

- [11] Die niedrige Ausbeute an **1** ist wahrscheinlich auf große sterische Belastungen während des Cyclisierungsprozesses zurückzuführen. Tatsächlich zeigten die Hauptprodukte der reduktiven Verknüpfung starke Si-H-Absorptionsbanden in den IR-Spektren; die Strukturen dieser Produkte wurden aber nicht weiter untersucht. Masamune et al. berichteten, daß die reduktive Oligomerisierung von $\text{Cl}_2\text{tBuSiSiBuCl}_2$ mit Naphthalinlithium in Dimethoxyethan ungewöhnlich und etwas unerwartet unter Bildung von Tricyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexasilanen und Tetracyclo[3.3.0.0^{2,7}.0^{3,6}]octasilan verlief [3 b, c]. Weidenbruch et al. [3 d] und Sakurai et al. [3 f] beschrieben die Synthese eines Tetracyclo[3.3.0.0^{2,7}.0^{3,6}]octagermanderivats durch Oligomerisierung von $\text{X}_2\text{tBuGeGerBuX}_2$ (X = Br, Cl) oder tBuGeCl_3 .
- [12] Kristallographische Daten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\text{C}_{48}\text{H}_{104}\text{Si}_8$, monoklin, Raumgruppe C2/c , $a = 13.802(1)$, $b = 19.246(1)$, $c = 20.916(1)$, $\beta = 99.476(3)^\circ$, $V = 5480.2(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.098 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 19.76 \text{ cm}^{-1}$. ω -2 θ -Scans bis $2\theta_{\text{max}} = 130^\circ$, 4592 unabhängige Reflexe, davon 3706 mit $F > 3\sigma(|F_o|)$, empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scans für eine relative Transmission von 0.8785–0.9998, Lösung mit Direkten Methoden [Mullan 78 (P. Main, S. E. Hull, K. Lassinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures for the X-ray Diffraction Data*, Mullan 78, 1978)]. Vollständige Matrixverfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Verwendung des UNICS-III-Programms (T. Sakurai, K. Kobayashi, *Rikagaku-Kenkyusho Hokoku*, 1978, 55, 69). 102 Wasserstoffatome (2 Atome ausgenommen) mit Differenz-Fourier-Synthese gefunden und fixiert, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, isotroper Gesamttemperaturfaktor für Wasserstoffatome, $R = 0.0396$, $R_w = 0.0416$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Verbindung **1** ist gegenüber einer Oxidation durch Luft stabiler als das Persilylderivat **2**, das bei Raumtemperatur an Luft innerhalb von einigen Tagen farblos wird [6].
- [14] Die längstwellige Absorption konnte durch drei Gauß-Kurven mit den relativen Intensitäten 1:5.5:1 angepaßt werden. Die Maxima der Gauß-Kurven liegen bei 464, 508 bzw. 561 nm.
- [15] Kürzlich wurde berichtet, daß während der Reaktion von Dichlormethylphenylsilan mit Natrium blaue, kolloidale Natrium-Metallpartikel gebildet werden, die eine einzelne breite Absorptionsbande um 560 nm aufweisen (R. E. Benfield, R. H. Cragg, R. G. Jones, A. C. Swain, *Nature* 1991, 353, 340). Kristallines **1** enthält jedoch nur 0.039% Natrium, wie durch Atomabsorptionsspektrometrie nachgewiesen wurde. Daher kann die Möglichkeit, daß die Absorption um 500 nm von kolloidalem Natrium verursacht wird, ausgeschlossen werden.
- [16] Unter UV-Bestrahlung ist die Verbindung **1** photoaktiv. In einem Versuch trat bei Bestrahlung ($> 300 \text{ nm}$) eines 3-MP-Glases von **1** bei 77 K in einer evakuierten UV-Küvette (zugeschmolzen) eine neue Absorptionsbande bei 708 nm auf, deren Intensität ihren höchsten Wert nach 0.5 h erreichte. Diese Bande verschwand jedoch beim Erwärmen auf Raumtemperatur. Weitere Arbeiten, einschließlich eines Abfängers, sind im Gang.
- [17] M. Weidenbruch, K.-L. Thom, S. Phol and W. Saak, *J. Organomet. Chem.* 1987, 329, 151.
- [18] H. Watanabe, K. Yoshizumi, T. Muraoka, M. Kato, Y. Nagai, T. Sato, *Chem. Lett.* 1985, 1683.

