

Abb. 3. Die Kristallstruktur des Porphyrin-Trimers $1 \cdot \text{py}_3$; die Ansicht entlang der b -Achse zeigt die weiträumigen diamantartigen Kanäle, die sich parallel zu b durch den ganzen Kristall ziehen (der Übersichtlichkeit halber sind die Pyridin-Liganden und die Alkylsubstituenten weggelassen).

dieser Wechselwirkungen). 3) Protonen der verbindenden Arylgruppen am Porphyrin a zeigen direkt auf die Pyridine b und c, was die T-förmige Anordnung ergibt, die man in vielen Kristallstrukturen von Arenen findet (wiederum gibt es vier dieser Wechselwirkungen in jedem Dimer von Trimeren). Es ist schwierig, die Energiewerte dieser π - π -Wechselwirkungen abzuschätzen, aber jede könnte in der Größenordnung von $4\text{--}6 \text{ kJ mol}^{-1}$ liegen^[11]. Dies ergibt eine maximale Stabilisierungsenergie des Dimers von weniger als 60 kJ mol^{-1} ; das entspricht in etwa dem Entropieverlust, der entsteht, wenn sich zwei Trimere in Lösung zusammenlagern. Die Gleichgewichtskonstante für die Dimerisierung wird daher zu klein sein, als daß sie bei erreichbaren Konzentrationen in Lösung experimentell beobachtet werden könnte, aber sie ist mehr als groß genug, um die Art der Kristallisation zu bestimmen.

Unsere Befunde zeigen, daß das Trimer **1** ziemlich flexibel ist. Auf schwache Wechselwirkungen und verschiedene Substrate reagiert es mit einer Verzerrung des Porphyringerüsts und der Torsion um die Bindung zwischen Porphyrin mit Arylverbindungsglied. Ob diese Flexibilität den Nachteil des Verlustes des katalytischen Potentials mit sich bringt oder den Vorteil, eine optimale Bindung der Substrate zu ermöglichen, muß durch die Synthese von noch flexibleren und weniger flexiblen Analoga getestet werden.

Eingegangen am 22. Juni,
veränderte Fassung am 13. September 1993 [Z 6159]

- [1] F. Vögtle, I. Lürer, V. Balzani, N. Armaroli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1333.
- [2] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1714.
- [3] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1400.
- [4] H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 946.
- [5] C. J. Walter, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 458.
- [6] Kristallstrukturdaten für $1 \cdot \text{py}_3$. $(4.5 \text{ C}_6\text{H}_{12}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$; $\text{C}_{195}\text{H}_{200}\text{ClN}_{15}\text{Zn}_3$, $M_r = 2985.45$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 21.883(6)$, $b = 22.325(6)$, $c = 20.746(5)$ Å, $\alpha = 99.40(3)$, $\beta = 98.84(4)$, $\gamma = 82.32(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 9818.90$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.010 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3116$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.1 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.1087$ für 4550 Reflexe mit $I/\sigma(I) \geq 3.0$. Kristalle von $1 \cdot \text{py}_3$ waren extrem zerbrechlich und verloren an der Luft rasch Lösungsmittel. Für die Aufnahme der Röntgenbeugungsdaten, die daher ziemlich schwierig war, wurde ein Kristall benutzt, der sich zusammen mit der Mutterlauge in einem versiegelten Lindemann-Röhrchen befand. Auf einem Phillips-PW1100-Diffraktometer wurden im σ -Bereich $2\text{--}18^\circ$ 13437 Daten aufgenommen. Die drei Metallatome von $1 \cdot \text{py}_3$ wurden durch Direkte Methoden und alle Nicht-Wasserstoffatome durch sehr viele aufeinanderfolgende Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Es konnten keine erkennbaren Lösungsmittelfragmente identifiziert werden, aber in den Differenz-Fourier-Synthesen erschienen neun verschiedene Ringe ausgedehnter Elektronendichte. Eine zufriedenstellende Verfeinerung wurde erreicht, indem alle Peaks mit einer Elektronendichte über ca. 1.5 e Å^{-3} als partielle Atome in die Strukturfaktorberechnungen einbezogen wurden (die Besetzungsparameter dieser Atome wurden so angepaßt, daß sie 4.5 Cyclohexan- und einem Chlorbenzol-Molekül entsprachen, ein Gehalt der durch die Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ermittelt wurde). Die Phenyl- und Pyridinringe wurden in der Verfeinerung (ausgeblockte volle Matrix) als starr angenommen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] K. Hatana, K. Kawasaki, S. Munakata, Y. Iitaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 1985, zit. Lit.
- [8] M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Yu Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6549.
- [9] K. Henrick, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- [11] C. A. Hunter, J. Singh, J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 837.

