

In organischen Solventien lösliche neutrale und ionische Indiumsiloxan-Käfigverbindungen: potentielle Vorstufen indiumhaltiger Silicate**

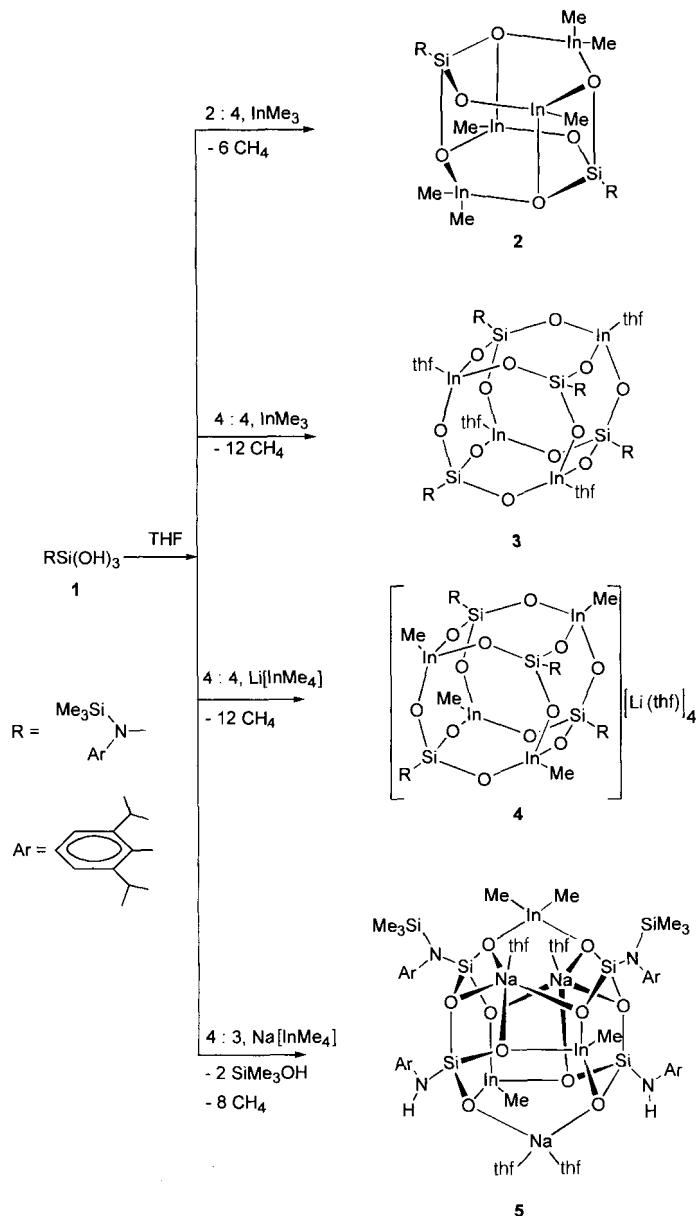
Andreas Voigt, Mrinalini G. Walawalkar,
Ramaswamy Murugavel, Herbert W. Roesky,*
Emilio Parisini und Paolo Lubini

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Zeolithe und metalldotierte Zeolithe haben aufgrund ihrer exzellenten katalytischen Eigenschaften und der Fähigkeit zum Ionenaustausch zunehmend die Aufmerksamkeit von Chemikern und Materialwissenschaftlern erregt und werden in vielfältiger Weise in der chemischen Industrie angewendet. Während aluminiumhaltige Silicate wohlbekannt sind und seit Jahrzehnten genauestens studiert werden, hat es erst in letzter Zeit einen Aufschwung in der Untersuchung von galliumdotierten Molekularsieben und Phosphatverbindungen hinsichtlich ihres Einsatzes in katalytischen Prozessen gegeben.^[1–3] Dagegen existieren immer noch nur wenige Veröffentlichungen über die Synthese und die katalytische Aktivität indiumhaltiger Zeolithe. Studien über Zeolithe auf Indiumbasis verdienen eine besondere Beachtung, da kürzlich über ihre Fähigkeit zur katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden (NO_x) berichtet wurde^[4], ein Prozeß, der wichtig für die Reinigung der Abgase von Verbrennungsmotoren ist.

