

Ein ungewöhnlicher Baustein für supramolekulare Aggregate aus Elementen der Gruppe 15 und 16: der gemischte Ligandkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu,\eta^3\text{-P}_3)(\mu,\eta^2\text{-PS})]^{**}$

Laurence J. Gregoriades, Gábor Balázs, Eike Brunner, Christian Gröger, Joachim Wachter, Manfred Zabel und Manfred Scheer*

Professor Dieter Fenske zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Bildung von supramolekularen Aggregaten und Netzwerken durch Selbstorganisation hat sich zu einem spannenden Forschungsgebiet entwickelt.^[1] Üblicherweise werden organische Verbindungen mit Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefel-Donoratomen eingesetzt, um unterschiedliche Metallzentren miteinander zu verknüpfen. Wir beschäftigen uns dagegen mit metallorganischen E_n -Ligandkomplexen ($E = P, As$) als verknüpfenden Einheiten und konnten bereits über die Isolierung einiger Oligomere,^[2,3] ein- (1D)^[2,4] und zweidimensionaler (2D)^[4a] Polymere und selbst Fullerenerartiger Aggregate berichten.^[5] Die Vielseitigkeit von E_n -Ligandkomplexen motivierte uns, auch das Potenzial von metallorganischen E_mS_n -Ligandkomplexen^[6] in der supramolekularen Chemie zu untersuchen. Dabei ist die Frage zu beantworten, ob koordinativ ungesättigte Metallzentren durch die Pentel- und Schwefelatome des Liganden koordiniert werden oder ob eines der Elemente bevorzugt bindet.

Die Koordinationseigenschaften der kationischen Komplexe $[(\text{triphos})\text{Co}(\eta^3\text{-E}_2\text{S})]^+$ (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphanyl)methyl)ethan; $E = P$ (**1a**), As (**1b**)) wurden durch Stoppioni und Mitarbeiter untersucht.^[6c] Während Lewis-saure Übergangsmetallcarbonylkomplexe nicht an den $E_2\text{S}$ -Ring koordinieren, fügt sich die carbenartige 14-Valenzelektronen-Einheit $\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}$ leicht in eine E-E- oder E-S-Bindung ein.^[7] Unlängst berichteten wir am Beispiel des As_2S_3 -Ligandkomplexes $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu,\eta^2\text{-AsS})_2(\mu\text{-S})]$ (**2**; $\text{Cp}^* =$

C_5Me_5) über die Synthese und die Charakterisierung erster supramolekularer Verbindungen, die metallorganische E_mS_n -Ligandkomplexe als verbrückende Einheiten enthalten. Hierbei koordiniert lediglich ein Schwefelatom pro Molekül von **2**.^[8]

Unser Hauptinteresse war darauf gerichtet, P_mS_n -Ligandkomplexe als supramolekulare Bausteine zu verwenden, da wir die Vorteile des NMR-aktiven ^{31}P -Kerns bei der Aufklärung der resultierenden Strukturen sowohl in Lösung als auch im Festzustand nutzen wollten. Allerdings sind Phosphor und Schwefel in einer Verbindung röntgenographisch praktisch nicht zu unterscheiden. Daher ist eine Zuordnung schwierig, es sei denn, es besteht kein Zweifel an der Position jedes der beiden Elemente. Krossing und Mitarbeiter synthetisierten und charakterisierten beispielsweise zwei 1D-Polymere, in deren Ketten Silberkationen durch die anorganische Käfigverbindung P_4S_3 entweder einfach oder doppelt verbrückt werden.^[9] Die Positionen der Phosphor- und der Schwefelatome konnten leicht zugeordnet werden, da klar ist, welche Ecken des P_4S_3 -Käfigs durch die Elemente eingenommen werden, sodass die Schwefelkoordination in einem P_4S_3 -Komplex erstmals eindeutig bestätigt werden konnte.

Anders als bei den Polymeren von Krossing und Mitarbeitern erwarteten wir keine glatte röntgenographische Zuordnung der Positionen der Phosphor- und Schwefelatome in supramolekularen Strukturen, die metallorganische P_mS_n -Ligandkomplexe enthalten. Deshalb sollte die ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie unerlässlich für eine zuverlässige Zuordnung sein. Wir berichten hier über die Synthese und Charakterisierung zweier 1D-Polymere, die sich vom P_4S_3 -Ligandkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu,\eta^3\text{-P}_3)(\mu,\eta^2\text{-PS})]$ (**3**)^[10] ableiten. Die Aufklärung der Festkörperstrukturen dieser Polymere war nur mithilfe einer Kombination von Einkristallstrukturanalyse und ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie erfolgreich.

