

Diphosphorkomplexe als Bausteine zum Design von phosphorhaltigen metallorganisch-organischen Hybridmaterialien**

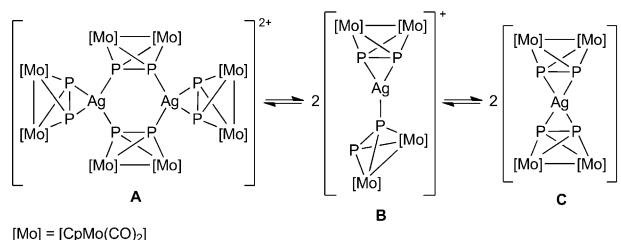
Bianca Attenberger, Stefan Welsch, Manfred Zabel, Eugenia V. Peresypkina und Manfred Scheer*

Metallvermittelte Selbstorganisation ist eine vielseitige und gut etablierte Methode zum Aufbau diskreter und polymerer supramolekularer Architekturen.^[1] Dabei sind die meisten Aggregate durch di- oder oligotope organische Linkermoleküle mit N-, O- oder S-Donoratomen miteinander verbunden. Ein großer Bereich widmet sich der Konstruktion metallorganischer Netzwerke (MOFs),^[2] bei denen Lewis-acide Metallkationen hauptsächlich durch Carboxylate miteinander verknüpft werden, um starre 3D-poröse Materialien mit speziellen Eigenschaften für Energie- oder Gasspeicherungszwecke zu bilden.^[2g,h] Zusätzlich zu dieser Entwicklung wurde das Gebiet der kovalenten organischen Netzwerke (COFs) eröffnet, um die Porosität und Zusammensetzung solcher Materialien zu kontrollieren, die kovalente Bindungen nutzen.^[3] Unseres Wissens sind keine Materialien bekannt, die über metallorganische *und* organische Linker verfügen, um 2D- oder 3D-Netzwerke über die Koordination an Lewis-aciden Metallzentren zu bilden. Mit ihren mannigfaltigen Funktionalitäten können die metallorganischen Einheiten die Eigenschaften der gebildeten Netzwerke entscheidend beeinflussen.

In unserer Gruppe wird das Potential von metallorganischen Komplexen mit „nackten“ Phosphorliganden^[4] als verbrückende Einheiten zwischen Metallzentren extensiv erforscht.^[5] Diese Komplexe zeigen ein vielseitiges Koordinationsverhalten und reagieren mit Cu¹-Halogeniden unter Bildung von 1D- und 2D-Koordinationspolymeren^[6] sowie von Fulleren-artigen sphärischen Riesenmolekülen.^[7] Wenn Münzmetall- oder Erdmetallsalze mit schwach koordinierenden Anionen (WCAs) mit den P_n-Ligandkomplexen reagieren, werden supramolekulare Anordnungen gebildet, die in Lösung ein dynamisches Verhalten zeigen.^[8] Hier berichten wir, wie diese besondere Eigenschaft der P_n-Ligandkomplexe für die Synthese von beispiellosen metallorganisch-organischen

Hybridpolymeren genutzt werden kann, wenn sie mit ditopen organischen Linkermolekülen kombiniert werden.

In der Reaktion des Tetrahedrankomplexes [Cp₂Mo₂(CO)₄(η²-P₂)] (**1**)^[9] mit dem Ag¹-WCA-Salz Ag[Al{OC(CF₃)₃}₄] (**2**)^[10] wird eine Verbindung gebildet, die im Festkörper die dimere Struktur [Ag₂(**1**)₄][Al{OC(CF₃)₃}₄]₂ (**3**)^[8c] mit zwei μ-η¹:η¹-verbrückenden Liganden **1** und zwei Liganden in einer η²-side-on-Koordination aufweist (**A**, Schema 1). In CH₂Cl₂-Lösung tritt jedoch ein dynamisches Monomer-Dimer-Gleichgewicht auf (Schema 1).^[8c] DFT-



Schema 1. Vorgeschlagenes Gleichgewicht für das Kation von **3** in CH₂Cl₂-Lösung.

