Bei der verwendeten SPR-Apparatur handelt es sich um eine Eigenentwicklung.[18] Für die Durchführung der einzelnen Syntheseschritte wurden mit einer 40 nm dicken Goldschicht bedampfte Glassubstrate mit der entsprechenden Reaktionslösung inkubiert. Zum Abschluß der jeweiligen Reaktion wurde die Goldoberfläche mit dem auch für die Reaktionslösung verwendeten Lösungsmittel gespült. Die Modifikation der Goldoberfläche wurde kontinuierlich anhand von Online-Messungen der reflektierten Intensität nahe dem SPR-Resonanzwinkel verfolgt. Die Adsorption organischer Moleküle an die Oberfläche verschob die Resonanzkurve zu höheren Winkeln, was einen Anstieg der reflektierten Intensität zur Folge hatte (Beispiel siehe Abbildung 4). Zusätzlich wurde aus der Winkelabhängigkeit die optische Filmdicke der einzelnen Monoschichten bestimmt (Einzelheiten zur Auswertung von SPR-Messungen findet man bei Boncheva et al.[8c]).

Die FTIR-Spektren wurden mit einem Bruker-IFS-28-Spektrometer, das mit einem HgCdTe-Detektor ausgestattet war, wie im Detail von Liley et al.[12] beschrieben aufgezeichnet. Ein trapezförmiger Zn/Se-ATR-Kristall (Einfallwinkel 45°) wurde einseitig mit einem 10 nm dicken Goldfilm thermisch bedampft. Die goldbedampfte Seite wurde so gegen eine Teflonzelle gepreßt, daß eine wasserdichte Verbindung entstand. Nach jeder chemischen Modifikation der Goldoberfläche wurde der ATR-Kristall mit dem jeweiligen reinen Lösemittel gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Es wurden jeweils 1000 Einzelspektren aufsummiert; Wasserdampfbanden wurden von den Spektren subtrahiert.

Die TOF-SIMS-Spektren wurden an einem kommerziellen TOF-SI-Massenspektrometer, TRIFT[19] der Firma Ch. Evans & Comp., gemessen. Gallium-Primärionen (15 kV) wurden in einer mit 5 kHz und einer Pulsbreite von 8 ns gepulsten Flüssigmetallionenquelle erzeugt. Die Gesamtionendosis pro Spektrum war kleiner als $10^{11}\,cm^{-2}$. Es handelte sich somit um statische, d. h. zerstörungsfreie SIMS. Die Aufladung der Oberfläche wurde durch den Beschuß mit einem niederenergetischen Elektron (20 eV) auf acht Ionenpulse kompensiert.

Eingegangen am 21. September 1998 [Z12433]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 696 – 699

Stichwörter: Dünne Filme · IR-Spektroskopie · Molekulare Erkennung · Oberflächenchemie · Templatsynthesen

[1] a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, CA, **1991**; b) J. H. Fendler, *Membrane-Mimetic Approach to Advanced Materials*, Springer, Berlin, **1994**; c) D. K. Schwartz, *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 241 – 334; d) *Biomolecular Self-Assembling Materials: Scientific and Technological Frontiers* (National Research Council), National Academy Press, Washington, DC, **1996**.

[2] a) A. Kumar, G. M. Whitesides, *Science* **1994**, *263*, 60 – 62; b) M. Liley, D. Gourdon, D. Stamou, U. Meseth, T. M. Fischer, C. Lautz, H. Stahlberg, H. Vogel, N. A. Burnham, C. Duschl, *Science* **1998**, *280*, 273 – 275.

[3] a) K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley-Interscience, New York, **1992**; b) *Nanoparticles and Nanostructured Films* (Hrsg.: J. H. Fendler), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**.

[4] M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1996**, *25*, 55 – 78.

[5] a) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437 – 463; b) G. M. Whitesides, C. B. Gorman in *Handbook of Surface Imaging and Visualization* (Hrsg.: A. T. Hubbard), CRC Press, Boca Raton, FL, **1995**, S. 713 – 732.

