

Stichwörter: Fluoreszenzspektroskopie • Hammerhead-Ribozym • Ribozyme • Screening-Verfahren

- [1] K. R. Birikh, P. A. Heaton, F. Eckstein, *Eur. J. Biochem.* **1997**, *245*, 1–16; B. Bramlage, E. Luzi, F. Eckstein, *Trends Biotechnol.* **1998**, *16*, 434–438.
- [2] N. Usman, D. T. Stinchcomb in *Catalytic RNA*, Vol. 10 (Hrsg.: F. Eckstein, D. M. J. Lilley), Springer, Berlin, **1996**, S. 243–264.
- [3] N. Lan, R. P. Howrey, S.-W. Lee, C. A. Smith, B. A. Sullenger, *Science* **1998**, *280*, 1593–1596; D. J. Weatherall, *Curr. Biol.* **1998**, *8*, R696–R698.
- [4] P. D. Good, A. J. Krikos, S. X. Li, E. Bertrand, N. S. Lee, L. Giver, A. Ellington, J. A. Zaia, J. J. Rossi, D. R. Engelke, *Gene Ther.* **1997**, *4*, 45–54.
- [5] D. Looney, M. Yu in *Methods in Molecular Biology: Ribozyme Protocols*, Vol. 74 (Hrsg.: P. C. Turner), Humana, Totowa, NJ, **1997**, S. 469–486.
- [6] R. E. Christoffersen, *Nature Biotechnol.* **1997**, *15*, 483–484.
- [7] X. Yang, Y. Yie, F. Zhu, Y. Liu, L. Kang, X. Wang, P. Tien, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 4861–4865.
- [8] J. Haseloff, W. L. Gerlach, *Nature* **1988**, *334*, 585–591.
- [9] H. Chen, G. Ferbeyre, R. Cedergren, *Nature Biotechnol.* **1997**, *15*, 432–435; J. M. Burke, *Nature Biotechnol.* **1997**, *15*, 414–415.
- [10] E. Jankowsky, B. Schwenzer, *Eur. J. Biochem.* **1998**, *254*, 129–134.
- [11] R. Hormes, M. Homann, I. Oelze, P. Marschall, M. Tabler, F. Eckstein, G. Szakiel, *Nucleic Acids Res.* **1997**, *25*, 769–775.
- [12] V. Patzel, G. Szakiel, *Nature Biotechnol.* **1998**, *16*, 64–68.
- [13] K. J. Livak, S. J. A. Flood, J. Marmaro, W. Giusti, K. Deetz, *PCR Methods Appl.* **1995**, *4*, 357–362.
- [14] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescent Spectroscopy*, Plenum, New York, **1983**.
- [15] A. Berkessel, R. Riedl, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1518–1520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1481–1483.
- [16] T. Tuschl, C. Gohlke, T. M. Jovin, E. Westhof, F. Eckstein, *Science* **1994**, *266*, 785–789.
- [17] N. G. Walter, K. J. Hampel, K. N. Brown, J. M. Burke, *EMBO J.* **1998**, *17*, 2378–2391.
- [18] P. M. Holland, R. D. Abramson, R. Watson, D. H. Gelfand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 7276–7280.
- [19] T. A. Perkins, J. Goodchild in *Methods in Molecular Biology: Ribozyme Protocols*, Vol. 74 (Hrsg.: P. C. Turner), Humana, Totowa, NJ, **1997**, S. 221–229.
- [20] T. A. Perkins, D. E. Wolf, J. Goodchild, *Biochemistry* **1996**, *35*, 16370–16377.
- [21] M. Fedor, O. C. Uhlenbeck, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1990**, *87*, 1668–1672.
- [22] P. Hendry, M. J. McCall, T. J. Lockett in *Methods in Molecular Biology: Ribozyme Protocols*, Vol. 74 (Hrsg.: P. C. Turner), Humana, Totowa, NJ, **1997**, S. 221–229.
- [23] Die Mg^{2+} -Konzentration wurde so gewählt, daß sie der Konzentration in eukaryontischen Transkriptionsansätzen in Gegenwart von Zellkernextrakten entspricht. Unter diesen Bedingungen soll unser Spaltungsassay später eingesetzt werden.
- [24] T. K. Stage, K. J. Hertel, O. C. Uhlenbeck, *RNA* **1995**, *1*, 95–101.
- [25] J. Sambrook, E. F. Fritsch, T. Maniatis, *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, 2. Aufl., CSHL, Cold Spring Harbor, **1989**.
- [26] W. A. Rudert, E. R. Braun, S. J. Faas, M. R. A. Jaquins-Gerstl, M. Trucco, *BioTechniques* **1997**, *22*, 1140–1145.