Schiff-Base-Komplexe mit fünffach koordiniertem Cobalt als Disauerstoff-Aktivierungszentren in Zeolithen**

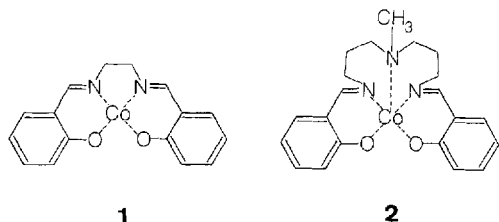
Dirk E. De Vos, Frédéric Thibault-Starzyk und Peter A. Jacobs*

Im Hinblick auf mögliche Anwendungen in der Photochemie, bei der Abtrennung von Sauerstoff aus der Luft oder bei der Katalyse wurden Metallkomplexe auf mikroporösen anorganischen Materialien wie Zeolithen heterogenisiert. Mehrere Klassen sauerstoffbindender Co^{2+} -Verbindungen, z.B. entsprechende Polyamin- und Cyanidkomplexe, konnten in den Käfigen von Zeolith Y hergestellt und eindeutig nachgewiesen werden^[1]. Die Synthese von $[\text{Co}(\text{salen})] \mathbf{1}$ (H_2salen = Bis(salicyliden)-ethylendiamin) in Zeolith Y wurde ebenfalls beschrieben, die spektroskopischen und elektrochemischen Merkmale des resultierenden Materials waren jedoch anders als die von **1** im Kri-

[*] Prof. Dr. P. A. Jacobs, D. E. De Vos, Dr. F. Thibault-Starzyk
Center for Surface Chemistry and Catalysis, Katholieke Universiteit Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)
Telefax: Int. +16/295126

[**] Diese Arbeit wurde von der Belgischen Regierung im Rahmen eines Interuniversitäre Attraction Pole (IUAP) gefördert. D. E. De V. dankt dem belgischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für eine Assistentenstelle. F. T.-S. dankt der Europäischen Gemeinschaft für ein Postdoktorandenstipendium im Rahmen des Human Capital and Mobility Program.

stall oder in Lösung^[2]. Schiff-Base-Komplexe wie **1** oder das verwandte [Co(smdpt)] **2** (H_2smdpt = Bis[3-(salicylidenamino)-propyl]methylamin) katalysieren homogene Oxidationen durch Disauerstoff^[3]. Mit dem Ziel einer Heterogenisierung dieser Katalysatoren untersuchten wir noch einmal die Synthese von Co^{2+} -Schiff-Base-Komplexen in Zeolithen des Faujasit-Typs. Mit dem erstmals in einer Zeolithumgebung eingesetzten smdpt-Liganden lässt sich die Synthese erheblich vereinfachen sowie eine große Zahl an reversibel sauerstoffbindenden Zentren erzeugen; im Falle des salen-Liganden werden dagegen nur kleine Mengen atypischer Spezies gefunden; in salen-beladenen Zeolithen ist keine reversible Bindung von Sauerstoff zu beobachten.



