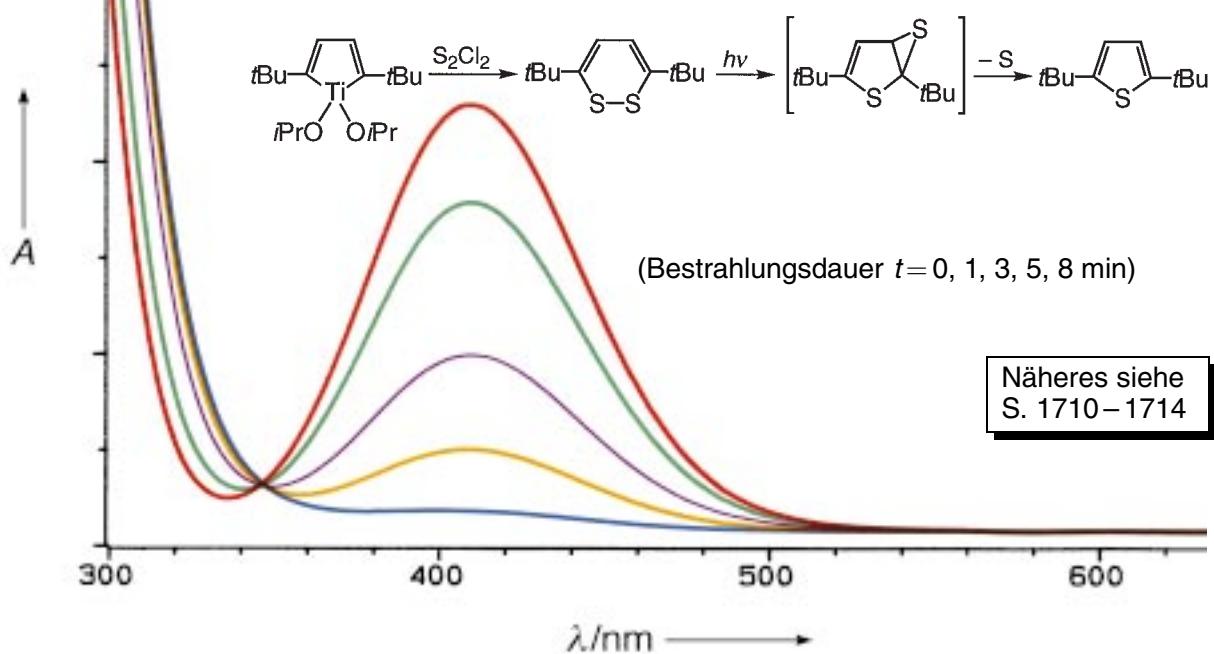


Lichtempfindliche 1,2-Dichalcogenine verlieren bei kurzer Lichteinstrahlung S oder Se und liefern so Thiophene oder Selenophene über Zwischenstufen, die nur bei niedriger Temperatur nachgewiesen werden konnten. Substituierte 1,2-Dichalcogenine konnten leicht aus Titanacyclopentadienen hergestellt werden, 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\*

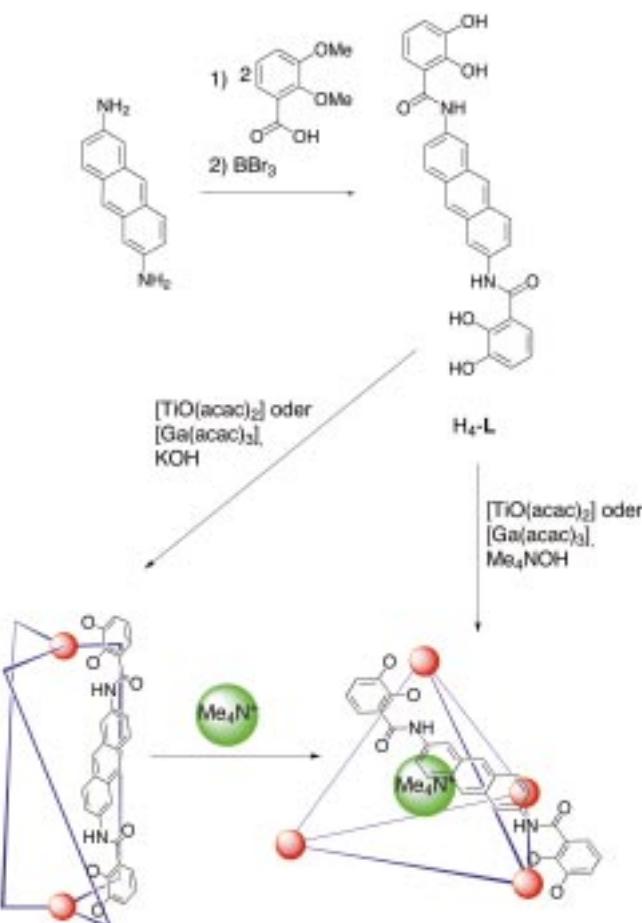
Prof. Dr. Thomas Kruck zum 65. Geburtstag gewidmet

