



HAL
open science

Ein neuartiger Zugang zu Polyoxomolybdaten mit komplexen Gegenionen – Synthese und Struktur von $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$

Anke Sterzik, Helmar Görls, Wolfgang Imhof

► **To cite this version:**

Anke Sterzik, Helmar Görls, Wolfgang Imhof. Ein neuartiger Zugang zu Polyoxomolybdaten mit komplexen Gegenionen – Synthese und Struktur von $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2009, 635 (11), pp.1594. 10.1002/zaac.200801200 . hal-00509228

HAL Id: hal-00509228

<https://hal.science/hal-00509228v1>

Submitted on 11 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

**Ein neuartiger Zugang zu Polyoxomolybdaten mit
komplexen Gegenionen – Synthese und Struktur von
[Mn(CH₃OH)₆][Mo₈O₁₆(OCH₃)₈(C₂O₄)]**

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac-2008-00200.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	10-Jun-2009
Complete List of Authors:	Sterzik, Anke; Friedrich-Schiller-Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie Görls, Helmar; Friedrich-Schiller-Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie Imhof, Wolfgang; Friedrich-Schiller-Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Keywords:	Molybdenum, Manganese, Polyoxometallates, Metal-metal multiple bonds, X-ray



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11 **Ein neuartiger Zugang zu reduzierten Polyoxomolybdaten mit**
12 **komplexen Gegenionen – Synthese und Struktur von**
13 **[Mn(CH₃OH)₆][Mo₈O₁₆(OCH₃)₈(C₂O₄)]**
14
15
16
17
18
19
20

21 **A new synthetic route to reduced polyoxomolybdates with complex**
22 **counter ions - synthesis and structure of**
23 **[Mn(CH₃OH)₆][Mo₈O₁₆(OCH₃)₈(C₂O₄)]**
24
25
26
27
28
29
30

31 Anke Sterzik, Helmar Görls, Eike T. Spielberg, Winfried Plass, Wolfgang Imhof*

32
33
34
35
36
37 *Friedrich-Schiller-Universität, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, August-Bebel-Str. 2,*
38 *07743 Jena / Germany, Fax: +49-3641-948102, E-mail: Wolfgang.Imhof@uni-jena.de*
39
40
41
42

43 **Abstract.** The tetranuclear compound [Mo₂(O₂C-*t*-Bu)₃]₂(μ-C₂O₄), **1**, that is prepared from
44 [Mo₂(O₂C-*t*-Bu)₃]₄ and oxalic acid, was reacted with MnI₂ × 2 THF to form the
45 polyoxomolybdate compound [Mn(CH₃OH)₆][Mo₈O₁₆(OCH₃)₈(C₂O₄)], **2**, in a complex redox
46 reaction. Crystals of **2** were analyzed by single crystal X-ray diffraction showing a
47 octanuclear polyoxomolybdate dianion in which the Mo=O moieties are alternately connected
48 *via* μ-oxo and μ-methoxo units. Charge balance in **2** is realized by a manganese(II) cation
49 that is octahedrally coordinated by methanol ligands. The crystal structure is dominated by
50 strong hydrogen bond interactions of the O-H---O type of methanol molecules coordinated to
51 manganese as well as additional methanol molecules in the crystal lattice.
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Keywords: Molybdenum; Manganese; Polyoxometallates; Metal-metal multiple bonds; X-ray

Einleitung

Die Chemie der polynuklearen Oxometallate wird von Vanadium, Wolfram und Molybdän wegen ihrer umfangreichen Anwendungsgebiete, z.B. als Katalysatoren, dominiert. Polyoxometallate zeichnen sich außerdem durch ihre hohe Symmetrie aus. Unterschiede in der Zusammensetzung und Struktur der Polyoxometallat-Cluster führen zu einer Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten. So wurden z.B. cyclische Polyoxometallate unterschiedlicher Ringgröße mit im Hohlraum des Clusters enthaltenen organischen Resten, z.B. Oxalat, synthetisiert und charakterisiert [1a-f].

In der Literatur sind verschiedene gemischtvalente Polyoxometallate aber auch vollständig reduzierte Polyoxomolybdate(V) bereits beschrieben worden [2a-e]. Ausgehend von Oxohalomolybdat(V) $[\text{MoOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ und $[\text{MoOBr}_4]^-$ wurden mit Oxalsäure, einem Alkohol und einem Pyridinderivat R-Py dinukleare Oxomolybdat(V) Komplexe $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu^2\text{-C}_2\text{O}_4)_2(\text{R-Py})_2]^{2-}$ erhalten [3]. Ebenso können in Polyoxoanionen andere Atome eingeführt werden, wie zum Beispiel Schwefel. $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2]^{2+}$ Baueinheiten wurden z.B. durch selektive Oxidation der terminalen S_2 -Liganden des Dianions $[(\text{S}_2)\text{MoO}(\mu_2\text{-S})_2\text{MoO}(\text{S}_2)]^{2-}$ und durch Zugabe von KOH generiert und anschließend der cyclische Cluster $[\text{Mo}_{12}\text{S}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6]$ gebildet [1a]. In zwei Fällen konnte ein Polyoxomolybdat(V) Komplex mit einem im Hohlraum gebundenen Oxalat strukturell belegt werden, wobei in beiden Fällen Ammoniumionen als Gegenionen verwendet wurden. So erfolgte die Synthese des Molybdän(V)-oxalat Clusters $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$ durch Umsetzung des Polyoxomolybdat(VI)-Komplexes $\alpha\text{-}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ mit Rhodizonsäure $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6 \times 2 \text{H}_2\text{O}$. Als Reaktionsmechanismus wird angenommen, dass die Carbonyl-Insertion mit einer Spaltung des Liganden und mit Redoxprozessen gekoppelt ist [4]. Der analoge oktanukleare Polyoxoalkoxyvanadat(IV)-Cluster wurde ebenfalls aus Rhodizonsäure mit der Vanadiumverbindung $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ erhalten [5]. Der Polyoxothiomolybdat-Komplex $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Mo}_8\text{S}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \times 5.5 \text{H}_2\text{O}$, der ebenfalls ein im Hohlraum gebundenes Oxalat aufweist, ist ausgehend von einer Mischung aus $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{NH}_2\text{NH}_2 \times \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, DMSO und H_2O in einer Hydrothermal-Reaktion zugänglich. Der geschlossene Ring besteht aus insgesamt vier $[\text{Mo}_2\text{SO}_3]$ -Bausteinen [6].

Wir stellen eine Reaktion vor, bei der ausgehend von oxalatverbrücktem tetranuklearem Molybdän(II)-carboxylat $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C-}t\text{-Bu})_3]_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)$ und $\text{MnI}_2(\text{THF})_2$ in Methanol in Gegenwart von Luft der Polyoxomolybdat(V)-cluster $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)]$ erhalten wurde, der somit den ersten Vertreter dieser Polyoxomolybdate mit einem komplexen Gegenion darstellt.