Herron schlug als erster die Verwendung von salen in Co^{2+} -haltigem Zeolith Y, einem kubischen Faujasit (FAU), zur Nachahmung der Sauerstoffbindung von Hämoglobin vor^[2]. Dieses Material war jedoch EPR-inaktiv, selbst nach der Adsorption von Pyridin, was starke Zweifel daran aufkommen ließ, ob sich der quadratisch-planare Komplex **1** oder sein quadratisch-pyramidales Pyridinaddukt tatsächlich bildeten^[4]. Das Pyridinaddukt von **1** könnte für einen NaY-Superkäfing sogar zu groß sein, und daher ist die Rolle des Pyridins bei der beobachteten Sorption von Sauerstoff mit entsprechend behandelten Zeolithen unklar. Um die Wechselwirkung zwischen Co^{2+} , salen und der axialen Base zu verstärken, verwendeten Putyera et al. als Träger einen mit Isonicotinat beladenen Hydrotalcit^[5].

Wir schlagen hier die Verwendung des fünfzähligen smdpt-Liganden als Alternative zum vierfach koordinierenden salen vor; in diesem Fall wird keine Base mehr als zusätzlicher axialer Ligand benötigt. Wir haben die sterischen Wechselwirkungen des Gastkomplexes **2** mit den Wirtstrukturen mit Molecular Graphics simuliert^[6], da zwar der quadratisch-planare Komplex **1** leicht im Superkäfing eines kubischen Faujasits eingebaut werden kann, wir uns jedoch nicht sicher waren, ob sich der voluminösere, trigonal-bipyramidale Komplex **2** in einen NaY-Superkäfing einbauen lässt. Wie diese Simulation zeigte, paßt **2** genau in einen NaY-Superkäfing (Abb. 1): Die aromatischen Einheiten ragen durch die zwölfgliedrigen Ringe des Zeolithkäfigs und verhindern beinahe jede Bewegung des Komplexes. Daher setzten wir auch den kürzlich entdeckten hexagonalen Polymorph von Faujasit, den Zeolith EMT ein^[7]. Genau wie im Falle von NaY sind die Käfige von EMT über zwölfgliedrige Ringe mit einem freien Durchmesser von etwa 0.74 nm zugänglich; einige Käfige in EMT, die „Hyperkäfinge“, weisen jedoch fünf statt vier solcher Fenster auf und sind daher beträchtlich geräumiger als die FAU-Superkäfinge von NaY, die durch nur vier Fenster begrenzt sind. Wie eine neue Rechnung ergab, kann **2** in einem EMT-Hyperkäfing eine Vielzahl von Positionen einnehmen, ist aber zu groß, um durch die zwölfgliedrigen Ringe des Käfigs hindurchzutreten; der Komplex sollte also fest eingeschlossen sein (Abb. 1).

Das Raumtemperatur-EPR-Spektrum von [salen]-CoNaY (d. h. CoNaY beladen mit salen, siehe Experimentelles) zeigt nur das Untergrundsignal des NaY-Zeoliths^[2], das auf Fe-Verun-

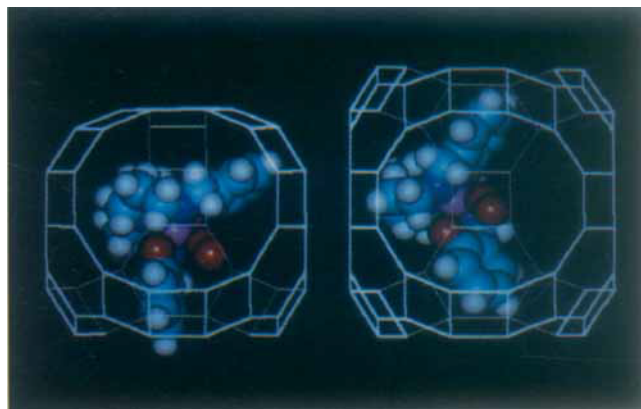


Abb. 1. Computererzeugtes Modell (Hyperchem) von [Co(smdpt)] **2** im Hyperkäfing von EMT (rechts) sowie im kleineren Superkäfing von FAU (links).

reinigungen im Zeolithen zurückgeht. Bei Abkühlung treten im Spektrum jedoch Signale auf, die darauf hinweisen, daß ein Teil der Co^{2+} -Ionen durch Wechselwirkung mit salen einem stärkeren Ligandenfeld ausgesetzt ist; die typischen Spektren von **1** mit Low-Spin-Konfiguration des Metallzentrums (ein ungepaartes Elektron im $d_{x^2-y^2}$ - oder im d_{z^2} -Orbital) sind jedoch nicht zu beobachten (Abb. 2)^[4].

