

naphthyl-1-oxy)-3,6,9,12-tetraoxatetradecan (70%, $F_p = 90-92^\circ\text{C}$). Entfernen der Schutzgruppe (H_2/Pd auf $\text{C}/\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$) sowie Reaktion (3 Moläquivalente $\text{NaH}/\text{THF}/66^\circ\text{C}/96\text{ h}$) des erhaltenen Dinaphthols mit 1 Moläquivalent $\text{Ts}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OTs}$ ergab nach Chromatographie (SiO_2 ; CHCl_3 : Et_2O : $\text{MeOH} = 68.5:30:1.5$) 39% **4** ($F_p = 89-91^\circ\text{C}$). EI-MS: m/z 724; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 3.61$ (s, 8H), 3.63 (m, 8H), 3.69 (m, 8H), 3.89 (m, 8H), 4.12 (m, 8H), 6.75 (dd, 4H), 7.29 (t, 4H), 7.79 (dd, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3): $\delta = 68.9, 70.4, 71.5, 71.5, 71.7, 106.6, 115.1, 126.0, 127.7, 155.3$.

Eingegangen am 22. Mai 1989 [Z 3352]

- [1] J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **60** (1988) 467, zit. Lit.
- [2] P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, J. P. Mathias, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6367.
- [3] Wir benutzten die Charge-Transfer-Bande bei 25°C als quantitative Meßmethode ($\lambda_{\text{max}} = 416\text{ nm}$), analysierten die Daten nach einer modifizierten (R. Foster, D. L. Hammick, A. A. Wardley, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3817; R. Foster: *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London 1969, S. 125) Benesi-Hildebrand-Methode [H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2703] unter den empfohlenen experimentellen Bedingungen [W. B. Person, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 167; D. A. Deranleau, *ibid.* **91** (1969) 4044] für schwache Komplexbildung (Substratkonzentrationen $1.0-9.1\text{ mM}$) und ermittelten so eine 1:1-Stöchiometrie für die Wechselwirkung von **4** mit **1**²⁶ in MeCN-Lösung. Der Wert von $317 \pm 5\text{ M}^{-1}$ für K_a entspricht einem ΔG° -Wert von $-3.41\text{ kcal mol}^{-1}$. Die Rezeptorkonzentration wurde durchgehend bei 1.8 mM gehalten, und die Substratkonzentration wurde so verändert, daß die UV/VIS-Daten in einen Bereich der „Sättigungskurve“ fielen, in dem die Fehler minimal werden. Die Daten wurden für eine sehr schwache Extinktion [$\epsilon(\lambda_{\text{max}}) = 4.3$] im Bereich von $460-500\text{ nm}$ korrigiert. Daß es sich bei dem 1:1-Komplex um eine Einschlußverbindung handelt, wurde durch FAB-Massenspektrometrie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestätigt: 5 mg ($6.9 \times 10^{-3}\text{ mmol}$) **4** wurden in $<1\text{ mL CHCl}_3$ gelöst und mit 3.3 mg ($6.9 \times 10^{-3}\text{ mmol}$) **1** \cdot 2 PF_6 in $<3\text{ mL Me}_2\text{CO}$ versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man eine rote, kristalline Verbindung, die man in einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer mit Argon untersuchte. Aus einer 3-Nitrobenzylalkohol-Matrix lieferte der 1:1-Komplex ein starkes Signal bei m/z 1055 durch Verlust eines PF_6^- -Gegenions. Der kristalline 1:1-Komplex wurde für $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen in CD_3COCD_3 gelöst. Im Vergleich zu den Spektren von freiem **4** und freiem **1** \cdot 2 PF_6 wurden Signalverschiebungen $\Delta\delta$ von maximal -0.29 für die Naphthol-Protonen H-3 und H-7 des Rezeptors und von -0.30 und -0.55 für die Protonen in α - bzw. β -Stellung zum Stickstoffatom in **1**²⁶ gemessen.
- [4] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] Durch Dampfdiffusion von $i\text{Pr}_2\text{O}$ in die CD_3COCD_3 -Lösung von [**4** \cdot **2** ($1 \cdot 2\text{ PF}_6$)], die zuvor für die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen verwendet wurde (siehe *Experimentelles*), erhielt man für die Röntgenstrukturanalyse geeignete dunkelrote Einkristalle mit einer Stöchiometrie von **4**:(**1** \cdot 2 PF_6) = 1:2.
- [6] In früher charakterisierten [1] Paraquat-Einschlußverbindungen mit makrocyclischen Polyethern waren stabilisierende [C-H...O]-Wechselwirkungen zwischen Rezeptor und Substrat wirksam, die bei der hier vorgestellten Verbindung (Abb. 1 und 2) fehlen. Der kürzeste Abstand zwischen einem Sauerstoffatom des Polyethers und den Kohlenstoffatomen in α -Position zu den Stickstoffatomen von **1**²⁶ beträgt 3.51 Å .
- [7] Zur Zeit versuchen wir, Kristalle mit einer für Leitfähigkeitsmessungen geeigneten Länge [mindestens 0.5 mm entlang der (110)-Richtung] herzustellen.
- [8] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1009; *Science (Washington DC)* **240** (1988) 760.
- [9] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielten wir durch Dampfdiffusion von $i\text{Pr}_2\text{O}$ in eine Lösung von **4** in Me_2CO .
- [10] A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1070.
- [11] Der Abstand der Ebenen für die face-to-face-Wechselwirkung beträgt 3.80 Å , der kürzeste intermolekulare Abstand der Zentren der sechsgliedrigen Ringe 4.83 Å .
- [12] Für die edge-to-face-Wechselwirkung beträgt der kürzeste Abstand der Zentren 5.17 Å . Der entsprechende Vektor ist im Winkel von 71° zu einer der Ebenen der sechsgliedrigen Ringe orientiert.
- [13] R. O. Gould, A. M. Gray, P. Taylor, M. D. Walkinshaw, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5921; S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science (Washington DC)* **229** (1985) 23; *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7995.

