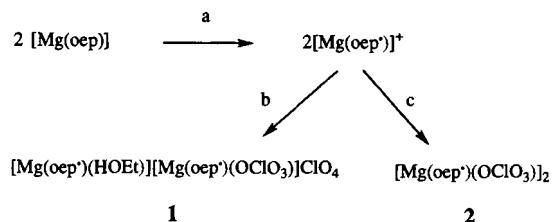


Abhängigkeit der Ring-Ring-Wechselwirkungen in Mg- π -Radikalkationdimeren von der Solvenspolarität**

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 $[\text{Mg(oep}^{\cdot}\text{)}]\text{ClO}_4$ (H_2oep = Octaethylporphyrin) in CH_2Cl_2 und in Methanol auch auf die Bedeutung des Lösungsmittels hin. Fuhrhop et al.^[3] zeigten, daß das $[\text{Zn(oep}^{\cdot}\text{)}]^+$ -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, $[\{\text{Zn}(\text{OH}_2)(\text{oep}^{\cdot})\}_2]^2+$, das ein stark gekoppeltes, verdecktes, cofaciales Dimer mit einem Abstand zwischen den Porphyrinringen von 3.31 Å ist. Diese beispiellose, komplett Überlappung der beiden π -Radikalkationenringe im Feststoff wurde in der Folge bei acht weiteren Derivaten festgestellt.^[5]

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



Schema 1. Bildung der π -Radikalkationdimere: a) Oxidation mit Thianthreniumperchlorat [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 $[\text{Mg(oep}^{\cdot}\text{)}]\text{ClO}_4$ -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.

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

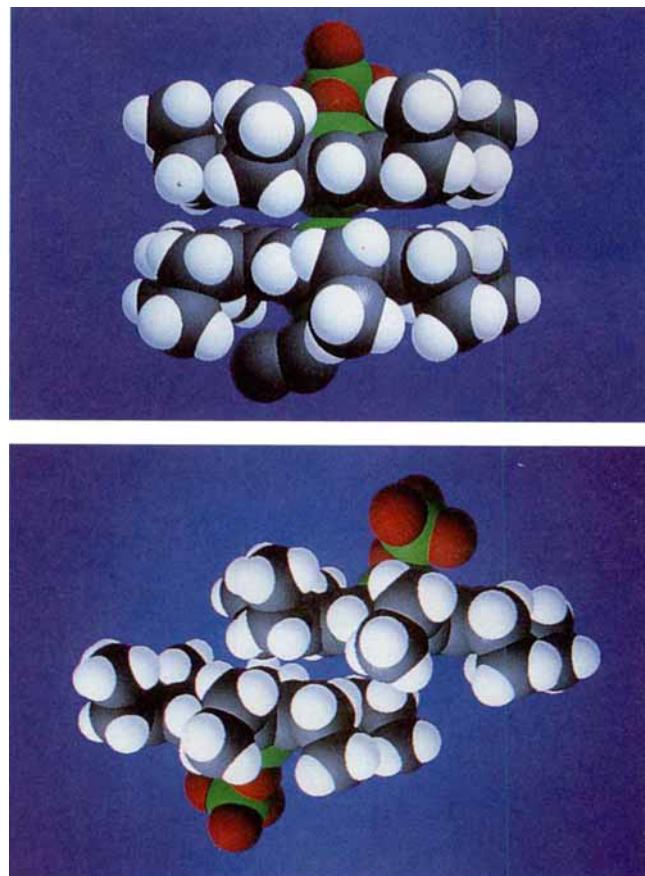


Abbildung 1. Seitenansichten von raumerfüllenden Darstellungen der cofacialen $[\text{Mg(oep}^{\cdot}\text{)}]^+$ - π -Radikalkationdimere 1 (oben) und 2 (unten). Deutlich zu sehen sind die unterschiedlichen Überlappungen der Porphyrinringe. Der Ring-Ring-Abstand beträgt 3.21 bzw. 3.46 Å und die laterale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

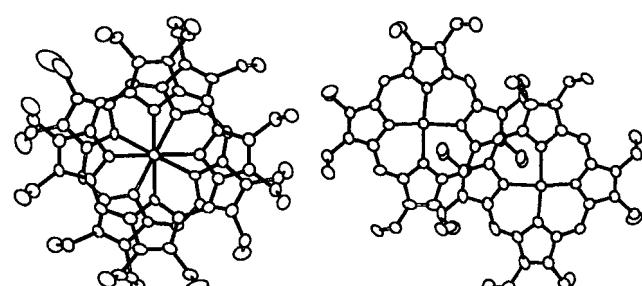


Abbildung 2. Aufsicht auf die Strukturen von 1 (links) und 2 (rechts) im Kristall.

