

Rationale Synthese stabiler, kanalartiger Käfige mit Methan-adsorbierenden Eigenschaften: $[\{Cu_2(pzdc)_2(L)\}_n]$ (pzdc = Pyrazin-2,3-dicarboxylat; L = Säulenligand)**

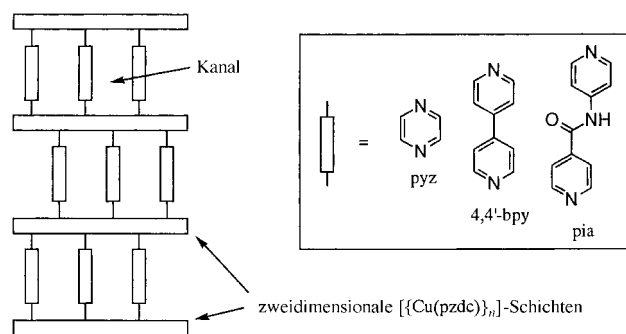
Mitsuru Kondo, Takashi Okubo, Akiko Asami, Shin-ichiro Noro, Tomomichi Yoshitomi, Susumu Kitagawa,* Tomohiko Ishii, Hiroyuki Matsuzaka und Kenji Seki

Die Synthese und Charakterisierung von Koordinationsnetzen mit Kanalstrukturen, die neue Größen, Formen und chemische Umgebungen aufweisen, sind derzeit von großem Interesse.^[1–5] Dies liegt nicht nur an der faszinierenden strukturellen Vielfalt solcher Koordinationsnetze, sondern auch an ihren potentiellen Anwendungen für Adsorption, Ionenaustausch und heterogene Katalyse.^[2, 6–10] Die Synthese solcher funktionalen porösen Netze ist aber oft erfolglos, weil sich eine die Hohlräume durchdringende Struktur bildet, die nur kleine oder gar keine Kanäle aufweist.^[1, 11–17] Ein anderer Grund kann die Verformung der Kanalstruktur beim Entfernen der enthaltenen Gastmoleküle sein.

Obwohl bereits über einige poröse Strukturen berichtet wurde, sind die Methoden zur Synthese stabiler poröser Netze noch nicht ausgereift. Einige erfolgreiche Beispiele für vieldimensionale Netze, die bislang synthetisiert und charakterisiert wurden, sind: $[\{M_2(4,4'\text{-bpy})_3(\text{NO}_3)_4\}_n]$ (M = Co, Ni, Zn; 4,4'-bpy = 4,4'-Bipyridin),^[18] $[\{Ag(\text{teb})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\}_n]$ (teb = 1,3,5-Tris(3-cyanphenylethynyl)benzol),^[19] $[\{Zn_2(\text{btc})(\text{NO}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5\}_n]$ (btc = 1,3,5-Benzoltricarboxylat)^[1] und $[\{Zn_3(\text{bdc})_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}\}_n]$ (bdc = 1,4-Benzoldicarboxylat).^[20]

Die Säulen-Schicht-Struktur ist geeignet für den Aufbau von dreidimensionalen Netzen mit großen Kanälen.^[21] Diese Art Netz ist für den Zusammenbau organischer Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen untersucht worden, allerdings sind die erhaltenen organischen Säulen-Schicht-Strukturen ohne die eingebauten Gastmoleküle instabil.^[21, 22] Im Vergleich dazu ergeben Koordinationsnetze stabilere Strukturen.^[22] Wir haben eine neue Methode entwickelt, stabile

Säulen-Schicht-Strukturen auf der Basis von Koordinationsnetzen herzustellen (Schema 1), die uns die Synthese poröser Materialien mit verschiedenen neuen Eigenschaften der Kanäle ermöglicht. Der Komplex **1** wurde durch die Reaktion von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Na_2pzdc und Pyrazin in Wasser hergestellt. Die Kristallstruktur dieses Komplexes wurde röntgenographisch ermittelt.



Schema 1. Schematische Darstellung der Säulen-Schicht-Strukturen von $[\{Cu_2(pzdc)_2(L)\} \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$. pzdc = Pyrazin-2,3-dicarboxylat; **1**: L = pyz, x = 2; **2**: L = 4,4'-bpy, x = 5; **3**: L = pia, x = 5.