Rechnungen zufolge beträgt die Energiebarriere für einen Wechsel des Koordinationsmodus einer Einheit von **1** von η²-side-on (**C**) nach η¹-end-on (**B**) nur 9 kJ mol⁻¹. Solch ein η²→η¹-Übergang erzeugt potenziell ein koordinativ ungesättigtes Metallzentrum. Damit stellt sich die Frage, ob die Silberionen in **3** durch zusätzliche ditope organische Liganden zugänglich sind, was die Verbindung zu einer geeigneten Vorstufe für ausgedehnte Koordinationsnetzwerke machen würde.

Die Reaktion von **3** mit dem ditopen Liganden *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**4**) im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 in CH₂Cl₂ führt zur Bildung von **5a** in Form eines rot-orange gefärbten kristallinen Festkörpers, der für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet ist (Schema 2).^[11] Das gleiche Produkt kann auch in einer Eintopfreaktion der Ausgangsstoffe **1**, **2** und **4** erhalten werden. In der Tat zeigte sich, dass die Verbindung ein eindimensionales metallorganisch-organisches Hybridpolymer ist, das aus [Ag₂(**1**)₄]-Einheiten besteht, die durch die Bindeglieder **4** zu polykationischen Ketten verknüpft sind (Abbildung 1).

Die Koordinationsform des vorher side-on-koordinierenden Komplexes **1** wechselte in eine end-on-Koordination, die die Einbeziehung der organischen Linkermoleküle ermöglichte. Nichtsdestotrotz ist das Ag₂P₄-Sechsringmotiv von **3** in der Struktur von **5a** erhalten geblieben. Interessanterweise ist der sechsgliedrige Ring in **5a** praktisch planar (Fal-

[*] B. Attenberger, Dr. S. Welsch, Dr. M. Zabel, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. E. V. Peresypkina
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry
Siberian Division of RAS
Acad. Lavrentyev prosp. 3, 630090 Novosibirsk (Russland)

[**] Diese Arbeit wurde umfassend durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. S.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Der COST-Aktion CM0802 PhoSciNet wird herzlich gedankt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103046> zu finden.

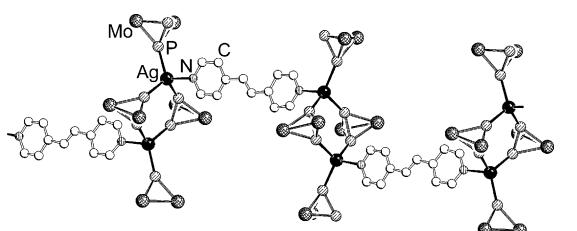
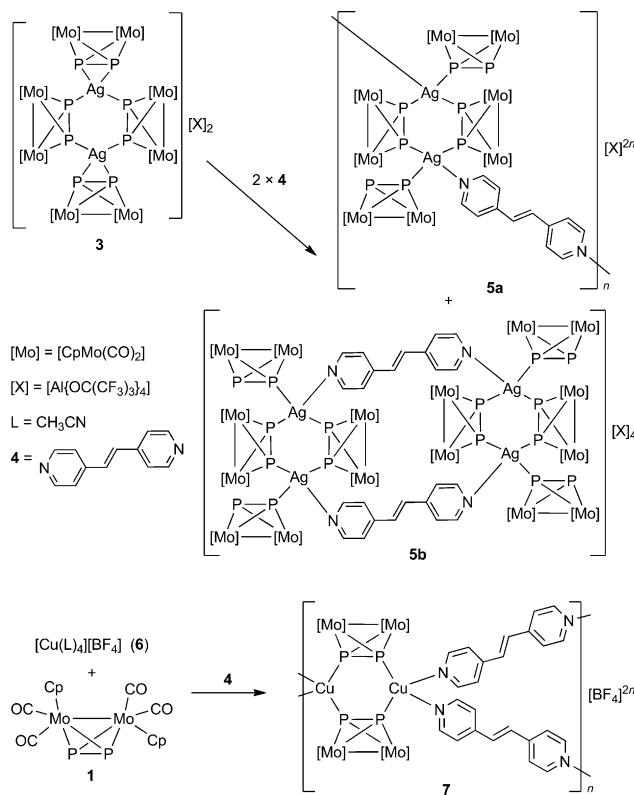


Abbildung 1. Ausschnitt aus dem kationischen Koordinationspolymer **5a** im Festkörper (SCHAKAL99).^[15] Cp- und CO-Liganden sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen.