Experimenteller Teil

Materialien und Meßmethoden

Die Synthese der Ausgangsstoffe $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-t\text{Bu})_3]_4$ und **1** wurde unter Argon nach Literaturvorschriften durchgeführt [7, 13]. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und destilliert [8]. Die IR Spektren wurden als KBr – Preßlinge im Bereich von 400 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} mit einem Perkin Elmer Gerät System 2000 registriert. UV/Vis-Spektren wurden mit einem Specord S 600 der Fa. Analytik Jena unter Verwendung einer methanolischen Lösung in Quarzküvetten erhalten. ESR-Spektren wurden mit einem Bruker ESP 300E X-Band Spektrometer aufgenommen. Die Simulation der ESR Spektren erfolgte mit Hilfe des Programms *XSophe Computer Simulation Software Suite, Version 1.1.4* Copyright 1993--2004, entwickelt im *Centre for Magnetic Resonance and Department of Mathematics, The University of Queensland, Brisbane, Queensland, Australia 4072* und *Bruker Biospin (früher Bruker Analytik), Rheinstetten, Germany, GmbH*. Die Thermoanalyse von **2** wurde an einem Netzsch STA 429 in einem Pt-Ir-Tiegel bei 298-1573 K mit einer Aufheizrate von 5 K/min durchgeführt. Massenspektren wurden unter Verwendung eines Finnigan MAT SSQ 710 Gerätes erhalten. Die Elementaranalyse wurde in einem Labor des Institutes für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt. Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einer gepulverten Probe mittels eines Quantum-Design MPMSR-5S SQUID-Magnetometers, das mit einem 5 Tesla Magneten ausgerüstet ist, in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K und einem angelegten magnetischen Feld von 2000 Oe durchgeführt. Die Probe wurde in einer Gelatine-Kapsel präpariert und in einem nicht-magnetischen Probenhalter fixiert. Die gemessenen primären Magnetisierungsdaten wurden für hierdurch verursachte Effekte korrigiert. Die Korrektur der hieraus erhaltenen Suszeptibilitätsdaten für den Diamagnetismus der Probe selbst wurde unter Anwendung von Pascal-Konstanten nach Inkrementmethoden durchgeführt [9].

Kristallstrukturuntersuchung. Die Strukturuntersuchung von **2** wurde auf einem Enraf Nonius Kappa CCD Diffraktometer, Abstand Kristall-Detektor 29 mm, mittels monochromatischer Mo-K_α Strahlung durchgeführt. Der Kristall wurde in einem Strom kalten Stickstoffs montiert. Die Meßdaten wurden im Hinblick auf Lorentz- und Polarisierungseffekte korrigiert, eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt [10]. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert (SHELXS86 und SHELXL97) [11]. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit dem Programm XP erstellt [12]. Zusätzliche Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-690768 erhältlich.

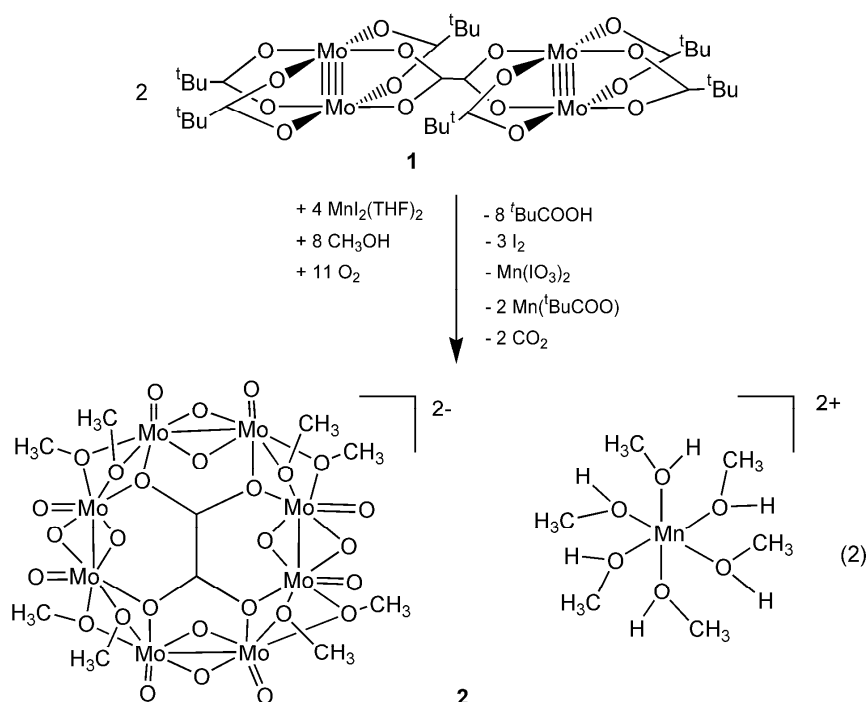
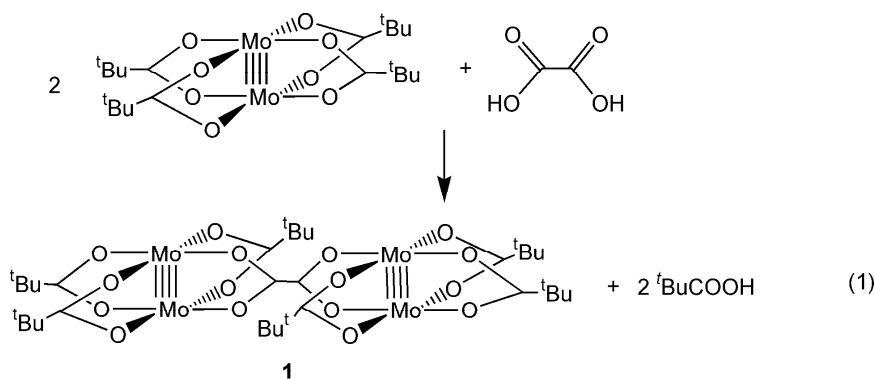
Kristalldaten für $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \times 8 \text{ CH}_3\text{OH}$, **2**: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.529(3)$, $b = 15.481(3)$, $c = 14.622(3)$ Å, $\beta = 93.97(3)^\circ$, $V = 3055(1)$ Å³, $T = 183$ K, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.026$ g cm⁻³, μ ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$) = 0.71073 nm, 20182 gemessene Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0450$), 6952 unabhängige Reflexe, 5717 beobachtete Reflexe ($I > 2 \sigma(I)$), Kristallabmessungen $0.05 \times 0.05 \times 0.04$ mm³, 364 Parameter, $R_1 = 0.0475$, $wR_2 = 0.1186$, $\text{Goof} = 1.130$.