Abbildung 1 zeigt die ORTEP-Darstellung der Koordinationsumgebung des Cu^{II} -Zentrums; drei Carboxylat-Sauerstoffatome, ein pzdc-Stickstoffatom und ein Pyrazin-Stickstoffatom umgeben das Cu^{II} -Zentrum verzerrt tetragonal-

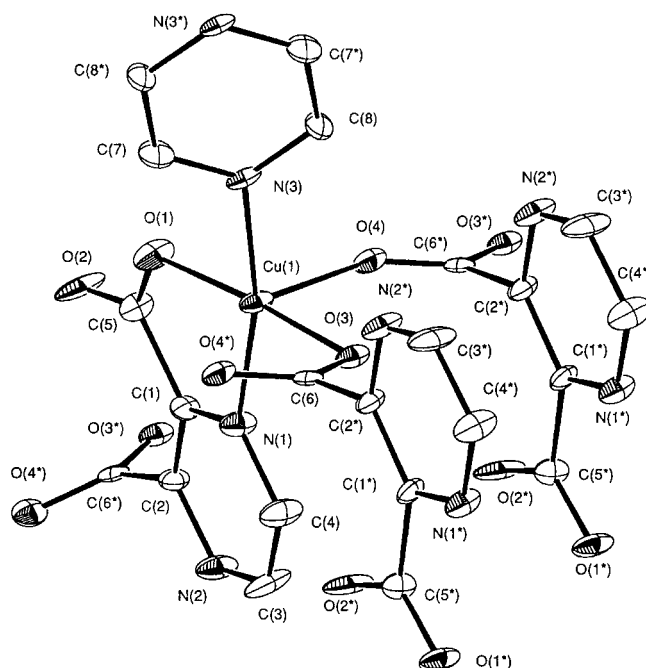


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** um ein Cu-Zentrum (Schwingungsellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cu(1)–N(1) 1.99(1), Cu(1)–N(3) 2.04(1), Cu(1)–O(1) 1.947(9), Cu(1)–O(3) 1.973(8), Cu(1)–O(4) 2.21(1); N(1)–Cu(1)–N(3) 167.8(5), N(1)–Cu(1)–O(1) 81.9(4), N(1)–Cu(1)–O(3) 95.9(4), N(1)–Cu(1)–O(4) 86.8(4), N(3)–Cu(1)–O(1) 91.0(4), N(3)–Cu(1)–O(3) 90.6(4), N(3)–Cu(1)–O(4) 103.2(4), O(1)–Cu(1)–O(3) 176.0(4), O(1)–Cu(1)–O(4) 90.4(4), O(3)–Cu(1)–O(4) 92.9(4).

[*] Prof. Dr. S. Kitagawa, Dr. M. Kondo
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-753-4979
E-mail: kitagawa@sbchem.kyoto-u.ac.jp

T. Okubo, A. Asami, S.-i. Noro, T. Yoshitomi, Dr. T. Ishii,
Dr. H. Matsuzaka
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tokyo Metropolitan University
Minami-ohsawa Hachioji, Tokyo 192-0397 (Japan)

K. Seki
Energy Conversion and
Storage Technology Applied Research Center
Research and Development Department, Osaka Gas Co., Ltd.
Torishima, Konohana-ku, Osaka 554-0051 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Kao Foundation for Arts and Science und durch Fördermittel des Japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

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

pyramidal. Der Komplex besteht aus einer zweidimensionalen $[\text{Cu}(\text{pzdc})_n]$ -Schicht und Pyrazin-Liganden, die die Schichten wie Säulen verbrücken. pzdc verbindet die drei Cu^{II} -Atome; ein pzdc-Stickstoffatom und ein Carboxylat-Sauerstoffatom binden chelatartig an das Cu^{II} -Zentrum, während beide Sauerstoffatome der anderen Carboxylatgruppe zwei Cu^{II} -Atome einzeln koordinieren. Das letzte pzdc-Stickstoffatom geht keine koordinativen Bindungen ein. Insgesamt bildet sich eine ausgedehnte neutrale Schicht in der *ac*-Ebene (Abbildung 2). Die etwa 7.5 Å dicke Schicht hat eine Faltenstruktur; sie weist keine großen Hohlräume auf, und es werden keine interpenetrierenden Netze gebildet.