Ein [2]-Catenan auf Bestellung**

Von Peter R. Ashton, Timothy T. Goodnow, Angel E. Kaifer, Mark V. Reddington, Alexandra M. Z. Slawin, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart*, Cristina Vicent und David J. Williams

Unsere Entdeckung^[1], daß 1,4,7,10,13,20,23,26,29,32-Decaoxa[13.13]paracyclophan **6** mit dem Paraquat-Dikation sowohl in Lösung als auch im Festkörper über Donor-Acceptor-Wechselwirkungen einen 1:1-Einschlußkomplex **1** (Abb. 1) bildet, führte^[2,3] uns zum supramolekularen Komplex **2** aus „Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)“ und 1,4-Dimethoxybenzol, in dem die Rollen von Donor und Acceptor vertauscht sind. Die Beobachtung^[4], daß sich in Kristallen, die Dodecaoxa[16.16](1,5)naphthalinophan und Paraquat-Dikationen im Verhältnis 1:2 enthalten, ein kontinuierlicher, alternierender Elektronendonator-Elektronenacceptor-Stapel bildet, ließ es uns möglich erscheinen, die Eigenschaften von **1** und **2** im neuen [2]-Catenan **3** zu vereinen (Abb. 1). Hier

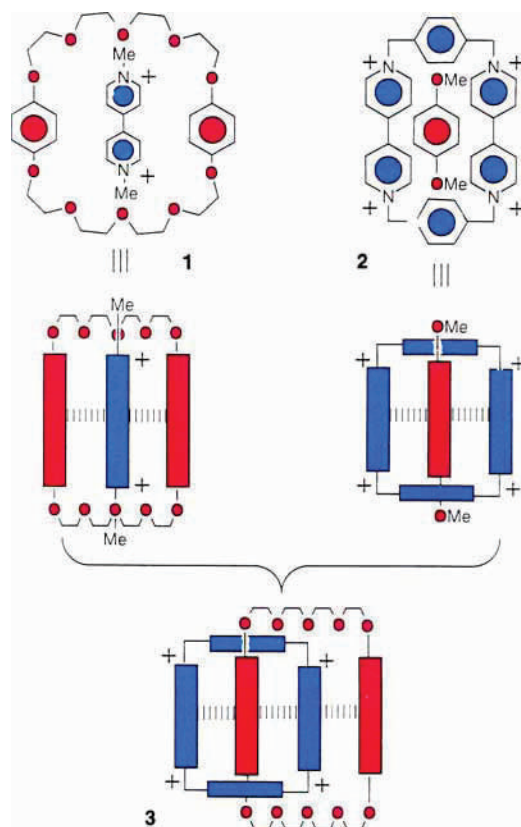
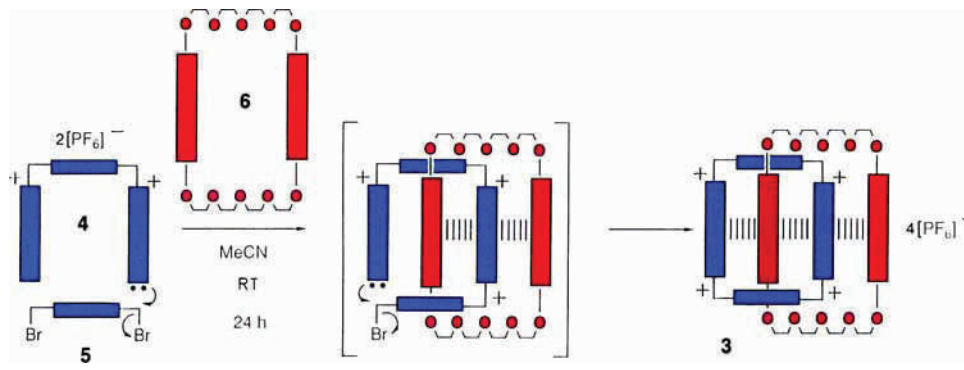


Abb. 1. Schematische Darstellung des Synthesekonzepts vom [2]-Catenan **3** (Donoren rot, Acceptoren blau).

- [*] Dr. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, M. V. Reddington, Dr. N. Spencer
Department of Chemistry, The University
GB-Sheffield S3 7HF (UK)
T. T. Goodnow, Prof. A. E. Kaifer
Department of Chemistry, University of Miami
Coral Gables, FL 33124 (USA)
C. Vicent
Instituto de Quimica Organica General, CSIC
Juan de la Cierva 3, E-28006 Madrid (Spanien)
A. M. Z. Slawin, Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
GB-London SW7 2AY (UK)

[**] Diese Arbeit wurde von der Shell Research Limited, der Royal Society, von den Agricultural and Food und den Science and Engineering Research Councils (UK) sowie vom University of Miami Research Council (USA) gefördert.