Studien über Metallasiloxane erscheinen auch wichtig, da sie Modellverbindungen für komplexe Zeolithsysteme sein können.^[5] Ausgehend von einer Reihe stabiler Silantrirole ist es uns gelungen, ein breites Spektrum von Metallasiloxanen zu synthetisieren, in denen Metalle wie Al, Ga, Sn, Ti, Zr, Ta und Re eingebaut sind und die neuartige strukturelle Eigenschaften haben.^[6, 7] Silantrirole sind besonders exzellente Ausgangsverbindungen für die Synthese Al- und Ga-haltiger Siloxane, die als Modelle für Zeolithe fungieren können.^[8] Als weiteren Schritt auf dem Weg, stabile und diskrete Silantrirole für die Herstellung von Metallasiloxanen einzusetzen, berichten wir hier über die erstmalige erfolgreiche Synthese der neuen, sphärischen Indiumsiloxane **2–5** (Schema 1), die in organischen Lösungsmitteln wie Pentan, Diethylether, THF und Toluol vollkommen löslich sind. Während eine Reaktion zwischen **1** und InMe_3 im Verhältnis 1:2 unter Methaneliminierung zum Indiumsiloxan $[\text{In}_4(\text{O}_3\text{RSi})_2\text{Me}_6]$ **2** mit der Struktur eines sechsseitigen Prismas führt, werden bei einer 1:1-Umsetzung der Reaktionspartner unter ähnlichen Bedingungen die Methylgruppen am Indiumatom vollständig eliminiert, und es entsteht das würfelförmige Indiumsiloxan **3**. Mit den ionischen Indiumalkylverbindungen $\text{Li}[\text{InMe}_4]$ und $\text{Na}[\text{InMe}_4]$ wiederum werden die ionischen Indiumsiloxane **4** bzw. **5** erhalten (Schema 1).

Die Reaktion, die zum Na-In-Siloxan **5** führt, ist von besonderem Interesse. Die Bildung dieses Produktes sollte über eine Selbstkondensation des Silantriols **1** zum Tetrahydroxydisiloxan $[(\text{OH})_2\text{RSi}]_2\text{O}$ und Wasser verlaufen.^[9] Dieser Prozeß wird wahrscheinlich durch stark ionische Reaktanten wie $\text{Na}[\text{InMe}_4]$



Schema 1. Synthese der Indiumsiloxane **2–5**.

im Reaktionsmedium katalysiert.^[10] Offenbar wurden die reaktionsfreudigen $\text{SiMe}_3\text{-N}$ -Bindungen im zunächst entstandenen In-Siloxan während der Kristallisation (ca. drei Monate) teilweise hydrolysiert, wobei das NHAr -Gruppen enthaltende Siloxan **5** entstand.

Alle neuen Indiumsiloxane wurden anhand von Elementaranalysen und ihren spektroskopischen Daten (IR, EI-MS, ^1H - und $^{29}\text{Si-NMR}$) charakterisiert. Zusätzlich wurden die Festkörperstrukturen von **2**, **4** und **5** eindeutig durch Einkristallröntgenstrukturanalysen bestimmt.^[11] Im Falle von **3** ist es bisher nicht gelungen, geeignete Einkristalle zu erhalten. Die spektroskopischen Daten sind in Einklang mit den formulierten Strukturen: Die EI-Massenspektren weisen den Molekülionenpeak auf oder einen Peak, der durch Verlust von Lösungsmittelmolekülen oder Methylgruppen bedingt ist; es werden drei $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signale von drei verschiedenen Siliciumkernen in **5** beobachtet ($\delta = -73.9$, -72.8 und 2.3); die Spektren aller anderen Verbindungen enthalten entsprechend ihren SiMe_3 - und SiO_3 -Einheiten jeweils nur zwei $^{29}\text{Si-NMR}$ -Signale.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. A. Voigt, M. G. Walawalkar, Dr. R. Murugavel, Dr. E. Parisini, Dr. P. Lubini
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammanstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/39 33 73
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Witco GmbH, Bergkamen, unterstützt. R. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung, Bonn, für ein Forschungsstipendium. E. P. und P. L. danken der Europäischen Union für Postdoc-Stipendien (ERB CHBG CT 940731 und BBW 94.0162 CHBG CT 940731).

