – abgesehen davon, dass sie ein allgemeines Novum in der gesamten Clusterchemie ist – speziell bei Molybdänsauerstoffclustern aus folgenden Gründen eine Sonderstellung ein: **2a** gehört weder zu den Spezies mit Mo^V-Mo^V-Hantelbildung infolge eines hohen Mo^V/Mo^{VI}-Verhältnisses^[7,8] noch zu denen mit ausgeprägter Delokalisierung der 4d-Elektronen infolge eines niedrigen Mo^V/Mo^{VI}-Verhältnisses. Beispielhaft für den letzten Fall sind die (klassischen) löslichen Molybdänblauspezies.^[9] Auffallend ist also, dass entgegen der allgemeinen Erwartung keine weitgehende Elektronendelokalisierung, z.B. in Form von „electron hopping“ eintritt.^[8,10] Die ungewöhnliche Struktur eines ikosidodekaedrischen {Mo^V}₃₀-Fragments wird durch den geschilderten Reaktionstyp erzwungen.

Experimentelles

Eine rotbraune Lösung von **1** (1.4 g, 0.05 mmol in 25 mL H₂O) wird mit 1.5 mL Salzsäure (25%) angesäuert und mit 2.2 g NaCl (37.65 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei Raumtemperatur in Gegenwart von Luftsauerstoff gerührt, filtriert und in einem verschlossenen 50-mL-Erlenmeyerkolben bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 3 d werden die ausgefallenen blauen, rhomboedrischen Kristalle von **2** abfiltriert, mehrfach mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: ca. 0.29 g (31 % bezogen auf eingesetztes **1**).

2: charakteristische IR-Banden (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1620 (m, δ (H₂O)), 983 (m, ν (Mo=O)), 961 (m, ν (Mo=O)), 749 (w), 680 (w), 629 (w), 551 (m), 464 cm⁻¹ (m); charakteristische Resonanz-Raman-Banden (λ_e = 1064 nm; KBr-Verreibung): $\tilde{\nu}$ = 765 (s, Atmungsschwingung der Brückensauerstoffatome zwischen überwiegend Mo^V- und Mo^{VI}-Zentren), 659 (m), 440 cm⁻¹ (s); UV/Vis (Festkörperreflexionsspektrum, Verreibung auf Cellulose): λ ≈ 300 (br), 750–800 nm (br) (Inter-Valenz-Charge-Transfer (IVCT) mit Mo^V → Mo^{VI}-Charakter); korrekte Elementaranalyse; cerimetrische Titration von 36 Elektronen.

Eingegangen am 11. Oktober 1999 [Z14138]