Schema 1. RT = Raumtemperatur.

berichten wir a) über die effiziente Templat-gesteuerte Eintopfsynthese von **3** (Schema 1) aus dem 1,1'-*p*-Xylylen-bis(4,4'-bipyridinium)-Salz **4**·2PF₆[−], 1,4-Bis(bromomethyl)benzol **5**^[5] und dem Paracyclophan **6**^[1], b) über die Struktur von **3**·4PF₆[−] im Kristall als MeCN-Solvat, c) über dessen faszinierendes ¹H-NMR-spektroskopisch ermitteltes dynamisches Verhalten sowie d) über interessante elektrochemische Eigenschaften in Lösung.

Rührte man **4**·2PF₆[−] bei Raumtemperatur in Acetonitril in Gegenwart von 1.0 Moläquivalenten **5**^[5] und 2.5 Moläquivalenten **6**^[1], so fiel aus der tiefenfarbigen Lösung ein voluminöser, roter Niederschlag aus. Nach Isolierung des Rohprodukts und Überführung in das Tetrakis(hexafluorophosphat) zeigte das Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum Peaks bei *m/z* 1491 und 1347, die dem Verlust von einem bzw. zwei PF₆[−]-Gegenionen aus **3**·4PF₆[−] entsprechen. Das völlige Fehlen von Peaks bis hin zu *m/z* 810 [Verlust zweier PF₆[−]-Gegenionen aus dem „Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)“tetrakis(hexafluorophosphat)] bestärkte die Vermutung, daß sich ein [2]-Catenan gebildet hatte^[6]. Die Vermutung wurde zur Gewißheit, als wir Einkristalle röntgenkristallographisch untersuchten^[7, 8]. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen, wie elegant das Tetrakation mit dem Paracyclophan

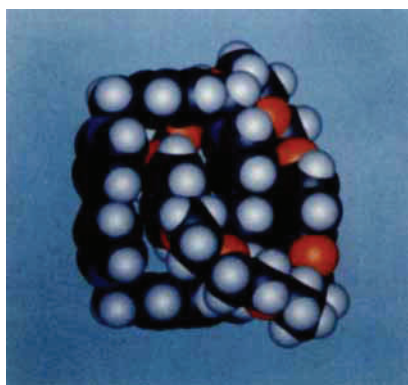


Abb. 2. Computer-erzeugtes Kalottenmodell des [2]-Catenans **3**.

verkettet ist. Wie vermutet, beruhen die dominierenden nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen auf elektrostatischen und dispersiven Kräften – hervorgerufen durch die gegenseitige Sandwichbildung a) einer Hydrochinon-Einheit zwischen parallelen bipyridinium-Einheiten und b) einer Bipyridinium-Einheit zwischen parallelen Hydrochinon-Einheiten. Bemerkenswert ist, daß im Tetrakation von **3** eine Hydrochinon-Einheit genauso orientiert ist wie 1,4-Dimethoxybenzol im Tetrakation von **2**^[3] (Abb. 4). Die Hydrochinon-Einheiten sind in **3** jedoch anders angeordnet als in **1**, in dem der makrocyclische Polyether eine kristallogra-

phische C₂-Symmetrie aufweist^[1]. Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich auf verschiedenen stereoelektronischen Umgebungen im Innern und an der Seite des Tetrakations in **3**. Der Abstand zwischen den Ebenen der beiden Hydrochinon-Einheiten und den assoziierten Bipyridinium-Einheiten

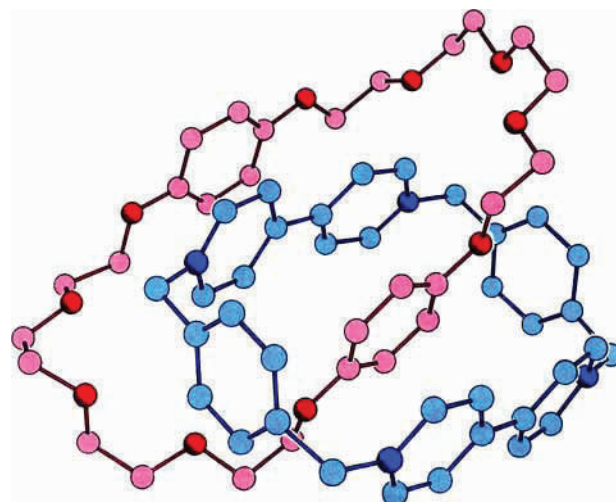


Abb. 3. Struktur von **3** im Kristall (Donor-Einheiten rot, Acceptor-Einheiten blau).

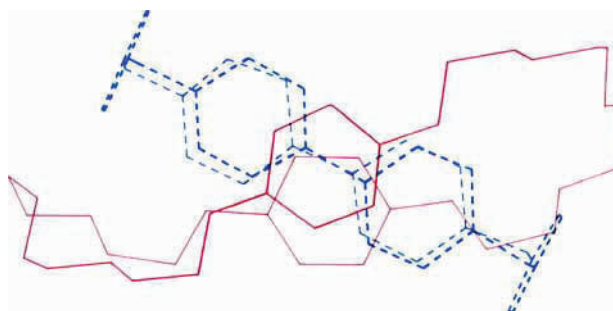


Abb. 4. Skelett-Darstellung von **3** mit Blickrichtung senkrecht zur Ebene der Hydrochinon-Einheit innerhalb des tetrakationischen Hohlraumes (Donor rot, Acceptor blau).

in **3** beträgt jeweils etwa 3.5 Å. Wie schon früher beobachtet^[3], sind die Pyridiniumringe innerhalb der Bipyridinium-Einheiten um etwa 6° verdreht. Ferner sind die schwachen elektrostatischen edge-to-face-Wechselwirkungen, die in **2** zwischen den *para*-Phenyl-Einheiten des Tetrakations und dem eingeschlossenen 1,4-Dimethoxybenzol auftreten^[3], in **3** ebenfalls vorhanden.

