

than extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand durch Chromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan/Essigester/Methanol-Gemischen gereinigt.

7: farbloses Öl; $R_f = 0.25$ (*n*-Hexan/Essigester/Methanol 60:30:5 [v/v/v]); $[\alpha]_D^{25} = -59$ ($c = 0.5$ in CH_3OH); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.88$ (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\omega\text{-CH}_3$ Pal), 1.25 (m, 24 H, CH_2 Pal), 1.60–1.68 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$ Pal), 1.95–2.09 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$ Met), 2.10 (s, 3 H, CH_3 Met), 2.53–2.57 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$ Pal, $\gamma\text{-CH}_2$ Met), 3.15–3.27 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$ Cys), 3.83–3.93 (m, 1 H, $\text{CH}_{2\alpha}$ Gly), 4.10–4.20 (m, 1 H, $\text{CH}_{2\alpha}$ Gly), 4.39–4.78 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}$ Met, $\alpha\text{-CH}$ Cys, OCH_2 Aloc), 5.18–5.38 (m, 3 H, $\text{CH}_2=\text{CH}$ Aloc); FAB-MS (2-NBA/TFA 5:1): m/z (%): 654 (63) [$M + \text{Na}^+$].

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Chymotrypsin-katalysierte Peptidsynthese mit N-geschützten Aminosäurecholinestern:

Zu einer Lösung von 2 mmol des Aminosäureesters oder Aminosäureamids und 7.5 mg Chymotrypsin in 7.5 mL Wasser (pH 7.8) wird unter Rühren bei 0 °C innerhalb von 3 min eine auf 0 °C vorgekühlte Lösung von 1 mmol des N-geschützten Cholinesters in 10 mL Wasser getropft, und das Reaktionsgemisch wird 30 min gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Methanol/Wasser umkristallisiert.

13: Schmp. 189–193 °C; FAB-MS (2-NBA): m/z : 654 [$M + \text{H}^+$]; die Analysenreinheit von 13 wurde durch HPLC überprüft (Laufmittel: $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ 40:60 [v/v] unter Zugabe von 0.1 Vol-% Trifluoressigsäure).

Eingegangen am 17. August,
veränderte Fassung am 19. Oktober 1995 [Z 8334/8335]

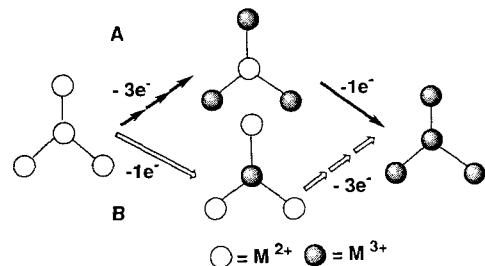
Stichworte: Cholinesterase · Enzymkatalyse · Peptidsynthesen · Ras-Proteine

