

E. K. G. Schmidt, M. A. Rahman, H. Kollmar, *ibid.* 94 (1982) 137 bzw. 27 (1982) 139.

- [4] Die Konzentration von **8** nahm laut $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) nach folgender Kinetik erster Ordnung ab: $\lg k = (11.75 \pm 0.3) - (22300 \pm 500)/2.303 RT$.
- [5] **9** wurde anhand der Spektren und durch Vergleich mit dem unabhängig aus 1,3,5-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd und Chlormethyltriphenylphosphoran synthetisierten Produkt identifiziert.
- [6] Ähnliche Umlagerung: R. Huisgen, W. E. Konz, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 4102.
- [7] Durch Abfangreaktionen mit 1,3-Diphenylisobenzofuran zu den Diels-Alder-Addukten wurden die isomeren Chlorcyclononatetraene **6** und **10** als Zwischenprodukte nachgewiesen: $F_p = 180^\circ\text{C}$ (Zers.), Ausbeute 38% bzw. $F_p = 240^\circ\text{C}$ (Zers.), 13%.
- [8] Neuere Übersicht: F.-G. Klärner, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 1.
- [9] a) M. P. Cava, M. J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*, Academic Press, New York 1967; b) R. Breslow, M. Oda, T. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1639.
- [10] $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **12** mit $\text{Eu}(\text{fod})_3$ als Verschiebungsreagens legen die dargestellte Struktur nahe, die auch aufgrund sterischer Effekte bei der Cycloaddition zu erwarten ist.

$\text{Cs}_3\text{Mo}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$, ein neues Molybdatophosphat mit einem cubanartigen Mo_4O_4 -Cluster mit sechs Mo-Mo-Bindungen

Von Kwang-Hwa Lii*, Robert C. Haushalter und Charles J. O'Connor

Im quaternären System M-Mo-P-O (M = Metallkation) mit Molybdän in Oxidationsstufen $< +6$ existieren eine Reihe von Strukturtypen. Beispielsweise haben $\text{K}_4\text{Mo}_8\text{P}_{12}\text{O}_{52}$ ^[1], $\text{TiMo}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ^[2], $\text{Cs}_4\text{Mo}_8\text{P}_{12}\text{O}_{52}$ ^[3] und $\text{AgMo}_5\text{P}_8\text{O}_{33}$ ^[4] Tunnelstrukturen, wobei die Poren, in denen sich die Metallkationen M^+ befinden, verschie-

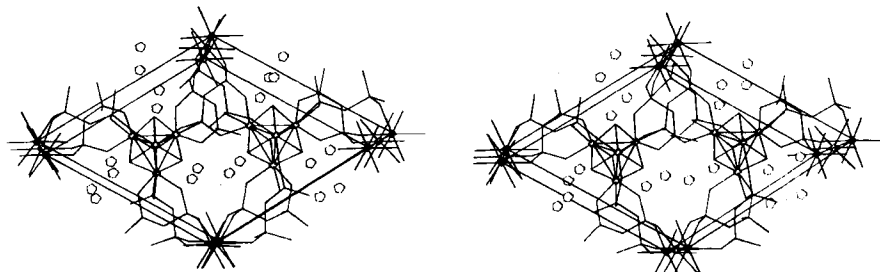
das tetraedrische Mo_4 -Cluster mit sechs Mo-Mo-Bindungen enthält. Zwar sind tetraedrische Mo_4 -Cluster bekannt – sie wurden in GaMo_4S_8 ^[5] und $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Br}_4$ ^[6] sowie in Organomolybdän-Verbindungen mit cubanartigen Mo_4S_4 -Einheiten, z. B. $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]\text{Mo}(\mu_3\text{-S})_4$ ^[7], gefunden –, doch ist die Struktur von **1** unter Metallatophosphaten bisher einzigartig.

1 wurde in Form schwarzer, verklumpter Kristalle erhalten, wenn ein inniges Gemisch aus Cs_2MoO_4 , MoO_2 , Mo und P_2O_5 (Molverhältnis 3 : 4 : 3 : 6) in einer abgeschmolzenen Quarzampulle zwei Tage auf 900°C erhitzt wurde. Obwohl die Verbindung nach Röntgen-Beugungsmessungen rein ist, ergaben lichtmikroskopische Studien, daß sie immer durch hellgrünes Material verunreinigt ist.

