

- [3] a) P. M. Maitlis, M. L. Games, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1887; b) P. M. Maitlis, *Adv. Organomet. Chem.* 4 (1966) 95.
- [4] H. Werner, *Angew. Chem.* 89 (1977) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 1;  $[(\mu-\eta^3-2\text{-MeC}_3\text{H}_4)(\mu\text{-Cp})\{\text{Pd}(\text{PPh}_3)\}_2](\text{Pd-Pd})$ : H. Werner, D. Tune, G. Parker, C. Krüger, D. J. Brauer, *ibid.* 87 (1975) 205 bzw. 14 (1975) 185;  $[(\mu\text{-C}_6\text{H}_6)_2\{\text{Pd}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)\}_2](\text{Pd-Pd})$ : G. Allegra, A. Immirzi, L. Porri, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1394.
- [5] G. E. Herberich, B. Heßner, D. P. J. Köffer, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 243.
- [6] M. F. Faron, K. F. Kraus, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1700.
- [7] G. E. Herberich, B. Heßner, R. Saive, *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) 9.
- [8] Das Schicksal des abgespaltenen Fragments wurde nicht geklärt.
- [9] a) M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, W. L. Steffen, T. W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 32; b) M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, A. K. Smith, P. A. Tucker, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1014.
- [10] G. E. Herberich, W. Boveleth, B. Heßner, M. Hostalek, D. P. J. Köffer, M. Negele, *J. Organomet. Chem.* 319 (1987) 311.
- [11] a) C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1654; b) J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5970.
- [12] Passende C,H-Analysen liegen vor.

## Heteronucleare dreikernige Komplexe eines makrocyclischen Liganden mit zwei „weichen“ ( $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ ) Metallzentren unter Cokomplexierung von $\text{Ba}^{2+}$ \*\*

Von Frank C. J. M. van Veggel, Martinus Bos, Sybolt Harkema, Willem Verboom und David N. Reinhoudt\*

Bei fast allen bisher beschriebenen Modellverbindungen für das aktive Zentrum von Dikupfer-Metalloproteinen wie Hämocyanin, Tyrosinase und Dopamin- $\beta$ -Hydroxylase<sup>[1]</sup> handelt es sich um Systeme mit zweifach koordinierenden Liganden, in denen eine Hydroxid-, Phenolat- oder Alkoxid-Gruppe eine Brücke zwischen den beiden Kupferzentren bildet. Im Rahmen unserer Arbeiten zur Komplexierung neutraler Moleküle durch makrocyclische Rezeptor-Moleküle<sup>[2]</sup> untersuchten wir bereits die Komplexierung von Harnstoff und Harnstoff-Derivaten durch Makrocyclen, in

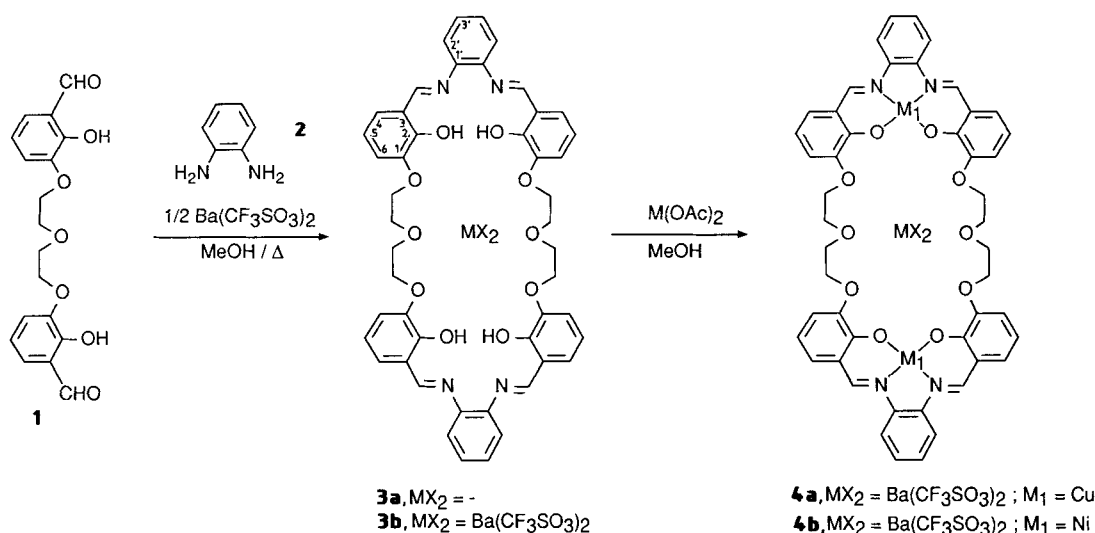
denen „weiche“ Kationen als elektrophile Zentren fixiert sind<sup>[3]</sup>. Darüber hinaus zeigten wir, daß in solchen Metall-Makrocyclen harte Kationen wie Alkali- und Erdalkali-Kationen cokomplexiert werden können und so heteronucleare zweikernige Komplexe gebildet werden<sup>[4, 5]</sup>. Wir beschreiben nun die Synthese des Barium-Komplexes eines neuartigen makrocyclischen Liganden und dessen Reaktion mit Kupfer- oder Nickelacetat zu dreikernigen Komplexen, in denen die beiden weichen Metallzentren völlig anders angeordnet sind als in den bekannten<sup>[1]</sup> Dikupfer-Komplexen.

