

Der Brückenschlag von Polyoxometallaten zu klassischen Koordinationsverbindungen: ein neuartiger Hexavanadatkomplex

Markus Piepenbrink, Michael U. Triller,
Neville H. J. Gorman und Bernt Krebs*

Professor Roald Hoffmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Polyoxometallate haben wegen ihrer bemerkenswerten chemischen Eigenschaften und ihres außergewöhnlichen Potenzials in Bereichen katalytischer, technischer und medizinischer Anwendungen großes Interesse geweckt.^[1] Seit einiger Zeit konzentriert sich die Forschung auf diesem rasch wachsenden Gebiet auf die Entwicklung neuer Verbindungen, insbesondere in interdisziplinären Bereichen zwischen Festkörperchemie, Materialwissenschaften und Organischer Synthesechemie.^[2, 3] In der Absicht, neue Synthesestrategien für Katalysatoren zu entwickeln und den mechanistischen Hintergrund der Katalyse zu verstehen, wird die Entwicklung neuartiger selektiver und hocheffizienter Katalysatorsysteme mit Polyoxoanionen angestrebt.^[4] Unsere Arbeitsgruppe konzentriert sich dabei auf das Design neuer Polyoxometallat-Katalysatoren für gerichtete Sauerstoffübertragungen.^[5]

Während zu Polyoxomolybdaten und Polyoxowolframaten zahlreiche Arbeiten durchgeführt wurden, sind die Polyoxovanadate weniger gut erforscht. Unter den bekannten Vanadat-Strukturtypen tritt das $\{V_6O_{19}\}^{n-}$ -Ion äußerst selten auf.^[6] Lediglich eine kleine Zahl von Verbindungen mit diesem Strukturmotiv wurde mit Tris(alkoxo)-Liganden als den einzigen Substituenten beschrieben.^[7] Außerdem wurden einige Polyoxometallat-haltige Organometallkomplexe, in denen Heteroatomfragmente $(Cp^*M^{2+})_n$ (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl; $M = Rh, Ir$) den Hexavanadatkern bedecken, hergestellt und charakterisiert.^[8] Diese wenigen Spezies sind die einzigen strukturell charakterisierten Vanadiumcluster, die das Lindqvist-Anion enthalten.

Wir stellen hier das erste $\{V_6O_{19}\}^{n-}$ -Zentrum vor, das von zwei Vanadyleinheiten mit austauschbaren Liganden umgeben ist. Wir hoffen, dass sich durch die Kombination von Polyoxometallaten mit klassischen Koordinationsverbindungen ein erhebliches Potenzial für die Katalyse ergibt. Die Koordinationssphäre der beiden umgebenden Vanadyleinheiten erinnert an das Strukturmotiv der aktiven Zentren in vanadiumhaltigen Haloperoxidasen.^[9] Die hier vorgestellten Vanadiumzentren werden von dem neuen Liganden bmimp (Bis(1-methylimidazol-2-yl)-4-methoxyphen-1-ylmethanol) koordiniert und sind mit dem Hexavanadatkern über Sauerstoffbrücken verknüpft. Die beiden Vanadiumkomplexe sind dabei zum Polyoxometallatkern hin geneigt (Abbildung 1). Diese Neigung wird durch eine Wasserstoffbrücke verursacht,

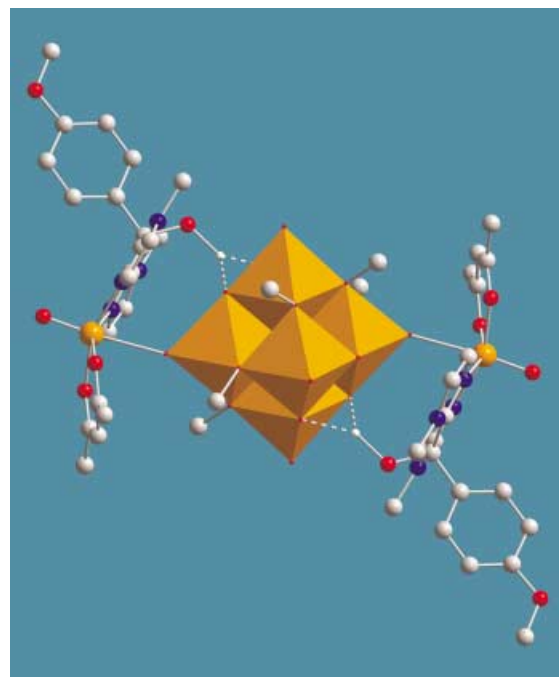


Abbildung 1. Der Polyoxovanadat Kern $\{V_6O_{13}(OMe)_6\}^{2-}$ (Polyederdarstellung), verknüpft mit zwei von organischen Liganden koordinierten Vanadyleinheiten.

die von der OH-Gruppe des Liganden auf die Kante eines VO_6 -Oktaeders zeigt.