Die durch Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse ermittelte Kristallstruktur von **1**^[8] (trigonal) zeigt Abbildung 1 (Blickrichtung entlang der *c*-Achse). Deutlich zu sehen sind die Tunnel, in denen die Cs^+ -Ionen lokalisiert sind. Abbildung 2a ist eine Projektion der Struktur von **1** auf die (110)-Ebene, wobei die tetraedrischen Mo_4 -Cluster und die $\text{Mo}(2)\text{O}_6$ -Oktaeder, die durch Pyrophosphat-Gruppen verknüpft werden, gut zu sehen sind. Die Spitze der Mo_4 -Tetraeder ($\text{Mo}1$) zeigt in Richtung der kristallographischen *z*-Achse; $\text{Mo}1$ ist an den speziellen Positionen 2b. Das „einsame“ Mo-Atom $\text{Mo}2$ befindet sich an den speziellen Positionen 2a. Die $\text{Mo}2$ -O-Bindungen sind mit $2.067(6)$ Å ($3 \times$) und $2.090(5)$ Å ($3 \times$) normal lang, womit $\text{Mo}2$ weder ein Mo^{6+} - noch ein Mo^{5+} -Zentrum sein kann (damit wären sehr asymmetrische Mo-Konfigurationen verbunden).

Abbildung 2b zeigt ein Mo_4 -Tetraeder samt seiner Umgebung mit Blick in Richtung der dreizähligen Achse. Jede Seite des Mo_4 -Tetraeders ist von einem μ_3 -O-Atom über-

Abb. 1. Stereobild der Struktur von **1** im Kristall. Blick annähernd in Richtung der dreizähligen Achse. Die Cs- und Mo-Atome sind durch große bzw. kleine Vielecke dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Radien der P- und O-Atome gleich null gesetzt worden.



dene Durchmesser haben. Interessanterweise bildet $\text{Cs}_2\text{Mo}_4\text{P}_6\text{O}_{26}$ ^[3], das die gleiche Zusammensetzung hat wie $\text{Cs}_4\text{Mo}_8\text{P}_{12}\text{O}_{52}$, eine Schichtstruktur. In $\text{TiMo}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ist die formale Oxidationszahl der Mo-Atome +4, in den anderen genannten Verbindungen +5. In den Mo^{V} -Verbindungen sind die MoO_6 -Oktaeder mit PO_4 - oder P_2O_7 -Gruppen „verdünnt“, aber in dem Mo^{IV} -Phosphat existieren eckenverknüpfte MoO_6 -Oktaeder. Wird die formale Oxidationszahl der Mo-Atome weiter verringert, so ist die Bildung von Mo-Mo-Bindungen zu erwarten. Wir berichten hier über das neue Molybdatophosphat

$\text{Cs}_3\text{Mo}_5\text{P}_6\text{O}_{25}$ **1**

[*] Dr. K.-H. Lii [*], Dr. R. C. Haushalter
Corporate Research Laboratories
Exxon Research and Engineering Company
Route 22 East, Annandale, NJ 08801 (USA)

Prof. C. J. O'Connor
Department of Chemistry, University of New Orleans
New Orleans, LA 70184 (USA)

[*] Neue Adresse:
Institute of Chemistry, Academia Sinica
Nankang, Taipei (Taiwan)

dacht („capped“); die drei Ecken der Tetraederbasis sind jeweils von einem P_2O_7 -Liganden zweizählig koordiniert, und die drei „schrägen“ $\text{Mo}1$ - $\text{Mo}3$ -Kanten sind jeweils von einer P_2O_7 -Gruppe überbrückt. Die vier Mo-Atome bilden zusammen mit den vier μ_3 -O-Atomen einen verzerrten Würfel mit Kantenlängen zwischen 1.992 und 2.051 Å und Winkeln zwischen 95.2 und 102.7° . Jedes der vier Mo-Atome ist von sechs O-Atomen verzerrt oktaedrisch koordiniert; in der $\text{Mo}(1)\text{O}_6$ -Einheit beträgt der O-O-Abstand 2.84–3.15 Å, in den $\text{Mo}(3)\text{O}_6$ -Einheiten 2.68–3.15 Å. Der Cluster besteht also aus vier MoO_6 -Oktaedern, wobei die zentrale Mo_4 -Einheit von 16 O-Atomen umgeben ist. Der Mo_4O_{16} -Cluster kann auch als kubisch dichteste Packung von O-Atomen mit Mo-Atomen in den Oktaederlücken beschrieben werden (AcBaC). Das Mo_4 -Tetraeder, das eine kristallographische Position der Symmetrie 3 einnimmt, ist entlang der dreizähligen Symmetrieachse gestauch (Mo3-Mo3 2.697(1) Å, Mo1-Mo3 2.558(1) Å). **1** enthält drei P_2O_7 -Gruppen, wobei jede eine Ecke des Mo_4 -Tetraeders als zweizähliger Ligand koordiniert und zugleich an einem benachbarten Mo_4 -Cluster eine Kante überbrückt; obendrein verbrückt jede P_2O_7 -Gruppe zwei benachbarte Mo2-Atome. Sowohl die Konfiguration als auch der P1-O8-P2-