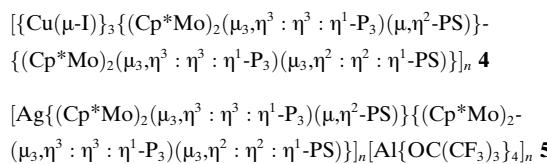
Die Reaktionen von **3** mit CuI oder $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ ^[11] führten zur Bildung der neuen 1D-Polymere **4** bzw. **5**. Kristalle von **4** konnten als dunkelrote Stäbchen durch langsame Diffusion einer CH_3CN -Lösung von CuI in eine CH_2Cl_2 -Lösung von **3** bei Raumtemperatur erhalten werden. Das Polymer **5** wurde in Form rotbrauner Nadeln durch langsame Diffusion einer Toluollösung von **3** in eine CH_2Cl_2 -Lösung von $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss kristallisiert. Beide Polymere sind luftrömpfindlich, können aber unbegrenzt in einer Inertgasatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert werden. Die Polymere **4** und **5** sind

[*] Dr. L. J. Gregoriades, Dr. G. Balázs, Dr. J. Wachter, Dr. M. Zabel, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+ 49) 941-943-4441
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de
Prof. Dr. E. Brunner, C. Gröger
Institut für Biophysik und Physikalische Biochemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde umfassend durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Autoren danken Prof. J. C. Green und der Universität Oxford für die Überlassung von Computerrechenzeit und Herrn W. Meier für technische Hilfe.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

kaum in polaren Lösungsmitteln wie CH_3CN löslich, wobei die Löslichkeit von **5** ein wenig höher ist als die von **4**. ESI-Massenspektren zeigen, dass sich **4** und **5** in CH_3CN im Wesentlichen unter vollständiger Dekomplexierung lösen.^[12]



Die Strukturen der 1D-Polymeren **4** und **5** wurden durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt.^[13] Komplex **4** besteht aus Stapeln verzerrter $\{\text{Cu}_3\text{I}_3\}$ -Ringe, die durch Einheiten von **3** miteinander verbrückt werden, wobei ein weiteres Molekül von **3** als terminaler Ligand an jedem $\{\text{Cu}_3\text{I}_3\}$ -Ring koordiniert ist (Abbildung 1). Diskrete $\{\text{Cu}_3\text{X}_3\}$ -Ringe (X = Cl, Br, I) sind zwar offenbar im CuX -Dampf die vorherrschenden

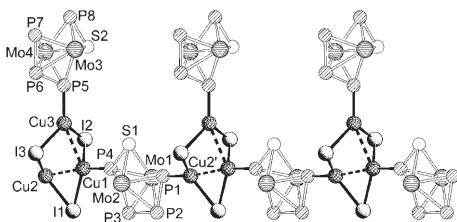


Abbildung 1. Ausschnitt aus der 1D-Polymerstruktur von **4**. Cp^* -Liganden sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände, Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: P1-P2 2.187(1), P2-P3 2.155(2), P5-P6 2.191(1), P6-P7 2.149(1), S1-P4 2.088(1), S2-P8 2.081(1), Cu1-P4 2.220(1), Cu2-P1 2.218(1), Cu3-P5 2.211(1), Cu1-I1 2.616(1), Cu2-I1 2.583(1), Cu1-I2 2.671(1), Cu3-I2 2.557(1), Cu2-I3 2.689(1), Cu3-I3 2.556(1), Cu1...Cu2 2.554(7), Cu1...Cu3 2.79(2); I1-Cu1-I2 109.40(3), I1-Cu1-P4 111.96(4), I2-Cu1-P4 121.45(4), I1-Cu2-I2 96.78(2), I1-Cu2-P1 124.28(4), I3-Cu2-P1 116.80(4), I2-Cu3-I3 111.78(2), I2-Cu3-P5 121.00(4), I3-Cu3-P5 125.04(4), Cu1-I1-Cu2 58.85(2), Cu1-I2-Cu3 64.58(2), Cu2-I3-Cu3 81.81(2).