Eine Untersuchung der Packung^[9] der Anionen, Tetra-kationen und Solvensmoleküle MeCN zeigte, daß die Cate-nan-Einheiten kontinuierlich in Richtung der kristallogra-phischen *b*-Achse gestapelt sind (Abb. 5). Dieses Muster überlappender π -elektronenreicher und -armer Kompo-nenten ist ganz analog zu dem, das die Verbindung aus Dodeca-oxa[16.16](1,5)naphthalinophan und zwei Äquivalenten Pa-raquat-Dikationen im Festkörper zeigt^[4]: Dort befindet sich ein Dikation innerhalb des Makrocyclus und das andere sandwichartig zwischen benachbarten 1:1-Komplexen. Der Ebenenabstand zwischen überlappenden π -elektronenrei-chen und -armen Komponenten in benachbart gestapelten Catenan-Einheiten von **3** beträgt etwa 3.5 Å. Damit liegt auf der Hand, die Leitfähigkeit entsprechend gewachsener Ein-kristalle zu untersuchen; darüber hinaus ist diese polymole-kulare Anordnung der Prototyp für eine neue Generation hochgeordneter Elektronendonator-Acceptor-Polymerketten.

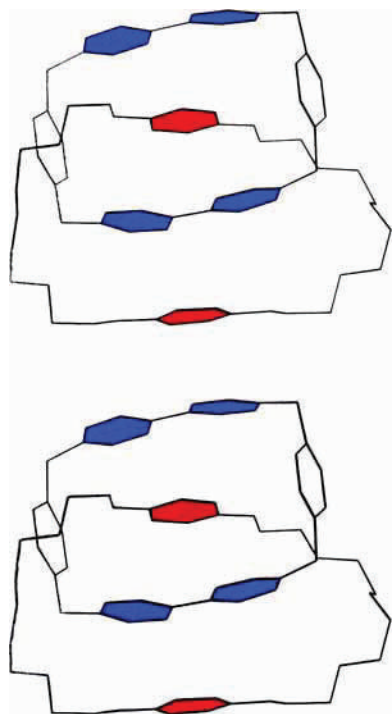


Abb. 5. Stapelung des [2]-Catenans **3** im Kristall (Donoren rot, Acceptoren blau).

Die hohe Ordnung von **3** bleibt bemerkenswerterweise auch in Lösung erhalten. Dynamische ¹H-NMR-Untersu-chungen von **3**·4PF₆[−] zeigten, daß temperaturabhängige Prozesse sowohl unterhalb (in CD₃COCD₃) als auch oberhalb (in CD₃CN und CD₃SOCD₃) Raumtemperatur auf-treten (Abb. 6): Bei +25 °C (CD₃CN) erhält man zwei Signale gleicher Intensität bei $\delta = 3.45$ und 6.16, eines von den Pro-tonen des Hydrochinonringes innerhalb des Tetrakation-Hohlraums, das andere von denen des Hydrochinonringes an der Außenseite einer Bipyridinium-Einheit. Aus der Koaleszenztemperatur T_c von 81 °C (gemessen bei 250 MHz) und der maximalen Differenz der chemischen Verschiebun-gen $\Delta\nu$ von 678 Hz für die Singulets der langsam austau-schenden Protonen erhält man eine Geschwindigkeitskon-stante k_c erster Ordnung von 1500 s^{−1}^[10], aus der sich ein ΔG_c^\ddagger -Wert von 14.0 kcal mol^{−1} ergibt. Diese freie Aktivie-rungsenthalpie ΔG_c^\ddagger gilt für den entarteten supramolekula-ren Prozeß I der Passage des Paracyclophans durch das Zen-

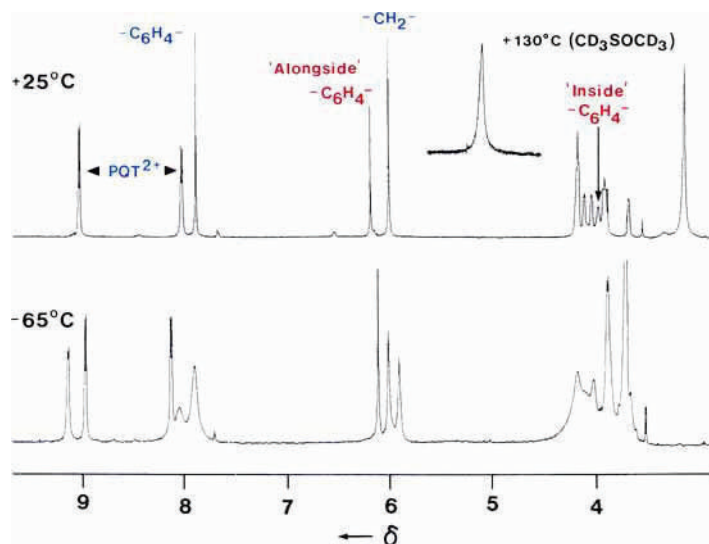


Abb. 6. ¹H-NMR-Spektren von **3**·4PF₆[−] in CD₃COCD₃ bei −65 und +25 °C. Ferner wird das Signal der Phenylprotonen des Paracyclophan-Teils von **3** in CD₃SOCD₃ bei +130 °C gezeigt. PQT: Paraquat; alongside, inside C₆H₄-Gruppen: äußere bzw. in das cyclische Tetrakation eingeschlossene C₆H₄-Gruppen des Paracyclophans.