$\{[VO(bmimp)(acac)]_2[V_6O_{13}(OCH_3)_6]\}$ **1** (*acac* = Acetylacetonat) wurde in Methanol durch Zugabe von $[VO(acac)_2]$ zu *bmimp* hergestellt. Nach einem Tag wurden orange-farbene prismatische Kristalle erhalten und durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[10] Der Hexavanadat-kern befindet sich im Zentrum der molekularen Struktur und besteht aus sechs VO_6 -Oktaedern, die ihrerseits ein Oktaeder vom Lindqvist-Typ aufbauen (Abbildung 2). Der Hexavanadat-kern enthält vier Sauerstoffatome, die durch eine Doppelbindung mit Vanadium verknüpft sind (O8, O10), sechs μ_2 -Oxo-Brücken (O6, O7, O9), ein zentrales Sauerstoffatom (O5) und sechs μ_2 -Alkoxo-verbrückende Methanol-Sauerstoffatome (O11, O12, O13). Der Einbau von Methanol in Polyoxovanadate wurde bereits früher beschrieben.^[7a]

Der Hexavanadat-kern kann formal als $\{V_6O_{13}(OMe)_6\}^{2-}$ betrachtet werden. Ein terminales Sauerstoffatom O4 dieser Untereinheit bildet eine Brücke zum Vanadium der äußeren Schale. Auffallend ist der Abstand zwischen V2 und O4 von 1.624(3) Å, der der typischen Bindungslänge einer V=O-Bindung entspricht, wohingegen die V1-O4-Bindung wegen des *trans*-Effektes von O1 mit 2.381(3) Å ungewöhnlich lang ist (Abbildung 3). V1 hat eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre. Die beiden Stickstoffatome des zweizähligen Liganden *bmimp* bilden zusammen mit den zwei Sauerstoffatomen der Acetylacetonatgruppe eine äquatoriale N_2O_2 -Ligandenebene, aus der V1 um 0.376 Å herausragt.

1 enthält interessante strukturbestimmende Wasserstoffbrücken: Das Wasserstoffatom H1 von *bmimp* bildet eine Wasserstoffbrücke zu O7 (1.717 Å) und O9 (1.893 Å) des Hexavanadat-Clusters und verursacht so die Neigung des Liganden hin zum Hexavanadat-kern (Abbildung 1). Dies

[*] Prof. Dr. B. Krebs, M. Piepenbrink, M. U. Triller, N. H. J. Gorman
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Wilhelm-Klemm-Straße 8, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-833-8366
E-mail: krebs@uni-muenster.de

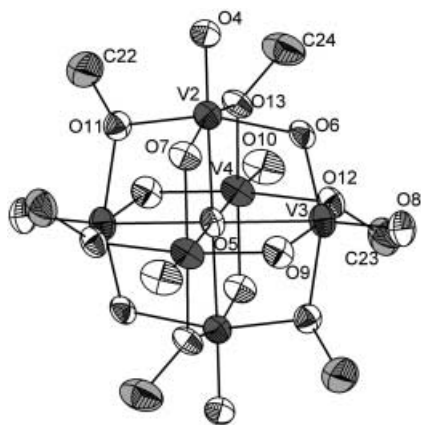


Abbildung 2. Zentraler Strukturbaustein von **1** (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: V2-O4 1.624(3), V2-O5 2.224(1), V2-O6 1.897(3), V2-O7 1.752(4), V2-O13 2.034(3).

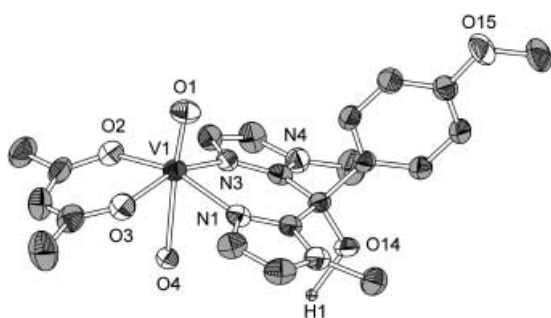


Abbildung 3. Koordinationssphäre um V1 mit dem organischen Ligandensystem (Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

führt zu einem V1-O4-V2-Winkel von 154.6° , der deutlich von 180° abweicht.

