

der Eigenschaften der Pyranosyl-RNA von Bedeutung, sondern können bei strukturgerechter Übertragung auf die natürlichen Paarungssysteme Licht auf gewisse Unterschiede in den Eigenschaften von RNA und DNA zu werfen.^[19]

Eingegangen am 2. Dezember 1996 [Z9836]

Stichworte: Basenpaarung · Oligonucleotide · RNA

- [1] M. Bolli, R. Micura, M. Ramaseshan, S. Pitsch, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, im Druck.
- [2] K. Kruger, P. J. Grabowski, A. J. Zaig, J. Sands, D. E. Gottschling, T. R. Cech, *Cell* **1982**, 31, 147–157; P. Sharp, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1292–1304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1229–1240.
- [3] C. Guerrier-Takada, K. Gardiner, T. Marsh, N. Pace, S. Altman, *Cell* **1983**, 35, 849–857.
- [4] Die Auffassung, daß ein als Genotyp agierendes RNA-Molekül phänotypische Funktionen zu erfüllen vermag, scheint erstmals von S. Spiegelmann im Zusammenhang mit seinem ursprünglichen In-vitro-Evolutionsexperiment an Qb-RNA in Gegenwart von Qb-Replicase vertreten worden zu sein: D. R. Mills, R. L. Peterson, S. Spiegelman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, 58, 217–224; D. R. Mills, F. R. Kramer, S. Spiegelman, *Science* **1973**, 180, 916–927; G. Quinkert, H. Bang, D. Reichert, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1260–1278.
- [5] W. Gilbert, *Nature* **1986**, 319, 618; G. F. Joyce, L. E. Orgel in *The RNA World* (Hrsg.: R. F. Gesteland, J. F. Atkins), Cold Spring Harbor Laboratory Press, **1993**, S. 1–25.
- [6] A. Eschenmoser, M. Dobler, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 218–259; „Toward a Chemical Etiology of the Natural Nucleic Acids' Structure“: A. Eschenmoser in den Proceedings der Tagung „The R. A. Welch Foundation, 37th Conference on Chemical Research, 40 Years of the DNA Double Helix“, R. A. Welch Foundation, Houston/TX **1993**, 201–235; A. Eschenmoser, E. Loewenthal, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 21, 1–16.
- [7] A. Eschenmoser in *Mensch und Natur*, Festschrift zur 250-Jahr-Feier der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich 1746–1996 (Hrsg.: Redaktionskommission der NGZ), Koprnt AG, Alpnach Dorf, **1996**, S. 62–72; englische Fassung: A. Eschenmoser, M. V. Kisakürek, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 1249–1259.
- [8] S. Pitsch, S. Wendeborn, B. Jaun, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2161–2183.
- [9] S. Pitsch, R. Krishnamurthy, M. Bolli, S. Wendeborn, A. Holzner, M. Minton, C. Lesueur, I. Schlönvogt, B. Jaun, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1621–1635.
- [10] I. Schlönvogt, S. Pitsch, C. Lesueur, A. Eschenmoser, B. Jaun R. M. Wolf, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 2316–2345.
- [11] R. Krishnamurthy, S. Pitsch, M. Minton, C. Miculka, N. Windhab, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1619–1623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1537–1541.
- [12] Zur Strukturanalyse eines p-RNA-Duplexes durch NMR-Spektroskopie siehe Lit. [10].
- [13] Siehe hierzu die Arbeiten über die enzymatische In-vitro-Evolution von RNA: M. Egen, W. Gardiner, *Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 967–978; A. D. Ellington, J. W. Szostak, *Nature* **1990**, 346, 818–822; A. A. Beaudry, G. F. Joyce, *Science* **1992**, 257, 635–641; M. Famulok, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1698–1706.
- [14] S. Pitsch, S. Wendeborn, R. Krishnamurthy, M. Bolli, M. Minton, A. Holzner, C. Miculka, N. Windhab, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, eingereicht.
- [15] U. Piele, W. Zürcher, M. Schär, H. E. Moser, *Nucleic Acids Res.* **1993**, 21, 3191–3196.
- [16] L. Marky, K. Breslauer, *Biopolymers* **1987**, 26, 1601–1620.
- [17] Zur Charakterisierung und Strukturzuordnung von synthetischen Haarnadel-Oligonucleotid-Sequenzen der RNA- und DNA-Reihe siehe z. B.: P. W. Davis, W. Thurmes, I. Tinoco, Jr., *Nucleic Acids Res.* **1993**, 21, 537–545; D. R. Groebe, O. C. Uhlenbeck, *ibid.* **1988**, 15, 11725–11735; C. W. Hilbers, C. A. G. Haasnoot, S. H. de Bruin, J. J. M. Joodens, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, *Biochimie* **1985**, 67, 685–695.
- [18] J. Hunziker, H.-J. Roth, M. Böhringer, A. Giger, U. Diederichsen, M. Göbel, R. Krishnan, B. Jaun, C. Leumann, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 259–352 (siehe dort S. 331, Abb. 31).
- [19] M. Egli, P. Lubini, M. Bolli, S. Pitsch, A. Eschenmoser, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] M. Bolli, R. Micura, A. Eschenmoser, *Chem. Biol.*, eingereicht.
- [21] Diese Duplex-Stabilitätsunterschiede sind besonders bei Pyrimidin-Purin- gegenüber Purin-Pyrimidin-Blocksequenzen ausgeprägt. Bei entsprechenden alternierenden Sequenzen sind die Unterschiede geringer, jedoch sind bislang keine Ausnahmen von der Stabilitätsregel bekannt.
- [22] M. Petersheim, D. H. Turner, *Biochem.* **1983**, 22, 256–263; S. M. Freier, B. J. Burger, D. Alkema, T. Neilson, D. H. Turner, *ibid.* **1983**, 22, 6198–6206; M. Senior, R. A. Jones, K. J. Breslauer, *ibid.* **1988**, 27, 3879–3885.