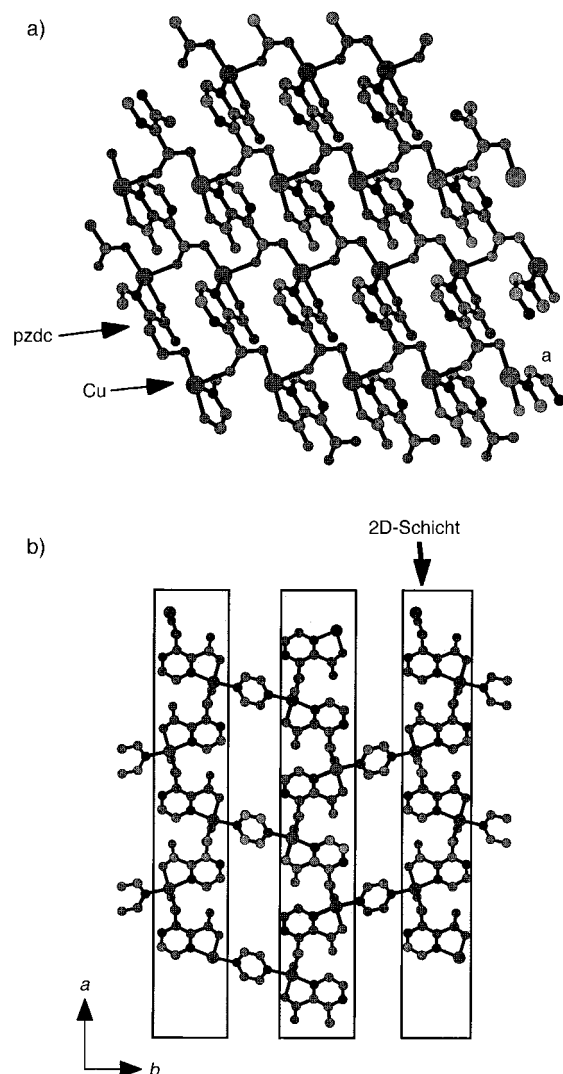


Abbildung 2. a) Ansicht der zweidimensionalen Schicht. b) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**, Ansicht entlang der *c*-Achse. Wassermoleküle und Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Koordination der pyz-Liganden an die Cu^{II} -Atome liefert eine Säulen-Schicht-Struktur, in der die zweidimensionalen Schichten etwa 3 Å voneinander getrennt sind (Abbildung 2b). Die regelmäßige Anordnung der Säulenliganden entlang der *a*-Achse in einem Abstand von etwa 11 Å hat ausgedehnte Kanäle entlang der *c*-Achse zur Folge mit Dimensionen von etwa 4×6 Å.^[23] Diese Kanäle sind mit

Wassermolekülen besetzt, die mit dem Carboxylat-Sauerstoffatom O(2) über Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{O}(5)-\text{O}(2)) = 2.91(1)$ Å) verknüpft sind.

Die Dimensionen und Eigenschaften der Kanalstrukturen in diesem Netz können durch die verwendeten Säulenliganden kontrolliert werden. Diese neue, anpassungsfähige Struktur veranlaßte uns, Koordinationsnetze mit neuen Kanaleigenschaften zu konstruieren, in denen Größen und chemische Umgebungen variiert werden können. Dafür wurden zwei Säulenliganden ausgewählt, 4,4'-bpy und pia. 4,4'-bpy ermöglicht größere Poren, während mit pia größere Kanäle erhalten werden, die spezifische Wasserstoffbrückenbindungsstellen für Gastmoleküle aufweisen. Diese beiden Komplexe wurden analog zu **1** erfolgreich synthetisiert und als Mikrokristallite erhalten. Die Bildung ähnlicher Säulen-Schicht-Strukturen wurde durch Elementaranalysen und Röntgen-Pulverdiffraktometrie (XRPD) bestätigt; dabei läßt die Verschiebung der (*0n0*)-Reflexe die verlängerte *b*-Achse von **2** (29.0 Å) und **3** (32.6 Å) erkennen (**1**: 19.849(2) Å). Dies ist im Einklang mit den Verlängerungen der entsprechenden Säulenliganden. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden die Kanaldimensionen von **2** und **3** zu etwa 9×6 Å bzw. 10×6 Å abgeschätzt.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität dieser porösen Netze wurden Thermogravimetrie(TG)-Analysen und XRPD-Messungen durchgeführt. Die TG-Kurve von **1** läßt die Freisetzung der enthaltenen Wassermoleküle bis 100 °C erkennen, zwischen 260 und 310 °C werden Ligandenmoleküle abgespalten – zwischen 100 und 260 °C wurde kein Prozeß festgestellt. Die Struktur von **1** wurde durch XRPD-Messung bei 100 °C unter vermindertem Druck untersucht. Abbildung 3 zeigt das XRPD-Diagramm im Vergleich mit dem simulierten Diagramm, nach Entfernung von Wasser aus