- [1] Übersicht über enzymatische Schutzgruppentechniken: H. Waldmann, D. Sebastian, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 911.
- [2] Übersicht über enzymatische Peptidsynthesen: V. Schellenberger, H.-D. Jakubke, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1437.
- [3] P. Braun, H. Waldmann, H. Kunz, *Bioorg. Med. Chem.* **1993**, *1*, 197.
- [4] E. Nägele, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2259.
- [5] a) M. Schuster, A. Aaviksaar, H.-D. Jakubke, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 8093; b) M. Schuster, G. Ullmann, U. Ullmann, H.-D. Jakubke, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5701.
- [6] a) Für eine enzymatische Peptidsynthese unter Verwendung löslichkeitsvermittelnder Schutzgruppen siehe: A. Fischer, A. Schwarz, C. Wandrey, A. S. Bommarius, G. Knaup, K. Drauz, *Biomed. Biochim. Acta* **1991**, *50*, 169; b) für enzymatisch abspaltbare löslichkeitsvermittelnde C-terminale Schutzgruppen siehe: H. Kunz, D. Kowalczyk, P. Braun, G. Braum, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 336; G. Braum, P. Braun, D. Kowalczyk, H. Kunz, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3111.
- [7] H. Kunz, M. Buchholz, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2145.
- [8] H. Waldmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 1175.
- [9] P. Braun, H. Waldmann, W. Vogt, H. Kunz, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 165.
- [10] Übersichten: a) S. E. Egan, R. A. Weinberg, *Nature* **1993**, *365*, 781; b) M. S. Boguski, F. McCormick, *Nature* **1993**, *366*, 643; c) J. L. Bos, *Mutation Res.* **1988**, *195*, 255.
- [11] Übersicht: A. Levitsky, *Eur. J. Biochem.* **1994**, *226*, 1.
- [12] W. A. Maltese, *FASEB J.* **1990**, *4*, 3319, zit. Lit.
- [13] K. Wakabayashi, W. Pignat, *Carbohydr. Res.* **1974**, *35*, 3.
- [14] 9: farbloses Öl; $R_f = 0.75$ (*n*-Hexan/Essigester/Methanol 50:50:10 [v/v/v]); $[\alpha]_D^{25} = -34$ ($c = 0.7$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.88$ (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\omega\text{-CH}_3$ Pal), 0.94 (d, $J = 7$ Hz, 3 H, $\omega\text{-CH}_3$ Leu), 0.98 (d, $J = 7$ Hz, 3 H, $\omega\text{-CH}_3$ Leu), 1.25 (m, 24 H, CH_2 Pal), 1.55–1.75 (m, 14 H, $\beta\text{-CH}_2$ Pal, 4 CH₂ Far), 1.95–2.2 (m, 19 H, $\beta\text{-CH}_2$ Met, $\beta\text{-CH}_2$ Leu, 4 CH₂ Far, 2 CH₂ Pro, S-CH₃ Met), 2.35 (m, 1 H, $\gamma\text{-CH}$ Leu), 2.55 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$ Pal, $\gamma\text{-CH}_2$ Met), 2.65–2.68 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$ Cys-S-Far), 2.90–3.30 (m, 4 H, $\beta\text{-CH}_2$ Cys-S-Pal, $\alpha\text{-CH}_2$ Far), 3.60–3.80 (m, 6 H, CO₂CH₃, CH₂ Pro, CH_{2\alpha} Gly), 4.24–4.28 (m, 1 H, CH_{2\alpha} Gly), 4.50–4.78 (m, 7 H, $\alpha\text{-CH}$ Met, 2 $\alpha\text{-CH}$ Cys, $\alpha\text{-CH}$ Leu, $\alpha\text{-CH}$ Pro, OCH₂ Aloc), 5.10–5.34 (m, 5 H, 3 CH₂ Far, CH₂=CH Aloc), 5.86–5.93 (m, 1 H, CH₂=CH Aloc), 6.05 (d, br, NH Urethan), 7.05 (d, br, 1 H, NH), 7.25 (d, br, 1 H, NH), 7.4 (br, 1 H, NH), 7.58 (d, br, 1 H, NH); FAB-MS (2-NBA/TFA 5:1): m/z (%): 1163 (4) [$M + \text{H}^+$], 1185 (20) [$M + \text{Na}^+$].
- [15] V. Schellenberger, U. Schellenberger, H.-D. Jakubke, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 2884.
- [16] V. Schellenberger, H.-D. Jakubke, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, *869*, 54.
- [17] P. Sikk, A. Aaviksaar, *Org. React.* **1977**, *14*, 61.

Protoneninduziertes Umschalten von Elektronentransfer-Wegen in dendritischen, vierkernigen RuOs₃-Komplexen**

Masa-aki Haga*, Md. Meser Ali und Ryuichi Arakawa

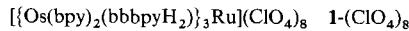
Supramolekulare Komplexe haben in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit als Vorläufer für molekulare Funktioneinheiten erregt^[1]. Zu den grundlegenden Funktionen supramolekularer Komplexe zählt, daß sie, durch externe Stimuli ausgelöst, als molekulare Schalter genutzt werden können. Sofern basische Zentren in den Komplexen vorhanden sind, kann Protonentransfer ein externer Stimulus sein. Erst kürzlich wurde gezeigt, daß Fluoreszenz^[2], Redoxeigenschaften^[3] und Elektronentransfer^[3a, 4] mit Protonentransfer umgeschaltet werden können. Das Umschalten von Redoxpotentialen basiert auf der reversiblen Protonierung nichtkomplexierter Stickstoffzentren in Ru-Komplexen mit dem Liganden 2-(2-Pyridyl)benzimidazol. Wir wenden dieses Prinzip auf dendritische, vierkernige Komplexe an. Für solche ligandverbrückten Komplexe sind zwei mögliche Oxidationsmuster bekannt (Schema 1)^[5]. Im