Nach unseren Erfahrungen auf dem Gebiet der Polyoxometallate ist die Berechnung von Oxidationszahlen mithilfe von Bindungsordnungsparametern eine sehr gut geeignete Methode, um mögliche Fehlordnungen in den Oxidationszuständen festzustellen. Die Anwendung der Parameter nach Brese und O'Keeffe ergibt $V_{V1} = 3.994$ (unter Verwendung der Parameter von O für N) oder $V_{V1} = 4.209$ (unter Verwendung der Parameter von N, allerdings ohne Berücksichtigung des Oxidationszustands von Vanadium).^[11] Für die Oxidationszahlen der drei Vanadiumatome im Polyoxovanadatkern werden $V_{V2} = 5.092$, $V_{V3} = 5.070$ und $V_{V4} = 5.078$ erhalten. Wir schließen daraus, dass die Vanadiumatome V2, V3 und V4 die Oxidationsstufe +v bei einer Gesamtladungszahl des Polyoxometallat-Clusters von -2 aufweisen. Die Gesamtladung wird durch die zwei formal einfach positiv geladenen Vanadyleinheiten (V^{IV}) ausgeglichen. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit unseren Resultaten aus cyclovoltammetrischen Messungen.

Die hier präsentierten Ergebnisse bilden die Grundlage für eine ganze Reihe weiterer Experimente. Die Veränderung der umgebenden Vanadyleinheiten ermöglicht die Feinabstimmung potenzieller katalytischer Aktivitäten des Polyoxovanadats, und wir beschäftigen uns zurzeit mit der Synthese neuer Ligandensysteme, die über ähnliche koordinative

Eigenschaften verfügen. Außerdem scheinen erste Versuche zum Ligandenaustausch erfolgversprechend zu sein. Da die Wasserstoffbrücke eine signifikante Neigung des Liganden hin zum Polyoxometallat Kern verursacht, könnte eine Kontrolle des Protonierungsgrades die Unterscheidung von Substraten in der Katalyse ermöglichen, indem die Wasserstoffbrücke wie ein molekularer Schalter eingesetzt wird. Durch Verknüpfung der beschriebenen Hexavanadatform mit Übergangsmetallkomplexen, die asymmetrische Liganden enthalten, sollte es möglich sein, eine Reihe von neuen Verbindungen zu synthetisieren, die sterische Informationen für gerichtete Sauerstoffübertragungen enthalten. Diese Verbindungen können auch als Modelle zum besseren Verständnis der katalytischen Mechanismen in der Chemie der Polyoxometallate dienen.

Experimentelles

Synthese von bmimpm: In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Gaseinlass und Gasausslass wird 1-Methylimidazol (75.4 mmol, 6 mL) in 200 mL trockenem Diethylether unter Argon gelöst und auf -78°C gekühlt. *n*-Butyllithium (75.4 mmol, 47 mL, 1.6 M in Hexan) wird tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird bis 0°C erwärmt, um die Deprotonierung zu vervollständigen. Nach erneuter Abkühlung auf -78°C wird 4-Methoxyethylbenzoat (hergestellt durch säurekatalysierte Veresterung von 4-Methoxybenzoesäure mit Ethanol) langsam tropfenweise zugegeben. Innerhalb von zwölf Stunden wird die Reaktionsmischung auf 0°C erwärmt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 50 mL Wasser angehalten. Nach Trennung der Phasen wird die wässrige Phase mit Diethylether (2×30 mL) und CHCl_3 (3×30 mL) extrahiert. Die vereinigten farblosen organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem verbleibenden farblosen Öl fällt bei Kühlung auf -20°C das Rohprodukt als weißer Feststoff aus. Umkristallisation aus Aceton und CHCl_3 ergibt farblose Kristalle (Ausbeute: 4.5 g, 40%). $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$: ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$: C 64.41, H 6.08, N 18.78; gef.: C 64.13, H 6.20, N 18.65; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 3.38$ (s, 6H; CH_3), 3.77 (s, 3H; OCH_3), 6.82 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 2H; CH_{im}), 6.84 (d, $^3J(\text{H,H}) = 1$ Hz, 2H; CH_{ph}), 6.93 (d, $^3J(\text{H,H}) = 1$ Hz, 2H; CH_{ph}), 6.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 2H; CH_{im}); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 34.5$ (CH_3), 55.1 (OCH_3), 76.4 (COH), 113.5 (CH_{ph}), 123.2 (CH_{ph}), 125.7 (CH_{im}), 128.5 (CH_{im}), 134.0 (C_{ph}), 148.4 (C_{im}), 192.9 (COME); IR (KBr-Pressling; $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$): $\tilde{\nu} = 2954\text{m}$, 1609m , 1587w , 1511s , 1481m , 1405w , 1251s , 1055m , 1035m , 756s , 683w , 594w cm^{-1} ; MS (70 eV): m/z (%): 299 (20) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 298 (100) [M^+], 191 (32) [$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}^+$].

