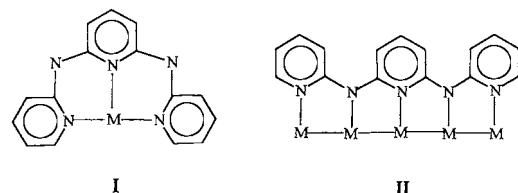


Lineare fünfkernige Komplexe mit kettenförmiger Anordnung der Metallatome: $[\text{Co}_5(\mu_5\text{-tpda})_4(\text{NCS})_2]$ und $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]^{**}$

Shen-Jye Shieh, Chin-Cheng Chou,
Gene-Hsiang Lee, Chih-Chieh Wang und
Shie-Ming Peng*

Metall-Metall-Bindungen in zweikernigen Metallkomplexen sind gut verstanden.^[1–3] Wir haben versucht, zweikernige Metallkomplexe mit einem *syn-syn*-Bis(α -pyridyl)amidoliganden zu dreikernigen zu erweitern.^[4, 5] Um zu fünfkernigen Metallkomplexen zu gelangen, haben wir den neuen Liganden *N,N'*-Bis(α -pyridyl)-2,6-diaminopyridin synthetisiert (ein gebräuchlicher Name ist Tripyridyldiamin, H_2tpda). Dieser Ligand kann Metallionen in zwei Konformationen binden, in der *anti-anti-anti-anti*-Form I und in der *syn-syn-syn-syn*-Form II.



I

II

In I koordiniert der Ligand dreizähnig; das Metallion ist über die Stickstoffatome der Pyridinringe gebunden. Der Ligand kann entweder neutral oder dianionisch sein. Am Beispiel der Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{tpda})\text{Cl}_2]$ wird diese Koordinationsweise illustriert. In II koordinieren die deprotonierten Liganden verbrückend fünzfähnig. Wir beschreiben hier die präzedenzlosen, linearen, fünfkernigen Nickel(II)- und Cobalt(II)-Komplexe $[\text{M}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{X}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni, Cl}$; $\text{M} = \text{Co, X} = \text{NCS}$).

Der Ligand wurde durch Umsetzen von 2.5 Äquivalenten 2-Brompyridin mit einem Äquivalent 2,6-Diaminopyridin unter basischen Bedingungen synthetisiert. Nicht umgesetztes 2,6-Diaminopyridin und *N*-(α -Pyridyl)-2,6-diaminopyridin wurden durch Waschen mit Wasser entfernt. Das so erhaltene *N,N'*-Bis(2-pyridyl)-2,6-diaminopyridin wurde aus Dichlormethan und Methanol umkristallisiert. Der Cobaltkomplex wurde durch Umsetzen äquimolarer Mengen $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und H_2tpda in Dichlormethan synthetisiert. Im Kristall ist das Cobalt(II)-Zentrum des neutralen Komplexes $[\text{Co}(\text{H}_2\text{tpda})\text{Cl}_2]$ trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei zwei Chloridionen und das Stickstoffatom des zentralen Pyridinrings die Basisfläche und zwei Stickstoffatome der terminalen Pyridinringe die Spitzen bilden. Der Ligand, H_2tpda , ist planar und koordiniert das Cobaltzentrum in *anti-anti-anti-anti*-Konformation.

Der fünfkernige Cobalt(II)-Komplex wurde auf ähnliche Weise wie der dreikernige Metallkomplex hergestellt.^[4–7] Er wurde spektroskopisch, massenspektrometrisch (Fast Atom Bombardment(FAB)-MS) und röntgenographisch charakterisiert. Das Signal des Molekülions von $[\text{Co}_5(\mu_5\text{-tpda})_4(\text{NCS})_2]$ konnte eindeutig zugeordnet werden, und es traten Signale der Fragmente $[\text{Co}_5(\mu\text{-tpda})_4\text{NCS}]$, $[\text{Co}_5(\mu\text{-tpda})_4]$, $[\text{Co}_5(\mu\text{-tpda})_3\text{NCS}]$, $[\text{Co}_4(\mu\text{-tpda})_3]$ und $[\text{Co}_3(\mu\text{-tpda})_3]$ auf. Die röntgenographisch bestimmte Struktur des Komplexes ist in Abbildung 1 gezeigt;