Schema 1. Zwei Redoxmuster in dendritischen, ligandverbrückten, vierkernigen Metallkomplexen.

Falle von Muster A werden die drei peripheren Os^{II}-Zentren bei nahezu gleichem Potential und noch vor der Einelektronenoxydation des zentralen Ru-Atoms oxidiert. Im Falle von Muster B ist die Reihenfolge genau umgekehrt. Die Redoxmuster A und B können durch Protonierung/Deprotonierung basischer Zentren ineinander überführt werden.

Komplex 1 (bpy = 2,2'-Bipyridin; bbbpyH₂ = 2,2'-Bis(benzimidazol-2-yl)-4,4'-bipyridin) (Schema 2) ist aus einem zentralen



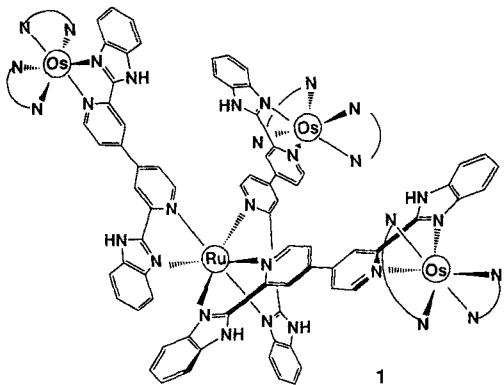
Ru^{II}-Atom aufgebaut, das von drei Pyridin- und drei Benzimidazol-Liganden koordiniert wird. Außerdem sind insgesamt drei Os^{II}(bpy)₂-Einheiten an die peripheren Pyridin- und Benzimidazol-

[*] Prof. M. Haga, Md. Meser Ali

Department of Chemistry, Faculty of Education, Mie University
1515 Kamihama, Tsu, Mie 514 (Japan)
Telefax: Int. +/592-31-4657
E-mail: haga@libelle.edu.mie-u.ac.jp

Prof. R. Arakawa
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University, Toyonaka, 560 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur durch einen Grant-in-Aid for Scientific Research (No. 06804036) sowie von der Iketani-Stiftung für Wissenschaft und Technologie und der Sumitomo-Stiftung (basic science grant) gefördert. M. A. dankt dem Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur für ein Stipendium der japanischen Regierung (Monbusho). Prof. T. Ohno und Dr. K. Nozaki von der Osaka Universität danken wir für die Messung der NIR-Spektren.



Schema 2. Schematische Darstellung der Struktur von 1.

azolgruppen der bbbpyH₂-Liganden koordiniert. Die Koordination von Ru und Os an Liganden mit zusätzlichen, nicht an Metallatome koordinierten Brönsted-basischen Zentren führt dazu, daß die Oxidationspotentiale der Metalle empfindlich auf Protonierung/Deprotonierung des Liganden reagieren.

1-(ClO₄)₈ wurde durch Umsetzung von RuCl₃ · 3 H₂O mit [Os(bpy)₂(bbbpyH₂)](ClO₄)₂ hergestellt („complexes as ligands“-Strategie). Das Perchlorat-Salz des vollständig deprotonierten Komplexes 2 wurde durch Umsetzung von 1-(ClO₄)₈ mit der äquimolaren Menge Natriummethanolat erhalten. Das Cyclovoltammogramm des Perchlorat-Salzes von 1 wurde in einer Lösung von Acetonitril mit 0.15 mM HClO₄ aufgenommen. Es zeigt zwei Oxidationswellen bei +0.38 und +0.71 V (gegen Ferrocenium/Ferrocen (Fc⁺/Fc), Abb. 1, obere Kurve), die der