$[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_3]_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (1) [13]: In einem 100 ml Rundkolben werden 1,0 g (1,68 mmol) $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]$ und 0,0755 g (0,84 mmol) Oxalsäure in 20 ml Toluol gegeben. Diese gelbe Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur 3 Tage gerührt. Während des Rührens ist die Bildung eines roten Feststoffes zu beobachten. Der rote Niederschlag wird abfiltriert und anschließend 3x mit 20 ml Toluol und 3x mit 25 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0,859g (95%).

$[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \times 8 \text{ CH}_3\text{OH}$ (2): In einem 50 ml Rundkolben werden 0,031 g (0,028 mmol) **1** in 5 ml THF gelöst und 0,050 g (0,111 mmol) $[\text{MnI}_2(\text{thf})_2]$ in 5 ml THF zugegeben. Die rotbraune Lösung wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, mit 5 ml MeOH versetzt und nach anschließender Sauerstoffzufuhr bei -20 °C aufbewahrt. Nach ca. 2 Wochen kann ein roter kristalliner Feststoff isoliert werden. Ausbeute: 0,0081g (18%). Mikro-ESI in Methanol: $m/z = 1359$ ($\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OMe})_8(\text{C}_2\text{O}_4)$, 2), 680 ($\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OMe})_8(\text{C}_2\text{O}_4)/2$, 100), 255 (Mo_2O_4^+ , 3); IR (KBr): $\nu(\text{CH})$ 2965 w, 2931 w, 2829 w, $\nu(\text{CO})$ 1664 vs $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 969 vs, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$ 815 m cm⁻¹; UV/VIS: λ_{max} (lgε): 223 nm (4,117), 238 nm (4,188), 260 nm (3,548), 490 nm (4,752); ESR (Methanol, 298 K): $I = 5/2$, $g = 2,007$; $A = 9$ mT; Elementaranalyse für $\text{C}_{24}\text{H}_{80}\text{O}_{42}\text{MnMo}_8$ (1863,33 g mol⁻¹): C 14,88 (ber. 15,46); H 4,21 (4,29).

Ergebnisse und Diskussion

Der dinukleare Molybdäncarboxylat-Komplex $[\text{Mo}_2(\text{tBuCOO})_4]$ mit einer formalen Molybdän-Molybdän-Vierfachbindung wird mit Oxalsäure versetzt, wodurch nach dreitägigem Rühren der oxalatverbrückte Molybdänkomplex **1** erhalten wird [13]. Ausgehend von **1** konnte der luftstabile Polyoxomolybdat(V)-Cluster **2** durch Zugabe von $[\text{MnI}_2(\text{THF})_2]$ im Verhältnis von 1:4 synthetisiert werden (Schema 1), wobei **2** in Form roter Kristalle anfällt. Die Reaktion gelingt bis zu einem Verhältnis **1** : MnI_2 von 1:2, verläuft jedoch unter Verwendung eines vierfachen Überschusses in Bezug auf die Reaktionszeit und Ausbeute am besten. Unter streng inerten Reaktionsbedingungen kann keine analoge Reaktion beobachtet werden. Weitere orientierende Versuche haben gezeigt, dass die Reaktion bei Verwendung von



40
41
42

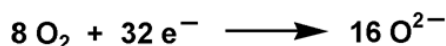
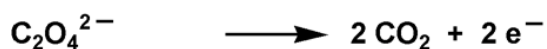
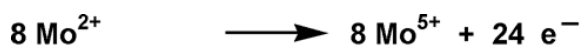
MnCl₂ nicht stattfindet, mit anderen Metalliodiden wie z.B. NaI, KI oder SbI₃ jedoch ebenfalls zur Bildung des Polyoxomolybdats führt.

43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54

Der Reaktionsablauf stellt offensichtlich eine komplexe Redoxreaktion dar, in der sowohl die Molybdänzentren in **1** als auch die Iodidionen und vermutlich eines der Oxalationen oxidiert werden. Die Bildung von Iodat sowie von elementarem Iod kann durch klassische qualitative Nachweismethoden gezeigt werden [14]. Die Oxidationsäquivalente stammen dabei offensichtlich von den in den Iodationen wie auch im Anion von **2** inkorporierten Sauerstoffatomen und damit aus Luftsauerstoff. Eine mögliche Deutung des Reaktionsablaufs in Bezug auf die Redoxprozesse ist in Schema 2 dargestellt.

55
56
57
58
59
60

Die Bildung von Polyoxomolybdaten vom Typ **2** kann durch typische IR-Banden gezeigt werden. So weist das IR-Spektrum der Verbindung **2** eine Bande bei 815 cm⁻¹ auf, welche den verbrückenden Oxogruppen (Mo-O-Mo) zugeordnet werden kann, während eine Bande bei 969 cm⁻¹ die ν(Mo=O)-Streckschwingung anzeigt. Ausserdem zeigt das Spektrum eine Bande bei 2931 cm⁻¹ für ν(CH) sowie bei 1664 cm⁻¹ für ν(C=O).



Molekülstruktur von $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OH})_6][\text{Mo}_8\text{O}_{16}(\text{OCH}_3)_8(\text{C}_2\text{O}_4)] \times 8 \text{ CH}_3\text{OH}$ (2)

Die Molekülstruktur des Polyoxomolybdatanions wird in Abbildung 1 gezeigt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der Aufbau dieser Einheit entspricht bereits früher strukturanalytisch untersuchten Derivaten [4, 6]. Das Anion enthält insgesamt 8 Molybdänatome in jeweils stark verzerrt oktaedrischer Koordinationsumgebung. Die Molybdänzentren weisen eine cyclische Anordnung auf, in der die Metallatome abwechselnd über zwei Oxo- bzw. zwei Methoxoeinheiten verbrückt werden. Dabei sind die Mo-Mo-Abstände der über die μ -Oxo-Einheiten verbrückten Molybdänzentren ca. 70 pm kürzer als die durch Methoxobrücken realisierten Abstände. Jedes Molybdänatom weist außerdem einen terminalen Oxoliganden auf, wobei die kurzen Molybdän-Sauerstoffabstände den formalen Doppelbindungscharakter belegen. In der Mitte des Ringes, die gleichzeitig auch ein kristallografisches Inversionszentrum darstellt, befindet sich ein Oxalation, dessen Kohlenstoffatom C1 statistisch fehlgeordnet ist.