Das Prinzip der unpassenden Koordinationszahlen: Design und Konstruktion von supramolekularen $M_2M'_3L_6$ -Clustern mit C_{3h} -Symmetrie**

Xiankai Sun, Darren W. Johnson, Dana L. Caulder, Ryan E. Powers, Kenneth N. Raymond* und Edward H. Wong*

Viele elegante oligomere' und polymere Strukturen basieren auf Metall-Ligand-Wechselwirkungen, die zu wohlorganisierten supramolekularen Architekturen führen. Beispiele sind ausgedehnte zwei- oder dreidimensionale Anordnungen^[1–7] und verschiedene diskrete Cluster.^[8–30] Allerdings sind bislang nur relativ wenige dieser Cluster gezielt hergestellt worden. Wir haben ein rationales Design für die Synthese hochsymmetrischer Cluster durch die Verwendung des „Prinzips der unpassenden Koordinationszahlen“ entwickelt. Beispiele sind M_2L_3 -Helicate^[15, 24, 31, 32] und ihre *meso*-Gegenstücke (Mesocate)^[32] sowie M_4L_6 ^[12, 33–35] und M_4L_4 -Tetraeder.^[36] Bei diesen Clustern koordinieren drei zweizählige Chelatbildner ein drei- oder vierwertiges Metallion pseudo-oktaedrisch und bilden so eine dreizählige Achse. Ein symmetrischer, mehrfach zweizähliger Ligand erzeugt das andere Symmetrieelement: eine zwei-^[15, 24, 31, 32] oder dreizählige Achse^[36] oder eine Spiegelebene.^[32]

Im folgenden stellen wir das rationale Design eines Heterometall-Clusters vor. Alternativ zur Einführung des Symmetrieelements durch einen symmetrischen Liganden werden dabei zwei Metalle verwendet, um zwei nicht zueinander passende Symmetrieelemente zu erhalten (Abbildung 1). So beruht dann die Clusterbildung auf dem „Prinzip der unpassenden Koordinationszahlen“.^[37] Prinzipiell bildet der Ligand einen Teil der asymmetrischen Einheit des Clusters und muß zwei Bindungsstellen enthalten, z. B. einen harten und einen weichen Donor, welcher jeweils ein Metallatom gegenüber dem anderen bevorzugt.

Ein chirales Dreifach-Helicate hat idealisiert D_3 -Symmetrie, während ein achirales Dreifach-Mesocate C_{3h} -symmetrisch ist. Um ein Heterometall-Helicate (oder -Mesocate) der Zusammensetzung $M_2M'_3L_6$ zu synthetisieren, muß eine dreizählige und senkrecht hierzu eine zweizählige (Spiegelebene) Bindungsstelle gebildet werden (Abbildung 1).^[38]

[*] Prof. Dr. K. N. Raymond, D. W. Johnson, Dr. D. L. Caulder, Dr. R. E. Powers
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)
Fax: (+1) 510-486-1460
E-mail: raymond@socrates.berkeley.edu
Prof. Dr. E. H. Wong, X. Sun
Department of Chemistry, University of New Hampshire
Durham, NH 03824 (USA)
Fax: (+1) 603-862-4278
E-mail: ehw@christa.unh.edu

[**] Coordination Number Incommensurate Cluster Formation, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der NSF (Grant CHE-9709621) und durch ein Research Corporation Research Opportunities Grant gefördert. – 8. Mitteilung: Lit. [34].



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

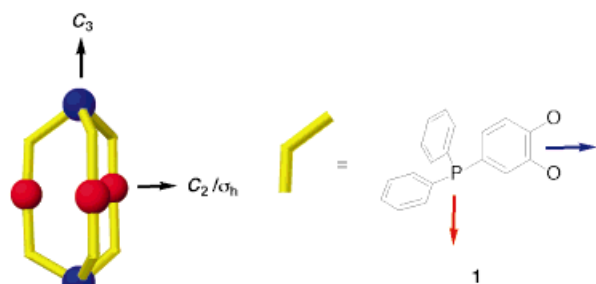


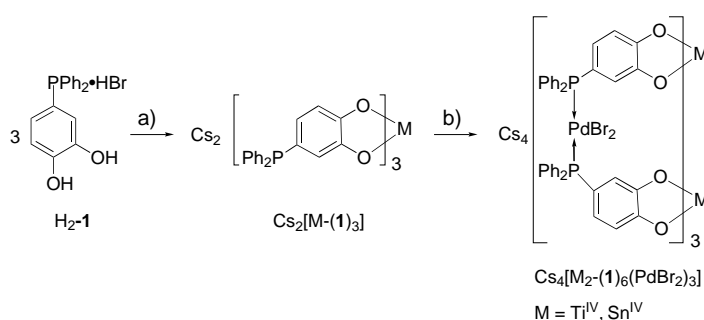
Abbildung 1. Darstellung der um 90° versetzten, nicht passenden Kombination eines dreizähligen Symmetrieelements mit einer C_2 -Achse/Spiegelebene zur Konstruktion eines $M_2M_3L_6$ -Clusters. Blaue Kugeln stellen drei- oder vierwertige Metalle dar, die durch die Brenzcatechinfunktion von **1** koordiniert werden, rote Kugeln die durch die Phosphanfunktion von **1** koordinierten $PdBr_2$ -Fragmente.