Spezies,^[14] doch in Festkörperstrukturen repräsentieren sie Raritäten,^[15] und unseres Wissens wurden für X = I bisher noch keine derartigen Ringe beobachtet. Die Längen der Cu-P- (2.211(1)–2.220(1) Å) und Cu-I-Bindungen (2.556(1)–2.689(1) Å) sind vergleichbar mit den entsprechenden Bindungsabständen im Komplex $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (2.219(3)–2.267(3) Å bzw. 2.500(2)–2.819(1) Å).^[16] Betrachtet man die Abstände Cu1...Cu2 (2.554(7) Å) und Cu1...Cu3 (2.79(2) Å), so erscheinen schwache Wechselwirkungen zwischen den Atomen Cu1, Cu2 und Cu3 wahrscheinlich, da diese Kontakte das Doppelte des Van-der-Waals-Radius von Kupfer (1.40 Å) nicht überschreiten.^[17,18]

Die gewellte 1D-Polymerstruktur von **5** (Abbildung 2) besteht aus einer Kette von Ag^1 -Atomen, die einfach durch Einheiten von **3** verbrückt werden. Durch Anlagerung einer weiteren Einheit von **3** als terminaler Ligand wird jedes Silberatom trigonal koordiniert (Abstand von Ag1 zur Ebene P1-P5-P12 0.004(1) Å; Abstand von Ag2 zur Ebene P4'-P11-P13 0.037(1) Å). Die Ag-P-Bindungsabstände in **5** (2.464(5)–2.489(6) Å) entsprechen denjenigen im dreifach koordinier-

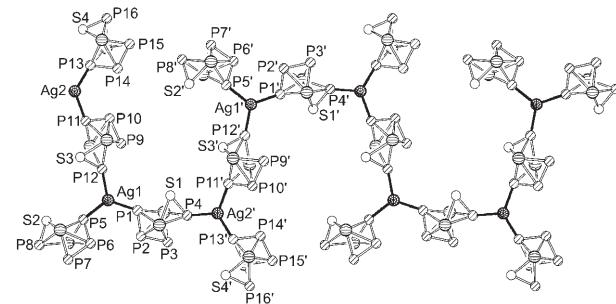
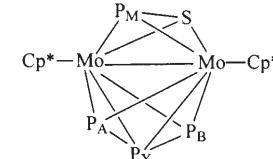


Abbildung 2. Blick auf einen Teil der gewellten polykationischen Kette von **5** entlang der kristallographischen *b*-Achse. Cp^* -Liganden sind nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [$^\circ$]: P1-P2 2.173(9), P2-P3 2.15(1), P5-P6 2.163(8), P6-P7 2.162(9), P9-P10 2.141(8), P10-P11 2.189(8), P13-P14 2.182(6), P14-P15 2.160(8), S1-P4 2.100(8), S2-P8 2.09(1), S3-P12 2.097(7), S4-P16 2.069(9), Ag1-P1 2.477(5), Ag1-P5 2.477(5), Ag1-P12 2.489(6), Ag2'-P4 2.481(5), Ag2-P11 2.489(6), Ag2-P13 2.464(5); P1-Ag1-P5 123.5(2), P1-Ag1-P12 119.6(2), P5-Ag1-P12 117.0(2), P4-Ag2'-P11' 113.7(2), P4-Ag2'-P13' 119.7(2), P11-Ag2-P13 126.6(2).

ten Silberkomplex $[\text{Ag}\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\}(\text{PPh}_3)]$ (2.397(1)–2.494(1) Å).^[19]

Die Elemente Phosphor und Schwefel sind in der Kristallstrukturanalyse kaum voneinander zu unterscheiden. Die in Abbildung 1 und 2 angegebene Zuordnung dieser Elemente in den verbrückenden und terminalen PS-Liganden **3** wurde durch Festkörper-³¹P-MAS-NMR-Messungen der Polymere und ³¹P-NMR-Untersuchungen von **5** in Lösung möglich.^[20] Es ist hilfreich, die ³¹P-NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Ausgangsverbindung **3** (Tabelle 1) zu betrachten, bevor die Spektren von **4** und **5** diskutiert werden. Für **3** betragen die chemischen Verschiebungen im Festkörper $\delta = 345.3$ (P_A), 325.0 (P_B), –130.1 (P_M) und 365.8 ppm (P_X).

Tabelle 1: Struktur und ³¹P-NMR-chemische Verschiebungen von **3**.



