

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

Experimentelles

[$n\text{Bu}_4\text{N}$] $_2$ -**2**: 250 mg in 50 mL THF gelöstes [Me_3NH]-**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) [$n\text{Bu}_4\text{N}$] Br versetzt. Ein grüner Feststoff fiel aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Es wurden 0.219 g (63%) [$n\text{Bu}_4\text{N}$] $_2$ [($\text{Hf}(\text{MeSiB}_{10}\text{H}_{10})_2$)] 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 [D_6]Aceton aufgenommen. ^1H -NMR (500 MHz, TMS): $\delta = -14.02$ (s, 4H, BHf), -2.03 (br, 2H, FeHSi), 1.07 (s, $\text{H}_3/6$), 1.19 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 0.9$ Hz, 6H, SiCH_3), 1.37 (s, 4H, $\text{H}_8/10$), 1.79 (s, 4H, $\text{H}_4/5$), 2.05 (s, 2H, H_{12}), 3.09 (s, 2H, H_9); ^{11}B -NMR (160 MHz, $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$): $\delta = -20.0$ (d, $^1J = 134$ Hz, 4B, $\text{B}_8/10$), -14.2 (d, $^1J = 134$ Hz, 4B, $\text{B}_4/5$), -12.0 (d, $^1J = 134$ Hz, 4B, $\text{B}_3/6$), -5.3 (d, $^1J = 134$ Hz, 2B, B_{12}), 4.1 (d, $^1J = 134$ Hz, 2B, B_9), 10.0 (d, $^1J = 73$ Hz, 4B, $\text{B}_7/11$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, TMS): $\delta = 13.8$, 20.3 , 24.4 , 59.7 (s, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), -0.5 (s, SiCH_3); ^{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 [Bu_4N] $_2$ -**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 [$\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_4\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

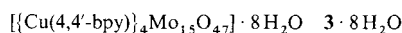
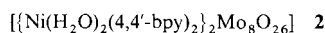
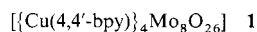
Douglas Hagrman, Chloe Zubieta, David J. Rose, Jon Zubieta* und Robert Haushalter*

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.

Die Vielfalt möglicher Topologien von Festkörpern auf der Basis von 4,4'-bpy-Metallkomplexen und die Variabilität der Kanaldurchmesser in diesen Strukturen legen nahe, daß Metall-oxidcluster oder niedrigdimensionale Untereinheiten in die Hohlräume von $\{M(4,4'\text{-bpy})_x\}^{n+}$ -Gerüsten eingebaut werden könnten. Damit wären beide Strategien zum gezielten Aufbau ausgedehnter Festkörper aus molekularen Vorstufen kombiniert, was einen Zugang zu organisch-anorganischen Kompositen eröffnet. Diese Überlegungen wurden mit der Isolierung und Charakterisierung von **1** und **2** in die Praxis umgesetzt. **1** und **2** bestehen aus $(\text{Mo}_8\text{O}_{26})^{4-}$ -Einheiten, die in $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}^{n+}$ bzw. $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}^{2n+}$ -Gerüste eingebettet sind. Isoliert und charakterisiert wurde außerdem **3** $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ein Feststoff, in dem eindimensionale (1-D) $\{\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\}^{4n-}$ -Ketten in eine Matrix aus $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})]^{1+}$ -Einheiten eingebettet sind.



Blaue Blöcke von **1** wurden in 46 % Ausbeute in einer Hydrothermalsynthese mit $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MoO_3 , 4,4'-Bipyridin und Wasser im Molverhältnis 1:2.2:2:1930 durch 96 h Erhitzen auf 200 °C synthetisiert. Das Infrarotspektrum von **1** weist intensive Banden bei 890 und 920 cm^{-1} auf, die der Schwingung $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ zugeordnet wurden, und für 4,4'-Bipyridin charakteristische Banden bei 1610, 1390, 1360 sowie 1340 cm^{-1} .