Während bei natürlichen Suprastrukturen und synthetischen Analoga<sup>[1]</sup> 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.<sup>[2]</sup> Wir konnten kürzlich zeigen, daß einige hochsymmetrische, aus Koordinationsverbindungen aufgebaute Cluster rationell entworfen und in hohen Ausbeuten durch Selbstorganisation synthetisiert werden können.<sup>[3-12]</sup> Nach sorgfältigem Abschätzen der für eine bestimmte Clustersymmetrie und -stöchiometrie nötigen geometrischen Voraussetzungen können  $M_2L_3$ -Tripelhelicate ( $D_3$ ),<sup>[8-10]</sup>  $M_4L_6$ -Tetraeder ( $T$ )<sup>[7]</sup> und  $M_4L_6$ -Tetraeder ( $S_4$  und  $T$ ) gezielt erhalten werden.<sup>[6, 11]</sup>

Wir berichten hier über einen zweifach zweizähnig 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 Clusterhohlräumen 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  $H_4\text{-L}$ -Liganden, der dem bereits beschriebenen, aus 1,5-Diaminonaphthalin erhaltenen Ligandsystem ähnelt,<sup>[5, 6]</sup> ist eine 2,6-Diaminoanthraceneinheit. Bei derartigen Rückgraten sind die bindenden Brenzcatechinat-einheiten ersetzt, wenn der Ligand in der zur Bildung eines Helicats nötigen Konformation vorliegt, so daß die Helicatbildung erschwert wird.<sup>[13]</sup> Obwohl die horizontale Versetzung der Brenzcatechinatgruppen in beiden Liganden gleich ist, ermöglicht die größere Länge von  $H_4\text{-L}$  dennoch den Aufbau der  $M_2L_3$ -Struktur.

Mit dem CAChe-Programmsystem<sup>[14]</sup> (MM3-Kraftfeld) wurden intensive Molecular-Modeling-Untersuchungen zu



Schema 1. Die Umsetzung von  $H_4\text{-L}$  mit  $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$  oder  $[\text{Ga}(\text{acac})_3]$  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  $H_4\text{-L}$  erhalten, das Gleichgewicht aber durch starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen in Richtung des  $M_4L_6$ -Tetraeders verschoben werden könnte.

Der Ligand  $H_4\text{-L}$  wurde mit etablierten Methoden durch Kupplung von 2,3-Dimethoxybenzoylchlorid mit 2,6-Diaminoanthracen und anschließendes Entschützen mit  $BBr_3$  erhalten. Setzte man  $H_4\text{-L}$  (3 Äquiv.),  $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$  (2 Äquiv.; acac = Acetylacetonat) und  $KOH$  (4 Äquiv.) in Methanol um, erhielt man nach Umkristallisation orangefarbene Mikrokristalle mit der elementaranalytisch bestimmten Zusammensetzung  $K_4[\text{Ti}_2\text{-L}_3] \cdot DMF \cdot 2H_2O$  (siehe *Experimentelles*). Das hochsymmetrische  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält tieffeldverschobene Ligandsignale, was die Bildung von Metallkomplexen belegt. Ohne hochauflöste Massenspektren oder Kristallstrukturanalyse läßt sich allerdings nicht zwischen  $K_4[\text{Ti}_2\text{-L}_3]$ - und  $K_8[\text{Ti}_4\text{-L}_6]$ -Strukturen unterscheiden.<sup>[15]</sup> Glücklicherweise konnte dem hochauflösten 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 Massenspektrometriebteilung der University of California in Berkeley für die Aufnahme der Massenspektren. – 10. Mitteilung: Lit. [10].