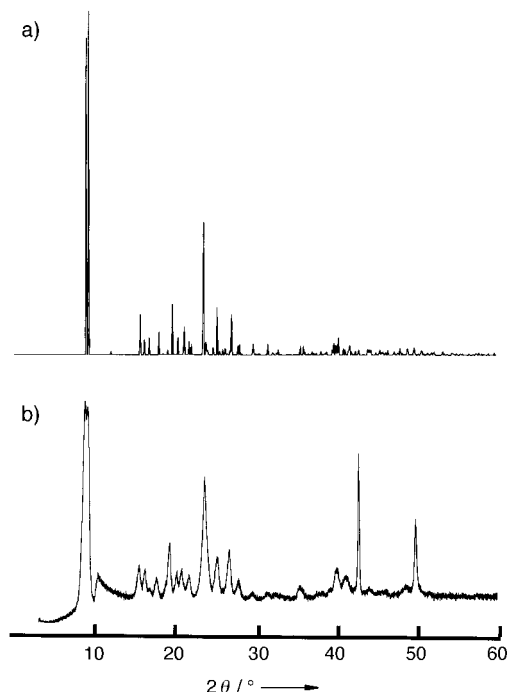


Abbildung 3. a) Simuliertes und b) experimentelles XRPD-Diagramm von **1** nach Entfernung von Wasser.

dem Einkristall-Modell von **1**. Die gute Übereinstimmung der Peaks beider Diagramme zeigt, daß das poröse Netz in dieser Phase bestehen bleibt. Dies deutet darauf hin, daß die Porosität auch in Abwesenheit der eingeschlossenen Gastmoleküle erhalten bleibt. Ähnliche Stabilität wurde auch bei den Komplexen **2** und **3** ermittelt.

Um die Funktionalität dieser synthetischen Materialien zu untersuchen, wurde ihre Fähigkeit zur Methanadsorption gemessen – die Gasadsorptionsaktivität ist eine wichtigsten Eigenschaften poröser Materialien.^[24–26] Abbildung 4 zeigt die

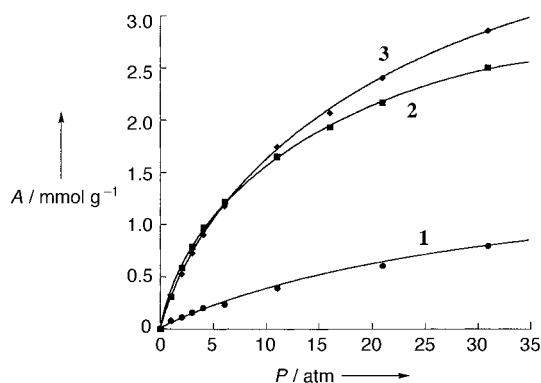


Abbildung 4. Adsorptionsisothermen für **1–3**, die mit CH₄ zwischen 1 und 36 atm erhalten wurden. A = Absolute Adsorption [mmol g^{−1}].