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Derivaten mit quartären Ammoniumionen ist in der Kristallstruktur von **2** auch das Gegenion zum Polyoxomoybdatanion ein komplexes Ion, dessen Struktur in Abbildung 2 gezeigt ist. Es handelt sich um ein nahezu ideal oktaedrisch

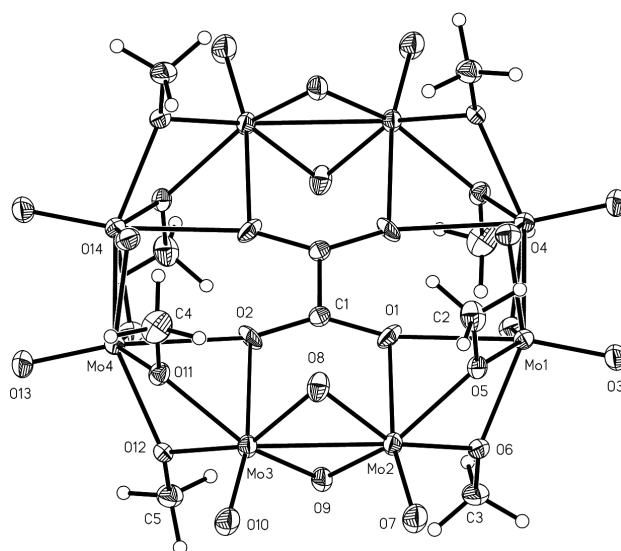


Abb. 1. Molekülstruktur des Polyoxomolybdat-Anions in **2**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 40%, die Fehlordnung von C1 ist der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet.

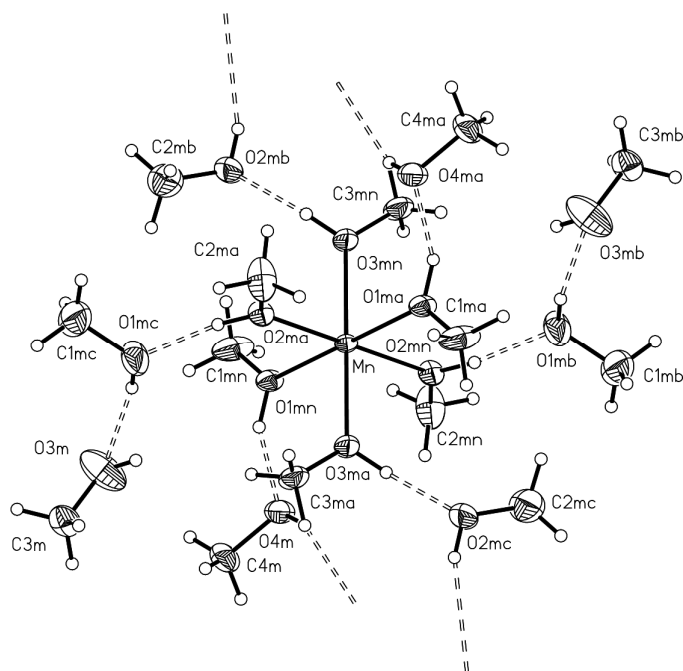


Abb. 2. Molekülstruktur des $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{OH})_6]^{2+}$ Kations in **2**. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Wahrscheinlichkeit von 40%. Eingezeichnet sind außerdem die über Wasserstoffbrückenbindungen fixierten Solvensmoleküle, freie gestrichelte Bindungen stellen Wasserstoffbrücken zu terminalen Oxoliganden benachbarter Polyoxomolybdat-Anionen dar.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von **2**.

Mo1-Mo2	3.250(1)	Mo2-Mo3	2.5810(9)	Mo3-Mo4	3.257(1)	Mo1-Mo4	2.5734(8)
Mo1-O1	237.9(4)	Mo1-O3	168.4(4)	Mo3-O11	208.7(4)	Mo3-O12	208.5(4)
Mo1-O4	192.9(4)	Mo1-O5	209.7(4)	Mo4-O2	240.9(4)	Mo4-O11	210.2(4)
Mo1-O6	209.7(4)	Mo1-O14	192.8(4)	Mo4-O12	210.0(4)	Mo4-O13	168.2(4)
Mo2-O1	234.3(4)	Mo2-O5	208.9(4)	Mo4-O14	193.7(4)	Mo4-O4	193.4(4)
Mo2-O6	208.9(4)	Mo2-O7	168.4(4)	C1-C1a	149(1)	C1-O1	132(1)
Mo2-O8	195.1(4)	Mo2-O9	192.2(4)	C1-O2	131(1)	Mn-O1mn	216.9(5)
Mo3-O2	235.8(4)	Mo3-O8	194.6(4)	Mn-O2mn	215.1(5)	Mn-O3mn	218.1(5)
Mo3-O9	193.5(4)	Mo3-O10	167.1(4)				
O1-Mo1-O3	167.7(2)	O1-Mo1-O4	80.8(2)	O8-Mo3-O10	105.3(2)	O8-Mo3-O11	91.0(2)
O1-Mo1-O5	68.2(2)	O1-Mo1-O6	68.9(2)	O8-Mo3-O12	150.1(2)	O9-Mo3-O10	106.3(2)
O1-Mo1-O14	82.2(2)	O3-Mo1-O4	107.1(2)	O9-Mo3-O11	149.6(2)	O9-Mo3-O12	90.5(2)
O3-Mo1-O5	101.9(2)	O3-Mo1-O6	101.5(2)	O10-Mo3-O11	101.0(2)	O10-Mo3-O12	101.6(2)
O3-Mo1-O14	106.0(2)	O4-Mo1-O5	89.6(2)	O11-Mo3-O12	70.9(2)	O2-Mo4-O11	68.8(2)
O4-Mo1-O6	148.3(2)	O4-Mo1-O14	94.7(2)	O2-Mo4-O12	68.8(1)	O2-Mo4-O13	168.5(2)
O5-Mo1-O6	71.1(2)	O5-Mo1-O14	149.1(2)	O2-Mo4-O14	80.1(2)	O2-Mo4-O4	81.1(2)
O6-Mo1-O14	90.3(2)	O1-Mo2-O5	69.1(2)	O11-Mo4-O12	70.35(2)	O11-Mo4-O13	101.7(2)
O1-Mo2-O6	69.7(2)	O1-Mo2-O7	168.0(2)	O11-Mo4-O14	90.7(2)	O11-Mo4-O4	148.1(2)
O1-Mo2-O8	82.6(2)	O1-Mo2-O9	81.4(2)	O12-Mo4-O13	102.4(2)	O12-Mo4-O14	147.7(2)
O5-Mo2-O6	71.4(2)	O5-Mo2-O7	101.2(2)	O12-Mo4-O4	89.7(2)	O13-Mo4-O14	107.1(2)
O5-Mo2-O8	90.9(2)	O5-Mo2-O9	148.8(2)	O13-Mo4-O4	106.8(2)	O14-Mo4-O4	94.2(2)
O6-Mo2-O7	101.0(2)	O6-Mo2-O8	150.9(2)	Mo1-O1-Mo2	87.0(1)	Mo1-O1-C1	161.4(6)
O6-Mo2-O9	89.9(2)	O7-Mo2-O8	105.1(2)	Mo2-O1-C1	111.6(6)	Mo3-O2-Mo4	86.2(2)
O7-Mo2-O9	106.7(2)	O8-Mo2-O9	94.8(2)	Mo3-O2-C1	112.1(6)	Mo4-O2-C1	161.7(6)
O2-Mo3-O8	81.6(2)	O2-Mo3-O9	81.2(2)	O1-C1-O2	139(1)	O1-C1-C1a	110(1)
O2-Mo3-O10	169.1(2)	O2-Mo3-O11	70.0(2)	O2-C1-C1a	111(1)	O1mn-Mn-O2mn	93.9(2)
O2-Mo3-O12	70.1(1)	O8-Mo3-O9	94.5(2)	O1mn-Mn-O3mn	93.8(2)	O2mn-Mn-O3mn	92.2(2)