P-Atom	δ [ppm] (CHCl_3 -Lösung) ^[a]	δ [ppm] (Festkörper)
P _A	343.3	345.3
P _B	320.8	325.0
P _M	–132.0	–130.1
P _X	–366.5	–365.8

[a] Simulierte $J_{\text{P},\text{P}}$ -Kopplungskonstanten: $J_{\text{AX}} = 375$, $J_{\text{BX}} = 392$, $J_{\text{AM}} = 64$, $J_{\text{MX}} = 19$, $J_{\text{AB}} = 15$, $J_{\text{BM}} < 10$ Hz.^[10]

Die experimentellen und die simulierten Festkörper-³¹P-MAS-NMR-Spektren von **4** bei Raumtemperatur sind in Abbildung 3 veranschaulicht. Wie durch Kristallstrukturanalyse gezeigt, enthält **4** sowohl verbrückende als auch terminale Einheiten von **3**. Weiterhin koordinieren die verbrückenden Einheiten sowohl über den P₃- als auch über den PS-

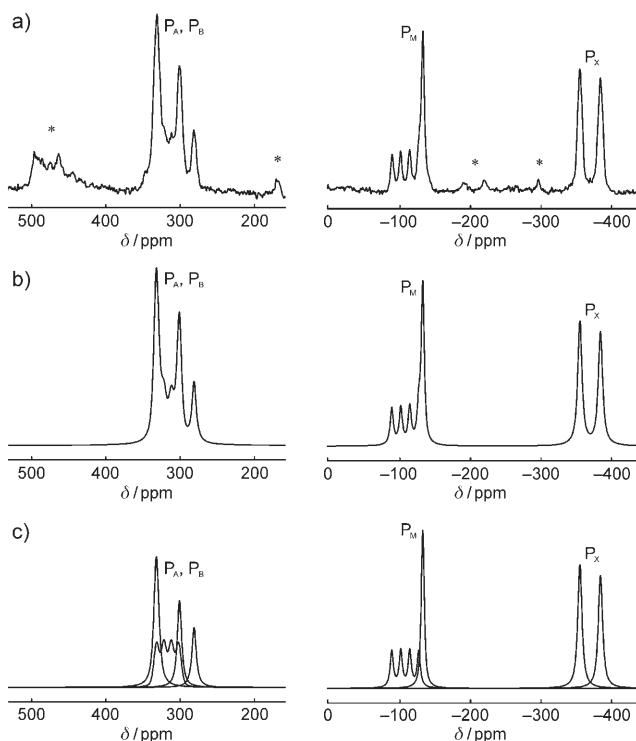


Abbildung 3. Experimentelle und simulierte Festkörper- ^{31}P -MAS-NMR-Spektren des Polymers **4** mit Zuordnung der P-Atome. Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern bezeichnet. a) Experimentelles Spektrum; b) simulierte Signale; c) aufgeteilte simulierte Signale.

Liganden, während die terminalen Einheiten ausschließlich über den P_3 -Liganden gebunden sind. Das Spektrum von **4** zeigt zwei Signale im Bereich der erwarteten P_M -Resonanzen, eines bei tieferem Feld mit Kopplungen zu den $^{63/65}\text{Cu}$ -Kernen ($\delta = -107.5$ ppm; $^1J_{\text{Cu},\text{P}} = 1500$ Hz) und eines bei höherem Feld ($\delta = -132.8$ ppm) ohne solche Kopplungen. Dies belegt nicht nur, dass die P_M -Atome der verbrückenden und terminalen Einheiten von **3** elektronisch verschieden sind, sondern auch, dass die P-Atome und nicht die S-Atome des PS-Liganden in den verbrückenden Einheiten von **3** koordinieren. Ein Blick auf die geometrische Anordnung der P-Atome in **3** bestätigt, dass die P_B -Atome des P_3 -Liganden der verbrückenden Einheiten von **3** koordinieren (Tabelle 1). Zwei Signale werden im Bereich der erwarteten P_X -Resonanzen beobachtet. Das Signal bei höherem Feld ($\delta = -384.2$ ppm) kann wahrscheinlich den terminalen Einheiten von **3** und das bei tieferem Feld ($\delta = -354.8$ ppm) den verbrückenden Einheiten zugeordnet werden, so wie für die P_M -Resonanzen. Der Bereich des NMR-Spektrums mit den chemischen Verschiebungen für P_A und P_B zeigt eine Gruppe von überlagernten Signalen.

Mehrere Simulationen wurden unter der Annahme durchgeführt, dass zwei Signale für die verbrückende Einheit von **3** und zwei Signale für die terminale Einheit von **3** zu erwarten sind, was aus der Struktur von **4** (Abbildung 1) abgeleitet werden kann. Drei Signale ($\delta = 281.7$, 301.3 , 331.1 ppm) konnten eindeutig identifiziert werden, während das verbleibende Signal simuliert werden musste. Das Re-

