

Abbildung 3. Monocyclopentadienylkomplexe für die Polymerisation von Styrol in wässriger Emulsion.

Der Einfluss anderer Metallkomplexe und Emulgatoren auf die Styrolpolymerisation ist ebenso Gegenstand laufender Untersuchungen wie die Übertragung auf andere Monomere sowie die Optimierung der Teilchengrößeverteilung und der Dispersionsstabilität.

Experimentelles

Die Polymerisationen wurden unter Luftausschluss durchgeführt. Sämtliche eingesetzten Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

Wässrige Emulsionspolymerisation von Styrol mit Titan-Monocyclopentadienyl-Katalysator: Im einem 1-L-Kolben werden 75 g Styrol in 300 g Toluol gelöst und auf 80 °C erhitzt. 9.5 g einer 25-proz. Triisobutylaluminium-Lösung in Toluol werden zugegeben. Danach wird eine Lösung von 0.385 g NHMe₂Ph⁺B(C₆F₅)₄⁻ und 0.135 g **1a** in 10 mL Toluol im Zulaufgefäß zudosiert. Nach 0.5 Minuten wird dieses Gemisch zu einer Lösung von 18.75 g 20 % Lutensol AT18 in 300 g entionisiertem Wasser gegeben. Nach einer Stunde wird die Reaktion durch Zugabe von Ethanol abgebrochen. Die Suspension wird bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Umsatz: 66 %. ¹³C-NMR: rr = 99 %, mm = 0 %, rm = 1 % (r = racemische Diade (syndiotaktisch); m = meso-Diade (isotaktisch)). Schmelzpunkt (DSC): 269 °C. Mittlere Teilchengröße (bestimmt anhand von REM-Aufnahmen): ca. 500 µm.

Eingegangen am 11. Juni 2001 [Z17266]

- [1] a) *Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers* (Hrsg.: P. A. Lovell, M. S. El-Aasser), Wiley, Chichester, 1997; b) *Wässrige Polymerdispersionen* (Hrsg.: D. Distler), VCH, Weinheim, 1999.
- [2] a) „Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT“: *ACS Symp. Ser.* **2000**, 768; darin insbesondere: M. Lansalot, C. Farcet, B. Charleux, J.-P. Vairon, R. Pirri, P. Tordo, Lit. [2a], S. 138–151.
- [3] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143–1170, zit. Lit.; b) *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mühlaupt, H. H. Brintzinger), Springer, Berlin, 1995; c) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428–447; d) S. Mekking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 325–351; e) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169–1204.
- [4] a) A. Held, F. M. Bauers, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2000**, 301–302; b) A. Held, S. Mecking, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4623–4629; c) S. Mecking, F. M. Bauers, *Polym. Prepr.* **2000**, 41, 209–210; d) F. M. Bauers, S. Mecking, *Macromolecules* **2001**, 34, 1165–1171.
- [5] a) A. Tomov, J. P. Broyer, R. Spitz, *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 53–58; b) R. Soula, C. Novat, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, *Macromolecules* **2001**, 34, 2022–2026; c) A. Tomov, R. Spitz, T. Saudemont, X. Drujon (Elf Atochem), FR-A 98.12476, 1998.

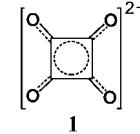
- [6] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel, M. S. Brookhart (DuPont), WO-A 96/23010, 1996; b) K. A. Brown, M. R. Kesti, E. G. Stewart, J. M. McGrath (3M), WO-A 97/48740, 1997.
- [7] a) J. N. Henderson, K. W. Donber, J. J. Barfour, A. J. Bell (Goodyear), US-A 4429085, 1984; b) H. Ono, T. Kato, *J. Polym. Sci. A* **2000**, 38, 1083–1089.
- [8] In dieser Zuschrift wird wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit insbesondere in der Polymerisationskatalyse der Begriff „Metallocen“ als Oberbegriff sowohl für Bis- als auch für Monocyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe verwendet.
- [9] N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1988**, 21, 3356–3360.
- [10] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728–2729.