trum des Tetrakations (Abb. 7). Dabei tauschen die Hydrochinonringe A und B ihre Plätze. Der zweite entartete supramolekulare Prozeß, bei dem die Bipyridiniumringe A und B des Tetrakations ihre Plätze innerhalb und außerhalb des Paracyclophans tauschen, erfordert, daß ein Hydrochi-nonring des Makrocyclus um das Tetrakation herumwan-dert, und zwar in Form einer Pirouette um die O-C₆H₄-O-Achse des anderen Hydrochinonringes (Abb. 7, II). Für diesen Prozeß erhält man einen ΔG_c^\ddagger -Wert von 12.2 kcal mol^{−1}: Das Signal der benzylichen Methylenpro-tonen des Tetrakations erscheint im ¹H-NMR-Spektrum von **3** in CD₃COCD₃ bei +25 °C als Singulett, spaltet aber bei −65 °C in zwei Singulets gleicher Intensität auf^[11] ($\Delta\nu = 46$ Hz); k_c beträgt demnach 102 s^{−1} bei $T_c = -23$ °C^[10]. Die hohe Ordnung des tetrakationischen [2]-Ca-tenans **3** in Lösung macht wahrscheinlich, daß die hocheffizi-ente Synthese^[12], die vermutlich^[13] über eine komplexierte

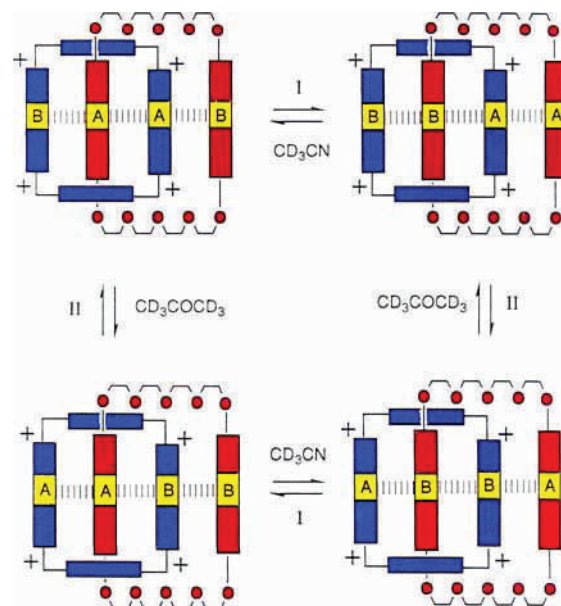


Abb. 7. Schematische Darstellung der degenerierten Umlagerungen (Prozesse I und II) der aromatischen Ringe A und B zwischen „Innenseite“ und „Außenseite“ der Donor- (rot) und Acceptor-Makrocyclen (blau).

trikationische Zwischenstufe verläuft, von einem Templateffekt (Schema 1) profitiert. Mehr noch: Die nichtkovalenten Bindungen, auf denen dieser Templateffekt beruht, bleiben in **3** bestehen, wodurch sich dieses [2]-Catenan von allen seinen Vorgängern unterscheidet.

Das Cyclovoltammogramm^[14] des freien cyclischen Tetrakations in 0.1 M (*n*Bu₄N) PF₆/MeCN läßt zwei Redoxpaare erkennen (Abb. 8 a): Die erste monoeltronische Reduktion (Paraquat^{2⊕}/Paraquat[⊕]) beider Paraquat-Einheiten ($E^{0'} = -0.279$ V) erscheint ebenso wie der zweite Redoxprozeß (Paraquat[⊕]/Paraquat, $E^{0'} = -0.703$ V) als Einelektronenprozeß. Dieses Verhalten wird für ein Molekül mit zwei gleichen und unabhängigen Paraquat-Einheiten erwartet, die einem Elektronentransfer bei ähnlichen Potentialen unterliegen^[5]. Im Gegensatz dazu zeigt das Cyclovoltammogramm von 3·4PF₆[⊕] drei gut aufgelöste Redoxpaare (Abb. 8 b): Der Paraquat^{2⊕}/Paraquat[⊕]-Prozeß spal-

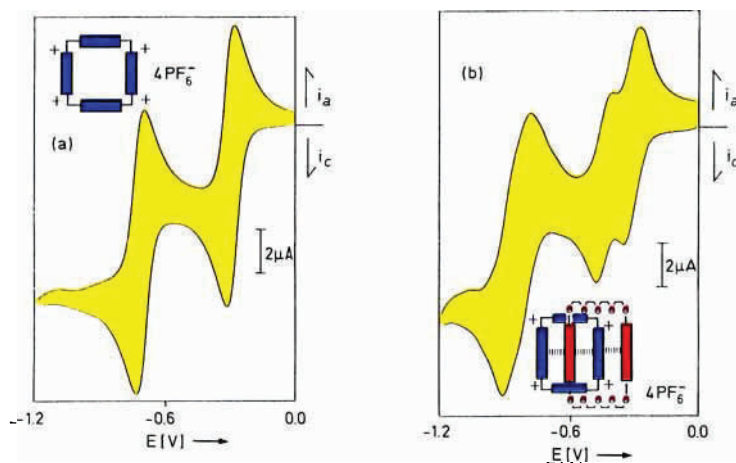


Abb. 8. Cyclovoltammogramme bei 25 °C von 0.5 M Lösungen von a) freiem „Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)“ und b) 3·4PF₆[⊕] in 0.1 M *n*-Bu₄N PF₆/MeCN. Scan-Geschwindigkeit: 20 mVs⁻¹ (Donoren rot, Akzeptoren blau).

