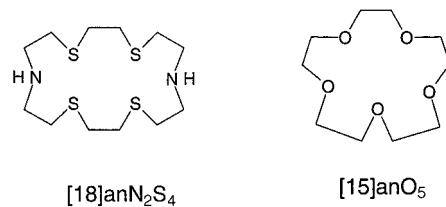


- [15] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 732.
- [16] G. Hopfgartner, C. Piguet, J. D. Henion, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1994**, *5*, 748.
- [17] P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361.
- [18] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1997**, 1323.
- [19] C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1287.
- [20] M. A. Houghton, A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2725.
- [21] P. Hayoz, A. von Zelewsky, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5165; N. C. Fletcher, F. R. Keene, H. Viebrock, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1113; M. Gianini, A. von Zelewsky, *Synthesis* **1996**, *6*, 702; M. Gianini, A. Forster, P. Haag, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4889.
- [22] P. Hayoz, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5111.
- [23] H. Muerner, P. Belser, A. von Zelewsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7989.
- [24] N. C. Fletcher, F. R. Keene, M. Ziegler, H. Stoeckli-Evans, H. Viebrock, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1192.
- [25] Diese Anordnung ist ein molekulares Analogon zu einer Francis-Turbine (<http://www.asc-corp.com/francis.html>).
- [26] H. Muerner, A. von Zelewsky, G. Hopfgartner, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, im Druck.
- [27] H. Muerner, A. von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3931.
- [28] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 1035.
- [29] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, Universitäten von York, Großbritannien, und Louvain-la-Neuve, Belgien, **1987**.
- [30] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 User's Manual*, Universitäten von Western Australia und Maryland, **1992**.
- [31] C. K. Johnson, *ORTEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, **1976**.
- [32] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1985**, *41*, 500.
- [33] Störungen des Gleichgewichtes zwischen Kristall und Mutterlauge führen sehr leicht zur Spaltung der Kristalle, welche in der Folge wie vorgeschnittene Salami zerfallen.

Templatororganisation von Polyiodid-Netzwerken an komplexierten Metallkationen: Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2([18]\text{anN}_2\text{S}_4)]_{1.5}\text{I}_5(\text{I}_3)_2$ und $[\text{K}([15]\text{anO}_5)_2]\text{I}_9^{**}$

Alexander J. Blake, Robert O. Gould, Wan-Sheung Li, Vito Lippolis, Simon Parsons, Christian Radek und Martin Schröder*

Kristall-Engineering ist in den letzten Jahren ein Gebiet mit zunehmenden Forschungsaktivitäten geworden.^[1-4] Bisher galt das Interesse überwiegend dem Aufbau dreidimensionaler Verbände und Netzwerke aus organischen Molekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.^[1-3] Strategien für das Design anorganischer Netzwerke sind wesentlich weniger weit entwickelt.^[4-8] Jüngst wurden kationische dreidimensionale Netzwerke vorgestellt, die aus linearen Brückenliganden bestehen, an die tetraedrisch koordinierende Metallionen wie Cu^+ und Ag^+ gebunden sind.^[5, 6, 9] Dagegen sind anionische, nicht auf Zeolithen basierende anorganische supramolekulare Verbände sehr selten, die wenigen bekannten Beispiele sind Iod-reiche Verbindungen.^[10, 11] Wir gingen der Frage nach, ob von Makrocyclen komplexierte Metallkationen als Template für die Synthese ausgedehnter Polyiodid-Gerüste geeignet sind und ob man so die Bildung möglicher dreidimensionaler Architekturen steuern kann.^[12] Hier berichten wir über zwei anorganische Polyiodid-Matrizes, die um das über Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltene kationische Polymer $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2([18]\text{anN}_2\text{S}_4)]^{2+}$ oder den Sandwich-Kronenetherkomplex $[\text{K}([15]\text{anO}_5)_2]^+$ angeordnet sind.