tungswinkel: $2.23(7)^\circ$, $1.99(7)^\circ$), während in **3** eine ausgeprägte Sesselkonformation vorliegt (Faltungswinkel: $20.69(2)^\circ$). Die Silberionen zeigen eine verzerrt tetraedrische Umgebung mit drei P-Atomen und einem N-Atom. Verglichen mit dem freien Komplex **1** ($2.079(6)$ Å)^[7] sind die P-P-Bindungslängen in **5a** etwas verlängert ($2.083(4)$ Å zu $2.095(4)$ Å). Die Ag-P-Abstände liegen im typischen Bereich ($2.464(3)$ Å bis $2.537(2)$ Å). Die Pyridinlinker befinden sich in *trans*-Position zueinander, mit den Pyridinring-Ebenen fast senkrecht zur mittleren Ebene des Ag_2P_4 -Rings (Faltungswinkel: $87.97(20)^\circ$, $87.59(17)^\circ$).

Aus derselben Reaktionslösung konnten Kristalle einer weiteren Verbindung **5b** erhalten werden, die für eine Ein-kristallstrukturanalyse^[11] geeignet waren (Schema 2). Die Verbindung **5b** repräsentiert ein Strukturisomer von **5a**. In **5b** zeigen die organischen Linkermoleküle eine *cis*-Anordnung relativ zur Ag,Ag-Achse, sodass ein diskretes Metalla-

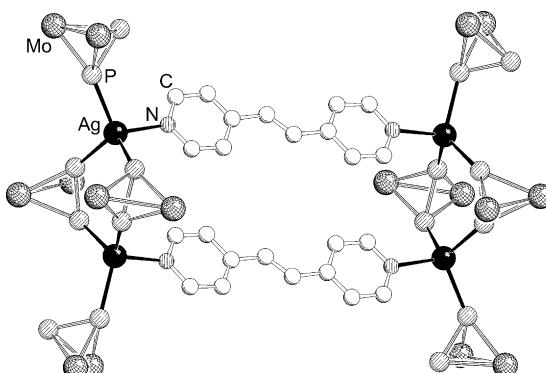


Abbildung 2. Molekülstruktur des Tetrakations von **5b** im Festkörper (SCHAKAL99).^[12] Cp- und CO-Liganden sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen.

paracyclophan-Aggregat gebildet wird (Abbildung 2). Die P-P- (2.087(3) zu $2.102(4)$ Å) und die Ag-P- (2.480(2) zu $2.566(2)$ Å) Bindungslängen in **5b** liegen im ähnlichen Bereich wie in **5a**. Jedoch weichen die Ag_2P_4 -Sechsringe signifikant von der Planarität ab. Sie weisen eine verzerrte Wanzenkonformation mit Faltungswinkeln von $21.34(5)^\circ$ und $23.70(7)^\circ$ auf. Eine π - π -Wechselwirkung zwischen den heteroaromatischen Ringen der Linkermoleküle kann aufgrund des großen Abstands zwischen den Ringzentren von $5.372(1)$ Å ausgeschlossen werden. Verbindung **5b** ist das erste Beispiel für ein Metallaparacyclophan, das ausschließlich aus Metallsalzkationen, P_n -Ligandkomplexen und organischen Linkern aufgebaut ist. Im Unterschied hierzu sind einige Metallaparacyclophane in der Literatur bekannt, die durch bimetallische Bausteine unterschiedlicher Typen gebildet werden.^[12]

Im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **5a** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur wird ein breites Singulett bei -87.5 ppm detektiert, welches im Vergleich mit dem unkoordinierten **1** ($\delta = -43.2$ ppm) nach hohem Feld verschoben ist. Zum Vergleich wird die ^{31}P -NMR-chemische Verschiebung von **3** in CD_2Cl_2 bei -96.1 ppm gefunden.^[13] Die ^1H -, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ - und $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **5** zeigen charakteristische Signale für die organischen Liganden bzw. das Gegenanion. Das ESI-Massenspektrum von **5** in CH_2Cl_2 weist im kationischen Teil einen Basispeak für das Monokation $[\text{Ag}(\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2)]^+$ und auch Peaks für kleinere Fragmente auf. Im anionischen Modus entspricht der Peak mit 100 % Intensität dem intakten Anion $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$. Vermutlich findet in Lösung eine Dissoziation statt, die mit Gleichgewichten zwischen unterschiedlichen mono- und dikationischen Spezies verbunden ist, die alle P-Kerne auf der NMR-Zeitskala äquivalent machen. Dieses Gleichgewicht könnte für die gleichzeitige und reversible Bildung des 1D-Polymeren (**5a**) und des diskreten molekularen Aggregats (**5b**) verantwortlich sein. Um die Starrheit dieser Materialien zu erhöhen und die Löslichkeit der Produkte zu senken, musste ein anderes Gegenion verwendet werden.

