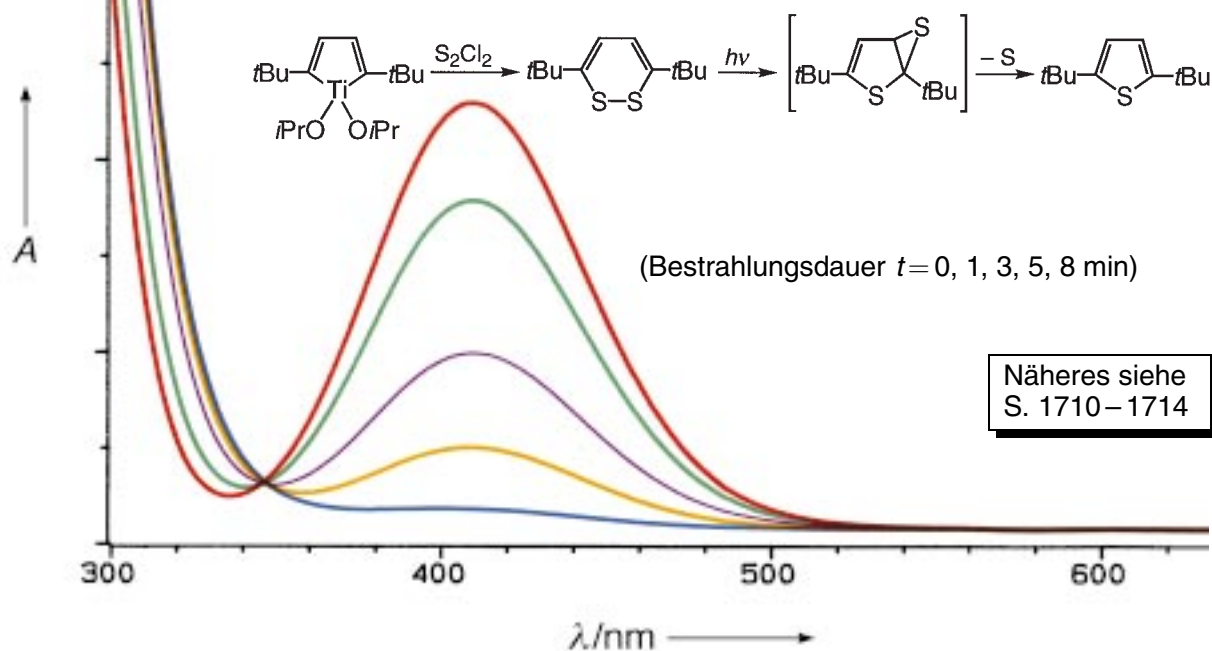


Lichtempfindliche 1,2-Dichalcogenine verlieren bei kurzer Lichteinstrahlung S oder Se und liefern so Thiophene oder Selenophene über Zwischenstufen, die nur bei niedriger Temperatur nachgewiesen werden konnten. Substituierte 1,2-Dichalcogenine konnten leicht aus Titanacyclopentadienen hergestellt werden, z. B. 3,6-Di(*tert*-butyl)-1,2-dithiin (siehe Schema), das bei Bestrahlung bei 25°C S verliert.



Umwandlung eines Tripelhelicats in einen Tetraedercluster mittels Wirt-Gast-Wechselwirkungen**

Markus Scherer, Dana L. Caulder, Darren W. Johnson und Kenneth N. Raymond*

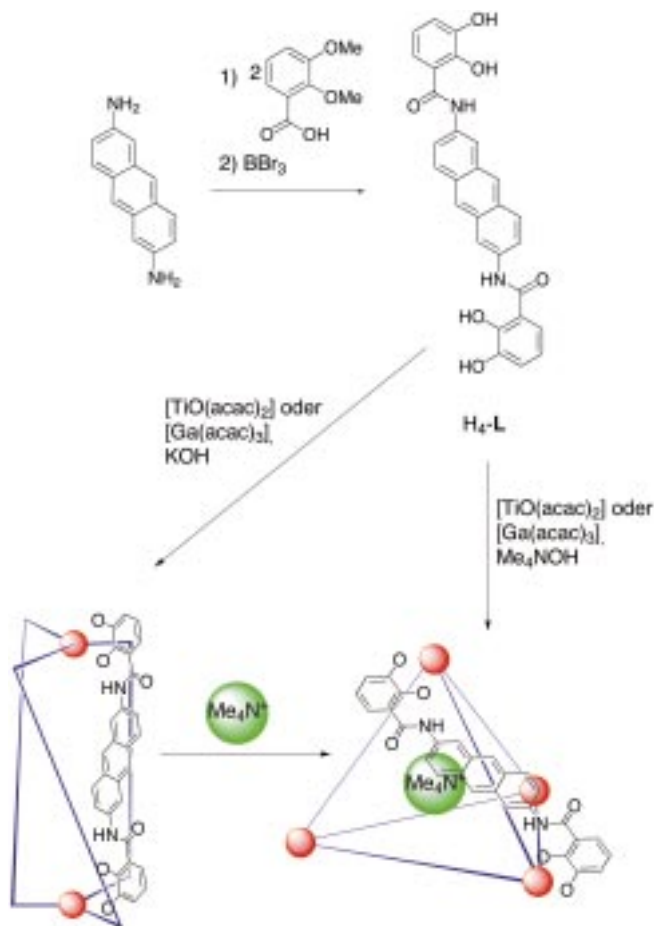
Prof. Dr. Thomas Kruck zum 65. Geburtstag gewidmet