Solvothermalsynthese eines 24-kernigen, würfelförmigen Quadratato-Oxo-Vanadium(IV)-Käfigs: [N(nBu)₄]₈[V₂₄O₂₄(C₄O₄)₁₂(OCH₃)₃₂]

Johann Spandl, Irene Brüdgam und Hans Hartl*

Polyoxometallate mit organischen Sauerstoffdonorgruppen weisen eine beeindruckende strukturelle und elektronische Vielfalt auf. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren umfangreiche präparative Arbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt, mit dem Ziel, Verbindungen mit interessanten magnetischen oder katalytischen Eigenschaften herzustellen^[1] und diese als Ausgangsverbindungen für Zersetzungreaktionen einzusetzen, die zu Metalloxiden führen.^[2] Beachtliche Erfolge wurden bei der Synthese von Polyoxo-Alkoxo-Metallaten mit chelatisierenden Trisalkoxyliganden erzielt.^[3] Durch Verwendung hochsymmetrischer, mehrzähliger Cosubstituenten wie Oxalat oder Quadratat lassen sich sonst instabile Polyoxometallateinheiten stabilisieren.

Die hohe Symmetrie der vierzähligen Quadratatgruppe **1** bildet zusammen mit dem günstigen Abstand der vier Sauerstoff-Donoratome eine Voraussetzung dafür, dass sich kleinere Polyoxo-Alkoxo-Vanadat-Einheiten zu hochsymmetrischen, supramolekularen Polyoxometallaten verknüpfen lassen. Erstaunlicherweise gibt es bislang nur wenige strukturell charakterisierte Quadratato-Oxo-Vanadium-Verbindungen. In den Anionen [V₂O₂(C₄O₄)₂(OH)(H₂O)₃]⁻,^[4,5] [V₂O₃(C₄O₄)₂(H₂O)₃]⁻,^[5] [V₂O₂(C₄O₄)₂F₄]⁴⁻,^[4] [V₃O₃(C₄O₄)₃F₄]⁴⁻,^[6] und [V₄O₆(C₄O₄)₅(H₂O)₄]⁴⁻,^[5] liegt die Quadratatgruppe ausschließlich als μ_2 -verbrückender Ligand vor, und nur in



[*] Prof. Dr. H. Hartl, Dipl.-Chem. J. Spandl, I. Brüdgam
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie/Anorganische und Analytische Chemie
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-838-54003
E-mail: hartl@chemie.fu-berlin.de

den polymeren Verbindungen $\text{[V(OH)(C}_4\text{O}_4)]_n$ und $\text{[V(OH)(C}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]^{[7]}$ ist sie μ_3 - bzw. μ_4 -verbrückend.

Ein bemerkenswertes Beispiel für Verbindungen mit μ_4 -verbrückten Oxo-Alkoxo-Vanadium-Baugruppen ist der durch Solvothermal synthetische zugängliche, würzelförmige, 24-kernige Oxo-Alkoxo-Quadratato-Komplex $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_8 \cdot [\text{V}_{24}\text{O}_{24}(\text{C}_4\text{O}_4)_{12}(\text{OCH}_3)_{32}] \text{ 2}$ (Abbildung 1), über dessen Synthese und Struktur wir hier berichten.

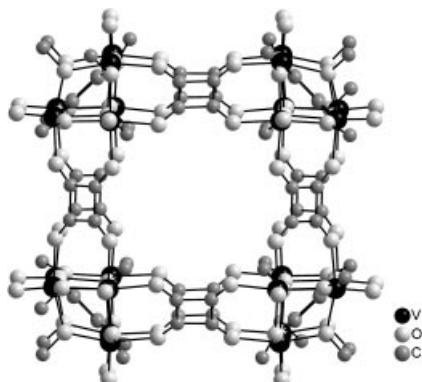


Abbildung 1. Struktur des würzelförmigen Anions von **2** in Blickrichtung auf eine Würfelfläche.

Orthovanadinsäureester erweisen sich als viel versprechende Ausgangsverbindungen für die Synthese neuer Polyoxometallate.^[8] Beim Lösen von Orthovanadinsäure-*tert*-butylester $\text{VO}(\text{OtBu})_3$ in Methanol findet ein weitgehender Austausch der OtBu -Gruppen durch den als Lösungsmittel eingesetzten Alkohol statt, sodass in Lösung oligomere Einheiten des im Festkörper zu unendlichen Ketten verbundenen Orthovanadinsäuremethylesters $\text{[VO(OMe)}_3]^\infty$ vorliegen.^[8, 9] Unter Solvothermalbedingungen findet bei Zugabe einer stöchiometrischen Menge Quadratsäure und Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid eine Reduktion von V^{V} zu V^{IV} statt, wobei hauptsächlich das im Überschuss vorhandene Methanol reduzierend wirkt. Dies führt schließlich zur Bildung von **2**, das durch eine Kristallstrukturanalyse^[10] charakterisiert wurde.