Synthese von 1: bmimpm (0.2 mmol, 59 mg) und Triethylamin (3 Tropfen) werden in Methanol (5 mL) gelöst und mit $[\text{VO}(\text{acac})_2]$ (0.8 mmol, 212 mg) versetzt. Die Reaktionsmischung wird zwölf Stunden gerührt. Aus der entstehenden orangefarbenen Lösung fallen nach einem Tag orangefarbene rhombische Kristalle aus, mit denen eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden kann (Ausbeute: 36.7 mg, 24%). IR (KBr-Pressling; $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$): $\tilde{\nu} = 3408\text{m,br}$, 3118w , 3079w , 2920m , 2811w , 1606m , 1586s , 1524s , 1507s , 1443m , 1374s , 1282m , 1252m , 1185w , 1158m , 1146m , 1070m , 1032s,br , 987m , 956vs , 920vs , 839m , 784m , 756s , 733m , 660m , 594m , 542w , 499w , 463w , 443m cm^{-1} ; Cyclovoltammetrie (gesättigte Methanol-Lösung (< 1 mm), Leitsalz $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ 100 mM): Messungen wurden mit einem Perkin-Elmer-263A-Potentiostat mit einer Glas-Kohlenstoff-Arbeits Elektrode, einer Ag/AgCl-Gegenelektrode und einer Pt-Messelektrode durchgeführt. Ein irreversibles Oxidationssignal bei 130 mV wird dem Redoxpaar V^{IV}/V^V zugeordnet.

Eingegangen am 21. Januar 2002 [Z18545]

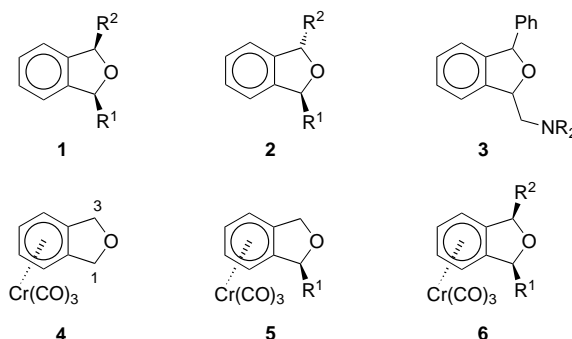
- [1] a) *Polyoxometalate Chemistry* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **2001**; b) „Polyoxometalates“: *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1–389.
[2] a) R. L. La Duca, Jr., R. Ratkowski, R. S. Rarig, Jr., J. Zubieta, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 621–625; b) H. Weiner, R. G. Finke, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9831–9842; c) J. R. Galán-Máscaros, C. Giménez-Saiz, S. Triki, C. J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1601–1603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1460–1462.
- [3] a) Y. Zhang, J. R. D. DeBord, C. J. O'Connor, R. C. Haushalter, A. Clearfield, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1067–1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 989–991; b) J. T. Rijssenbeck, D. J. Rose, R. C. Haushalter, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1049–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1008–1010; c) D. Hargman, C. Sangregorio, C. J. O'Connor, J. Zubieta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3707–3709.
- [4] a) R. Neumann, M. Dahan, *Nature* **1997**, *388*, 353; b) A. M. Khenkin, R. Neumann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4254–4256; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4088–4090; c) H. Weiner, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9831–9842; d) C. L. Hill, X. Zhang, *Nature* **1995**, *373*, 324–326.
- [5] a) M. Bösing, A. Nöh, I. Loose, B. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7252–7259; b) M. Bösing, I. Loose, H. Pohlmann, B. Krebs, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1232–1237.
- [6] P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 77–112, zit. Lit.
- [7] a) Q. Chen, D. P. Goshorn, C. P. Scholes, X. Tan, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4667–4681; b) A. Müller, J. Meyer, H. Bögge, A. Stammler, A. Botar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1818–1831.
- [8] H. K. Chae, W. G. Klemperer, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1423–1424.
- [9] a) A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, *Biol. Chem.* **1997**, *378*, 309–315; b) M. Weyand, H.-J. Hecht, M. Kieß, M.-F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.* **1999**, *293*, 595–611.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: Daten zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurden auf einem Bruker-Nonius-Smart-Diffraktometer mit CCD-Detektor ($\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$) bei 200(2) K erhalten. Kristallabmessungen $0.16 \times 0.12 \times 0.06 \text{ mm}^3$. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten statistischen Methoden zur Phasenbestimmung mit dem Programm SHELXS, die Strukturverfeinerung wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programm SHELXL-97 durchgeführt: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 15.132(3)$, $b = 15.934(3)$, $c = 13.290(3) \text{ \AA}$, $\beta = 98.78(3)^\circ$, $V = 3166.8(11) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.708 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 51.9^\circ$, gemessene Reflexe 18280, symmetrieunabhängige Reflexe 5858, $R_{\text{int}} = 0.0786$, $\mu = 1.218 \text{ mm}^{-1}$, $R_1 = 0.0597$ und $wR_2 = 0.1539$ für $I > 2\sigma(I)$, $R_1 = 0.0878$ und $wR_2 = 0.1627$ für alle Reflexe, 425 Parameter, GooF = 0.967 über $|F^2|$, max./min. Restelektronendichte $1.131/-0.555 \text{ e \AA}^{-3}$. CCDC-176210 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192–197. Die Oxidationsstufe des Atoms i wird bestimmt durch $\sum_j v_{ij} = V$ mit $v_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b]$. Die Variable b stellt hier eine „allgemeine“ Konstante dar, entsprechend 0.37 \AA , v_{ij} ist die Bindungsordnung zwischen zwei Atomen i und j , R_{ij} sind die empirischen Parameter, und d_{ij} ist die beobachtete Bindungslänge.