Die Synthese der Komplexe **3b** und **4** des makrocyclischen Liganden **3a** ist in Schema 1 wiedergegeben. **3b** wurde durch simultane, langsame Zugabe einer Lösung von *o*-Phenylen-diamin **2** und einer Lösung des Dialdehyds **1**<sup>[6]</sup> zu einer refluxierenden Lösung von  $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  in MeOH hergestellt und als rote, kristalline Substanz in 63% Ausbeute isoliert<sup>[7]</sup>. Der Peak höchster Masse im FAB-Massenspektrum von **3b** bei  $m/z$  1123 entspricht  $[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^\oplus$ .

Rubinrote Kristalle von **3b** wurden durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Lösung von **3b** in MeOH erhalten. Die Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **3b** zeigt Abbildung 1.

Der Makrocyclen ist so um das Barium-Ion gefaltet, daß dessen Koordination durch alle zehn Sauerstoffatome des Makrocyclen möglich ist ( $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{O}$  2.69–3.14 Å). Die elfte Position am Barium-Ion wird durch ein Triflat-Sauerstoffatom ( $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{O}$  2.82 Å) besetzt. Die beiden konjugierten *N,N'*-*o*-Phenylenbis(salicylidinaminato)(Salophen)-Einheiten sind nicht planar; die Winkel zwischen gegenüberliegenden aromatischen Ringen betragen 17.3 bzw. 29.5°. Die mittleren Ebenen durch die vier Heteroatome der Salophen-Einheiten sind mit einem Winkel von 12.6° annähernd parallel.

Der Barium-Komplex **3b** wurde durch Reaktion mit 2 Äquivalenten Kupfer- oder Nickelacetat in die dreikernigen Komplexe **4** umgewandelt<sup>[8, 9]</sup>. Die Peaks höchster Masse in den FAB-Massenspektren von **4a** ( $m/z$  1245) und **4b** ( $m/z$  1234) entsprechen den Fragmenten  $[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3]^\oplus$  bzw.  $[\text{M} - \text{CF}_3\text{SO}_3 + \text{H}]^\oplus$ .



Schema 1.

[\*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Ir. F. C. J. M. van Veggel, Dr. M. Bos, Dr. S. Harkema, Dr. W. Verboom  
Department of Chemical Technology, University of Twente  
PO Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der AKZO INTERNATIONAL RESEARCH BV gefördert. Wir danken Prof. N. Nibbering und Herrn R. R. Fokkens, Amsterdam, für die Aufnahme der FAB-Massenspektren.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Dikupfer/Barium-Komplexes **4a** wurden durch langsame Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine Lösung von **4a** in MeOH/ $\text{CH}_3\text{CN}$  (1/1) erhalten. Die Struktur des Komplexes mit dem gefalteten Makrocyclen zeigt Abbildung 2. Sie ähnelt der von **3b**.