Neue Strategien für die Synthese und Kristallisation von elektrophilen zweikernigen Kationen: Lösungs- und Festkörpereigenschaften von $[\text{Re}_2(\text{NCCH}_3)_{10}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2^{**}$

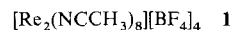
Von Stacey N. Bernstein und Kim R. Dunbar*

Den Professoren F. Albert Cotton und Richard A. Walton gewidmet

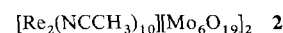
Seit dem ersten Bericht im Jahre 1858 über einkernige Übergangsmetall-Acetonitril-Komplexe bringen die Anor-

ganiker diesem Verbindungstyp großes Interesse entgegen^[1]. Über analoge Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen ist dagegen überraschend wenig bekannt; bis heute wurden erst zwei Beispiele für diese Verbindungsklasse beschrieben: $[\text{M}_2(\text{NCCH}_3)_{10}]^{4+}$ mit $\text{M} = \text{Mo}, \text{Rh}^{[2]}$; sie wurden über Acidifizierungs- oder Alkylierungsreaktionen aus $[\text{M}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$ erhalten. In den letzten Jahren hat das Interesse an kationischen Acetonitrilkomplexen drastisch zugenommen, insbesondere hinsichtlich ihres Einsatzes als Vorstufen für metallhaltige Polymere und molekulare Materialien^[3], Katalysatoren^[4] sowie für biologisch wichtige Koordinationsverbindungen^[5]. Wir berichten nun über zwei Synthesestrategien, um neuartige solvatisierte zweikernige Kationen ausgehend von Halogeno- und Phosphankomplexen herzustellen.

Die Reaktion von $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ führt in ca. 15% Ausbeute zu einem blauen Niederschlag, der als **1** identifiziert wurde^[6].



Die analoge Protonierung von $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PnPr}_3)_4]$ führt in viel höheren Ausbeuten (ca. 80%) ebenfalls zu **1**. Durch langsames, dreitägiges Eindiffundieren von CH_2Cl_2 in eine CH_3CN -Lösung von **1** konnten Einkristalle von **1** erhalten werden^[7]. Die vorläufigen Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigen ein raumzentriertes kubisches Gitter mit einer dreifachen Fehlordnung der Dirhenium-Einheiten. Schlechte Beugungseigenschaften sowie erhebliche Schwierigkeiten bei der Verfeinerung für drei verschiedene kubische Kristalle haben uns veranlaßt, einen ungewöhnlichen Weg zur Reduzierung der Kristallsymmetrie und Verbesserung der Packung einzuschlagen: Wir tauschten die kleinen tetraedrischen $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenionen gegen große oktaedrische $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Polyoxometallat-Ionen aus. Dieser Austausch führte nicht nur zu einer perfekten Anordnung der zweikernigen Kationen in den von den Anionen gebildeten Zwischenräumen, sondern bot darüber hinaus die Möglichkeit, die Reaktivität der eingelagerten solvatisierten Kationen im festen Zustand zu untersuchen.



Das Molybdat **2** wurde aus **1** durch Anionenaustausch mit $(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ in CH_3CN hergestellt; für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsame Diffusion getrennter CH_3CN -Lösungen der beiden Salze ineinander erhalten^[8]. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, daß die Kristalle die Zusammensetzung $[\text{Re}_2(\text{NCCH}_3)_{10}][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2 \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ haben. Die ORTEP-Darstellungen der drei Ionen in **2** sind in Abbildung 1 wiedergegeben, ausgewählte Abstände und Winkel stehen in der Legende. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit dem Zentrum der Re-Re-Bindung auf einer zweizähligen Symmetrieachse. Die Koordinationssphäre jedes Re^{II} -Zentrums ist pseudooktaedrisch und besteht aus vier nahezu in einer Ebene liegenden CH_3CN -Liganden, einer zusätzlichen axialen CH_3CN -Gruppe mit schwacher Wechselwirkung ($\text{Re-N} = 2.51(3) \text{ \AA}$) und dem zweiten Re-Atom. Das neue Molekül hat, wie bei einer Metall-Metall-Dreifachbindung zu erwarten, eine gestaffelte Konformation, in der die beiden $\text{Re}(\text{NCCH}_3)_4$ -Einheiten im Mittel um $44.5(1)^\circ$ gegeneinander verdreht sind. Der Re-Re-Abstand