Nach dem Wechsel der Metallsalzquelle von $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ zu $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (**6**) werden in der Reaktion mit dem Linker **4** komplett unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Unabhängig von der Stöchiometrie der Reaktion wird

das zweidimensionale Koordinationsnetzwerk **7** (Schema 2) in Form orangefarbener Einkristalle erhalten, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet sind.^[11]

In **7** ist jeder side-on-koordinierende Komplex **1** in der Vorstufe **3** durch Pyridin-Funktionen zweier Linkermoleküle substituiert (Abbildung 3a). Als Ergebnis entsteht ein 2D-Netzwerk mit jedem Cu¹-Ion in einer verzerrten tetraedri-

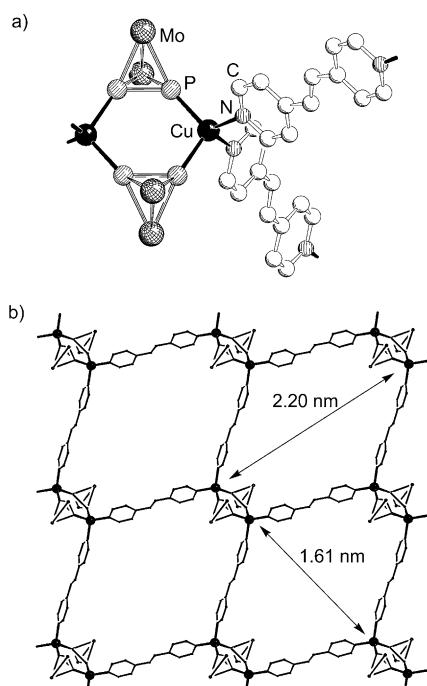


Abbildung 3. a) Struktur der dikationischen Wiederholeinheiten von **7** im Festkörper (SCHAKAL99);^[12] b) Ausschnitt aus dem 2D-polymeren Netzwerk von **7**. Cp- und CO-Liganden sowie die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht weggelassen.

schen Koordinationsphäre und einer P₂N₂-Umgebung. Metallorganische Cu₂P₂Mo₂-Einheiten bilden die Ecken des 2D-Ensembles, worin das neue Design dieses Netzwerks zum Ausdruck kommt. Infolge der relativ großen N-Cu-N-Winkel (110.32(16)°) besitzen die Hohlräume der Maschen eine rhombische Form. Der maximale Durchmesser der Hohlräume beträgt 2.20 nm.^[14] In der Kristallpackung werden diese Hohlräume mit fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen und den Anionen besetzt. Die P-P-Bindungslängen in **7** (2.083(2) Å) sind mit denen des freien Liganden **1** (2.079(6) Å) und denen der Verbindungen **5a,b** (2.083(4) Å bis 2.102(4) Å) vergleichbar. Die Metall-P-Bindungen (2.273(1) Å, 2.279(1) Å) sind infolge des geringeren Ionenradius von Cu¹ verglichen mit Ag¹ erwartungsgemäß kürzer als in **5a,b**. Die Cu₂P₄-Sechsringe, die durch die organischen Linker verbunden sind, sind mit einem Faltungswinkel von nur 3.61(5)° annähernd planar.