Die Struktur des Heterosiloxans **2** (Abb. 1) kann am besten als Zylinder beschrieben werden, dessen obere und untere Seite aus sechsgliedrigen $\text{In}_2\text{O}_3\text{Si}$ -Ringen aufgebaut sind. Die Seitenflächen setzen sich aus zwei solchen sechsgliedrigen Ringen (in einer Bootkonformation) und zusätzlich aus zwei ebenen, viergliedrigen $\text{In}_2\text{O}_2\text{Si}$ -Ringen zusammen. Die Form des $\text{In}_4\text{O}_6\text{Si}_2$ -

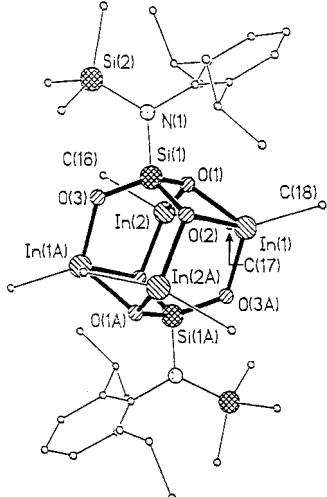


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: In(1)-O(1) 2.148(6), In(1)-O(2) 2.150(6), In(1)-C(18) 2.100(9), In(1)-O(3A) 2.033(6), Si(1)-O(1) 1.654(6), Si(1)-O(2) 1.666(6), Si(1)-O(3) 1.590(6), Si(1)-N(1) 1.722(7), In(2)-C(16) 2.136(6), In(2)-C(17) 2.132(10); O(1)-In(1)-O(2) 71.0(2), O(1)-In(1)-O(3A) 97.8(2), O(2)-In(1)-O(3A) 100.1(2), C(16)-In(2)-C(17) 136.9(4).

Gerüstes in Verbindung **2** ist vergleichbar mit den Strukturen der kürzlich charakterisierten Al- und Ga-Analoga.^[8] Unter Berücksichtigung der Kovalenzradien der Metallatome sind die In-O-Abstände (2.11 \AA) länger als die Ga-O- (1.91 \AA) und die Al-O-Abstände (1.83 \AA) in den entsprechenden Verbindungen. Daher nehmen die inneren O-M-O-Winkel des Gerüsts in der Reihe von Al bis In ab. Die In-O-Abstände in **2** sind vergleichbar mit den Werten, die bei $\{[\text{InC}(\text{Me}_3\text{Si})_3]_4\text{O}(\text{OH})_6\}$ (2.12 \AA)^[12a] und $\{[\text{In}(\text{OH})(\text{O}_2\text{PPh})\text{Me}(\text{py})]\}_4$ (2.23 \AA)^[12b] festgestellt wurden (py = Pyridin).

Sowohl **3** als auch **4** sind aus einem zentralen, kubischen $\text{In}_4\text{O}_{12}\text{Si}_4$ -Gerüst aufgebaut (Schema 1). Bei der ionischen Verbindung **4** (Abb. 2) sind vier der sechs Würfelflächen zusätzlich von Li^+ -Ionen umgeben. Obwohl die Grundform des Käfigs mit dem des Al-Analogons vergleichbar ist,^[8b] scheint der Austausch von Al gegen In eine größere Flexibilität des kubischen Gerüsts zur Folge zu haben. Insbesondere tritt die Sesselkonformation der vier achtgliedrigen $\text{In}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ -Ringe, die den Li^+ -Ionen gegenüberstehen, in den anderen zwei Käfigflächen nicht auf. Zudem ist eine starke Abweichung von der gleichmäßigen tetraedrischen Umgebung der vier In-Atome zu erkennen. Die Koordinationsumgebung der Li^+ -Ionen ist nahezu quadratisch-pyramidal. Infolge der *side-on*-Koordination der Sauerstoffatome an die Li^+ -Ionen ist der würfelförmige Käfig entlang der Achse senkrecht zur Ebene dieser vier Ionen etwas zusammengedrückt. Die Konformation der N-gebundenen Liganden in **2** und **4** ist fast identisch. Wegen der Sperrigkeit der Isopropylgruppen ist der aromatische Ring gezwungen, senkrecht zur Si-N-Si Ebene zu liegen.