[*] Prof. K. R. Dunbar, S. N. Bernstein
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grants CHE-89149, CHE-8403823, CHE-8908088 und CHE-88-00770), den National Institutes of Health (Grant 1-S10-RR04750-01) und der Camille and Henry Dreyfus Foundation gefördert. Wir danken Dr. J. Amarasekera und Professor T. J. Pinnavaia für die TGA-Analysen, Dr. J. Ledford für die XPS-Untersuchungen, A. Quillevère für Diskussionen und Dr. D. Ward für die ORTEP-Zeichnungen.

von 2.259(4) Å in **2** liegt in einem Bereich, der für Dirhenium-Verbindungen mit einer Metall-Metall-Dreifachbindung in der elektronenreichen $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*2$ -Konfiguration charakteristisch ist, obwohl die Metallzentren in **2** hoch geladen sind und nicht durch starke σ - oder π -Donoren wie Phosphan- oder Halogenoliganden koordiniert werden^[9]. Im $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Ion entsprechen die mittleren Mo-O-Abstände gut den bereits früher beschriebenen^[10]. Die dreidimensionale Packungsanordnung in einem Umkreis von 10 Å um den Mittelpunkt der Re-Re-Bindung zeigt, daß die $[\text{Re}_2]^{4+}$ -Ionen pseudooktaedrische, durch die kugelförmigen $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Ionen definierte Lagen im Gitter besetzen.

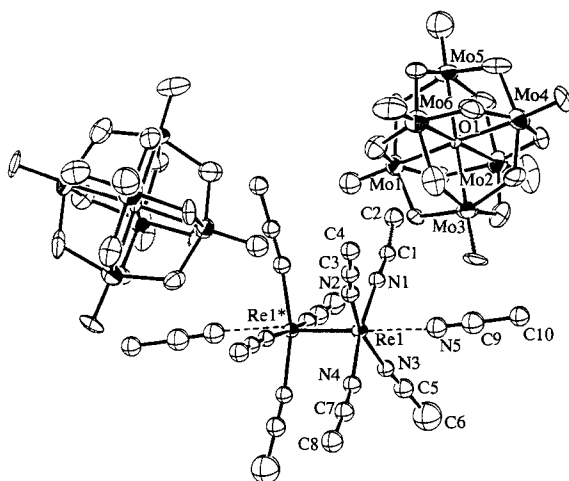


Abb. 1. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] von **2**: Re1-Re1* 2.259(4), Re1-N1 2.07(3), Re1-N2 2.02(3), Re1-N3 2.06(2), Re1-N4 2.16(3), Re1-N5 2.51(3), N1-C1 1.06(3), N2-C3 1.12(3), N3-C5 1.18(3), N4-C7 1.13(4), N5-C9 1.09(3), C1-C2 1.33(5), C3-C4 1.47(4), C5-C6 1.37(4), C9-C10 1.39(4); Re1*-Re1-N1 97.8(6), Re1*-Re1-N2 92.6(7), Re1*-Re1-N5 174.6(6), Re1-N1-C1 170(3), N1-C1-C2 179(4), Re1-N2-C3 176(2), N2-C3-C4 172(3), Re1-N5-C9 168(3), N5-C9-C10 178(4).