Die Umsetzung des zweikernigen Komplexes $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2([18]\text{anN}_2\text{S}_4)](\text{PF}_6)_2$ ^[13] mit $n\text{Bu}_4\text{NI}$ und I_2 im Molverhältnis 1:2:4 in Acetonitril lieferte nach mehrtägiger, langsamer Verdampfung des Lösungsmittels schwarze Prismen in 90% Ausbeute. Zur Strukturaufklärung wurden Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt.^[14] Die asymmetrische Elementarzelle enthält ein I_5^- - und zwei I_3^- -Ionen sowie

[*] Prof. Dr. M. Schröder, Dr. A. J. Blake, Dr. W.-S. Li, V. Lippolis
Department of Chemistry, The University of Nottingham
University Park, Nottingham, NG7 2RD (Großbritannien)
Telefax: Int. +115/9513563
E-mail: M. Schroder@nottingham.ac.uk

Dr. R. O. Gould, Dr. S. Parsons, Dr. C. Radek
Department of Chemistry, The University of Edinburgh (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (UK) gefördert. $[18]\text{anN}_2\text{S}_4$ = 1,4,10,13-Tetrathia-7,16-diazacyclooctadecan, $[15]\text{anO}_5$ = 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan (= [15]Krone-5).

ein ganzes und ein halbes Dikation der Formel $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2([\text{18}]\text{anN}_2\text{S}_4)]^{2+}$. Die Pd^{II} -Ionen sind jeweils an ein N- und zwei S-Donoratome koordiniert, ein Cl^- -Ligand vervollständigt die quadratisch-planare Koordinationssphäre. Die beiden Koordinationsebenen sind zueinander parallel, aber das insgesamt zweikernige Dikation nimmt eine stufenförmige Anordnung ein, um sterische Wechselwirkungen zu minimieren. Entgegen der Struktur des entsprechenden PF_6^- -Salzes^[13] sind die Dikationen paarweise über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den (N)H- und Cl-Atomen verknüpft und bilden im Kristallgitter unendliche Ketten [$\text{Cl} \cdots \text{N}$ -Abstände $3.254(14)$ – $3.356(12)$ Å; (N)H \cdots Cl 2.57 Å] (Abb. 1). Die $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$ -Abstände innerhalb eines Dikations

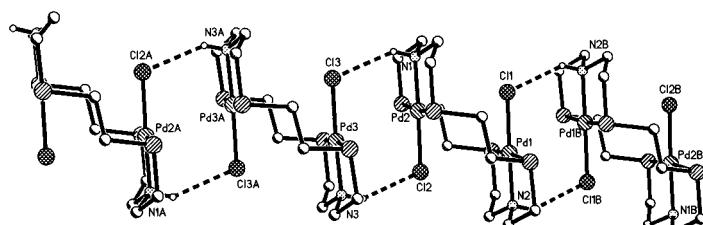


Abb. 1. Struktur des Kations in $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2([\text{18}]\text{anN}_2\text{S}_4)]_{1.5}\text{I}_5(\text{I}_3)_2$ im Kristall.