Die Kristallstruktur von **1**^[16] setzt sich aus zwei Untereinheiten, $\delta\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Clustern und linearen Ketten von $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})]^{1+}$, zusammen. Die anionische Einheit besteht aus einem $\{\text{Mo}_6\text{O}_6\}$ -Ring, der oberhalb und unterhalb der Ringebene von je einem $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraeder tripodal überdacht wird. Der Ring besteht aus zwei Paaren von Oktaedern mit gemeinsamen Kanten, die durch zwei $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraeder verknüpft sind, die jeweils über zwei Ecken bipodal gebunden sind. Die α -, β - und γ -Isomere von $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ wurden in einer Reihe von Salzen isoliert,^[17] die δ -Form wurde als (α - δ)- oder (β - δ)-„Zwischenstruktur“ in $[(\text{RhCp}^*)_2(\mu_2\text{-SCH}_3)_3]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ beschrieben.^[18] Die kationische Komponente $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})]^{1+}$ bildet das Gerüst in Form gerader Ketten mit linear koordinierten Cu^1 -Zentren. Die relative Anordnung der Ketten ist ungewöhnlich und dient dazu, Hohlräume innerhalb des Gerüsts zu bilden, die die $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Einheiten aufnehmen. Es gibt zwei unterschiedliche Arten von Ketten, die rechtwinklig zueinander angeordnet sind und so ein virtuelles quadratisches Netz bilden. Die zum Cu^1 -Zentrum gehörenden Ketten bilden Paare paralleler, sich gegenüberliegender Stäbe, die in Richtung der kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Die Fortsetzung dieses Strukturmotivs in der *ab*-Ebene führt zu einer Doppelschicht paralleler $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}^{n+}$ -Stränge. Die parallele Orientierung der aromatischen Ringe innerhalb der Ketten ermöglicht eine dichte Annäherung der beiden gepaarten Ketten innerhalb der Doppelschicht. Im Gegensatz dazu sind in den Cu^2 -Ketten die Ringe der Bipyridyl-Einheiten um 44,3° gegeneinander verdreht, was eine dichte Annäherung eines benachbarten Strangs verhindert. Die Cu^2 -Ketten verlaufen rechtwinklig zu den Cu^1 -Doppelschichten, also in Richtung der kristallographischen *b*-Achse und setzen sich als parallele Stränge in der *ab*-Ebene fort.

Die $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Cluster besetzen Hohlräume, die durch zwei nebeneinanderliegende Paare von Cu^1 -Ketten und eine Cu^2 -Kette aus jeder der zwei benachbarten Schichten gebildet werden. Die terminale Oxogruppe des Molybdänatoms des tripodal

überdachenden $\{\text{MoO}_4\}$ -Tetraeders weist schwache, weitreichende Wechselwirkungen zu den Cu^1 -Zentren (2.555(5) Å und 2.691(4) Å) auf; die Oxogruppen der tetraedrisch und der oktaedrisch koordinierten Molybdänatome im Ring zeigen ähnliche, im wesentlichen nichtbindende Wechselwirkungen mit den Cu^2 -Zentren. Diese weitreichenden Wechselwirkungen ergeben eine virtuelle Schichtstruktur, in der Cu^1 -Doppelschichten und die $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Untereinheiten sandwichartig zwischen Schichten paralleler $\{\text{Cu}(2)(4,4'\text{-bpy})\}^{n+}$ -Stränge eingebaut sind (Abb. 1). Benachbarte Schichten sind miteinander verbunden, da die alternierenden Cu^2 -Ketten mit $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Clustern einer Nachbarschicht in Wechselwirkung treten.

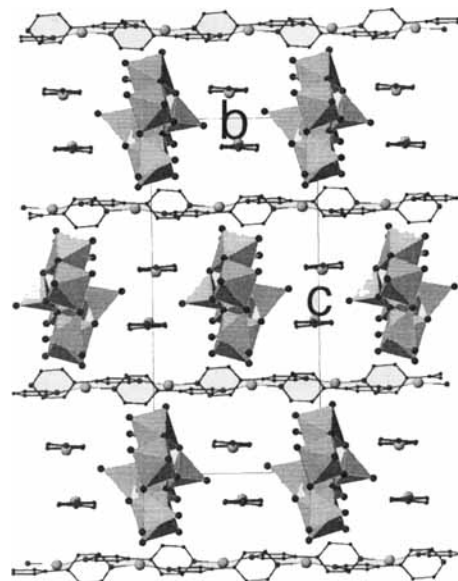


Abb. 1. Die virtuelle Schichtstruktur von **1**, Blickrichtung senkrecht zur *bc*-Ebene. Die Wechselwirkungen der $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Untereinheiten mit den Cu -Koordinationspolymeren sind schwach.