Das IR-Spektrum der Kristalle von **2** zeigt die Absorptionen von koordiniertem CH_3CN und den $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ -Gegenionen^[11], das von **1** die Absorptionen von koordiniertem CH_3CN und den $[\text{BF}_4]^-$ -Gegenionen^[11]. Im ^1H -NMR-Spektrum von **1** in CD_3CN tritt ein Signal bei $\delta = 3.37$ auf, das den äquatorialen CH_3CN -Gruppen zuzuordnen ist, sowie ein schwaches Signal bei $\delta = 1.95$ von freiem CH_3CN ^[12]. Das VIS-Spektrum von **1** besteht aus einer sehr breiten, langwelligeren Bande bei $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 663 \text{ nm}$ ($630 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und einer schmalen Bande nahezu gleicher Intensität bei 593 nm ($591 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) mit zwei Schultern bei 458 und 866 nm. Die Banden im UV-Bereich liegen bei 244 ($2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und 203 nm ($5.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Elektrochemische Messungen in 0.05 M $n\text{Bu}_4\text{N}[\text{BF}_4]/\text{CH}_3\text{CN}$ ergaben zu unserer Überraschung eine extrem leichte quasireversible Reduktion bei $E_{1/2} = +0.24 \text{ V}$ sowie zwei irreversible Reduktionen bei $E_p^\circ = -20$ und -0.76 V (gegen Ag/AgCl)^[13]. Diese Ergebnisse stehen in krassem Widerspruch zu den Redox Eigenschaften anderer Dreifachbindungen des Typs $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*2$, die eine oder zwei Oxidationen, aber keine Reduktionen zeigen. Die hohe Ladung des Kations und die Tatsache, daß als Liganden nur mittelmäßig starke σ -Donoren zur Verfügung stehen, tragen zweifellos zum elektrophilen Charakter von **2** bei.

Die thermische Stabilität von **2** wurde durch Thermogravimetrie unter N_2 bestimmt (Abb. 2). Beim langsamen Aufheizen auf 350 °C werden die koordinierten CH_3CN -Grup-

pen nahezu quantitativ abgegeben^[14]. Das resultierende schwarze, amorphe oxidische Material ist das erste Beispiel für ein ternäres ReMo-Oxid überhaupt. Erste röntgenphotoelektronenspektroskopische (XPS) Untersuchungen bestätigten die Abwesenheit von Kohlenstoff- und Stickstoffkomponenten und zeigten, daß sich an der Oberfläche des Materials Mo^{VI} sowie Re in zwei Oxidationsstufen befinden.

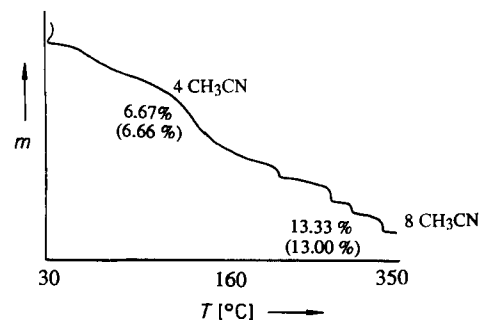


Abb. 2. Verlauf der Thermogravimetrieurve einer unter N_2 auf 350 °C erhitzten Probe von $[\text{Re}_2(\text{NCCH}_3)_8][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2$. Die Moleküle verlieren unter Bildung eines ternären oxidischen Materials nacheinander ihre acht CH_3CN -Liganden. m = Gewicht der Probe. Die Prozentzahlen geben den theoretischen (experimentellen) Gewichtsverlust an.

Eine weitere Charakterisierung durch Transmissionselektronenmikroskopie, Neutronenbeugung und EXAFS-Studien ist im Gange. Ähnliche Materialien wurden aus den Salzen $[\text{M}_2(\text{NCCH}_3)_{10}][\text{M}'_6\text{O}_{19}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Rh}$; $\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$) hergestellt.

Diese Zuskrikt beschreibt zwei Befunde, die für die Molekül- und Festkörperchemie von Übergangsmetallen wichtig sind: Die Tatsache, daß sich aus $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ und $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PnPr}_3)_4]$ ein bisher unbekanntes zweikerniges solvatisiertes Kation sehr einfach herstellen läßt, ist bemerkenswert, wenn man die Stabilität der Edukte^[9] bedenkt. Das Verfahren wird derzeit auf W- und Os-Komplexe übertragen^[15]. Ferner ist die Bildung ternärer Metalloxide über die Desolvatisierung von Salzen aus Acetonitril-koordinierten Kationen und Polyoxometallat-Ionen bei niedrigen Temperaturen ein möglicherweise sehr nützlicher Weg zu neuen Oxiden mit bisher unbekannten Stöchiometrien und Strukturen. Es sollte dabei möglich sein, die Metalle so auszuwählen, daß Eigenschaften wie katalytische Aktivität oder Magnetismus optimiert werden, insbesondere, wenn 3d-Metalle miteinbezogen werden.

