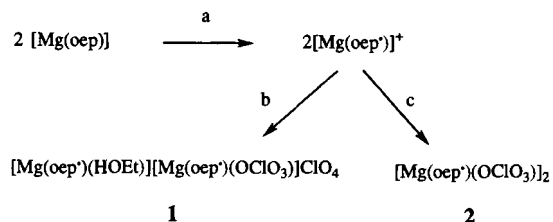


Abhängigkeit der Ring-Ring-Wechselwirkungen in Mg- π -Radikalkationdimeren von der Solvenspolarität**

Kristin E. Brancato-Buentello und W. Robert Scheidt*

Eine wichtige Eigenschaft von Metalloporphyrinen ist die leichte Oxidierbarkeit des makrocyclischen Liganden zu π -Radikalkationen, die sowohl in der Oxidationschemie biologischer Systeme als auch in der Photosynthese von Bedeutung sind. In Lösung vorliegende Spezies sind seit mehr als drei Jahrzehnten bekannt.^[1, 2] Temperaturabhängige Elektronenspektren deuten darauf hin, daß sterisch ungehinderte π -Radikalkationen dimerisieren.^[2, 3] Fajer et al.^[2] wiesen anhand von Veränderungen in den Spektren von $[\text{Mg}(\text{oep}^*)]\text{ClO}_4$ (H_2oep = Octaethylporphyrin) in CH_2Cl_2 und in Methanol auch auf die Bedeutung des Lösungsmittels hin. Fuhrhop et al.^[3] zeigten, daß das $[\text{Zn}(\text{oep}^*)]^+$ -Radikaldimer mit zunehmender Lösungsmittelpolarität stabilisiert wird und sich damit auch leichter bildet. Wir beschäftigen uns mit der Charakterisierung von Metalloporphyrin- π -Radikalkationen, wobei wir uns auf Wechselwirkungen zwischen den Porphyrinringen und auf Spin-Spin-Wechselwirkungen konzentrieren. 1989 berichteten wir^[4] über die Struktur des ersten sterisch nicht anspruchsvollen π -Radikalkations, $[\{\text{Zn}(\text{OH}_2)(\text{oep}^*)\}_2]^{2+}$, das ein stark gekoppeltes, verdecktes, cofaciales Dimer mit einem Abstand zwischen den Porphyrinringebenen von 3.31 Å ist. Diese beispiellose, komplette Überlappung der beiden π -Radikalkationenringe im Feststoff wurde in der Folge bei acht weiteren Derivaten festgestellt.^[5]

Die relativ hohe Löslichkeit von $[\text{Mg}(\text{oep}^*)]\text{ClO}_4$ in Toluol/ CH_2Cl_2 (4/1) ist ungewöhnlich. Wie in Schema 1 gezeigt ist,



Schema 1. Bildung der π -Radikalkationdimere: a) Oxidation mit Thianthrenium-perchlorat (6) (1:1.05) in CH_2Cl_2 ; Kristallisation aus b) $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (5/1) und Hexan oder c) Toluol/ CH_2Cl_2 (4/1) und Hexan. Es müssen wasserfreie Lösungsmittel und Glasapparaturen verwendet werden, um eine säurekatalysierte Demetallierung zu verhindern^[7].

konnten wir dieses Löslichkeitsverhalten nutzen, um Kristalle von $[\text{Mg}(\text{oep}^*)]\text{ClO}_4$ -Derivaten aus zwei unterschiedlichen Solvenssystemen zu züchten, die für Röntgenstrukturanalysen geeignet waren. Sowohl **1**^[8] als auch **2** liegen im Feststoff als dimere Spezies vor, die Wechselwirkungen zwischen den Ringen sind aber stark unterschiedlich.^[9] Die Strukturen geben zusammen mit den konzentrationsabhängigen Elektronenspektren Einblicke in die Einflüsse des Solvens und der Solvenspolarität auf die Bildung der Radikalkationdimere.

[*] Prof. W. R. Scheidt, K. E. Brancato-Buentello
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Notre Dame
Notre Dame, IN 46556 (USA)
Telefax: Int. + 219/631-4044
E-mail: W.R.Scheidt.1@nd.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health unterstützt (GM-38401). K. E. B. dankt der J. Peter Grace Foundation für ein Doktorandenstipendium.