Der erste Übergangsmetallkomplex eines Silaborans**

Lars Wesemann,* Yves Ramjoie, Beate Ganter und Bernd Wrackmeyer

Professor Gerhard E. Herberich zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexe des Dicarbolliid-Ions $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$, das aus 1,2-Dicarba-closo-dodecaboran(12) ($1,2-C_2B_{10}H_{12}$, „ortho-Carboran“) abgeleitet werden kann, sind mit fast allen Übergangsmetallen bekannt^[1]. Diese von Hawthorne et al. entwickelte, faszinierende Verbindungsklasse macht deutlich, daß der Carboranligand dem Cp^{*-} -Liganden elektronisch und sterisch ähnelt^[2]. Die Synthese des Disilaborans 1,2-Dimethyl-1,2-disilacloso-dodecaboran(12)^[3] warf die Frage nach dessen Ähnlichkeit zum entsprechenden Carboran auf. So ist beispielsweise 7-Methyl-7-sila-nido-undecaborat(1–) **1** durch nucleophilen Abbau des Disilaborans zugänglich^[4], während im Falle der entsprechenden Umsetzungen von $1,2-C_2B_{10}H_{12}$ beide Kohlenstoffatome Teil des Clustergerüsts bleiben (Abb. 1). Reaktio-

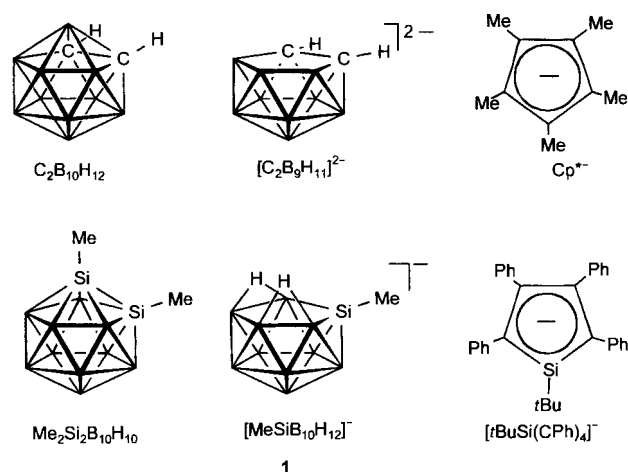


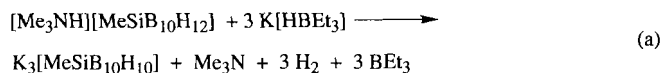
Abb. 1. Carbaborane, Silaborane sowie Derivate der verwandten Liganden Cyclopentadienid und Silacyclopentadienid.