Während bei natürlichen Suprastrukturen und synthetischen Analoga^[1] Wasserstoffbindungen und viele andere schwache Wechselwirkungen vorliegen, konnten durch Verwenden stärkerer, gerichteter sowie gut untersuchter Metall-Ligand-Wechselwirkungen in neuerer Zeit Cluster mit vielen verschiedenen Größen, Stöchiometrien und Symmetrien erhalten werden.^[2] Wir konnten kürzlich zeigen, daß einige hochsymmetrische, aus Koordinationsverbindungen aufgebaute Cluster rationell entworfen und in hohen Ausbeuten durch Selbstorganisation synthetisiert werden können.^[3–12] Nach sorgfältigem Abschätzen der für eine bestimmte Clustersymmetrie und -stöchiometrie nötigen geometrischen Voraussetzungen können M_2L_3 -Tripelhelicate (D_3),^[8–10] M_4L_4 -Tetraeder (T)^[7] und M_4L_6 -Tetraeder (S_4 und T) gezielt erhalten werden.^[6, 11]

Wir berichten hier über einen zweifach zweizählig bindenden Brenzcatechinamidliganden, dessen Geometrie die Bildung sowohl von M_2L_3 -Tripelhelicaten als auch von M_4L_6 -Tetraedern ermöglicht. In Abwesenheit eines Gastes entsteht ein M_2L_3 -Tripelhelicat, in Gegenwart von Me_4N^+ -Ionen hingegen der entropisch weniger bevorzugte M_4L_6 -Tetraeder. Diese Spezies entsteht durch Selbstorganisation in Form von Wirt-Gast-Komplexen mit in den tetraedrischen Clusterhöhlräumen eingeschlossenen Me_4N^+ -Ionen. Noch bemerkenswerter ist, daß das Tripelhelicat durch Zugabe von Me_4N^+ -Ionen quantitativ in den Tetraeder überführt werden kann (Schema 1).

Zentraler Teil des H_4-L -Liganden, der dem bereits beschriebenen, aus 1,5-Diaminonaphthalin erhaltenen Ligandensystem ähnelt,^[5, 6] ist eine 2,6-Diaminoanthraceneinheit. Bei derartigen Rückgraten sind die bindenden Brenzcatechinat-einheiten versetzt, wenn der Ligand in der zur Bildung eines Helicats nötigen Konformation vorliegt, so daß die Helicatbildung erschwert wird.^[13] Obwohl die horizontale Versetzung der Brenzcatechinatgruppen in beiden Liganden gleich ist, ermöglicht die größere Länge von H_4-L dennoch den Aufbau der M_2L_3 -Struktur.

Mit dem CAChe-Programmsystem^[14] (MM3-Kraftfeld) wurden intensive Molecular-Modeling-Untersuchungen zu



Schema 1. Die Umsetzung von H_4-L mit $[TiO(acac)_2]$ oder $[Ga(acac)_3]$ führt in Abwesenheit von Me_4N^+ -Gästen zu einem M_2L_3 -Helicat und zu einem M_4L_6 -Tetraeder, wenn Me_4N^+ -Ionen anwesend sind. Das Helicat kann durch einfache Zugabe von Me_4N^+ in den Tetraeder überführt werden.

den M_2L_3 - und M_4L_6 -Strukturen durchgeführt, bevor die Liganden synthetisiert wurden. Den Ergebnissen dieser Rechnungen zufolge sind beide Strukturen gleichermaßen plausibel. Die Modeling-Untersuchungen sowie die bei Synthesen mit 1,5-Bis(2,3-dihydroxybenzamido)naphthalinliganden erhaltenen Ergebnisse ließen uns annehmen, daß die M_2L_3 -Tripelhelicatstruktur mit H_4-L erhalten, das Gleichgewicht aber durch starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Richtung des M_4L_6 -Tetraeders verschoben werden könnte.

Der Ligand H_4-L wurde mit etablierten Methoden durch Kupplung von 2,3-Dimethoxybenzoylchlorid mit 2,6-Diaminoanthracen und anschließendes Entschützen mit BBr_3 erhalten. Setzte man H_4-L (3 Äquiv.), $[TiO(acac)_2]$ (2 Äquiv; acac = Acetylacetonat) und KOH (4 Äquiv.) in Methanol um, erhielt man nach Umkristallisation orangefarbene Mikrokristalle mit der elementaranalytisch bestimmten Zusammensetzung $K_4[Ti_2L_3] \cdot DMF \cdot 2H_2O$ (siehe Experimentelles). Das hochsymmetrische 1H -NMR-Spektrum enthält tieffeldverschobene Ligandensignale, was die Bildung von Metallkomplexen belegt. Ohne hochaufgelöste Massenspektren oder Kristallstrukturanalyse läßt sich allerdings nicht zwischen $K_4[Ti_2L_3]$ - und $K_8[Ti_4L_6]$ -Strukturen unterscheiden.^[15] Glücklicherweise konnte dem hochaufgelösten Elektrospray-Massen-

[*] Prof. Dr. K. N. Raymond, Dr. M. Scherer, Dr. D. L. Caulder, D. W. Johnson
Department of Chemistry
University of California
Berkeley, CA 94720-1460 USA
Fax: (+1) 510-486-5283
E-mail: raymond@socrates.berkeley.edu

[**] Coordination Number Incommensurate Cluster Formation, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der NSF (CHE-9709621 und INT-9603212) und der NATO (SRG951516) unterstützt. M.S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Wir danken Dr. Fredrick J. Hollander für seine Hilfe bei der Bestimmung der Kristallstruktur und dem Personal der Massenspektrometrieabteilung der University of California in Berkeley für die Aufnahme der Massenspektren. – 10. Mitteilung: Lit. [10].

spektrum jedoch entnommen werden, daß in Lösung tatsächlich $K_4[Ti_2-L_3]$ gebildet wird.

Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung belegte, daß die Helicatstruktur auch im Kristall vorliegt.^[16] Das $[Ti_2-L_3]^{4-}$ -Ion ist ein homochirales Tripelhelicat ($\Delta\Delta$ oder $\Lambda\Lambda$ an den Metallzentren), in dem der Ti-Ti-Abstand 16.7 Å beträgt (Abbildung 1). Vernachlässigt man das Anthracenrückgrat



Abbildung 1. Stereodarstellung der Struktur von $[Ti_2-L_3]^{4-}$ im Kristall.

des Liganden, so weist das Tetraanion ungefähr D_3 -Symmetrie auf. Die dreizählige Achse bleibt allerdings nicht erhalten, da die Kanten der Anthracenringe zweier L -Einheiten in das Clusterinnere weisen, während der Anthracenring der dritten ungefähr senkrecht zu der Ebene steht, die den Winkel zwischen den Ebenen der Anthracenringe der beiden anderen Liganden halbiert. Dieser dritte Ligand ist im wesentlichen nichtplanar. Obwohl beim Least-square-fit die Beschränkung verwendet wurde, daß die Anthracen- und alle anderen aromatischen Ringe planar sein müssen, sind die Abweichungen der Kohlenstoffatome dieser Anthracenringe von der besten Ebene (Kleinste-Fehlerquadrate-Abweichung 0.12) beträchtlich größer als die der Kohlenstoffatome der Brenzcatechinringe und die der Anthracenringe der beiden anderen Liganden (Kleinste-Fehlerquadrate-Abweichung 0.02–0.03). Zusätzlich zu diesen verbogenen Anthracenringen weichen die Stickstoffatome der Amideinheiten noch stärker von der Least-square-Anthracenringebene ab (ca. 0.25 Å). Der Ligand ist demzufolge vom Clusterinneren weg gebogen.

Bei allen drei Liganden sind die Brenzcatechinringe nicht parallel zum Anthracenrückgrat. Die Winkel zwischen den für die Brenzcatechinringe berechneten mittleren Ebenen und dem Anthracenrückgrat betragen 61.0(0.6)° und 18.0(1.0)° beim ersten, 44.9(0.6)° und 6.6(1.1)° beim zweiten sowie 72.4(0.7)° und 44.9(0.8)° beim dritten Liganden. Der dritte Ligand, der am stärksten um die Amid-N-C-Bindung verdreht ist, ist der zuvor als gebogen beschriebene.

Aus der Kristallstruktur geht hervor, daß dieser besondere Ligand die Bildung der M_2L_3 -Struktur ermöglicht – dies allerdings nur mit Mühe: Der dritte Ligand ist deutlich gespannt, wie an der Krümmung des aromatischen Rückgrats und der Verdrehungen der Brenzcatechinringe bezüglich des Anthracenrückgrats deutlich wird. Die ideale Symmetrie eines Tripelhelicates (D_3) ist daher nicht möglich. Wie oben erwähnt liegt dem 1H -NMR-Spektrum von $K_4[Ti_2-L_3]$ zufolge ein auf der NMR-Zeitskala hochsymmetrisches Produkt vor. Temperaturabhängige NMR-Messungen werden derzeit durchgeführt, um herauszufinden, ob die in der Kristallstruktur auftretende Asymmetrie bei niedrigen Temperaturen auch in Lösung vorliegt.

Bei anderen Untersuchungen erhaltene Ergebnisse deuten darauf hin, daß Alkylammoniumionen geeignete Gäste für den vorgeschlagenen tetraedrischen Clusterwirt sein könnten.^[5, 6] Die Umsetzung von H_4-L (3 Äquiv.) mit $[TiO(acac)_2]$ (2 Äquiv.) und Me_4NOH (4 Äquiv.) in Methanol führt zu einem orangefarbenen Niederschlag, der laut Elementaranalyse die Zusammensetzung $[Me_4N]_8[Ti_4-L_6] \cdot 3DMF \cdot H_2O$ aufweist. Dem 1H -NMR-Spektrum dieses Produkts zufolge liegt eine hochsymmetrische Verbindung mit zwei Signalen von Me_4N^+ -Ionen im Verhältnis 7:1 ($\delta = 3.97, -2.60$) vor. Das Vorhandensein des extrem weit hochfeldverschobenen Me_4N^+ -Signals, dessen relative Intensität auf ein Verhältnis von einem Me_4N^+ -Ion zu sechs Liganden schließen läßt, kann als direkter Hinweis für den Einschluß eines Me_4N^+ -Ions im tetraedrischen Cluster $[Ti_4-L_6]^{8-}$ gewertet werden.^[6, 7, 17] Daraus folgt wiederum, daß sich der tetraedrische Cluster tatsächlich gebildet hat.

Auch ^{13}C -NMR-Spektren und hochaufgelösten ES-Massenspektren zufolge liegt in Lösung der $[Ti_4-L_6]^{8-}$ -Cluster vor. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale für das Me_4N^+ -Ion bei $\delta = 54.54$ und 49.32. Alle Signale des ES-Massenspektrums lassen sich dem tetraedrischen $[Ti_4-L_6]^{8-}$ -Cluster zuordnen; es sind Signale folgender Ionen vorhanden: $[Me_4N^+]_n[Ti_4-L_6]^{(8-n)-}$ ($n = 2-6$) und $H_m[Me_4N^+]_n[Ti_4-L_6]^{(8-m-n)-}$ ($m = 1, n = 3-4; m = 2, n = 0, 2, 3$). Wegen der Hochauflösung konnten die Ladungen aller Ionen (außer den sechsfach negativ geladenen) anhand der Differenzen der Signallagen bestimmt werden. So wies etwa das Signal des $[Me_4N^+]_5[Ti_4-L_6]^{3-}$ -Ions bei m/z 1140.4 eine Signaltrennung von 0.3 atomaren Masseneinheiten auf, was auf die Ladung -3 hindeutet.