1
2
3 von sechs Methanolmolekülen koordiniertes Manganion, wobei das Manganatom selbst auf
4 einem kristallografischen Inversionszentrum liegt. Die Methanolliganden des Kations wirken
5 als Wasserstoffbrückenbindungs-Donoren bezüglich Solvens-Methanolmolekülen in der
6 Elementarzelle. Die OH-Gruppen dieser Solvensmoleküle agieren wiederum als H-Brücken-
7 Donoren gegenüber terminalen Oxoliganden der Polyoxomolybdatanionen (O2m, O4m) oder
8 gegenüber einem weiteren Solvensmolekül (O1m).
9
10
11
12

13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
Abbildung 3 zeigt die Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die inverse Temperatur für das Polyoxomolybdat **2**. Aus der berechneten Ausgleichsgeraden erhält man eine Curie-Konstante von $C = 4,88(1) \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, die in guter Näherung dem Paramagnetismus eines Systems mit $S = 5/2$ entspricht, wie man es für ein isoliertes high-spin Mn(II)-Ion erwarten würde [15]. Dies ist im Einklang mit der beobachteten Bildung von Metall-Metall-Bindungen in zweikernigen Mo(V)-Einheiten in vollständig reduzierten Polyoxometalaten(V) [2a]. Konsequenterweise tragen die Mo(V)-Einheiten auch nicht zum Paramagnetismus der Verbindung **2** bei. Interessanterweise zeigt Verbindung **2** nach Korrektur des zu erwartenden Diamagnetismus (siehe Experimenteller Teil) einen deutlichen temperaturunabhängigen paramagnetischen Anteil für die gemessene Suszeptibilität. Dieser temperaturunabhängige Paramagnetismus ist jedoch nicht unerwartet für Polyoxomolybdate [16].

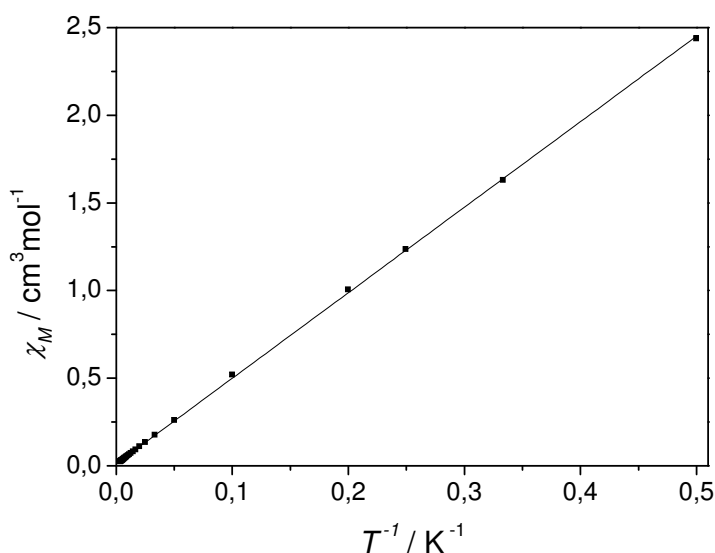


Abb. 3. Molare magnetische Suszeptibilität als Funktion der inversen Temperatur für **2**.

Abbildung 4 zeigt das gemessene ESR-Spektrum von **2** in methanolischer Lösung bei Raumtemperatur. Im Spektrum ist erwartungsgemäß das isotrope Signal einer isolierten Mn(II)-Spezies mit einer Hyperfeinaufspaltung in sechs Linien (Kernspin Mn: $I = 5/2$) zu beobachten, wobei die in der Simulation verwendeten Werte (isotroper g -Wert $g_{\text{iso}} = 1.999$ und isotrope Hyperfeinstrukturkonstante $A_{\text{iso}} = 95$ G) den Erwartungen entsprechen.[17]

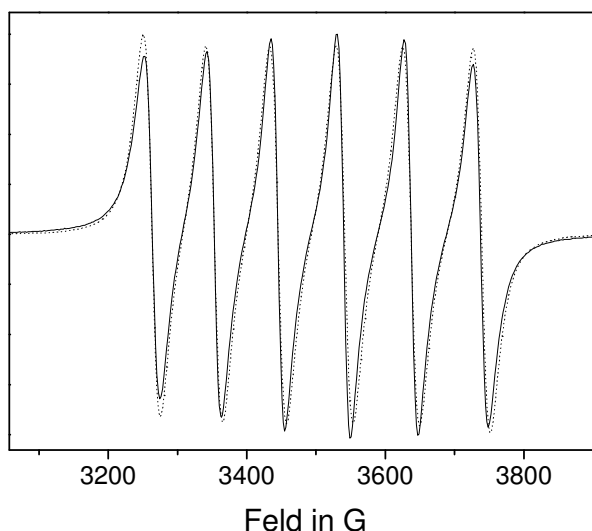


Abb. 4. ESR-Spektrum von **2** in Methanol bei Raumtemperatur; die durchgezogene Linie stellt das gemessene Spektrum dar, die gepunktete das simulierte mit $g_{\text{iso}} = 1.999$ und $A_{\text{iso}} = 95$ G.

Eine Untersuchung von **2** mittels Thermogravimetrie (Abbildung als Zusatzmaterial) zeigt bis ca. 400 °C die sukzessive Abspaltung der sechs Methanol-Liganden sowie der acht Methanolmoleküle, die im Kristallgitter eingelagert sind, und des Oxalatliganden, der vermutlich in Form von zwei Formeleinheiten CO_2 eliminiert wird. Daraus ergibt sich ein Massenverlust von ca. 30%. Die verbleibenden Spezies erleiden oberhalb von ca. 700 °C einen weiteren Masseverlust von ca. 59% relativ zur Masse von **2**. Als Rückstand verbleiben grünliche Kristalle, die vermutlich MnO darstellen und eine farblose kristalline Verbindung (vermutlich MoO_3). Da MoO_3 unter den Bedingungen der Thermoanalyse zur Sublimation neigt, erklärt sich der hohe Masseverlust bezogen auf die Einwaage von **2** von insgesamt 86% aus dem teilweisen Verlust des molybdänhaltigen Endproduktes der Thermolyse.