Die Seitenansichten und Aufsichten einer der beiden identischen Dimereinheiten von **1** und der von **2** sind in Abbildung 1 und 2 gezeigt. Die π - π -Wechselwirkung zwischen den Ringen ist

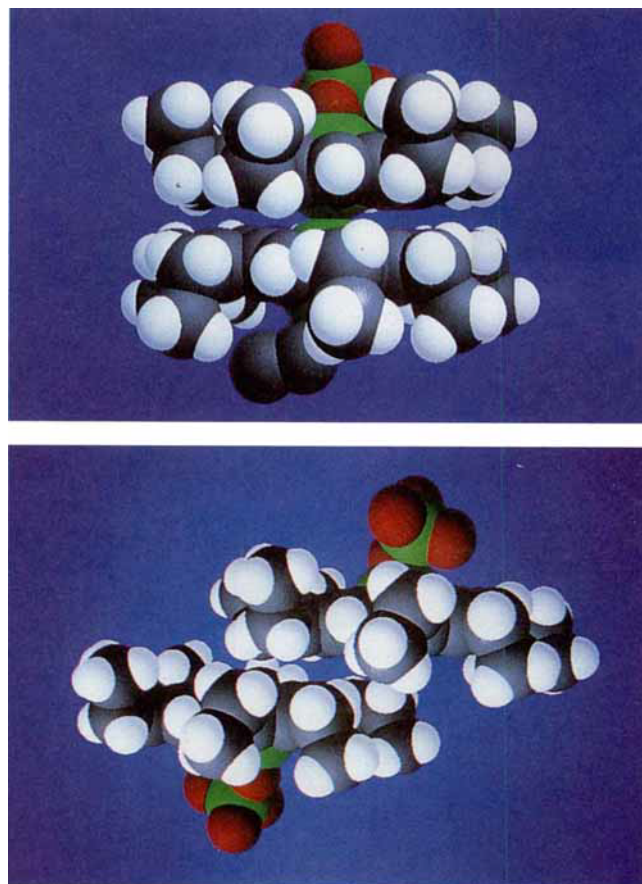


Abb. 1. Seitenansichten von raumerfüllenden Darstellungen der cofacialen $[\text{Mg}(\text{oep}^*)]^+$ - π -Radikalkationdimere **1** (oben) und **2** (unten). Deutlich zu sehen sind die unterschiedlichen Überlappungen der Porphyrinringe. Der Ring-Ring-Abstand beträgt 3.21 bzw. 3.46 Å und die laterale Verschiebung effektiv 0 bzw. 6.27 Å.

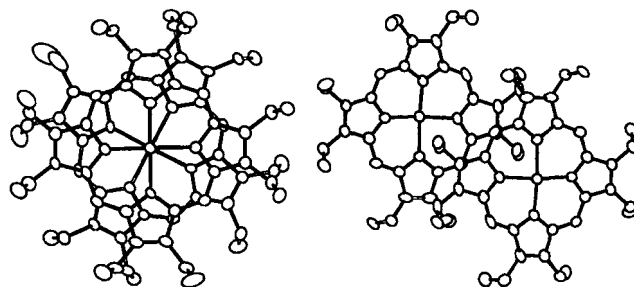


Abb. 2. Aufsicht auf die Strukturen von **1** (links) und **2** (rechts) im Kristall.

offenkundig. Die beiden Porphyrinringe des cofacialen Dimers von **1** befinden sich direkt, ohne laterale Verschiebung der Ringe übereinander. Dies gilt für beide Dimereinheiten von **1**, obwohl sie nicht über ein kristallographisches Symmetrieelement verknüpft sind. Die starke Wechselwirkung, die mit einer lateralen Verschiebung von ca. 0 Å übereinstimmt, ist eine charakteristische Eigenschaft aller zuvor charakterisierten Octaethylporphyrin- π -Radikalkationen,^[5] die alle aus polaren Lösungsmitteln kristallisierten. Die Orientierung aller Ethylgruppen im Radikal **1**, die vom Zentrum wegzeigen, ist ebenso ein charakteristisches Merkmal.