Brenzcatechinliganden sind verhältnismäßig harte Donoren und geben eine C_3 -Achse bei der Bildung von Trischelaten mit harten drei- oder vierwertigen Metallen (z. B. Al^{III} , Ga^{III} , Fe^{III} , Sn^{IV} , Ti^{IV}).^[39, 40] Dagegen sind Phosphanliganden weiche Donoren und können eine zweizählige Achse oder Spiegelebene bilden, wenn sie Metallzentren (z. B. Pd^{II} oder Pt^{II}) quadratisch-planar in *trans*-Stellung koordinieren.^[41, 42] Ein Hybridligand, der beide Funktionalitäten in der richtigen Geometrie enthält, kann bei passendem Design einen $M_2M_3L_6$ -Cluster bilden. Dies ist die kleinste diskrete Spezies, welche gleichzeitig die beiden um 90° versetzten, nicht zueinander passenden Symmetrieanforderungen erfüllt.

Zwar schließen sich Phosphanyl- und Chinongruppen gegenseitig aus,^[43–45] aber es wurde über einige 2-Phosphanylsubstituierte *p*-Dihydrochinone berichtet.^[46–48] Sie wurden zur optimierten Metallchelatformung mit Phosphan/Phenolat-Donoren synthetisiert. In unserem Fall wurde durch Molecular Modeling^[49] ein 4-Phosphanyl-1,2-dihydroxybenzol-Ligand vorgeschlagen. Hier liegt die ideale Geometrie mit beiden voneinander isolierten Koordinationsstellen vor, welche die Bildung des Clusters erlaubt. Molecular-Modeling-Studien^[49] wurden darüber hinaus zur Vorhersage des Clustertyps (Mesocat oder Helicat) an $Cs_4[Ti_2-(\mathbf{1})_6(PdBr_2)_3]$ vorgenommen. Die Ergebnisse ergaben für das Mesocat einen größeren Ti-Ti-Abstand (6.5 Å) als beim Helicat (6.1 Å) und eine um 26 kcal mol⁻¹ wesentlich niedrigere Energie.

Ausgehend vom leicht zugänglichen Hybridliganden 4-Diphenylphosphanyl-1,2-dihydroxybenzol ($H_2\text{-}\mathbf{1}$)^[50] wurden die Tris(4-PPh₂-1,2-(OH)₂C₆H₃)-Komplexe $[M-(\mathbf{1})_3]^{2-}$ ($M = Ti, Sn$) synthetisiert.^[51] In beiden Fällen wurden eindeutige Sätze von ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-Signalen gefunden, und zwar auch nach Abkühlen auf –60 °C. Dies belegt die ausschließliche Bildung des *fac*-Isomers mit C_3 -Symmetrie in Lösung.^[52] Die statistisch mit 3:1 begünstigte mögliche Bildung des *mer*-Isomers mit C_1 -Symmetrie findet nicht statt.

Die Umsetzung zweier Äquivalente $Cs_2[Ti-(\mathbf{1})_3]$ mit drei Äquivalenten $PdBr_2 \cdot 2PhCN$ in DMF liefert eine orangefarbene Lösung, aus der ein orangeroter Feststoff in guter Ausbeute erhalten werden kann (95 %, Schema 1). Die ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen die selektive Bildung nur eines Produktes mit hoher Symmetrie. Weiterhin ist das Auftreten von ¹³C{¹H}-Triplets sowohl bei den Brenzcate-



Schema 1. Synthese des C_{3h} -symmetrischen Heterometall-Mesocats. a) Cs_2CO_3 , $[Ti(OMe)_4]$ oder $SnCl_4$ /Methanol; b) 1.5 Äquiv. $PdBr_2 \cdot 2PhCN$ /DMF.

chin- als auch bei den Phenyl-Kohlenstoffatomen im Einklang mit einer *trans*-Koordination eines Pd^{II} -Zentrums durch das Phosphan. Diese *trans*-Koordination führt darüber hinaus zu starken ²*J*(P,Pd,P)-Kopplungen.^[53] Das FAB⁺-Massenspektrum belegt das Vorhandensein eines $[Ti_2-(\mathbf{1})_6Pd_3]^{2+}$ -Ions mit unterschiedlich vielen Caesiumkationen und Bromanionen.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Struktur dieses Heterometallkomplexes.^[54] Der Cluster hat kristallographisch bedingt C_{3h} -Symmetrie (Abbildung 2). Er