sultat mit der besten Übereinstimmung zwischen den simulierten und den experimentellen Spektren ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Das simulierte Spektrum weist für das verbleibende Signal eine charakteristische Aufspaltung durch die Kopplung mit den $^{63/65}\text{Cu}$ -Kernen auf ($\delta = 317$ ppm; $^1J_{\text{Cu},\text{P}} = 1200$ Hz). Diese Komponente ist höchstwahrscheinlich den P_B -Atomen der verbrückenden Einheiten von **3** zuzuordnen, da eine charakteristische Aufspaltung des Signals infolge der Kopplung zu den $^{63/65}\text{Cu}$ -Kernen bereits für P_M gezeigt werden konnte. Die anderen drei Signale in diesem Bereich des simulierten Spektrums lassen keine Kopplung zu benachbarten $^{63/65}\text{Cu}$ -Kernen erkennen. Die Kristallstruktur von **4** zeigt, dass die terminalen Einheiten von **3** über die P_3 -Liganden ($\text{P}_A\text{-P}_X\text{-P}_B$) koordinieren. Daher gehen wir von einem dynamischen Prozess aus, der die Kopplungen und folglich die Aufspaltung des entsprechenden Signals im NMR-Spektrum mittelt.^[21] Obwohl die Koordination über die P_B -Atome für die Strukturdarstellung in Abbildung 1 gewählt wurde, ist eine statistische Verteilung nicht unwahrscheinlich.

Das Festkörper- ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum von **5**^[20] weist vier breite Signale ($\delta = -367.2$ (P_X), -128.2 (P_M), 295.51 (P_B), 340.3 ppm (P_A)) ohne erkennbare Kopplung zu den $^{107/109}\text{Ag}$ -Kernen auf. Wie das Polymer **4** enthält auch das Polymer **5** verbrückende und terminale Einheiten von **3**. Die verbrückenden Einheiten von **3** koordinieren sowohl über den P_3 - als auch über den PS-Liganden, während die terminalen Einheiten ausschließlich über den P_3 -Liganden gebunden sind. Die chemischen Verschiebungen der P-Atome in **5** sind im Wesentlichen mit denen der Ausgangsverbindung **3** im Festkörper identisch (Tabelle 1), nur die Signale für die P_B -Atome erscheinen um 30 ppm hochfeldverschoben. Das deutet darauf hin, dass die P_3 -Liganden der terminalen und der verbrückenden Einheiten von **3** über die P_B -Atome an die Silberionen koordinieren – die PS-Liganden der verbrückenden Einheiten von **3** koordinieren also über die Phosphor- (P_M) und nicht über die Schwefelatome.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** in CD_3CN ^[20] zeigt ein ABMX-Spinsystem, wie es auch für die Ausgangsverbindung **3** in CHCl_3 gemessen wurde.^[10] Im Vergleich zum freien Komplex **3** sind alle chemischen Verschiebungen um 10–15 ppm hochfeldverschoben (Tabelle 1). Die einzige Ausnahme bildet das Signal für das P_M -Atom, dessen chemische Verschiebung im Wesentlichen identisch mit dem entsprechenden Wert für freies **3** ist. Keines der Signale zeigt Kopplungen zu den $^{107/109}\text{Ag}$ -Kernen. Im Kationenteil des ESI-Massenspektrums von **5** (CH_3CN , Raumtemperatur) ist das intensivste Signal auf das Kation $[\text{Ag}((\text{Cp}^*\text{Mo})_2\text{P}_4\text{S}_2)]^+$ (**I**) zurückzuführen. Wenn nur das Kation **I** in Lösung vorhanden ist, implizieren die NMR-Daten, dass die beiden Einheiten von **3** ausschließlich über die P_3 -Liganden an das Ag^+ -Zentrum koordinieren. Ferner scheint die Struktur des resultierenden Komplexes in Lösung fluktuiert zu sein.^[22] Daher kann man sich für das Kation **I** die Formen **I**_A und **I**_B vorstellen (Abbildung 4). Beide Formen bestehen aus einem Ag^+ -Kation, das zwischen zwei P_3 -Kanten zweier Einheiten von **3** eingeschlossen ist, und unterscheiden sich nur in der relativen Anordnung der P_3 -Kanten. In **I**_A liegt eine Spiegelebene vor, während in **I**_B das Ag^+ -Ion als Inversionszentrum angesehen werden kann. In beiden Varianten kann der

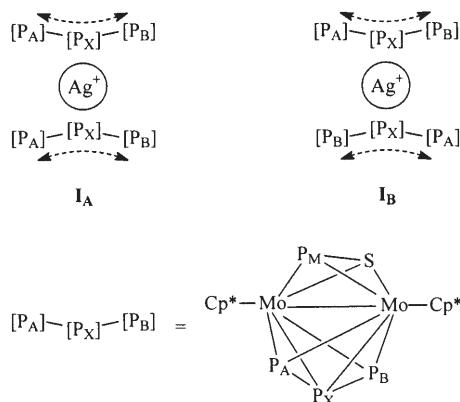


Abbildung 4. Die beiden vorgeschlagenen Strukturen für das Kation **I** in CD_3CN -Lösung.