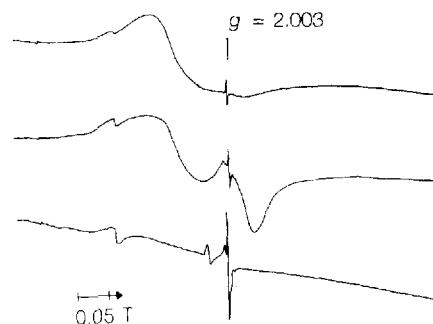


Abb. 2. EPR-Spektren von [salen]-CoNaY (X-Band, Verstärkung 10^5): vor der Soxhlet-Extraktion bei 293 K (oben) und 130 K (Mitte); nach Extraktion mit Pyridin bei 130 K (unten).

Das Syntheseprodukt [salen]-CoNaY wurde extrahiert, nicht nur, um den überschüssigen Liganden zu entfernen und damit die Diffusion im Festkörper wieder zu ermöglichen, sondern auch, um ein Solvensmolekül als fünften Liganden an den Komplex zu bringen. Sowohl stark als auch schwach koordinierende Lösungsmittel (Pyridin, Dimethylformamid und CH_2Cl_2) wurden eingesetzt; durch die Extraktionen veränderten sich die EPR-Spektren von [salen]-CoNaY drastisch. Nach der Extraktion sind die Signale, die möglicherweise von quadratisch-planar umgebenem Co^{2+} oder von Hyperoxo-Addukten herrühren (in der Nähe von $g = 2$), immer noch sehr schwach (Abb. 2). Die bei $g = 2.20$ und $g = 1.94$ beobachteten Signale können von Low-Spin- Co^{2+} stammen; es handelt sich jedoch nicht um die Werte von **1** in Low-Spin-Konfiguration, und es fehlt die typische Hyperfeinstruktur der Parallelkomponente^[4]. Offenbar bildet sich der quadratisch-planare Komplex **1** durch einfache Adsorption von salen an CoNaY nur in sehr beschränktem Umfang. Alle Extraktionsmittel lieferten ähnliche Ergebnisse; dies beweist, daß die einfache Flüssigphasentechnik für die axiale Koordination einer Base an **1** aus sterischen Gründen oder wegen der Adsorption in dieser Zeolithumgebung nicht angewandt werden kann.

Im Gegensatz dazu ist **2** ein Co^{2+} -High-Spin-Komplex und sollte daher EPR-inaktiv sein^[8]. Man beobachtet jedoch ein starkes EPR-Signal, und zwar schon vor der Extraktion der [smdpt]-CoNaY- und der [smdpt]-CoNaEMT-Proben (Abb. 3).

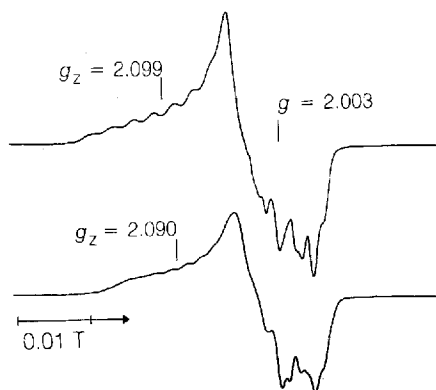


Abb. 3. EPR-Spektren von smdpt-beladenen Co^{2+} -Faujasiten (X-Band, 130 K): FAU, vor der Soxhlet-Extraktion (oben), $g_z = 2.099$, $A_z = 27$ G (Verstärkung 2.5×10^4); EMT, mit CH_2Cl_2 extrahiert (unten), $g_z = 2.090$, $A_z = 20$ G (Verstärkung 3.2×10^3).