Experimentelles

$(n\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ (1.00 g, 0.865 mmol) wird in 50 mL CH_3CN gelöst und mit 5 mL einer $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Lösung (85proz.) versetzt. Nach vollständiger Zugabe der Säure wird gasförmiges HCl unter vermindertem Druck entfernt, und es werden langsam 200 mL CH_2Cl_2 zugegeben. Die Lösung wird 5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird der intensiv blaue Feststoff gesammelt, mit CH_2Cl_2 und Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 150 mg, 15%.

Alternative: $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PnPr}_3)_4]$ (350 mg, 0.303 mmol) wird in einer Mischung aus CH_3CN (10 mL) und CH_2Cl_2 (3 mL) suspendiert und unter vermindertem Druck mit 1 mL $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich innerhalb von 5 min grün und wird während 12 h Erhitzen unter Rückfluß blau. Dann wird die Lösung mit 20 mL CH_2Cl_2 behandelt und der dabei gebildete leuchtend blaue Feststoff gesammelt, mit CH_2Cl_2 und Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 253 mg, 80%.

Eingegangen am 23. April 1992 [Z 5318]

[1] W. Henke, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1858**, 106, 280; R. A. Walton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1965**, 19, 126; B. N. Storhoff, H. C. Lewis, *Coord. Chem. Rev.*

