

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 L¹ und L² sowie von weiteren, isomeren und verwandten Pyrazin-haltigen Liganden werden in Kürze an anderer Stelle vorgestellt werden.

rac-[Zn₄(L¹)₄](PF₆)₈ **1** erhielten wir durch die Umsetzung von L¹ mit einer stöchiometrischen Menge Zn(ClO₄)₂·6H₂O in einigen mL MeCN. Der Ligand löste sich innerhalb weniger Minuten auf, und nach einem Tag bei Raumtemperatur wurde der Komplex aus wässriger NH₄PF₆-Lösung gefällt. [Zn₄(L²)₄](PF₆)₈ **2** wurde auf ähnliche Weise erhalten, jedoch wurde die Reaktion unter Rückflussbedingungen durchgeführt. Zudem wurde der Komplex nach der Fällung als PF₆⁻-Salz aus MeCN/Et₂O umkristallisiert. Die Ausbeuten überstiegen jeweils 95%. **Vorsicht:** Die intermedien 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. Bernadini, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 302–305; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 289–293; c) O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark, G. Bernadini, *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-Salgado, 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. Wärnmark, 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 Co²⁺ ein zweikerniges „Metallocyclophan“; F. Heirtzler, T. Weyhermüller, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3653–3654.
- [4] Festkörperstruktur eines verwandten Komplexes aus ZnCl₂ 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**: C₁₀₉H₁₀₀F₄₈N₂₆O₈P₈Zn₄, M_r=3323.39; hellgelber Block, 0.40×0.40×0.30 mm³, aus MeNO₂/EtOH/MeOH durch Eindiffundieren von Et₂O, μ =0.947 mm⁻¹, F(000)=6688. Monoklin, Raumgruppe C2/c, a =19.8633(12), b =31.1631(17), c =22.8036(12) Å, α =90, β =110.562(6), γ =90°, 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 Mo_{Kα}-Strahlung (λ =0.71073 Å). Abstand zur Bildplatte: 70 mm, ϕ -Oscillation-Scans 0–190°, Schrittweite $\Delta\phi$ =1°, 2θ-Bereich 3.27–52.1°, $d_{\text{max}}/d_{\text{min}}$ 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, wR²=0.0002 (beobachtbar); R=0.1216, wR²=0.2214 (alle Daten). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97) und anisotrop gegen F² 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 setzten wir einem MeOH-, einem EtOH- und zwei Et₂O-Molekülen pro

Komplexmolekül gleich. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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 [Ni₄(bpz)₄-(MeCN)₈](BF₄)₈ vor (bpz=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 Mitsuhiko den entsprechenden tetrameren Zn²⁺-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**: C₁₆₀H₁₉₉F₄₈N₃₁O₁₂P₈Zn₄, M_r=4277.83; blassgelbes Stäbchen, 0.30×0.20×0.15 mm³, aus MeCN/MeOH/Et₂O, μ =0.605 mm⁻¹, F(000)=2198. Triklin, Raumgruppe P1, a =13.7635(10), b =18.9612(11), c =21.8334(16) Å, α =102.476(8), β =106.002(9), γ =90.240(8)°, 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. 2θ=3.72–51.82°, ϕ =0–200°, $\Delta\phi$ =1°. Insgesamt 42111 Reflexe, 34862 unabhängig und benutzt, um 1622 Parameter zu verfeinern. R=0.0717 und wR²=0.1604 für 13535 beobachtbare Reflexe ($I > 2\sigma(I)$); R=0.1711 und wR²=0.1871 (alle Daten). Fehlgeordnetes Lösungsmittel wurde sieben MeCN-, drei MeOH- und elf H₂O-Molekülen gleichgesetzt. Die PF₆⁻-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:

[(μ_4 -TCNQ){fac-Re(CO)₃(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. Heyrovský Institute of Physical Chemistry
Academy of Sciences of the Czech Republic
Dolejškova 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.