Eine Modifikation des Koordinationspolymergerüsts in diesen Festkörpern ist leicht durch Einführung eines Kations des *d*-Blocks, beispielsweise Ni^{II} , zu erreichen, das im Gegensatz zu Cu^1 eine oktaedrische Koordinationssphäre bevorzugt. Aus $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MoO_3 und 4,4'-Bipyridin wurden hellblaue Plättchen von **2** in 60 % Ausbeute synthetisiert.

Die Kristallstruktur von **2**^[19] besteht aus neuartigen $\varepsilon\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Clustern und eindimensionalen Zickzack-Ketten von $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}^{2n+}$. Die Molybdätkluster haben eine Struktur aus sechs quadratischen $\{\text{MoO}_3\}$ -Pyramiden und zwei $\{\text{MoO}_6\}$ -Oktaedern. Diese sind durch Wechselwirkungen über gemeinsame Kanten zu einem ellipsoidalen Cluster verknüpft, dessen Hauptachse durch den Vektor definiert ist, der die beiden oktaedrischen Zentren miteinander verbindet. Die Struktur dieser $\varepsilon\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Untereinheit spiegelt die sterischen Vorgaben durch das $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}^{2n+}$ -Gerüst wider. Die kationische Komponente bildet Zickzack-Ketten aus oktaedrischen *fac*- $\{\text{NiO}_3\text{N}_3\}$ -Gruppen, die durch bis-einzähnig koordinierende 4,4'-bpy-Gruppen verbrückt sind. Jedes Ni^{II} -Zentrum der Kette ist an Stickstoffdonoratome jedes der drei 4,4'-bpy-Liganden gebunden, außerdem an zwei Aqualiganden und eine terminale Oxogruppe eines Clusters der Molybdätkluster. Da die bis-einzähnigen 4,4'-bpy-Brücken *cis*-Positionen an den Ni^{II} -Zentren einnehmen, wird die $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}^{2n+}$ -Kette an jedem Ni^{II} -Zentrum um ca. 90° gedreht. Der dritte 4,4'-bpy-Ligand an jedem der Nickelatome ist einzähnig koordiniert und

weist so eine freie Pyridin-Endgruppe auf. Die freien bpy-Enden benachbarter $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_n^{2n+}$ -Ketten ragen in den freien Raum zwischen den Ketten und bilden durch π -Wechselwirkungen Paare, die die Hohlräume zwischen den Ketten begrenzen.

Das Koordinationspolymergerüst von **2** ist mit den Polyoxoanionclustern durch kovalente Bindungen der terminalen Oxogruppen eines Mo-Zentrums zum Ni^{II}-Zentrum verbunden, so daß ein dreidimensionales Netzwerk mit „Ketten“ von $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Gruppen innerhalb des polymeren $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_n^{2n+}$ -Gerüsts entsteht. Wie Abbildung 2 zeigt, sind

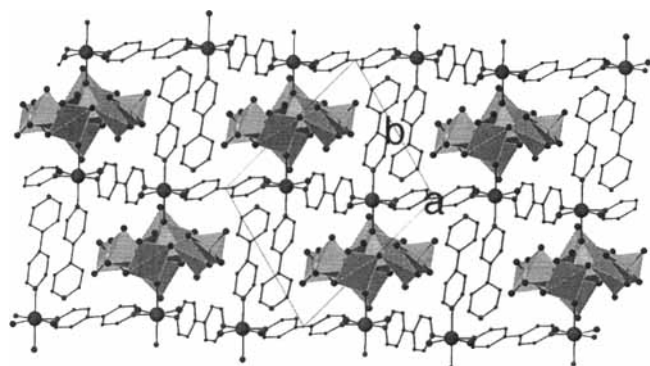


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall. Die Wechselwirkungen der Cluster-Untereinheiten mit den kationischen Polymerketten führen zu einem 2-D-Gitter von Molybdänoxidclustern im Koordinationspolymergerüst.