Benzyllische *endo*-Alkylierung temporär silylierter Phthalan-Cr(CO)₃-Komplexe: Ein Zugang zu *trans*-1,3-disubstituierten Dihydroisobenzofuranen**

Saskia Zemolka, Johann Lex und Hans-Günther Schmalz*

Obwohl substituierte 1,3-Dihydroisobenzofurane (Phthalane) ein vielversprechendes pharmakologisches Potential haben,^[1] schenken ihnen Syntheschemiker in der Vergangenheit nur wenig Aufmerksamkeit.^[2] So gibt es praktisch keine allgemeinen Methoden für die stereoselektive Synthese von *cis*- oder *trans*-1,3-disubstituierten Derivaten des Typs **1** oder **2**.^[3] In Anbetracht des Nutzens solcher Substanzen als Vorstufen für die Synthese bioaktiver Oxonane^[4] und der biologischen Aktivität von Verbindungen des Typs **3**^[5] ist die Suche nach effizienten stereoselektiven Zugängen zu 1,3-disubstituierten Phthalanen eine lohnende Herausforderung.



Im Jahr 1989 berichteten Davies und Mitarbeiter über die Synthese einiger *cis*-konfigurierter Verbindungen vom Typ **1** ($R^1, R^2 = \text{Me}, \text{D}$) ausgehend vom Phthalan-Cr(CO)₃-Komplex **4**.^[6] In zwei sukzessiven benzyllischen Deprotonierungs- und Alkylierungsschritten entstehen aus **4** (über *rac*-**5**) bis-*exo*-alkylierte Komplexe vom Typ **6**, aus denen die Liganden **1** leicht durch oxidative Dekomplexierung erhalten werden können.^[6] Dabei wird sowohl die Fähigkeit des Cr(CO)₃-Fragments zur Stabilisierung von negativer Ladung in Benzyllposition^[7] als auch der starke sterische Effekt des Metallfragments (Abschirmung der *endo*-Seite) genutzt.^[7b, 8] Die

[*] Prof. Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. S. Zemolka, Dr. J. Lex^[+]
Institut für Organische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-3064
E-mail: schmalz@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Aventis Pharma Deutschland GmbH und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Autoren danken Dr. H. Schmickler und Dr. M. Schäfer für die Aufnahme von NMR- und MS-Spektren sowie der Aventis Pharma Deutschland GmbH und der Chemetall AG für Chemikalienspenden.

[+] Röntgenstrukturanalyse



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.