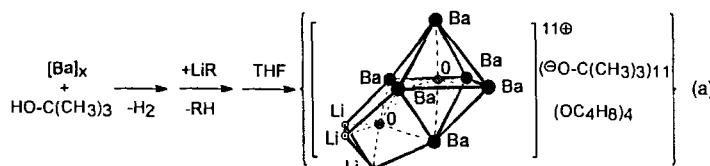


**Das lipophil umhüllte Polyionen-Aggregat
 $\{[\text{Ba}_6\text{Li}_3\text{O}_2]^{11+} [\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_{11}(\text{OC}_4\text{H}_8)_3\}$; ein flächenverknüpftes (Oktaeder + Prismen)-
 $\text{Ba}_6\text{Li}_3\text{O}_2$ -Polyeder in einem Kohlenwasserstoff-Ellipsoid: Darstellung, Einkristallstrukturbestimmung und Dichtefunktionalberechnungen****

Hans Bock*, Tim Hauck, Christian Näther,
 Notker Rösch*, Markus Staufer und
 Oliver D. Häberlen

Professor Gerhard Ertl gewidmet

Wird Barium mit *tert*-Butylalkohol umgesetzt, zur Reaktionsmischung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan gegeben, der dann entstandene Niederschlag abfiltriert, in Tetrahydrofuran wieder gelöst und die Lösung mit *n*-Hexan überschichtet, so kristallisieren farblose monokline Prismen eines neuartigen Cluster-Typs [Gl. (a)]^[1-3].



Der Clusterkern $[\text{Ba}_6\text{Li}_3\text{O}_2]^{11+}$ besteht nach einer Einkristallstrukturbestimmung (Abb. 1 Mitte) aus einem O^{2-} -gefüllten Ba_6^{2+} -Oktaeder, an das über eine seiner Dreiecksflächen drei Li^+ -Zentren zu einem ebenfalls O^{2-} -gefüllten $\text{Ba}_3^{2+}\text{Li}_3^+$ -Prisman angesetzt sind. Das elffach positiv geladene Polyionen-Aggregat wird von elf *tert*-Butylalkoholat-Ionen und drei Tetrahydrofuran-Solvensmolekülen lipophil umhüllt; ein vierter THF-Molekül befindet sich fehlgeordnet im Kristallgitter. Auf der Außenseite des verzerrt-elliptischen Polyionen-Aggregats befinden sich insgesamt $9 \times 11 + 3 \times 8 = 123$ Wasserstoffsubstituenten (Abb. 1 oben).

Kristalle der Titelverbindung und anderer verwandter Verbindungen sind zuerst unter zufällig^[1, 2a] und unterdessen auch gezielt^[2b-d] günstig gewählten Bedingungen zugänglich. Derartige Verbindungen sollen als „lipophil umhüllte Polyionen-Aggregate“ bezeichnet und so definiert^[3] werden, daß ein aus Kationen und Anionen bestehender Clusterkern den wesentlichen

* Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. T. Hauck, Dr. C. Näther
 Chemische Institute der Universität
 Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt
 Telefax: Int. + 69/5800-9188

Prof. Dr. N. Rösch, M. Staufer, Dr. O. D. Häberlen
 Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Technischen Universität München
 D-85747 Garching
 Telefax: Int. + 89/3209-3622

** Lipophil umhüllte Polyionen-Aggregate, 1. Mitteilung, und Wechselwirkungen in Kristallen, 69. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Adolf-Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 68. Mitteilung: N. Nagel, C. Näther, H. Bock, *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.