Diese Banden ähneln denen, die der Dimerisierung zugeordnet wurden.^[2] Am wichtigsten sind die auffallenden solvens- und konzentrationsabhängigen Merkmale in den UV/Vis-Spektren. Diese enthalten die typischen Hinweise^[1–3, 12] auf die Bildung von π -Radikalkationen: schwächere, blauverschobene, verbreiterte Soret-Banden und rotverschobene, wesentlich verbreiterte (α - und β -) Banden im sichtbaren Bereich sowie neue Banden im sichtbaren Bereich bei ca. 660 nm, die charakteristisch für das Magnesium- π -Kation sind.^[17] In Abbildung 3a sind die allgemeinen konzentrationsabhängigen Änderungen des Spektrums der CH_2Cl_2 -Lösung im Soret-Bereich gezeigt. Bei sehr niedrigen Konzentrationen enthält das Spektrum Banden bei 394 und 408 nm, wobei die zuletzt genannte bei noch niedrigeren Konzentrationen intensitätsstärker ist. Die Intensität der Bande bei 394 nm nimmt monoton mit steigender Konzentration zu, die der Bande bei 408 nm dagegen ab. Andere blauverschobene Banden (Schultern bei 322, 355 und 379 nm) nehmen ebenfalls an Intensität zu. Abbildung 3b zeigt die Konzentrationsabhän-

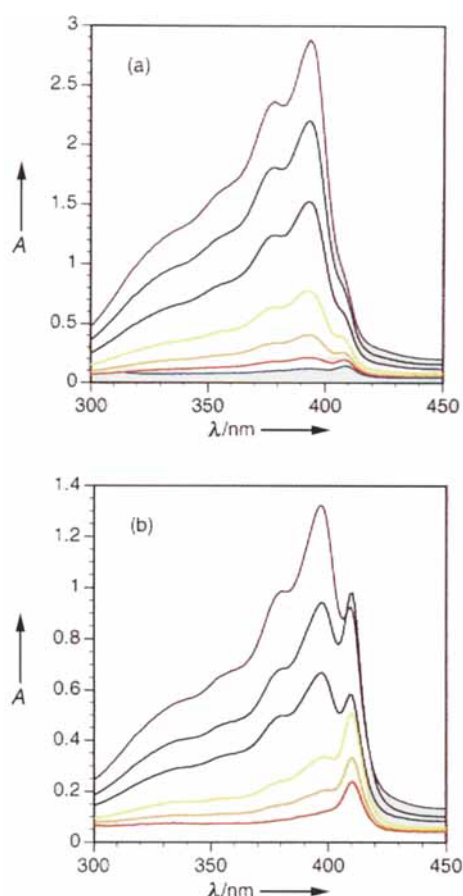


Abb. 3. Elektronenspektren von $[\text{Mg}(\text{oep}'')]^+$ in a) CH_2Cl_2 und b) Toluol/ CH_2Cl_2 . Die Konzentrationen in beiden Lösungsmittelsystemen betragen (von oben nach unten): 3.00×10^{-4} , 2.25×10^{-4} , 1.50×10^{-4} , 7.50×10^{-5} , 3.75×10^{-5} und 1.88×10^{-5} M. Die niedrigste Konzentration in a) beträgt 9.38×10^{-6} M.

gigkeit der Spektren in Toluol/ CH_2Cl_2 (4/1). Auch diese enthalten bei 410 nm eine Soret-Bande, deren relative Intensität zugunsten der der Bande bei 397 nm und anderer blauverschobener Schultern abnimmt. Sogar bei den höchsten Konzentrationen treten die blauverschobene Soret-Bande und andere Banden nicht so deutlich hervor wie in CH_2Cl_2 . Die Serien der blauverschobenen Banden ähneln sich aber stark hinsichtlich der Formen und Intensitäten der Schultern. Die Konzentrationsabhängigkeit ist in Toluol/ CH_2Cl_2 allerdings komplexer: Das Intensi-

tätsverhältnis der Banden bei 397 und 410 nm nimmt erst zu, dann ab und schließlich wieder zu. In CH_2Cl_2 nimmt das Intensitätsverhältnis der Banden bei 394 und 408 nm dagegen monoton ab.