Die Struktur des In-Siloxans **5** besteht aus einem $\text{In}_3\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{Si}_4$ -Kern, der einem Vogelkäfig ähnelt (Abb. 3). Zwei formale $\{[\text{N}(\text{Ar})(\text{SiMe}_3)]\text{O}_2(\mu\text{-O})\text{O}_2\text{Si}(\text{NHAr})\}^{4-}$ -Ligan-

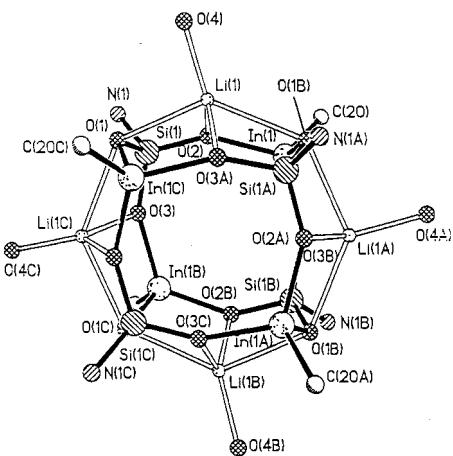


Abb. 2. Struktur des Grundgerüsts von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: In(1)-O(2) 2.036(3), In(1)-O(1B) 2.068(3), In(1)-O(2A) 2.056(3), In(1A)-C(20A) 2.131(4), Si(1)-O(1) 1.609(3), Si(1)-O(2) 1.618(3), Si(1)-O(3) 1.615(3), Li(1)-O(4) 1.953(8), Li(1)-O(1B) 2.561(10), Li(1)-O(2) 1.933(8), Li(1)-O(3A) 1.974(8); O(2)-In(1)-O(2A) 115.65(11), O(2)-In(1)-O(1B) 92.19(12), O(2A)-In(1)-O(1B) 95.21(12).

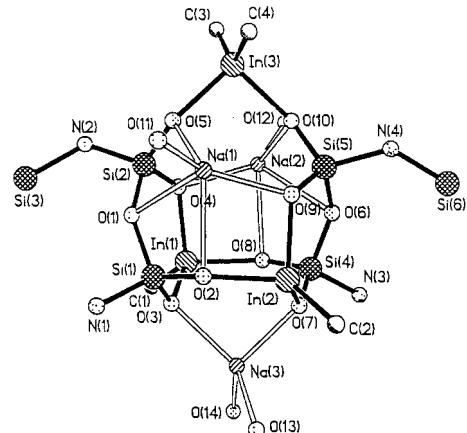


Abb. 3. Struktur des Grundgerüsts von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: In(1)-O(3) 2.078(5), In(1)-O(4) 2.069(5), In(1)-O(8) 2.080(5), In(1)-C(1) 2.144(8), Si(1)-O(1) 1.640(5), Si(1)-O(2) 1.606(5), Si(1)-O(3) 1.619(5), Na(1)-O(1) 2.647(5), Na(1)-O(2) 2.512(6), Na(1)-O(5) 2.313(6), Na(1)-O(9) 2.310(6), Na(1)-O(11) 2.295(6), Si(1)-O(1)-Si(2) 141.4(3), Si(1)-O(2)-In(2) 137.4(3), Si(1)-O(3)-In(1) 123.2(3).

den sind an zwei $[\text{InMe}]^{2+}$, eine $[\text{InMe}_2]^{+}$ - und drei Na^+ -Einheiten koordiniert. Im Moleköl gibt es zwei sechsgliedrige $\text{In}_2\text{O}_3\text{Si}_2$ -Ringe, die durch zwei In-O-Si-Brücken verbunden sind. Alle Sauerstoffatome im Moleköl verbrücken die In-, Na- und Si-Zentren dreifach. Alle In-Atome haben eine tetraedrische Koordinationsumgebung.