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.

[*] 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

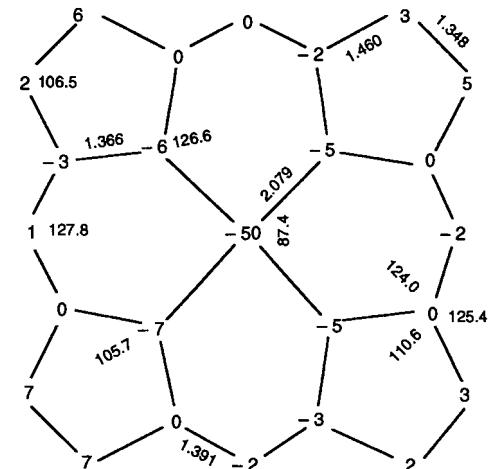
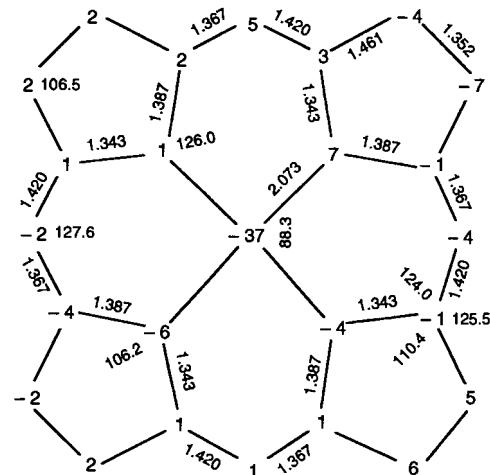
[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health unterstützt (GM-38401). K. E. B. dankt der J. Peter Grace Foundation für ein Doktorandenstipendium.

Die beiden Ringe des Radikals **2** wechselwirken offenbar schwächer miteinander, und die laterale Verschiebung beträgt 6.27 Å. In Übereinstimmung mit dieser großen lateralen Verschiebung sind je vier Ethylgruppen jedes Porphyrins nach „oben“ oder „unten“ gerichtet, so daß die Wechselwirkungen zwischen den Ethylgruppen der beiden Ringe minimiert werden. Vor einigen Jahren publizierten Scheidt und Lee^[11] eine Übersicht über die zwischen den Porphyrinringen vorliegenden Geometrien aller strukturell charakterisierten neutralen Porphyrin-dimere, die sterisch nichtbehinderte Substituenten an der Peripherie aufweisen. Sie stellten fest, daß die beobachteten lateralen Verschiebungen nicht etwa kontinuierlich verteilt sind, sondern vorzugsweise bestimmte Werte annehmen. Die laterale Verschiebung in **2** liegt in dem Bereich der Gruppe von Dimeren, deren Wechselwirkungen Scheidt und Lee als „schwach“ klassifiziert haben, während die laterale Verschiebung von ca. 0 Å in **1** viel kleiner ist, als die der Gruppe, die von ihnen als „stark“ bezeichnet wurde (laterale Verschiebungen von etwa 1.5 Å). Allerdings ähneln die lateralen Verschiebungen in **1** denen einiger anderer $\{M(oep)\}_2^{2+}$ -Dimere.^[5]