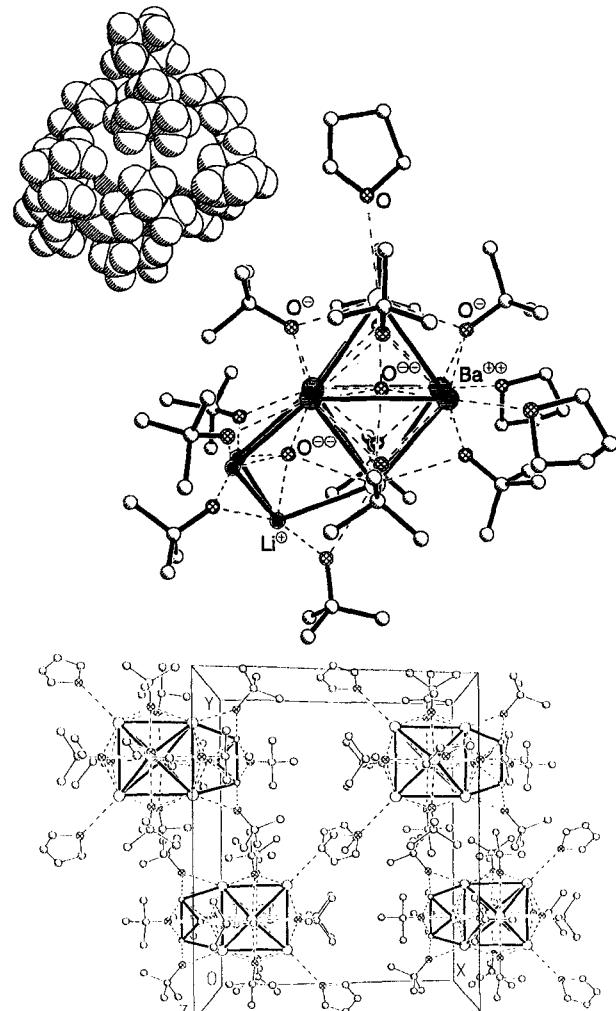


Abb. 1. Struktur von $\{[\text{Ba}_6\text{Li}_3\text{O}_2]^{11+} [\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_{11}(\text{OC}_4\text{H}_8)_3\}$ im Einkristall bei 150 K. Oben: Raumfüllende Darstellung; Mitte: Seitenansicht; unten: Elementarzelle (monoklin, $P2_1/m$, $Z = 2$) mit Blick in Richtung der Z -Achse. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^\circ$]: BaBa(Ba) 381, BaBa(Li) 373, BaLi 307, LiLi 238, BaBaBa 90 und 60, BaLiLi 103, LiLiLi 60; BaO(Ba) 260, 276, 277, BaO(Li) 266, LiO(Ba) 195, 199, BaO(R₂) 264 bis 278, BaO(R₃) 295, LiO(R) 178 bis 191, OC(R₃) 140. Ein weiteres THF-Molekül ist ungeordnet in Hohlräume des Kristalls eingelagert.

Beitrag zur thermodynamischen Stabilität liefert und eine möglichst undurchdringliche Kohlenwasserstoffhaut vorwiegend für kinetische Beständigkeit sorgt. Die in kurzer Folge hergestellten weiteren Derivate verschiedenartiger Typen^[2] legen nahe, daß ein verallgemeinerbares Kristallisierungs(Selbstorganisations)-Prinzip^[3] vorliegt.

Folgende Strukturdetails seien hervorgehoben: Das Ba-Oktaeder ist leicht verzerrt, die lithiumseitigen Kontaktabstände Ba-Ba(Li) sind etwa 8 pm kürzer als die anderen BaBa-Abstände. Das O^{2-} -Zentrum ist aus der Oktaedermitte um etwa 15 pm in Richtung des Ba_3 -Außendreiecks, das des Prismans um etwa 8 pm aus dem Mittelpunkt zur Li_3 -Dreiecksfläche ausgelenkt.

Von den elf *tert*-Butylalkoholat-Ionen befinden sich sieben über Ba₃-Oktaederflächen und eines über der Li₃-Prismanbasis; drei überbrücken die drei BaLi-Prismankanten. Die Tetrahydrofuran-Sauerstoffzentren werden an die nicht am Prismen beteiligten Ba-Zentren angelagert. Unter Einbeziehung der O²⁻-Innenzentren ist jede Polyeder-Dreiecksfläche mindestens einfach O-überdacht.