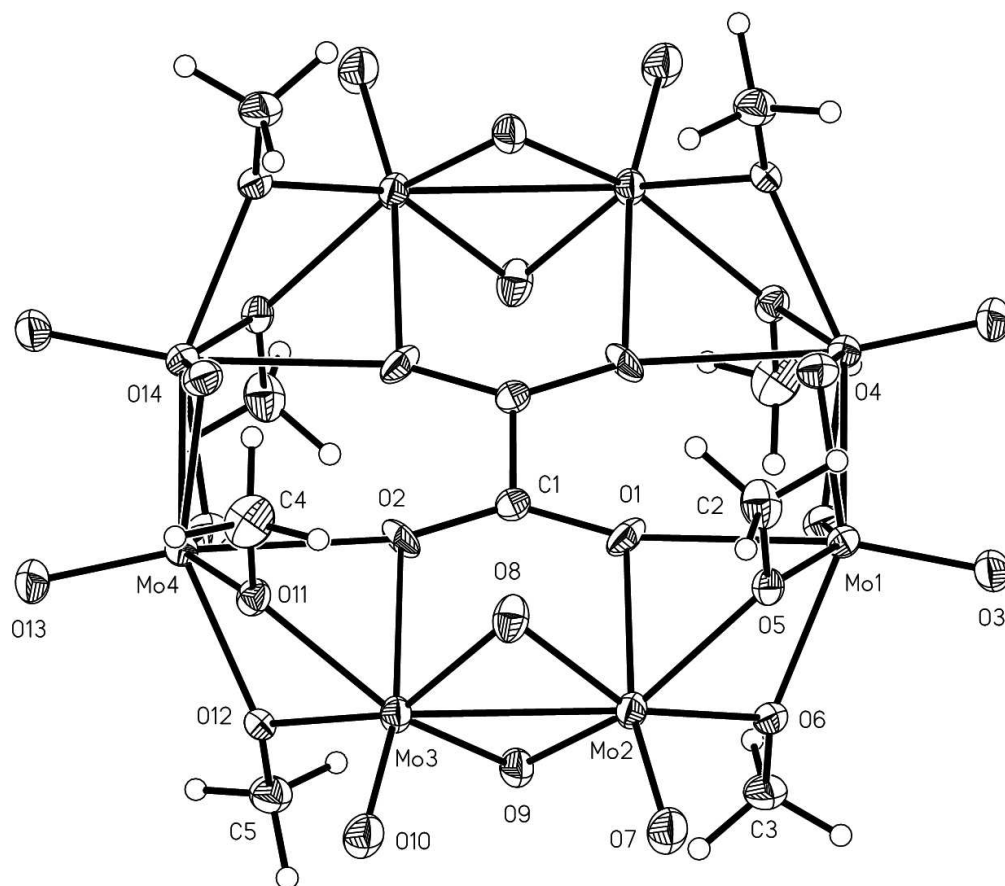
Da Umsetzungen des Molybdän(II)-Komplexes **1** mit anderen Metalliodiden ebenfalls zu Molybdän(V)-Komplexen mit demselben Polyoxomolybdat-Anion wie in **2** führen, in diesen Fällen jedoch mit einfach bzw. dreifach positiv geladenen Gegenionen, sind von **2** unterschiedliche Stöchiometrien sowie supramolekulare Architekturen im Festkörper zu erwarten. Die Untersuchung dieser Fragestellungen ist Gegenstand aktueller Arbeiten.

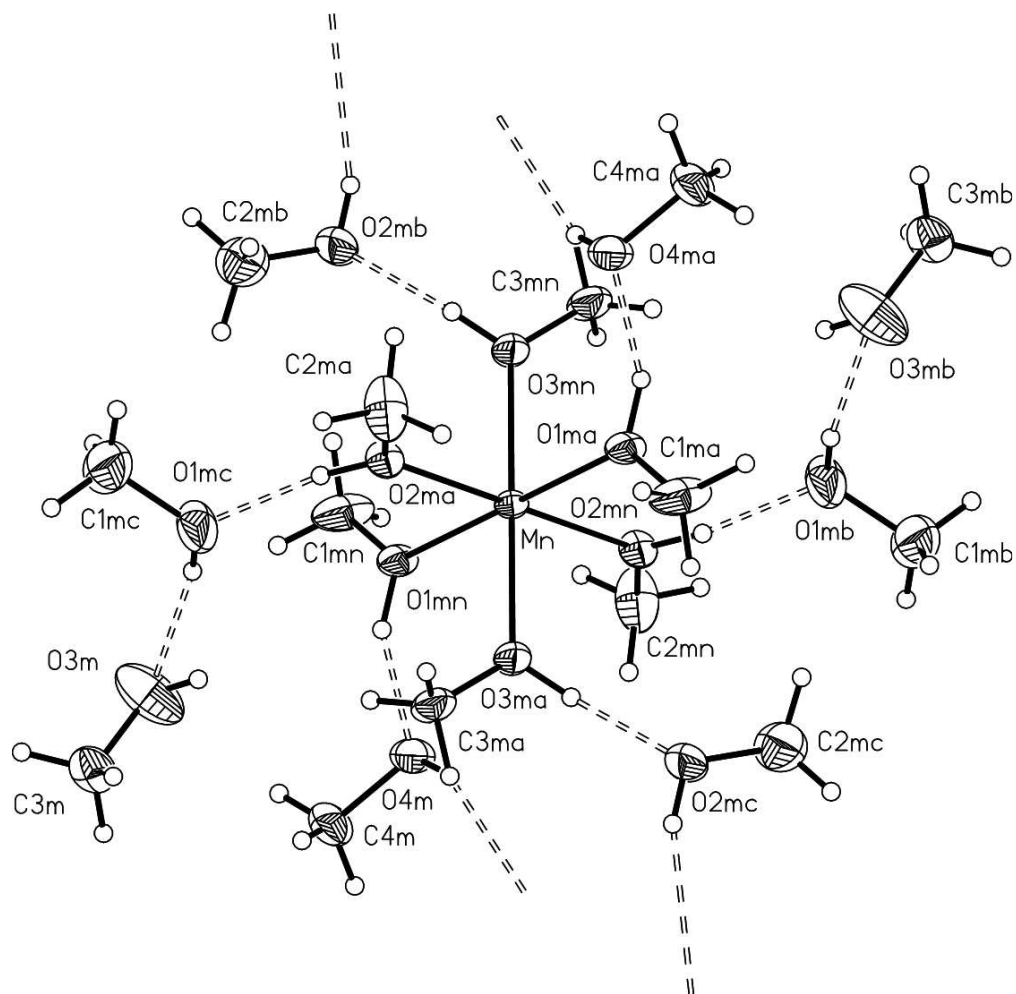
1
2
3 Die Autoren sind der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (IM 22/6-2) für die finanzielle
4 Unterstützung der Arbeiten dankbar. Eike T. Spielberg dankt dem Freistaat Thüringen für die
5 Gewährung eines Landesgraduiertenstipendiums sowie der Carl-Zeiss-Stiftung für weitere
6 finanzielle Unterstützung. Ein Dank gilt außerdem Prof. Malcolm Chisholm, Ohio State
7 University, Columbus, OH für vielfältige Diskussionen.
8
9
10
11