Alle anderen Struktureigenschaften von **1** und **2** deuten darauf hin, daß sich die Wechselwirkungen zwischen den Ringen in diesen beiden Verbindungen erheblich unterscheiden. Der Verdrehungswinkel von 28.3° in **1** führt dazu, daß sich einige Atome der beiden inneren, 16gliedrigen Ringe sehr nahe kommen. Die kürzesten Abstände treten dabei zwischen den α -C-Atomen sowie zwischen Methin- und α -C-Atomen auf. Die senkrechten Auslenkungen aller Atome aus der von den 24 Atomen gebildeten mittleren Ebene sind in **1** sehr klein. Interessanterweise sind die Atome aber so ausgelenkt, daß die Abstände zwischen den Atomen etwas kleiner sind, als sie es bei exakt planaren Porphyrinebenen wären, d.h. daß die beiden Ringe wie Puzzleteile ineinander greifen und dadurch zusätzliche günstige Wechselwirkungen ermöglichen. Das andere unabhängige Dimer in **1** weist exakt dieselben Struktureigenschaften auf, wobei der Verdrehungswinkel 28.2° beträgt und die Porphyrinringe ähnliche Konformationen einnehmen. Man beachte, daß in **2** nur eine sehr kleine Überlappung über zwei Kanten auftritt und daß die beiden C_{4v} -symmetrischen Porphyrinringe voneinander wegweisen. Beides ist mit schwachen Wechselwirkungen zwischen den Ringen in Einklang.

Im inneren, 16gliedrigen Ring von **1** liegt ein Bindungslängenmuster aus alternierend langen und kurzen Bindungen vor. Dieses ungewöhnliche Muster tritt auch in jedem der vier unabhängigen Ringe zutage (Schema 2). Es wurde zuerst bei $\{[Zn(OH_2)(oep)\}_2\}^{2+}$ ^[4] festgestellt, später auch in anderen π -Radikalkationdimeren.^[5b, c] Es ist nicht klar, wodurch dieses Muster entsteht, es scheint aber mit den stark überlappenden kationischen π -Ringen zusammenzuhängen. Im „schwächeren“ Dimer **2** weisen die Bindungslängen auf die übliche Delokalisierung in Porphyrinen hin.

Die Unterschiede der Wechselwirkungen zwischen den Ringen in **1** und **2** spiegeln sich auch in der Geometrie der koordinierenden Gruppen wider. Die axialen Mg-O-Abstände ($\bar{d} = 2.039(15)$ bzw. 2.046(4) Å) liegen in dem breiten Bereich (Mg-O 2.012–2.078 Å), in dem sich auch die anderer Derivate mit fünffach koordiniertem Magnesium befinden. Die mittlere Mg-N_p-Bindungslänge in **1** beträgt 2.073(2) Å und ist damit etwas kleiner als die in anderen Porphyrinen mit fünffach koordiniertem Magnesium (2.083–2.096 Å);^[13] sie liegt aber innerhalb des Bereichs der Bindungslängen von Porphyrinen mit sechsfach koordiniertem Magnesium (2.068–2.078 Å).^[14] Die Mg-N_p-Bindung in **2** ist mit im Mittel 2.079(3) Å etwas länger. Die Auslenkungen der Metallzentren aus den Ebenen unterscheiden sich stärker: In **1** sind die Metallzentren durchschnitt-



Schema 2. Darstellungen der Porphyrinringe von **1** (oben) und **2** (unten) mit gemittelten Bindungslängen und -winkeln. Für **1** wurden diese Werte über alle vier unabhängigen Ringe gemittelt. Die Werte der gemittelten Bindungslängen der inneren 16gliedrigen Ringe sind vierfach gezeigt, um die Bindungslängenalternanz zu illustrieren; alle anderen gemittelten Werte sind jeweils nur einmal angegeben. Auch die senkrechten Auslenkungen der Atomzentren für jedes Atom der mittleren, aus 24 Atomen bestehenden Ebene des Kerns sind gezeigt (in Einheiten von 0.01 Å). Positive Werte deuten an, daß die Atome in Richtung des Zentrums des anderen Porphyrinrings ausgelenkt sind. Bei **1** wurde nur einer der vier unabhängigen Ringe dargestellt. Die geschätzten Standardabweichungen der C-C- und C-N-Bindungslängen betragen 0.008 Å für **1** und 0.007 Å für **2** und die der Winkel 0.6 bzw. 0.5°.

lich um 0.34(4) Å ausgelenkt, was für Porphyrine mit fünffach koordiniertem Magnesium (Auslenkungen zwischen 0.39 und 0.52 Å)^[13] etwas wenig ist, während der Wert von 0.50 Å in **2** nicht ungewöhnlich ist. Die verkürzte Mg-N_p-Bindung und die geringere Auslenkung des Magnesiumzentrums in **1** ist die Folge der sehr starken Wechselwirkungen zwischen den beiden Porphyrinebenen,^[15] während die schwächeren π - π -Wechselwirkungen in **2** zur gewohnten Geometrie der fünffachen Koordination des Magnesiumzentrums im Porphyrin führen.