Das Polyionen-Aggregat $\{[Ba_6Li_3O_2][OC(CH_3)_3]_{11}(OC_4H_8)_3\}$ enthält 204 Zentren und 932 Elektronen. Ein durch Ersatz (H₃C)₃C → H und Weglassen der THF-Liganden vereinfachtes Modell $\{[Ba_6Li_3O_2](OH)_{11}\}$ enthält noch immer 33 Zentren und 460 Elektronen; dennoch ist auf einer CRAY YMP die Berechnung dieses Modells nach der derzeit hierfür bestgeeigneten LCGTO-DF-Methode möglich (LCGTO-DF = Linear Combination of Gaussian Type Orbitals Density Functional)^[4, 5]. Eine noch weitergehende, jedoch dem überwiegend ionischen Charakter der Titelverbindung gerecht werdende Vereinfachung $\{[Ba_6Li_3O_2]^{11+}(e^-)_{11}\}$, in welcher die Anionen durch einfach negative Punktladungen ersetzt sind, reduziert das Problem auf 11 Zentren und (immer noch) 350 Elektronen. Die für beide Modelle berechneten Kohn-Sham-Eigenwertspektren (Abb. 2) liefern wichtige Informationen.

Die Eigenwerte lassen sich nach den Basisorbital-Anteilen Ba(1) für die Zentren des Oktaeder-Ba₃-Außendreiecks und Ba(2) zwischen Oktaeder und Prismen sowie dem O²⁻-Oktaeder-O(1) und dem O²⁻-Prisman-Sauerstoffzentrum O(2) klassifizieren: Wie ersichtlich gilt wegen der beidseitigen O-Kontakte für die Molekülorbitalenergien Ba(2) > Ba(1) und wegen des durch die Li-Kontakte bedingten geringeren Ionencharakters O(2) > O(1). Im (OH)₁₁-Modell kommen zusätzlich die Mannigfaltigkeiten der 2σ-, 3σ- und 1π-Orbitale der OH-Liganden hinzu. Das elektrostatische Feld von (OH)₁₁ verschiebt hauptsächlich die besetzten Niveaus zu höheren Energien, wodurch die HOMO-LUMO-Energiedifferenz von 3.17 eV (102 a' - 74 a") für das (e⁻)₁₁-Modell auf 1.82 eV (137' - 138 a') verringert wird. Die Bindungsenergie der einzelnen OH-Liganden wird bei ionogener Spaltung in (OH) zu -25.1 eV und bei homolytischer Spaltung in (OH) zu -5.8 eV berechnet; die Vergleichswerte für Wasser betragen -18.1 eV (H⁺ + (OH)) und -5.4 eV (H⁺ + (OH)). Im Vergleich zur elektrostatischen Wechselwirkung im (e⁻)₁₁-Modell stabilisiert jeder (OH)-Ligand den Cluster um jeweils 1 eV.

Besonderes Augenmerk gilt den beiden O²⁻-Clustersauerstoffzentren: Hyperflächen-Berechnungen am (e⁻)₁₁-Modell ergeben Kraftkonstanten^[5] und Schwingungsfrequenzen ($\omega_1 = 335 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2 = 374 \text{ cm}^{-1}$) und sagen eine geringe Kopplung O(1) ··· O(2) von etwa 40 cm⁻¹ voraus. Für die unterschiedliche Ladungsverteilung liefert eine numerische Integration über atomare Gitterzellen^[5] Werte von -1.95 für O(1) und -1.68 für O(2). Hiermit übereinstimmend wird in einer Punktladungsnäherung das Potential am Ort O(1) zu -24.2 eV und am Ort O(2) zu -22.3 eV berechnet. Auch die durch numerische Integration ermittelten Ladungen der Metallzentren^[5] bestätigen, daß der Ionencharakter im Ba₆^{2.1-2.2+}-Oktaeder stärker ausgeprägt ist als im Ba^{2.2+}Li^{0.8+}-Prisman. Die Analyse der Ladungsdichte-Verteilung bestätigt somit, daß die Bezeichnung „Polyionen-Aggregat“ korrekt gewählt ist.