betrugen $4.055(2)$ und $4.155(2)$ Å, während die $\text{Pd} \cdots \text{Pd}$ -Abstände zwischen benachbarten Dikationen deutlich kürzer sind [$3.449(2)$, $3.463(2)$ Å]. Die unendlichen Ketten der zweikernigen Dikationen liegen in einer Matrix von Polyiodiden, deren Grundbausteine zwei geringfügig asymmetrische I_3^- -Ionen [$\text{I}(4)-\text{I}(5) 2.904(2)$, $\text{I}(5)-\text{I}(6) 2.959(2)$ Å, $\text{I}(4)-\text{I}(5)-\text{I}(6) = 176.47(6)^\circ$; $\text{I}(7)-\text{I}(8) 2.948(2)$, $\text{I}(8)-\text{I}(9) 2.929(2)$ Å, $\text{I}(7)-\text{I}(8)-\text{I}(9) = 171.58(5)^\circ$] sowie ein „L“-förmiges I_5^- -Ion sind, das aus einem asymmetrischen I_5^- -Anion [$\text{I}(1)-\text{I}(2) 2.845(2)$, $\text{I}(2)-\text{I}(3) 3.045(2)$ Å, $\text{I}(1)-\text{I}(2)-\text{I}(3) = 179.69(9)^\circ$] besteht, welches mit einem I_2 -Molekül [$\text{I}(10)-\text{I}(11) 2.775(3)$, $\text{I}(3)-\text{I}(10) 3.349(2)$ Å, $\text{I}(2)-\text{I}(3)-\text{I}(10) = 90.00(6)^\circ$] in Wechselwirkung steht. Die I_3^- -Ionen, darunter auch die aus den I_5^- -Einheiten, liegen in parallelen Ebenen und bilden ausgedehnte planare, zweidimensionale Schichten, deren Struktur präzedenzlos ist. Jede Ebene (Abb. 2) kann man topologisch als verknüpfte Bänder aus 14- und 24gliedrigen Ringen beschreiben. Sekundäre Wechselwirkungen zwischen den I_3^- -Ionen mit Abständen zwischen $3.758(2)$ und $4.217(2)$ Å sorgen für die Quervernetzung der einzelnen Struktureinheiten. Paare parallel angeordneter, schwach miteinander wechselwirkender I_2 -Moleküle [$\text{I}_2 \cdots \text{I}_2 4.257(2)$ Å, van-der-Waals-Radius von $\text{I} = 4.3$ Å^[11, 12]] aus zwei symmetrieverknüpften I_5^- -Ionen liegen senkrecht auf den parallelen Schichten und verbinden je zwei von diesen, indem sie durch die Mitten der 24gliedrigen Ringe einer dritten, zwischen den beiden anderen angeordneten Schicht hindurchreichen (Abb. 3). Die Verknüpfung zweier alternierender Schichten erfolgt über relativ kurze $\text{I}_5^- \cdots \text{I}_5^-$ -Wechselwirkungen mit $3.573(2)$ Å, so daß eine I_8^- -Einheit in Form eines $\text{I}_2 \cdot 2\text{I}_5^-$ -Addukts (Abb. 3) als „Faden“ betrachtet werden kann, der die beiden unendlichen zweidimensionalen Poly- I_3^- -Schichten miteinander verbindet. Die Größe