tet in zwei Einzelschritte mit $E^{0'}$ -Werten von -0.307 und -0.438 V auf. Die weitere Reduktion der Paraquat-Einheiten erscheint als ein einziger Redoxprozeß mit $E^{0'} = -0.841$ V, wobei jedoch die Form der Wellen auf zwei ähnliche, aber nicht aufgelöste Redoxstufen hinweist. Die Aufspaltung des ersten Reduktionsprozesses kann von den topologischen Unterschieden der „inneren“ und „äußeren“ Paraquat-Einheiten im Catenan herrühren. Dabei wird das „innere“ Paraquat durch die beiden benachbarten Hydrochinon-Einheiten stärker stabilisiert als das „äußere“ Paraquat, das nur mit einem Hydrochinon in Wechselwirkung tritt. Dadurch wird das „äußere“ Paraquat-Dikation leichter als das „innere“ reduziert (siehe Abb. 9). Im nächsten Reduktionsschritt ist der Unterschied zwischen den beiden Paraquat-Einheiten nicht mehr so groß, weil die Stärke der Wechselwirkungen mit den Hydrochinon-Einheiten wahrscheinlich durch den geringeren Akzeptorcharakter der Paraquat-Monokationen abnimmt. Eine alternative Interpretation der Aufspaltung des Dikation/Monokation-Redoxprozesses beruht auf der Annahme, daß die elektronische Kommunikation zwischen den beiden Paraquat-Einheiten im Catenan durch die dazwischenliegende Hydrochinon-Einheit sehr verstärkt wird. Die Einelektronen-Reduktion des Catenans würde dann ein Radikalkation ergeben, dessen Spindichte über beide Paraquat-Einheiten und vielleicht über die Hydrochinon-Einheit delokalisiert ist. Diese Möglichkeit untersuchen wir zur Zeit ESR-spektroskopisch. In jedem Fall sind die elektronischen Eigenschaften von 3·4PF₆[⊕] hochinteressant, weil entweder ein elektro-

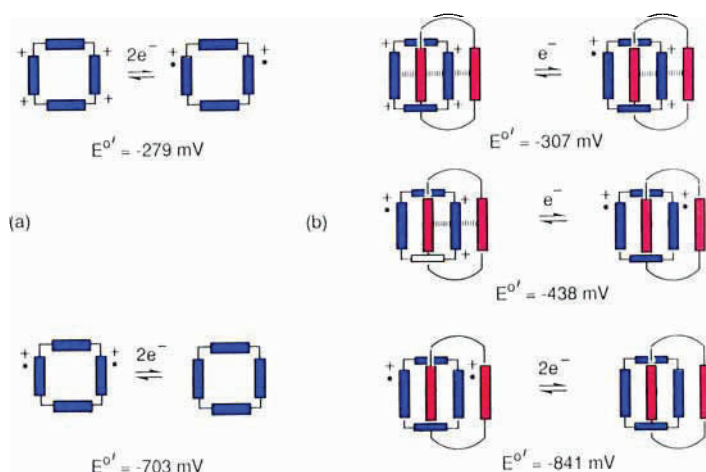


Abb. 9. Schematischer Vergleich der Redoxprozesse von a) freiem „Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)“ und b) 3·4PF₆[⊕] (Donoren rot, Akzeptoren blau).

chemischer Gradient zwischen den zwei Paraquat-Einheiten im Catenan existiert oder die beiden reduzierbaren Untereinheiten hocheffizient elektronisch gekoppelt sind.

Die Herstellung des [2]-Catenans **3** durch repetitive nucleophile Substitution ist ein weiteres Beispiel für eine strukturgerechte^[15, 16] Synthese eines nicht-natürlichen Produkts^[17]. Die Ausnutzung dieses Prinzips dürfte viele neuartige molekulare Strukturen zugänglich machen.

Experimentelles

3·4PF₆[⊕]: Man gab unter N₂ und Rühren eine Lösung von 140 mg (0.2 mmol) 4·2PF₆[⊕] in 5 mL wasserfreiem MeCN zu einer Lösung von 280 mg (0.52 mmol) **6** in 5 mL wasserfreiem MeCN, wobei sich die Lösung sofort tiefgelb färbte. Anschließend setzte man eine Lösung von 56 mg (0.2 mmol) **5** in 5 mL wasserfreiem MeCN zu. Nach 4 h war die Lösung tiefrot, und über Nacht fiel ein roter Niederschlag aus. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag filtriert und mit CHCl₃ gewaschen, um überschüssiges **6** zu entfernen, anschließend in H₂O gelöst und erneut filtriert, um unlösliches Material zu entfernen. Man setzte eine wäßrige Lösung von NH₄PF₆ zu, bis sich kein Niederschlag mehr bildete, filtrierte, wusch den Rückstand mit H₂O und trocknete ihn. Umkristallisation aus MeCN/H₂O lieferte 230 mg (70 %) 3·4PF₆[⊕] als rosa Feststoff, Fp > 280 °C. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielt man durch Dampfdiffusion von iPr₂O in eine Lösung von 3·4PF₆[⊕] in MeCN.