12 Literatur

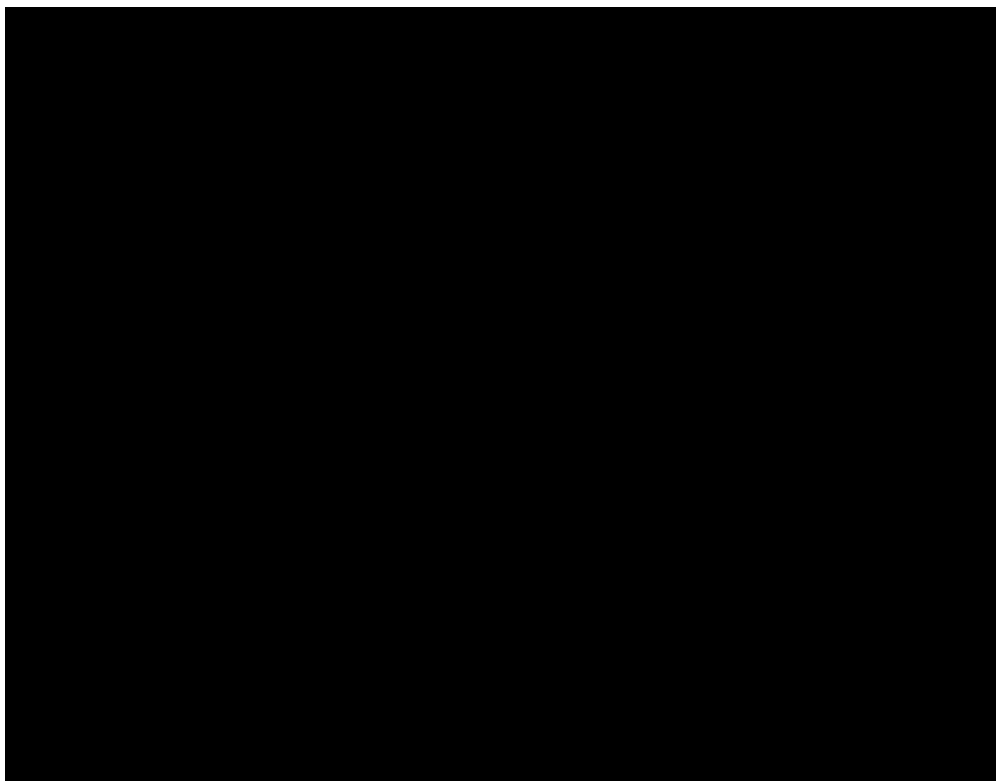
- 13
14 [1] a) E. Cadot, B. Salignac, S. Halut, F. Sécheresse, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**,
15 37, 611-613; b) B. Modéc, J. V. Brečič, R. C. Finn, R. S. Rarig, J. Zubieta, *Inorg. Chim.*
16 *Acta* **2001**, 322, 113-119; c) S. N. Shaikh, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4615-
17 4616, d) A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E.
18 Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem. Int.*
19 *Ed. Engl.* **1995**, 34, 2122-2124, e) Md. A. Alam, Y.-S. Kim, S. Ogawa, A. Tsuda, N.
20 Ishii, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 46, 8198-8202, f) M. T. Pope, A.
21 Müller (Eds.), *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*, Kluwer
22 Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **1994**.
23
24 [2] a) H. K. Chae, W. G. Klemperer, T. A. Marquart, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 209-
25 224; b) A. Dolbecq, L. Lisnard, P. Mialane, J. Marrot, M. Benard, M.M. Rohmer, F.
26 Secheresse, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5898-5910; c) M. J. Manos, J. D. Woollins, A. M.
27 Z. Slawin, T. A. Kabanos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2801-2805; d) A. Müller, S.
28 Dillinger, E. Krickemeyer, H. Bögge, W. Plass, A. Stammler, R. C. Haushalter, Z.
29 *Naturforsch.* **1997**, 52b, 1301-1306; e) A. Müller, E. Krickemeyer, S. Dillinger, H.
30 Bögge, A. Proust, W. Plass, R. Rohlfing, *Naturwissenschaften* **1993**, 80, 560-564.
31
32 [3] B. Modéc, D. Dolenc, J.V. Brečič, J. Koller, J. Zubieta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**,
33 3224-3237.
34
35 [4] Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1724-1725.
36
37 [5] Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4433-4434.
38
39 [6] X-P Zhan, C-Z. Lu, W-B. Yang, H-W. Ma, C-D. Wu, Q-Z. Zhang, *Dalton Trans.*, **2003**,
40 1457-1458.
41
42 [7] A. G. Brignole, F. A. Cotton, *Inorg. Synth*, **1972**, 13, 81.
43
44 [8] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*,
45 Pergamon Press, New York, **1980**.
46
47 [9] a) W. Haberditzl, „*Magnetochemie*“, Akademie-Verlag, **1968**; b) W. Haberditzl, *Angew.*
48 *Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 288-298.
49
50 [10] a) COLLECT, Nonius BV, The Netherlands **1998**; b) Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods*
51 *in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography Part A*, edited by C.W. Carter,
52 R.M. Sweet, Academic Press, New York **1997**, 307.
53
54
55
56
57
58
59
60

- 1
2
3 [11] a) G. Sheldrick, *Universität Göttingen*, **1986**; b) G. Sheldrick, *Universität Göttingen*,
4 **1997**.
5
6 [12] Siemens Analytical Xray Inst. Inc., XP - Interactive Molecular Graphics, Vers. 4.2,
7 **1990**.
8
9 [13] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, J. C. Huffmann, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*
10 **1991**, *113*, 8709-8724.
11
12 [14] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen*
13 *Chemie*, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 16. Auflage, **2006**.
14
15 [15] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner Studienbücher **1999**.
16
17 [16] D. Gatteschi, R. Sessoli, W. Plass, A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, D. Sölter, P.
18 Adler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1926-1934.
19
20 [17] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford
21 University Press, England **1975**.
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