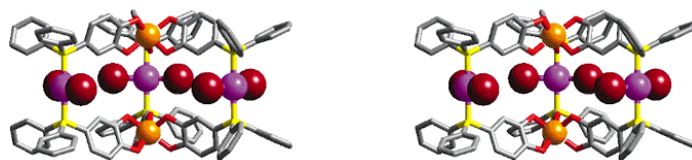


Abbildung 2. Stereoprojektion (Seitenansicht) von $[Ti_2-(\mathbf{1})_6(PdBr_2)_3]^{4-}$. Cs-Ionen, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Rosa Kugeln stellen Pd-Atome, braune Br-Atome und orangefarbene Ti-Atome dar. In Drahtgerüstdarstellung sind die Liganden mit Kohlenstoff- (grau), Phosphor- (gelb) und Sauerstoffatomen (rot) wiedergegeben.

ist somit ein achirales Mesocat mit einem Titanatom in Δ - und einem in Λ -Konfiguration. Der Ti-Ti-Abstand liegt bei 6.76 Å. Die drei Pd-Zentren weisen verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrien mit *trans*-ständigen Phosphanliganden auf. Von besonderem Interesse ist die Lage dreier Cs⁺-Ionen: Sie sind in den drei Spalten längs der dreizähligen Achse des Clusters eingebettet und durch vier rechteckig angeordnete *endo*-Brenzcatechinat-Sauerstoffatome und zwei *exo*-THF-Lösungsmittelmoleküle koordiniert (Abbildung 3). Die Spalten sind so tief, daß die THF-Moleküle als in ihnen eingeschlossen angesehen werden können. Die niedrige Koordinationszahl (6) der Caesiumkationen erklärt sich durch die Position der peripheren Bromatome: Da keine van-der-Waals-Kontakte zu den Caesiumkationen bestehen, sind diese von weiteren Bromidionen koordiniert (Abbildung 3).

Auch das Sn^{IV} -Analogon des Heterometallclusters kann hergestellt werden. Die Reaktion von zwei Äquivalenten $Cs_2[Sn-(\mathbf{1})_3]$ mit drei Äquivalenten $PdBr_2 \cdot 2PhCN$ in DMF liefert ausschließlich das rote Produkt $Cs_4[Sn_2-(\mathbf{1})_6(PdBr_2)_3]$. Die Kristallstruktur dieser Verbindung wurde ebenfalls bestimmt (Abbildung 4).^[55] Wenngleich nicht kristallographisch bedingt, hat das Molekül idealisiert C_{3h} -Symmetrie,

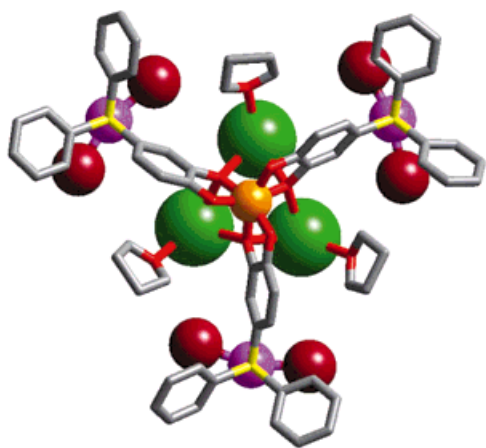


Abbildung 3. Ansicht von $\text{Cs}_4[\text{Ti}_2-(\mathbf{1})_6(\text{PdBr}_2)_3]$ längs der kristallographischen dreizähligen Achse des Clusters. Ein fehlgeordnetes Cs-Atom, alle fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle sowie die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Farbgebung ist die gleiche wie in Abbildung 2, Cs-Atome sind als grüne Kugeln dargestellt.

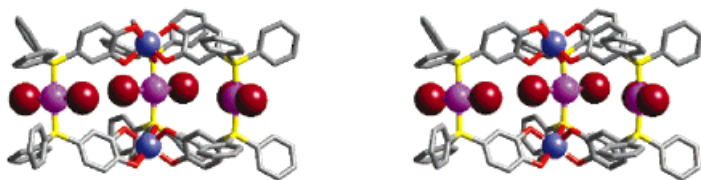


Abbildung 4. Stereoprojektion (Seitenansicht) von $[\text{Sn}_2-(\mathbf{1})_6(\text{PdBr}_2)_3]^{4-}$. Cs-Ionen, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Rosa Kugeln stellen Pd-Atome, braune Br-Atome und blaue Sn-Atome dar. In Drahtgerüstdarstellung sind die Liganden mit Kohlenstoff- (grau), Phosphor- (gelb) und Sauerstoffatomen (rot) wiedergegeben.