kulare Magnete^[3] in den Materialwissenschaften von großem Interesse. Als universelle π -Acceptorkomponenten und Inbegriff „nichtunschuldiger“ Liganden können diese TCNQ-Verbindungen in mehreren gut zugänglichen Oxidationsstufen existieren (TCNQ^0 , paramagnetisches TCNQ^{+} oder TCNQ^{2-}), sie können gemischtvalente Stapelstrukturen bilden, über das Kohlenstoff- π -System koordiniert werden oder als σ -Donoren fungieren, wobei die Nitril-Stickstoffatome bis zu vier Metallzentren binden (verbrücken) können. Alle diese Besonderheiten haben zu einer Vielfalt ungewöhnlicher geometrischer und elektronischer Strukturen geführt.^[1] Zwar wurde bereits über diskrete Vierkernkomplexe von TCNQ- und TCNE-Liganden mit Mangan,^[4] Ruthenium,^[5] Osmium,^[6] Eisen,^[7] Rhenium^[8] und Kupfer^[9] berichtet, doch lagen bislang keine Strukturinformationen über derartige Spezies vor. Auf der Grundlage spektroskopischer Ergebnisse wurden einige dieser Verbindungen als Tetrametalla- π -Systeme mit umfassender Metall-Ligand-Elektronendelokalisierung beschrieben.^[4-6] Weiterhin gibt es strukturell charakterisierte Koordinationspolymere mit Silber,^[10, 11] Dimolybdän-,^[12] Di-ruthenium,^[13] und Dirhodium-Baugruppen;^[13] diese ausgedehnten Systeme konnten jedoch nicht als individuelle Einheiten in Lösung untersucht werden, beispielsweise durch elektrochemische Methoden.

Unter Verwendung des Nitril-bindenden und potentiell π -rückbindungsfähigen Komplexfragments $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin)^[14] haben wir das vierkernige Komplexbildung $[(\mu_4\text{-TCNQ})\{\text{fac-}\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\}]^{4+}$ **1** erhalten,^[15] das sich durch bisher beispiellose elektronische Eigenschaften auszeichnet und als Tetrakis(hexafluorophosphat)-Salz strukturell untersucht werden konnte.^[16]

Im Kristall finden sich keine ungewöhnlichen zwischenionischen Wechselwirkungen, insbesondere keine Hinweise auf die Bildung eines Koordinationspolymers. Abbildung 1 zeigt, dass das TCNQ-Molekül in Bezug auf die vier Kationen $[\text{fac-}\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ als im Wesentlichen planarer $\mu_4,\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ -Brückenligand fungiert. Im Vergleich mit TCNQ, TCNQ^{+} und den oben erwähnten Koordinationspolymeren^[13] weisen die Bindungsparameter des Brückenliganden im Kation **1** auf eine recht schwach ausgeprägte Metall-Ligand- π -Elektronendelokalisierung hin, wie beispielhaft durch die 1.377(14) Å lange exocyclische Bindung (C9-C10) verdeutlicht wird. Diese Bindung sollte sich bei signifikanter Ladungsaufnahme durch TCNQ in Richtung auf eine C-C-Einfachbindung verlängern.^[1] Die Bindung von $[\text{fac-}\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})]^+$ durch die Nitrilgruppen von TCNQ erfolgt in zwei unterschiedlichen Konformationen, entweder mit dem Coliganden bpy in inversionssymmetrischer Weise oberhalb oder unterhalb der C-N-Re-Achse (bei Re1) oder mit einem vom Molekülzentrum weggedrehten bpy-Molekül (bei Re2). Schon diese Strukturdaten legen ein nur relativ geringes Ausmaß