P_3 -Ligand in Bezug zum Ag^+ -Kation hin und her gleiten, wie durch die Doppelpfeile angedeutet ist. Zu einem beliebigen Zeitpunkt können die Liganden entweder η^1 - oder η^2 -koordiniert sein, oder ein Ligand ist η^1 -, der andere η^2 -koordiniert. Die Umwandlung zwischen **I**_A und **I**_B kann durch die Rotation eines P_3 -Liganden um die Bindung zum Ag^+ -Ion erfolgen. Offensichtlich sind für **I** mehrere Strukturen möglich, die energetisch gesehen höchstwahrscheinlich nicht unterscheiden werden können und sich leicht ineinander umwandeln. Dies würde auch dazu führen, dass alle drei P-Resonanzen des P_3 -Liganden nach hohem Feld verschoben sind und keine detektierbare Kopplung zu den $^{107/109}\text{Ag}$ -Kernen auftritt. DFT-Rechnungen für verschiedene verknüpfte Isomere des Kations **I**^[20] weisen darauf hin, dass die Koordination des Ag^+ -Ions an die P_3 -Liganden gegenüber der Koordination an die PS-Liganden bevorzugt und die Energiedifferenz zwischen den relevanten Isomeren marginal ist. Somit stützen diese Rechnungen die Schlussfolgerungen, die aus den experimentellen Daten gezogen wurden.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass die Reaktion von **3** mit CuI das Polymer **4** ergibt. Die Gerüststruktur von **4** besteht aus einem Stapel von $\{\text{Cu}_3\text{I}_3\}$ -Ringen, die durch Einheiten von **3** verknüpft werden. $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ reagiert mit **3** zum gewellten 1D-Polymer **5**, in dem die polikationische Kette ein Rückgrat von Ag^+ -Ionen enthält, die einfach durch Einheiten von **3** verbrückt sind. Die Auswertung von ^{31}P -MAS-NMR-Spektren war entscheidend dafür, dass der Koordinationsmodus des PS-Liganden in den Polymeren **4** und **5** bestimmt werden konnte. So wurde gezeigt, dass die Schwefelatome nicht in die Koordination einbezogen sind. Die NMR-Spektren und ESI-Massenspektren von Lösungen belegen, dass sich **5** unter Depolymerisierung auflöst. Als monomere Spezies entsteht dabei das Kation **I**, in dem die PS-Liganden nicht an die Ag^+ -Ionen koordinieren, wie durch DFT-Rechnungen an Isomeren von **I** bestätigt wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass Komplex **3** als Baustein für 1D-Koordinationspolymere genutzt werden kann, und belegen sein Potenzial als Ligand in der supramolekularen Chemie. Ferner zeigt sich, dass die Festkörper-NMR-MAS-Spektroskopie eine ausgezeichnete Ergänzung zur Röntgenstrukturanalyse darstellt.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Stickstoff als Schutzgas mit Standard-Handschuhbox- und -Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und unmittelbar vor der Verwendung destilliert. ^{3}H ^[10] und $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ ^[11] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert. CuI (Aldrich) wurde vor Gebrauch gereinigt. Die NMR-Spektren von Lösungen wurden an einem Bruker-Avance400-Spektrometer aufgenommen. Die Festkörper-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-Avance300-Festkörper-NMR-Spektrometer unter Verwendung von 2.5-mm-Probenbehältern mit MAS-Geschwindigkeiten von 20 kHz aufgenommen. 90°-Einzelpulseexperimente wurden durchgeführt, und alle chemischen Verschiebungen sind relativ zu H_3PO_4 wiedergegeben mit NaH_2PO_4 als zweitem Standard. Zur Simulation der Festkörper-NMR-Spektren wurde das Programm DMFIT verwendet.^[23] Die ESI-MS-Spektren wurden an einem Finnigan-Thermoquest-TSQ-7000-Massenspektrometer gemessen. Die IR-Spektren wurden mit einem Varian-FTS-800-Spektrometer aufgenommen.