die anionischen Untereinheiten in einem rechteckigen Kanal eingeschlossen, der durch benachbarte $\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(4,4'\text{-bpy})_2\}_n^{2n+}$ -Ketten und die freien bpy-Enden begrenzt wird, die aus diesen Ketten herausragen. Die ellipsoidale Struktur der $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ -Einheiten ist das Ergebnis der Anpassung an die durch die Kanäle vorgegebene Geometrie.

3 wurde in Form von braunen Blöcken in 10 % Ausbeute mit denselben Ausgangsverbindungen im identischen stöchiometrischen Verhältnis synthetisiert wie **1**, ebenfalls bei 200 °C, allerdings wurde nur 24 h lang erhitzt. Die Dauer des Erhitzens ist entscheidend für die Bildung von **3**, bei längeren Reaktionszeiten entstehen Mischungen von **1** und **3** oder auch nur **1**. Das Infrarotspektrum von $3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[20] ist charakterisiert durch intensive Banden bei 885 und 930 cm^{-1} ($\nu(\text{Mo}=\text{O})$) und dem 4,4'-Bipyridylliganden zugeordnete Banden bei 1605, 1385, 1365 und 1330 cm^{-1} .

Die Kristallstruktur von $3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^[20] besteht aus $\{\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\}_n^{4n-}$ -Ketten, die parallel zur kristallographischen *a*-Achse verlaufen, und $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_n^{n+}$ -Stäben parallel zur *b*-Achse. Die Molybdänatome kommen in zwei Umgebungen vor: Die Mo1-Zentren bilden Ketten von *trans*-eckenverknüpften Oktaedern und weisen zwei terminale sowie eine zweifach und drei dreifach verbrückende Oxogruppen auf. Zwei Mo1-Ketten sind über eine Doppelkette von Mo2-Zentren verbunden, die aus *cis*-planar kantenverknüpften Oktaedern zusammengesetzt ist. Jedes Mo2-Zentrum ist von einer terminalen und einer zweifach verbrückenden Oxogruppe und von vier dreifach verbrückenden Oxogruppen umgeben. Die terminale Oxogruppe jedes Mo1-Zentrums ist zu einem Cu^I-Zentrum der $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_n^{n+}$ -Stäbe orientiert, die in rechten Winkeln zu den $\{\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\}_n^{4n-}$ -Ketten zeigen. Es resultiert eine anorganische, virtuelle Ebene paralleler Molybdänoxidketten, die sandwichartig zwischen organisch-anorganischen Kompositschichten eingebettet ist; die eingelagerten Kristallwassermoleküle besetzen die Bereiche zwischen den Ketten (Abb. 3).

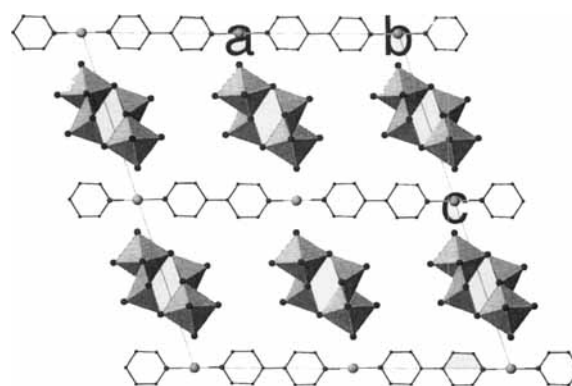


Abb. 3. Die virtuelle Ebene der $\{\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\}_n^{4n-}$ -Ketten in $3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Blickrichtung entlang der *a*-Achse. Die $\{\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\}_n^{n+}$ -Stäbe besetzen die Bereiche zwischen den Schichten.