[6] a) M. Stelzle, G. Weismüller, E. Sackmann, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2974 – 2981; b) E.-L. Florin, H. E. Gaub, *Biophys. J.* **1993**, *64*, 375 – 383; c) A. L. Plant, *Langmuir* **1993**, *9*, 2764 – 2767; d) H. Lang, C. Duschl, H. Vogel, *Langmuir* **1994**, *10*, 197 – 210; e) C. Steinem, A. Janshoff, W.-P. Ulrich, M. Sieber, H.-J. Galla, *Biochim. Biophys. Acta* **1996**, *1279*, 169 – 180.

[7] a) M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Langmuir* **1994**, *10*, 3607 – 3614; b) S. Heyse, H. Vogel, M. Sänger, H. Sigrist, *Protein Sci.* **1995**, *4*, 2532 – 2544.

[8] a) E. Sackmann, *Science* **1996**, *271*, 43 – 48; b) A. Bardea, E. Katz, A. F. Bückmann, I. Willner, *J. Am Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9114 – 9119; c) M. Boncheva, H. Vogel, *Biophys. J.* **1997**, *73*, 1056 – 1072; d) „Affinity Biosensing: Techniques and Protocols“: B. Liedberg, K. Johansen in *Methods in Biotechnology*, *Vol. 7* (Hrsg.: K. R. Rogers, A. Mulchadani), Humana Press, New York, **1998**, S. 31 – 53; e) T. Stora, S. Heyse, E. Schmid, J. H. Lakey, H. Vogel, *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, *85507*, 319 – 338.

[9] a) C. Duschl, M. Liley, H. Vogel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1361 – 1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1274 – 1276; b) M. Mrksich, G. M. Whitesides, *Trends Biotechnol.* **1995**, *13*, 228 – 235; c) L. A. Chrisley, C. E. O'Ferrall, B. J. Spargo, C. S. Dulcey, J. M. Calvert, *Nucl. Acids Res.* **1996**, *24*, 3040 – 3047; d) P. Heiduschka, W. Göpel, W. Beck, W. Kraas, S. Kienle, G. Jung, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 667 – 672; e) J. T. Groves, N. Ulman, S. Boxer, *Science* **1997**, *275*, 651 – 653.

[10] L. Scheibler, P. Dumy, D. Stamou, C. Duschl, H. Vogel, M. Mutter, *Tedrahedron* **1998**, *54*, 3725 – 3734.

[11] L. Scheibler, Dissertation, Universität Lausanne, **1998**.

[12] M. Liley, T. A. Keller, C. Duschl, H. Vogel, *Langmuir* **1997**, *13*, 4190 – 4192.

[13] a) D. J. van den Heuvel, R. P. H. Koyman, J. W. Drijfhout, G. W. Welling, *Anal. Biochem.* **1993**, *215*, 223 – 230; b) C. Duschl, A. F. Sevin-Landais, H. Vogel, *Biophys. J.* **1996**, *70*, 1985 – 1995.

[14] P. Dumy, I. Eggleston, S. Cervigni, U. Sila, X. Sun, M. Mutter, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1255 – 1258.

[15] K. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 30 – 33.

[16] a) P. E. Dawson, S. B. H. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7263 – 7266; b) A. Nefzi, X. Sun, M. Mutter, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 229 – 230; c) L. E. Canne, A. R. Ferredamare, S. K. Burley, S. B. H. Kent, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2998 – 3007; d) J. Shao, J. Tam, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3893 – 3899; e) T. W. Muir, *Structure* **1995**, *3*, 649 – 652; f) T. W. Muir, M. J. Williams, M. H. Ginsberg, S. B. H. Kent, *Biochemistry* **1994**, *33*, 7701 – 7708.

[17] C. Duschl, M. Liley, G. Corradin, H. Vogel, *Biophys. J.* **1994**, *67*, 1229 – 1237.

[18] S. Terrettaz, T. Stora, C. Duschl, H. Vogel, *Langmuir* **1993**, *9*, 1361 – 1369.

[19] B. Schueler, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **1992**, *3*, 119 – 139.