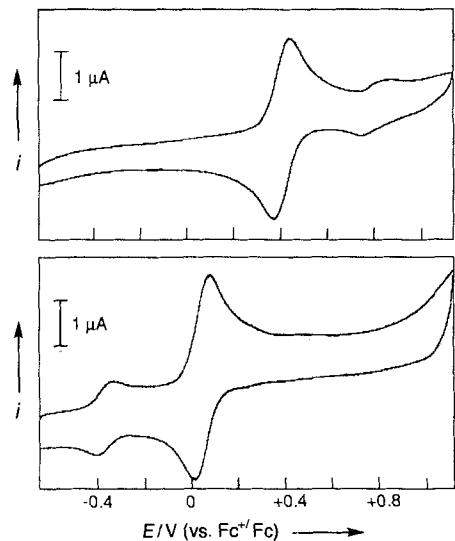
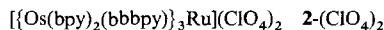


Abb. 1. Cyclovoltammogramme von 1-(ClO₄)₈ (oben) und 2-(ClO₄)₂ (unten) in Acetonitril (0.1 M Bu₄NBF₄; zu 1-(ClO₄)₈ wurde zusätzlich 0.15 M HClO₄ gegeben). Die Messungen wurden mit einer Pt-Arbeitselektrode bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 Vs⁻¹ durchgeführt.

Os^{II/III}-zentrierten Dreielektronen- bzw. der Ru^{II/III}-zentrierten Einelektronenoxidation zugeordnet werden können. Im Cyclovoltammogramm des vollständig deprotonierten Komplexes 2 ist die Reihenfolge der beiden Wellen genau umgekehrt, und die entsprechenden Potentiale liegen bei -0.34 V bzw. +0.06 V (Abb. 1, untere Kurve). Folglich führte die Deprotonierung von 1 zur Umschaltung des Ortes der ersten Oxidation von den

peripheren Os-Zentren auf das zentrale Ru-Atom und zu einer Verschiebung der Potentiale zu negativeren Werten.



Auftragungen der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ gegen die pH-Werte (Pourbaix-Diagramme, Abb. 2) zeigen Kurven mit Steigungen von 60 und 120 mV pH⁻¹ für die Os- bzw. Ru-zentrierten Oxidationen. Die Kurven schneiden sich ungefähr bei pH 5.

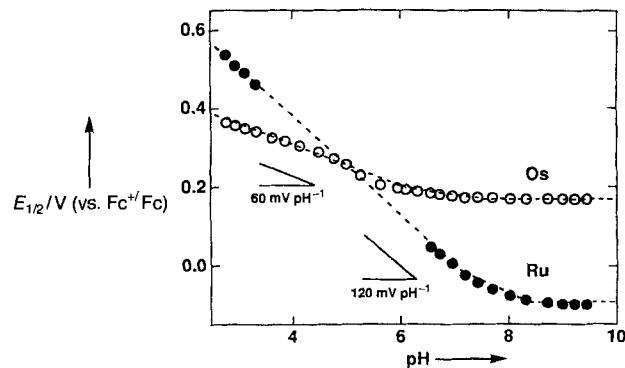


Abb. 2. Auftragung des Oxidationspotentials gegen den pH-Wert (Pourbaix-Diagramme) von 1 in Acetonitril/Britten-Robinson-Puffer (1:1, v/v) bei 25 °C. In diesem Diagramm entspricht der „pH-Wert“ dem am pH-Meter abgelesenen Wert in einer Mischung von Acetonitril und Britton-Robinson-Puffer (1:1, v/v).