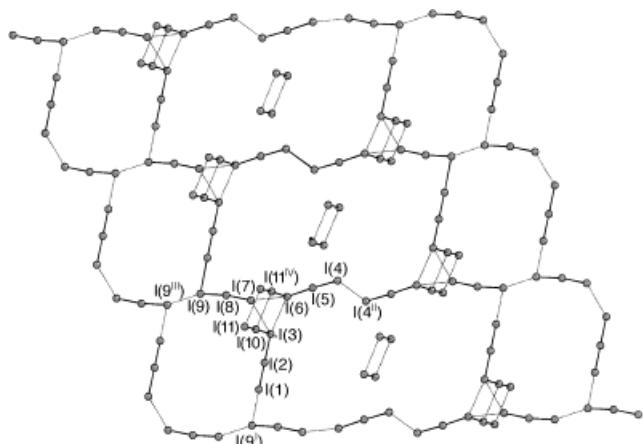


Abb. 2. Ansicht der zweidimensionalen Polyiodid-Schichten in $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2([\text{18}]\text{anN}_2\text{S}_4)]_{1.5}\text{I}_5(\text{I}_3)_2$ mit verbrückenden I_3^- -Ionen und Bändern aus 14- und 24gliedrigen Ringen. Dikationen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Wichtige Abstände: $\text{I}(1)-\text{I}(2) 2.845(2)$, $\text{I}(2)-\text{I}(3) 3.045(2)$, $\text{I}(4)-\text{I}(5) 2.904(2)$, $\text{I}(5)-\text{I}(6) 2.959(2)$, $\text{I}(7)-\text{I}(8) 2.948(2)$, $\text{I}(8)-\text{I}(9) 2.929(2)$, $\text{I}(10)-\text{I}(11) 2.775(3)$, $\text{I}(3)-\text{I}(10) 3.349(2)$, $\text{I}(3) \cdots \text{I}(6) 4.217(2)$, $\text{I}(3) \cdots \text{I}(7) 4.184(2)$, $\text{I}(6) \cdots \text{I}(7) 4.006(2)$, $\text{I}(1) \cdots \text{I}(9) 3.812(2)$, $\text{I}(4) \cdots \text{I}(4') 4.017(2)$, $\text{I}(9) \cdots \text{I}(9'') 3.758(2)$, $\text{I}(6)-\text{I}(11'') 3.579(2)$ Å. Symmetrieroberoper: $\text{I} = x - 1, y - 1, 1 + z$; $\text{II} = 1 - x, 1 - y, 1 - z$; $\text{III} = 2 - x, 1 - y, -z$, $\text{IV} = 2 - x, -y, 1 - z$.

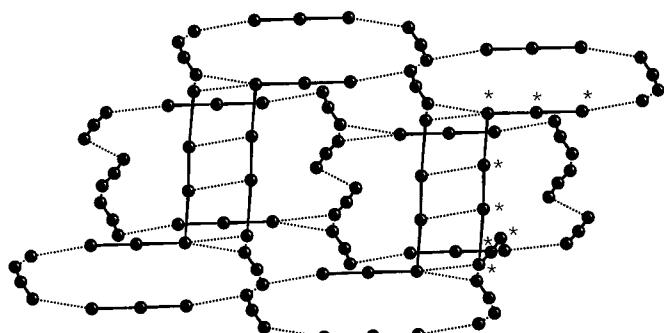


Abb. 3. Ansicht der Poly- I_3^- -Schichten mit I_2 -Brücken, die zwei 14gliedrige Ringe durch einen 24gliedrigen Ring hindurch verknüpfen. Mit Sternchen markierte Atome zeigen eine I_8^- -Einheit. Dikationen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

der 24gliedrigen Ringe in jeder Schicht beträgt ca. 25.31×13.31 Å: Die Größen jeder Hälfte [ca. 12.65×13.31 Å] ähneln denen der 14gliedrigen Ringe [ca. 12.18×14.73 Å], wodurch sich Kanäle entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle ergeben. Diese Kanäle werden durch die Ketten der zuvor beschriebenen, Wasserstoff-verbrückten zweikernigen Komplexe besetzt (Abb. 4) und es scheint, daß eher diese Ketten als das einzelne Dikation als Templat für das Polyiodid-Netzwerk fungieren.

Um herauszufinden, ob auch makrocyclische Komplexe mit anderer Form und anderer Ladung denselben Templateffekt auf die Selbstorganisation ausgedehnter Polyiodid-Gerüste haben, setzten wir $[\text{K}([\text{15}]\text{anO}_5)_2]\text{I}$, in situ hergestellt aus KI und zwei Äquivalenten $[\text{15}]\text{anO}_5$, mit I_2 im Überschuß in Acetonitril um. Nach mehrtagigem langsamem Verdampfen des Lösungsmittels wurden dunkelrote Kristalle erhalten. Die Kristallstrukturanalyse ergab die Zusammensetzung $[\text{K}([\text{15}]\text{anO}_5)_2]\text{I}_9$.^[14] Innerhalb des Kations sind zwei Kronen-