Als Grundbausteine enthält die Struktur von **2** in jeder Ecke des Würfels eine aus drei kantenverknüpften verzerrten VO_6 -Oktaedern aufgebaute $\{(\text{VO})_3(\text{OMe})_4\text{O}_6\}$ -Einheit (Abbildung 2 und 3). Diese kann als eine unvollständige, verzerrte Heterocuban-Einheit angesehen werden, bei der eine Vanadiumposition unbesetzt ist. Eine ähnliche Atomanordnung liegt in dem Anion $[\text{V}_3\text{O}_3(\text{C}_4\text{O}_4)_3\text{F}_4]^{4-}$ ^[6] isoliert vor; allerdings sind hier die Methoxygruppen durch Fluor ersetzt.

Die Sauerstoffatome auf den gemeinsamen Kanten dieser dreikernigen Einheit werden von drei μ_2 - und einer μ_3 -verbrückenden Methoxygruppe geliefert. Nahezu senkrecht zu den drei $\text{V}_2(\text{OMe})_2$ -Vierringen stehen die Quadratatliganden. Eine terminale Oxogruppe in *trans*-Stellung zur dreifach verbrückenden Methoxygruppe vervollständigt die Koordination zu $\{\text{VO}_6\}$. Acht $\{(\text{VO})_3(\text{OMe})_4\}$ -Einheiten werden durch zwölf μ_4 -verbrückende Quadratatliganden entlang der Kanten zu einem Würfel verbunden (Abbildung 1 und 3).

Die 8 μ_3 -verbrückenden Methoxyliganden zeigen in Richtung des Würfelmittelpunktes, während die 24 μ_2 -gebundenen

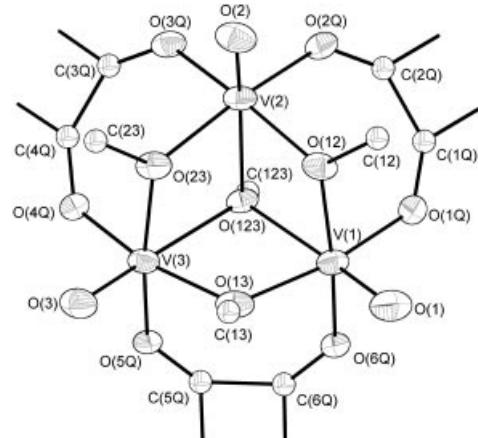


Abbildung 2. Ausschnitt aus der Struktur von **2**. Ausgewählte Bindungs-längen [Å]: $\text{V}(1)\text{-O}(1)$ 1.604(5), $\text{V}(1)\text{-O}(12)$ 1.974(4), $\text{V}(1)\text{-O}(123)$ 2.220(4), $\text{V}(1)\text{-O}(1Q)$ 2.019(4).

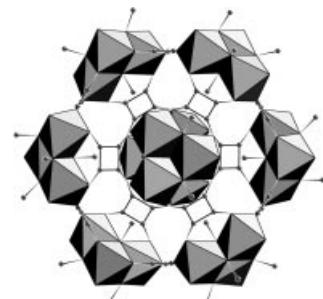


Abbildung 3. Polyederdarstellung der Struktur von $[\text{V}_{24}\text{O}_{24}(\text{C}_4\text{O}_4)_{12}(\text{OCH}_3)_{32}]^{8-}$ in Blickrichtung der Raumdiagonalen des Würfels.

Methoxyliganden nach außen gerichtet sind. Ungewöhnlich ist die Anbindung der Tetra-*n*-butylammoniumkationen an die Anionen. Sechs der acht Kationen einer Formeleinheit sind so über den Mittelpunkten der Würfelflächen angeordnet, dass jeweils eine Butylgruppe in den hydrophoben Hohlraum des Anions ragt (Abbildung 4). Dadurch bilden das Anion und die sechs vernetzten Tetra-*n*-butylammoniumionen eine zweifach negativ geladene Einheit $[(\text{N}(n\text{Bu})_4)_6 \cdot \text{[V}_{24}\text{O}_{24}(\text{C}_4\text{O}_4)_{12}(\text{OCH}_3)_{32}])^{2-}$, bei der das Vanadium-Sauerstoff-Gerüst durch eine schalenförmige, hydrophobe Ummantelung aus 24 Methyl- und 18 *n*-Butylgruppen