Bei niedrigen Konzentrationen kann die Bande bei 408/410 nm mit großer Sicherheit $[\text{Mg}(\text{oep}'')]^+$ -Monomeren zugeordnet werden, während die 394/397nm-Soret-Bande und andere stark blauverschobene Banden von der Bildung eines stabilen Dimers herrühren, in dem sich die x - und y -Richtungen der Ringebenen unterscheiden.^[18] Die auf nahezu identische Weise blauverschobenen Banden in den Spektren in beiden Lösungsmitteln legen das Vorhandensein ähnlicher Spezies nahe. Die Bandenintensitäten weisen in beiden Lösungsmittelsystemen auf unterschiedliche relative Anteile hin, wobei monomere Spezies deutlich bevorzugt in Toluol/ CH_2Cl_2 und die Spezies, die die Blauverschiebungen bedingen, vorzugsweise in CH_2Cl_2 auftreten. Eine weitere in signifikanter Menge vorliegende Spezies, die zu einer dritten Bande im Spektrum führt, deren Intensität mit zunehmender Konzentration zuerst zu- und dann abnimmt, liegt eindeutig nur in Toluol/ CH_2Cl_2 vor. Diese dritte, zumindest dimere Spezies tritt mit zunehmender Konzentration an gelöstem Stoff auf.

Wir interpretieren die Unterschiede in den Spektren als Folge der unterschiedlichen Dimerisierungskonstanten und der Art der in Lösung vorliegenden (dimeren) Spezies in den beiden Solventen. Die in den beiden Lösungsmittelsystemen auftretenden Unterschiede entsprechen den Erwartungen, wenn man davon ausgeht, daß die Dimerisierung in polaren Lösungsmitteln bevorzugt wird, wie dies bei $[\text{Zn}(\text{oep}'')]^+$ der Fall ist.^[3] Zwar kann die gelöste Spezies nicht eindeutig anhand der Elektronenspektren charakterisiert werden, doch weisen die Daten auf das Vorliegen sehr unterschiedlicher Spezies in den beiden Lösungsmitteln hin. Die im Feststoff vorliegenden Dimere geben Hinweise auf mögliche Strukturen der gelösten Verbindungen. Die Spezies, die die stark blauverschobenen Banden liefert, könnte eine Struktur ähnlich der von 1 aufweisen, während die in Toluol/ CH_2Cl_2 vorliegende andere dimere Spezies eine mit der Struktur von 2 sein könnte.

Wir haben erstmals über die Strukturanalysen von $[\text{Mg}(\text{oep}'')]^+$ - π -Radikalkationen mit fünffach koordiniertem Magnesium berichtet. Zwei dimere Spezies mit deutlich unterschiedlichen Strukturen sind charakterisiert worden. Der Grad der Porphyrinringüberlappung wurde durch die Verwendung von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bei der Kristallisation gesteuert: Ein Lösungsmittel hoher Polarität führt zu einem stark gekoppelten und eines niedrigerer Polarität zu einem schwach gekoppelten cofacialen Dimer. Die konzentrations- und lösungsmittelabhängigen Unterschiede der Elektronenspektren spiegeln die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen wider.

Eingegangen am 14. Januar 1997 [Z9993]

Stichworte: Magnesium • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Porphyrinoide • UV/Vis-Spektroskopie • π - π -Wechselwirkungen

- [1] J.-H. Fuhrhop, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4174–4181.
- [2] J. Fajer, D. C. Borg, A. Forman, D. Dolphin, R. J. Felton, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3451–3459.
- [3] J.-H. Fuhrhop, P. Wasser, D. Riesner, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7996–8001.
- [4] H. Song, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6867–6868.
- [5] a) H. Song, R. D. Orosz, C. A. Reed, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4274–4282; b) W. R. Scheidt, H. Song, K. J. Haller, M. K. Safo, R. D. Orosz, C. A. Reed, P. G. Debrunner, C. E. Schulz, *ibid.* **1992**, *31*, 939–941; c) *ibid.* **1997**, *36*, 406–412; d) K. E. Brancato-Buentello, W. R. Scheidt, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