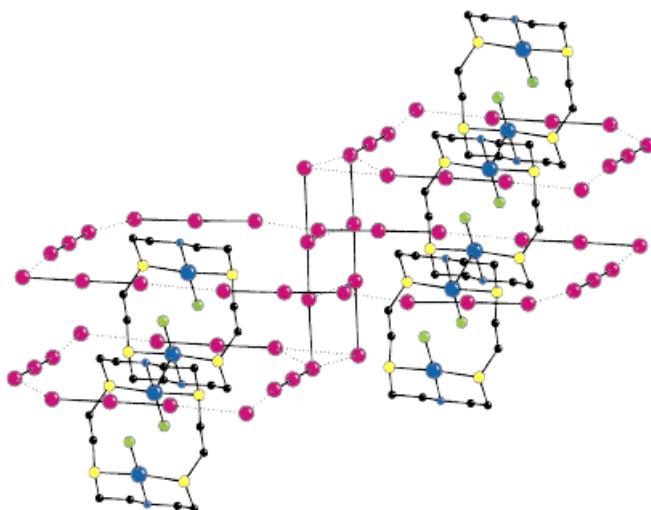


Abb. 4. Gesamtansicht der Struktur von $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]_{1.5}I_5(I_3)_2$: Ketten von $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]^{2+}$ -Ionen besetzen Kanäle im dreidimensionalen Polyiodid-Netzwerk.

etherliganden sandwichartig ober- und unterhalb eines zehnfach koordinierten K^+ -Ions angeordnet; die K-O-Bindungslängen sind im Bereich $2.62(2)$ – $3.21(2)$ Å.^[20] Diese Komplexationen befinden sich in einer dreidimensionalen Polyiodid-Matrix aus I_9^- -Einheiten (Abb. 5). Nonaiodide sind

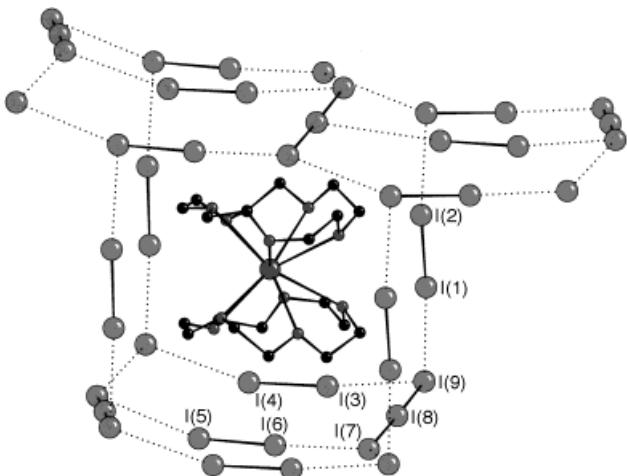


Abb. 5. Ansicht des gefalteten Käfigs von I_9^- -Ionen um das $[K([15]anO_5)_2]^{+}$ -Templatkation. Wichtige Abstände: $I(1)-I(2) 2.740(4)$, $I(1)-I(3) 2.716(3)$, $I(5)-I(6) 2.728(4)$, $I(7)-I(8) 2.874(3)$, $I(8)-I(9) 2.978(3)$, $I(1)\cdots I(9) 3.503(4)$, $I(3)\cdots I(9) 3.396(4)$, $I(7)\cdots I(6) 3.346(4)$ Å.

selten,^[21] und in diesem Fall kann jedes I_9^- -Ion als ein $[I_3^-(I_2)_3]$ -Charge-Transfer-Komplex beschrieben werden mit drei verzerrten I_2 -Molekülen mit I-I-Abständen zwischen $2.716(3)$ und $2.740(4)$ Å, die mit dem schwach asymmetrischen I_3^- [$I(7)-I(8) 2.874(3)$, $I(8)-I(9) 2.978(3)$ Å, $\delta I(7)-I(8)-I(9) 178.2(2)^\circ$] über Abstände von $3.396(4)$ – $3.503(4)$ Å wechselwirken. Zwei der drei I_2 -Moleküle [$I(5)-I(6)$ und $I(3)-I(4)$] und das I_3^- -Ion [$I(7)-I(8)-I(9)$] liegen nahezu in derselben Ebene, während das dritte I_2 -Molekül [$I(1)-I(2)$] rechtwinklig dazu angeordnet ist [$\delta I(1)-I(9)-I(8) 92.4(5)^\circ$, $\delta I(1)-I(9)-I(3) 97.6(5)^\circ$]. Mit dieser Konfiguration der I_9^- -Poly-