Ein funktionalisiertes Heterocuban mit zahlreichen intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen**

Musa A. Said, Herbert W. Roesky,*
Carsten Rennekamp, Marius Andruh,
Hans-Georg Schmidt und Mathias Noltemeyer

Professor Alan H. Cowley zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Verwendung von anorganischen Käfigverbindungen als molekulare Baueinheiten für das gezielte Design von Materialien ist ein attraktiver und herausfordernder Weg für Materialwissenschaftler. Ein Beispiel für eine potentiell sehr

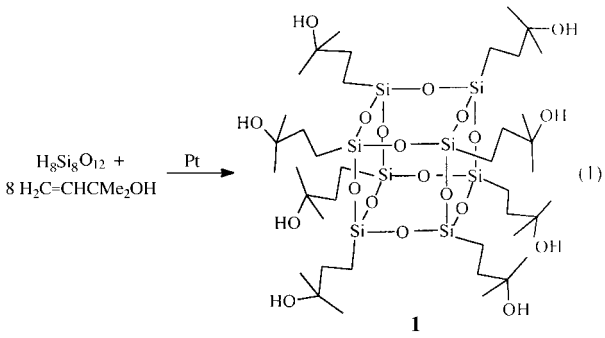
[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. M. A. Said, Dipl.-Chem. C. Rennekamp, Dr. M. Andruh, H.-G. Schmidt, Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-393-373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Witco GmbH und der Volkswagen-Stiftung gefördert. M.A.S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. C.R. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim, 1999 0044-8249/99/11105-0702 $ 17.50+.50/0

nützliche Verbindungsklasse sind die Silicat-Käfigverbindungen $(RSiO_{1.5})_n$ (R = organischer oder anorganischer Rest).[1–6] Sie wurden als dreidimensionale Baueinheiten für die Synthese neuer Materialien, z. B. als Ausgangsverbindungen für Keramiken und als Modelle, in zahlreichen Bereichen verwendet.[1, 3, 4] Darüber hinaus erreichte man eine erstaunliche strukturelle Vielfalt der kubischen Silicatspezies $[Si_8O_{20}]^{8-}$ durch den Einsatz unterschiedlicher kationischer, oberflächenaktiver Stoffe.[7, 8] Dieses Verfahren bietet mögliche Anwendungen für die Herstellung von hochgeordneten mesoporösen Festkörpern und organisch-anorganischen, nanostrukturierten Verbindungen sowie als Modelle in der Biomimetik.[8]

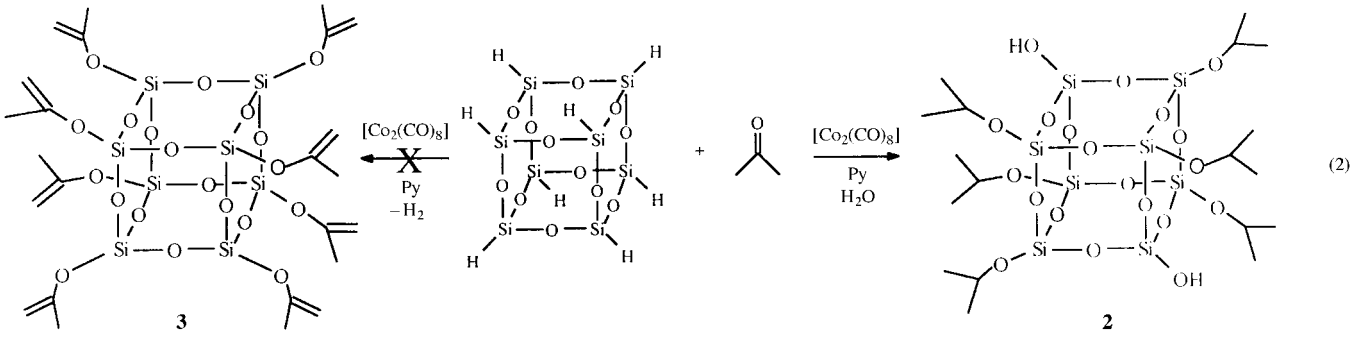
Im Hinblick auf die Entwicklung einer generellen Methode für die Synthese von metallhaltigen Siloxanderivaten[9, 10] und hochfunktionalisierten Silsesquioxanen und um die Untersuchungen an Silicaten zu unterstützen, berichten wir hier über eine einfache Synthese von $(Si_8O_{12})(CH_2CH_2CMe_2OH)_8$ **1**. Derartige vollständig kondensierte Oligosilsesquioxane (POSS) sind recht attraktiv, weil sie reaktive $SiCH_2CH_2CMe_2$-Hydroxygruppen enthalten, die ihre Verwendung als Liganden in der Komplexchemie von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen ermöglicht. Darüber hinaus nehmen wir an, daß die bei **1** vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen bedeutsam für die Bildung neuer supramolekularer Netzwerke durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen sein könnten. Endo et al. haben bei porösen organischen Struktureinheiten die Selbstorganisation über Wasserstoffbrückenbindungen beschrieben.[11] **1** ist außerdem aus der Perspektive des Kristall-Engineerings eine neue Art von Festkörper; zukünftig könnte der Schlüssel zur Herstellung von Materialien mit voraussagbaren Kristallstrukturen in der gezielten Synthese von Kristallbaueinheiten liegen, die bezüglich ihrer Wasserstoffbrücken-Donor/Acceptor-Eigenschaften komplementär sind.[12]