nen von **1** mit Elektrophilen wie $SnCl_2$ führen zu neuen Heteroborboranen oder -boraten^[5]. Vor dem Hintergrund der gegenwärtigen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet des Silacyclopentadienid-Ions hinsichtlich der Frage nach dessen Aromatizität^[6] und Ligandeneigenschaften^[7] sowie hinsichtlich der Analogie zwischen $[C_2B_9H_{11}]^{2-}$ und Cp^{*-} sind Übergangsmetallkomplexe, die den Silaboratliganden **1** enthalten, von beträchtlichem Interesse.

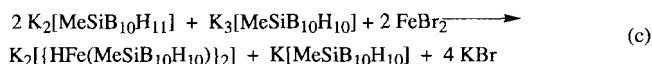
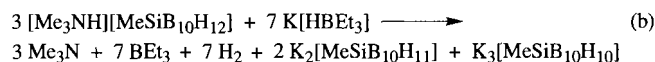
Wir beschreiben hier die erste Synthese eines Silaboranübergangsmetallkomplexes. Die Reaktion wurde nach Hawthornes Originalvorschrift zur Herstellung des Ferrocenanalogs $[(C_2B_9H_{11})_2Fe]^{2-}$ ^[8] mit zwei Äquivalenten des deprotonierten Liganden $[MeSiB_{10}H_{10}]^{3-}$ – der nach Gleichung (a) aus $[Me_3NH]^+ \cdot 1$ erhältlich ist – und $FeBr_2 \cdot DME$ durchgeführt.

* Dr. L. Wesemann, Dipl.-Chem. Y. Ramjoie, Dipl.-Chem. B. Ganter
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52056 Aachen
Fax: Int. +241/888-288
Prof. Dr. B. Wrackmeyer
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Schwerpunktprogramm „Polyeder“) gefördert.



Es gelang uns allerdings nicht, ein definiertes Produkt nach der Reaktion des vollständig deprotonierten Liganden $[\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{10}]^{3-}$ mit $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ zu isolieren. Verwendete man weniger als die in Gleichung (a) aufgeführten drei Äquivalente $\text{K}[\text{HBEt}_3]$, lieferte die Reaktion mit $\text{FeBr}_2 \cdot \text{DME}$ bei -78°C eine rotviolette Lösung, die sich bei Raumtemperatur dunkelgrün färbte. Ein grüner Feststoff wurde isoliert und in Wasser gelöst. Nach Zugabe von $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ bildete sich ein grüner Niederschlag, der aus Wasser/Aceton bei 4°C umkristallisiert und als Tetrabutylammoniumsalz des anionischen Silaborat-eisenkomplexes **2** identifiziert werden konnte. Die Ausbeute konnte mit den in Gleichungen (b) und (c) gezeigten Stöchiometrien auf bis zu 63% gesteigert werden. Zur Bildung des Clusterdianions **2** ist ein Reduktionsäquivalent nötig, welches das *nido*-Trianion $[\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{10}]^{3-}$ sein muß [Gl. (c)]. Bisher



K₂-2

ließ sich das vermutete Oxidationsprodukt, der *closo*-Silaborat-cluster $[\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{10}]^-$, jedoch nicht isolieren oder identifizieren. Interessanterweise läßt sich das Carbaboranhomologe $[\text{CB}_{10}\text{H}_{10}]^{3-}$ mit Iod zum *closo*-Cluster $[\text{CB}_{10}\text{H}_{10}]^-$ mit elf Ecken oxidieren^[9].