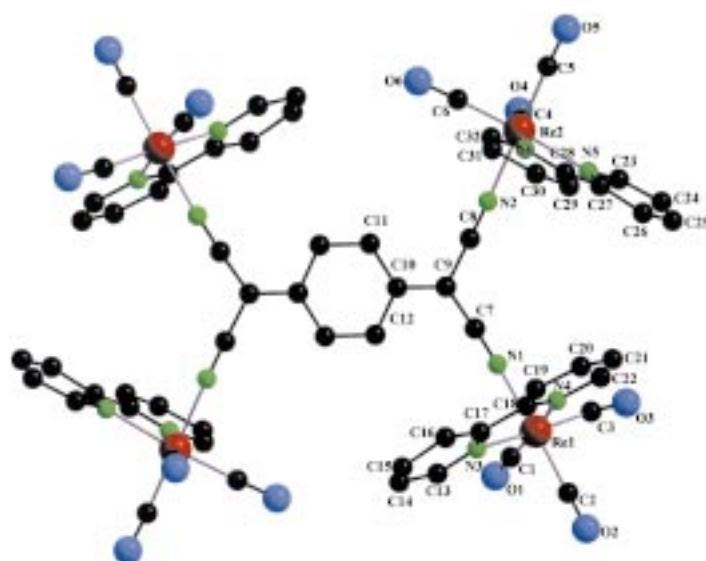


Abbildung 1. Molekülstruktur des Tetrakations **1** im Kristall von $[(\mu_4\text{-TCNQ})\{\text{fac-}\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\}]_4(\text{PF}_6)_4$ (**1**-(PF₆)₄). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Re1-N1 2.098(7), Re1-N3 2.175(8), Re1-N4 2.137(10), Re2-N2 2.121(8), Re2-N5 2.216(10), Re2-N6 2.161(10), C7-C9 1.390(14), C8-C9 1.487(13), C9-C10 1.377(14), C10-C11 1.423(14), C11-C12 1.372(16), C10-C12 1.453(15), Re1-Re2 8.18, Re1-Re2A 10.02, Re1-Re1A 12.97, Re2-Re2A 12.89; C9-C7-N1 176.0(10), C9-C8-N2 178.2(11), C7-N1-Re1 170.9(8), C8-N2-Re2 174.2(9).

an π -Rückbindung von den Organorheniumgruppen zum exzellenten π -Acceptor TCNQ nahe, die elektrochemischen Ergebnisse sind noch eindeutiger (Tabelle 1).

Tabelle 1. Reduktionspotentiale $E^{[a]}$ von TCNQ und dessen vierkernigen Komplexen $[(\mu_4\text{-TCNQ})\{\text{ML}_n\}]^k$.

$[\text{ML}_n]$	k	E_{red1}	E_{red2}	$K_c^{[b]}$	Medium ^[c]	Lit.
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})]$	4 +	+ 0.45 ^[d]	+ 0.09 ^[d]	$10^{6.1}$	CH_2Cl_2	diese Arbeit
$[\text{Os}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2(\text{CO})(\text{H})\text{Cl}]$	0	- 0.20	- 0.94	$10^{12.5}$	CH_2Cl_2	[6b]
– (freies TCNQ)	0	- 0.29	- 0.88	$10^{10.0}$	CH_2Cl_2	[6b]
– (freies TCNQ)	0	- 0.25	- 0.97	$10^{12.2}$	CH_3CN	[5b]
– (freies TCNQ)	0	- 0.19 ^[e]	- 0.78 ^[e]	$10^{10.0}$	DMF	[4]
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$	8 +	- 0.59	- 0.84	$10^{4.2}$	CH_3CN	[5b]
$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]$	0	- 0.58 ^[e]	- 0.80 ^[e,f]	ca. $10^{3.2}$	DMF	[4]
$[\text{Fe}(\text{dppe})(\text{C}_5\text{H}_5)]^{[g]}$	4 +	- 1.15 ^[e]	- 1.30 ^[e]	$10^{2.5}$	CH_2Cl_2	[7]

[a] Potentiale [V] gegen Fc^+/Fc^0 . [b] Komproportionierungskonstante für die durch Einelektronenreduktion erhaltene Zwischenstufe: $K_c = 10^{(E_{\text{red1}} - E_{\text{red2}})/59 \text{ mV}}$. [c] Mit 0.1M Bu_4NP_F als Elektrolyt. [d] Umgerechneter Wert aus Messungen gegen Cobaltocenium/Cobaltocen ($-1.35 \text{ V bzgl. Fc}^+/\text{Fc}^0$). [e] Umgerechneter Wert aus Messungen gegen gesättigte Kalomelelektrode (SCE; $-0.50 \text{ V bzgl. Fc}^+/\text{Fc}^0$). [f] Peakpotential für irreversible Reduktion. [g] dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan.