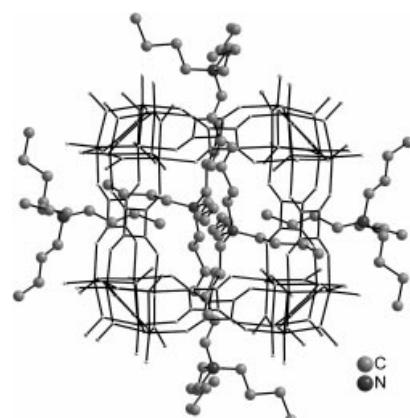


Abbildung 4. Kation-Anion-Vernetzung in der Struktureinheit $[(\text{N}(n\text{Bu})_4)_6 \cdot \text{[V}_{24}\text{O}_{24}(\text{C}_4\text{O}_4)_{12}(\text{OCH}_3)_{32}])^{2-}$.

(außen) sowie 8 Methylgruppen (innen) abgeschirmt ist. Die beiden verbliebenen Tetra-*n*-butylammoniumgruppen bilden zusammen mit dem großen Anion ein sperriges Ionengitter, in das locker gebundenes Methanol eingelagert ist. Die Kristalle verlieren auch bei tiefen Temperaturen eingebautes Lösungsmittel Methanol. Aus diesem Grund konnte die Lage und Zahl der im Gitter verbliebenen, fehlgeordneten Methanolmoleküle nicht genau ermittelt werden.^[10]

Ersetzt man bei der Synthese Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid durch eine äquivalente Menge Alkalimetallhydroxid oder Ammoniak, so gelingt die Herstellung weiterer Salze mit dem Anion $[V_{24}O_{24}(C_4O_4)_{12}(OCH_3)_{32}]^{8-}$. Die Bildung dieses Anions kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, da sich die O-C(H₃)- und V-O-Schwingungsbanden durch den Kationenaustausch praktisch nicht ändern. Für das Kaliumsalz $K_8[V_{24}O_{24}(C_4O_4)_{12}(OCH_3)_{32}]$ **3** konnte die zu **2** analoge, würfelförmige Anionenstruktur durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden werden, während die methanolsolvatisierten Kaliumionen und die in das Gitter eingelagerten Methanolmoleküle aufgrund deren Fehlordnung durch eine Kristallstrukturanalyse nicht eindeutig lokalisiert werden konnten.^[11] Durch den Austausch der Kationen verändert sich die unmittelbare Umgebung des Anions, was zu deutlichen Unterschieden in den Kation-Anion-Wechselwirkungen führt: Während mit Tetra-*n*-butylammonium aufgrund von Ionenpaarbildung ein niedrig geladenes, durch die *n*-Butylgruppen abgeschirmtes, eher hydrophobes Anion entsteht, handelt es sich beim Kaliumsalz um ein hochgeladenes Anion, dessen negative Ladung durch die solvatisierten Kaliumkationen neutralisiert wird. Dies führt dazu, dass die beiden Salze ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten aufweisen. Über die Wahl der Kationen lässt sich darüber hinaus die Zusammensetzung der durch thermische Zersetzung entstehenden Vanadium-Sauerstoff-Verbindungen steuern. Günstig dabei ist, dass die Quadrat- und Methoxyliganden unter Reduktion des Vanadiums leicht abgespalten werden können.

Experimentelles

2: 0.27 g (2.4 mmol) $H_2C_4O_4$, 23 mL (4.6 mmol) einer 0.2 M Lösung von $VO(OBu)_3$ in Methanol (Merck, reinst) und 2 mL (1.6 mmol) einer 0.8 M Lösung von Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid in Methanol (Fluka) werden in einem 50-mL-Teflon-Druckbehälter (Firma Berghof) 24 h auf 125 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Autoklaveninhalts auf Raumtemperatur lässt man diesen bis zur vollständigen Kristallisation einen Tag bei –30 °C stehen. Die grünen, außererst temperaturempfindlichen Kristalle von **2** · xMeOH werden bei Raumtemperatur unter Argon durch Filtration von der Mutterlauge abgetrennt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei eingelagertes Methanol vollständig entweicht. Ausbeute (bezogen auf die lösungsmittelfreie Verbindung): 0.71 g, 63 %.