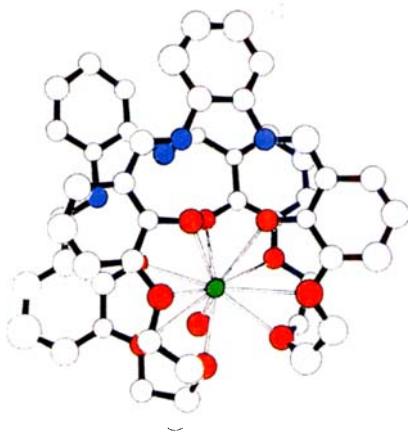


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle mit ähnlichen Konformationen, von denen nur eines wiedergegeben ist. Das nicht-kordinierende Triflat-Ion und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Grün = Ba, rot = O, blau = N. – Kristalldaten [16]: triklin,  $a = 21.950(2)$ ,  $b = 16.993(2)$ ,  $c = 14.502(2)$  Å,  $\alpha = 84.15(5)$ ,  $\beta = 79.04(5)$ ,  $\gamma = 88.79(5)^\circ$ ,  $V = 5283(8)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.60$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.18$  cm<sup>-1</sup>. 4388 signifikante [ $I > 5\sigma(I)$ ,  $\theta = 3-25^\circ$ ] Reflexe,  $R = 0.060$ .

In **4a** sind die beiden Kupfer-Ionen nahezu quadratisch-planar in den „weichen“ Salophen-Nischen und das Barium-Ion ist in der großen Polyether-Nische komplexiert. Die beiden konjugierten Salophen-Einheiten des Makrocyclus sind nicht vollständig planar; die Winkel zwischen gegenüberliegenden aromatischen Ringen betragen 8.2 bzw. 8.7°. Die mittleren Ebenen durch die Kupfer-kordinierenden Atome sind mit einem Winkel von 5.8° nahezu parallel. Die beiden Salophen-Einheiten des Makrocyclus befinden sich nicht genau untereinander, sondern sind ungefähr 1.4 Å gegeneinander verschoben. Das Barium-Ion ist vollständig von Sauerstoffatomen umgeben: Alle zehn des Makrocyclus ( $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{O}$  2.76–3.63 Å) sowie je eines von einem Wassermolekül ( $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{O}$  3.01 Å) und einem Triflat-Ion ( $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{O}$  2.89 Å) bilden seine Koordinationssphäre. Die Metall-Metall-Abstände im Kationen-Cluster von **4a** betragen:  $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{Cu}^{2+}$  3.70 und 3.85,  $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{Cu}^{2+}$  3.50 Å. Der Winkel  $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{Ba}^{2+} \cdots \text{Cu}^{2+}$  ist 55.1°.

In ähnlicher Weise wie für **4a** wurden dunkelrote Einkristalle des Dinickel/Barium-Komplexes **4b** durch langsame Diffusion von Et<sub>2</sub>O in eine Lösung von **4b** in einer Mischung

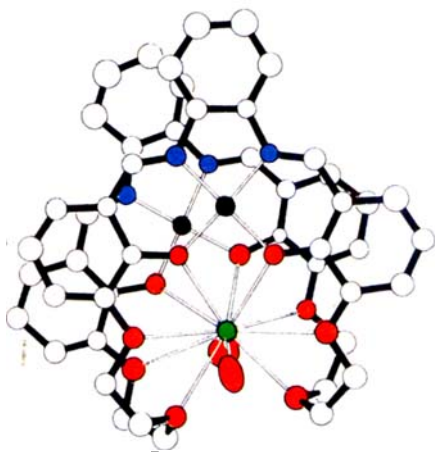


Abb. 2. Struktur von **4a** · 2 H<sub>2</sub>O im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber ist nur das koordinierende Triflat-Sauerstoffatom (Ellipse) gezeigt, während das nicht-kordinierende Triflat-Ion, die Wassermoleküle und die Wasserstoffatome nicht gezeigt sind. Grün = Ba, schwarz = Cu, rot = O, blau = N. – Kristalldaten [16]: orthorhombisch,  $a = 28.589(9)$ ,  $b = 27.786(4)$ ,  $c = 13.383(3)$  Å,  $V = 10631(6)$  Å<sup>3</sup>, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.74$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 16.9$  cm<sup>-1</sup>. 2589 signifikante [ $I > 3\sigma(I)$ ,  $\theta = 3-22.5^\circ$ ] Reflexe,  $R = 0.078$ .