Die Struktur des Dianions **2** ist in Abbildung 2 gezeigt^[10]. Alle Wasserstoffatome konnten in der letzten Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Die Fe-B-Bindungslängen liegen zwischen 2.206(2) und 2.082(2) Å und damit im erwarteten Bereich (siehe $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]$: Fe-B 2.173(9)–2.160(9) Å^[13]; die Fe-Si-Bindungslänge dagegen

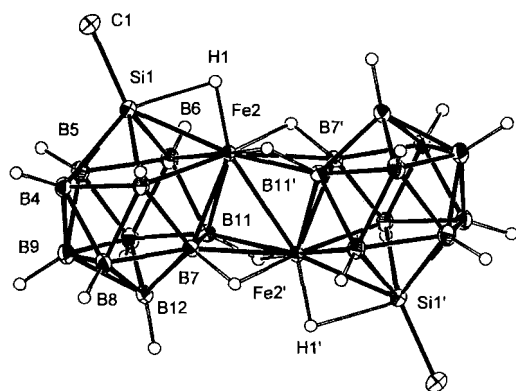


Abb. 2. PLATON-Darstellung [19] der Struktur von **2** im Kristall (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] (Standardabweichungen in Klammern): Fe2-Fe2' 2.423(1), Fe2-Si1 2.209(1), Fe2-B3 2.208(2), Fe2-B6 2.206(2), Fe2-B7' 2.168(2), Fe2-B7 2.082(2), Fe2-B11' 2.169(2), Fe2-B11 2.075(2), Si1-C1 1.852(2), Si1-B3 2.079(2), Si1-B4 2.060(3), Si1-B5 2.069(2), Si1-B6 2.084(2), B3-B4 1.836(3), B3-B7 1.770(3), B3-B8 1.782(3), B4-B5 1.856(3), B4-B8 1.766(3), B4-B9 1.764(3), B5-B6 1.838(3), B5-B9 1.769(4), B5-B10 1.772(3), B6-B10 1.791(3), B6-B11 1.769(3), B7-B8 1.778(3), B7-B11 1.751(3), B7-B12 1.783(3), B8-B9 1.779(3), B8-B12 1.768(3), B9-B10 1.790(3), B9-B12 1.755(3), B10-B11 1.781(3), B10-B12 1.777(3), B11-B12 1.790(3), Fe2-H1 1.46(2), Si1-H1 1.86(2).

ist mit 2.209(1) Å recht kurz im Vergleich mit der in silylsubstituierten Eisenkomplexen [2.252(3)–2.488(6)]^[14]. Jede Fe-Si-Bindung ist unsymmetrisch von einem Wasserstoffatom verbrückt ist. Die Si-H- und die Fe-H-Bindungslängen (1.86(2) bzw. 1.46(2) Å) deuten darauf hin, daß der Eisenhydridcharakter dominiert. Eine bindende Si-H-Wechselwirkung muß nach Schubert et al. allerdings in Betracht gezogen werden^[15]. Der kurze Abstand^[16] von 2.423(1) Å zwischen den beiden Eisenatomen legt eine Fe-Fe-Einfachbindung nahe. Dies wird gestützt durch eine Abzählung der Valenzelektronen, nach der bei dieser Annahme für jedes Eisenzentrum eine 18-Valenzelektronen-Konfiguration resultiert. Die elektronische Struktur von **2** wird momentan untersucht.