- [6] Y. Murata, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 3368–3372.
 [7] W. A. Oertling, A. Salehi, C. K. Chang, G. T. Babcock, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3114–3116.
 [8] Das in Kristallen von **1** die Magnesiumzentren koordinierende Ethanol stammt aus dem Stabilisator, der in kommerziellem CHCl_3 enthalten ist. Trotz der Bedeutung des Ethanols beim Züchten der Kristalle hat es bei diesen niedrigen Konzentrationen kaum einen Einfluß auf die in CH_2Cl_2 -Lösung aufgenommenen Spektren.
 [9] Kristalle von **1** wurden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (5/1), die zur Auslösung der Kristallisation mit Hexan überschichtet wurden, erhalten, während **2** aus Toluol/ CH_2Cl_2 (4/1) kristallisierte. Ein rosapurpurfarbener Kristall von **1**, der auf eine Größe von $0.13 \times 0.20 \times 0.60 \text{ mm}^3$ zurechtgeschnitten wurde, und ein dunkel-purpurfarbener Kristall von **2** ($0.017 \times 0.06 \times 0.17 \text{ mm}^3$) wurden zur Datensammlung auf einem Enraf-Nonius-FAST-Area-Diffraktometer mit rotierender Mo-Anode ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) nach bereits beschriebenen Verfahren verwendet (W. R. Scheidt, I. Turowska-Tyrk, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1314–1318). – Strukturanalyse von **1**: $a = 12.176(1)$, $b = 21.657(5)$, $c = 29.302(8) \text{ \AA}$, $\beta = 99.94(1)^\circ$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $V = 7610.9(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ (Dime-re), $\rho_{\text{ber.}} = 1.291 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 27.06^\circ$. – **2**: $a = 10.280(4)$, $b = 11.681(3)$, $c = 13.939(6)$, $\alpha = 83.93(2)$, $\beta = 83.63(3)$, $\gamma = 78.18(3)^\circ$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $V = 1622.2(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.344 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 29.73^\circ$. – Alle Messungen wurden bei $124 \pm 2 \text{ K}$ durchgeführt. Auf die Daten wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen angewendet (relative Transmissionskoeffizienten 1.00–0.729 (**1**), 1.00–0.565 (**2**)). Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS)[10a] und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-93[10b]). Es wurden alle Daten verwendet. Alle Wasserstoffatome des Porphyringerüsts wurden mit den Standardmethoden von SHELXL-93 idealisiert. **1**: $R_1 = 0.0746$ für 17 471 beobachtete Reflexe ($F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$), $wR_2 = 0.2099$ für 24 123 unabhängige Reflexe (1884 Variablen verfeinert), dazu zählen negative F^2 -Werte (max./min. Resterlektronendichte $0.76/-0.45 \text{ e \AA}^{-3}$); **2**: $R_1 = 0.1030$ für 3993 beobachtete und $wR_2 = 0.2912$ für 8081 unabhängige Reflexe (463 Variable, max./min. Resterlektronendichte $0.63/-0.71 \text{ e \AA}^{-3}$). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 099“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
 [10] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **1990**, *46*, 467–473; b) noch unveröffentlichte Ergebnisse.
 [11] W. R. Scheidt, Y. J. Lee, *Struc. Bonding (Berlin)* **1987**, *64*, 1–70.
 [12] K. E. Brancato-Buentello, S.-J. Kang, W. R. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2839–2846.
 [13] a) K. M. Barkigia, L. D. Spaulding, J. Fajer, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 349–351; b) C. C. Ong, V. McKee, G. A. Rodley, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *123*, L11–L14; c) V. McKee, G. A. Rodley, *ibid.* **1988**, *151*, 233–236; d) S. Yang, R. A. Jacobson, *ibid.* **1991**, *190*, 129–134.
 [14] a) R. Bonnett, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, B. Mateen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1977**, 2072–2076; b) V. McKee, C. C. Ong, G. A. Rodley, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4242–4248; c) V. McKee, G. A. Rodley, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *151*, 233–236.
 [15] Der Einfluß der π -Komplexierung oder der π - π -Dimerbildung auf die Lage des außerhalb der Ebene liegenden Metallzentrums entspricht bekanntermaßen dem Einfluß eines schwach wechselwirkenden sechsten Liganden[4, 16].
 [16] M. M. Williamson, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4155–4160.
 [17] J.-H. Fuhrhop, D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3875–3876.
 [18] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, *6*, 138–163.