iodideinheiten ist die Bildung eines dreidimensionalen Netzwerks gefalteter Käfige über sekundäre $I\cdots I$ -Wechselwirkungen mit $3.732(4)$ – $4.074(4)$ Å möglich (Abb. 6). Jeder Käfig misst $9.658 \times 9.521 \times 9.959$ Å mit Raumdiagonalen von 17.371 und 17.393 Å, wobei sich das $[K([15]anO_5)_2]^{+}$ -Ion fast im Zentrum des Käfigs befindet. Dieses Polyiodid-Gerüst ist verwandt mit dem idealen Würfel aus I_5^- -Ionen in $[Ag([18]anS_6)]I_7$,^[12] wobei der wesentliche Unterschied ein zusätzliches I_2 -Moleköl im I_5^- -Ion in der Mitte der Unterseite eines jeden Käfigs ist, was die unterschiedlichen Topologien von Ag^+ - und K^+ -Komplexen widerspiegelt. Somit besteht ein klarer Zusammenhang zwischen dem Templateffekt von I_7^- ^[12] und I_9^- -Ionen. Die gefalteten Käfige sind in einem zentrierten Gitter angeordnet, und entlang der kristallographischen (100)-Achse liegt jeder Käfig über der Mitte der Fläche, die aus vier in der darunter liegenden Schicht befindlichen Käfigen gebildet wird.

Unsere Ergebnisse bestätigen das generelle Prinzip der Templat-gestützten Kondensation dreidimensionaler Polyiodid-Netzwerke an Metallkationen, die von Makrocyclen komplexiert werden. Die Bildung von Polyiodiden kann als

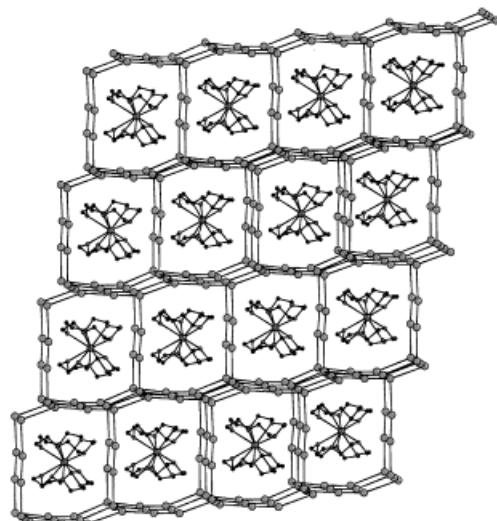


Abb. 6. Blick auf die Struktur von $[K([15]anO_5)_2]I_9$ entlang der kristallographischen c -Achse.

eine Templatreaktion in zweiter Koordinationssphäre von Komplexationen aufgefaßt werden, bei der die Topologie der entstehenden polyanionischen Netzwerke von Form und Ladung der Templatkationen bestimmt wird.

Eingegangen am 18. August 1997 [Z10825]

Stichwörter: Iod · Kalium · Makrocyclen · Palladium · Supramolekulare Chemie

- [1] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [2] *The Crystal as a Supramolecular Entity* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Wiley, Chichester, Großbritannien, 1995.
- [3] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311.