aus CH<sub>3</sub>CN und Dimethylsulfoxid (DMSO) erhalten. Die Struktur von **4b** ähnelt der des Dikupfer/Barium-Komplexes **4a**. Die beiden Nickel-Ionen sind in den „weichen“ Salophen-Nischen nahezu quadratisch-planar komplexiert. Die mittleren Ebenen durch die Nickel-kordinierenden Atome liegen mit einem Winkel von 7.4° ungefähr parallel zueinander. Die beiden Salophen-Einheiten sind ungefähr 0.95 Å gegeneinander verschoben. Das Barium-Ion ist in der „harten“ Nische durch alle Kronenether- ( $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{O}$  2.72–3.09 Å) und ein Wasser-Sauerstoffatom ( $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{O}$  2.87 Å) koordiniert. Die Metall-Metall-Abstände in diesem Kationen-Cluster betragen:  $\text{Ba}^{2+} \cdots \text{Ni}^{2+}$  3.66 und 3.73,  $\text{Ni}^{2+} \cdots \text{Ni}^{2+}$  3.42 Å. Der Winkel  $\text{Ni}^{2+} \cdots \text{Ba}^{2+} \cdots \text{Ni}^{2+}$  ist 55.1°.

Die elektrochemischen Eigenschaften der dreikernigen Komplexe **4a** und **4b** wurden durch Polarographie und Cyclovoltammetrie an einer Quecksilbertropfelektrode in DMSO mit 0.1 M Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> als Leitsalz untersucht<sup>[10]</sup>.

Das Polarogramm des Dikupfer/Barium-Komplexes **4a** zeigt zwei Wellen zwischen -0.2 und -1.4 V [ $E_{1/2} = -1.065$  und  $-1.110$  V (Steigung 52 bzw. 50 mV)]<sup>[11]</sup>. Das Verhältnis der Grenzströme beträgt eins, was auf zwei Ein-Elektronen-Reduktionen hinweist<sup>[12]</sup>. Von **4a** wurden Cyclovoltammogramme bei Scangeschwindigkeiten von 0.5 bis 6 Vs<sup>-1</sup> aufgenommen. Dabei äußert sich der Zwei-Stufen-Prozess sowohl bei der Reduktion als auch bei der Oxidation in einer Peak-Schulter. Diese Zwei-Elektronen-Reduktion/Oxidation ist *chemisch* reversibel, da fünf Durchgänge mit Scangeschwindigkeiten von 0.5 und 6 Vs<sup>-1</sup> fünf identische Cyclovoltammogramme lieferten. Diese Reduktion/Oxidation kann mit einem einfachen EE-Mechanismus erklärt werden, d. h. mit zwei Ein-Elektronen-Transfers über eine (formale) M<sub>1</sub><sup>II</sup>/M<sub>1</sub><sup>I</sup>-Oxidationsstufe zu einer (formalen) M<sub>1</sub><sup>I</sup>/M<sub>1</sub><sup>0</sup>-Oxidationsstufe.

Das Polarogramm von **4b** zeigt zwei Wellen zwischen -0.2 und -1.4 V [ $E_{1/2} = -1.036$  und  $-1.137$  V (Steigung 50 bzw. 46 mV)]<sup>[11]</sup>. Das Verhältnis der Grenzströme ist ungefähr eins. Die Cyclovoltammogramme von **4b** bei Scangeschwindigkeiten von 0.5 bis 6 Vs<sup>-1</sup> für Spannungen zwischen -0.2 und -1.4 V gibt Abbildung 3 wieder. Auch die