Verbindung **7** löst sich nur mäßig in Donorlösungsmitteln wie CH_3CN , während ein Abbau der polymeren Struktur stattfindet. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in CD_3CN bei Raumtemperatur werden sowohl typische Signale für die

Cp- und CO-Liganden als auch für den verbrückenden Liganden **4** beobachtet. Das $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal für das Tetrafluoroboratanion, und das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung auf ($\delta = -43.5$ ppm), die sehr ähnlich zum freien Liganden **1** ($\delta = -43.2$ ppm) ist. In ESI-Massenspektren werden im Kationenmodus Peaks für $[\text{Cu}(\mathbf{1})_2]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{1})(\mathbf{4})]^+$, $[\text{Cu}(\mathbf{1})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ und $[\text{Cu}(\mathbf{4})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ detektiert und ein Peak für $[\text{BF}_4]^-$ im Anionenmodus.

Zusammenfassend haben wir eine neue Strategie für die Synthese beispieloser metallorganisch-organischer Hybridpolymere entwickelt, die sowohl Einheiten mit „nackten“ metallorganischen Phosphorliganden als auch organischen Pyridinlinkermolekülen aufweisen. Hierbei wurde das dynamische Verhalten der Vorstufenverbindungen in Lösung genutzt. Diese zeigen nicht nur ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht, sondern auch einen flexiblen Koordinationsmodus der Liganden, die Koordinationsstellen zeitweise zugänglich machen. Die resultierenden Verbindungen weisen interessante rechteckige oder 1D-polymere Strukturen auf. Durch den Wechsel des Gegenions können starrere und wenig lösliche Polymere erhalten werden, die beispiellose metallorganisch-organische Hybridmaterialien mit Hohlräumen im Nanometerbereich darstellen. Die neue Synthesemethode der Verwendung organischer Linkermoleküle in Kombination mit Phosphorligand-Komplexen eröffnet Möglichkeiten, definierte Funktionalitäten in die Festkörperstrukturen einzubauen.

Experimentelles

5a und **5b**: Eine Lösung aus $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OCCF}_3)_3]_4$ (**2**; 41 mg, 0.035 mmol), $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2\text{P}_2]$ (**1**; 35 mg, 0.07 mmol) und *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**4**; 13 mg, 0.07 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde für 3 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung filtriert und die rotorangefarbene Lösung bei -28°C gelagert. Innerhalb von 5 Tagen bildeten sich die Kristalle **5a**·2 CH_2Cl_2 und **5b**·2 CH_2Cl_2 . Diese Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit Pentan (2×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Entsprechend der Elementaranalyse wurde dabei ein Molekül CH_2Cl_2 pro asymmetrischer Einheit verloren. Das Einengen der Mutterlösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens und Lagerung bei -28°C führte zur weiteren Kristallisation der Verbindungen **5a** und **5b**, die auf dem gleichen Weg isoliert und getrocknet wurden; Gesamtausbeute: 46 mg (59%). Infolge ihrer unterschiedlichen Farbe und Gestalt konnten die Kristalle von **5a** und **5b** manuell voneinander getrennt werden. Das Verhältnis beider Verbindungen betrug ca. 1:1. Die Reaktion der Vorstufe **3** mit dem organischen Linker **4** führte zum gleichen Ergebnis. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 5.33$ (s, C_5H_5), 7.29 (s, H_5), 7.49 (m, H_3), 8.59 ppm (m, H_2); $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz): $\delta = 87.7$ (s, C_5H_5), 121.6 (q, $^1\text{J}_{\text{FC}} = 290$ Hz; CF_3), 122.0 (s, C_3), 131.2 (s, C_5), 144.6 (s, C_4), 150.6 (s, C_2), 223.0 ppm (CO); $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz): $\delta = -87.5$ ppm (br s); $^{19}\text{F}[^1\text{H}]$ -NMR (CD_2Cl_2 , 282 MHz): $\delta = -75.6$ ppm (s, CF_3); C,H,N-Analyse (%) für $\text{Ag}_2\text{Al}_2\text{C}_{101}\text{Cl}_2\text{F}_7\text{H}_{53}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{P}_8$ (4402.32 gmol $^{-1}$): ber.: C 27.56, H 1.19, N 0.64; gef.: C 27.86, H 1.21, N 0.76; für weitere Details siehe die Hintergrundinformationen.