Ergebnisse der Experimente zur Adsorptionsaktivität der wasserfreien Komplexe **1–3** (durch Vakuumtrocknung erhalten) gegenüber Methan zwischen 1 und 31 atm. Man erkennt einen schnellen Anstieg der adsorbierten Gasmenge beim Anstieg des Drucks auf 5 atm, was darauf hindeutet, daß hier das Gas in die Kanäle diffundiert. Diese Isothermen sind vom Typ I nach der IUPAC-Klassifikation.^[27] Etwa 0.8, 2.5 und 2.9 mmol Methan werden bei 31 atm von 1.0 g der wasserfreien Proben von **1**, **2** bzw. **3** aufgenommen. Die gegenüber **1** gesteigerte Methanadsorptionsaktivität von **2** und **3** ist im Einklang mit den größeren Kanälen dieser Komplexe. Diese Aktivität ist ähnlich der von Zeolithen^[28, 29] und der eines stabilen porösen Netzes von [M₂(4,4'-bpy)₃(NO₃)₄] (M = Co, Ni, Zn),^[18] das wir kürzlich beschrieben haben.

Experimentelles

Synthese von **1**: Na₂pzdc (0.21 g, 1.00 mmol) in H₂O (20 mL) wurde langsam zu einer H₂O-Lösung (20 mL) von Cu(ClO₄)₂·6H₂O (0.37 g, 1.00 mmol) und pyz (1.0 g, 12.5 mmol) gegeben. Die erhaltenen blauen Mikrokristalle wurden abfiltriert und unter vermindertem Druck 2 h getrocknet. Ausbeute 0.26 g (90 %). C, H, N-Analyse (C₁₆H₁₂Cu₂N₆O₁₀): ber.: C 33.40, H 2.10, N 14.61; gef.: C 32.78, H 1.57, N 14.34.

Die Komplexe **2** und **3** wurden in EtOH/H₂O (1/1) analog hergestellt. C, H, N-Analyse für **2** (C₂₂H₂₂Cu₂N₆O₁₃): C 37.45, H 3.14, N 11.91; gef.: C 37.44, H 3.30, N 11.67. C, H, N-Analyse für **3** (C₂₃H₂₃Cu₂N₇O₁₄): C 36.90, H 3.10, N 13.10; gef.: C 37.63, H 3.20, N 12.23.

Röntgenstrukturanalyse von **1**: Alle Messungen wurden an einem Rigaku-AFC7R-Diffraktometer durchgeführt mit graphitmonochromatisierter MoK_α-Strahlung und einem 12-kW-Drehanoden-Generator. Die Gitterkonstanten wurden durch Kleinste-Quadrate-Verfeinerung von 25 sorgfältig zentrierten Reflexen mit 2θ-Werten zwischen 20.03 und 24.34° bestimmt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Kleinste-Quadrate-Methode, angewendet auf eine blockdiagonale Matrix, verfeinert. Die Wasserstoffatome, außer denen von Wassermole-

külen, wurden auf berechneten Lagen eingeführt, ihre Parameter aber nicht verfeinert. Die abschließende Verfeinerung wurde mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Methoden für die Nichtwasserstoffatome durchgeführt. Alle Berechnungen wurden mit dem TEXSAN-Programmpaket (Molecular Structure Corporation) durchgeführt. Kristalldaten: C₁₆H₁₂Cu₂N₆O₁₀, M_r = 575.40, orthorhombisch, Raumgruppe P2₁/c, a = 4.693(3), b = 19.849(2), c = 11.096(2) Å, β = 96.90(2)°, V = 1026.1(6) Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.862 g cm^{−3}, λ(MoK_α) = 0.71069 Å, F(000) = 576, μ(MoK_α) = 21.43 cm^{−1}, T = 25 °C, 2θ_{max} = 55.1°, 2447 gemessene Reflexe, davon 934 als beobachtet eingestuft (I > 2.00 σ(I)), 155 Parameter; R = 0.062, R_w = 0.062. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) von **1** wurden als „supplementary publication no. CCDC-103110“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Adsorptionsmessungen: Die Adsorptionsisothermen von CH₄ wurden nach beschriebenen Verfahren bestimmt.^[18, 24, 25] Die Apparatur war mit einer Cahn-R-100-Elektrowaage ausgerüstet, die sich innerhalb einer SUS-Stahldruckkammer befand, welche an zwei getrennte Zuführungen zur Evakuierung und Begasung mit Meßgas angeschlossen war. Um Kristallwasser zu entfernen, wurde die Probe (50–80 mg) vor den Messungen unter vermindertem Druck bei 25 °C getrocknet, bis keine Massenabnahme mehr festzustellen war. CH₄ wurde in die Adsorptionskammer dosiert und dann die Änderung der Probenmasse aufgezeichnet. Die gesamte Adsorptionsisotherme wurde durch Erhöhung des Adsorptionsdrucks bis auf einen Maximalwert von 31 atm erhalten.