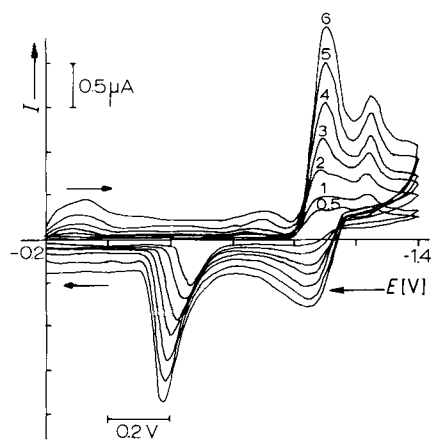


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von **4b** in DMSO mit 0.1 M Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> als Leitsalz bei Scangeschwindigkeiten von 0.5 bis 6 Vs<sup>-1</sup> (an den Kurven angegebenen) gegen Ag/AgCl.

Reduktion/Oxidation von **4b** ist *chemisch* reversibel, da 30 Durchgänge zwischen -0.2 und -1.4 V mit Scangeschwindigkeiten von 2 und 6 Vs<sup>-1</sup> 30 identische Voltammogramme lieferten. Allerdings läßt sich diese Reduktion/Oxidation nicht mit zwei einfachen Ein-Elektronen-Transfers<sup>[13]</sup> erklären, da sie von reversiblen intra- und intermolekularen C-C-Verknüpfungen zwischen (reduzierten) C=N-Bindungen begleitet wird. Eine solche reduktive C-C-Verknüpfung

zwischen zwei C=N-Bindungen in Ni(salophen)-Einheiten wurde von Floriani et al. bereits bei der Reduktion von Ni(salophen) im festen Zustand mit einem Äquivalent Lithium- und Natriummolekül beobachtet<sup>[14]</sup>. Sie zeigten auch, daß das C-C-Kupplungsprodukt zum ursprünglichen Ni(salophen) reoxidiert werden kann, was die Reversibilität dieser reduktiven C-C-Verknüpfung belegt. Das reduzierte Ni(salophen) kann als Komplex von Ni<sup>II</sup> mit einem Radikalanion-Liganden betrachtet werden, wie Gosden et al.<sup>[15]</sup> durch ESR-Messungen an reduziertem Ni(salophen) bei 77 K zeigten.

Gegenwärtig untersuchen wir die Wechselwirkung der dreikernigen Komplexe **4** mit kleinen Anionen und Neutralmolekülen.

Eingegangen am 26. Januar 1989 [Z 3142]

[1] Neuere Übersichten über Modellverbindungen für Dikupfer-Metallproteine: J.-M. Latour, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1988, 508; T. N. Sorrell, *Tetraedron* 45 (1989) 3.

[2] P. D. J. Grootenhuis, J. W. H. M. Uiterwijk, D. N. Reinhoudt, C. J. van Staveren, E. J. R. Sudhölter, M. Bos, J. van Eerden, W. T. Klooster, L. Kruijs, S. Harkema, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 780; J. W. H. M. Uiterwijk, C. J. van Staveren, D. N. Reinhoudt, H. J. den Hertog, Jr., L. Kruijs, S. Harkema, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1575; V. M. L. J. Aarts, C. J. van Staveren, P. D. J. Grootenhuis, J. van Eerden, L. Kruijs, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5035; C. J. van Staveren, V. M. L. J. Aarts, P. D. J. Grootenhuis, J. van Eerden, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *ibid.* 108 (1986) 5271; J. van Eerden, P. D. J. Grootenhuis, P. J. Dijkstra, C. J. van Staveren, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3918; C. J. van Staveren, V. M. L. J. Aarts, P. D. J. Grootenhuis, W. J. H. Droppers, J. van Eerden, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8134.

[3] C. J. van Staveren, J. van Eerden, F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4994.

[4] F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, M. Bos, W. Verboom, C. J. van Staveren, G. J. Gerritsma, D. N. Reinhoudt, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 1133.

[5] F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, M. Bos, W. Verboom, G. Klein Woolthuis, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.*, im Druck.

[6] **1** wurde aus 2,3-Dihydroxybenzaldehyd und Diethylenglycolditosylat (2:1) in DMSO unter basischen Bedingungen (NaH) hergestellt; siehe [3] für die Synthese analoger Dialdehyde.