Ein auffälliges Merkmal der Struktur von $3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ist die Polyederverknüpfung innerhalb der $\{\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\}_n^{4n-}$ -Ketten, die sich von der für die 1-D-Molybdänoxide $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$,^[21] $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$,^[22] $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)\text{Mo}_3\text{O}_{10}$,^[23] $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ^[24] und $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ^[24] beschriebenen unterscheidet. Eine Verfeinerung der Populationsparameter der Lagen, die von einer Molybdäneneinheit besetzt sind, bestätigt einen Besetzungsgrad von ca. 0.875, was in Einklang ist mit einer Beschreibung der Kette als $\{\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\}_n^{4n-}$ anstelle von $\{\text{Mo}_{16}\text{O}_{48}\}$ für eine Kette ohne Fehlstellen. Die Formulierung als $\{\text{Mo}_{15}\text{O}_{47}\}_n^{4n-}$ ist auch in Einklang mit den Ladungsanforderungen des $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})]^{n+}$ -Gerüsts. Während den Überlegungen zum Ladungsausgleich und zur Strukturverfeinerung zufolge eines von acht Molybdänlagen unbesetzt ist, deutet das Nichtauftreten von Reflexen, die man bei einer Überstruktur erwarten würde, darauf hin, daß die Fehlstellen nicht geordnet, sondern statistisch entlang der Kette verteilt sind.

Die Titelverbindungen **1** und **2** zeigen, daß Vertreter der großen Klasse der Polyoxoanionencluster als Strukturelement beim Design von Festkörpermaterien eingesetzt werden können. Da die Strukturvielfalt des kationischen Gerüsts von 1-D- über 2-D- bis zu 3-D-Koordinationspolymeren mit einstellbaren Hohlräumen reicht, kann eine ganze Reihe von Polyanionenclustern und sogar niedrigdimensionalen Metalloxiden als anionische Komponente im Feststoff dienen. Diese Vielseitigkeit kommt in der Isolierung von $3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ zum Ausdruck, einem Material, das Molybdänoxidketten enthält, die durch $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})]^{n+}$ -Stränge getrennt sind. Damit scheint eine Methode zur Verfügung zu stehen, mit der sich die Struktur von festen Metalloxiden modifizieren läßt, also die elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften von Oxidphasen moduliert werden können. Die Architektur des Koordinationspolymergerüsts kann nicht vorhergesagt werden. Es ist daher nicht klar, ob die Cluster oder das Polymer als Templat für die Reaktion fungieren. Eine Möglichkeit, diese Frage zu klären, wäre die Verwendung von bei niedrigen Temperaturen vorgeformten Clustern. Alternativ könnte sich mit 2-D- oder 3-D-Polymergerüsten die Packung der metallorganischen Komponenten in gewissem Umfang steuern lassen, eine Möglichkeit, die im Falle der 1-D-Ketten anscheinend nicht gegeben ist. Zur Zeit untersuchen wir solche alternativen Synthesestrategien.

Experimentelles

Die Synthesen wurden in 23-mL-Gefäßen aus Edelstahl mit Teflonüberzug durchgeführt, die zu 30–50 % gefüllt waren.

1: Eine Mischung aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.0418 g), MoO_3 (0.051 g), 4,4'-Bipyridin (0.050 g) und H_2O (10 mL) im Molverhältnis 1:2.2:2:3470 wurde 96 h auf 200 °C

erhitzt. Es bildeten sich 0.08 g orangebrauner Blöcke von **1** und ein nicht identifiziertes schwarzes Pulver. **1** ist im Bereich 50–300 K diamagnetisch, was in Einklang mit Cu in der Oxidationsstufe I ist.

2: Eine Mischung aus $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.040 g), MoO_3 (0.122 g), 4,4'-Bipyridin (0.053 g) und H_2O (10 mL) im Molverhältnis 1:5:2:3270 wurde 72 h auf 160 °C erhitzt. Es bildeten sich 0.10 g hellblaue Kristalle von **2**. Durch magnetische Messungen bei Raumtemperatur wurde μ_{eff} von **2** zu 3.17 μ_B bestimmt. Dieser Wert ist in Einklang mit Ni in der Oxidationsstufe II.