7: Eine Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$ (**6**; 19 mg, 0.06 mmol) und einem Äquivalent $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{P}_2]$ (**1**; 30 mg, 0.06 mmol) in einer Mischung von CH_2Cl_2 (5 mL) und CH_3CN (2 mL) wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührten. Anschließend wurde sie mit einer Lösung aus einem Äquivalent *trans*-1,2-Di(pyridin-4-yl)ethen (**4**; 11 mg, 0.06 mmol) in Toluol (5 mL) unter Verwendung einer Tef-

lonkapillare überschichtet. Innerhalb zweier Wochen bildeten sich rote Kristalle der Verbindung **7**·CH₂Cl₂·CH₃CN, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Diese Kristalle wurden durch Filtration isoliert, mit *n*-Pentan (3×2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Entsprechend der Elementaranalyse wurden alle Lösungsmittelmoleküle während des Trocknens im Vakuum entfernt; Ausbeute: 38 mg (76%). ¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz): $\delta = 5.31$ (s, C₅H₅), 7.41 (s, H₃), 7.52 (m, H₃), 8.58 ppm (m, H₂); ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN, 101 MHz): $\delta = 87.4$ (s, C₅H₅), 122.3 (s; C₃), 131.5 (s, C₅), 144.7 (s, C₄), 151.3 ppm (s, C₂); ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂/CD₃CN, 162 MHz): $\delta = -43.5$ ppm (s); ¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 282 MHz): $\delta = -150.6$ ppm (s, BF₄); C,H,N-Analyse (%) für C₂₆H₂₀BCuF₄Mo₂N₂O₄P₂ (1657.27 g mol⁻¹): ber.: C 37.69, H 2.43, N 3.38; gef.: C 38.29, H 2.60, N 3.17; für weitere Details siehe die Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 3. Mai 2011,
veränderte Fassung am 14. Juli 2011
Online veröffentlicht am 12. Oktober 2011

Stichwörter: Dynamische Strukturen · Hybridmaterialien · Koordinationspolymere · Phosphor · Selbstorganisation