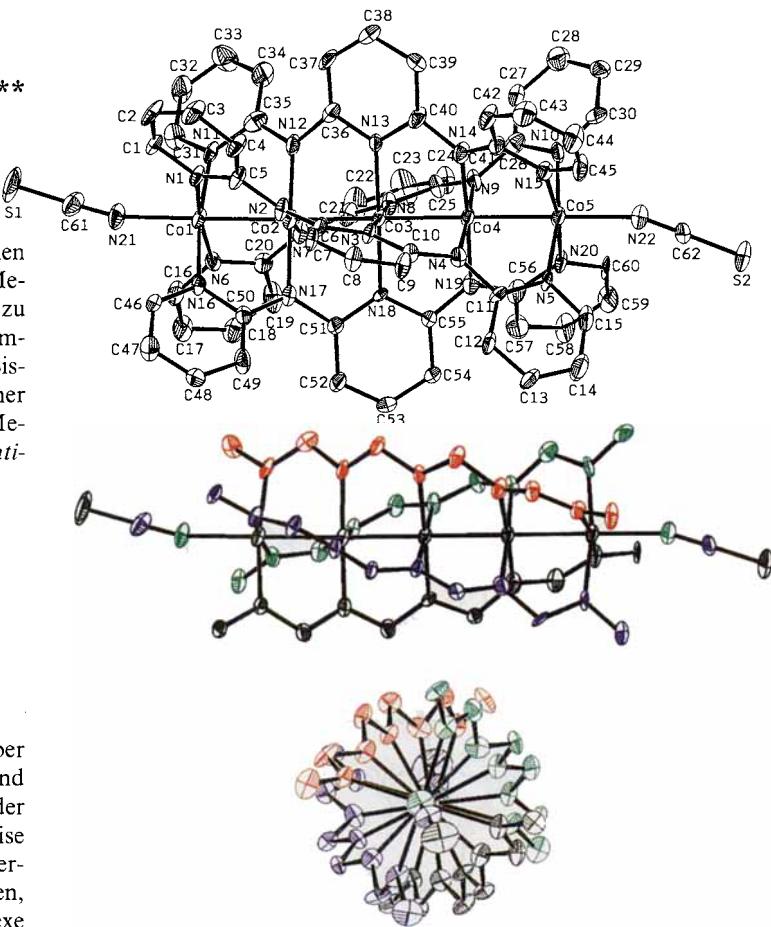


Abb. 1. Oben: Struktur von $[\text{Co}_5(\mu_5\text{-tpda})_4(\text{NCS})_2]$ im Kristall. Ausgewählte Bindungsängste [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Co1-Co2 2.277(2), Co2-Co3 2.232(2), Co3-Co4 2.229(2), Co4-Co5 2.274(2), Co1-N21 2.07(1), Co1-N(py) (Durchschnittswert) 1.97(1), Co2-N (Durchschnittswert) 1.90(1), Co3-N (Durchschnittswert) 1.93(1), Co4-N (Durchschnittswert) 1.90(1), Co5-N(py) (Durchschnittswert) 1.97(1), Co5-N22 2.06(1); N21-Co1-Co2 178.8(3), Co1-Co2-Co3 178.7(1), Co2-Co3-Co4 179.9(1), Co3-Co4-Co5 178.8(1), Co4-Co5-N22 179.3(3), N(py)-Co1-Co2 (Durchschnittswert) 86(1), N-Co2-Co3 (Durchschnittswert) 89(1), N-Co3-Co4 (Durchschnittswert) 90(1), N-Co4-Co3 (Durchschnittswert) 89(1), N(py)-Co5-Co4 (Durchschnittswert) 86(1). Mitte: Darstellung der helicalen Anordnung der Liganden an der linearen Metallkette (nahezu senkrecht zur Metallkette). Die drei Kohlenstoffatome der Pyridinringe sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Unten: Ansicht entlang der Metallkette.