ähnlich wie der oben beschriebene Ti^{IV} -Komplex. Auch hier liegen drei Caesiumatome in den Spalten des Clusters, aber jeweils eines der Bromionen an den drei Pd-Zentren ist in den Cluster hineingedreht und koordiniert ein Caesiumion (Abbildung 5). Das zweite Bromion jedes der drei Palladium-Zentren ist aus dem Inneren des Clusters herausgedreht. Der

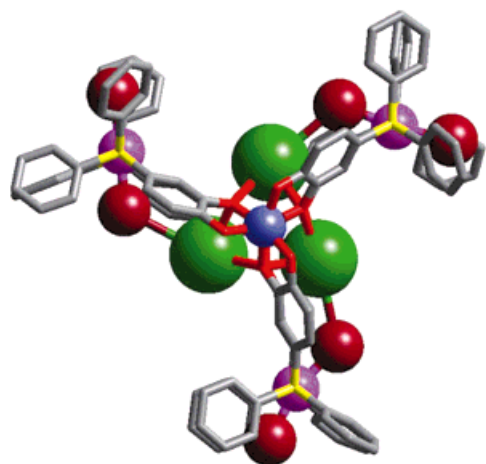


Abbildung 5. Ansicht von $\text{Cs}_4[\text{Sn}_2-(\mathbf{1})_6(\text{PdBr}_2)_3]$ längs der pseudo-dreizähligen Achse des Clusters. Alle fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle, alle Wasserstoffatome und eines der fehlgeordneten Cs-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Die Farbgebung ist die gleiche wie in Abbildung 4, Cs-Atome sind als grüne Kugeln dargestellt.

Sn-Sn-Abstand liegt bei 6.88 Å und ist damit 0.12 Å länger als der Ti-Ti-Abstand im Ti-Komplex (siehe oben). Dieser durch den größeren Ionenradius von Sn^{IV} (0.830 Å) gegenüber Ti^{IV} (0.745 Å)^[56] aufgeweitete Abstand könnte die beobachteten Cs-Br-Wechselwirkungen in den Spalten dieses Clusters, nicht aber seines Titan-Analogons, zulassen.

Per Computer berechnete Modelle beider Cluster zeigen, daß die $\text{M}^{\text{IV}}-\text{M}^{\text{IV}}$ -Abstände im Helicat kürzer als im Mesocat sind (siehe oben). Darüber hinaus stehen in einem Helicat nur jeweils drei *endo*-Brenzcatechinat-Sauerstoffatome zur Koordination von Cs^+ in den drei molekularen Spalten zur Verfügung, beim Mesocat dagegen vier Sauerstoffatome. Demnach bietet das Mesocat bessere Koordinationsmöglichkeiten für die großen Cs^+ -Gegenionen. Folglich sollte die Verwendung kleinerer Alkalimetallionen die Helixbildung induzieren. Es gibt bereits einige Hinweise, daß es tatsächlich einen Kationeneffekt bei der Clusterbildung gibt: Die Verwendung von Triethylammonium-Kationen bei der Synthese des Titanclusters führt zur Bildung zweier unterschiedlicher Verbindungen, welche durch Zugabe von CsOTf ($\text{Tf} = \text{F}_3\text{CSO}_2$) wieder in das C_{3h} -Mesocat überführt werden können. Diese Kationeneffekte sind derzeit Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse auf dem Gebiet der symmetriesteuerten Clusterbildung sind vielversprechend für den zukünftigen Einsatz von Hybridliganden. Insbesondere besteht die Möglichkeit, unterschiedliche, nicht zueinander passende Koordinationen bevorzugende Metalle zur Konstruktion einer Vielzahl neuartiger, supramolekularer Heterometall-Anordnungen zu verwenden.

Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-360-MHz- oder einem JEOL-FX-90Q-Spektrometer gemessen (^1H - und ^{13}C -NMR mit TMS als Standard). Der Ligand $\text{H}_2-\mathbf{1} \cdot \text{HBr}$ wurde vollständig durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisiert. Alle Reaktionen wurden unter gereinigtem Stickstoff mit Standard-Schlenk-Technik durchgeführt.

$\text{Cs}_4[\text{Ti}_2-(\mathbf{1})_6(\text{PdBr}_2)_3]$: Eine Lösung von $\text{Cs}_2[\text{Ti}-(\mathbf{1})_3]$ (0.42 g, 0.35 mmol) und $\text{PdBr}_2 \cdot 2\text{PhCN}$ (0.25 g, 0.53 mmol) in DMF (20 ml) wurde bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Die anfängliche Trübung verschwand rasch unter Bildung einer klaren, orangefarbenen Lösung. Durch Zugabe von THF wurde ein orangegelber Feststoff ausgefällt und in 95 % Ausbeute isoliert. Der Feststoff wurde in DMF/THF (1/10) gelöst, und langsame Diffusion von Diethylether in diese Lösung gab gut ausgebildete, orangefarbene Kristalle, welche sich zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{108}\text{H}_{78}\text{Br}_6\text{Cs}_4\text{O}_{12}\text{P}_6\text{Pd}_3\text{Ti}_2 \cdot 2.5\text{DMF} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$: C 40.55, H 3.05, N 1.12; gef.: C 40.92, H 3.00, N 0.76; ^1H -NMR (360 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, TMS): $\delta = 7.89$ (t, $J = 6.4$ Hz, 1H, Brenzcatechin), 7.63 (m, br. d, 4H, Phenyl), 7.37 (m, br. d, 6H, Phenyl), 6.40 (br. d, 1H, Brenzcatechin), 6.25 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, Brenzcatechin); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (89.9 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, TMS): $\delta = 163.8$ (s, Brenzcatechin), 159.8 (t, $J(\text{P,C}) = 10.3$ Hz, Brenzcatechin), 134.7 (t, $J(\text{P,C}) = 5.6$ Hz, Phenyl), 134.4 (t, $J(\text{P,C}) = 20.2$ Hz, Phenyl), 129.7 (s, Phenyl), 127.6 (t, $J(\text{P,C}) = 5.0$ Hz, Phenyl), 124.9 (s, Brenzcatechin), 121.9 (t, $J(\text{P,C}) = 13.9$ Hz, Brenzcatechin), 115.7 (t, $J(\text{P,C}) = 28.2$ Hz, Brenzcatechin), 111.0 (t, $J(\text{P,C}) = 6.0$ Hz, Brenzcatechin); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (36.3 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$, 85proz. H_3PO_4): $\delta = 22.11$ (s); Positiv-Ionen-FAB-MS (Nitrobenzylalkohol, $\bullet = [\text{Ti}_2-(\mathbf{1})_6\text{Pd}_3]^{2+}$): m/z ($m/z_{\text{ber.}}$): 3311 (3312.6) [$\bullet + 6\text{Br}^- + 5\text{Cs}^+$], 3179 (3180.7) [$\bullet + 6\text{Br}^- + 4\text{Cs}^+ + 1\text{H}^+$], 3101 (3099.8) [$\bullet + 5\text{Br}^- + 4\text{Cs}^+$], 3049 (3048.8) [$\bullet + 6\text{Br}^- + 3\text{Cs}^+ + 2\text{H}^+$], 2968 (2967.9) [$\bullet + 5\text{Br}^- + 3\text{Cs}^+ + 1\text{H}^+$], 2886 (2887.0) [$\bullet + 4\text{Br}^- + 3\text{Cs}^+$], 2835 (2836.0) [$\bullet + 5\text{Br}^- + 2\text{Cs}^+ + 2\text{H}^+$], 2807 (2807.0) [$\bullet + 6\text{Br}^- + 1\text{Cs}^+ + 3\text{H}^+ + 1\text{Na}^+$], 2755 (2755.1) [$\bullet + 4\text{Br}^- + 2\text{Cs}^+ + 1\text{H}^+$], 2675 (2675.1) [$\bullet + 6\text{Br}^- + 4\text{H}^+ + 1\text{Na}^+$].

Cs₄[Sn₂-(1)₆(PdBr₂)₃] wurde auf ähnlichem Weg mit Cs₂[Sn-(1)₃] in 90 % Ausbeute erhalten. Langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung dieses Komplexes in DMF/THF (1/1) gab schöne, orangerote Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Elementaranalyse (%): ber. für C₁₂₆H₁₂₀Br₆N₆Cs₄O₁₈P₆Sn₂: C 40.25, H 3.22, N 2.24; gef.: C 40.11, H 3.11, N 2.21; ¹H-NMR (360 MHz, [D₇]DMF, TMS): δ = 8.16 (td, J = 7.3, 1.7 Hz, 1H, Brenzcatechin), 7.66 (m, 4H, Phenyl), 7.38 (m, 6H, Phenyl), 6.58 (d, J = 7.9 Hz, 1H, Brenzcatechin), 6.41 (br. d, 1H, Brenzcatechin); ¹³C{¹H}-NMR (89.9 MHz, [D₇]DMF, TMS): δ = 156.2 (s, Brenzcatechin), 151.5 (t, J(P,C) = 10.0 Hz, Brenzcatechin), 134.9 (t, J(P,C) = 5.6 Hz, Phenyl), 134.2 (t, J(P,C) = 24.9 Hz, Phenyl), 129.8 (s, Phenyl), 127.6 (t, J(P,C) = 5.0 Hz, Phenyl), 123.8 (br. d, Brenzcatechin), 114.7 (t, J(P,C) = 28.2 Hz, Brenzcatechin), 113.4 (t, J(P,C) = 4.0 Hz, Brenzcatechin); ³¹P{¹H}-NMR (36.3 MHz, [D₇]DMF, 85proz. H₃PO₄): δ = 21.27 (s).

Kristallstrukturanalyse:^[54, 55] Reflexintensitäten von beiden Verbindungen wurden auf einem Siemens-SMART^[57]-Diffraktometer mit einem CCD-Flächendetektor und MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å) gesammelt. Die innerhalb von Bereichen mit willkürlich gesetzten Grenzen gesammelten Intensitäten wurden mit der Software SAINT^[58] integriert. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert. Eine empirische Absorptionskorrektur, basierend auf der Messung redundanter und äquivalenter Reflexe und einem ellipsoidalen Modell für den Absorptionsquerschnitt, wurde mit XPREP^[59] (Sn^{IV}-Struktur) und SADABS^[60] (Ti^{IV}-Struktur) durchgeführt. Strukturlösung und -verfeinerung der Sn^{IV}-Struktur wurde mit teXsan,^[61] Crystallographic Software Package (Verfeinerung gegen F), durchgeführt; die Strukturlösung der Ti^{IV}-Struktur erfolgte mit teXsan, die Verfeinerung (gegen F²) mit SHELXTL.^[59] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-103117 (Cs₄[Sn₂-(1)₆(PdBr₂)₃]) und CCDC-103118 (Cs₄[Ti₂-(1)₆(PdBr₂)₃]) 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).

Eingegangen am 10. November 1998 [Z 12646]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1303–1307

Stichwörter: Cluster • Hybridliganden • Supramolekulare Chemie • Übergangsmetalle

- [1] J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 923.
- [2] O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4292.
- [3] O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, C. Sarroca, *Chem. Commun.* **1998**, 1481.
- [4] R. K. Kumar, S. Balasubramanian, I. Goldberg, *Chem. Commun.* **1998**, 1435.
- [5] T. F. Magnera, L. M. Peslherbe, E. Körblóvá, J. Michl, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 83.
- [6] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. Liu, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3045.
- [7] M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 283.
- [8] S. Roche, C. Haslam, H. Adams, S. L. Heath, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1681.
- [9] J. L. Heinrich, P. A. Berseth, J. R. Long, *Chem. Commun.* **1998**, 1231.
- [10] K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1694.
- [11] M. Albrecht, S. J. Franklin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5785.
- [12] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1084.
- [13] A. Bilyk, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1697.
- [14] P. D. W. Boyd, M. Gerloch, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1097.
- [15] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1439.
- [16] L. J. Charbonniere, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargeson, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1419.
- [17] E. C. Constable, M. J. Hannon, and D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1883.
- [18] E. C. Constable, M. J. Hannon, A. J. Edwards, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2669.
- [19] E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 996.
- [20] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469.
- [21] D.-P. Funeriu, Y.-B. He, H.-J. Bister, J.-M. Lehn, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1996**, 133, 673.
- [22] T. M. Garret, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 557.
- [23] P. Jacopozzi, E. Dalcanele, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 613.
- [24] B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7221.
- [25] U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature* **1990**, 346, 339.
- [26] J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1095.
- [27] J.-M. Lehn, P. Baxter, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69.
- [28] R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 311.
- [29] R. W. Saalfrank, B. Horner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1223; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1179.
- [30] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6273.
- [31] M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5179.
- [32] J. Xu, T. Parac, K. N. Raymond, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] D. L. Caulder, R. E. Powers, T. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1840.
- [34] T. Beissel, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [35] T. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8003.
- [36] C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1837.
- [37] K. N. Raymond, D. L. Caulder, R. E. Powers, T. Beissel, M. Meyer, B. Kersting, *Chem. Res.* **1996**, 40, 115 (*Proc. of the 40th Robert A. Welch Found.*).
- [38] Ein Heteroatom-Helicat: M. H. W. Lam, S. T. C. Cheung, K.-M. Fung, W.-T. Wong, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4618. Hier wurde ein Cluster der Zusammensetzung Ru^{II}₃Cu^I₃L₆ durch Kombination eines inerten Ru^{II}-Komplexes als Dreifach-Koordinationsstelle mit einem labilen Cu^I-Komplex als zweizähliger Achse konstruiert.
- [39] C. G. Pierpoint, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 45.
- [40] C. G. Pierpoint, C. W. Lange, *Inorg. Chem.* **1994**, 41, 331.
- [41] C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, F. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1987**, chap. 14.
- [42] W. Levason in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, New York, **1990**, Kap. 16.
- [43] A. M. Abdou, Y. O. El-Khoshnieh, A. A. Kamel, *J. Chem. Res. Synop.* **1996**, 326.
- [44] F. Ramirez, *Pure Appl. Chem.* **1964**, 9, 337.
- [45] F. Ramirez, D. Rhum, C. P. Smith, *Tetrahedron* **1965**, 21, 1941.
- [46] S. B. Sembering, S. B. Colbran, D. C. Craig, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 761.
- [47] S. B. Sembering, S. B. Colbran, D. C. Craig, M. L. Scudder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3731.
- [48] S. Ernst, P. Hanel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1733.
- [49] CAChe Version 4.0, Oxford Molecular Group, Inc., USA, **1997**.
- [50] Dieser Ligand wurde aus 4-PCl₂-Veratrol gewonnen; zu dessen Synthese siehe: J. A. Miles, M. T. Beeny, K. W. Ratts, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 343. Die Reaktion dieser Vorstufe mit Phenylmagnesium-Grignard und die nachfolgende Demethylierung mit wäBriger HBr-Lösung lieferten H₂-I als HBr-Salz.
- [51] Die Reaktionen wurden in Methanol in Gegenwart von Caesiumcarbonat als Base durchgeführt. Es wurden für alle Komplexe zufriedenstellende C,H,N-Analysen und spektroskopische Daten erhalten.