1

Platinkatalysierte Hydrosilylierungen von $H_8Si_8O_{12}$ führen zu einer Reihe funktionalisierter Silsesquioxane.[6, 14–16] Bei den Produkten handelt es sich jedoch in der Regel um Isomerengemische, die durch α- und β-Additionen an die entsprechenden Alkene zustande kommen. Um die Zahl der Nebenprodukte zu verringern, haben wir den sterischen Anspruch an der β-Position erhöht.[14, 15] So ließ sich durch die Verwendung von 3,3-substituierten α-Alkenen die β-Addition unterdrücken. Die Reaktion von $H_8Si_8O_{12}$ mit $H_2C{=}CHCMe_2OH$ führte in hoher Ausbeute zur Käfigverbindung **1**, die spontan aus der Lösung in Form farbloser Kristalle ausfiel. Um größere Mengen an **1** zu erhalten, kann die Reaktion problemlos in entsprechend größerem Maßstab durchgeführt werden. Der einfache Zugang zu **1** ermöglicht die Synthese einer großen Zahl neuer organisch-anorganischer Hybridverbindungen.

Wir berichten hier außerdem über die Synthese von $(Si_8O_{12})(OCHMe_2)_6(OH)_2$ **2**, das aus der Behandlung von $H_8Si_8O_{12}$ mit Aceton im Überschuß in Gegenwart eines Cobaltkatalysators in *n*-Hexan erhalten wurde [Gl. (2)].



3 **2**

Dabei planten wir eigentlich die Synthese der Käfigverbindung **3**, die als gezielt hergestellte molekulare Baueinheit nützlich wäre, doch beim langsamen Verdampfen von 75% des Lösungmittels aus der Reaktionslösung an der Luft über sechs Wochen kristallisierte **2** aus (35% Ausbeute). Zu erwähnen ist, daß für die Herstellung von linearen Polymeren auf POSS-Basis POSS-Moleküle mit ein oder zwei reaktiven funktionellen Gruppen wesentlich erstrebenswerter sind.[17] Das langsame und vollständige Entfernen der Mutterlösung von **2** führt zur Bildung einiger weiterer Kristalle und einer öligen Substanz. Die Kristalle wurden durch Elementaranaly-

se als $(i\mathrm{PrO})_8Si_8O_{12}$ identifiziert. Innerhalb von sechs Wochen fand offensichtlich keine vollständige Hydrolyse statt, die die Ausbeute an **2** aus $(i\mathrm{PrO})_8Si_8O_{12}$ weiter erhöht hätte.