Alle NMR-spektroskopischen Ergebnisse, von denen einige in Abbildung 3 gezeigt sind, weisen darauf hin, daß die Struktur

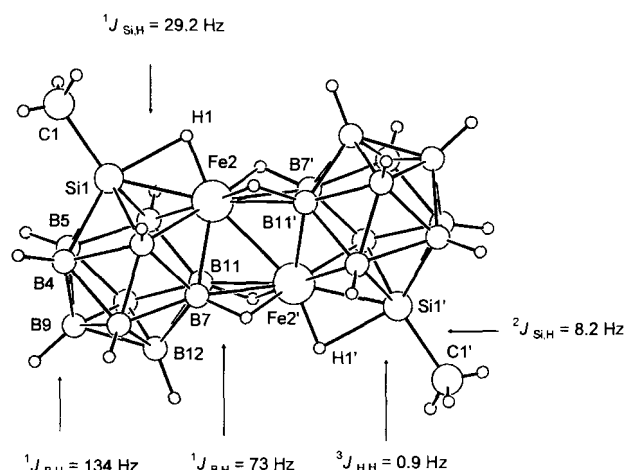


Abb. 3. Ausgewählte Kopplungskonstanten und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von **2**: –20.0 B8/10, –14.2 B4/5, –12.0 B3/6, –5.3 B12, 4.1 B9, 10.0 B7/11

des Dianions **2** in Lösung im wesentlichen mit der im Feststoff übereinstimmt. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum enthält sechs mit einer C_{2h} -symmetrischen Struktur in Einklang stehende Signale im Intensitätsverhältnis 2:1:1:2:2:2, und die Konnektivitäten innerhalb des B_{10} -Gerüsts lassen sich eindeutig aus dem 2D-COSY- $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum bestimmen. Das ^1H -NMR-Signal der die Fe-Si-Bindungen überbrückenden Protonen ($\delta = -2.03$) ist von ^{29}Si -Satelliten flankiert. Die Kopplungskonstante $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ weist mit einem Wert von 29.2 Hz auf schwache, aber bedeutende^[13] Si-H-Wechselwirkungen hin. Das $^1\text{H}(\text{MeSi})$ -NMR-Signal ist zu einem Dublett aufgespalten [$^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 0.9 \text{ Hz}$]. Mit selektiven $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -Doppelresonanzexperimenten konnte nachgewiesen werden, daß diese Kopplung von der Gegenwart des Wasserstoffatoms in der Fe-H-Si-Brücke herrührt. Schließlich folgt die Verknüpfung der beiden Clustereinheiten in **2** eindeutig aus den ^1H -NMR-Signalen der vier verbrückenden B-H-Fe-Wasserstoffatome ($\delta = -14.02$), dem Kreuzsignal mit den $^{11}\text{B}(7,11)$ -Signalen im 2D-HMQC- $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum und aus der geringeren Kopplungskonstanten $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ von 73 Hz. Diese ist verglichen mit Kopplungskonstanten für „freie“ B-H-Gruppen klein (134 Hz).

In Komplexen mit Heteroboranen^[17] und Boranen^[18] ist sandwichartige Koordination sehr häufig. So reagiert das Homologe des Silaboratliganden, das Carba-*nido*-undecaborat ($1-$) $[\text{CB}_{10}\text{H}_{11}]^-$, nach Deprotonierung mit FeCl_2 zum Sandwichkomplex^[17b]. Bei der analogen Reaktion mit dem Silaborat wurden bisher keine Sandwichkomplexe gefunden, aber es gibt

überraschende und neuartige Alternativen, wie der anionische zweikernige Cluster **2** beweist.