Die aus der Einelektronenoxidation hervorgegangene Form des deprotonierten Komplexes 2⁺ (Ru^{III}Os₃^{II}) wurde quantitativ durch präparative Elektrolyse bei -0.2 V erzeugt. Abbildung 3 zeigt das mit einer rotierenden Scheiben-Elektrode aufgenommene Voltammogramm des Produkts der Einelektronenoxidation

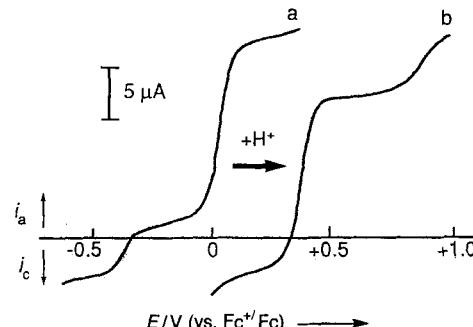


Abb. 3. Mit der rotierenden Scheiben-Elektrode in Acetonitril aufgenommene Voltammogramme vom deprotonierten Komplex 2⁺ nach Einelektronenoxidation (0.1 M Bu₄NBF₄) vor (a) und nach Zugabe (b) von HClO₄ (1 mM). Die Messungen wurden mit einer Glaskohlenstoff-Elektrode bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 U min⁻¹ und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.02 Vs⁻¹ durchgeführt.

in Acetonitril. Der kathodische Strom bei $E_{1/2} = -0.34$ V ist auf die Einelektronenreduktion Ru^{III} → Ru^{II} zurückzuführen, der anodische Strom bei $E_{1/2} = +0.06$ V auf die Dreielektronenoxidation der peripheren Metallzentren Os^{II} → Os^{III} (Abb. 3a).

Nach Ansäuern der Lösung tritt eine Verschiebung zu positiven Potentialen auf, und die Reihenfolge der 3e⁻- und 1e⁻-Prozesse kehrt sich um. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung wichtig, daß ein kleiner Teil des kathodischen Stroms, auf dem der anodische Strom aufsetzt, für den Os-zentrierten Dreie-

elektronenprozeß bei +0.38 V erhalten blieb. Diese Beobachtung zeigt, daß mit der Protonierung ein Elektronentransfer von den peripheren Os^{II}-Zentren zum zentralen Ru^{III}-Atom einhergeht. Nach Zugabe von Base (Bu_4NOH) kann wieder das ursprüngliche Voltammogramm aufgenommen werden. Es handelt sich folglich um einen reversiblen Prozeß. Zur Bestätigung des elektrochemisch beobachteten protoneninduzierten Elektronentransfers dienten NIR-Spektren des Komplexes nach Ein-Elektronenoxidation. Der deprotonierte Komplex zeigt nach Einelektronenoxidation keine Absorptionsbanden im NIR-Bereich. Die Protonierung führt dann zu einer deutlichen Änderung des NIR-Spektrums. Es treten neue Banden bei 1050, 1900 und 2300 nm auf (Abb. 4). Die beiden langwelligen Banden

($[M - 8X^- - 2H^+]^{6+}$), mit $M = C_{132}H_{96}N_{30}O_{32}Cl_8RuOs_3$, $X^- = ClO_4^-$. Für das Salz mit der Formel $C_{132}H_{96}N_{30}O_{32}Cl_8RuOs_3 \cdot H_2O$ wurde eine zufriedenstellende C,H,N-Analyse erhalten.

$2-(ClO_4)_2$: Eine Lösung von $1-(ClO_4)_8$ (0.16 g, 0.045 mmol) in Methanol (25 mL) wurde zu einer Natriummethanolat-Lösung gegeben, die durch Zugabe von Natriummetall (0.006 g, 0.26 mmol) in Methanol (3 mL) hergestellt wurde. Die Mischung wurde 10 min unter Erwärmung gerührt und abgekühlt. Die resultierende schwarze Lösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt und längere Zeit gekühlt. Es konnte ein analysenreiner, mikrokristalliner Feststoff isoliert werden. Ausbeute: 0.09 g (69%). UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{max}(\epsilon) = 596$ (54000), 513 (55700), 465 sh, 347 (10800), 294 nm (203000). Elektronenspray-MS [7]: m/z 922.1 ($[M - 2X^- + H^+]^{3+}$), 718.1 ($[M - X^- + 3H^+]^{4+}$), 693.8 ($[M - 2X^- + 2H^+]^{4+}$), 574.6 ($[M - X^- + 4H^+]^{5+}$), 554.6 ($[M - 2X^- + 3H^+]^{5+}$), 462.7 ($[M - 2X^- + 4H^+]^{6+}$), mit $M = C_{132}H_{96}N_{30}O_8Cl_8RuOs_3$ und $X^- = ClO_4^-$. Für das Salz mit der Formel $C_{132}H_{96}N_{30}O_8Cl_8RuOs_3 \cdot 33H_2O$ wurde eine zufriedenstellende C,H,N-Analyse erhalten.