Während die zwei fünffach koordinierten Na^+ -Ionen (gebunden an vier Käfig-Sauerstoffatome und ein THF-Moleköl) eine nahezu quadratisch-pyramidale Umgebung aufweisen, wird das dritte Na^+ -Ion tetraedrisch durch zwei Käfig-Sauerstoffatome und zwei THF-Moleküle koordiniert. Es gibt zwei unterschiedliche Si-O-Abstände im Moleköl: Die Si-O(Si)-Bindungen sind länger (im Mittel 1.65 \AA) als die Si-O(In)-Bindungen (im Mittel 1.60 \AA). Alle In-O-Abstände entsprechen nahezu dem Durchschnittswert von 2.08 \AA . Die Na-O-Abstände variieren zwischen 2.28 und 2.66 \AA .

Es gelang uns, durch eine geringe Variation der Reaktionsbedingungen und der Wahl der Ausgangsverbindungen, Indiumsiloxane mit unterschiedlichen Polyederstrukturen herzustellen, die als Modellverbindungen für In-Silicate geeignet sein könn-

ten. Weiterhin machen die hydrolysierbaren funktionellen Gruppen die Verbindungen **2–5** zu vielversprechenden Ausgangsmaterialien für die Synthese neuer In-haltiger Zeolithe unter milden Bedingungen oder durch Sol-Gel-Prozesse.

Experimentelles

- 2:** Einer Lösung von **1** (1.64 g, 5 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) wurde eine Lösung von InMe_3 (1.60 g, 10 mmol) in *n*-Hexan/THF (10/5 mL) bei Raumtemperatur hinzugefügt. Die klare Lösung wurde unter Rückfluß 2 h erhitzt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 2 d wurden farblose Kristalle von **2** erhalten. Ausbeute: 2.45 g (82 %); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 1198 (20) [M^+], 1183 (100) [$M^+ - \text{Me}$]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.10$ (s, 6 H; InMe), 0.04 (s, 12 H; InMe_2), 0.30 (s, 18 H; SiMe_3), 1.32 (m, 24 H; CHMe_2), 3.57 (m, 4 H; CHMe_2) 7.05 (s, 6 H, aromat.); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -70.9$ (SiO_3), 6.3 (SiMe_3); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1500, 1317, 1260, 1249, 1180, 1106, 1043, 1014, 969, 955, 905, 875, 838, 802, 752, 688, 613, 542 \text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{In}_4\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_4$: C 36.1, H 5.8, N 2.4; gef.: C 35.1, H 5.2, N 2.1.
- 3:** Einer Lösung von **1** (1.64 g, 5 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) wurde eine Lösung von InMe_3 (0.80 g, 5 mmol) in *n*-Hexan/THF (10/5 mL) bei 60 °C hinzugefügt. Nach dem Ende der Methanentwicklung wurde noch 1.5 h erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt; es verblieb **3** als weißer Feststoff, der durch Kristallisation aus heißem *n*-Hexan gereinigt wurde. Ausbeute: 2.43 g (95 %); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 2045 (10) [M^+], 1756 (100) [$M^+ - 4\text{THF}$]; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.15$ (s, 36 H; SiMe_3), 1.26 (m, 48 H; CHMe_2), 1.28 (m, 16 H; OCH_2CH_2), 3.46 (m, 16 H; OCH_2), 3.74 (m, 8 H; CHMe_2), 7.10 (m, 12 H; aromat.); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -72.4$ (SiO_3), 6.4 (SiMe_3); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1499, 1321, 1258, 1180, 1109, 1046, 1012, 968, 954, 908, 879, 836, 801, 755, 656, 617, 551, 474, 443, 397 cm^{-1} ; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{76}\text{H}_{136}\text{In}_4\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8$: C 51.9, H 7.7, N 3.2; gef.: C 50.1, H 7.1, N 2.9.$
- 4:** Einer Lösung von $\text{Li}[\text{InMe}_4]$ [13] (0.91 g, 5 mmol) in *n*-Hexan/THF (10/5 mL) wurde langsam eine Lösung von **1** (1.64 g, 5 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß 1.5 h erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus dieser Lösung erhielt man nach 2 d farblose Kristalle von **4**. Ausbeute: 2.27 g (85 %), MS (EI, 70 eV): m/z (%): 1844 (5) [$M^+ - 4\text{THF}$], 1770 (100) [$M^+ - 4\text{THF} - \text{SiMe}_3$]; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.15$ (s, 12 H; InMe), 0.15 (s, 36 H; SiMe_3), 1.23 (m, 16 H; OCH_2CH_2), 1.37 (m, 48 H; CHMe_2), 3.54 (m, 16 H; OCH_2), 3.82 (m, 8 H; CHMe_2), 7.12 (m, 12 H; aromat.); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -75.9$ (SiO_3), 5.8 (SiMe_3); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{80}\text{H}_{148}\text{In}_4\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Si}_8$: C 45.0, H 6.9, N 2.6; gef.: C 44.3, H 6.4, N 2.4.