Im Unterschied zu den anderen bislang^[4-7] untersuchten diskreten Komplexen $[(\mu_4\text{-TCNQ})\{\text{ML}_n\}]^k$ kann das Kation **1** wesentlich leichter (um 0.74 V!) reduziert werden als der freie TCNQ-Ligand (Tabelle 1). Ein derartiges Verhalten wäre zwar für Metallkomplexe konventioneller π -Acceptorliganden wie etwa der Bipyridine und verwandter Verbindungen zu erwarten,^[14, 17] doch sind die Reduktionspotentiale aufgrund der extrem starken π -Acceptorfähigkeit von TCNQ gewöhnlich zu negativeren Werten verschoben (Tabelle 1), was bedeutet, dass die Metall-Ligand-Elektronenübertragung

über eine π -Rückbindung die Polarisierung der σ -Bindung durch die Lewis-aciden Metallzentren an den Nitril-Stickstoffatomen überkompenziert.^[1, 4–7] Anders formuliert, die sonst übliche^[17] stark positive Verschiebung des Liganden-Reduktionspotentials infolge einer Metallkoordination wäre für TCNQ die Ausnahme,^[4, 18] diese wurde hier erstmals beobachtet.

Tabelle 1 illustriert erhebliche Unterschiede in den Komproportionierungskonstanten K_c für die paramagnetischen Zwischenstufen innerhalb der typischerweise zweistufigen Reduktionssequenz für TCNQ und seine Vierkernkomplexe. Die hier vorgestellte Tetrarheniumverbindung nimmt dabei eine Zwischenstellung ein zwischen Systemen mit starker Metall-Ligand- π -Wechselwirkung (und kleinem K_c -Wert) und freiem TCNQ mit einem großen K_c -Wert. Eine (irreversible) Oxidation des Komplexkations erfolgt erst bei einem sehr hohen Potential von +1.45 V gegen Ferrocenium/Ferrocen (Fc^+/Fc^0).

Die schwingungsspektroskopischen Daten sind in Einklang mit den strukturellen und elektrochemischen Befunden: Mit 2241 cm^{-1} in Nujol liegt die Nitrilstreckschwingungsbande von **1**-(PF_6)₄ bei *höherer* Energie als im freien TCNQ (2228 cm^{-1}), wiederum im Unterschied zu dem üblicherweise beobachteten Verhalten.^[1, 4–9] Die Deformationsschwingung $\delta(\text{CH})$ des koordinierten TCNQ-Liganden liegt bei 840 cm^{-1} , was als Hinweis auf eine „teilweise Reduktion“ des TCNQ-Liganden gewertet wurde.^[13]

Das Absorptionsspektrum von **1**-(PF_6)₄ in CH_2Cl_2 zeigt eine intensive Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Bande bei 680 nm . Dieser Wert liegt deutlich niedriger als die Charge-Transfer-Maxima (MLCT oder LMCT^[18]), die für vierkernige TCNQ-Komplexe mit Mangan (1418 nm in Toluol),^[4b] Ruthenium (935 nm in Acetonitril),^[5b] Osmium (1170 nm in 1,2-Dichlorethan)^[6b] oder Eisen (1008 nm in CH_2Cl_2)^[7] beobachtet wurden. Selbst das schwerlösliche $[(\mu_4\text{-TCNQ})\{\text{Re}(\text{CO})_4\text{Cl}\}]_4$ weist in Toluol ein Absorptionsmaximum bei 990 nm auf.^[8] Der Intraligand-Übergang ($\pi \rightarrow \pi^*$) ist von 395 nm in freiem TCNQ zu 382 nm in **1** verschoben.

Eine Einelektronenreduktion zu $[(\mu_4\text{-TCNQ})\{\text{fac-}\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bpy})\}]^{3+}$ führt zu neuen Absorptionsbanden bei 1020 , 905 , $425(\text{sh})$ und 405 nm (Abbildung 2). Die ersten drei Banden deuten auf einen leicht gestörten TCNQ $^{\cdot-}$ -Chromophor hin (freies TCNQ $^{\cdot-}$ absorbiert bei 842 , 761 und

420 nm ^[19]); die Bande bei 405 nm wird einem hypsochrom verschobenen MLCT-Übergang zugeordnet.^[5b] Das ESR-Signal des paramagnetischen Trikations in glasartig erstarrtem CH_2Cl_2 bei 3.4 sowie bei 110 K weist zwei g -Komponenten bei $g_1 = 2.014$ und $g_{2,3} = 2.006$ auf. Diese geringe g -Anisotropie trotz der Anwesenheit von vier Rheniumatomen mit ihren sehr großen Spin-Bahn-Kopplungsbeiträgen stützt die Auffassung eines auf TCNQ lokalisierten Spins.^[5b, 6b]