Einer Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung zufolge liegt die tetraedrische Struktur auch im Kristall vor.^[18] Es ließ sich zeigen, daß mit $(Me_4N)_8[Ti_4-L_6] \cdot 4H_2O \cdot 2DMF \cdot 2C_4H_8O_2 \cdot x$ Solvens ein hochsymmetrischer Cluster vorliegt, in dem vier Ti^{IV} -Ionen tetraedrisch angeordnet sind und von sechs Liganden verbrückt werden (Abbildung 2). Das Octa-

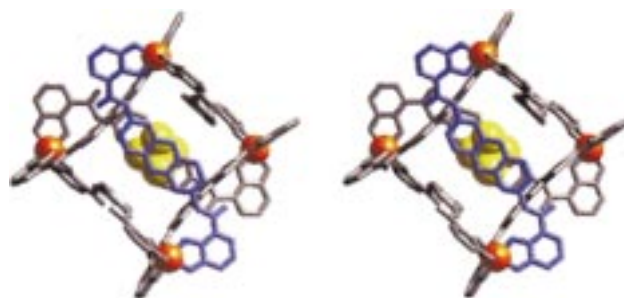


Abbildung 2. Stereodarstellung der Struktur von $Me_4N^+ [Ti_4-L_6]^{8-}$ im Kristall.

anion ist ein Racemat aus homochiralen Tetraedern ($\Delta\Delta\Delta\Delta$ oder $\Lambda\Lambda\Lambda\Lambda$ an den Metallzentren) mit einem mittleren Ti-Ti-Abstand von 16.1 Å. Weiterhin ist ein Me_4N^+ -Ion enthalten, das im Hohlraum des Clusters eingeschlossen ist.

Der vierkernige Komplex weist kristallographische D_2 - und idealisierte T -Symmetrie auf. Im Vergleich zu den Helicaten sind die Moleküle im tetraedrischen Cluster wenig um die Amideinheiten verdreht; die Winkel zwischen der für die

Anthracen- und Brenzcatechinatringer berechneten mittleren Ebenen liegen zwischen 9.4° und 12.7° . Die Liganden sind allerdings zum Hohlraum hin gebogen, wahrscheinlich weil van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem kleinen Me_4N^+ -Ion vorliegen. Die Abweichungen der Kohlenstoffatome der Anthracenringe von der besten Ebene (Kleinste-Fehlerquadrat-Abweichung 0.11 \AA) sind wesentlich größer als die der Kohlenstoffatome der Brenzcatechinringe (Kleinste-Fehlerquadrat-Abweichung $0.03\text{--}0.04 \text{ \AA}$). Zusätzlich zur Biegung der Anthracenringe weichen die Stickstoffatome der Amid-einheiten noch stärker von den besten Ebenen der Anthracenringe ab (ca. 0.29 \AA). Weiterhin weisen die bindenden Brenzcatechineinheiten eines jeden Liganden einwärts und aufeinander zu (antiparallele Koordinationsvektoren); im Helicat sind die Liganden verdreht, so daß sich die bindenden Brenzcatechineinheiten eines jeden Liganden etwa in der gleichen Richtung ausrichten können (parallele Koordinationsvektoren). Dies ist ein eleganter Beleg unseres Prinzips, das der rationellen Synthese dieser beiden Clustertypen zugrunde liegt.^[13]

Da der einzige Unterschied zwischen den beiden Systemen in der An- oder Abwesenheit von Me_4N^+ -Ionen besteht, sollte es durch einfache Zugabe von Me_4N^+ -Ionen möglich sein, ein Tripelhelicat in einen tetraedrischen Cluster zu überführen. Um diese Hypothese zu überprüfen, stellten wir die Ga^{III} -Analoge her, da diese labiler als die Ti^{IV} -Verbindungen sind. Bei Zugabe von Me_4NCl (20 Äquiv.) zu einer D_2O -Lösung von $\text{K}_6[\text{Ga}_2\text{-L}_3]$ wandelte sich das Helicat vollständig in den tetraedrischen Cluster um. Die Umwandlung wurde drei Tage ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt ($\text{pD} = 6.5$, $T = 40^\circ\text{C}$; Abbildung 3). Bei höheren pD -Werten ($\text{pD} = 7.5$) und niedrigeren Temperaturen (Raumtemperatur) dauerten die Umwandlungen wegen der geringeren Geschwindigkeit der Metall-Ligand-Umlagerung länger.