Die Käfigverbindungen **1** und **2** wurden sowohl ^{1}H- und ^{29}Si-NMR-spektroskopisch als auch IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert. Im ^{29}Si-NMR-Spektrum von **1** tritt ein Signal bei $\delta = -64.9$ auf, wogegen das Spektrum von **2** in guter Übereinstimmung mit der Festkörperstruktur zwei Signale bei $\delta = -103.3$ und 103.0 enthält. Die Strukturen beider Verbindungen sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt. Die interessanteste Eigenschaft des oktameren Käfigs **1** sind die Wasserstoffbrückenbindungen, die zur Bildung neuer supramolekularer Netzwerke führen (Abbildung 3). Die Cluster sind über alle Ecken so untereinander verbunden, daß sich Hohlräume bilden. Als Folge davon sind intramolekulare Wechselwirkungen der $CH_2CH_2CMe_2OH$-Gruppen von **1** vernachlässigbar. In der Kompensation des sterischen Anspruchs der acht $CH_2CH_2CMe_2OH$-Gruppen spiegelt sich die Flexibilität des Si_8O_{12}-Gerüstes wider.

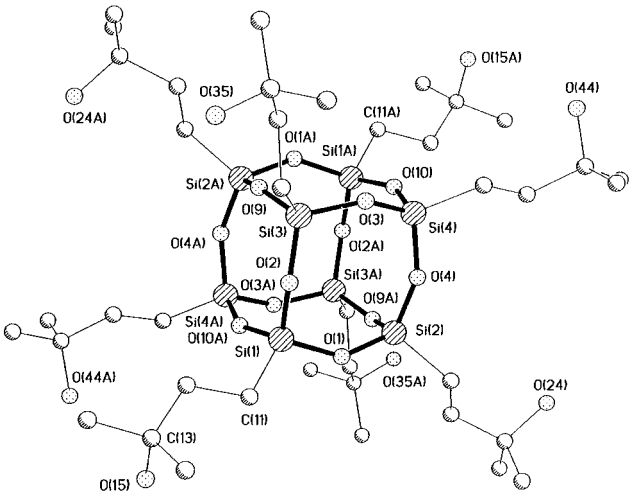


Abbildung 1. Struktur von $\mathbf{1}\cdot\mathrm{THF}\cdot 2H_2O$ im Kristall.[21a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)-O(1) 1.626(2), Si(1)-O(2) 1.626(2), O(1)-Si(2) 1.628(2), Si(2)-O(4) 1.621(2), O(2)-Si(3) 1.619(2), Si(3)-O(3) 1.625(2), O(3)-Si(4) 1.625(2), Si(4)-O(4) 1.622(2), Si(1)-C(11) 1.838(2), C(13)-O(15) 1.439(3); Si(1)-O(1)-Si(2) 142.32(10), O(1)-Si(1)-O(2) 109.45(8), O(2)-Si(1)-C(11) 109.84(9). Wasserstoffatome, Tetrahydrofuran- und Wassermoleküle wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

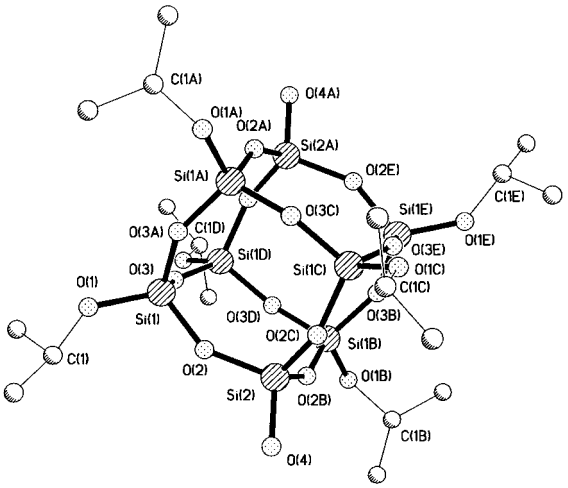


Abbildung 2. Struktur von **2** im Kristall.[21b] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si(1)-O(1) 1.599(8), Si(1)-O(3) 1.586(7), Si(1)-O(2) 1.607(7), Si(2)-O(4) 1.553(14), O(1)-C(1) 1.370(2); O(3)-Si(1)-O(2) 107.9(4), C(1)-O(1)-Si(1) 129.0(9), Si(2)-O(2)-Si(1) 148.5(5), O(4)-Si(2)-O(2) 109.6(3). Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