Eingegangen am 2. Juni,

veränderte Fassung am 24. August 1998 [Z11933]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 140–143

Stichwörter: Festkörperstrukturen • Gasadsorption • Kristall-Engineering • Kupfer • Mikroporosität

- [1] O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2861–2868.
- [2] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9096–9101.
- [3] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature* **1995**, 378, 703–706.
- [4] C. Janiak, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1499–1502; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1431–1434.
- [5] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, C. Kudo, H. Kamesaki, T. Ishiyama, R. Suzuki, M. Kondo, M. Katada, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4449–4461.
- [6] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2421–2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2327–2329.
- [7] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401–10402.
- [8] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2295–2297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2127–2129.
- [9] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 295–296.
- [10] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151–1152.
- [11] O. M. Yaghi, G. Li, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 207–209.
- [12] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2755–2756.
- [13] L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325–1326.
- [14] P. C. M. Duncan, D. M. L. Goodgame, S. Menzer, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 2127–2128.
- [15] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12861–12862.
- [16] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546–1554.
- [17] R. W. Gable, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1677–1678.
- [18] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1844–1846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1725–1727.

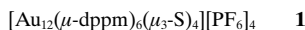
- [19] D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11 600–11 601.
- [20] H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2186–2187.
- [21] V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **1997**, *276*, 575–579.
- [22] S. C. Zimmerman, *Science* **1997**, *276*, 543–544.
- [23] Die Größe der Hohlräume wurde aus den van-der-Waals-Radien der sie aufbauenden Atome abgeschätzt.
- [24] J. L. Zuech, A. L. Hines, E. D. Sloan, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1983**, *22*, 172–174.
- [25] S.-Y. Zhang, O. Talu, D. T. Hayhurst, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1722–1726.
- [26] T. C. Golden, S. Sircar, *J. Colloid Interface Sci.* **1994**, *162*, 182–188.
- [27] IUPAC, *Pure. Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [28] Die Zeolithe 13X und 5A adsorbieren 2.3 mmol g^{-1} bzw. 2.8 mmol g^{-1} CH_4 bei 30 atm.
- [29] L. Mentastay, A. M. Woestyn, G. Zgrablich, *Adsorp. Sci. Technol.* **1994**, *11*, 123–133.

Synthese eines neuen vielkernigen lumineszierenden Gold(II)-Sulfidokomplexes**

Vivian Wing-Wah Yam,* Eddie Chung-Chin Cheng und Kung-Kai Cheung

Es besteht ein wachsendes Interesse an der Untersuchung von Cu^I -, Ag^I - und Au^I -Komplexen, insbesondere von vielkernigen Spezies. Dieses Interesse beruht auf der Tendenz dieser Metallionen zur Bildung von Clustern und Aggregaten als Ergebnis schwacher Metall-Metall-Wechselwirkungen^[1] sowie darauf, daß einige dieser Aggregate eine ausgeprägte Lumineszenz aufweisen.^[2] Unsere Gruppe hat gezeigt,^[3] daß nichtsubstituierte Chalkogenide, die eine Vielzahl von Verbrückungsarten und ungewöhnliche Strukturen aufweisen,^[4] mit Cu^I und Ag^I lösliche vierkernige Komplexe der Zusammensetzung $[\text{M}_4(\mu\text{-dppm})_4(\mu_3\text{-E})]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{PF}_6, \text{OTf}$) bilden ($\text{dppm} = \text{Bis}(\text{diphenylphosphanyl})\text{-methan}$, $\text{Tf} = \text{Trifluormethansulfonyl}$). Alle Komplexe wurden strukturell charakterisiert und hatten ausgeprägte photochemische und photochemische Eigenschaften. Vielkernige Chalkogenido-Cluster mit Cu^I und Ag^I wurden auch von Fenske und Mitarbeitern beschrieben.^[5] Allerdings sind vergleichsweise wenige Beispiele für Au^I -Sulfidokomplexe bekannt,^[6] insbesondere für solche mit verbrückenden Phosphanen.^[6a, 7] Zu den Beispielen für Au^I -Sulfidospezies mit einzähnigen Phosphanliganden gehören das bekannte $[\text{S}(\text{AuPPh}_3)_3]^+_{[6b,c]}$ und der noch nicht so lange bekannte Komplex $[\text{Au}_4(\mu_3\text{-S})(\text{PPh}_3)_4]^{2+}_{[6f]}$. Weil der dppm -Ligand eine