Experimentelles

$[n\text{Bu}_4\text{N}]_2\cdot\mathbf{2}$: 250 mg in 50 mL THF gelöstes $[\text{Me}_3\text{NH}]\cdot\mathbf{1}$ (1.13 mmol) wurde mit 2.64 mL einer 1 M THF-Lösung von KBHET_3 bei -78°C umgesetzt. Es trat sofort eine Gasentwicklung auf, und das Kältebad wurde entfernt. Nach einer halben Stunde hatte sich ein weißer Feststoff gebildet; alle flüchtigen Bestandteile wurden unter Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde in 50 mL THF suspendiert und die Suspension auf -78°C gekühlt. Es wurden 230 mg (0.76 mmol) $\text{FeBr}_2\cdot\text{DME}$ zugegeben, worauf die Farbe der Suspension sofort nach rotviolett umschlug. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur färbte sich die Mischung grün, und nach weiteren 2 h Rühren wurden alle flüchtigen Bestandteile unter Vakuum entfernt. Der erhaltene dunkelgrüne Feststoff wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und dann mit 1.5 g (4.5 mmol) $[n\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ versetzt. Ein grüner Feststoff fiel aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Es wurden 0.219 g (63%) $[n\text{Bu}_4\text{N}]_2\cdot\{\text{Hf}(\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{10})_2\}$ erhalten^[20]. Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle wurden aus einer Mischung aus Aceton und Wasser bei 4°C erhalten. Die NMR-Spektren wurden bei 25°C in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ aufgenommen. ^1H -NMR (500 MHz, TMS): $\delta = -14.02$ (s, 4H, BHf), -2.03 (br, 2H, FeHSi), 1.07 (s, H3/6), 1.19 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 0.9$ Hz, 6H, SiCH₃), 1.37 (s, 4H, H8/10), 1.79 (s, 4H, H4/5), 2.05 (s, 2H, H12), 3.09 (s, 2H, H9); ^{11}B -NMR (160 MHz, Et₂O·BF₃): $\delta = -20.0$ (d, $^1J = 134$ Hz, 4B, B8/10), -14.2 (d, $^1J = 134$ Hz, 4B, B4/5), -12.0 (d, $^1J = 134$ Hz, 4B, B3/6), -5.3 (d, $^1J = 134$ Hz, 2B, B12), 4.1 (d, $^1J = 134$ Hz, 2B, B9), 10.0 (d, $^1J = 73$ Hz, 4B, B7/11); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, TMS): $\delta = 13.8$, 20.3 , 24.4 , 59.7 (s, NCH₂CH₂CH₂CH₃), -0.5 (s, SiCH₃); ^{29}Si -NMR (100 MHz, TMS): $\delta = 10.8$.

Eingegangen am 6. November 1996 [Z 9735]

Stichworte: Bor · Eisen · Hydridokomplexe · Metallaborane · NMR-Spektroskopie · Silicium

- [1] A. K. Saxena, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1081–1124.
- [2] a) M. F. Hawthorne, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 281–288; b) C. G. Salentine, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2872–2882; c) F. R. Fronczek, G. W. Halstead, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1769–1775; d) D. M. Schubert, M. A. Bandman, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, P. Lu, W. Nam, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1990**, *9*, 2046–2061; e) M. J. Manning, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4458–4459; f) T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1982**, *1*, 661–665.
- [3] a) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–920; b) D. Seyferth, K. D. Büchner, W. S. Rees, L. Wesemann, W. M. Davis, S. S. Bukalov, L. A. Leites, H. Bock, B. Solouki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3586–3594.
- [4] L. Wesemann, U. Englert, D. Seyferth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2435–2436; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2236–2238.
- [5] a) L. Wesemann, U. Englert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 586; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 527; b) L. Wesemann, Y. Ramjoie, B. Ganter, H. Maisch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 837–839.
- [6] H. Grützmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 323–326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 295–298.
- [7] W. P. Freeman, D. Tilley, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8428–8429.
- [8] a) M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren, Jr., P. A. Wegner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 879–896; b) M. F. Hawthorne, D. C. Young, P. A. Wegner, *ibid.* **1965**, *87*, 1818–1819; c) M. F. Hawthorne, T. D. Andrews, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1965**, 443–444.
- [9] D. E. Hyatt, F. R. Scholer, L. J. Todd, J. L. Warner, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 2229–2233.
- [10] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2\cdot\mathbf{2}$: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Intensitätsdaten bei 203 K mit ω -Scans aufgenommen; dunkelgrüne Kristalle, $0.40 \times 0.40 \times 0.15$ mm³, triklin, P1 (Nr. 2); $a = 9.444(6)$, $b = 11.822(7)$, $c = 12.377(5)$ Å, $\alpha = 74.88(4)^\circ$, $\beta = 84.69(4)^\circ$, $\gamma = 86.42(5)^\circ$, $V = 1327(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.152$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 6.17$ cm⁻¹, $F(000) = 498$, empirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans, min./max. Transmission: 91.8/99.7% [11]; 6769 Reflexe mit $3 < \theta < 30^\circ$, 4741 symmetrisch unabhängige Reflexe mit $I > \sigma(I)$ in der Strukturlösung und Verfeinerung [12] für 471 Parameter; $R = 0.037$, $R_w = 0.038$, (GOF = 1.118) $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$; Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100078“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopie der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1968**, *24*, 351–359.