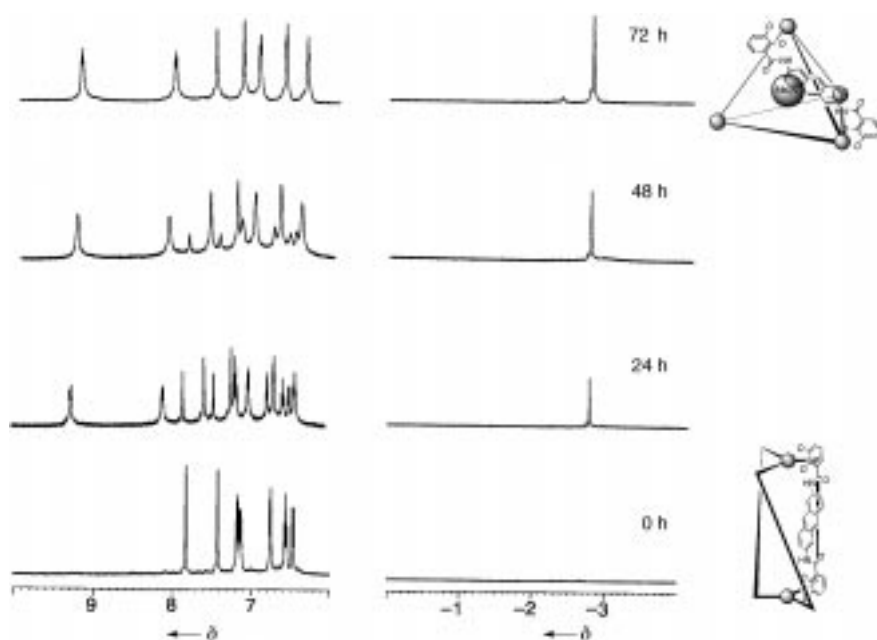


Abbildung 3. ^1H -NMR-Spektren der Helicat-Tetraeder-Umwandlung (D_2O , $\text{pD} = 6.5$). Die Zugabe von Me_4N^+ zu einer Lösung von $\text{K}_6[\text{Ga}_2\text{-L}_3]$ führt zur quantitativen Umwandlung von $\text{Me}_4\text{N}^+ \subset [\text{Ga}_4\text{-L}_6]^{2-}$.

Wir haben gezeigt, daß unter Verwendung der gleichen Ligand- und Metallkomponenten zwei verschiedene Cluster – ein Tripelhelicat und ein Tetraeder – hergestellt werden können.^[19–22] Beide Strukturen entsprechen dem von uns für diese Cluster verwendeten gezielten Design, und die relativen Energien stimmen mit den Vorhersagen aus Modellrechnungen überein. Die einfache Zugabe eines geeigneten Gastes reicht aus, um das Gleichgewicht vom entropisch bevorzugten Helicat zum Tetraeder zu verschieben. Noch bemerkenswerter ist, daß sich das Tripelhelicat quantitativ zum Tetraeder umlagert, wenn das Gastmolekül Me_4N^+ zugegeben wird. Es konnte gezeigt werden, daß die Clustersynthese durch die Ligandengeometrie steuerbar ist und daß zudem Wirt-Gast-Wechselwirkungen systematisch zum gezielten Design und zur Synthese von supramolekularen Clustern genutzt werden können.

Experimentelles

Allgemeines: Alle NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-500-MHz-Spektrometer aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) angegeben.

$\text{Me}_4\text{-L}$: Unter Stickstoff wurde 2,6-Diaminoanthracen^[23] (0.706 g, 3.4 mmol) auf einmal zu in wasserfreiem CH_2Cl_2 (60 mL) gelöstem 2,3-Dimethoxybenzoylchlorid^[24] (1.36 g, 6.78 mmol) gegeben. Danach wurde Et_3N im Überschuß (1.5 mL) zugefügt. Die Mischung wurde 20 h gerührt und dann nacheinander mit 1N HCl, 10proz. Natronlauge und Natriumchloridlösung gewaschen. Man trocknete die Lösung über MgSO_4 , verdampfte das Solvens im Vakuum und erhielt ein gelbes Pulver. Das Produkt wurde durch Überschieben einer CHCl_3 -Lösung der Verbindung mit Et_2O gereinigt, wobei gelbe Mikrokristalle erhalten wurden (0.78 g, 43 %). ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 10.47$ (s, 2H), 8.62 (s, 2H), 8.42 (s, 2H), 8.02 (d, 2H), 7.64 (d, 2H), 7.19 (m, 6H), 3.85 (d, 12H); ^{13}C -NMR (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 166.55$, 153.87, 136.45, 132.15, 131.89, 129.93, 129.18, 125.75, 124.96, 122.13, 121.26, 121.15, 115.46, 112.76; 62.06, 56.78; Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z : 537 (MH^+ , 100 %); Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$: C 68.19 (68.25), H 5.54 (5.52), N 4.97 (5.01).

$\text{H}_4\text{-L}$: Bortribromid (1.25 mL, 12.2 mmol) wurde bei -78°C über eine Spritze zu einer mit Stickstoff durchspülten Lösung aus $\text{Me}_4\text{-L}$ (0.37 g, 0.77 mmol) in wasserfreiem CH_2Cl_2 gegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und ca. 12 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum verdampft, der resultierende Feststoff mit Wasser hydrolysiert und 2 h bei 100°C gerührt. Der gelbgrüne Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.32 g, 93 %). ^1H -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 11.61$ (br. s, 2H), 10.57 (s, 2H), 9.47 (br. s, 2H), 8.53 (s, 2H), 8.48 (s, 2H), 8.08 (d, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.49 (d, 2H), 7.00 (d, 2H), 6.80 (t, 2H); ^{13}C -NMR (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 168.25$, 148.57, 146.62, 135.25, 131.29, 129.74, 128.88, 125.74, 122.70, 119.45, 118.99, 118.94, 117.77, 117.17; Positiv-Ionen-FAB-MS: m/z : 481 (MH^+ , 100 %); Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: C 60.87 (60.93), H 5.11 (5.07), N 5.07 (5.04).