Eingegangen am 22. Mai 1989 [Z3353]

- [1] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shariari-Zavarch, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1064.
- [2] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1547.
- [3] P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1550.
- [4] J.-Y. Ortholand, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 10.
- [5] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Angew. Chem.* 95 (1983) 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 489; *Tetrahedron* 42 (1986) 1665.
- [6] Nach der ersten Fragmentierung des Paracyclophanrings von **3**, die zu einer mechanischen Abspaltung vom tetrakationischen Makrocyclus durch „Aufknoten“ führt, erwartet man, daß bei weiterer Fragmentierung die charakteristischen Bruchstücke der beiden Ringe entstehen. Dieses Verhalten zeigen auch andere Catenane: W. Vetter, E. Logemann, G. Schill, *Org. Mass Spectrom.* 12 (1977) 351; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3043.
- [7] Kristalldaten von 3·4PF₆[⊕]·5MeCN: triklin, $a = 13.847(6)$, $b = 13.998(4)$, $c = 26.584(15)$ Å, $\alpha = 84.36(4)$, $\beta = 80.91(4)$, $\gamma = 60.79(3)^\circ$, $V = 4440$ Å³, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.38$ g cm⁻³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 17$ cm⁻¹. 5188 unabhängige beobachtete Reflexe mit $|F_0| > 3\sigma(|F_0|)$, $2\theta \leq 100^\circ$, $R = 0.141$, $R_w = 0.136$.
- [8] Nicolet-R 3m-Diffraktometer, ω -Scans, CuK α -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Cen-

ire, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] Der Kristall ist ausgeprägt durch Acetonitril-Moleküle solvatisiert. Man findet pro $3 \cdot 4 \text{PF}_6^-$ $3 \times 1 \text{CH}_3\text{CN}$, $2 \times \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ und $1 \times \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$. Die Gegenionen und die Solvensmoleküle befinden sich zwischen den Schichten der Catenane.
- [10] Die k_c -Werte erhielt man [I. O. Sutherland, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 4 (1971) 71] aus der Nährungsgleichung $k_c = \pi(\Delta\nu)/(2)^{1/2} \cdot \Delta G_c^\ddagger(T_c)$ berechnete man mit der Eyring-Gleichung.
- [11] Im ^1H -NMR-Spektrum von **3** in CD_3COCD_3 bei -65°C spalten die Signale der Protonen in α -Position zu den Stickstoffatomen der Bipyridiniumringe ebenfalls in Signale gleicher Intensität auf (Abb. 6).
- [12] Historischer Abriss und Diskussion der frühen Forschung über Catenane: G. Schill: *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York 1971. Kürzlich erschien eine exzellente Zusammenfassung der verschiedenen Wege zu Catenanen, die bis 1986 eingeschlagen wurden [C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* 87 (1987) 795]. Makrocyclische Polyether wurden durch statistische Knotenbildung [G. Agam, D. Graiver, A. Zilkha, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5206] und unter Verwendung von Übergangsmetallen als kovalente Template in Catenane inkorporiert [C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5095; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3043; J.-P. Sauvage, *Novv. J. Chim.* 9 (1985) 299; D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* 100 (1988) 985; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 930; molekularer Kleeblattknoten: C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *ibid.* 101 (1989) 192 bzw. 28 (1989) 189].
- [13] Zur Zeit untersuchen wir die Natur und Stärke der Bindung zwischen dem Paracyclophan und der trikationischen Spezies, die wir durch Reaktion des Bis(pyridinium)-Salzes $4 \cdot 2\text{PF}_6^-$ mit *para*-Methylbenzylbromid erhielten.
- [14] Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit einem Universal-Programmer Princeton-Applied-Research-Model 175, einem Potentiostaten Model 173 und einem digitalen Coulombmeter Model 179 ausgeführt, das mit einer positiven Rückkopplungsschaltung zur IR-Kompensation ausgerüstet war. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Soltec-VP-6423 S-X-Y-Recorder aufgezeichnet. Eine Scheibenelektrode aus glasigem Kohlenstoff (0.080 cm^2), eine Platinfahne und eine Natriumchlorid-gesättigte Kalomelektrode (SSCE) wurden als Arbeits-, Hilfs- bzw. Referenzelektrode benutzt. Alle Lösungen wurden durch Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Die Experimente wurden unter Stickstoff durchgeführt.
- [15] In einer strukturgetreuen Synthese werden keine Hilfsreagentien oder Katalysatoren benötigt [P. Ellwood, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, F. H. Kohnke, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 97 (1988) 669].
- [16] P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1258; P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, G. Stagno d'Alcontres, J. F. Stoddart, *ibid.* 101 (1989) 1269 bzw. 28 (1989) 1261.
- [17] J. F. Stoddart, *Nature (London)* 334 (1988) 10.