- [4] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architecture*, ACS, Washington, DC, **1992**, Kap. 19.
- [5] L. R. MacGillivray, S. Subramaniam, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1325.
- [6] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2755.
- [7] S. B. Copp, K. T. Holman, J. O. S. Sangster, S. Subramaniam, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 223, zit. Lit.
- [8] B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1691; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4562; O. M. Yaghi, H. Li, *ibid.* **1995**, *117*, 10401; B. F. Abrahams, S. R. Batten, H. Hamit, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 1313; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *ibid.* **1996**, 1393; J. R. Black, N. R. Champness, W. Levason, G. Reid, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4432.
- [9] A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1005; A. J. Blake, N. R. Champness, A. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, *ibid.* **1997**, 1339; M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2327; A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1997**, 1675.
- [10] K.-F. Tebbe, T. Farida, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1685; K.-F. Tebbe, T. Gilles, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 138.
- [11] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *37*, 1345.
- [12] A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 237; A. J. Blake, V. Lippolis, S. Parsons, M. Schröder, *Chem. Commun.* **1996**, 2207; siehe auch A. J. Jircitano, M. C. Colton, K. Bowman Mertes, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 890; A. J. Jircitano, K. B. Mertes, *ibid.* **1983**, *22*, 1828.
- [13] A. J. Blake, G. Reid, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3363.
- [14] Elementaranalyse: gef. (ber. für $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]_{1,5}I_5(I_3)_2$): C 9.25 (9.35), H 1.75 (1.70), N 1.85 (1.82); gef. (ber. für $[K([15]anO_5)_2]I_9$): C 14.90 (14.80), H 2.65 (2.49). – Kristallstrukturanalysen: Stoe Stadi-4 Vierkreis-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, $T=220$ K, $\theta_{\max}=25^\circ$. Beide Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst,^[15, 16] und alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert.^[17, 18] Wasserstoffatome wurden positioniert und in die Verfeinerung mit einbezogen. $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]_{1,5}I_5(I_3)_2$: $C_{18}H_{39}Cl_3I_{11}N_3Pd_3S_6$, $M=2311.34$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a=11.667(3)$, $b=13.422(3)$, $c=16.998(4)$ Å, $\alpha=97.145(15)$, $\beta=91.721(14)$, $\gamma=106.589(16)^\circ$, $V=2527.2(10)$ Å³, $Z=2$, $F(000)=2072$, $\rho_{\text{ber}}=3.037$ g cm⁻³, $\mu(Mo_K\alpha)=8.201$ mm⁻¹, schwarze facettierte Prismen ($0.27 \times 0.19 \times 0.16$ mm³). ψ -Scan, Absorptionskorrekturen ($T_{\min}=0.056$, $T_{\max}=0.141$), 8857 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.051$), davon 6470 mit $I \geq 2\sigma(I)$. Das Wichtungsschema $w^{-1}=[\sigma^2(F_o^2)+(0.052 P)^2+48.0 P]$, $P=[\text{MAX}(F_o^2, 0)+2F_c^2]$ wurde angewendet. Die Struktur konvergierte mit R_I [$I \geq 2\sigma(I)$]=0.0571, wR_2 (alle Daten)=0.1608 für 393 verfeinerte Parameter, $S=1.11$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}}=0.001$, $\Delta\rho_{\text{max}}=1.73$ e Å⁻³ (in Nähe der I⁻-Ionen). – $[K([15]anO_5)_2]I_9$: $C_{20}H_{40}I_9KO_{10}$, $M=1621.72$, monoklin, Raumgruppe Cc , $a=24.348(5)$, $b=9.521(2)$, $c=19.244(7)$ Å, $\beta=107.460(17)^\circ$, $V=4256$ Å³ [aus 2θ-Werten für 41 Reflexe mit $\pm\omega$ ($30 < \theta < 32^\circ$), $\lambda=0.71073$ Å]. $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=2.531$ g cm⁻³, $F(000)=2944$, $T=220$ K, $\mu(Mo_K\alpha)=6.692$ mm⁻¹, dunkelroter Block, $0.27 \times 0.27 \times 0.19$ mm³. Absorptionskorrektur auf Basis von ψ -Scans ($T_{\min}=0.051$, $T_{\max}=0.103$). – Datenerfassung und -verarbeitung: Die Elementarzelle wurde mit dem Programm DIRAX^[19] anhand 19 zufällig ausgewählter Reflexe aus einem Satz von 25 Reflexen ermittelt. Die beiden kristallographisch unabhängigen Makrocyclen wurden als strukturell ähnlich behandelt, während für die Lageparameter der C- und O-Atome Restraints für Bindungsängen und -winkel verwendet wurden. Die Verfeinerung konvergierte zu einem konventionellen Gütefaktor $R=0.0690$ mit Maximal- und Minimalwerten in der Differenzelektronendichtheckarte von +2.61 bzw. -1.66 e Å⁻³ und einer Vielzahl schlecht übereinstimmender Daten mit $l=8$ n. Die Matrix (-1 0 -0.75/0 -1 0/0 0 1) überführt die Zelle