- [1] a) A. Müller, S. Polarz, S. K. Das, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3439–3443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3241–3245; b) A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, Sh. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein, V. Schünemann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3435–3439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3238–3241.
- [2] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3567–3571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3360–3363. Die hier als Gitterbestandteile angegebenen zehn CH₃COO⁻-Gruppen ergaben sich aufgrund zahlreicher Analysen und von IR-Spektren, konnten aber röntgenographisch nicht lokalisiert werden. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass diese (zumindest partiell) an den {(Mo)Mo₃}-Pentagonen stark fehlgeordnet koordiniert sind. Eine entsprechende röntgenographische Lokalisierung ist daher wegen der möglichen Verteilung auf zahlreiche Plätze nicht zu erwarten. Die Bezeichnung „Keplerat“, die in der angegebenen Arbeit der üblichen Vorgehensweise entsprechend für ein Anion verwendet wurde, soll, wenn die Topologie dies erlaubt wie im vorliegenden Fall, auch auf neutrale Spezies angewendet werden (zur Definition siehe vor allem Lit. [1b]).
- [3] Kristallstrukturanalyse von **2**: H₄₉₂C₂₄Mo₁₀₂O₅₃₄; *M* = 19114.06 g mol⁻¹, Raumgruppe *C2/c*, *a* = 44.586(1), *b* = 26.365(1), *c* = 44.565(1) Å, β = 104.21(1)°, *V* = 50782 Å³, *Z* = 4, ρ = 2.500 g cm⁻³, μ = 2.550 mm⁻¹, *F*(000) = 36768, Kristalldimensionen 0.20 × 0.08 × 0.06 mm³. Kristalle von **2** wurden aus der Mutterlauge entnommen und sofort bei 183(2) K auf einem Bruker-axs-SMART-Diffraktometer vermessen (Dreikreis-Goniometer mit 1K-CCD-Detektor, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator; Messung einer Hemisphäre mit 0.3° weiten ω -Scans in drei Durchgängen mit 606, 435 und 230 Aufnahmen (ϕ = 0, 88 und 180°) bei einem Detektorabstand von 5.00 cm). 148391 Reflexe (1.54 < θ < 26.99°) wurden erhalten, von denen 54698 unabhängige (*R*(int.) = 0.0811) in den Verfeinerungen verwendet wurden. Mit dem Programm SADABS (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**) wurde eine empirische Absorptionskorrektur auf der Basis symmetrieäquivalenter Reflexe durchgeführt. Die Positionierung aller H₂O-Moleküle im Hohlraum der Kugel und im Kristallgitter war aufgrund der Fehlordnung nicht möglich. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**) zu *R* = 0.0713 für 23929 Reflexe mit *I* > 2 σ (*I*); max./min. Restelektronendichte 2.816/–3.078 e Å⁻³. Die Strukturgraphiken wurden mit dem Programm DIAMOND 2.1 (K. Brandenburg, Crystal Impact GbR, **1999**) angefertigt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-138289“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [4] a) M. B. Robin, P. Day, *Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247–422; zur Bedeutung dieser Verbindungsklasse siehe auch b) *Mixed Valence Systems: Application in Chemistry, Physics and Biology* (Hrsg.: K. Prassides), Kluwer, Dordrecht, **1992**.
- [5] a) Dies entspricht dem Vorliegen eines neutralen Clusters. b) Für die EH-MO-Rechnungen wurden die Atompositionen der Röntgenstrukturanalyse (Protonenpositionen wurden anmodelliert, fehlgeordnete Acetatliganden durch H₂O-Liganden substituiert) und die Atom-Standardparameter des Programmes verwendet (G. A. Landrum, W. V. Glassey, *bind* (Version 3.0); <http://overlap.chem.cornell.edu:8080/yaehmop.html>). Detaillierte Daten zur Elektronenstruktur und zum Magnetismus werden im Zusammenhang mit dem gefundenen dominierenden temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) und den extrem starken Austauschwechselwirkungen, die zum ESR-Verhalten führen, an anderer Stelle publiziert (A. Müller, D. Gatteschi, W. Jeitschko et al., noch unveröffentlichte Ergebnisse).
- [6] a) A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, *Nature* **1999**, *397*, 48–50; b) A. Müller, M. Koop, H. Bögge, M. Schmidtman, C. Beugholt, *Chem. Commun.* **1998**, 1501–1502; c) A. Müller, S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bögge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1187–1192; d) A. Müller, S. K. Das, H. Bögge, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Chem.*

- Commun.* **1999**, 1035–1036; e) A. Müller, C. Beugholt, M. Koop, S. K. Das, M. Schmidtman, H. Bögge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1960–1962.
- [7] H. K. Chae, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 209–224.
- [8] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239–271.
- [9] a) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Molybdän*, Verlag Chemie, Berlin, **1935**, S. 134–147; b) *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Molybdenum Suppl., Vol. B3a*, 8. Aufl., Springer, Berlin, **1987**, S. 61–68; c) A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 2–10.
- [10] a) H. So, M. T. Pope in *Electron and Proton Transfer in Chemistry and Biology (Studies in Physical and Theoretical Chemistry)* (Hrsg.: A. Müller, H. Ratajczak, M. T. Pope, W. Junge, E. Diemann), Elsevier, Amsterdam, **1992**, Kap. „Electron Hopping and Delocalisation in Mixed-Valence Metal-Oxygen Clusters“; siehe auch b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1980**, S. 861.

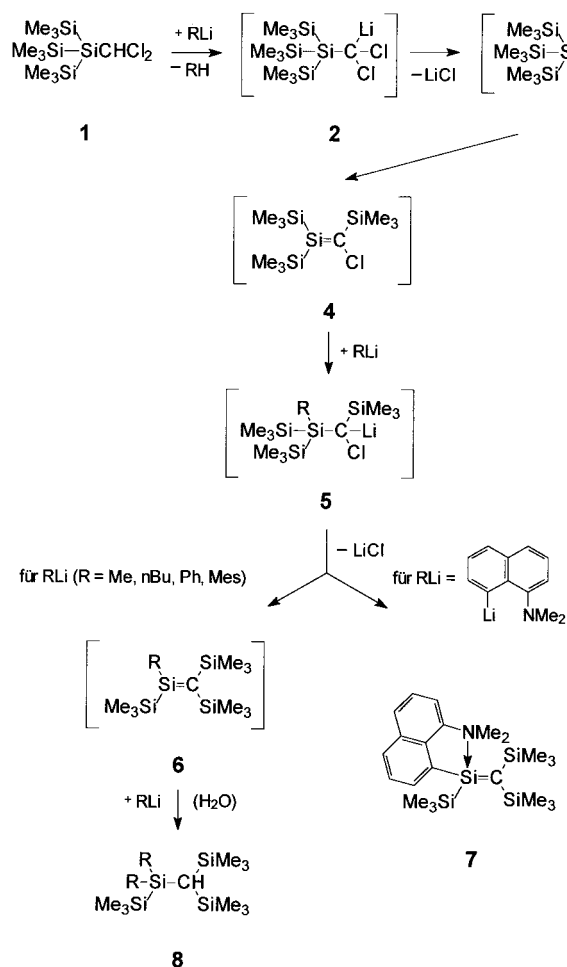
Reaktion von Dichlormethyltris(trimethylsilyl)silan mit Organolithiumreagentien: Synthese eines intramolekular donorstabilisierten Silens**