sie hat mehrere ungewöhnliche Merkmale. Erstens ist die aus fünf Cobaltzentren bestehende Metallkette helical von vier *syn-syn-syn-syn*-koordinierenden Liganden umwunden. Der Komplex hat nahezu D_4 -Symmetrie. Zweitens sind die fünf Cobalt(II)-Ionen colinear angeordnet und über Mehrzentren-Co-Co- σ -Bindungen miteinander verknüpft. Die Co-Co-Abstände betragen 2.277(2), 2.232(2), 2.229(2) und 2.274(2) \AA und ähneln denen zweikerniger Cobaltkomplexe.^[8] Die vorläufigen MO-Analysen weisen darauf hin, daß zwei σ -Bindungen zwischen den fünf Cobalt(II)-Ionen vorliegen und daß das HOMO nichtbindenden Charakter aufweist sowie einfach besetzt ist. Die durchschnittlichen Co1-N(py) -, Co2-N(amido) -, Co3-N(py) -, Co4-N(amido) - und Co5-N(py) -Abstände betragen 1.97(1), 1.90(1), 1.93(1), 1.90(1) bzw. 1.97(1) \AA , was mit einem Low-spin-Cobalt(II)-Ion in Einklang ist ($\mu = 1.9 \mu_B$, temperaturunabhängig). Drittens sind die negativen Ladungen des anionischen Liganden über die fünf Stickstoffatome des Liganden delokalisiert. Das Bindungsmuster ist qualitativ mit dem Delokalisierungsmodell in Übereinstimmung.

[*] Prof. S.-M. Peng, Titles, Dr. S.-J. Shieh, C.-C. Chou, G.-H. Lee,
Dr. C.-C. Wang

Department of Chemistry
National Taiwan University
Taipei, Taiwan, 107
Telefax: Int. + 2/3636359

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science Council Taiwans gefördert.
 $\text{H}_2\text{tpda} = \text{N,N}'\text{-Bis}(\alpha\text{-pyridyl})\text{-2,6-diaminopyridin}$.

Der fünfkernige Nickel(II)-Komplex wurde ähnlich wie der dreikernige Metallkomplex synthetisiert.^[4-7] Das Signal des Moleküls von $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$ konnte eindeutig zugeordnet und fünf Signale der Fragmente von $[\text{Ni}_5(\mu\text{-tpda})_4\text{Cl}]$ und $[\text{Ni}_4(\mu\text{-tpda})_3]$ beobachtet werden. Einer Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$ zufolge enthält die asymmetrische Einheit die Hälfte des Komplexes und zwei Dichlormethan-Moleküle. Der Komplex befindet sich auf dem kristallographischen Inversionszentrum, wobei die kristallographisch bestimmten Atomlagen das Ergebnis einer Fehlordnung rechts- und linksgängiger helicaler Komplexe sind. Acht Stickstoffatome von Amidogruppen (mit einem Besetzungs faktor von 0.5) koordinieren an Nickelionen (Ni2) und weisen wie die α -Kohlenstoffatome der Pyridylringe hohe anisotrope thermische Parameter auf. Eine der Helices ist in Abbildung 2 gezeigt.

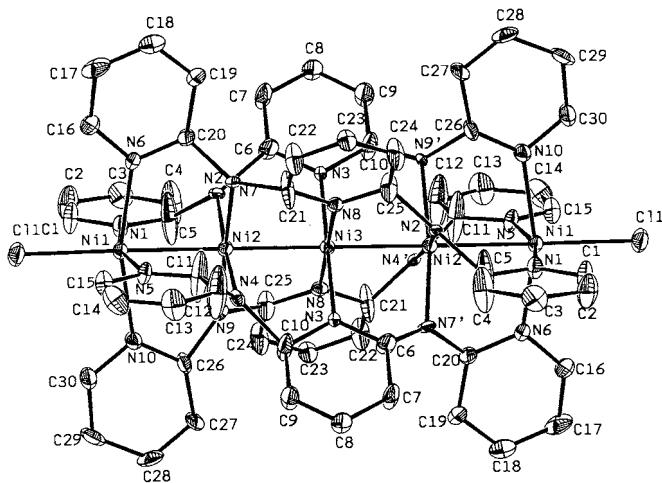


Abbildung 2. Struktur von $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$ im Kristall (ORTEP-Darstellung). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1-Cl 2.346(3), Ni1-Ni2 2.385(2), Ni2-Ni3 2.305(1), Ni1-N (Durchschnittswert) 2.111(9), Ni2-N (Durchschnittswert) 1.897(15), Ni3-N 1.904(8), Cl-Ni1-Ni2 179.1(1), Ni1-Ni2-Ni3 179.5(1), Ni2-Ni3-Ni2 180, N-Ni3-N2 (Durchschnittswert) 90, N-Ni2-N3 (Durchschnittswert) 88(1), N-Ni1-Ni2 (Durchschnittswert) 82(1).