Trotz der durch Kristallisation und Strukturbestimmung (Abb. 1) sowie durch die LCGTO-Dichtefunktionalrechnungen (Abb. 2) gewonnenen Resultate bleiben viele Fragen offen, so z.B., ob Barium nach der Auflösung in *tert*-Butylalkohol unter H₂-Entwicklung bereits als [Ba₆O]¹⁰⁺-Oktaeder vorliegt^[6] und vor allem wie der Oktaeder-Sauerstoff eingebracht wird. Geht dies eventuell in Analogie zu der bereits vor bald dreißig Jahren untersuchten Bildung der Kupferkomplexe [Cu₄O(L₄)X₆]

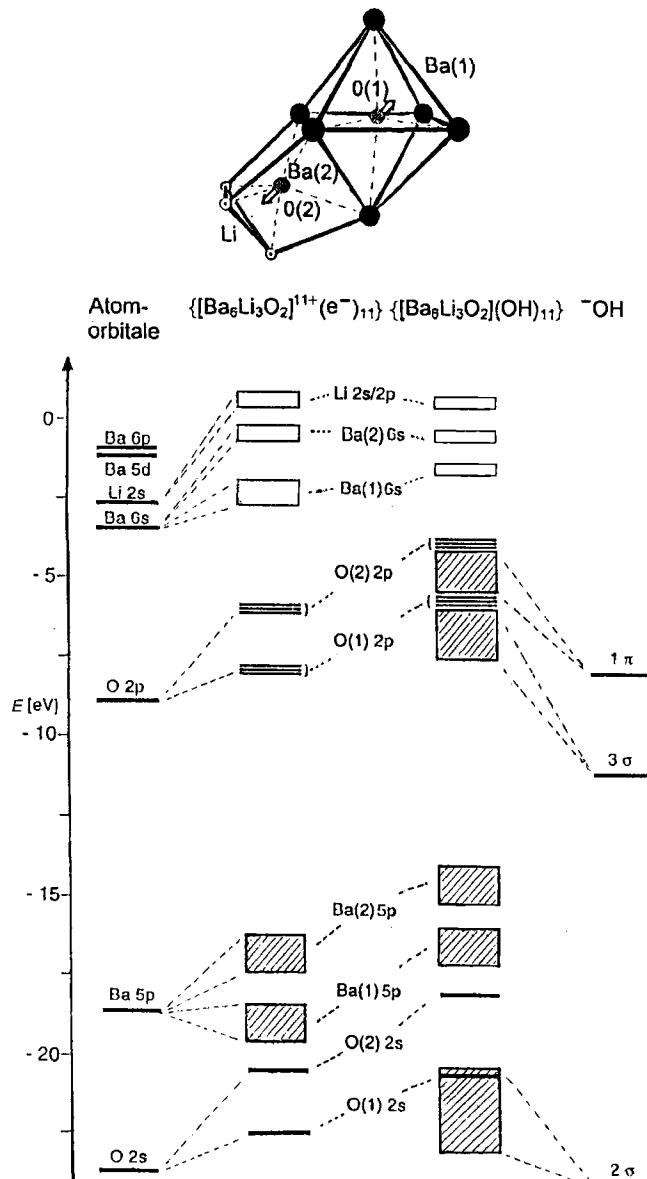


Abb. 2. Kohn-Sham-Eigenwertspektren LCGTO-DF-berechneter Valenzorbitale [5] für die Modellcluster $\{[Ba_6Li_3O_2]^{11+}(e^-)_{11}\}$ und $\{[Ba_6Li_3O_2](OH)_{11}\}$ ausgehend von den spingemittelten Ba-, Li-, O-Atom und OH-Molekülorbitalen (gefüllte und leere Niveaus sind durch schraffierte bzw. leere Kästen wiedergegeben, für Ba ohne Spin/Bahn-Aufspaltung).

(L = Amin, X = Halogenid), die ein Cu₄²⁺-Tetraeder mit einem O²⁻-Zentrum enthalten^[7]? Diese und weitere Facetten lipophil umhüllter Polyionen-Aggregate werden zur Zeit bearbeitet.