- 1977, 23, 1; J. A. Davies, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 79; A. P. Zuur, W. L. Groeneveld, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, 86, 1103; J. Reedijk, A. P. Zuur, W. L. Groeneveld, *ibid.* **1967**, 86, 1127; J. Reedijk, W. L. Groeneveld, *ibid.* **1968**, 87, 513, 553, 1079; J. Reedijk, *ibid.* **1969**, 88, 86; B. J. Hathaway, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3705; B. J. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *ibid.* **1962**, 2444; B. J. Hathaway, D. G. Holah, *ibid.* **1964**, 2400; I. Rapaport, L. Helm, A. E. Merbach, P. Bernhard, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 873; M. Brown, X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, M. J. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1169; A. Sen, T.-W. Lai, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4627; R. R. Thomas, A. Sen, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 128; C. K. Alesbury, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1980**, 76, 244; K. Nilsson, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. A* **1984**, 38, 79; A. Bruckner, H. Vogt, L. Riesel, *Z. Chem.* **1987**, 27, 415; A. De Renzi, A. Panunzi, A. Vitagliano, G. Paiaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 47; P. R. Johnson, J. M. Pratt, R. I. Tilley, *ibid.* **1978**, 606; R. R. Thomas, V. Chebolu, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4096.
- [2] F. A. Cotton, K. J. Wiesinger, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 871; J. M. Mayer, E. H. Abbott, *ibid.* **1983**, 22, 2774; K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8247; L. M. Dikareva, V. I. Andrianov, A. N. Zhilyaev, I. B. Baranovskii, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1989**, 34, 240.
- [3] Siehe beispielsweise J. Michl, *Science* **1991**, 252, 511; S. C. Hockett, S. Batten, R. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, Paper INORG 345 (201st ACS National Meeting, Atlanta, Georgia), **1991**; B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546; B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 60.
- [4] Z. Jiang, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9655; A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 421, zit. Lit.
- [5] Siehe beispielsweise M. Shibata, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 110, 13–16; D. M. Eichhorn, W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3607.
- [6] Die Reaktion von $[\text{Re}_2(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Cl}_2]$ mit AgBF_4 und dann mit $(\text{Et}_3\text{O})\text{BF}_4$ liefert auch in geringen Ausbeuten I: K. R. Dunbar, A. Quillevère, unveröffentlicht.
- [7] Verbindung **1** kristallisiert in einer kubisch-raumzentrierten Raumgruppe mit den Zellkonstanten $29.22(1) \text{ \AA}$ und $V = 24947(22) \text{ \AA}^3$.
- [8] Berechnet für $[\text{Re}_2(\text{NCCH}_3)_8][\text{Mo}_6\text{O}_{19}]_2$: C 8.09, H 1.02, N 4.72; gefunden: C 8.39, H 1.20, N 4.78. Die Analysenwerte werden besser, wenn man geringe Mengen an freiem CH_3CN im Gitter berücksichtigt. Kristalldaten für $2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei -90°C : $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_{12}\text{O}_{40}\text{Mo}_{12}\text{Re}_2$, $M = 2742.44$, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 18.36(2)$, $b = 22.67(2)$, $c = 17.45(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.31(9)^\circ$, $V = 7236(22) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver}} = 2.508 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 54.03 \text{ cm}^{-1}$; die Datensammlung erfolgte mit einem Rigaku-AFC6-S-Diffraktometer, ω - 2θ -Scans, 6508 unabhängige Reflexe mit $6 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Lorentz- und Polarisationskorrektur; zur Korrektur für die aus dem Intensitätsverlust dreier Testreflexe von ca. 60% folgende beachtliche Zersetzung diente ein linearer Korrekturfaktor; empirische Absorptionskorrektur (azimutale Scans mehrerer Reflexe mit χ nahe 90°), 2805 Reflexe mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ wurden für die Verfeinerung von 298 Variablen herangezogen, Konvergenz bei $R(R_w) = 0.066(0.083)$, Güte der Anpassung 2.56, $\text{shift}/\text{esd}_{\text{max}}$ im letzten Zyklus 0.13, größte Restelektronendichte (1.95 e \AA^{-3}) lokalisiert an Re. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Wiley-Interscience, New York, **1982**, zit. Lit.; R. A. Walton, *Isr. J. Chem.* **1985**, 25, 196; F. A. Cotton, R. A. Walton, *Struct. Bonding (Berlin)* **1985**, 62, 7.
- [10] P. Dahlstrom, J. Zubietta, B. Neaves, J. R. Dilworth, *Cryst. Struct. Commun.* **1982**, 11, 463; H. R. Allcock, E. C. Bissell, E. T. Shaw, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2963.
- [11] Ausgewählte IR-Absorptionen (KBr-Preßling, $\bar{\nu}$ in cm^{-1}): **2**: 2350 m, 2285 w, 2250 w ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 956 vs, 793 vs, 598 ms, 492 m ($\nu(\text{Mo}-\text{O})$); **1**: 2328 m, 2295 w ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$); 1025 vs, 520 s ($\nu(\text{B}-\text{F})$).
- [12] Die Formulierung des Kations als $[\text{Re}_2(\text{NCCH}_3)_8]^{4+}$ basiert auf der Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse von **2**. Kristalle von **1** und **2** verlieren beim Herausnehmen aus der Mutterlauge schnell einen Teil der solvatisierenden Liganden und scheinen sich nach dem Verlust der axialen Solvensmoleküle, d. h. als $[\text{Re}_2(\text{NCCH}_3)_6]^{4+}$, zu stabilisieren.
- [13] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einer Pt-Elektrode gegen Ag/AgCl als Referenz durchgeführt. Die E_p° - und E_p° -Werte für die Reduktion bei $E_{1/2} = +0.24 \text{ V}$ betragen $+0.185$ bzw. $+0.295 \text{ V}$. Bei Potentialen negativer als $E_p^\circ = +0.295 \text{ V}$ trat ein kathodischer Strom auf, daher repräsentiert das Redoxpaar eine Reduktion.
- [14] Bei 350°C beträgt der Gewichtsverlust 13% (Aufheizgeschwindigkeit 1 K min^{-1}); der berechnete Wert für den Verlust von acht CH_3CN -Gruppen ist für **2** 13.33% (Abb. 2). Ein ähnlicher Verlust von koordiniertem CH_3CN bei niedrigen Temperaturen wurde für metallorganische, mit Kegion-Jonen kokristallisierte Kationen beschrieben: A. R. Siedle, W. B. Gleason, R. A. Newmark, R. P. Skarjune, P. A. Lyon, C. G. Markell, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1667; A. R. Siedle, *US-A* 4673753.
- [15] S. N. Bernstein, K. R. Dunbar, L. E. Pence, unveröffentlicht.