- 5:** Einer Lösung von $\text{Na}[\text{InMe}_4]$ [13] (0.59 g, 3 mmol) in *n*-Hexan/THF (10/5 mL) wurde langsam eine Lösung von **1** (1.31 g, 4 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß 1.5 h erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Kristallisation aufbewahrt. Die farblose Lösung wurde innerhalb von drei Monaten braun, und es bildeten sich große, farblose Kristalle von **5**. Ausbeute: 0.94 g (40 % bezogen auf **1**); Schmp. 200 °C (Zers.); MS (EI, 70 eV): m/z (%): 1839 (2) [$M^+ - 3\text{Me}$], 1695 (3) [$M^+ - 3\text{Me} - 2\text{THF}$], 162 (100) [$i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2 - \text{Me}$]; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -0.77$ (s, 12 H; InMe), 0.41 (s, 18 H; SiMe_3), 1.23 ($^3J = 6.8$ Hz, 24 H; CHMe_2), 1.29 ($d, ^3J = 6.8$ Hz, 24 H; CHMe_2), 1.40 ($t, ^3J = 6.4$ Hz, 16 H; OCH_2CH_2), 3.45 ($t, ^3J = 6.4$ Hz, 16 H; OCH_2), 4.04 (sept., 4 H; CHMe_2), 4.14 (sept., 4 H; CHMe_2), 6.82–7.20 (m, 12 H; aromat.); $^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -73.86$ (SiO_3), -72.76 (SiO_3), 2.30 (SiMe_3); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1319, 1256, 1245, 1185, 1099, 1049, 1019, 941, 919, 834, 801, 720, 592, 546, 515, 462 \text{ cm}^{-1}$; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{44}\text{H}_{132}\text{In}_4\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{Si}_6$: C 47.2, H 7.1, N 3.0; gef.: C 46.8, H 7.3, N 2.6. Die zu niedrigen Kohlenstoffwerte von **2–5** lassen sich auf die Bildung von Siliciumcarbid während der Verbrennung zurückführen.

Eingegangen am 10. April 1997 [Z 10331]

Stichwörter: Alkalimetalle · Indium · Käfigverbindungen · Silicium

- [1] G. Giannetto, R. Monque, R. Galiasso, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 271.
[2] M. Estermann, L. B. McCusker, C. Baerlocher, A. Merrouche, H. Kessler, *Nature* **1991**, *352*, 320.
[3] a) M. Guisnet, N. S. Gnepp, F. Alario, *Appl. Catal. A* **1992**, *89*, 1; b) Y. Ono, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1992**, *34*, 179; c) L. S. Marchenko, D. Z. Levin, V. A. Plakhotnik, E. S. Mortikov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. Engl. Transl.* **1986**, *35*, 81.
[4] a) E. Kikuchi, M. Ogura, I. Terasaki, Y. Goto, *J. Catal.* **1996**, *161*, 465; b) E. Kikuchi, K. Yogo, *Catal. Today* **1994**, *22*, 73.
[5] a) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205; b) M. G. Voronkov, E. A. Maletina, V. K. Roman, *Heterosiloxanes (Soviet Scientific Review Supplement, Series Chemistry, Vol. 1)*, Academic Press, London, 1988; c) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.
[6] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183.