Die erheblichen Unterschiede zwischen den Strukturen von **1** und **2** im Feststoff spiegeln sich in den Elektronenspektren von CH₂Cl₂- und Toluol/CH₂Cl₂-Lösungen (4/1) von $[Mg(oep)]^+$ wider. Bei hohen Konzentrationen enthalten die Spektren beider Lösungen eine breite, konzentrationsabhängige Bande im nahen Infrarot (954 nm in CH₂Cl₂, ca. 912 nm in Toluol/CH₂Cl₂).

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: schwächer, 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-

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 394/397 nm-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 Solventien. 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 niedrigeren 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

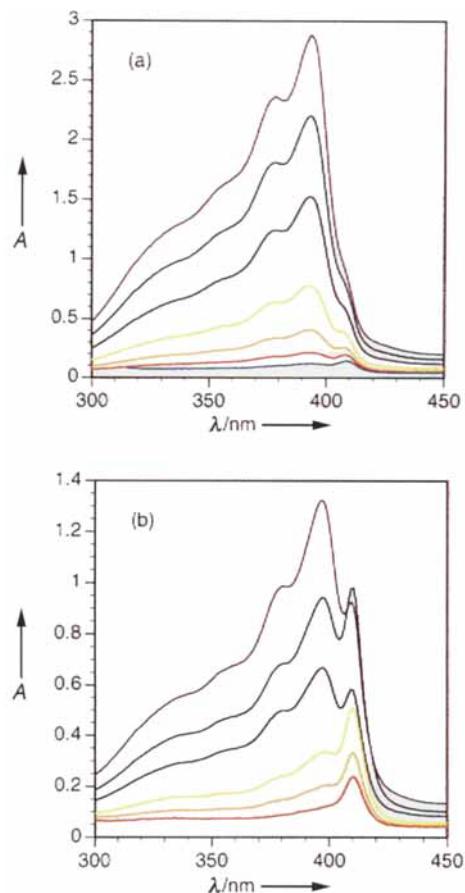


Abb. 3. Elektronenspektren von $[\text{Mg}(\text{oep}^*)]^+$ in a) CH_2Cl_2 und b) Toluol/ CH_2Cl_2 . Die Konzentrationen in beiden Lösungsmittelsystemen betragen (von oben nach unten): 3.00×10^{-4} , 2.25×10^{-4} , 1.50×10^{-4} , 7.50×10^{-5} , 3.75×10^{-5} und 1.88×10^{-5} M. Die niedrigste Konzentration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

- [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 dunkelpurpurfarbener 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- r e), $\rho_{\text{ber.}} = 1.291 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 27.06^\circ$. – **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 17471 beobachtete Reflexe ($F_o \geq 4.0\sigma(F_o)$), $wR_2 = 0.2099$ von 24123 unabhängige Reflexe (1884 Variablen verfeinert), dazu zählen negative F^2 -Werte (max./min. Restelektronendichte $0.76/ -0.45 \text{ e \AA}^{-3}$); **2**: $R_1 = 0.1030$ für 3993 beobachtete und $wR_2 = 0.2912$ für 8081 unabhängige Reflexe (463 Variable, max./min. Restelektronendichte $0.63/-0.71 \text{ e \AA}^{-3}$). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100099“ 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@chemcrys.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 Fullerene-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 templategesteuerten 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
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Telefax: Int. +1/632-1109
E-mail: diederich@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. +44/121/414-3531
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 Jaurlaritza Unibertsitate, Hizkuntza, eta Ikerketa Saila, Baskenland (Spanien), unterstützt. Wir danken Dr. M. Sebova und Dr. N. Spencer für die Durchführung der NMR-Messungen.