Insbesondere im Spektrum des NaY-Zeoliths ist die Acht-Linien-Hyperfeinstruktur des Signals gut aufgelöst. Wegen der Immobilisierung im Zeolithen ist die Signal sogar bei Raumtemperatur anisotrop. Eine Abschätzung der EPR-Parameter durch Spektrensimulation ergab $g_z = 2.099 \pm 0.003$, $A_z = 27.0 \pm 0.5$ G, $g_y = 2.00 \pm 0.01$, $A_y = 15 \pm 2$ G, $g_x = 2.00 \pm 0.01$, $A_x = 15 \pm 2$ G; dieser Satz von Parametern ist typisch für Co^{2+} -Hyperoxo-Addukte. Die Bindung von Disauerstoff an diesen Komplex erfordert eine grob quadratisch-pyramidale Anordnung der fünf Donoratome der Liganden um das Co^{2+} -Ion; daher kann zumindest ein Teil der Co^{2+} -Ionen nicht mehr vom Zeolith koordiniert sein. Die EPR-Parameter (insbesondere der ziemlich große A_z -Wert) stimmen nicht genau mit denen von $[\text{Co}(\text{smdpt}) \cdot \text{O}_2]$ in glasartig erstarrtem Lösungsmittel überein. Sie erinnern jedoch an die Werte einiger verwandter Komplexe mit Schiff-Base-Chelatliganden, bei denen die tertiäre Stickstoffbase durch eine nichtkoordinierende Schwefel- oder Sauerstoffbrücke ersetzt ist^[9]. Eine erzwungene Verzerrung des Komplexes und ein geschwächtes Ligandenfeld um das Co^{2+} -Ion könnten also zu einem geringeren Elektronentransfer auf das O_2 -Molekül und zum größeren A_z -Wert führen. Das Auftreten von Isomeren mit einer anderen Stereochemie am Co^{2+} -Ion könnte jedoch ebenfalls ein Grund für die anomalen EPR-Parameter sein. Eine ähnliche Hyperoxo-Spezies tritt im Falle von NaEMT auf, die Auflösung des Spektrums ist jedoch etwas geringer als beim NaY-Zeolith. In beiden Fällen ist das Molverhältnis (gebundenes O_2 : Gesamt- Co^{2+}) vor der Soxhlet-Extraktion geringer als 0.05.

Durch die Extraktion mit Dichlormethan wurde das $[\text{Co}(\text{smdpt}) \cdot \text{O}_2]$ -Signal in NaY abgeschwächt, in NaEMT wurde seine Intensität jedoch erhöht. Noch verblüffender ist, daß die EPR-Parameter im Falle von NaY nicht beeinflusst wurden, im Falle von NaEMT jedoch neue Werte annahmen ($g_z = 2.090$, $A_z = 20$ G; siehe Abb. 3). Die neuen Parameter sind ganz ähnlich denen, die man bei einer glasartig erstarrten Lösung beobachtet^[9]; es läßt sich also mit Bestimmtheit sagen, daß die elektronischen Strukturen der EMT-Spezies und der Spezies in Lösung sehr ähnlich sind. Die Umlagerung des ersten Typs von $[\text{Co}(\text{smdpt}) \cdot \text{O}_2]$ (am deutlichsten in NaY vor der Extraktion zu

beobachten) in den zweiten, häufigeren Typ (in NaEMT nach der Extraktion zu beobachten) ist in NaY anscheinend nicht möglich; die einzige vernünftige Erklärung hierfür ist eine durch den NaY-Superkäfig erzwungene Verzerrung des Komplexes. Im größeren NaEMT-Hyperkäfig kann der Komplex eine entspanntere, normalere Konformation einnehmen.

Evakuierung des mit Dichlormethan extrahierten $[\text{Co}(\text{smdpt})]\text{NaEMT}$ und anschließende erneute Behandlung mit Sauerstoff führt zum Verschwinden und Wiederauftauchen des Hyperoxo-Signals; der Cyclus von Evakuierung und Oxygenierung läßt sich bei Raumtemperatur ohne nennenswerten Intensitätsverlust mehrmals wiederholen. Dies beweist, daß die Verteilung der Komplexe über die Zeolithkämme die aktiven Zentren wirksam vor Dimerisierung oder irreversibler Oxidation schützt. Die maximale, durch doppelte Integration eines bei 130 K aufgenommenen EPR-Spektrums bestimmte Menge an $[\text{Co}(\text{smdpt}) \cdot \text{O}_2]$ in NaEMT entspricht etwa 25 % des gesamten Co^{2+} -Gehalts.