Martin Mickoleit, Kathleen Schmohl, Rhett Kempe und Hartmut Oehme*

Derivate des dreifach koordinierten Siliciums, wie $\text{Si}=\text{X}$ -Systeme ($\text{X} = \text{CR}_2$, SiR_2 , NR , PR , S) und Silyliumsalze, sind labile Verbindungen, die nur dann isolierbar und unter üblichen Bedingungen handhabbar sind, wenn durch geeignete Struktureinflüsse eine ausreichende Stabilisierung erreicht wird.^[1] Neben der kinetischen Stabilisierung durch raumfüllende Substituenten hat in jüngerer Vergangenheit vor allem die Einführung von Liganden mit zusätzlichen Donorgruppen, die eine intramolekulare Wechselwirkung mit dem elektrophilen Siliciumzentrum erlauben, entscheidend dazu beigetragen, dass Verbindungen dieser Klassen isoliert und z. T. auch strukturell charakterisiert werden konnten.^[2] Im Folgenden berichten wir über ein intramolekular donorstabilisiertes Silaethen, das 1-(8-Dimethylamino-1-naphthyl)-1,2,2-tris(trimethylsilyl)silen **7**, dessen bemerkenswerte thermische Stabilität und erheblich eingeschränkte Reaktivität auf die intramolekulare Wechselwirkung der 8-Dimethylami-

nogruppierung des Naphthylsubstituenten mit dem Silen-Siliciumatom zurückzuführen ist. Ein stabiles Dibenzosilafulven mit einer 8-Dimethylaminomethyl-1-naphthylgruppierung am Si-Atom, das möglicherweise ebenfalls als intramolekular donorstabilisiertes Silen betrachtet werden kann, isolierten Chernyshev und Mitarbeiter;^[3] eine Röntgenkristallstrukturanalyse der Verbindung liegt jedoch nicht vor.

Im Rahmen von Untersuchungen zur Synthese geminaler Bis(hypersilyl)-Verbindungen^[4] hatten wir beobachtet, dass Dichlormethyltris(trimethylsilyl)silan **1** mit Organolithiumreagentien RLi ($\text{R} = \text{Me}$, $n\text{Bu}$, Ph , Mes) im Überschuss zu Silanen des Typs $\text{R}_2(\text{Me}_3\text{Si})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ **8** reagiert (Schema 1). In diesem Prozess treten die transienten Silene **4** und **6** als Intermediate auf, die durch im Reaktionsgemisch vorhandenes Organolithiumreagens abgefangen werden, und die



Schema 1. Reaktion von Dichlormethyltris(trimethylsilyl)silan **1** mit Organolithiumreagentien und Synthese von **7**.

Reaktion liefert nach wässriger Aufarbeitung **8** als Endprodukt.^[5] Wählt man für die Umsetzung mit **1** jedoch ein Organolithiumreagens aus, mit dessen Rest R ein Substituent an das Silen-Si-Atom von **6** herangeführt wird, der infolge seines räumlichen Anspruchs oder durch intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkung eine hinreichende Stabilisierung des Silaethens bewirkt, so gelingt es, die Reaktion auf dieser Stufe anzuhalten und das Silen zu isolieren. Dies wurde

[*] Prof. Dr. H. Oehme, Dipl.-Chem. M. Mickoleit, Dipl.-Chem. K. Schmohl
Fachbereich Chemie der Universität Rostock
18051 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49)381-498-1763
E-mail: hartmut.oehme@chemie.uni-rostock.de
Priv.-Doz. Dr. R. Kempe
Institut für Organische Katalyseforschung an der Universität Rostock
18055 Rostock (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Mecklenburg-Vorpommern, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. M. Michalik und Prof. N. Stoll danken wir für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren.