

Signal außerhalb des Kristalls ist auf Rauschen und einige gestreute Photonen zurückzuführen. Das an beiden Enden des Kristalls beobachtete rote Signal stammt von Ox^+ -Molekülen, die DMPOPOP-Molekülen sehr nahe sind. Ihre Emission steigt schnell an und fällt auch entsprechend schnell ab. Der Anstieg wird langsamer, wenn wir uns gegen die Mitte des Kristalls bewegen (grün), und ist im mittleren Bereich erheblich verzögert (blau). Das Auftreten eines langsamen Intensitätsanstiegs und eines verzögerten Abklingens zeigt, dass die Ox^+ -Fluoreszenz indirekt durch einen Energietransfer von DMPOPOP zustande kommt. Die Ortsabhängigkeit dieses Effekts demonstriert sehr schön die Dynamik der Energieübertragung und -migration von beiden Enden des Kristalls nach seiner Mitte. Das heißt, dass unser Traum der in Abbildung 1 B illustrierten „umgekehrten photonischen Antenne“ Wirklichkeit geworden ist. Damit ist eine solide Basis für gründliche experimentelle und theoretische Untersuchungen der faszinierenden Möglichkeiten von supramolekular organisierten Farbstoffen in den Kanälen eines geeigneten mikroporösen Wirtmaterials zum Sammeln, Transportieren und Abfangen von Photonen gelegt.

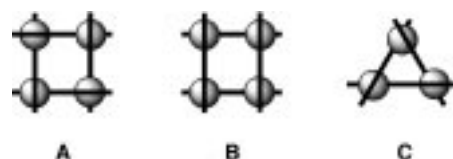
Eingegangen am 21. Februar 2001 [Z 16656]

- [1] N. Gfeller, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1396.
- [2] G. Calzaferri, D. Brühwiler, S. Megelski, M. Pfenniger, M. Pauchard, B. Hennessy, H. Maas, A. Devaux, U. Graf, *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 421.
- [3] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [4] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Bärlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**.
- [5] T. Ohsuna, Y. Horikawa, K. Hiraga, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 688.
- [6] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous Mesoporous Mater.*, im Druck.
- [7] U. Vietze, O. Krauss, F. Laeri, G. Ihlein, F. Schüth, B. Limburg, M. Abraham, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4628.
- [8] T. Bein, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1636.
- [9] L. Werner, J. Caro, G. Finger, J. Kornatowski, *Zeolites* **1992**, *12*, 658.
- [10] V. Ramamurthy in *Photochemistry in Organized and Constraint Media* (Hrsg.: V. Ramamurthy), VCH, New York, **1991**, Kap. 10.
- [11] G. Wirnsberger, G. D. Stucky, *ChemPhysChem* **2000**, *1*, 90.
- [12] S. Megelski, A. Lieb, M. Pauchard, A. Drechsler, S. Glaus, C. Debus, A. J. Meixner, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 25.
- [13] M. Pfenniger, G. Calzaferri, *ChemPhysChem* **2000**, *4*, 211.
- [14] J. R. Lacowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3. Aufl., Kluwer/Plenum, New York, **1999**.
- [15] D. L. Dexter, *J. Lumin.* **1979**, *18/19*, 779.
- [16] S. Megelski, G. Calzaferri, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, im Druck.
- [17] M. Pauchard, A. Devaux, G. Calzaferri, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3456.
- [18] L. Schouffet, P. Denjean, R. B. Pansu, *J. Fluoresc.* **1997**, *7*, 155.
- [19] T. Förster, *Ann. Phys. Leipzig* **1948**, *2*, 55; T. Förster, *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, **1951**.
- [20] D. L. Dexter, *J. Phys. Chem.* **1952**, *21*, 836.
- [21] H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 652.

Maßgeschneiderte Moleküle für Selbstorganisationsreaktionen: gezielte Herstellung zweier chiraler, selbstorganisierter Spezies mit vorherbestimmter Konfiguration**

Thomas Bark, Mathias Düggeli, Helen Stoeckli-Evans und Alex von Zelewsky*

Selbstorganisationsreaktionen sind noch immer nicht im selben Maße planbar wie klassische Reaktionsfolgen. Sehr oft führt eine Kombination aus Intuition, Vorausannahme und einer „glücklichen Hand“ zu höchst bemerkenswerten Strukturen.^[1] Im Folgenden stellen wir die gezielte Synthese zweier eng verwandter supramolekularer Strukturen vor. Unsere Absicht war es, supramolekulare Komplexe der allgemeinen Struktur **A** aus oktaedrisch koordinierenden Metallionen herzustellen.



Aus der Art und Weise, wie die Ligandenstränge die Metallionen umschlingen, folgt, dass Komplexe dieser Art chiral sind (Symmetriegruppe D_4). Die Chiralität ist auch der Hauptunterschied zu den verwandten gitterartigen Komplexen, die Lehn et al. beschrieben haben,^[2a,b] sowie zu weiteren, kürzlich veröffentlichten molekularen Quadraten^[2c,d] (Typ **B**).

Damit eine solche Struktur zustande kommen kann, mussten wir einen Liganden entwickeln, der die folgenden Anforderungen erfüllt: 1) Er muss über zwei Terpyridin(terpy)-artige Bindungsdomänen verfügen, um jeweils die Hälfte der Bindungsstellen eines OC-6-Ions in *mer*-Konfiguration bedienen zu können. 2) Er muss starr sein, um die Seiten in einer quadratischen, selbstorganisierten Anordnung zu repräsentieren. 3) Die Bindungsvektoren der beiden terpy-Untereinheiten müssen antiparallel ausgerichtet sein, damit der Ligand die Metallionen einmal „von oben“ und einmal

[*] Prof. Dr. A. von Zelewsky, T. Bark, M. Düggeli,
Departement für Chemie
Universität Freiburg i. Ue.
Pérolles, 1700 Fribourg (Schweiz)
Fax: (+41) 26-300-97-38
E-mail: alexander.vonzewelsky@unifr.ch
Prof. Dr. H. Stoeckli-Evans^[+]
Institut de Chemie
Université de Neuchâtel
Avenue de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel (Schweiz)

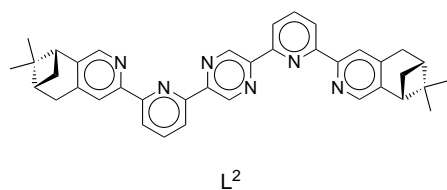
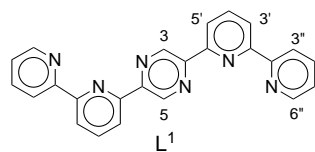
[+] Kristallstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken Herrn F. Nydegger für einige der ESI-MS-Messungen sowie Herrn F. Fehr für die Durchführung der NOE-NMR-Untersuchungen. Prof. C. W. Schläpfer und Prof. C. A. Daul, Universität Freiburg i. Ue., danken wir für hilfreiche Diskussionen.



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

„von unten“ koordiniert (wobei sich „oben“ und „unten“ auf die durch die Metallionen definierte Ebene bezieht). Diesen Anforderungen wird der Ligand L^1 gerecht, insbesondere, was die relative Ausrichtung der Bindungsdomänen betrifft. Er besteht aus einem zentralen Pyrazinring, der in 2- und 5-Position mit 2,2'-Bipyridin-6-yl-Gruppen substituiert ist.^[3]



Dieser Ligand liefert mit Zn^{2+} -Ionen in der Tat den gewünschten tetrameren Komplex. Die Eigenschaften von $[Zn_4(L^1)_4](PF_6)_8$ **1** wurden mit ESI-MS sowie 1H - und ^{13}C -NMR in MeCN-Lösung untersucht. Das Massenspektrum (Abbildung 1a) lässt die tetramere Struktur von **1** zutage

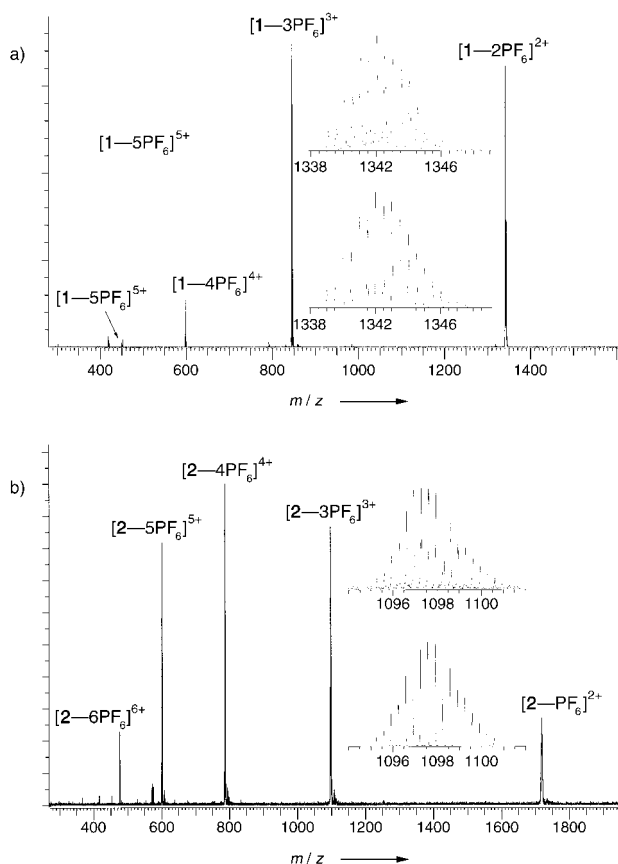


Abbildung 1. ESI-Massenspektren von $[Zn_4(L^1)_4](PF_6)_8$ (a) und $[Zn_4(L^2)_4](PF_6)_8$ (b) in MeCN. Einschübe: gemessenes (jeweils oben) und berechnetes (jeweils unten) Isotopenverteilungsmuster für $\{[Zn_4(L^1)_4](PF_6)_8\}^{2+}$ bzw. $\{[Zn_4(L^2)_4](PF_6)_8\}^{3+}$.

treten und zeigt Peaks, die dank ihres Isotopenverteilungsmusters unzweideutig Fragmenten der Zusammensetzung $[Zn_4(L^1)_4](PF_6)_n$ ($n = 3-6$) zugeschrieben werden konnten.

Das 1H -NMR-Spektrum von **1** besteht nur aus einem Halbsatz der Wasserstoffatome von L^1 ; die Symmetrie des Liganden wurde also durch die Komplexbildung nicht aufgehoben. Alle Signale konnten mithilfe zweidimensionaler Experimente (1H -COSY, NOE) zugeordnet werden. Das Spektrum von **1** weist jedoch stets auch die Signale einer Nebenkompone auf, die die gleiche Zahl von Signalen bei gleichen Kopplungsmustern liefert. Der relative Anteil dieser Spezies nimmt bei geringerer Gesamtkonzentration von **1** zu, sinkt jedoch mit steigender Temperatur. Genauere, quantitative Untersuchungen ließen eine Gleichgewichtsreaktion zwischen einem Trimer^[4] vom Typ **C** und einem Tetramer erkennen, wobei das Tetramer im untersuchten Konzentrationsbereich stets die dominierende Spezies war (siehe Abbildung 2 für die thermodynamischen Parameter dieses Gleichgewichtes).

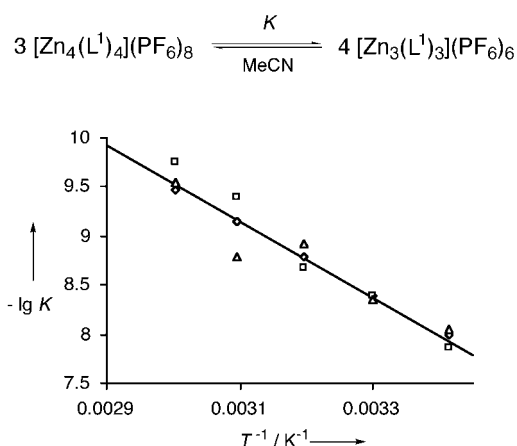


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit des Tetramer/Trimer-Gleichgewichtes. Die thermodynamischen Daten wurden NMR-spektroskopisch erhalten. Die Gleichgewichtskonstanten wurden jeweils aus den Integralen der Signale dreier verschiedener Protonen berechnet (\diamond : H-C(3'); \triangle : H-C(5'); \square : H-C(3'')). Daraus ergeben sich folgende thermodynamische Parameter: $\lg K^\circ(303\text{ K}) = -(8.43 \pm 0.02)$; $\Delta H^\circ = -(74.5 \pm 10.0)\text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -(406 \pm 12)\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

Die Bildung des Trimers aus dem Tetramer ist demnach exotherm, aber endotrop. Der negative ΔH° -Wert muss wohl mit einer besseren Solvatisierung des Trimers begründet werden; die höhere „Ringspannung“ im Trimer, die von einer Abweichung von der idealen, oktaedrischen Koordinationsgeometrie herrühren müsste, kann wahrscheinlich vernachlässigt werden, da bei Zn^{2+} keine besondere Ligandfeldstabilisierung auftritt. Daher bestimmt wohl die Verringerung des „leeren Raumes“ beim Übergang vom Tetra- zum Trimer die Reaktionsenthalpie. Die negative Reaktionsentropie dagegen ist nur schwer verständlich, da sowohl die Teilchenzahl, als auch die Zahl der stereochemischen Realisierungsmöglichkeiten bei der Bildung des Trimers zunimmt. Das gleiche unerwartete Verhalten wurde kürzlich für das Gleichgewicht zwischen der hexameren und der tetrameren Form eines silberhaltigen Circularhelicates beschrieben.^[5]

1 kristallisiert aus $MeNO_2/Et_2O$ als Racemat in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ (Abbildung 3).^[6]

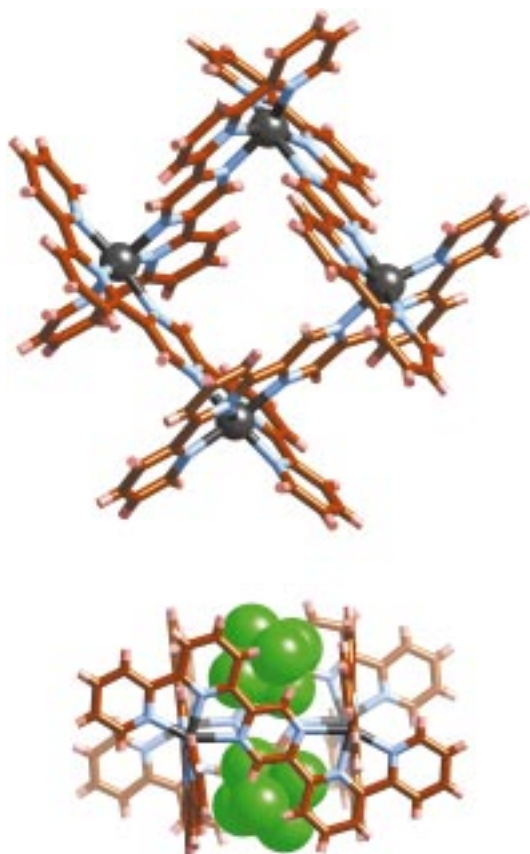
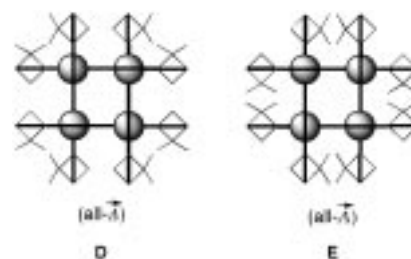


Abbildung 3. Struktur von $[\text{Zn}_4(\text{L}^1)_4](\text{PF}_6)_8$ im Kristall. Nur das all- \bar{A} -Enantiomer ist dargestellt.

Die Symmetrie des Komplexes im Kristall ist C_2 , und die Zinkionen beschreiben ein symmetrisches Trapez, das annähernd einem Quadrat entspricht ($\alpha = 89.49(0.01)^\circ$, $\beta = 90.51(0.01)^\circ$). Die koordinativen Bindungen sind von gewöhnlicher Länge und betragen für Zn-N(Pyridin) zwischen 2.050 und 2.126 Å; die Bindungen zu den Pyrazin-Stickstoffatomen sind jedoch deutlich länger (2.244–2.311 Å), was wohl auf elektronische Kommunikation durch den Pyrazinring zu erklären ist. Zwei der acht PF_6^- -Gegenionen stehen in engem Kontakt zum Komplexion und besetzen dabei Lagen ober- und unterhalb des Quadratmittelpunktes (Abbildung 3). Fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle erschwerten die Strukturverfeinerung. Verwandte Strukturen wurden mit dem kommerziell erhältlichen Liganden Bispyridyltetrazin vorgestellt.^[7]

Nach der erfolgreichen Synthese von **1** planten wir die *stereoselektive* Synthese einer solchen Verbindung. Hierfür haben wir das chirale L^1 -Derivat L^2 entwickelt. Aus den all- \bar{A} - und all- \bar{A} -Enantiomeren des Komplexes mit dem achiralen Liganden L^1 werden mit L^2 aufgrund von dessen Chiralität Diastereomere (**D** und **E** in Schema 1) erhalten.

Zur „Chiralisierung“ (d.h. chiralen Derivatisierung) des Liganden wurden Pinengruppen eingeführt; eine Technik, die wir schon öfter bei pyridinartigen Liganden angewandt haben.^[8] Die Selbstorganisationsreaktion mit Zn^{2+} liefert den tetrameren Komplex (all- \bar{A})- $[\text{Zn}_4(\text{R,R-L}^2)_4](\text{PF}_6)_8$ **2** als Hauptprodukt mit hohem Diastereomerenüberschuss und in hoher Ausbeute (Massenspektrum siehe Abbildung 1b).



Schema 1. Vereinfachte Darstellung der beiden Diastereomere eines vierkernigen Komplexes mit L^2 . In **D** weisen die Methylgruppen der Pineneinheiten in den „Ecken“ des Quadrates aufeinander zu, während sie in **E** entlang der Seiten des Viereckes orientiert sind.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen dreier NebenkompONENTEN an: Es handelt sich hierbei höchstwahrscheinlich um das andere Diastereomer des Tetramers sowie um die beiden Diastereomere des Trimers. Obschon eine weiterreichende, quantitative Untersuchung dieses Gleichgewichtes durch eine ungenügende Auflösung der Signale erschwert wird, können wir zumindest festhalten, dass für eine Konzentration, wie sie für NMR-Messungen üblich ist (hier 11.7 mmol L^{-1}), über 95 Massen-% von **2** als das dominierende Diastereomer des tetrameren Komplexes vorliegen, welches auch im Feststoff angetroffen wird.

Der Kristall^[9] enthält wie erwähnt nur ein Diastereomer von **2** (Typ **D**, Schema 1). Die asymmetrische Einheit umfasst ein ganzes Komplexmolekül (Abbildung 4); somit sind alle

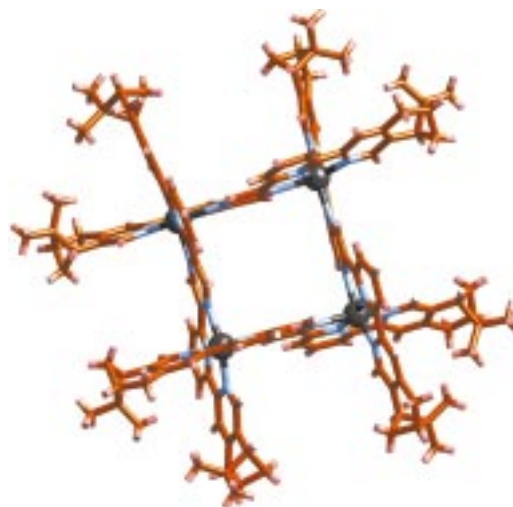


Abbildung 4. Struktur von $[\text{Zn}_4(\text{L}^2)_4](\text{PF}_6)_8$ im Kristall.

Zn^{2+} -Ionen kristallographisch unabhängig voneinander. Die Parameter der Koordinationbindungen bewegen sich wieder im erwarteten Rahmen (Zn-N(Pyridin) 2.077–2.171, Zn-N(Pyrazin) 2.234–2.359 Å). Auch treten wieder zwei PF_6^- -Ionen in engen Kontakt zum Komplexion (nicht dargestellt). Die Röntgenstrukturanalyse liefert nicht nur die *relative* Konfiguration des Komplexes (Konfiguration des Liganden \leftrightarrow Konfiguration der Metallzentren), sondern sie bestätigt auch die *absolute Konfiguration*; der Flack-Parameter^[10] konvergierte gegen 0.016(13) für die absolute Struktur mit dem (R,R)/ \bar{A} -Isomer des Komplexes.

Mit den hier vorgestellten neuartigen quadratförmigen Komplexen ist es somit erstmals gelungen, die Konfiguration der Metallzentren in solch einem Tetramer durch die Verwendung eines chiralen Liganden vorherzubestimmen.

Experimentelles

Die Synthesen von L^1 und L^2 sowie von weiteren, isomeren und verwandten Pyrazin-haltigen Liganden werden in Kürze an anderer Stelle vorgestellt werden.

$rac-[Zn_4(L^1)_4](PF_6)_8$ **1** erhielten wir durch die Umsetzung von L^1 mit einer stöchiometrischen Menge $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in einigen mL MeCN. Der Ligand löste sich innerhalb weniger Minuten auf, und nach einem Tag bei Raumtemperatur wurde der Komplex aus wässriger NH_4PF_6 -Lösung gefällt. $[Zn_4(L^2)_4](PF_6)_8$ **2** wurde auf ähnliche Weise erhalten, jedoch wurde die Reaktion unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Zudem wurde der Komplex nach der Fällung als PF_6^- -Salz aus MeCN/ Et_2O umkristallisiert. Die Ausbeuten überstiegen jeweils 95%. **Vorsicht:** Die intermediären Perchlorate der Komplexe sind explosiv!

Eingegangen am 19. März 2001 [Z16795]

- [1] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840; b) O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernadine, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 302–305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 289–293; c) O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark, G. Bernadine, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3129–3133; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2945–2948.
- [2] a) M. Ruben, E. Breuning, J.-P. Gisselbrecht, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4312–4315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4139–4142; b) A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1803–1808, and references therein; c) S. Toyota, C. R. Woods, M. Benaglia, R. Haldimann, K. Wärmann, K. Hardcastle, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 773–776; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 751–754; d) J. R. Galán-Mascarós, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2001**, 217–218.
- [3] Im Unterschied dazu liefert der isomere Ligand 2,3-Bis(2,2'-bipyridin-6-yl)pyrazin mit Co^{2+} ein zweikerniges „Metallocyclophan“; F. Heitzler, T. Weyhermüller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3653–3654.
- [4] Festkörperstruktur eines verwandten Komplexes aus $ZnCl_2$ und 2,5-Bis(2-pyridyl)pyrazin: A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6164–6170.
- [5] O. Mamula, F. J. Monlien, A. Porquet, G. Hopfgartner, A. E. Merbach, A. von Zelewsky, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 533–539.
- [6] a) Kristallographische Daten von **1**: $C_{109}H_{100}F_{48}N_{26}O_{12}P_8Zn_4$, $M_r = 3323.39$; hellgelber Block, $0.40 \times 0.40 \times 0.30$ mm³, aus MeNO₂/EtOH/MeOH durch Eindiffundieren von Et₂O. $\mu = 0.947$ mm⁻¹, $F(000) = 6688$. Monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 19.8633(12)$, $b = 31.1631(17)$, $c = 22.8036(12)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 110.562(6)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 13216.2(13)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1670$ kg m⁻³. Datenaufzeichnung bei 153 K mit einem Stoe-Image-Plate-Diffraction-System unter Verwendung von graphitmonochromatisierter $MoK\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Abstand zur Bildplatte: 70 mm, ϕ -Oscillation-Scans $0-190^\circ$, Schrittweite $\Delta\phi = 1^\circ$, 2θ -Bereich $3.27-52.1^\circ$, $d_{\text{max}}/d_{\text{min}}$ 12.45/0.81 Å. Insgesamt 49250 Reflexe, 12828 davon unabhängig und benutzt für die Verfeinerung von 857 Parametern. 6968 beobachtbare Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. $R = 0.0748$, $wR^2 = 0.2002$ (beobachtbar); $R = 0.1216$, $wR^2 = 0.2214$ (alle Daten). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und anisotrop gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97). H-Atome wurden in berechnete Positionen gesetzt und als reitend behandelt. Max./min. Restelektronendichte $+1.274/-1.056$ e Å⁻³. In der asymmetrischen Einheit lag ein CH₃NO₂-Molekül und ein großer Anteil an fehlgeordneten, schwer zu identifizierenden Lösungsmittelmolekülen vor. Die SQUEEZE-Routine in PLATON (A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C43) wurde benutzt, um die HKL-Datei abzuändern, und zeigte das Äquivalent von 515 Elektronen pro Elementarzelle an. Dies setzen wir einem MeOH-, einem EtOH- und zwei Et₂O-Molekülen pro

Komplexmolekül gleich. b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-159770 (**1**) und -159771 (**2**) 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).

- [7] K. R. Dunbar et al. stellten den tetrameren Komplex $[Ni_4(bptz)_4](MeCN)_8(BF_4)_8$ vor (bptz = 3,6-Bis(pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin): C. S. Campos-Fernandez, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3685–3688; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3477–3479. Mit dem gleichen Liganden erhielt die Gruppe von Bu und Mitsuhiro den entsprechenden tetrameren Zn^{2+} -Komplex, der sich bei der Kristallisation spontan in seine Enantiomere trennt: X.-H. Bu, M. Hiromasa, K. Tanaka, K. Biradha, S. Furusho, M. Shionoya, *Chem. Commun.* **2000**, 971–972.
- [8] a) U. Knof, A. von Zelewsky, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 312–333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 302–322; b) A. von Zelewsky, O. Mamula, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 219–231.
- [9] Kristallographische Daten von **2**: $C_{169}H_{199}F_{48}N_{31}O_{12}P_8Zn_4$, $M_r = 4277.83$; blassgelbes Stäbchen, $0.30 \times 0.20 \times 0.15$ mm³, aus MeCN/MeOH/ Et_2O . $\mu = 0.605$ mm⁻¹, $F(000) = 2198$. Triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 13.7635(10)$, $b = 18.9612(11)$, $c = 21.8334(16)$ Å, $\alpha = 102.476(8)^\circ$, $\beta = 106.002(9)^\circ$, $\gamma = 90.240(8)^\circ$, $V = 5335.5(6)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 1331$ kg m⁻³, Datenaufzeichnung (bei 153 K), Strukturlösung und -verfeinerung wie für **1** beschrieben. $2\theta = 3.72-51.82^\circ$, $\phi = 0-200^\circ$, $\Delta\phi = 1^\circ$. Insgesamt 42111 Reflexe, 34862 unabhängig und benutzt, um 1622 Parameter zu verfeinern. $R = 0.0717$ und $wR^2 = 0.1604$ für 13535 beobachtbare Reflexe ($I > 2\sigma(I)$); $R = 0.1711$ und $wR^2 = 0.1871$ (alle Daten). Fehlgeordnetes Lösungsmittel wurde sieben MeCN-, drei MeOH- und elf H₂O-Molekülen gleichgesetzt. Die PF_6^- -Ionen sind fehlgeordnet und unterliegen starker thermischer Bewegung. Flack-Parameter^[10] $x = 0.016(13)$. Max./min. Restelektronendichte $+0.811/-0.441$ e Å⁻³.^[6b]
- [10] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.

Ein vollständig charakterisiertes Komplexion mit nichtreduziertem TCNQ als vierfach verbrückendem Liganden:

$[(\mu_4\text{-TCNQ})\{\text{fac-Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\}_4]^{4+}$ **

Heiko Hartmann, Wolfgang Kaim,* Ingo Hartenbach, Thomas Schleid, Matthias Wanner und Jan Fiedler

Koordinationsverbindungen von 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) und dem verwandten Tetracyanethen (TCNE)^[1] sind als potentielle organische Leiter^[2] und mole-

[*] Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. H. Hartmann, Dipl.-Chem. I. Hartenbach, Prof. Dr. T. Schleid, Dipl.-Chem. M. Wanner
Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)
Fax: +49-711-685-4165
E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de
Dr. J. Fiedler
J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry
Academy of Sciences of the Czech Republic
Dolejšková 3, 18223 Prag (Tschechien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan, bpy = 2,2'-Bipyridin.