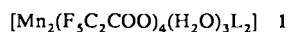
Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines zweikernigen Mangan(II)-Komplexes mit einer μ -Aqua- und zwei μ -Carboxylato-Brücken**

Von Andrea Caneschi, Fabrizio Ferraro, Dante Gatteschi,* Maria Chiara Melandri, Paul Rey und Roberta Sessoli

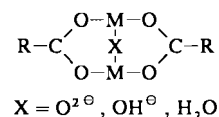
Mehrkernige Mangankomplexe werden derzeit zunehmend untersucht, weil sie Bedeutung für viele natürliche Prozesse haben. So weiß man, daß ein Cluster aus vier Mangan-Ionen an der photosynthetischen Wasseroxidation beteiligt ist^[1] und daß in der Pseudokatalase von *Lactobacillus Plantarum* zwei Mangan-Ionen pro Proteineinheit vorliegen^[2].

Bei Versuchen zur Synthese magnetischer Materialien unter Verwendung von Mangan(II) und stabilen organischen Radikalen mit zwei äquivalenten NO-Gruppen^[3] haben wir

den zweikernigen Komplex **1** erhalten, $\text{L} = 2\text{-Ethyl-4,4,5,5-tetramethyl-3-oxo-4,5-dihydro-1H-imidazolyl-1-oxyl}$ (Formel siehe Tabelle 1)^[4].



Der Komplex **1** enthält eine μ - H_2O - und zwei μ -Carboxylato-Brücken in einem Grundgerüst $\text{Mn}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu\text{-O}_2\text{CR})_2$ (siehe Schema 1), wie es ähnlich in Hämyerithrin^[5] (Sauerstofftransportprotein wirbelloser Meerestiere) und auch in anderen Metallkomplexen gefunden wurde^[6].



Schema 1. Grundgerüst der Komplexe **1**–**7** (Tabelle 1).

Für Mangan ist **1** das erste Beispiel eines solchen Komplexes mit $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$, während für Ruthenium-, Cobalt- und Nickelverbindungen ähnliche Strukturen bereits bekannt sind^[7] (ein Eisen-Analogon existiert nicht). Somit ist es nun möglich, die Effizienz der drei Gruppen X in bezug auf die Übertragung der Austauschwechselwirkung der beiden d^5 -Ionen zu vergleichen.

Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **1**^[8] zeigt, daß die beiden nicht verbrückenden Carboxylato-Gruppen als einzähnige Liganden an die beiden Metall-Ionen gebunden sind (Abb. 1). Die Abstände der dabei nicht koordinier-

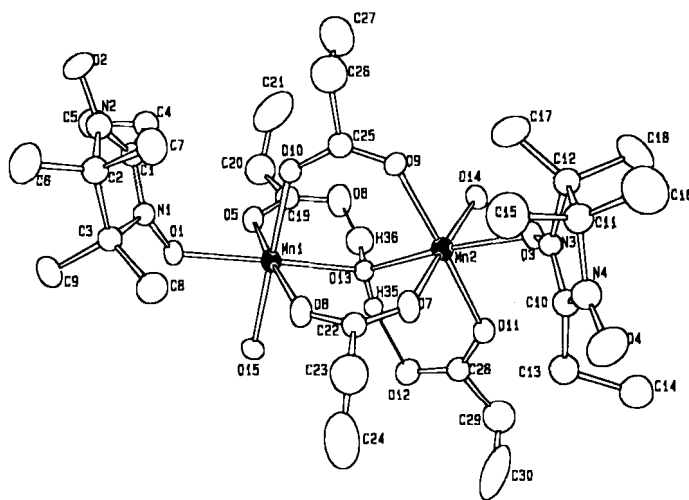


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP) des Komplexes **1** im Kristall. Die Fluoratomen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Mn1-Mn2 3.739(2); Mn1-O1 2.164(6); Mn1-O5 2.210(6); Mn1-O8 2.146(7); Mn1-O10 2.114(8); Mn1-O13 2.228(7); Mn1-O15 2.137(9); Mn2-O3 2.158(6); Mn2-O7 2.099(8); Mn2-O9 2.141(7); Mn2-O11 2.226(7); Mn2-O13 2.214(7); Mn2-O14 2.166(9); O1-N1 1.309(10); O3-N3 1.326(9); O6-H36 1.33(8); O12-H35 1.75(7); O13-H35 0.87(7); O13-H36 1.29(9); Mn1-O13-Mn2 114.6(3); Mn1-O1-N1 127.1(5); Mn2-O3-N3 128.3(5); H35-O13-H36 106(7). – Die Wasserstoffbrücken O6-H36 und O12-H35 sind durch einfache Linien angedeutet.

ten Sauerstoffatome zum Sauerstoffatom der μ - H_2O -Einheit (O6-O13 und O12-O13) betragen 2.55 bzw. 2.56 Å. Diese Werte sprechen für Wasserstoffbrücken, die sicherlich zur Stabilisierung der zweikernigen Struktur beitragen. Eine ähnliche Anordnung um das verbrückende Wassermolekül wurde in einem zweikernigen Ru^{II} -Cluster mit einer μ - H_2O - und zwei μ -Carboxylato-Brücken gefunden^[7b]. Jedes Radikal L wird über ein Sauerstoffatom an ein Mangan-Ion gebunden, dessen oktaedrische Umgebung durch ein Was-

[*] Prof. Dr. D. Gatteschi, Dr. A. Caneschi, F. Ferraro, M. C. Melandri, Dr. R. Sessoli
Università degli Studi di Firenze
Dipartimento di Chimica
Via Maragliano 77, I-50144 Firenze (Italien)
Dr. P. Rey
Laboratoire de Chimie, UA 1194 CNRS
Département de Recherche Fondamentale, C.E.N.G.
F-38041 Grenoble (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Italienischen Erziehungsministerium und vom CNR gefördert.