Bestätigt wird diese Interpretation durch die Ergebnisse IR-spektroelektrochemischer Untersuchungen in CH_2Cl_2 .^[15] Während die Metallcarbonyl-Streckschwingungsbanden pro Reduktionsschritt von **1** nur um etwa 10 cm^{-1} oder weniger verschoben werden, ändern sich die Nitrilstreckschwingungsbanden von 2235 cm^{-1} über 2223 und 2182 cm^{-1} für das Trikation zu 2210 und 2149 cm^{-1} für die zweifach reduzierte Spezies.

Im vorliegenden Beitrag haben wir nicht nur die erste Strukturanalyse eines diskreten Vierkernkomplexes von TCNQ beschreiben können, es handelt sich bei **1** auch um die erste charakterisierte Verbindung dieser Art, die ein „normales“ Verhalten für Metallkoordination an einen π -Acceptorliganden aufweist. So führt die vierfache Koordination kationischer Rhenium(i)-Zentren zu einer Verschiebung des Potentials einer eindeutig TCNQ-zentrierten Reduktion um +0.74 V – ein erstaunliches Ergebnis, wenn man die schon sehr leichte Reduzierbarkeit von freiem TCNQ und die Fähigkeit von Rhenium(i) zur π -Rückbindung berücksichtigt. Weitere Untersuchungen an den reduzierten Formen sind unser nächstes Ziel. Da auch zweifach chelatisierende α -Diimin-Liganden vom bpy-Typ verfügbar sind^[20] und die fac-Re(CO)₃-Gruppe sich als nichtreaktiver Eckbaustein in molekularen Rechtecken^[20] und anorganischen Clustern^[21] bewährt hat, kann das hier vorgestellte diskrete Ion als Ausgangspunkt für ausgedehntere Systeme dienen.

Eingegangen am 16. März 2001 [Z 16780]

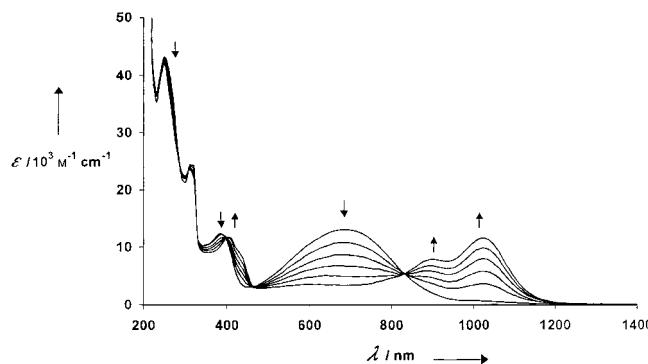


Abbildung 2. Änderungen im UV/Vis-Spektrum von **1**-(PF_6)₄ bei Einelektronenreduktion in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$.

- [1] W. Kaim, M. Moschersch, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *129*, 157.
 - [2] a) T. Seto, M. Inoue, M. M. Inoue, D. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1903; b) G. Long, R. D. Willett, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *313*, 1.
 - [3] a) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385; b) J. S. Miller, A. J. Epstein, *Chem. Eng. News* **1995**, *73*(40), 30; c) D. C. Gordon, L. Deakin, A. M. Arif, J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 290; d) K. I. Pokhodnya, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 410.
 - [4] a) R. Gross, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 251; b) R. Gross-Lannert, W. Kaim, B. Olbrich-Deussner, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5046.
 - [5] a) M. Moschersch, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 229; b) M. Moschersch, E. Waldhör, H. Binder, W. Kaim, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4326.
 - [6] a) F. Baumann, M. Heilmann, W. Matheis, A. Schulz, W. Kaim, J. Jordanov, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 239; b) F. Baumann, W. Kaim, J. A. Olabe, A. Parisse, J. Jordanov, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4455.
 - [7] C. Diaz, A. Arancibia, *Polyhedron* **2000**, *19*, 137.
 - [8] M. Leirer, G. Knör, A. Vogler, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 110.
- Für den dreikernigen Komplex $[(\mu_3\text{-TCNQ})\{\text{Re}(\text{CO})_5\}_3](\text{BF}_4)_3$ siehe: W. Sacher U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 895.