4^[20] Eine Lösung von CuI (20 mg, 0.10 mmol) in CH_3CN (10 mL) wurde bei Raumtemperatur vorsichtig über eine Lösung von **3** (33 mg, 0.05 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) geschichtet. Das Gefäß wurde bei Raumtemperatur im Dunkeln belassen, und **4** kristallisierte innerhalb eines Monats in Form dunkelroter Prismen aus. Die Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit CH_2Cl_2 (2×3 mL) gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute: 40 mg (83 %); Schmp. 168 °C (Zers.); ^{31}P -MAS-NMR (121.50 MHz, 25 °C): $\delta = -384.2$ (br), -354.8 (br), -132.8 (br), -107.5 (m; $^{1}\text{J}_{\text{Cu},\text{P}} = 1500$ Hz), 281.7 (br), 301.3 (br), 331.1 ppm (br). C,H,S-Analyse (%) für $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Cu}_3\text{I}_3\text{Mo}_4\text{P}_8\text{S}_2$ (1807.95): ber.: C 26.57, H 3.34, S 3.55; gef.: C 26.45, H 3.49, S 3.56.

5^[20] Eine Lösung von **3** (25 mg, 0.04 mmol) in Toluol (5 mL) wurde vorsichtig über eine Lösung von $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (24 mg, 0.02 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) bei Raumtemperatur geschichtet. Das Gefäß wurde bei Raumtemperatur im Dunkeln belassen, und innerhalb eines Monats bildeten sich braune Nadeln von **5**· $0.25n\text{C}_6\text{H}_6$. Diese Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit Pentan gewaschen (2×3 mL) und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Lösungsmittel im Kristallgitter wurde beim Trocknungsprozess vollständig entfernt. Ausbeute: 30 mg (64 %); Schmp. > 220 °C; ^{1}H -NMR (CD_3CN , 400.13 MHz, 27 °C): $\delta = 1.93$ ppm (s; CH_3); $^{13}\text{C}[\text{H}]\text{-NMR}$ (CD_3CN , 100.63 MHz, 27 °C): $\delta = 14.00$ (s; CH_3), 107.00 ppm (s; Cp^*); ^{27}Al -NMR (CD_3CN , 104.26 MHz, 27 °C): $\delta = 34.38$ ppm (s; $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$); ^{19}F -NMR (CD_3CN , 376.47 MHz, 27 °C): $\delta = -74.74$ ppm (s; CF_3); $^{31}\text{P}[\text{H}]\text{-NMR}$ (CD_3CN , 161.93 MHz, 27 °C): ABMX-Spinsystem $\delta = -373.8$ (m; $^{1}\text{J}_{\text{AX}} = 375$ Hz, $^{1}\text{J}_{\text{BX}} = 386$ Hz, $^{2}\text{J}_{\text{MX}} = 22$ Hz; P_X), -132.1 (dd; $^{2}\text{J}_{\text{AM}} = 57$ Hz, $^{2}\text{J}_{\text{XM}} = 18$ Hz; P_M), 304.9 (d; $^{1}\text{J}_{\text{XB}} = 384$ Hz; P_B), 327.3 ppm (dd; $^{1}\text{J}_{\text{XA}} = 380$ Hz, $^{2}\text{J}_{\text{MA}} = 57$ Hz; P_A); ^{31}P -MAS-NMR (121.50 MHz, 25 °C): $\delta = -367.2$ (b), -128.2 (b), 295.51 (b), 340.3 ppm (b); C,H,S-Analyse (%) für $\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{AgAlF}_3\text{Mo}_4\text{O}_4\text{P}_8\text{S}_2$ (2311.56): ber.: C 29.10, H 2.62, S 2.77; gef.: C 29.30, H 2.49, S 3.06.

Eingegangen am 27. März 2007

Online veröffentlicht am 2. Juli 2007

Stichwörter: Molybdän · Münzmetalle · Phosphor · Schwefel · Supramolekulare Chemie

- [1] Übersichten: a) W. Huang, H.-B. Zhu, S.-H. Gou, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 414–423; b) N. C. Gianneschi, M. S. Masa III, C. A. Mirkin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 825–837; c) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3728–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3644–3662; d) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio,

- Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 247–289; e) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 91–121.
- [2] J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 820–823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 783–786.
- [3] L. J. Gregoriades, H. Krauss, J. Wachter, A. V. Virovets, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4295–4298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4189–4192.
- [4] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; b) M. Scheer, L. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163–2169; c) M. Scheer, L. J. Gregoriades, A. V. Virovets, W. Kunz, R. Neueder, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5818–5822; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5689–5693.
- [5] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; c) B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balázs, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2533–2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2473–2475.
- [6] Übersichten: a) J. Wachter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 782–800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 750–768; b) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 1–145; c) M. Di Vaira, P. Stoppioni, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *120*, 259–279.
- [7] a) M. Di Vaira, S. Moneti, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, c8–c10; b) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1284–1287.
- [8] M. Pronold, M. Scheer, J. Wachter, M. Zabel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1396–1400.
- [9] A. Adolf, M. Gonsior, I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7111–7116.
- [10] H. Brunner, U. Klement, W. Meier, J. Wachter, O. Serhadle, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 339–352.
- [11] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [12] Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Polymere **4** und **5** konnte deren Molmasse in Lösung nicht bestimmt werden.
- [13] Die Kristallstrukturanalysen für **4** und **5**·0.25nC₇H₈ wurden an einem STOE-IPDS-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden mit dem Programm SIR-97^[24] und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[25] verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome in **4** anisotrop verfeinert wurden. Für **5**·0.25nC₇H₈ konnten aufgrund der mäßigen Kristallqualität nur die Schweratome (P, S, Mo, Ag) anisotrop verfeinert werden. Wiederholte Kristallisierungsversuche führten nicht zu besseren Einkristallen des Polymers **5**. Die Wasserstoffatome in beiden Strukturen wurden in idealisierten Positionen fixiert und mit einem Reitermodell isotrop verfeinert. Das [Al(OC(CF₃)₃)₄]⁻-Ion neigt dazu, sich auf zweierlei Weise rotationssymmetrisch zuordnen: 1) Rotation der CCF₃-Gruppe um die C-C-Bindung, 2) Rotation der gesamten OC(CF₃)₃-Gruppe um die O-C-Bindung. In der Struktur von **5**·0.25nC₇H₈ beobachteten wir beide Effekte, welche in Kombination mit der isotropen Verfeinerung der leichteren Atome in diesem Polymer zu einem etwas höheren wR_2 -Wert führen. **4**: C₄₀H₆₀Cu₂I₃Mo₄P₈S₂, $M_r = 1807.89$, Kristallabmessungen 0.52 × 0.20 × 0.16 mm³, triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), $a = 10.836(1)$, $b = 15.791(2)$, $c = 18.157(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 76.31(1)$, $\beta = 76.56(1)$, $\gamma = 70.87(1)^\circ$, $T = 173(1) \text{ K}$, $Z = 2$, $V = 2811.1(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.136 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 3.954 \text{ mm}^{-1}$, 32095 gemessene Reflexe, 10172 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0277$, $2\theta_{\text{max.}} = 51.78^\circ$), 541 Parameter, $R_1 = 0.0266$, $wR_2 = 0.0678$. **5**·0.25nC₇H₈: C_{115.5}H₁₂₄Ag₂Al₂F₇₂Mo₈O₈P₁₆S₄, $M_r = 4669.13$, Kristallabmessungen 0.22 × 0.12 × 0.08 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62), $a = 45.899(2)$, $b = 33.486(1)$, $c = 22.478(1) \text{ \AA}$, $T = 110(1) \text{ K}$, $Z = 8$, $V = 34548(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.795 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu = 1.112 \text{ mm}^{-1}$, 80287 gemessene Reflexe, 24594 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.1459$, $2\theta_{\text{max.}} = 48.24^\circ$), 929 Parameter, $R_1 = 0.1091$, $wR_2 = 0.2666$. CCDC-634458 (**5**·0.25nC₇H₈) und -634459 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [14] a) G. Krabbes, H. Oppermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *435*, 33–44; b) T. P. Martin, H. Schaber, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3541–3546.
- [15] Beispiele für kristallographisch charakterisierte Verbindungen mit {Cu₃X₃}-Ringen: a) P. C. Healy, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 971–976; b) L. Chen, L. K. Thompson, S. S. Tandon, J. N. Bridson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4063–4068; c) C. Näther, I. Jeß, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 1133–1140; d) C. Näther, I. Jeß, *J. Solid State Chem.* **2002**, *169*, 103–112; e) G. Kickelbick, D. Rutzinger, T. Gallauer, *Mosch. Chem.* **2002**, *133*, 1157–1164.
- [16] P. G. Eller, G. J. Kubas, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2454–2462.
- [17] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 34. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [18] a) A. Vega, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4012–4018; b) J. Zhou, G.-Q. Bian, J. Dai, Y. Zhang, Q.-Y. Zhu, W. Lu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8486–8488.
- [19] O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4583–4588.
- [20] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [21] Das bei 190 K gemessene ³¹P-MAS-NMR-Spektrum des Polymers **4** ist mit dem Spektrum des Polymers bei Raumtemperatur vergleichbar.
- [22] Infolge der schlechten Löslichkeit des Polymers **5** waren keine Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen möglich.
- [23] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.
- [24] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343–350.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.