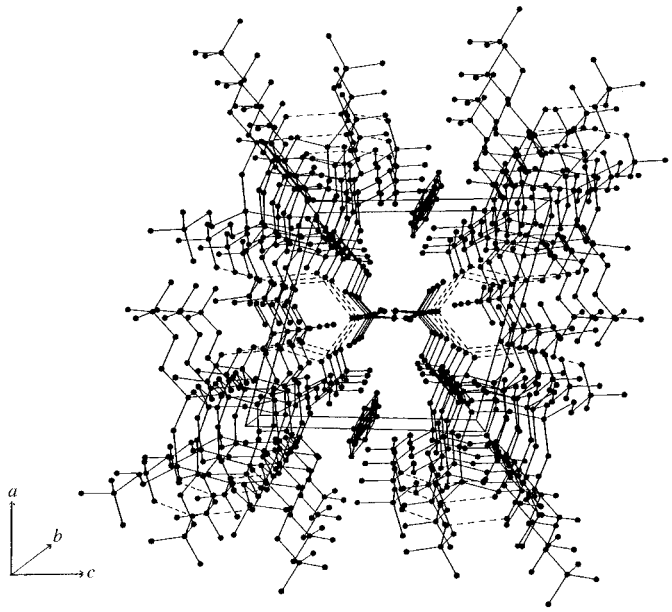


Abbildung 3. Packung von **1** im Kristall. O–H···O-Wasserstoffbrücken im Kristall von **1** wurden als gestrichelte Linien gezeichnet.

Einige weitere chemische Besonderheiten der Struktur von **1** sollten betont werden: Zwei Wassermoleküle wurden durch den Katalysator $(H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O)$ während der Kristallisation aus Tetrahydrofuran und *n*-Hexan eingeführt. Der durch O–H···O-Bindungen entstehende Hohlraum fungiert als Wirt für zwei Wassermoleküle und ein THF-Molekül, die durch schwache Wechselwirkungen an unterschiedlichen Positionen fixiert sind. Die Gastmoleküle sind nicht miteinander verbunden; die beiden Wassermoleküle sind 4 Å voneinander entfernt und über Wasserstoffbrückenbindungen an die Käfige geknüpft. Der Querschnitt der Hohlräume beträgt 8–9 Å, und die effektiven Dimensionen sind ungefähr $3\times 3\times 8$ Å^3. Röntgenpulverdiffraktometrie-Untersuchungen ergaben, daß Erhitzen von **1** (130 °C bei 0.01 Torr) zu einer Strukturumwandlung führt. Obwohl **2** zwei Hydroxygruppen an entgegengesetzten Würfelecken aufweist, treten ähnliche Wasserstoffbrückenbindungen in **2** überraschenderweise nicht auf. Die Hydroxygruppen in **2** sind jeweils auf eine Isopropylgruppe des benachbarten Käfigs ausgerichtet. Die Si-O- und die Si-C-Bindungslängen sowie die O-Si-O-, Si-O-Si- und O-Si-C-Winkel der Verbindungen **1** und **2** stimmen mit den entsprechenden Parametern der bekannten, vollständig charakterisierten oktameren Silsesquioxane überein.[18–20]

Wir haben somit ein direktes Verfahren für die Synthese eines Hydroxy-substituierten Silsesquioxangerüsts entwik-

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim, 1999 0044-8249/99/11105-0704 $ 17.50+.50/0

kelt. Darüber hinaus konnten wir den Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf den Aufbau neuer supramolekularer Netzwerke darlegen. Dieses Ergebnis ist ein wichtiger Fortschritt bei der Entwicklung der Silsesquioxane als Modelle für funktionalisierte Silicate.