Winkel der Pyrophosphat-Gruppe in **1** ähneln denen in $\text{Cs}_4\text{Mo}_8\text{P}_{12}\text{O}_{52}$ ^[3]. Das Cs-Atom ist von elf O-Atomen mit Abständen zwischen 3.041 und 3.582 Å umgeben.

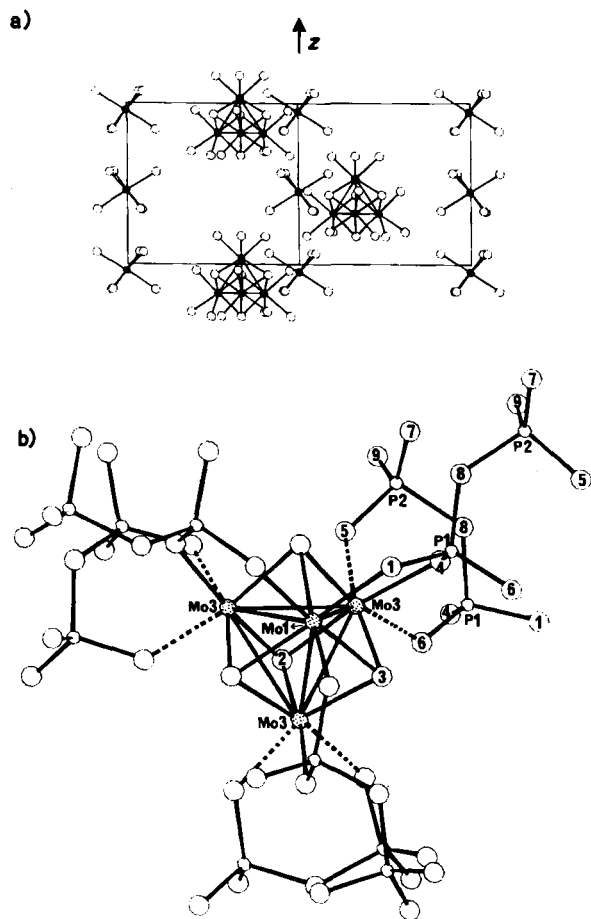


Abb. 2. a) Projektion der Struktur von **1** auf die (110)-Ebene, wobei Mo(2)O₆-Oktaeder und Mo₄O₁₆-Cluster zu sehen sind. Die P-, O₈- und Cs-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. b) Kugel-Stab-Modell eines Mo₄O₁₆-Clusters samt Pyrophosphat-Liganden.

Eine Abschätzung des Oxidationszustandes der Mo-Atome anhand der Bindungslänge-Bindungsstärke-Formel für die Mo-O-Bindung [$s = (d_{\text{Mo-O}}/1.882)^{-6.0}$]^[9] ergibt folgendes überraschendes Ergebnis: Mo1 + 3.32, Mo2 + 3.31, Mo3 + 3.44 (2.69 e/Mo2, 10.36 e/Mo₄-Cluster). Summierung der Oxidationszustände der fünf Mo-Atome von **1** ergibt 16.95, was mit dem aus der Summenformel ermittelten Wert 17 ausgezeichnet in Einklang ist.