- [1] Neuere Übersichten: a) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438; b) B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554–1563; c) H. Furukawa, J. Kim, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, Q. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11650–11661; d) S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825–841; e) K. Biradha, M. Sarkar, L. Rajput, *Chem. Commun.* **2006**, 4169–4179; f) W. Huang, H.-B. Zhu, S.-H. Gou, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 414–423; g) N. C. Gianneschi, M. S. Masar III, C. A. Mirkin, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 825–837.
- [2] a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-I. Noro, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388–2430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334–2375; b) K. Gedrich, I. Senkovska, N. Klein, U. Stoeck, A. Henschel, M. R. Lohe, I. A. Baburin, U. Mueller, S. Kaskel, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8667–8670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8489–8492; c) N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176; d) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780; e) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191; f) D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, H.-C. Zhao, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 123; g) U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626; h) L. Ma, W. Lin, *Top. Curr. Chem.* **2010**, *293*, 175.
- [3] a) A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O’Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170; b) C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. H. Hunt, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 235–238.
- [4] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporalini, L. Gonsalvi, A. Rossini, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235; c) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1991**, *30*, 41–55.
- [5] M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 4372–4386.
- [6] a) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, M. Sierka, L. Zhang, H. Eckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2775–2782; b) M. Scheer, L. J. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163–2169; c) J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 820–823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 783–786; d) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740.
- [7] a) S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435–1438; b) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107; c) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; d) M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386–13387; e) B. P. Johnson, F. Dielmann, G. Balázsi, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2533–2536; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2473–2475; f) M. Scheer, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, A. V. Virovets, C. E. Anson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4023–4026; g) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783.
- [8] a) S. Welsch, M. Bodensteiner, M. Dušek, M. Sierka, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13041–13045; b) L. J. Gregoriades, B. K. Wegley, M. Sierka, E. Brunner, C. Gröger, E. V. Peresypkina, A. V. Virovets, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1578–1587; c) M. Scheer, L. J. Gregoriades, M. Zabel, J. Bai, I. Krossing, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 282–295; d) S. Welsch, L. J. Gregoriades, M. Sierka, M. Zabel, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9483–9487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9323–9326; e) 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.
- [9] a) O. J. Scherer, J. Schwalb, H. Sitzmann, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 224–227; b) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *268*, C9–C12.
- [10] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [11] Die Kristallstrukturanalysen wurden an einem CCD-Diffraktometer Gemini R Ultra der Firma Oxford Diffraction mittels Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit den Programmen SIR-97^[16] (**5b**) und SHELLS-97^[17] (**5a**, **7**) gelöst; die Methode der kleinsten Fehlerquadrate an F^2 in SHELLXL-97^[17] wurde mit anisotroper Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden an idealisierten Positionen lokalisiert und isotrop entsprechend einem Reitermodell verfeinert. **5a** wurde als racemischer Zwilling verfeinert mit einem Verhältnis der Zwillingskomponenten von 51.2/48.8 (Flack-Parameter: 0.488(8)). **5a**·2CH₂Cl₂: C₁₀₂H₅₄Ag₂Al₂Cl₄F₇₂Mo₈N₂O₂₄P₈, $M_r = 4486.25$, Kristallgröße 0.13 × 0.08 × 0.03 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, $a = 20.9863(5)$, $b = 21.8253(4)$, $c = 30.9669(7)$ Å, $V = 14183.8(5)$ Å³, $Z = 4$, $T = 100(1)$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 2.101$ mg m⁻³, $\mu = 10.895$ mm⁻¹, 49104 gesammelte Reflexe, 22912 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0398$), 2018 Parameter, $R_1 = 0.0456$, $wR_2 = 0.1220$. **5b**·6CH₂Cl₂: C₂₀₆H₁₁₂Ag₄Al₄Cl₁₂F₁₄₄Mo₁₆N₄O₄₈P₁₆, $M_r = 9142.36$, Kristallgröße 0.23 × 0.14 × 0.03 mm³, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 24.2411(4)$, $b = 21.8544(4)$, $c = 27.7987(5)$ Å, $\beta = 93.330(2)$ °, $V = 14702.2(4)$ Å³, $Z = 2$, $T = 123(1)$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 2.065$ mg m⁻³, $\mu = 10.853$ mm⁻¹, 49104 gesammelte Reflexe, 22912 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0856$), 2154 Parameter, $R_1 = 0.0541$, $wR_2 = 0.1147$. **7**·CH₂Cl₂: C₂₉H₂₅BCl₂CuF₄Mo₂N₂O₄P₂, $M_r = 954.60$, Kristallgröße 0.30 × 0.22 × 0.13 mm³, triklin, Raumgruppe P1, $a = 11.3084(4)$, $b = 12.5205(3)$, $c = 14.6913(5)$ Å, $\alpha = 65.995(3)$, $\beta = 71.303(3)$, $\gamma = 87.705(2)$ °, $V = 1790.07(11)$ Å³, $Z = 2$, $T = 123(1)$ K, $\rho_{\text{ber.}} = 1.771$ mg m⁻³, $\mu = 9.084$ mm⁻¹, 24621 gesammelte Reflexe, 6711 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0473$), 434 Parameter, $R_1 = 0.0451$, $wR_2 = 0.1247$. CCDC-823817 (**5a**), -823818 (**5b**) und -823819 (**7**) 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.

- [12] Die Abbildungen wurden mit der Software SCHAKAL99 von E. Keller, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Deutschland, erzeugt: E. Keller, *Chem. Unserer Zeit* **1980**, *14*, 56–60.
- [13] a) Y. Yao, W. Shen, B. Nohra, C. Lescop, R. Réau, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7143–7163; b) J. Crassous, R. Réau, *Dalton Trans.* **2008**, 6865–6876; c) B. Nohra, S. Graule, C. Lescop, R. Réau, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3520–3521; d) Y.-F. Han, W.-G. Jia, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6352–6356; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6234–6238; e) Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3487–3489; f) W.-G. Jia, Y.-F. Han, Y.-J. Lin, L.-H. Weng, G.-X. Jin, *Organometallics* **2009**, *28*, 3459–3464; g) P. H. Dinolfo, M. E. Williams, C. L. Stern, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12989–13001; h) W. S. Han, S. W. Lee, *Dalton Trans.* **2004**, 1656–1663; i) R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216*–*217*, 313–332.
- [14] L. J. Gregoriades, Dissertation, Universität Regensburg, **2006**.
- [15] Berechnet vom größten Abstand zwischen den Cu⁺-Ionen minus zwei mal dem Ionenradius von Cu⁺ mit der Koordinationszahl 4 (0.74 Å).
- [16] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [17] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.