C, H, N-Analyse (%), bezogen auf die lösungsmittelfreie Verbindung): gef. für $C_{208}H_{384}N_8O_{104}V_{24}$ ($M = 5883.90 \text{ g mol}^{-1}$): C 42.8, H 6.64, N 1.97; ber.: C 42.5, H 6.58, N 1.90; IR (KBr, 400–1600 cm^{−1}): $\tilde{\nu} = 424$ (s), 464 (m) 573 (m), 967 (s), 976 (s), 1033 (s), 1069 (m), 1098 (w), 1446 (s), 1471 (s), 1523 cm^{−1} (vs, br.).

3: Die Synthese des Kaliumsalzes wurde analog zu der von **2** mit einer entsprechenden Menge Kaliumhydroxid statt Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid durchgeführt. Die grünen Kristalle können hier direkt nach Abkühlen des Autoklaveninhalts auf Raumtemperatur abfiltriert werden. Ausbeute (bezogen auf die lösungsmittelfreie Verbindung): 0.36 g, 41 %.

C, H-Analyse (%), bezogen auf die lösungsmittelfreie Verbindung): gef. für $K_8C_{80}H_{96}O_{104}V_{24}$ ($M = 4256.9 \text{ g mol}^{-1}$): C 21.5, H 2.32; ber.: C 22.6, H 2.27;

IR (KBr, 400–1600 cm^{−1}): $\tilde{\nu} = 427$ (s), 471 (m) 576 (m), 959 (s, br.), 1013 (s, br.), 1058 (m), 1099 (w), 1443 (s), 1483 (vs), 1521 cm^{−1} (vs, br.).

Eingegangen am 24. April 2001,
veränderte Fassung am 25. Juli 2001 [Z 16992]

- [1] P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77–111.
- [2] a) D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359–388; b) J. Spandl, I. Brüdgam, R. Friese, H. Hartl, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2000**, *17*, 136.
- [3] M. I. Khan, J. Zubietta, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 1–149.
- [4] A. Müller, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1993**, *104*, 916–918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 909–912.
- [5] M. J. Khan, Y.-D. Chang, Q. Chen, J. Salta, Y. S. Lee, C. J. O'Connor, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6340–6350.
- [6] M. Hilbers, M. Meiwald, R. Mattes, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 57–67.
- [7] K.-J. Lin, K.-H. Lii, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2166–2167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2076–2077.
- [8] J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2125–2132.
- [9] W. Prandtl, L. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1913**, *82*, 103–129.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **2**: Bruker-XPS-Diffraktometer (CCD-Flächenzähler, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator), empirische Absorptionskorrektur durch Messung symmetriäquivalenter Reflexe (SADABS, Area-Detector Absorption Correction, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, **1996**), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 (Bruker-SHELXTL, Version 5.1, **1998**). Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet. Kristallgröße: $0.40 \times 0.38 \times 0.24 \text{ mm}$, $T = 133 \text{ K}$, triklin, Raumgruppe *P1*, $a = 20.277(2)$, $b = 20.605(2)$, $c = 20.631(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 115.07(1)$, $\beta = 94.39(1)$, $\gamma = 91.88(1)^\circ$, $V = 7764.0(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.258 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 47^\circ$, 54859 gemessene Reflexe, 22361 unabhängige Reflexe, 1042 Parameter, $\mu = 0.76 \text{ mm}^{-1}$, Absorptionskorrektur, effektive Transmission max./min. = 0.7456/0.3775, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.0718, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.1964, R_1 (alle Daten) = 0.1149, wR_2 (alle Daten) = 0.2166, max./min. Restelektronendichte 1.767/–0.743 e \AA^{-3} . Die Kristalle kristallisierten direkt aus der Mutterlauge im Stickstoff-Kaltgasstrom aus und verlieren auch bei tiefen Temperaturen eingebautes Lösungsmittel Methanol. Aus diesem Grund konnte die Lage und Zahl der im Gitter verbliebenen, fehlgeordneten Methanolmoleküle nicht genau ermittelt werden. Es wurde deshalb mit dem Programm SQUEEZE (T. Spek, PLATON, **1999**) ein „lösungsmittelfreier“ Datensatz erzeugt, mit dem die Verfeinerungen durchgeführt wurden.^[12]
- [11] Kristallstrukturanalyse von **3** (Durchführung analog zu Angaben in Lit. [10]): tetragonal, *P4/ncc*, $a = 26.356(3)$, $b = 26.356(3)$, $c = 31.290(5) \text{ \AA}$, $V = 21731.6 \text{ \AA}^3$, $T = 143 \text{ K}$.^[12]
- [12] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-162386 (**2**) und CCDC-169184 (Anionen-Teilstruktur von **3**) 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).