Eingegangen am 21. Juni 1995 [Z 8120]

Stichworte: Dendritische Komplexe · Elektrochemie · Elektronentransfer · Osmiumverbindungen · Rutheniumverbindungen

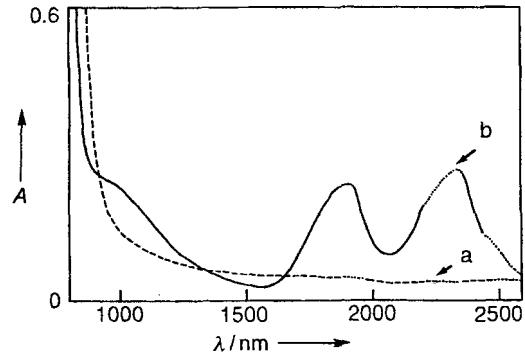
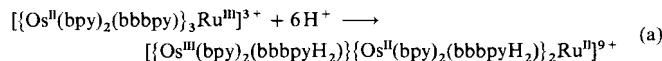


Abb. 4. NIR-Spektrum des deprotonierten Komplexes 2^+ nach Einelektronenoxidation ($d = 1$ cm, $c = 0.7$ mm), gemessen in Acetonitril (0.1 M Bu_4NBF_4) vor (a) und nach Zugabe (b) von $HClO_4$ (1 mM). A = Absorption (willkürliche Einheiten).

können $d\pi-d\pi$ -Übergängen im Os^{III}-Teil des Komplexes zugeordnet werden^[6]. Die Absorptionsbande bei 1050 nm kann möglicherweise der Intervalenz-Charge-Transfer-Bande von Ru^{II} nach Os^{III} zugeordnet werden. Der Elektronentransfer [Gl. (a)] wird also durch Protonierung Brönsted-basischer Zentren der Liganden ausgelöst.



Ein ähnlicher protoneninduzierter Elektronentransfer wurde bei verwandten zweikernigen RuOs-Komplexen beobachtet^[4a, b].

Experimentelles

$1-(ClO_4)_8 \cdot RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.026 g, 0.1 mmol) wurde in 20 mL Glycerin suspendiert und 1.5 h bei 10 °C unter Stickstoff geführt. Zu der grünen Suspension wurde $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{bbbpvH}_2)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (0.34 g, 0.3 mmol) gegeben und die Lösungstemperatur 24 h bei 120 °C gehalten. Die violette Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 50 mL H_2O zugegeben. Bis zur vollständigen Fällung wurde gesättigte $NaClO_4$ -Lösung zugefügt. Der Feststoff wurde abfiltriert und in einer gerade ausreichenden Menge Acetonitril gelöst. Die Lösung wurde auf eine mit SP-Sephadex-C-25 gefüllte Säule aufgegeben und chromatographisch mit Acetonitril/Pufferlösung (1:1, v/v) durch Steigerung des pH-Werts der Lösung getrennt. Der gewünschte vierkernige Komplex wurde mit 0.5 M NaCl-Lösung bei pH 7.5 eluiert. Das gesammelte Eluat wurde auf die Hälfte des Volumens eingeengt. $1-(ClO_4)_8$ konnte mit $NaClO_4$ wieder ausgefällt werden. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.18 g (50%). UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{max}(\epsilon) = 708$ (18800), 535 (78800), 345 (118000), 291 nm (221000). Elektronenspray-MS [7]: m/z 1089 ($[M - 3X^-]^{3+}$), 1055.4 ($[M - 4X^- - H^+]^{3+}$), 1022.7 ($[M - 5X^- - 2H^+]^{3+}$), 988.4 ($[M - 6X^- - 3H^+]^{3+}$), 955.2 ($[M - 7X^- - 4H^+]^{3+}$), 794.6 ($[M - 4X^-]^{4+}$), 768.5 ($[M - 5X^- - H^+]^{4+}$), 743.3 ($[M - 6X^- - 2H^+]^{4+}$), 718.1 ($[M - 7X^- - 3H^+]^{4+}$), 693.8 ($[M - 8X^- - 4H^+]^{4+}$), 595.7 ($[M - 6X^- - H^+]^{5+}$), 575.4 ($[M - 7X^- - 2H^+]^{5+}$), 555 ($[M - 8X^- - 3H^+]^{5+}$), 496.5 ($[M - 6X^-]^{6+}$), 480 ($[M - 7X^- - H^+]^{6+}$), 462.9