Der Mo₄-Cluster in **1** ist deutlich verzerrt, ähnlich wie der 10e-Mo₄-Cluster in [Mo₄S₄(NCS)₁₂]⁶⁻^[10], bei dem eine Jahn-Teller-Verzerrung vorliegt. Die Verzerrung in **1** könnte aber auch durch die Überbrückung der drei Mo1-Mo3-Bindungen durch P₂O₇-Liganden verursacht sein. Um die Ladungsverteilung zwischen dem Mo₄-Cluster und dem einsamen Mo2-Atom in **1** zu ermitteln, wurden seine magnetischen Eigenschaften untersucht (SQUID-Magnetometer, 400–2.3 K, zerstoßene Probe von handverlesenen Kristallen). In Abbildung 3 ist groß die molare magnetische Suszeptibilität χ_m gegen die Temperatur und klein die inverse molare magnetische Suszeptibilität gegen die Temperatur aufgetragen; Anpassung an das Curie-Weiss-Gesetz ($\chi = C/(T-\theta)$) mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab im Hochtemperaturbereich $\chi =$

$2.91/(T+205)$. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} berechnet nach $\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{C}$, beträgt $4.82 \mu_B$; dies ist gut in Einklang mit dem reinen Spinwert des Momentes („spin

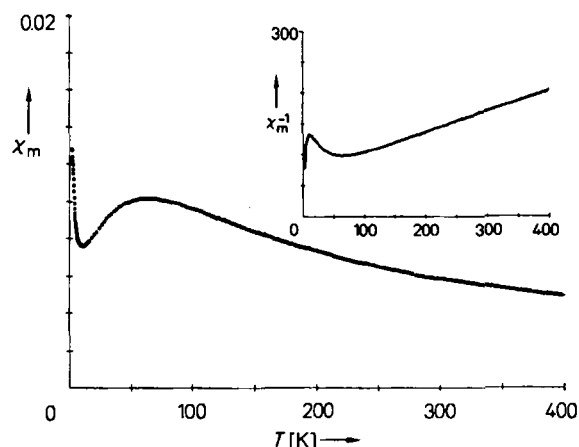


Abb. 3. Auftragung der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m von **1** gegen T (groß) und der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m^{-1} gegen T (klein).

only value“) von $4.80 \mu_B$ für $S = 1$ für den Mo₄-Cluster und $S = 3/2$ für das einsame Mo-Atom. Der „Curie-Schwanz“ unterhalb 10 K rührt von Spuren (< 1%) magnetischer Verunreinigungen her. Die Natur des breiten Maximums bei 60 K in der χ -gegen-T-Auftragung ist noch unklar. Die Annahme der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +3 für das einsame Mo-Atom (Mo2) in **1** wird durch unsere kürzlich gelungene Herstellung von CsMoP₂O₇ gestützt, das isostrukturell mit KAlP₂O₇^[11] ist und isolierte Mo³⁺-Ionen im Sauerstoffgitter enthält^[12].

Eingegangen am 14. Januar 1987 [Z 2046]

- [1] A. Leclaire, J. C. Monier, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **48** (1983) 147.
- [2] A. Leclaire, J. C. Monier, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **59** (1985) 301.
- [3] K.-H. Lii, R. C. Haushalter, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- [4] K.-H. Lii, D. C. Johnston, D. P. Goshorn, R. C. Haushalter, unveröffentlicht.
- [5] J. M. Vandenberg, D. Rasen, *J. Solid State Chem.* **14** (1975) 203.
- [6] C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent, *C. R. Acad. Sci. Ser. 2 C281* (1975) 23.
- [7] L. F. Dahl, Vortrag bei der 6. Int. Conf. Organomet. Chem., Amherst, MA, USA, August 1973.
- [8] Kristallographische Daten von **1**: Trigonal, Raumgruppe P31c (Nr. 159), $a = 11.868(4)$, $c = 9.352(2)$ Å, $V = 1141(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 4.26$ g/cm³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 79.43$ cm⁻¹. Von den 2495 Reflexen, die bei Raumtemperatur mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gemessen wurden, waren 1199 unabhängig und 1015 Reflexe wurden nach LP und empirischer Absorptionskorrektur (Transmission 0.70–1.00) als beobachtet angenommen ($I > 3.0 \sigma(I)$). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) verfeinert. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Absolutrichtung der z-Achse wurde bestimmt. $R = 0.021$, $R_w = 0.027$, GOF = 0.88. Der höchste Peak in der endgültigen Fourier-Karte: 1.04 e/Å³. Alle Rechnungen wurden auf einer VAX mit einem TEXRAY-System durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52355, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. B* **32** (1976) 1957.
- [10] F. A. Cotton, M. P. Diebold, Z. Dori, R. Llusar, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6735.
- [11] H. N. Ng, C. Calvo, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 2613.
- [12] K.-H. Lii, R. C. Haushalter, unveröffentlicht.