$\text{K}_4[\text{Ti}_2\text{-L}_3]$: Der Ligand $\text{H}_4\text{-L}$ (150 mg, 0.312 mmol) wurde unter sauerstofffreien Bedingungen in CH_3OH (30 mL) suspendiert. Eine 0.508 N KOH-Lösung in Methanol (817 μL) wurde zupipettiert. $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ (55 mg, 0.21 mmol) wurde als Pulver zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Lösung allmählich orangefarben. Die

Mischung wurde ca. 12 h gerührt, das Solvens im Vakuum verdampft, und man erhielt einen roten Feststoff, der durch Umkristallisieren aus DMF/Et₂O gereinigt wurde (156 mg, 89%). Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Et₂O-Dämpfen in eine DMF/THF-Lösung des Komplexes erhalten. ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO): δ = 11.66 (s, 6H), 8.01 (s, 6H), 7.68 (s, 6H), 7.30 (d, 6H), 7.15 (d, 6H), 7.13 (d, 6H), 6.50 (t, 6H), 6.39 (d, 6H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₆]DMSO): δ = 165.25, 161.11, 160.09, 135.45, 132.09, 129.16, 129.13, 125.04, 122.78, 117.78, 117.05, 116.96, 115.33, 113.89; Positiv-Ionen-ESI-MS: m/z : 1567.3 (H₄K[Ti₂-L₃]⁺, 97%), 1529.4 (H₃[Ti₂-L₃]⁺, 83%), 765.2 (H₆[Ti₂-L₃]²⁺, 100%); Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für K₄[Ti₂-L₃]·DMF·2H₂O: C 58.84 (58.76), H 3.32 (3.25), N 5.48 (5.41).

K₆[Ga₂-L₃]: Die Synthese wurde wie bei K₄[Ti₂-L₃] beschrieben unter Verwendung von [Ga(acac)₃] durchgeführt. Das Produkt wurde durch Übersichten einer CH₃OH-Lösung mit Et₂O umkristallisiert (98%). ¹H-NMR (500 MHz, [D₄]MeOH): δ = 8.01 (d, 6H), 7.39 (d, 6H), 7.17 (d, 6H), 7.11 (d, 6H), 6.87 (d, 6H), 6.73 (d, 6H), 6.42 (t, 6H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₆]DMSO): δ = 164.65, 161.06, 160.01, 134.45, 131.38, 129.01, 128.89, 125.01, 122.28, 117.18, 117.06, 116.98, 115.31, 113.22; Positiv-Ionen-ESI-MS: m/z : 1576 (H₇[Ga₂-L₃]⁺, 100%); Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für K₆[Ga₂-L₃]·DMF: C 55.69 (55.76), H 2.95 (2.89), N 5.26 (5.28).

(Me₄N)₈[Ti₄-L₆]: Die Synthese wurde wie bei K₄[Ti₂-L₃] beschrieben unter Verwendung von [TiO(acac)₂] und Me₄NOH anstelle von KOH durchgeführt. Der hierbei entstandene, orangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert und durch Übersichten einer DMF-Lösung der Verbindung mit Et₂O umkristallisiert (73 mg, 61%). Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Ethylacetatdämpfen in eine DMF-Lösung des Komplexes (nicht getrocknetes DMF) erhalten. ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO): δ = 14.79 (s, 12H), 9.47 (d, 12H), 7.86 (d, 12H), 7.49 (s, 12H), 7.29 (s, 12H), 6.79 (d, 12H), 6.32 (d, 12H), 6.23 (t, 12H), 3.97 (s, 84H), -2.55 (12H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₆]DMSO): δ = 168.34, 159.94, 157.98, 138.94, 130.35, 128.39, 127.81, 123.01, 122.03, 113.95, 112.87, 112.73, 112.31, 112.12, 54.54, 49.32; Negativ-Ionen-ESI-MS: m/z : 1747.2 ((Me₄N)₈[Ti₄-L₆]²⁻), 1140.4 ((Me₄N)₃[Ti₄-L₆]³⁻), 1116.0 (H(Me₄N)₄[Ti₄-L₆]³⁻), 1091.7 (H₂(Me₄N)₃[Ti₄-L₆]³⁻), 818.3 (H(Me₄N)₃[Ti₄-L₆]⁴⁻), 836.8 ((Me₄N)₄[Ti₄-L₆]⁴⁻, 100%), 800.6 (H₂(Me₄N)₂[Ti₄-L₆]⁴⁻), 654.4 ((Me₄N)₃[Ti₄-L₆]⁵⁻), 533.4 ((Me₄N)₂[Ti₄-L₆]⁶⁻), 509.1 (H₂[Ti₄-L₆]⁶⁻); Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für [Me₄N]₈[Ti₄-L₆]·3DMF·2H₂O: C 64.39 (64.46), H 5.61 (5.56), N 8.26 (8.32).

K₄(Me₄N)₈[Ga₄-L₆]: Die Synthese wurde wie bei K₄[Ti₂-L₃] beschrieben unter Verwendung von [Ga(acac)₃], KOH und Me₄NCl durchgeführt. Das Produkt wurde durch langsames Einengen der Lösung auf ein Volumen von 5 mL ausgefällt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet (61 mg, 91%). ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO): δ = 14.79 (s, 12H), 9.39 (d, 12H), 7.81 (d, 12H), 7.46 (s, 12H), 7.21 (s, 12H), 6.78 (d, 12H), 6.26 (d, 12H), 6.08 (t, 12H), 3.95 (s, 84H), -2.60 (s, 12H); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₆]DMSO): δ = 167.88, 159.67, 157.60, 138.56, 130.04, 127.89, 127.81, 123.01, 122.03, 113.95, 112.87, 112.73, 112.31, 112.02, 54.70, 49.97.