- [52] Eine Kristallstrukturanalyse von $\text{Cs}_2[\text{Ti}(\mathbf{1})_3]$ zeigt, daß das *mer*-Isomer vorliegt: X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, R. E. Powers, K. N. Raymond, E. H. Wong, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [53] P. S. Pregosin, R. W. Kunz, ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer, New York, **1979**, S. 89.
- [54] $\text{Cs}_4[\text{Ti}_2(\mathbf{1})_6(\text{PdBr}_2)_3] \cdot 9\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3/2\text{Et}_2\text{O} \cdot 3/2\text{DMF}$: Kristallabmessungen $0.38 \times 0.30 \times 0.30$ mm; $T = -122^\circ\text{C}$; hexagonal, Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176), $a = 20.4769(1)$, $c = 21.9982(1)$ Å, $V = 7988.15(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.711$ g cm⁻³, $\mu = 2.953$ mm⁻¹, $F(000) = 4082$, $2\theta_{\text{max}} = 52.28^\circ$. Von 38263 gemessenen Reflexen waren 5129 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.044$); äquivalente Reflexe wurden gemittelt. Empirische Absorptionskorrektur: $T_{\text{max}} = 0.429$, $T_{\text{min}} = 0.341$. Je ein Cs- und ein Br-Atom sowie ein Teil des Lösungsmittels waren fehlgeordnet; Details hierzu finden sich in den Hintergrundinformationen. Die Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme des fehlgeordneten Lösungsmittels und eines kleinen Teils des fehlgeordneten Broms wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden außer bei den Lösungsmittelmolekülen einbezogen, aber nicht verfeinert. Endgültiger R_1 -Wert: $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.0579$ für 3950 Intensitäten mit $I > 2\sigma(I)$ (307 Parameter, 1 Restraint); für alle 5129 Daten, $wR_2 = [\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_c^2)]^{1/2} = 0.1300$. Gewichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0356P)^2 + 62.28P]$, mit $P = (\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$.
- [55] $\text{Cs}_4[\text{Sn}_2(\mathbf{1})_6(\text{PdBr}_2)_3] \cdot 5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{THF} \cdot x\text{Lösungsmittel}$: Kristallabmessungen $0.10 \times 0.11 \times 0.15$ mm; $T = -110^\circ\text{C}$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 18.0134(3)$, $b = 18.5299(3)$, $c = 28.6388(1)$ Å, $\alpha = 99.494(1)$, $\beta = 98.315(1)$, $\gamma = 119.077(1)^\circ$, $V = 7954.9(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.59$ g cm⁻³, $\mu = 3.157$ mm⁻¹, $F(000) = 3160$, $2\theta_{\text{max}} = 46.5^\circ$. Von 36575 gemessenen Reflexen waren 22133 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.068$); äquivalente Reflexe wurden gemittelt. Empirische Absorptionskorrektur: $T_{\text{max}} = 0.776$, $T_{\text{min}} = 0.521$. Eines der Cs-Atome und ein Teil des Lösungsmittels waren fehlgeordnet; Details hierzu sind in den Hintergrundinformationen enthalten. Die Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme des fehlgeordneten Cs-Atoms und Lösungsmittels wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden außer bei den Lösungsmittelmolekülen einbezogen, aber nicht verfeinert. Alle Phenylringe wurden als starre Gruppen verfeinert. Endgültiger R -Wert: $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.090$ für 12552 Intensitäten mit $I > 3\sigma(I)$ (822 Parameter, 18 Restraints), $Rw = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma wF_o^2]^{1/2} = 0.107$. Gewichtungsschema: $w = 1/\sigma^2(F_o) = 4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$.
- [56] R. D. Shannon, *Acta. Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [57] SMART, Area Detector Software Package, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, **1995**.
- [58] SAINT, SAX Area Detector Integration Program, 4.024, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, **1995**.
- [59] G. Sheldrick, SHELXTL Crystal Structure Determination Software Package, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, **1993**.
- [60] G. Sheldrick, SADABS, Siemens Area Detector ABSorption Correction Program, Advanced Copy, **1996** (persönliche Mitteilung).
- [61] teXsan, Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, **1992**.