Zum Mechanismus des kohärenten Wasserstofftunnels in Trihydridokomplexen**

Von Hans-Heinrich Limbach*, Gerd Scherer, Marcus Maurer und Bruno Chaudret

Die Lösungs- ^1H -NMR-Spektren mehrerer Trihydridokomplexe **T** weisen sehr große temperaturabhängige skalare Kopplungskonstanten J zwischen den metallgebundenen Wasserstoffatomen H_a und H_b (Abb. 1) auf^[1–7]. Zilm et al.^[5] und Weitekamp et al.^[6] haben dieses Phänomen als gegenseitigen quantenmechanischen Austausch zwischen den identischen Formen **T** und **T*** identifiziert, der durch eine kohärente Wasserstofftunnelfrequenz charakterisiert ist. Diese steht zur beobachteten Austauschkopplungskonstanten J in direkter Beziehung. Bei hohen Temperaturen sind die Wasserstoffatome einem klassischen, d. h. stochastischen Austauschprozeß unterworfen, der durch eine Geschwindigkeitskonstante k gekennzeichnet ist^[3]. Der Quantenprozeß wurde mit einem eindimensionalen Tunnelmodell beschrieben. Da die Reaktionskoordinate noch nicht im Detail diskutiert wurde^[6, 7], untersuchten wir verschiedene mögliche Reaktionswege der Wasserstoffbewegung im Hinblick auf ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

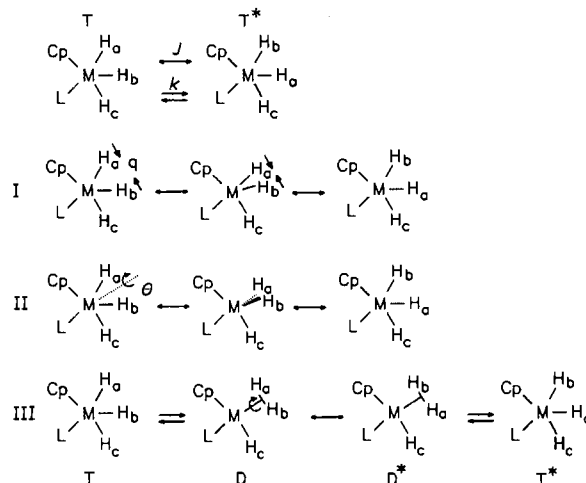


Abb. 1. Gegenseitiger Wasserstoffaustausch in Hydridokomplexen ($\text{M} = \text{Ru}$, Ir , Nb ; $\text{L} = \text{Ligand}$) zwischen den entarteten Formen **T** und **T***. J ist die kohärente Tunnelfrequenz oder Austauschkopplungskonstante, k die Geschwindigkeitskonstante des klassischen Austauschs. H_a und H_b sind ebenfalls einem ähnlichen Austauschprozeß unterworfen. I: Die Reaktionskoordinate entspricht der Bewegung der beiden Wasserstoffatome entlang ihres Kernverbindungsvektors q . II: Die Reaktionskoordinate entspricht der Rotation um den Winkel θ des internuklearen Abstandsvektors um eine Achse in der MH_aH_b -Ebene. III: Die Reaktion verläuft in zwei Schritten: Zunächst wird ein metastabiler Diwasserstoffkomplex **D** gebildet, in dem ein Rotationstunnelprozeß abläuft.

In der eindimensionalen Näherung kann man zwei Reaktionswege formulieren (Abb. 1). Beim Weg I entspricht die Reaktionskoordinate dem internuklearen H_aH_b -Abstandsvektor q , beim Weg II dem Winkel θ der Rotation um eine auf q senkrecht stehende Achse in der MH_aH_b -Ebene. Beim

[*] Prof. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. Dr. G. Scherer, M. Maurer
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, W-1000 Berlin 33

Dr. B. Chaudret
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS (UP 8241)
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse-Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. K. Zilm, Yale University, New Haven (USA), für eine hilfreiche Diskussion des Manuskripts.