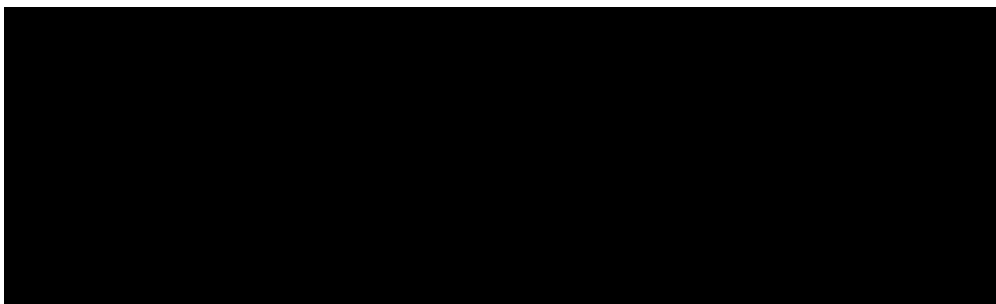


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



93x72mm (150 x 150 DPI)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



254x75mm (150 x 150 DPI)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

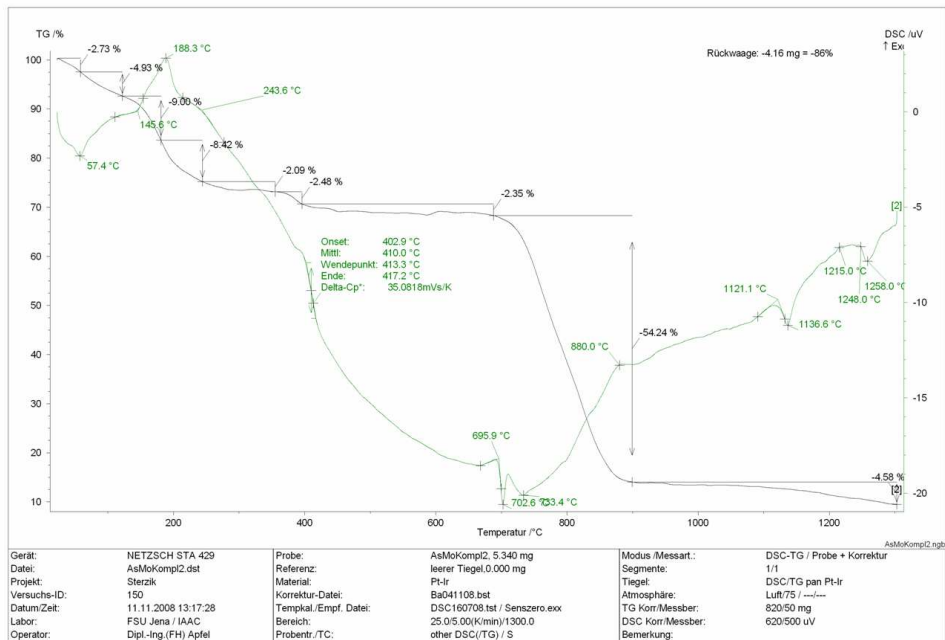
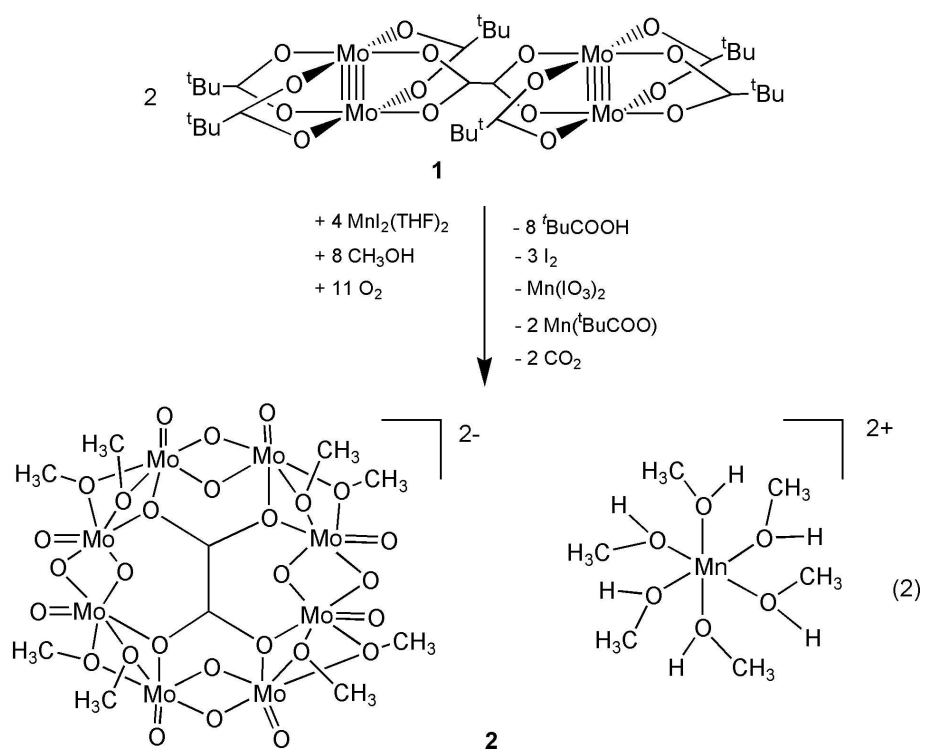
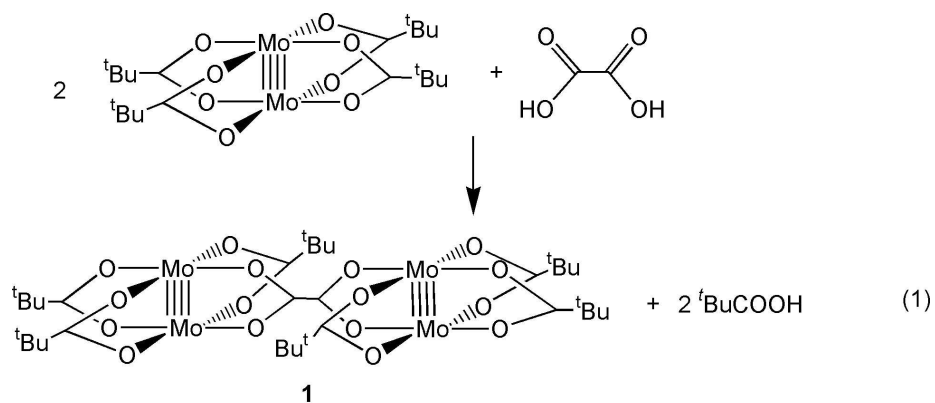
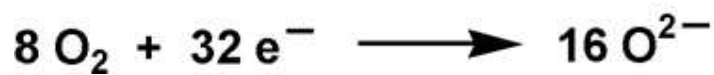
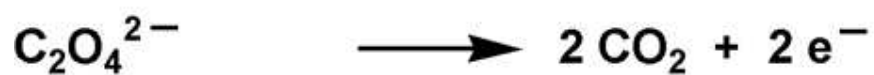
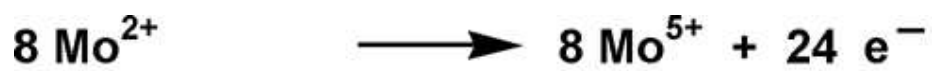


Figure S1. Example of the thermogravimetric and DSC measurement.

227x166mm (150 x 150 DPI)



163x213mm (300 x 300 DPI)



22
23
24
25 89x41mm (150 x 150 DPI)