Aufbau des ersten Fulleren-haltigen [2]Catenans durch Selbstorganisation**

Peter R. Ashton, François Diederich,*
 Marcos Gómez-López, Jean-François Nierengarten,
 Jon A. Preece, Francisco M. Raymo und
 J. Fraser Stoddart*

Nachdem Fullerene^[1] Anfang der 90er Jahre in makroskopischen Mengen verfügbar wurden,^[2] wurde eine große Vielzahl an Methoden zur kovalenten Funktionalisierung dieser neuen Kohlenstoffallotropen entwickelt.^[3] Ebenfalls in den vergangenen Jahren haben Chemiker gelernt, über nichtkovalente zwischenmolekulare Wechselwirkungen mechanisch miteinander verknüpfte Moleküle mit faszinierenden topologischen Eigenschaften^[4] – vor allem Catenane und Rotaxane^[5] – durch Selbstassoziation^[6] aufzubauen. Herausragende elektronische Eigenschaften wie der starke elektronenziehende Charakter ließen uns C_{60} als eine attraktive Komponente zum Einbau in Rotaxane^[7] und Catenane erscheinen. Wir berichten nun über den Aufbau des ersten C_{60} -haltigen Catenans, womit die Verknüpfung zweier aktueller Gebiete der chemischen Forschung vervollständigt wird. Kürzlich beschrieb die Gruppe aus Zürich eine neue regio- und diastereoselektive Bisfunktionalisierung^[8] von C_{60} durch Cyclisierung der Kohlenstoffkugel mit Bis-Malonaten in einer doppelten Bingel-Addition.^[9] Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte regioselektive Anknüpfung des zwei π -elektronenreiche Hydrochinonringe enthaltenden Bis(*p*-phenylen)-[34]krone-10 **1** an C_{60} unterstreicht eindrucksvoll die breite Verwendbarkeit dieser Methode. Anschließend beschreiben wir den templatgesteuerten Aufbau von Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen)^[10] um den mit C_{60} funktionalisierten makrocyclischen Polyether unter Bildung eines [2]Catenans, eines exotischen Moleküls von ungewöhnlicher Topologie und unbestrittenem ästhetischen Reiz.

Zur Anbindung an C_{60} in einer doppelten Bingel-Addition wurde das von [34]Krone-10 abgeleitete Bis-Malonat **7** hergestellt (Schema 1). Makrocyclisierung (Cs_2CO_3 , MeCN) des Bis-Tosylats **2** mit dem Hydrochinon **3** führte zu **4**; dessen Reduktion (LiAlH_4 , THF) lieferte das Diol **5**, das mit Ethylmalonylchlorid **6** in Gegenwart von Pyridin zu **7** reagierte.^[11] Die Reaktion von **7** mit C_{60} (I_2 , 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), PhMe; Schema 1) lieferte regioselektiv das macrocyclische *trans*-4-Bis-Addukt^[8, 12] **8** in 22% Ausbeute.

Die relativen Positionen der beiden Cyclopropanringe auf der C_{60} -Oberfläche von **8** wurden durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-

[*] Prof. Dr. F. Diederich, Dr. J.-F. Nierengarten
 Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
 Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
 Telefax: Int. +1/632-1109
 E-mail: diderich@org.chem.ethz.ch

Prof. J. F. Stoddart,^[+] Dr. J. A. Preece, Dr. F. M. Raymo,^[+] P. R. Ashton,
 M. Gómez-López^[+]
 School of Chemistry, University of Birmingham
 Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
 Telefax: Int. +121/414-3531
 E-mail: j.f.stoddart@bham.ac.uk

[+] Adresse ab 1. Oktober 1997:
 Department of Chemistry and Biochemistry
 University of California at Los Angeles
 405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) und durch ein Doktorandenstipendium an M. G.-L. von der Eusko Jaurlaritz Unibersitate, Hizkuntza, eta Ikerketa Saila, Baskenland (Spanien), unterstützt. Wir danken Dr. M. Sebova und Dr. N. Spencer für die Durchführung der NMR-Messungen.