- [9] S. Berger, H. Hartmann, M. Wanner, J. Fiedler, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, *314*, 22.
- [10] L. Shields, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1985**, *81*, 1
- [11] S. A. O'Kane, R. Clérac, H. Zhao, X. Ouyang, J. R. Galán-Mascarós, R. Heintz, K. R. Dunbar, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 159.
- [12] C. Campana, K. R. Dunbar, X. Ouyang, *Chem. Commun.* **1996**, 2427.
- [13] H. Miyasaka, C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3831.
- [14] a) A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organometallics* **1996**, *15*, 236.; b) S. Berger, A. Klein, W. Kaim, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5664.
- [15] Eine Mischung aus 300 mg (0.650 mmol) [Re(CO)₃(bpy)(Cl)] und 176 mg (0.696 mmol) AgPF₆ in 20 mL Dichlormethan und 5 mL Methanol wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration durch Celite zur Entfernung von AgCl und Abziehen der Lösungsmittel wurde der gelbe Rückstand in 20 mL CH₂Cl₂ gelöst und mit einer Lösung von 33 mg (0.163 mmol) TCNQ in 10 mL CH₂Cl₂ versetzt. Zur tiefblauen Lösung wurden nach 8 h (IR-Reaktionskontrolle) 10 mL *n*-Pentan gegeben. Beim Abkühlen auf –30 °C fiel ein schwarzblauer Niederschlag aus, der in Dichlormethan aufgenommen und durch Zugabe von *n*-Pantan nochmals ausgefällt wurde. Trocknung im Vakuum lieferte 150 mg (37%) **1**·(PF₆)₄. Elementaranalyse (%): ber. für C₆₄H₃₆F₂₄N₁₂O₁₂P₄Re₄: C 30.87, H 1.46, N 6.75; gef.: C 30.65, H 1.46, N 6.40%; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.32 (s, 4H; TCNQ-H), 7.71 (dd, 8H; H^{5,5'}(bpy)), 8.26 (dd, 8H; H^{4,4'}(bpy)), 8.43 (d, 8H; H^{3,3'}(bpy)), 8.99 (d, 8H; H^{6,6'}(bpy)); IR (Nujol): ν = 2241 (v(CN)), 2031, 1967, 1950 (v(CO)), 840 cm⁻¹ (δ(CH)); IR-Spektroelektrochemie (CH₂Cl₂/0.1M Bu₄NPF₆): Tetraposition: ν = 2235 (v(CN)), 2039, 1956, 1945 cm⁻¹ (v(CO)); Trikation: ν = 2223, 2182 (v(CN)), 2038, 1945, 1940(sh) cm⁻¹ (v(CO)); Dikation: 2210(br), 2149 (v(CN)), 2036, 1934(br) cm⁻¹ (v(CO)); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 680 (13100), 382 (12400), 321 nm (26700 M⁻¹ cm⁻¹); UV/Vis-Spektroelektrochemie (CH₂Cl₂/0.1M Bu₄NPF₆): Trikation: λ_{max} (ε) = 1020 (12100), 905 (9000), 425(sh), 405 (11800), 305 nm (23600 M⁻¹ cm⁻¹).
- [16] Einkristalle wurden aus einer gesättigten Lösung in CH₂Cl₂ erhalten. C₆₄H₃₆F₂₄N₁₂O₁₂P₄Re₄: Schwarze Stäbchen, 0.8 × 0.1 × 0.05 mm, monoklin, Raumgruppe P₂/*1*/*n*, *a* = 10.3137(4), *b* = 22.0360(5), *c* = 20.6476(6) Å, β = 97.252(1)°, *V* = 4655.1(2) Å³, *T* = 293 K, *Z* = 2, ρ_{ber} = 1.770 g cm⁻³, μ(Mo_{Kα}) = 5.356 cm⁻¹, 17485 gemessene Reflexe, 6048 beobachtete Reflexe mit *I* > 2σ(*I*). *R*₁ = 0.0603, *wR*₂ = 0.1564, GOF = 1.026, min./max. Restelektronendichte –0.938/0.949 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-160093“ 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).
- [17] a) W. Kaim, B. Olbrich-Deussner, R. Gross, S. Ernst, S. Kohlmann, C. Bessenbacher in *Importance of Paramagnetic Organometallic Species in Activation, Selectivity and Catalysis* (Hrsg.: M. Chanon), Kluwer Academic, Dordrecht, **1989**, S. 283; b) R. Gross, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, 347.
- [18] a) B. Olbrich-Deussner, R. Gross, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 155; b) B. Olbrich-Deussner, W. Kaim, R. Gross-Lannert, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3113.
- [19] L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3374.
- [20] H. Hartmann, S. Berger, R. Winter, J. Fiedler, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4977.
- [21] F. M. Hornung, K. W. Klinkhammer, W. Kaim, *Chem. Commun.* **1998**, 2055.