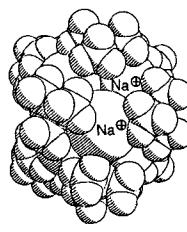
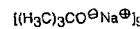
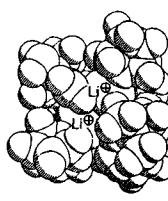
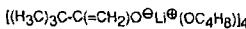
Eingegangen am 19. Dezember 1994 [Z 7559]

Stichworte: Bariumverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Lithiumverbindungen · Polyionen-Aggregate · Strukturbestimmung

[1] Die unter aprotischen Bedingungen [$c(H^+) < 0.1 \text{ ppm}$] gezüchteten Kristalle von $\{[Ba_6Li_3O_2]^{11+}[OC(CH_3)_3]_{11}(OC_4H_8)_3\}$ zersetzen sich an Luft heftig. Alle Operationen sind daher unter nachgereinigtem Argon durchzuführen. Die Montage eines mit perfluoriertem Öl umgebenden Kristalles ($0.4 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}$) auf der Goniometernadel erfolgt im 150 K kalten Stickstoffstrom. Kristallstrukturanalyse: $M_r = 1969.51$, $a = 1505.7(1)$, $b = 1746.3(1)$, $c = 1850.5(1) \text{ pm}$, $\beta = 104.17(1)^\circ$, $V = 4717.7(7) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ($T = 150 \text{ K}$), $\rho_{\text{ber.}} = 1.387 \text{ g cm}^{-3}$, mono-

klin, P_2/m (Nr. 4), $Z = 2$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 2.51 \text{ mm}^{-1}$, 9525 gemessene Reflexe im Bereich zwischen $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 8430 unabhängige Reflexe zur Verfeinerung verwendet, Strukturlösung mit Direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 404 Parameter, $w = 1/[\sigma(F_o^2) + (0.0747 P)^2 + 17.52 P]$, R für $6113 F_o > 4\sigma(F_o) = 0.0463$, $wR2$ für alle 8430 Daten = 0.1454, GOOF = 1.043, Restelektronendichte $0.95/-0.87 \text{ e Å}^{-3}$ (benachbart zu Ba3). Alle Li-, C-, O- und Ba-Atome bis auf die Kohlenstoffatome dreier ungeordneter THF-Moleküle wurden anisotrop verfeinert. Die H-Atome wurden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen Auslenkungsparametern isotrop nach dem Reitermodell verfeinert ($[U(H)] = 1.5 U_{eq}(\text{C-Methyl})$), $[U(H)] = 1.2 U_{eq}(\text{C-Methylen})$). Drei THF-Moleküle sind ungeordnet und wurden mit einem Splitmodell verfeinert. Bei einem der THF-Moleküle ist das Sauerstoffatom nicht eindeutig zu lokalisieren, es wurde als Kohlenstoffatom verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58880 angefordert werden.