Die fünfkernige, lineare Metallkette ist helical von vier *syn-syn-syn-syn*-Liganden umwunden. Die fünf Nickel- und zwei Chloridionen sind colinear angeordnet mit Cl-Ni1-Ni2-, Ni1-Ni2-Ni3- und Ni2-Ni3-Ni2-Winkeln von 179.1(1)°, 179.5(1)° bzw. 180°. Die Ni-Ni-Abstände sind sehr kurz (Ni1-Ni2 2.385(2) und Ni2-Ni3 2.306(2) Å). Der letztgenannte Abstand ist der kürzeste bekannte Ni-Ni-Abstand.^[9-11] MO-Analysen zufolge besteht zwischen den Nickelionen keine bindende Wechselwirkung, was mit den Ergebnissen von magnetischen Messungen konsistent ist (siehe unten).

Die durchschnittlichen Ni2-N- und Ni3-N-Abstände sind mit 1.897(15) bzw. 1.904(8) Å kurz, was mit einer quadratisch-planaren Koordination der diamagnetischen Nickel(II)-Ionen in Einklang ist. Die terminalen Ni^{II}-Ionen (Ni1) sind quadratisch-pyramidal umgeben und weisen eine lange Ni1-Cl- (2.345(3) Å) sowie lange Ni1-N-Bindungen auf (2.111(9) Å, Durchschnittswert), was mit High-spin-Nickel(II)-Ionen ($S = 1, \mu = 2.9 \mu_B$) in Übereinstimmung ist. Temperaturabhängige magnetische Messungen, deren Ergebnisse in Abbildung 3 gezeigt sind, zeigen eine antiferromagnetische Wechselwirkung von terminalen High-spin-Nickelionen mit $J = -14.6 \text{ cm}^{-1}$ hin. Diese Wechselwirkung ist eine Größenordnung kleiner als die ähnlicher dreikerniger Nickel(II)-Komplexe.^[7, 12]

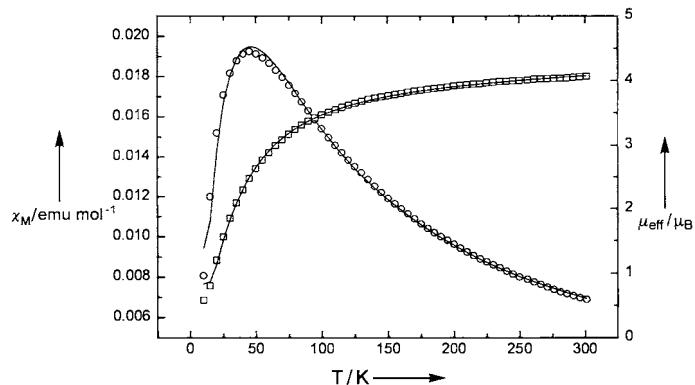


Abbildung 3. Magnetische Eigenschaften von $[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$. Durchgezogene Linien sind die Ergebnisse von Rechnungen nach der Gleichung $\chi_M = C(2e^{2x} + 10e^{6x}) / (1 + 3e^{2x} + 5e^{6x})$, $C = Ng^2\beta^2/kT$, $x = J/kT$, $H(\text{Hamilton-Operator}) = -2JS_1S_2$ ($S_2 = S_3 = S_4 = 0, S_1 = S_5 = 1$) und $\mu_{\text{eff}} = 2.84(\chi_M)^{1/2}$. \circ und \square sind die gemessenen χ_M - bzw. μ_{eff} -Werte.

Versuche, andere lineare fünfkernige Metallkomplexe zu isolieren und ihre potentielle Verwendbarkeit als molekulare Drähte zu zeigen, werden derzeit unternommen.