größere Tendenz zur Verbrückung von Metallzentren aufweist als zu deren Chelatisierung, wurden Versuche unternommen, ihn für die Herstellung von vielkernigen Au^I -Chalkogenid-Komplexen zu nutzen. Hier beschreiben wir die Synthese und strukturelle Charakterisierung von **1**, eines vielkernigen lumineszierenden Au^I - μ_3 -Sulfidokomplexes mit verbrückenden dppm -Liganden.



Die Reaktion von $[\text{Au}_2\text{Cl}_2(\text{dppm})]^{[8]}$ mit H_2S in Ethanol/Pyridin, anschließendes Entfernen von Pyridiniumchlorid aus dem festen Rückstand durch Waschen mit Wasser und eine nachfolgende Metathesereaktion mit NH_4PF_6 in Methanol lieferte **1**. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether erhielt man **1** in Form schwachgelber Kristalle in 85% Ausbeute. Die Bildung von **1** wurde durch eine Elementaranalyse, Fast-atom-bombardment(FAB)- und Elektrospray-Ionisations(ESI)-Massenspektrometrie sowie durch ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie^[9] bestätigt.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** bei Raumtemperatur weist zwei Singuletts bei $\delta = 28.2$ und 29.8 im Verhältnis von 1:2 auf, während im ^1H -NMR-Spektrum drei Multipletts auftreten, die den Methylen-Signalen des dppm -Liganden zugeordnet werden können. Die Tatsache, daß nur zwei Arten von ^{31}P -Signalen und drei Arten von Methylen-Signalen für **1** gefunden werden, deutet darauf hin, daß **1** in Lösung fluktuierend vorliegt. Möglicherweise findet ein Umklappen der $\text{Au}_2(\mu\text{-dppm})$ -Ringe statt, wie es häufig bei anderen $\text{M}_2(\mu\text{-dppm})_2$ -Systemen beobachtet wird.^[10] Ein Strukturvorschlag für **1** in Lösung (anhand der auf der NMR-Zeitskala gemittelten Daten) ist in Abbildung 1 wiedergegeben und läßt

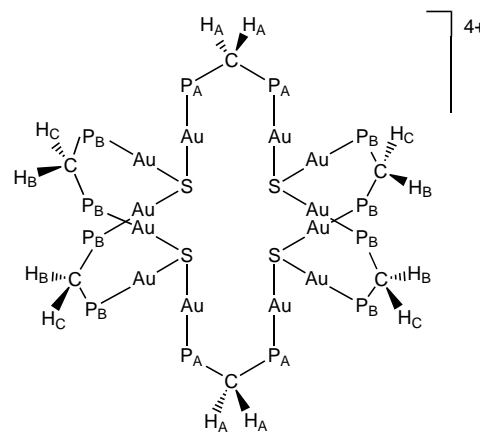


Abbildung 1. Auf der NMR-Zeitskala gemittelter Strukturvorschlag für das Kation von **1** in Lösung.

auf eine lokale D_{2h} -Symmetrie schließen. Eine lokale D_{2h} -Umgebung würde das Vorhandensein von zwei und von drei unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Phosphoratome bzw. der Methylenprotonen erklären, die in Abbildung 2 als P_A und P_B bzw. H_A , H_B und H_C bezeichnet werden.

Die Struktur von **1** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 2).^[11] Sie besteht aus vier Au_3S -Einheiten, die durch sechs verbrückende dppm -Ligan-

[*] Prof. V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, Dr. K.-K. Cheung
Department of Chemistry
The University of Hong Kong
Pokfulam Road, Hong Kong SAR (China)
Fax: (+852) 2857-1586
E-mail: wwyam@hkucc.hku.hk

[**] Diese Arbeit wurde vom Research Grants Council und der University of Hong Kong (V.W.-W.Y.) sowie durch ein Doktoranden-Stipendium der University of Hong Kong (E.C.-C.C.) gefördert.