Wie die vorliegenden Ergebnisse belegen, ist die Bildung des quadratisch-planaren Komplexes **1** mit vierfach koordiniertem Cobalt in Faujasit sehr erschwert, während sich der Komplex **2** mit fünffach koordiniertem Cobalt in FAU und EMT leicht bildet. Dies legt nahe, daß das zusätzliche tertiäre Stickstoffatom des Liganden die nötige Donorstärke hat, um das Co^{2+} -Ion aus der Koordinationssphäre des Zeolithen zu entfernen, während die weichen Donoratome des salen-Liganden hierzu nicht in der Lage sind und die meisten Co^{2+} -Ionen in einer gemischten Koordinationssphäre aus Ligand und Zeolith belassen. Gleichzeitig wird das Problem der Anfügung einer axialen Base durch Verwendung des fünfzähligen smdpt-Liganden umgangen: Die aufeinanderfolgende und in heterogenen Medien schwer zu steuernde Koordination durch vier äquatoriale Donoren (des vierzähligen salen-Liganden) und einer als axialer Ligand dienenden Base (Pyridin) ist durch eine konzentrierte äquatoriale und axiale Koordination des smdpt-Liganden ersetzt. Dieses System ist eines der ersten Beispiele einer Chelatierung durch einen mehrzähligen Liganden innerhalb eines Zeolith-Hohlraums und das erste Beispiel dafür, daß eine einzige Koordinationsverbindung, wenn sie in zwei unterschiedliche Zeolithkämme eingeschlossen ist, unterschiedliche Strukturen aufweisen kann.

Experimentelles

FAU wurde als NaY-Zeolith von der PQ-Corporation bezogen, EMT mit [18]Krone-6 (Janssen Chimica) als Templat nach dem Verfahren von Delprato et al. synthetisiert^[7]. Das Pulver-Röntgendiffraktogramm der calcinierten Probe war mit einer rein hexagonalen Phase in Einklang. Den Liganden salen erhielten wir von Strem; smdpt wurde durch Kondensation von Salicylaldehyd (Merck) und Bis(3-aminopropyl)methylamin (Aldrich) im Molverhältnis 2:1 ohne Lösungsmittel kristallisiert. Na^+ in beiden Zeolithen wurde gegen Co^{2+} ausgetauscht (bis zu 0.9 Gew.-% Co). Die Zeolithe wurden bei 473 K in einem Sauerstoffstrom getrocknet, mit Stickstoff gespült und mit dem kristallinen Liganden im Überschuß (Verhältnis Ligand:Co = 2:1) vermischt. Das Reaktionsgemisch aus Zeolith und Ligand wurde unter Wasserausschluß 10 h auf 373 K (smdpt) oder 413 K (salen) erhitzt; die Soxhlet-Extraktionen mit Pyridin, Dimethylformamid oder Dichlormethan (salen) oder mit Dichlormethan (smdpt) wurden 10 h lang durchgeführt, danach war das Extraktionsmittel farblos.

Eingegangen am 21. Juni,
veränderte Fassung am 3. September 1993 [Z 6152]