3 · 8 H₂O: Eine Mischung aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.042 g), MoO_3 (0.051 g), 4,4'-Bipyridin (0.050 g) und H_2O (10 mL) im Molverhältnis 1:2.2:2:3470 wurde 24 h auf 200 °C erhitzt. Es bildeten sich 0.08 g braune Blöcke von **3 · 8 H₂O** in 10 % Ausbeute. **3** ist im Temperaturbereich 50–300 K diamagnetisch.

Eingegangen am 15. Oktober 1996,
veränderte Fassung am 20. Januar 1997 [Z 9656]

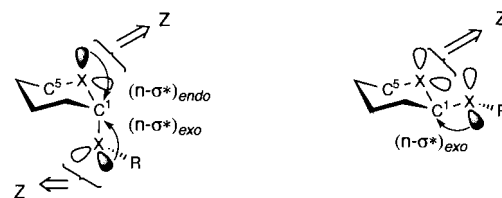
Stichworte: Cluster · Festkörperstrukturen · Festphasensynthese · Koordinationspolymere · Polyoxometallate

- [1] *Supramolecular Architecture: Synthetic Control in Thin Films and Solids* (Hrsg.: T. Bein) (ACS Symp. Ser. **1992**, 499).
- [2] *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio) (NATO ASI Ser. Ser. E **1991**, 198).
- [3] *Inorganic Materials* (Hrsg.: D. W. Bruce, D. O'Hare), Wiley, Chichester, **1992**.
- [4] *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Edward Arnold, London, **1995**.
- [5] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasahi, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7287, zit. Lit.
- [6] N. Masciocchi, D. Cairati, L. Carlucci, G. Mezza, G. Ciani, A. Sireni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2739.
- [7] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727, zit. Lit.
- [8] F. Robinson, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2413.
- [9] G. M. Yaghi, H. Lie, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 295.
- [10] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401.
- [11] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127.
- [12] O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 207.
- [13] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
- [14] J. R. Galán-Mascarós, C. Gimenez-Saig, S. Triki, C. J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1601; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1460.
- [15] J. R. C. DeBord, R. C. Haushalter, L. M. Meyer, D. J. Rose, P. J. Zapf, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [16] Kristalldaten für **1**, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{13}\text{Cu}_2\text{Mo}_4$, $M_r = 1031.23$, Monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.892(1)$, $b = 10.849(1)$, $c = 23.424(2)$ Å, $\beta = 100.45(1)^\circ$, $V = 2722.1(7)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.515 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 33.6 \text{ cm}^{-1}$. Die Datensammlung erfolgte bei 293 K auf einem Siemens SMART-System. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit SHELX-93 nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix gegen F_o^2 verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. $R_1 = 0.0469$ und $wR_2 = 0.1122$ für alle 3896 unabhängigen Reflexe (R_1 für 3505 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ ist 0.0421). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100029“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [17] M. Inoue, T. Yamase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 3055, zit. Lit.
- [18] R. Xi, B. Wang, K. Isobe, T. Nishioka, K. Toriumi, Y. Ozawa, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 733.
- [19] Kristalldaten für **2**, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Mo}_4\text{Ni}_4\text{NiO}_{15}$, $M_r = 998.87$, triklin, $\bar{P}1$, $a = 10.1808(4)$, $b = 11.8098(5)$, $c = 13.2504(5)$ Å, $\alpha = 97.141(1)$, $\beta = 106.978(1)$, $\gamma = 110.723(1)^\circ$, $V = 1378.21(10)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.407 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 24.83 \text{ cm}^{-1}$; Datensammlung und Strukturlösung wie bei **1**; $R_1 = 0.0566$, $wR_2 = 0.1087$ für alle 3947 Reflexe ($R_1 = 0.0412$ für 3245 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$) [16].
- [20] Kristalldaten für **3 · 8 H₂O**, $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{Cu}_4\text{Mo}_{15}\text{N}_8\text{O}_{55}$, $M_r = 3214.16$, monoklin, $I2/a$, $a = 21.797(2)$, $b = 3.7557(4)$, $c = 24.425(4)$ Å, $\beta = 108.823(2)^\circ$, $V = 1892.5(4)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.820 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu = 35.49 \text{ cm}^{-1}$; Datensammlung und Strukturlösung wie bei **1**; $R_1 = 0.0749$, $wR_2 = 0.1489$ für alle 1361 Reflexe ($R_1 = 0.0627$ für 1058 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$).
- [21] B. M. Gatehouse, P. Leveratt, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1399.
- [22] K.-J. Range, A. Fässler, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 488.
- [23] M. I. Khan, Q. Chen, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 325.
- [24] Y. Xu, L.-H. An, L.-L. Koh, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 814.