[7] **3b**: 63% Ausbeute; Fp = 270–280°C (MeOH/Petrolether 40–60; Zers.); <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 13.37 (s, 4H, OH), 8.92 (s, 4H, N=CH), 7.45 (s, 8H, ArylH), 7.3–7.1 (m, 8H, ArylH), 6.9–6.7 (m, 4H, ArylH), 4.1–4.0 (m, 8H, ArylOCH<sub>2</sub>), 4.0–3.9 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 163.5 (d, N=C), 151.4 (s, C-3), 146.4 (s, C-2), 140.7 (s, C-1'), 127.3, 124.2, 118.7, 117.6, 117.3 (d, C-4–C-6, C-2', C-3'), 118.6 (s, C-1), 68.5, 67.8 (t, OCH<sub>2</sub>); IR (KBr): ν̄ = 1620 cm<sup>-1</sup> (N=C); FAB-MS: m/z 1123 [(M–CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]. Befriedigende C,H,N-Analysen für C<sub>48</sub>H<sub>44</sub>BaF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub>.

[8] **4a** wurde als grüner Feststoff in 74% Ausbeute erhalten; Fp > 300°C [MeOH/CH<sub>3</sub>CN (1/1), Et<sub>2</sub>O als Fällungsmittel]; IR (KBr): ν̄ = 1608 cm<sup>-1</sup> (N=C); FAB-MS: m/z 1245 [(M–CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>+</sup>]. Befriedigende C,H,N-Analysen für C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>BaCu<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O. – **4b** wurde als dunkelroter Feststoff in 64% Ausbeute erhalten; Fp > 300°C [MeOH/CH<sub>3</sub>CN (1/1), Et<sub>2</sub>O als Fällungsmittel]; <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.39 (s, 4H, N=CH), 7.7–7.5 (m, 4H, ArylH), 7.2–7.0 (m, 4H, ArylH), 7.0–6.6 (m, 4H, ArylH), 6.5–6.3 (m, 8H, ArylH), 4.9–3.6 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 156.9 (d, N=C), 151.6 (s, C-3), 147.3 (s, C-2), 140.7 (s, C-1), 127.7, 125.1, 115.6, 115.3, 113.7 (d, C-4–C-6, C-2', C-3'), 119.4 (s, C-1), 67.3, 66.2 (t, OCH<sub>2</sub>); IR (KBr): ν̄ = 1610 cm<sup>-1</sup> (N=C); FAB-MS: m/z 1234 [(M–CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> + H)<sup>+</sup>]. Befriedigende C,H,N-Analysen für C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>BaF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>16</sub>S<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O.

[9] Die Barium-freien Dikupfer- und Dinickel-Komplexe konnten aus **3a** und zwei Äquivalenten Kupfer- bzw. Nickelacetat hergestellt werden; sie sind jedoch in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

[10] Die Messungen wurden in einer 0.1 M Lösung von Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> in DMSO bei 20°C durchgeführt. Die Apparatur wurde im Drei-Elektroden-Modus mit einem Quecksilbertropfen als Kathode, einem Platindraht als Hilfs-elektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode betrieben. Die Referenzelektrode war mit Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> in MeOH (1 M) gefüllt und stand über eine mit Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> in DMSO (0.1 M) gefüllte Salzbrücke mit der Probenlösung in Kontakt. Für eine detailliertere Beschreibung der Apparatur und der Vorgehensweise siehe [4, 5].

[11] Die Halbwellen-Potentiale E<sub>1/2</sub> wurden manuell bestimmt. Die Steigungen wurden mit E<sub>3/4</sub> – E<sub>1/4</sub> abgeschätzt. Der Peak bei ungefähr –0.3 V, der bei höherer Scangeschwindigkeit auftritt, ist auf Kapazitätseffekte zurückzuführen; er findet sich auch bei einer Leerprobe.

[12] Die Ein-Elektronen-Reduktion der Cu(salophen)-Einheit ist bekannt, siehe beispielsweise D. F. Rohrbach, W. R. Heineman, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2536.