Experimentelles

$[\text{H}_2\text{tpda}]$: Zu einer Lösung aus 10 g (0.09 mol) 2,6-Diaminopyridin und 30.24 g (0.27 mol) *t*BuOK in 150 mL THF wurden unter Stickstoff 36 mL 2-Brompyridin gegeben. Die Reaktionslösung wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel mit Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter verminderter Druck verdampft. Nicht umgesetztes 2,6-Diaminopyridin und *N*(α -Pyridyl)-2,6-diaminopyridin wurde aus einer Mischung aus Dichlormethan und Hexan umkristallisiert und in 26% Ausbeute erhalten. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3442, 3180 (NH). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ) = 268 (3.76 $\times 10^3$), 321 (4.13 $\times 10^3$). MS (FAB): m/z (%) 264 (60) [$M + 1$]⁺, 186 (100) [$\text{C}_{10}\text{N}_4\text{H}_6$]⁺, 77 (20) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]⁺.

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{tpda})\text{Cl}_2]$: 23 mg (0.09 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden zu einer Lösung aus 25 mg (0.09 mmol) H_2tpda in 30 mL CH₂Cl₂ gegeben. Die gelbe Lösung wurde 6 h gerührt. Es bildete sich ein grüner Niederschlag, der abfiltriert, mit Ether gewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Grüne prismatische Kristalle bildeten sich beim langsamen Eindiffundieren von Diethylether in eine CH₂CN/DMF-Lösung der Verbindung (Ausbeute 70%). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3397, 3316, 3203 (NH). UV/Vis (DMF) λ_{max} [nm] (ϵ) = 330 (3.34 $\times 10^4$). MS (FAB): m/z (%) 321 (40) [$M - \text{Cl}$]⁺.

$[\text{Co}_5(\mu_5\text{-tpda})_4(\text{SCN})_2]$: 0.936 g (4 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1.02 g (4 mmol) H_2tpda wurde in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben und 7.2 g Naphthalin hinzugefügt. Diese Mischung wurde zum Entfernen von Wasser 10 min auf ca. 160–180 °C erhitzt. Anschließend wurden 3 mL *n*-Butanol zur erhitzen Mischung zugegeben und solange weiter erwärmt, bis das *n*-Butanol fast vollständig verdampft war. Eine Lösung aus 0.88 g (8 mmol) Kalium-*n*-butoxid in 20 mL *n*-Butanol wurde tropfenweise zugegeben und solange weiter erwärmt, bis das *n*-Butanol vollständig verdampft war. Dann wurde Natriumthiocyanat im Überschuss zugegeben (1.0 g). Zur abgekühlten Mischung wurde *n*-Hexan gegeben, um Naphthalin zu entfernen. Der verbliebene Feststoff wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und aus einer CH₂Cl₂/*n*-Hexan-Lösung umkristallisiert, wobei tiefbraune Kristalle erhalten wurden (Ausbeute 5%). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2058 (CN), 1594, 1565, 1536 (C=C). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ) = 279 (1.13 $\times 10^5$), 338 (6.21 $\times 10^4$), 393 (5.84 $\times 10^4$), 513 (9.75 $\times 10^3$), 725 (1.01 $\times 10^3$). MS (FAB): m/z (%) 1455 (2) [M]⁺, 1397 (4) [$M - \text{SCN}$]⁺, 1339 (1) [$\text{Co}_5(\mu\text{-tpda})_4$]⁺, 1077 (6) [$\text{Co}_4(\mu\text{-tpda})_3\text{SCN}$]⁺, 1019 (4) [$\text{Co}_4(\mu\text{-tpda})_3$]⁺.

$[\text{Ni}_5(\mu_5\text{-tpda})_4\text{Cl}_2]$: 0.948 g (4 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 1.02 g (4 mmol) H_2tpda wurden in einem Erlenmeyer-Kolben gegeben und 7.2 g Naphthalin hinzugefügt. Diese Mischung wurde zum Entfernen von Wasser 10 min auf ca. 160–180 °C erhitzt. Anschließend wurden 3 mL *n*-Butanol zur erhitzen Mischung zugegeben und solange weiter erwärmt, bis das *n*-Butanol fast vollständig verdampft war. Eine Lösung aus 0.88 g (8 mmol) Kalium-*n*-butoxid in 20 mL *n*-Butanol wurde tropfenweise zugegeben und solange weiter erwärmt, bis das *n*-Butanol vollständig verdampft war. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit *n*-Hexan gewaschen, um Naphthalin zu entfernen. Der verbliebene Feststoff wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert und aus einer CH₂Cl₂/*n*-Hexan-Lösung umkristallisiert. Tiefviolette Kristalle konnten erhalten werden (Ausbeute 50%). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1591, 1562, 1541 (C=C). UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ) = 253 (1.02 $\times 10^5$), 293 (1.28 $\times 10^5$), 373 (1.55 $\times 10^5$), 592 (1.28 $\times 10^4$). MS (FAB): m/z (%) 1408 (4) [M]⁺, 1373 (3) [$M - \text{Cl}$]⁺, 1017 (10) [$\text{Ni}_4(\mu\text{-tpda})_3$]⁺, 698 (10) [$\text{Ni}_3(\mu\text{-tpda})_2$]⁺.

Strukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{tpda})\text{Cl}_2]$: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 7.482(1)$, $b = 17.172(3)$, $c = 12.833(1)$, $\beta = 104.1(1)^\circ$, $V = 1598.8(4) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.633 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; CAD4-Diffraktometer mit Graphitmonochromatisierter MoK_α -Strahlung, ψ -Scan-Absorptionskorrektur (0.91–1.00); 1406 unabhängige Reflexe ($2\theta < 50^\circ$) wurden gesammelt, wovon 1125 mit $I > 2\sigma(I)$ in der Verfeinerung verwendet wurden. $R = 0.027$, $R_w = 0.026$ (133 Variable).

Strukturanalyse von $[\text{Ni}_3^{\text{II}}(\mu_3\text{-tpda})_4\text{Cl}_2](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_4$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 13.416(3)$, $b = 16.894(3)$, $c = 15.8807(4) \text{ \AA}$, $\beta = 92.54(2)^\circ$, $V = 3578(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.623 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; ψ -Scan-Absorptionskorrektur (0.92–1.00); 6280 unabhängige Reflexe ($2\theta < 50^\circ$) wurden gesammelt und 3188 mit $I > 2\sigma(I)$ wurden in der Verfeinerung verwendet. $R = 0.072$, $R_w = 0.071$ (485 Variable).

Strukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\mu_3\text{-tpda})_4(\text{SCN})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{0.5} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.802(1)$, $b = 14.631(7)$, $c = 20.184(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 73.42(3)$, $\beta = 77.77(1)$, $\gamma = 87.56(3)^\circ$, $V = 3264(2) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.615 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 2$; ψ -Scan-Absorptionskorrektur (0.83–1.00); 8645 unabhängige Reflexe ($2\theta < 45^\circ$) wurden gesammelt und 3400 mit $I > 2\sigma(I)$ wurden in der Verfeinerung verwendet. $R = 0.049$, $R_w = 0.046$ (847 Variable). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-145“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).

Ein eingegangen am 12. Juli,
veränderte Fassung am 8. Oktober 1996 [Z 9328]

Stichworte: Cobalt · Helicale Strukturen · Magnetische Eigenchaften · Nickel · N-Liganden

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley, New York, 1988, Kap. 23.
- [2] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [3] *Metal-Metal Bonds Clusters in Chemistry and Catalysis*, Plenum, New York, 1989.
- [4] E. C. Yang, M. C. Cheng, M. S. Tsai, S. M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2377.
- [5] J. T. Sheu, C. C. Lin, I. Chao, C. C. Wang, S. M. Peng, *Chem. Commun.* **1996**, 315.
- [6] L. P. Wu, P. Field, T. Morrissey, C. Murphy, P. Nagle, B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3835.
- [7] S. Aduldecha, B. Hathaway, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 993.
- [8] F. A. Cotton, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3653. Co-Co = 2.265(2) \AA in $[\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{triaz})_4]$ (triaz = Di-*p*-tolyltriazenato).
- [9] O. Jarchow, H. Schultz, R. Nast, *Angew. Chem.* **1970**, 84, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 71. Ni-Ni = 2.32 \AA in $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$.
- [10] L. Sacconi, C. Mealli, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1985. Ni-Ni = 2.42 \AA in $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{naph})_4\text{Br}_2]^{+}$ (naph = 1,8-Naphthyridin).
- [11] M. Corbett, B. Hoskins, *Chem. Commun.* **1969**, 1602. Ni-Ni = 2.38 \AA in $[\text{Ni}_2^{\text{II}}(\text{PhN}_3\text{Ph})_4]$ (PhN₃Ph = Diphenyltriazenato).
- [12] C. Lin, C. Chou, S. Peng, unveröffentlicht. Die *J*-Werte für $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-dpa})_4\text{X}_2]^{n+}$ (dpa = Dipyridylamido-Ion) betragen ~ 96 , ~ 122 und $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{X} = \text{Cl}^-$ ($n = 0$), $\text{X} = \text{NCS}^-$ ($n = 0$) bzw. $\text{X} = \text{NCMe}$ ($n = 2$).