Relative Nucleophilie der beiden Schwefelatome in 1,5-Dithioglucopyranosiden**

Hideya Yuasa, Yujiro Kamata und Hironobu Hashimoto*

Der anomere Effekt wurde in den vier Jahrzehnten seit seiner Entdeckung^[1] hauptsächlich in Verbindung mit der Aufklärung von Struktur und Reaktivität biologisch wichtiger Oligosaccharide untersucht.^[2] Er bezeichnet die Tendenz der glycosidischen Bindung einer Pyranose, trotz ungünstiger sterischer Wechselwirkungen eher die axiale als die äquatoriale Position einzunehmen. Mehrere Begründungen wurden für diesen Effekt vorgeschlagen, z. B. destabilisierende Dipol-Dipol-^[3] oder 4e-Orbitalwechselwirkungen^[4] im Anomer mit äquatorialer glycosidischer Bindung. Die anerkannteste Erklärung ist aber die, daß zwischen dem nichtbindenden n-Orbital des Ringsauerstoffatoms (O5) und dem antibindenden σ^* -Orbital der C1-O1-Bindung beim Anomer mit axialer glycosidischer Bindung eine stabilisierende Wechselwirkung (Delokalisation) besteht (Schema 1).^[5] Mit dieser „n- σ^* -Theorie“ kann die Verkürzung der



Schema 1. Zur Deutung des anomeren Effekts und der Richtung des elektrophilen Angriffs auf Glucopyranoside mit der n- σ^* -Theorie.

C1-O5-Bindung im Anomer mit axialer glycosidischer Bindung sehr gut erklärt werden. Außerdem wird der Reaktivitätsunterschied der beiden anomeren Glycoside häufig auf die n- σ^* -Wechselwirkung zurückgeführt.^[2a, 6] Aber es gibt auch Kritik an dieser Theorie.^[4, 7] So ist sie nicht im Einklang mit der experimentell erhaltenen relativen Nucleophilie der Sauerstoffatome O1 und O5.

Im Anomer mit axialer glycosidischer Bindung werden zwei n- σ^* -Wechselwirkungen angenommen, die oben genannte (n- σ^*)_{endo}- und die (n- σ^*)_{exo}-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des glycosidischen Sauerstoffatoms (O1) und dem antibindenden Orbital der C1-O5-Bindung (Schema 1). Im Anomer mit äquatorialer glycosidischer Bindung tritt nur die (n- σ^*)_{exo}-Wechselwirkung auf. Daraus ergeben sich folgende Postulate:^[2a] 1) Die Nucleophilie beider Sauerstoffatome O1 und O5 sollte im Anomer mit axialer glycosidischer Bindung abgeschwächt sein, da die freien Elektronenpaare der beiden Sauerstoffatome in gleichem Maße sowohl durch die (n- σ^*)_{exo}- als auch durch die (n- σ^*)_{endo}-Wechselwirkung beeinflusst werden. 2) Beim Anomer mit äquatorialer glycosidischer Bindung sollte O5 nucleophiler sein als O1, da nur dieses Sauerstoffatom an einer n- σ^* -Wechselwirkung ((n- σ^*)_{exo}) beteiligt ist, die dazu führt, daß O5 elektronenreicher und O1 elektronenärmer ist.

[*] Prof. Dr. H. Hashimoto, Dr. H. Yuasa, Y. Kamata
Department of Life Science, Faculty of Bioscience and Biotechnology
Tokyo Institute of Technology
Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226 (Japan)
Telefax: Int. +45/924-5805
E-mail: hhashimo@bio.titech.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde von Takasago Co. Ltd. und von der japanischen Gesellschaft für Synthetische Organische Chemie gefördert.