Experimentelles

1: O_h-$H_8Si_8O_{12}$ (0.50 g, 1.18 mmol), 2-Methyl-3-buten-2-ol (3 mL, 28.70 mmol), $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$ (10 mg) und *n*-Hexan (20 mL) werden in einen Druckreaktor aus Glas gefüllt, der 3 h auf 120 °C erhitzt wird, wobei sich ein weißer Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung kühlt man auf Raumtemperatur ab, filtriert und erhält 0.95 g (72 %) analytisch reines **1**. Weitere Reinigung erreicht man durch Kristallisation aus einer Mischung aus Tetrahydrofuran und *n*-Hexan (10:1); man erhält 0.80 g (62 %) **1** als farblose Kristalle. (**1** kann auch aus einer Mischung aus Aceton und *n*-Hexan (1:5) in gleicher Ausbeute erhalten werden, die Kristalle aus dieser Lösungsmittelmischung sind allerdings nicht für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.) Schmp. 275 °C; ^{1}H-NMR (200 MHz, $(CD_3)_2CO$): $\delta =$ 0.721 (m, 16 H; $CH_2CH_2C(CH_3)_2OH$), 1.14 (s, 48 H; $CH_2CH_2C(CH_3)_2OH$), 1.57 (m, 16 H; $CH_2CH_2C(CH_3)_2OH$), 3.22 (br., 8 H; $CH_2CH_2C(CH_3)_2OH$); ^{29}Si-NMR (50 MHz, $(CD_3)_2CO$): $\delta = -64.9$; IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} =$ 3384, 1115.9 cm^{-1}; Elementaranalyse (nach Trocknen im Vakuum bei 50 °C): ber. für $C_{40}H_{88}O_{20}Si_8$: C 43.14, H 7.96, Si 20.17; gef.: C 43.10, H 7.80, Si 19.55.

2: In einem Druckreaktor aus Glas wird zu O_h-$H_8Si_8O_{12}$ (0.30 g, 0.71 mmol) und $[Co_2(CO)_8]$ (0.037 g, 0.11 mmol) Pyridin (0.012 g, 0.16 mmol) und danach wasserfreies Aceton (5 mL) gegeben. Die Mischung erhitzt man 5 h bei 40 °C und anschließend 15 h bei 70 °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein Rückstand, der mit *n*-Hexan versetzt wird. Farblose Kristalle von **2** fallen in 35 % Ausbeute (0.22 g) innerhalb von sechs Wochen aus. Schmp. 250 °C; ^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta =$ 1.15 (d, 36 H; $CH(CH_3)_2$), 4.28 (sept, 6 H; $CH(CH_3)_2$/1 H; OH (Überlagerung)); ^{29}Si-NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = -103.3$ (s, 6 Si; $SiOCHMe_2$), -103.0 (s, 2 Si; SiOH); IR (KBr, Nujol): $\tilde{\nu} =$ 3411.3 cm^{-1}; Elementaranalyse: ber. für $C_{18}H_{44}O_{20}Si_8$: C 26.84, H 5.47, Si 27.93; gef.: C 26.47, H 5.32, Si 27.85.

Eingegangen am 23. Juli,
veränderte Fassung am 3. Dezember 1998 [Z 12195]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 661 – 664