- [7] A. Voigt, R. Murugavel, M. Montero, H. Wessel, F.-Q. Liu, H. W. Roesky, I. Usón, T. Albers, E. Parisini, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1020–1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1001–1003, zit. Lit.
[8] a) M. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103; b) M. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *ibid.* **1995**, *107*, 2761 bzw. **1995**, *34*, 2504; c) A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *ibid.* **1996**, *108*, 823 bzw. **1996**, *35*, 748; d) V. Chandrasekhar, R. Murugavel, A. Voigt, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 918.
[9] R. Murugavel, P. Böttcher, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, E. Parisini, M. Teichert, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **1996**, 2417.
[10] Selbstkondensation von Silanolen in Gegenwart von ionischen, sauren oder basischen Verunreinigungen ist bekannt, siehe Lit. [9].
[11] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{In}_4\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_4$, $M_r = 1198.55$, triklin, $\overline{P\bar{T}}$, $a = 10.086(2)$, $b = 10.462(2)$, $c = 13.151(3)$ Å, $\alpha = 98.01(3)$, $\beta = 96.16(3)$, $\gamma = 113.80(3)$ °, $V = 1237(1)$ Å 3 , $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.609 \text{ g cm}^{-3}$, 3679 unabhängige Reflexe, $R_1 = 0.0518$ für $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0.1215$ für alle Daten. – Kristallstrukturanalyse von **4**: $\text{C}_{64}\text{H}_{116}\text{In}_4\text{Li}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{Si}_8$, $M_r = 2133.8$, tetragonal, $I\bar{4}1/a$, $a = b = 29.200(4)$, $c = 12.870(3)$ Å, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.344 \text{ g cm}^{-3}$, 4061 unabhängige Reflexe, $R_1 = 0.0424$ für $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0.1172$ für alle Daten. – Kristallstrukturanalyse von **5**: $\text{C}_{74}\text{H}_{132}\text{In}_3\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_4\text{Si}_6$, $M_r = 1883.81$, triklin, $\overline{P\bar{T}}$, $a = 14.799(3)$, $b = 15.520(3)$, $c = 23.361(5)$ Å, $\alpha = 91.03(3)$, $\beta = 106.18(3)$ °, $\gamma = 97.49(3)$ °, $V = 5101(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.227 \text{ g cm}^{-3}$, 13329 unabhängige Reflexe, $R_1 = 0.0530$ für $I > 2\sigma(I)$, $wR_2 = 0.1376$ für alle Daten. – Datensammlung auf einem Stoe-Siemens-AED2-Vierkreisdiffraktometer mit Graphitmonochromator, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å. Alle Messungen wurden an gekühlten Kristallen auf einem Öltropfen nach der Learnt-Profile-Methode [14] durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-90) [15] gelöst und nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren gegen F^2 [16] mit allen Daten verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100353“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
[12] a) S. S. Al-Juaid, N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. T. L. Roberts, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 908; b) A. M. Arif, A. R. Barron, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2091.
[13] K. Hoffmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 1.
[14] W. Clegg, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 22.
[15] G. M. Sheldrick, SHELXS-90/96, Program for Structure Solution: *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
[16] G. M. Sheldrick, SHELXL-93/96, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.

Der erste doppelt μ_3 -Hydroxo-verbrückte Tetramangan(II)-Komplex**

Lutz Stelzig, Bruno Donnadieu und Jean-Pierre Tuchagues*

Vierkernige Mangankomplexe sind derzeit als Modelle für die Manganeluster des sauerstoffliefernden Zentrums (oxygen evolving center, OEC) des Photosystems 2 (PS2) von Interesse, in dem einem Postulat zufolge pro aktivem Zentrum vier Manganionen vorliegen.^[1] Für die Synthese von Modellkomplexen der unterschiedlichen Zustände des OECs ist die Koordination von

[*] Prof. J.-P. Tuchagues, Dr. L. Stelzig, B. Donnadieu
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
UP 8241 liée par conventions à l'Université Paul Sabatier
et à l'Institut National Polytechnique
205 route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 561/553003
E-mail: tuchague@lcc-toulouse.fr

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Stipendium der Europäischen Union für L. S. unterstützt (Human Capital and Mobility Programme, ERBCHBGCT 93-0417).