- [1] a) V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, 1987, S. 1; b) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1991; c) S. Woitellier, J. P. Launay, C. W. Spangler, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 758; d) J. P. Launay in *Molecular Electronic Devices II* (Hrsg.: F. L. Carter) Dekker, New York, 1987, S. 39; e) J. J. Hopfield, J. N. Onuchic, D. N. Beratan, *Science* 1988, 241, 817; f) Y. Kim, C. M. Lieber, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3990; g) G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, New York, 1993, S. 185.
- [2] a) A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 302; b) G. De Santis, M. Di Casa, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Poggi, D. Sacchi, A. Taglietti in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: L. Fabbrizzi, A. Poggi), Kluwer, Dordrecht, 1994, S. 133; c) R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* 1993, 168, 223; d) A. L. Moore, T. A. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 1657.
- [3] a) M. Haga, T. Ano, K. Kano, S. Yamabe, *Inorg. Chem.* 1991, 30, 3843–3849; b) M. Haga, T. Ano, T. Ishizaki, K. Kano, K. Nozaki, T. Ohno, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1994, 263; c) M. Haga, Md. M. Ali, H. Maegawa, K. Nozaki, A. Yoshimura, T. Ohno, *Coord. Chem. Rev.* 1994, 132, 99.
- [4] a) G. A. Neyhart, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1986, 25, 4808; b) W. J. Vining, N. A. Surridge, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 2281; c) K. Nozaki, T. Ohno, M. Haga, *ibid.* 1992, 96, 10880; d) V. Maravaud, J. P. Launay, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 1376; e) H. Krenzien, H. Taube, *ibid.* 1982, 21, 4001; f) H. Segawa, N. Nakayama, T. Shimizu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 785; g) V. Gouille, A. Harriman, J.-M. Lehn, *ibid.* 1993, 1034.
- [5] a) G. Denti, S. Campagna, L. Sabatino, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4750; b) G. Denti, S. Campagna, S. Serroni, M. Ciano, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 2944; c) S. Serroni, A. Juris, S. Campagna, M. Venturi, G. Denti, V. Balzani, *ibid.* 1994, 116, 9086.
- [6] a) J. Sen, H. Taube, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 1979, 33, 125; b) J. D. Buhr, J. R. Winkler, H. Taube, *Inorg. Chem.* 1980, 19, 2416; c) M. Haga, T. Matsumura-Inoue, S. Yamabe, *ibid.* 1987, 26, 4148.
- [7] Die Elektronenspray-Ionisierungs-Massenspektren von $1-(ClO_4)_8$ und $2-(ClO_4)_2$, gelöst in Acetonitril, lassen sich mit den allgemeinen Formeln $[M - nX - mH]^{(n-m)+}$ für $1-(ClO_4)_8$ und $[M - nX + mH]^{(n+m)+}$ für $2-(ClO_4)_2$ erklären, wobei n und m jeweils für die Zahl der Perchlorat-Gegenionen bzw. der Protonen angegeben ist. Die Spektren deuten darauf hin, daß Protonierungen/Deprotonierungen während der Ionisierung stattfinden [8].
- [8] a) R. Arakawa, T. Matsuo, H. Ito, I. Katakuse, K. Nozaki, T. Ohno, M. Haga, *Org. Mass. Spectrom.* 1994, 29, 289–294; b) R. Arakawa, T. Matsuo, K. Nozaki, T. Ohno, M. Haga, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 2464.