Eingegangen am 27. November 1998 [Z12722]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1588–1592

Stichwörter: Clusterverbindungen • Helicale Strukturen • Käfigverbindungen • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Chemie

- [1] Beispiele siehe: M. M. Conn, J. J. Rebek, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1647–1668.
- [2] Siehe Beispiele in: a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229–2260; c) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005–2062; d) B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1669–1680; e) P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 19–27.
- [3] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185–1200.
- [4] X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, R. E. Powers, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 1386–1390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 1303–1307.
- [5] T. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8003–8004.
- [6] D. L. Caulder, R. E. Powers, T. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1940–1943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1840–1843.
- [7] C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1937–1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1837–1839.
- [8] a) M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5179–5191; b) B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7221.
- [9] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1508–1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1439–1442.
- [10] J. Xu, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, im Druck.
- [11] T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1084–1086.
- [12] K. N. Raymond, D. L. Caulder, R. E. Powers, T. Beissel, M. Meyer, B. Kersting, *Chem. Res.* **1996**, 40, 115–129 (*Proc. 40th Robert A. Welch Found.*).
- [13] Die parallelen Koordinationsvektoren der bindenden Brenzcatechinatgruppen müssen zur Bildung eines Helicats in dieselbe Richtung weisen und in entgegengesetzte, wenn ein Tetraeder gebildet werden soll.
- [14] CAChe, 4.0, **1997**, Oxford Molecular Group, Inc., USA.
- [15] Für eine derartige Charakterisierung sind Massenspektren oder Kristallstrukturanalysen erforderlich.
- [16] Kristallstrukturanalyse von K₄[Ti₂-L₃]·8DMF: Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer aufgenommen, das mit einem CCD-Flächendetektor ausgestattet war.^[25] Kristallabmessungen 0.25 × 0.16 × 0.12 mm³; $T = -146^\circ\text{C}$, graphitmonochromatisierte MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$); monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 9), $a = 49.6848(13)$, $b = 11.9175(3)$, $c = 22.0824(6)\text{ \AA}$, $\beta = 113.571(1)^\circ$, $V = 11984.5(5)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.345\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 4712$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.256\text{ Mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 37.7^\circ$. Die Daten wurden mit dem Programm SAINT^[26] integriert. Von den 23943 aufgenommenen Reflexen waren 13861 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0753$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 verfeinert (SHELXTL).^[27] Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen eingeführt. Reflexe mit $\Delta I/\sigma > 5$ (und $\Delta I/\sigma > 10$, wenn es nur zwei Äquivalente waren) wurden nicht verwendet (224 Reflexe, 0.90 % der Daten). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS^[28] durchgeführt (Ellipsenmodell, $T_{\text{max}} = 0.928$, $T_{\text{min}} = 0.750$). Die Struktur wurde als racemischer Zwilling (50:50) in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe Cc (Nr. 9) verfeinert.^[29] Eine genauere Untersuchung ergab, daß die Verbindung tatsächlich in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe Cc und nicht in dessen zentrosymmetrischem Analogon C2/c kristallisiert. Die zweizählige Achse, die durch den Cluster verlaufen würde, existiert nur angenähert: Der Ligand, der zu dieser Drehachse senkrecht stehen würde, ist bezüglich einer zweizähligen Symmetrie beträchtlich verzerrt. Die Brenzcatechinatringe und die Anthracenringe sind von der angenommenen Symmetrieachse verschoben. Der Mangel an Meßdaten bei hohen Winkeln bedingte eine niedrig aufgelöste Struktur (1.1 Å), bei deren Verfeinerung mehrere Restraints verwendet werden mußten. Das Wichtigkeitsschema war $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.2911p)^2 + 74.6955p]$ mit $p = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, und die abschließenden Gütefaktoren waren $R1 = 0.1468$ für 7925 unabhängige Reflexe (767 Parameter, 487 Restraints, $2.72 < 2\theta < 37.7^\circ$) für alle 13861 Daten; $wR2 = 0.4780$, $\text{GOF} = 1.103$, max./min. Reste elektronendichte $+1.553/-0.606\text{ e \AA}^{-3}$ (die größte Differenz befand sich 0.82 Å neben dem Ti1-Zentrum zwischen zwei koordinierenden Sauerstoffatomen von Brenzcatechingruppen).^[18b]
- [17] a) P. Jacopozi, E. Dalcanele, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 665–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 613–615; b) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2983–2984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2808–2809; c) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469–471; d) J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1315–1318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1279–1281; e) J. Bryant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2167–2172; f) P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2437–2440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2345–2348.