- [2] Von den bisher kristallisierten und strukturell charakterisierten „lipophil umhüllten Polyionen-Aggregaten“ seien hervorgehoben: a) das hexamere Natrium-imido(tetraphenoxydiphosphat), ein Kohlenwasserstoff-Ellipsoid $\{\text{H}_{120}\text{C}_{144}\text{O}_{24}[\text{OP-N}^+\text{PONa}^+]_6\}$ mit einem Na_6O_{12} -Kern (H. Bock, H. Schödel, Z. Havlas, E. Herrmann, *Angew. Chem. 1995*, 107, 1441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995*, 34, Nr. 12); b) $\{(\text{H}_8\text{C}_{44}\text{O}_4)^3^-[\text{Li}_6(\text{NH}_3)_2]^+[\text{O}_4\text{C}_{44}\text{H}_{52}]^3^-\}$, ein kantenverknüpftes Li^+ -Doppeltetraeder zwischen Calix[4]aren-Trianion-Schalen (H. Bock, A. John, C. Näther, Z. Havlas, *J. Am. Chem. Soc. 1995*, 117, im Druck); c) $\{(\text{H}_8\text{C}_{12}\text{C}=\text{NO}_2)_6\text{K}_6^+(\text{OC}_6\text{H}_4)_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_8)\}$, ein hexameres Ac-nitrofluoren-Kalium mit einem K_6O_{12} -Kern (H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995*, im Druck); das Aluminium-lithium-bis(catecholat)-Penta(dimethoxyethan), eine $\text{C}_{44}\text{H}_{76}$ -umhüllte unendliche Kette aus $\{\text{O}_3\text{Li}^+(\text{O}_4\text{Al}^{2+})(\text{O}_2\text{Li}^+\text{O}_2)(\text{Al}^{2+}\text{O}_4)\text{Li}^+\text{O}_3\}$ -Gliedern (H. Bock, R. Beck, H. Schödel, Z. Havlas, unveröffentlichte Ergebnisse); vgl. R. Beck, Diplomarbeit, Universität Frankfurt, 1995.
- [3] Eine Recherche im Cambridge Crystallographic Data Centre nach bereits bekannten lipophil umhüllten Polyionen-Aggregaten kann nicht geschlossen erfolgen. Auf folgende Einzelbefunde sei hingewiesen: a) D. Fenske, G. Longoni, G. Schmid berichten zusammenfassend über S- und Se-haltige Übergangsmetallcluster (*Clusters and Colloids - From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994, S. 89–298); b) Alkalimetallocidocluster der Typen Rb_9O_2 oder Cs_1O_3 mit O-gefüllten Rb_6^- bzw. Cs_6^- -Oktaedern sind seit 1971 bekannt (A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* 1979, 36, 81); c) Einzelbefunde sind Lithium-3,3-dimethyl-1-butene-2-olat-Tetrahydrofuran A (R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta 1981*, 64, 2617) und nonameres Natrium-tert-butylalkoholat B (J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B 1982*, 38, 2251; vgl. auch E. Weiss, *Angew. Chem. 1993*, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993*, 32, 1501). Wie die raumfüllenden Darstellungen von A und B zeigen, ist das $(\text{Na}^+\text{O}^-)_9$ -Doppelhexagon weniger stark lipophil umhüllt als das $(\text{Li}^+\text{O}^-)_4$ -Cuban.



A

B

- [4] Vgl. hierzu B. I. Dunlap, N. Rösch, *Adv. Quantum Chem.* 1990, 21, 317 sowie auch „Electronic Structure of Metal Clusters and Clusters Compounds“; N. Rösch, G. Pacchioni in *Clusters and Colloids - From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994, S. 5–88. Verwendet wird eine quasirelativistische Variante (O. D. Häberlen, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett. 1992*, 199, 491) in Verbindung mit einer Lokale-Dichte-Näherung des Austausch-Korrelationsenergie-Funktionalen (S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys. 1980*, 58, 1200) oder gradientenkorrigierten Austausch- und Korrelationsenergie-Funktionalen (A. D. Becke, *Phys. Rev. A 1988*, 38, 3098; C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B 1988*, 37, 785).
- [5] Details der LCGTO-DF-Berechnungen: Basissätze Ba (1s, 13p, 8d, 1f), Li (9s, 4p), O^{2-} (1s, 7p, 1d), O (9s, 5p, 1d), H (6s, 1p) mit verallgemeinerten Atomkontraktionen von TZVP-Qualität; die zusätzlichen Ladungsdichte- und Austausch-Korrelations-Potential-Basissätze sind nach dem Standardverfahren [4] erstellt worden. Die dreidimensionale numerische Integration zur Ermittlung der Austausch-Korrelations-Beiträge zur Gesamtenergie wurde mit einem Zellengitter aus den Ionenradien $r(\text{Ba}^{2+}) = 135 \text{ pm}$, $r(\text{Li}^+) = 76 \text{ pm}$, $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ und $r(\text{H}) = 37 \text{ pm}$ durchgeführt. Zusätzlich zum Eigenwertschema