Der molekularen Erkennung auf der Spur: die duale Funktion von Pseudoprolinen für das Design von SH3-Liganden**

Gabriele Tuchscherer,* Daniel Grell, Yoshiro Tatsu, Patricia Durieux, Jimena Fernandez-Carneado, Beatrice Hengst, Christian Kardinal und Stephan Feller*

Protein-Protein-Wechselwirkungen über prolinreiche Sequenzen spielen in zahlreichen zellulären Prozessen wie z.B. Signaltransduktion, Motilität, Membrantransport und Zellteilung eine Schlüsselrolle.^[1–5] Solche prolinreiche Liganden bilden eine linksgängige Polyprolin-II(PPII)-Helixkonformation und erkennen eine hochkonservierte Ansammlung aromatischer Aminosäuren. Die Anordnung dieser Reste auf der Oberfläche, z.B. von SH3-Domänen, ist für die Erkennung einer PPII-Helix mit ihren besonderen geometrischen Eigenschaften ideal. Außerdem ermöglichen sie van-der-Waals-Kontakte und spezifische Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonylsauerstoffatomen des Ligandrückgrats und den Funktionalitäten der aromatischen Aminosäuren des Proteins.^[6] Konzeptionell sind SH3-Domänen in einer Vielzahl von Krankheiten, wie AIDS, Krebs und Entzündungen, überaus attraktive Ziele für pharmakologische Interventionen, da sie häufig in kritischen intrazellulären Signalproteinen auftreten.^[5b, 7] Ein wesentliches Merkmal der SH3-Liganden ist das übereinstimmende Sequenzmuster Pro-Xaa-Xaa-Pro (Xaa = verschiedene Aminosäuren).^[8] Zur detaillierten Untersuchung der Ligandeneigenschaften wurden kombinatorische Peptidbibliotheken synthetisch^[5, 9] oder durch Phagendisplay^[7, 10] hergestellt, deren Komponenten SH3-Domänen in der Regel mit gleicher oder etwas geringerer Affinität als die natürlicher Pro-Xaa-Xaa-Pro-Peptide binden. Im Entwurf neuer SH3-Inhibitoren mit erhöhter Affinität und Spezifität wurden in einem weiterführenden Schritt nichtnatürliche, N-substituierte Bausteine in die Schlüsselpositionen eines von mSoS („Son of Sevenless“, ein Guanin-Nucleotid-Austauschfaktor; m = Maus) abgeleiteten Dodecapeptids eingeführt. Hierbei wurde von der Hypothese ausgegangen, dass durch N-substituierte Peptoide mit unterschiedlichen Seitenketten die Komplementarität zur Erkennungsdomäne und damit die Affinität aufgrund der

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Tuchscherer, Dr. D. Grell, Dr. Y. Tatsu, Dipl.-Chem. P. Durieux, Dipl.-Chem. J. Fernandez-Carneado, Dr. B. Hengst
Institut für Organische Chemie
Universität Lausanne
BCH-Dorigny, 1015 Lausanne (Schweiz)
Fax: (+41) 21-692-3955
E-mail: gabriele.tuchscherer@ico.unil.ch

Priv.-Doz. Dr. S. Feller, Dr. C. Kardinal
Labor für Molekulare Onkologie, MSZ
Universität Würzburg
97078 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-201-3835
E-mail: stephan.feller@mail.uni-wuerzburg.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.