[13] Die Ein-Elektronen-Reduktion der Ni(salophen)-Einheit ist bekannt, siehe z. B. [15].

[14] S. Gambarotta, F. Urso, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3966.

[15] C. Gosden, J. B. Kerr, D. Pletcher, R. Rosas, *J. Electroanal. Chem.* 117 (1981) 101.

[16] Alle Berechnungen wurden mit dem Structure Determination Package Program [17] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

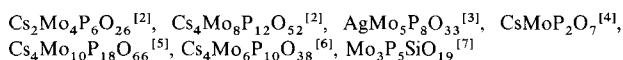
[17] B. A. Frenz and Associates Inc., College Station, TX, USA und Enraf-Nonius, Delft 1983.

## [Et<sub>4</sub>N]<sub>6</sub>[Na<sub>14</sub>Mo<sub>24</sub>P<sub>17</sub>O<sub>97</sub>(OH)<sub>31</sub>] · xH<sub>2</sub>O, ein mit zwölf Na<sup>+</sup>-Ionen und einem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Molekül gefüllter Hohlraumcluster

Von Robert C. Haushalter\* und Frank W. Lai

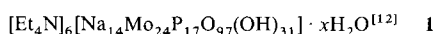
Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Anders als Festkörper mit Schicht- oder Tunnelstrukturen, deren Gerüst nur aus oktaedrischen oder tetraedrischen Baugruppen besteht, sind Festkörper mit Gerüsten aus tetraedrischen und oktaedrischen Baugruppen kaum untersucht worden<sup>[1]</sup>. Wir befassen uns seit einiger Zeit mit den Faktoren, die zur Bildung und Stabilität tetraedrisch-oktaedrischer Strukturgerüste im System M-Mo-P-O (M = Metallkation) beitragen. Bei diesen Festkörpern, die aus MO<sub>6</sub>-Oktaedern und PO<sub>4</sub>-Tetraedern aufgebaut sind, stießen wir und andere Arbeitsgruppen auf viele neue Tunnel- und Schichtstrukturtypen. All diese Verbindungen enthalten Mo in einer Oxidationsstufe kleiner als VI; darunter sind sowohl Verbindungen ohne Metall-Metall-Bindung wie



als auch solche mit [Mo<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>6+</sup>-Würfeln wie Cs<sub>3</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>6</sub>O<sub>25</sub><sup>[8]</sup> und Cs<sub>3</sub>Mo<sub>4</sub>P<sub>3</sub>O<sub>16</sub><sup>[9]</sup>, die Metall-Metall-Bindungen enthalten. Wir interessieren uns dafür, ob solche, im Festkörper leicht zugänglichen, reduzierten Molybdänphosphate auch in Lösung stabil sind.

Die Molybdänchemie in Phosphorsäure wurde bislang von den bekannten Heteropolymolybdaten, von Anionen vom Keggin-Typ und von anderen Komplexanionen dominiert, in denen Mo in einer Oxidationsstufe nahe VI vorliegt<sup>[10]</sup>. Daneben war jedoch zumindest ein Phosphatomolybdat mit Molybdän in niedriger Oxidationsstufe und Mo-Mo-Bindung bekannt<sup>[11]</sup>. Uns gelang jetzt in phosphorsaurer Lösung die Synthese mehrerer neuer Molybdato-phosphate, die Mo in Oxidationsstufen ≤ V enthalten. Wir berichten hier über Synthese und Struktur von **1**, einem Hohlraumcluster, der zwölf Na<sup>+</sup>-Ionen und ein Molekül Phosphorsäure einschließt.



**1** entsteht – neben wenig unverändertem Mo-Metall – bei der Hydrothermalreaktion von Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Mo, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>OH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O im Molverhältnis 2:1:2:6:100 (200°C, 3 d) in Form von dunkelroten Kristallen in 90% Ausbeute (bezogen auf eingesetztes Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>). **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse und durch den Vergleich eines mit den Strukturdaten simulierten Röntgenbeugungsmusters mit

\* Dr. R. C. Haushalter, F. W. Lai  
Exxon Research and Engineering Co.  
Annandale, NJ 08801 (USA)