(Abb. 2) seien die berechneten Dipolmomente von 29 D im $(\text{e}^-)_{11}$ -Modell und vom 21 D im $(\text{OH})_{11}$ -Modell angegeben sowie die unterschiedlichen 1s-Niveaum-Verschiebungen (bezogen auf den atomaren Wert) im $(\text{OH})_{11}$ -Modell von +7.7 eV für O(1) und von +9.2 eV für O(2), die vor allem eine Folge der elektrostatischen Potentialdifferenz von -1.9 eV zwischen den Zentren O(1) und O(2) sind. Die Kraftkonstanten für die O(1)/O(2)-Kopplung betragen $f_{11} \approx f_{22} \approx 1.2$ und $f_{12} \approx 0.1 \text{ mdyn Å}^{-3}$.

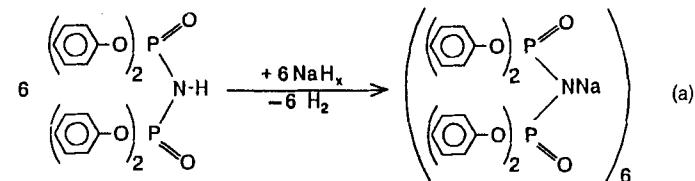
- [6] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990*, 1349, 1498.
 [7] H. Bock, H. tom Dieck, H. Pyttlick, M. Schnöller, *Z. Anorg. Allg. Chem. 1968*, 357, 54.

Das lipophil umhüllte Polyionen-Aggregat $\{\text{H}_{120}\text{C}_{144}\text{O}_{24}[(\text{OP})_2\text{N}^-\text{Na}^+]\}_6$; ein hexameres Natrium-tetraphenylimidodiphosphat mit einem Na_6O_{12} -Kern in einem Kohlenwasserstoff-Ellipsoid**

Hans Bock*, Holger Schödel, Zdenek Havlas und Eckhard Herrmann*

Professor Peter Schuster gewidmet

Imidodiphosphorsäuretetraphenylester $\text{HN}[\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_2$ ^[2a] eignet sich als Brønsted-Säure mit $[\text{OPNPO}]^-$ -Chelatzange zur Komplexierung und Extraktion von Metall-Ionen^[2b, c]. Wird die Salzbildung statt in Wasser oder Alkoholen^[2d] mit Natriumhydrid in wasserfreiem Benzol durchgeführt, so kristallisiert statt der bekannten einkernigen Chelatkomplexe^[2d] ein Hexamer [Gl. (a)].



Die Strukturbestimmung der als farblose Prismen kristallisierenden Hexamere^[3] (Abb. 1) ergab ein von 24 Phenylringen, d.h. von einer $\text{H}_{120}\text{C}_{144}$ -„Kohlenwasserstoffhaut“ (Abb. 1 oben rechts) lipophil umhülltes Polyionen-Aggregat mit einem $[\text{Na}_6\text{O}_{12}]^{6+}$ -Kern, welcher innerhalb eines Kranzes aus vier Imidodiphosphat-Ionen liegt (Abb. 1 unten links) und von zwei weiteren oberhalb und unterhalb überdacht wird (Abb. 1 unten rechts).

Im dreidimensionalen Clusterkern $[\text{Na}_6\text{O}_{12}]^{6+}$ betragen die Abstände zwischen den Na^+ -Ionen und den deprotonierten

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. H. Schödel
Chemische Institute der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/5800-9188

Dr. Z. Havlas
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechischen Akademie der Wissenschaften, Prag (Tschechische Republik)

Prof. Dr. E. Herrmann
Hochschule für Technik und Wirtschaft
Josephinen-Straße 1, D-01069 Dresden
Telefax: Int. + 351/4622230

[**] Lipophil umhülltes Polyionen-Aggregat, 2. Mitteilung, und Wechselwirkungen in Kristallen, 70. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Adolf-Messer-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Hessen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. bzw. 69. Mitteilung: Lit. [1].