Stichwörter: Käfigverbindungen · Silicium · Wasserstoffbrücken

[1] a) P. G. Harrisson, R. Kannengiesser, *Chem. Commun.* **1996**, 415; b) P. G. Harrisson, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 141.
[2] a) P. A. Agaskar, *J. Chem Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1024; b) P. A. Agaskar, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2707.
[3] a) D. Hoebbel, I. Pitsch, D. Heidermann, H. Jancke, W. Hiller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *583*, 133; b) D. Hoebbel, K. Endres, T. Reinert, I. Pitsch, *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *176*, 179; c) M. Wiebcke, D. Hoebbel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2451.
[4] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.
[5] F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 586.
[6] A. Tsuchida, C. Bolln, F. G. Sernetz, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2818.
[7] C. A. Fyfe, G. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9709.
[8] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, *267*, 1138.
[9] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205.
[10] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183.
[11] a) K. Endo, T. Sawaki, M. Koyanagi, K. Kobayashi, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8341; b) K. Endo, T. Ezuhara, M. Koyanagi, H. Masuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 499.
[12] a) M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 283; b) G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1997**, 1475.
[13] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 33.
[14] A. R. Bassindale, T. E. Gentle, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 1319.
[15] F. J. Feher, K. D. Wyndham, *Chem. Commun.* **1998**, 323.
[16] I. Ojima, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, *Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1989**, S. 1479 – 1526, zit. Lit.
[17] a) J. D. Lichtenhan in *Silsesquioxane-Based Polymers* (Hrsg.: J. C. Salamone), Wiley, New York, **1996**; b) J. D. Lichtenhan, Y. A. Otonari, M. J. Carr, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8435; c) J. D. Lichtenhan, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *5*, 93.
[18] C. Bonhomme, P. Tolédano, J. Maquet, J. Livage, L. Bonhomme-Coury, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1997**, 1617.
[19] G. Calzaferri, R. Imhof, K. W. Törnroos, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1994**, 3123.
[20] G. Koellner, U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1989**, *45*, 1106.
[21] a) Kristallstrukturanalyse von $\mathbf{1}\cdot THF\cdot 2H_2O$:[21c] $C_{44}H_{100}O_{23}Si_8$, $M_r =$ 1221.96, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.865(2)$, $b = 12.251(2)$, $c =$ 12.322(2) Å, $\alpha = 70.471(0)$, $\beta = 74.136(13)$, $\gamma = 81.244(8)°$, $V =$ 1.6201(5) nm^3, $Z = 1$, $\rho_{ber.} = 1.252$ Mg m^{-3}, $\mu = 0.234$ mm^{-1}, $F(000) =$ 660; 6191 gesammelte Reflexe, davon 5723 unabhängig ($R_{int} =$ 0.0307) und 5714 als beobachtet eingestuft, 1 Restraint, 341 Parameter. Bereich der gesammelten Daten: $3.54 \le 2\theta \le 25.08°$. Endgültige *R*-Werte: $R1 = \Sigma ||F_o| - |F_c||/\Sigma |F_o| = 0.0428$, $wR2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma wF_o^4]^{1/2} = 0.1174$ für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $R1 =$ 0.0470, $wR2 = 0.1263$ für alle Daten; GOF $= [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma(n - p)]^{1/2} = 1.071$; max./min. Restelektronendichte 933/ − 690 e nm^{-3}. b) Kristallstrukturanalyse von **2**:[21c] $C_{24}H_{56}O_{20}Si_8$, $M_r = 889.41$, rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 15.444(2)$, $b = 15.444(2)$, $c =$ 16.749(3) Å, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 120°$, $V = 3.459.8(10)$ nm^3, $Z = 3$, $\rho_{ber.} = 1.281$ Mg m^{-3}, $\mu = 0.298$ mm^{-1}, $F(000) = 1416$; 1926 gesammelte Reflexe, davon 711 unabhängig ($R_{int} = 0.0617$) und 709 als beobachtet eingestuft. 0 Restraints, 76 Parameter. Bereich der gesammelten Daten: $3.65 \le 2\theta \le 19.94°$. Endgültige *R*-Werte: $R1 = 0.1014$, $wR2 =$ 0.2790 für Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $R1 = 0.1234$, $wR2 = 0.3502$ für alle Daten; GOF $= 1.022$; max./min. Restelektronendichte 645/ − 455 e nm^{-3}. c) Farblose, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Mischung aus Tetrahydrofuran und *n*-Hexan für **1** und aus *n*-Hexan für **2** erhalten. Ein geeigneter Kristall der jeweiligen Verbindung wurde auf einer Glasfaser montiert und mit Paraffinöl bedeckt. Die Reflexe wurden mit einem Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer (bei -150 °C für beide Verbindungen) mit Graphit-monochromatisierter $Mo_{K\alpha}$-Strahlung (0.71073 Å) gesammelt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-90)[22] und alle Daten gegen F^2 nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren mit SHELXL-93 verfeinert.[23] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden an den geometrisch berechneten Positionen eingesetzt und nach dem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. 102 246 and 102 247“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
[22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
[23] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *Programm für die Strukturverfeinerung*, Universität Göttingen, **1993**.

 © WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim, 1999 0044-8249/99/11105-0705 $ 17.50+.50/0