- [12] MolEN, *An interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, **1990**.
- [13] S. S. Lee, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Organometallics* **1991**, *10*, 670–677.
- [14] D. Tilley, *Transition-Metal Silyl Derivatives* in S. Patai, Z. Rappoport, *The Silicon-Heteroatom Bond*, Wiley, New York, **1991**.
- [15] a) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151–187; b) U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 303–326.
- [16] a) K. Nicholas, L. S. Bray, R. E. Davis, R. Pettit, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 608–609; b) F. A. Cotton, J. D. Jamerson, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1774–1779; c) B. P. Biryukov, Y. T. Struchkov, *Russ. Chem. Rev.* **1970**, *39*, 789–798.
- [17] a) P. Paetzold, J. Müller, F. Meyer, H.-P. Hansen, L. Schneider, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 255–262; b) D. E. Hyatt, J. L. Little, J. T. Moran, F. R. Scholer, L. J. Todd, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3342; c) W. R. Hertler, F. Klangberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1696–1706.
- [18] J. G. Kester, D. Keller, J. C. Huffman, M. A. Benefiel, W. E. Geiger, Jr., C. Atwood, A. R. Siedle, G. A. Korba, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5438–5442.
- [19] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C 34.
- [20] Elementaranalyse: ber. C 44.33 H 10.94, gef. C 43.62 H 10.59%.

Komposite aus eindimensionalen Koordinationspolymeren als Matrices und Molybdänoxid-Untereinheiten: Polyoxomolybdatcluster in $[\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ und $[\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_2\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$ und eindimensionale Oxidketten in $[\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_4\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Douglas Hagrman, Chloe Zubieta, David J. Rose, Jon Zubieta* und Robert Haushalter*

Das große Interesse am Kristall-Engineering von Kompositen, die aus anorganischen und organischen Strukturelementen aufgebaut sind, hat seine Ursache in der Bandbreite ihrer Eigenschaften. Für diese Festkörper bietet sich eine Reihe von Anwendungen an: in der Katalyse, als Sorbentien, als Wirtverbindungen in Clathraten, als elektrisch leitfähige oder magnetische Materialien sowie in der Photochemie.^[1–6] Ein möglicher Zugang zu diesen Stoffen ist die Selbstorganisation ausgedehnter Netzwerke durch Verknüpfung von Metallionen über mehrzählige Liganden.^[5–7] Polyfunktionelle, stabförmige Liganden wie 4,4'-Bipyridin (4,4'-bpy) eignen sich dabei besonders zum Aufbau von ausgedehnten Festkörpern mit unterschiedlichen Topologien.^[8–13] Ein anderer Zugang basiert auf der Kupplung von Molekülcluster-Untereinheiten aus der großen Klasse chemisch inerte Polyoxoanionen, entweder durch direkte Kondensation, bei der sich sauerstoffverbrückte Clusterverbände bilden,^[14] oder durch Übergangsmetallkomplexe, die dann als verbrückende anorganische Liganden fungieren.^[15]

[*] Prof. J. Zubieta, D. Hagrman, C. Zubieta, Dr. D. J. Rose
Department of Chemistry
Syracuse University
Syracuse, NY 13244-4100 (USA)
Telefax: Int. + 315/443-4070
E-mail: jazubiet@mailbox.syr.edu
Dr. R. C. Haushalter
NEC Research Institute
4 Independence Way
Princeton, NJ 08540 (USA)
Telefax: Int. + 609/951-2483
E-mail: Haushalter@research.nj.nec.com

[**] Diese Arbeit in Syracuse wurde von der National Science Foundation (CHE 9318824) gefördert.