in eine äquivalente Zelle. Reziproke Gitterpunkte aus diesen beiden Zellen fallen nur dann zusammen, wenn l ein Vielfaches von vier ist und die Summe der transformierten Indizes h und k eine gerade Zahl ist (aufgrund der Gitterzentrierung). Eine derartige Differenzierung der Reflexe und anschließende Fortführung der Verfeinerung mit einem Skalierungsfaktor, der mit den beiden Zwillingskomponenten [0.147(4)] zusammenhing, ergab einen abschließenden konventionellen Gütefaktor R von 0.0624 (auf Basis von F und 3839 Daten mit $F > 4\sigma(F)$) und $wR_2=0.1633$ (auf Basis von F^2 und allen 4690 Daten, die für die Verfeinerung benutzt worden waren) für 362 Parameter. Die Extremwerte in der resultierenden Differenzelektronendichtheckarte betrugen 1.44 und -1.46 e Å⁻³; der Flack-Parameter war 0.16(13). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100768“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [15] G. M. Sheldrick, SHELSX-86 (*Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467) für $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]_{1,5}I_5(I_3)_2$.
- [16] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camelli, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435 für $[K([15]anO_5)_2]I_9$.
- [17] G. M. Sheldrick, SHEXL-93, Universität Göttingen, **1993** für $[Pd_2Cl_2([18]anN_2S_4)]_{1,5}I_5(I_3)_2$.
- [18] G. M. Sheldrick, SHEXL-96, Beta-Testversion, Universität Göttingen, **1996** für $[K([15]anO_5)_2]I_9$.
- [19] A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 92.
- [20] B. Neumüller, F. Gahmann, M. Schäfer, S. Magull, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 263.
- [21] W. J. James, R. J. Hach, D. French, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 814; K.-F. Tebbe, *Z. Kristallogr. Suppl.* **1988**, *185*, 496.

Ein neues Bauprinzip für diskotische Flüssigkristalle**

Joaquín Barberá, Oleg A. Rakitin, M. Blanca Ros* und Tomás Torroba

Die Organische Chemie durchlebt gegenwärtig ihre „supramolekulare Epoche“. Die Synthese und Untersuchung von Molekülen mit der Fähigkeit zur Selbstorganisation ist zum Mittelpunkt eines interdisziplinären Forschungsgebiets geworden. Auf den ersten Blick könnte es so aussehen, als ob die Entwicklung der Chemie komplexer Moleküle wie Kronen-

[*] Dr. M. B. Ros, Dr. J. Barberá
Química Orgánica
Facultad de Ciencias-ICMA
Universidad de Zaragoza-CSIC
E-50009-Zaragoza (Spanien)
Telefax: Int. +976/761209
E-mail: bros@posta.unizar.es

Dr. O. A. Rakitin
N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences, Moscow (Rußland)
Prof. T. Torroba
Química Orgánica, Facultad de Veterinaria, Universidad de Extremadura, Cáceres (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Projekt MAT96-1073-CO2-02) und der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Proyectos PB93-0414 und SAB94-0169) of Spain, und der Conserjería de Educación de la Junta de Extremadura y Fondo Social Europeo (Ref. ELIA94-93).