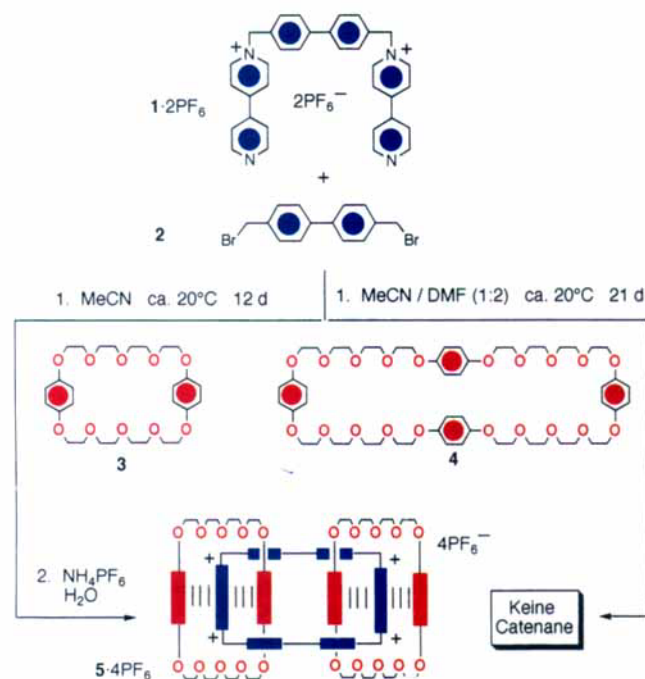
- [1] E. F. Vasant, J. H. Lunsford, *Adv. Chem. Ser.* **1973**, *121*, 441–447; K. Mizuno, S. Imamura, J. H. Lunsford, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3510–3514; R. J. Taylor, R. S. Drago, J. E. George, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6610–6615.
- [2] N. Herron, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4714–4717.
- [3] A. Zombeck, R. S. Drago, B. Corden, J. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7580–7585; D. E. Hamilton, R. S. Drago, A. Zombeck, *ibid.* **1987**, *109*, 374–379.

- [4] A. Earnshaw, P. C. Hewlett, E. A. King, L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 241–246; E. Ochiai, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, 35, 1727–1739.
 [5] K. Putyera, G. Plesch, M. Vanickova, M. Valko, M. Zikmund, *Proc. XIII Conf. Coord. Chem. (Smolenice)* **1991**, 239–242.
 [6] Überlappungen zwischen dem Zeolithkäfig und dem Gastkomplex wurden mit den Programmen ChemX (Chemical Design Ltd.) und Hyperchem V. 3.0 (Autodesk Inc.) abgeschätzt; verwendet wurde das MM+ -Kraftfeld, d. h. eine ergänzte Version von Allingers MM2(91)-Kraftfeld (N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127). Die kristallographisch bestimmten Startstrukturen der Komplexe stammen aus R. Cini, P. Orioli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2563–2566; M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, A. Ripamonti, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1069–1074.
 [7] J. Newsam, M. Treacy, D. Vaughan, K. Strohmaier, W. Mortier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 493–494; F. Delprato, L. Delmotte, J. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, 10, 546–552.
 [8] B. Tovrog, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6765–6766.
 [9] B. Tovrog, D. Ktiko, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5144–5153; R. Niswander, L. Taylor, *J. Magn. Reson.* **1977**, 26, 491–503.

Zweistufige Selbstassoziation von [4]- und [5]Catenanen**

David B. Amabilino, Peter R. Ashton, Anatoli S. Reder, Neil Spencer und J. Fraser Stoddart*

Während Polyrotaxane^[1] bereits auf breites Interesse^[2] gestoßen sind, gibt es für Polycatenane^[3] bislang noch keinen überzeugenden präparativen Zugang. Polycatenane sind wohl