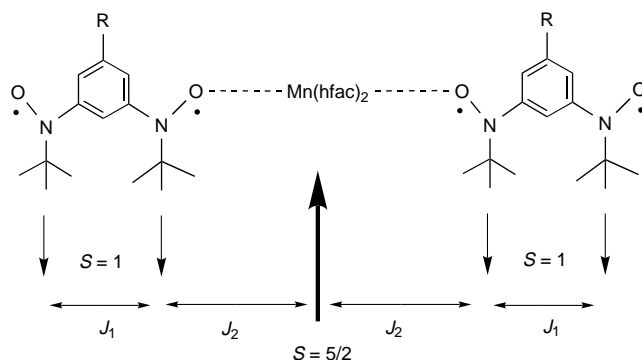
- [18] a) Kristallstrukturanalyse von $(\text{Me}_4\text{N})_8[\text{Ti}_4\text{L}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot x\text{Solvens}$: Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer aufgenommen, das mit einem CCD-Flächendetektor ausgestattet war.^[25] Kristallabmessungen $0.16 \times 0.12 \times 0.12\text{ mm}^3$; $T = -134^\circ\text{C}$, graphitmonochromatisierte MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$); tetragonal, Raumgruppe $P4/ncc$ (Nr. 130), $a = 26.5931(6)$, $c = 33.5365(12)\text{ \AA}$, $V = 23717(1)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.212\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 9300$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.247\text{ Mg m}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 30.52^\circ$. Von den 34354 aufgenommenen Reflexen waren 2526 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1417$). Die Daten wurden mit dem Programm SAINT^[26] integriert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (teXsan^[30]) und gegen F^2 verfeinert (SHELXTL). Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen eingeführt. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS^[28] durchgeführt (Ellipsenmodell, $T_{\text{max}} = 0.887$, $T_{\text{min}} = 0.834$). Der Mangel an Meßdaten bei hohen Winkeln bedingte eine niedrig aufgelöste Struktur (1.1 \AA), bei deren Verfeinerung mehrere Restraints verwendet werden mußten. Das Wichtungsschema war $1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000p)^2]$ mit $p = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, und die abschließenden Gütefaktoren waren $R1 = 0.1748$ für 1826 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ (398 Parameter, 193 Restraints, $2.16 < 2\theta < 30.48^\circ$) für alle 2526 Daten; $wR2 = 0.4189$, $\text{GOF} = 3.021$, max./min. Restelextronendichte $+2.210/-0.393\text{ e \AA}^{-3}$ (die größten Differenzen waren Rauschsignale in der Nähe von speziellen Lagen). b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-101878 (Helicat) und CCDC-109439 (Tetraeder) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: $+(44)1223-336-033$; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [19] Beispiel, bei dem Wechselwirkungen mit einem Gegenion zu Veränderungen der Clusterstöchiometrie und -geometrie führen: a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956–10962; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840.
- [20] Ein Beispiel, bei dem die Verwendung verschiedener Metallionen zu Veränderungen der Clusterstöchiometrie und -geometrie führen, ist in Lit. [17d] beschrieben.
- [21] Beispiel, bei dem kleine Strukturmodifizierungen des Liganden zu Veränderungen der Clusterstöchiometrie und -geometrie führen: a) C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1346–1348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1287–1289; b) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977–981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 932–935.
- [22] Beispiele für Lösungen, die Mischungen von Clustern verschiedener Stöchiometrien und Geometrien enthalten: a) F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, *Chem. Commun.* **1996**, 551–553; b) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1997**, 1323–1324.
- [23] Es wurde eine leicht modifizierte Synthese (unter Verwendung von SnCl_2) verwendet, die auf einer Literaturvorschrift basiert (M. A. Rabjohns, P. Hodge, P. A. Lovell, *Polymer* **1997**, *38*, 3395–3407).
- [24] P. F. Schuda, C. M. Botti, M. C. Venuti, *OPPI Briefs* **1984**, *16*, 119–123.
- [25] SMART, Area Detector Software Package, **1995**, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, USA.
- [26] SAINT, SAX Area Detector Integration Program, 4.024, **1995**, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, USA.
- [27] G. Sheldrick, SHELXTL Crystal Structure Determination Software Package, **1993**, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, USA.
- [28] G. Sheldrick, SADABS, Siemens Area Detector ABSorption Correction Program, Advanced Copy, **1996**; G. Sheldrick, persönliche Mitteilung.
- [29] C. S. Pratt, B. A. Coyle, J. A. Ibers, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2146–2151.
- [30] teXsan, Crystal Structure Analysis Package, **1992**, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, USA.

Ein chiraler Metamagnet aus Manganionen und einem chiralen organischen Triplett-Radikal als Brückenligand**

Hitoshi Kumagai und Katsuya Inoue*

Die Entwicklung molekularer Materialien mit interessanten optischen und/oder magnetischen Eigenschaften war in den letzten Jahren eine der großen Herausforderungen.^[1, 2] 1984 prägten Barron und Vrbancich den Begriff „magneto-chiraler Dichroismus“ (MChD) für die Beziehung zwischen der natürlichen optischen Aktivität und dem Circular dichroismus, der durch ein magnetisches Feld induziert wird.^[3] 1997 beobachteten Rikken und Raupach den MChD-Effekt bei $\text{Tris}(3\text{-trifluoracetyl-(}\pm\text{)-campheratoeuropium(III)}$ im paramagnetischen Zustand.^[4] Der MChD-Effekt hängt vom Betrag des magnetischen Moments ab. Bedeutsam ist die Herstellung von chiralen Magneten auf Molekülbasis, die einen starken MChD-Effekt aufweisen sollten. Obwohl bei solchen Verbindungen neue Eigenschaften erwartet werden, gibt es erst wenige molekular aufgebaute Materialien, die chirale Magnete sind.^[1, 5–7]

In jüngster Zeit wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem π -konjugierte Polynitroxid-Radikale mit High-spin-Grundzuständen als Brückenliganden für magnetische Metallionen verwendet werden, um dadurch Elektronenspins makroskopisch anzuordnen und auszurichten.^[8–11] Die Kristallstrukturen und die magnetischen Eigenschaften dieser Komplexe sind bekannt. Die Dimension des Komplexes sowie Vorzeichen und Betrag der Austauschkopplung zwischen benachbarten Spins können mit dieser Methode leicht eingestellt werden.^[12] Wir konnten mit zweifach einzähnigen Bisaminoxyl-Radikalen als Brückenliganden und Mangan(II)-hexafluoracetylacetonat $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$ (Schema 1)^[8, 9] eindimensionale



Schema 1. Schematische Darstellung der eindimensionalen Kette aus Mn^{II} -Ionen und den verbrückenden Diradikalen **A**, die miteinander ferromagnetisch gekoppelt sind.

[*] Prof. Dr. K. Inoue, Dr. H. Kumagai
Institute for Molecular Science
Nishigounaka 38, Myodaiji
Okazaki 444–8585 (Japan)
Fax: $(+81) 564-54-2254$
E-mail: kino@ims.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, Nr. 10146102) gefördert. Wir danken Prof. Hideaki Kanno (Shizuoka University) für die Messung der Drehwerte.