Synthese eines nichtkovalent verflochtenen supramolekularen Käfigs **

Peter R. Ashton, Andrew N. Collins, Matthew C. T. Fyfe, Peter T. Glink, Stephan Menzer, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Seit kurzem bietet sich in der Nanochemie mit der supramolekularen Synthese^[1] ein effizienter Zugang zu einigen bemerkenswerten Überstrukturen, von denen viele unter starker architektonischer Kontrolle entstehen und das Potential zur Erfüllung spezifischer Funktionen haben. Zu den großen Herausforderungen auf diesem Forschungsgebiet gehört der Aufbau von diskreten supramolekularen Käfigen und Containern durch Selbstorganisation,^[2] die durch intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten werden^[3] und als synthetische Rezeptoren fungieren können. Ineinandergreifende oder verflochtene Strukturen wurden allerdings bisher nicht beschrieben.^[4] Wir haben ein derartiges System entworfen (Schema 1): Zwei sekundäre Dialkylammonium-Ionen werden gleichzeitig in den Hohlraum eines ditopen Kronenethermoleküls (Bis-*p*-phenyl[34]kronen-10, BPP34C10) eingefädeln.^[5] Das dreiarmige Trisammonium-Ion $[1\text{-H}_3]^{3+}$ enthält drei sekundäre Ammoniumzentren in den Armen, die von einem zentralen polyaromatischen Kern strahlenförmig ausgehen und sich jeweils in den Hohlraum eines BPP34C10-Moleküls einfädeln. Dabei wird nur die Hälfte der Bindungsstellen im Makrocyclus besetzt, so daß die verbleibenden freien Acceptorstellen in jedem der drei Hohlräume des Polyethermakrocyclus die drei Stränge eines zweiten Trikations aufnehmen können. So entsteht ein käfigartiges Übermolekül. Wir beschreiben im folgenden die Synthese des dreiarmigen Trisammoniumsalzes $1\text{-H}_3 \cdot 3 \text{ PF}_6^-$ und die Hetero-Selbstorganisation des $[1\text{-H}_3]^{3+}$ -Trikations mit BPP34C10 zu einem aus fünf Komponenten geflochtenen, übermolekularen Käfig.

Das Trisammonium-Ion $[1\text{-H}_3]^{3+}$ läßt sich in Form seines Hexafluorophosphats in guter Gesamtausbeute herstellen: Die Kondensation von 1,3,5-Tris(4-formylphenyl)benzol^[6] mit Benzylamin und die Reduktion des resultierenden Trisaldimins liefern 1,3,5-Tris[(4-benzylaminomethyl)phenyl]benzol; nach Behandeln mit Salzsäure und Austausch der Gegenionen (Chlorid gegen Hexafluorophosphat) erhält man $1\text{-H}_3 \cdot 3 \text{ PF}_6^-$.

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von BPP34C10 (3 Moläquiv.) und $1\text{-H}_3 \cdot 3 \text{ PF}_6^-$ (2 Moläquiv.) in MeNO₂ durch Überschichten mit Et₂O erhalten. Erfreulicherweise offenbart die kristallographische Analyse von einem dieser Kristalle (Abb. 1)^[7] die Bildung einer hochsymmetrischen, käfigartigen Überstruktur, bei der zwei $[1\text{-H}_3]^{3+}$ -Trikationen in drei BPP34C10-Makrocyclen eingefädeln.^[8] Dieses Übermolekül ist *D*₃-symmetrisch; die Hauptsymmetriearchse verläuft durch die Zentren der beiden 1,3,5-

[*] Prof. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, M. C. T. Fyfe, Dr. P. T. Glink
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +121/414-3531
E-mail: j.f.stoddart@bham.ac.uk

Dr. S. Menzer, Prof. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
South Kensington, GB-London, SW7 2AY (Großbritannien)
Dr. A. N. Collins
ZENECA Specialities, P.O. Box 42, Hexagon House
Blackley, GB-Manchester M9 3DA (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom ZENECA Strategic Research Fund und vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) gefördert.