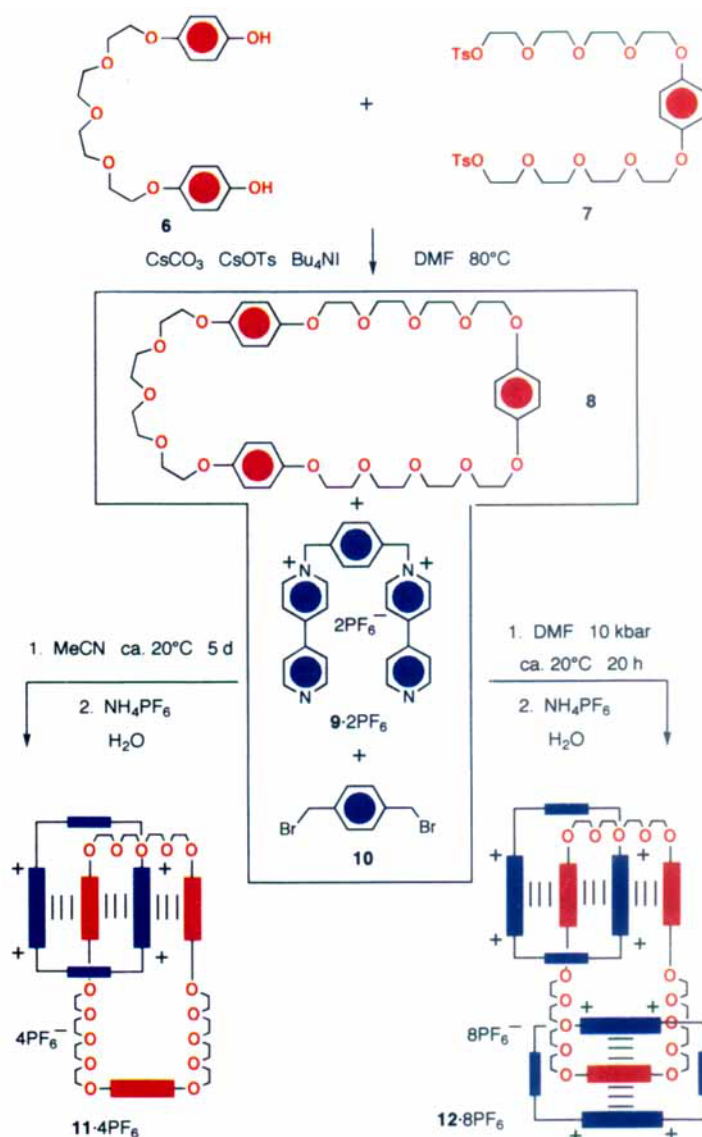
Schema 1. Templatgesteuerte Synthese des [3]Catenans $5 \cdot 4PF_6$ [5] sowie Scheitern der Versuche, aus 4 Catenane zu erhalten. Die in diesem Schema verwendeten symbolischen Darstellungen für chemische Substrukturen sind wie folgt definiert: para-Phenylenringe=kleine blaue Rechtecke, Bipyridiniumeinheiten=große blaue Rechtecke, Hydrochinonringe=rote Rechtecke.

[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. B. Amabilino, P. R. Ashton, A. S. Reder, Dr. N. Spencer
 School of Chemistry, The University of Birmingham
 Edgbaston
 Birmingham B15 2TT (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.

eines der reizvollsten Ziele eines Polymerchemikers überhaupt, denn in ihnen bestehen die Polymerketten aus einer Reihe von ineinandergreifenden Ringgliedern, genau wie die Ketten des täglichen Lebens.

Als wir anhand von Verbindungen wie $5 \cdot 4PF_6$ zeigen konnten^[4, 5], daß [3]Catenane durch Selbstassoziation^[6, 7] geeigneter Bausteine ($1 \cdot 2PF_6$, 2 und 3 in Schema 1) auf bemerkenswert effiziente Weise zugänglich werden, schien sich damit auf den ersten Blick auch die Möglichkeit templatgesteuerter Polycatenansynthesen zu eröffnen. Während wir fanden, daß 4 als außerordentlich wirksames Templat^[5] für den Aufbau von einem oder zwei Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)-Makrocyclen um sich selbst herum fungieren kann, führte hingegen keine unserer zahlreichen Anstrengungen, z.B. ausgehend von $1 \cdot 2PF_6$ und 2, Catenanprodukte von 4 mit Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen)-Ring zu erhalten, zum Erfolg. Verantwortlich für die Fehlschläge dürften die Größe der beteiligten beiden Makrocyclen und die ausgeprägte Flexibilität von 4 sein. Vermutlich erreicht die molekulare Erkennung zwischen den Intermediaten, die sich beim Mischen stöchiometrischer Mengen von $1 \cdot 2PF_6$,



Schema 2. Caesium-templatgesteuerte Synthese von 8 aus dem Diphenol 6 und dem Ditosylat 7 sowie die templatgesteuerten Synthesen des [2]Catenans $11 \cdot 4PF_6$ und des [3]Catenans $12 \cdot 8PF_6$ aus 8, $9 \cdot 2PF_6$ und 10.