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

Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung belegte, daß die Helicatstruktur auch im Kristall vorliegt.<sup>[16]</sup> Das  $[Ti_2 \cdot L_3]^{4-}$ -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  $[Ti_2 \cdot L_3]^{4-}$  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 Tripelhelicats ( $D_3$ ) ist daher nicht möglich. Wie oben erwähnt liegt dem  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $K_4[Ti_2 \cdot L_3]$  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.<sup>[5, 6]</sup> Die Umsetzung von  $H_4 \cdot L$  (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  $[Me_4N]_8[Ti_4 \cdot L_6] \cdot 3DMF \cdot H_2O$  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  $[Ti_4 \cdot L_6]^{8-}$  gewertet werden.<sup>[6, 7, 17]</sup> Daraus folgt wiederum, daß sich der tetraedrische Cluster tatsächlich gebildet hat.

Auch  $^{13}C$ -NMR-Spektren und hochauflösten ES-Massenpektren zufolge liegt in Lösung der  $[Ti_4 \cdot L_6]^{8-}$ -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-Massenpektrums lassen sich dem tetraedrischen  $[Ti_4 \cdot L_6]^{8-}$ -Cluster zuordnen; es sind Signale folgender Ionen vorhanden:  $[Me_4N^+]_n[Ti_4 \cdot L_6]^{(8-n)-}$  ( $n = 2-6$ ) und  $H_m[Me_4N^+]_n[Ti_4 \cdot L_6]^{(8-m-n)-}$  ( $m = 1, n = 3-4; m = 2, n = 0, 2, 3$ ). 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  $[Me_4N^+]_5[Ti_4 \cdot L_6]^{3-}$ -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.<sup>[18]</sup> Es ließ sich zeigen, daß mit  $(Me_4N)_8[Ti_4 \cdot L_6] \cdot 4H_2O \cdot 2DMF \cdot 2C_4H_8O_2 \cdot x$  Solvens ein hochsymmetrischer Cluster vorliegt, in dem vier  $Ti^{IV}$ -Ionen tetraedrisch angeordnet sind und von sechs Liganden verbrückt werden (Abbildung 2). Das Octa-

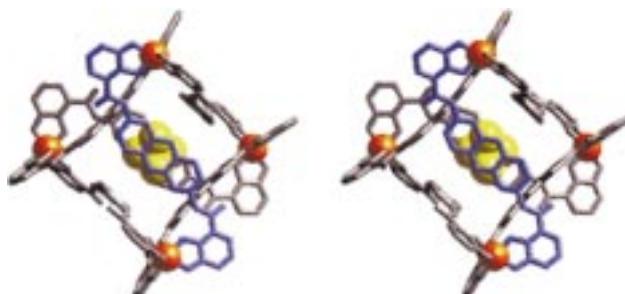


Abbildung 2. Stereodarstellung der Struktur von  $Me_4N^+ \cdot [Ti_4 \cdot L_6]^{8-}$  im Kristall.

anion ist ein Racemat aus homochiralen Tetraedern ( $\Delta\Delta\Delta$  oder  $\Lambda\Lambda\Lambda$  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 Brenzcatechinringe berechneten mittleren Ebenen liegen zwischen  $9.4^\circ$  und  $12.7^\circ$ . Die Liganden sind allerdings zum Hohlraum hin gebogen, wahrscheinlich weil van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem kleinen  $\text{Me}_4\text{N}^+$ -Ion vorliegen. Die Abweichungen der Kohlenstoffatome der Anthracenringe von der besten Ebene (Kleinste-Fehlerquadrate-Abweichung  $0.11\text{ \AA}$ ) sind wesentlich größer als die der Kohlenstoffatome der Brenzcatechinringe (Kleinste-Fehlerquadrate-Abweichung  $0.03$ – $0.04\text{ \AA}$ ). Zusätzlich zur Biegung der Anthracenringe weichen die Stickstoffatome der Amid-einheiten noch stärker von den besten Ebenen der Anthracenringe ab (ca.  $0.29\text{ \AA}$ ). 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.<sup>[13]</sup>

Da der einzige Unterschied zwischen den beiden Systemen in der An- oder Abwesenheit von  $\text{Me}_4\text{N}^+$ -Ionen besteht, sollte es durch einfache Zugabe von  $\text{Me}_4\text{N}^+$ -Ionen möglich sein, ein Tripelhelicat in einen tetraedrischen Cluster zu überführen. Um diese Hypothese zu überprüfen, stellten wir die  $\text{Ga}^{\text{III}}$ -Analoga her, da diese labiler als die  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Verbindungen sind. Bei Zugabe von  $\text{Me}_4\text{NCl}$  (20 Äquiv.) zu einer  $\text{D}_2\text{O}$ -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  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt ( $\text{pD} = 6.5$ ,  $T = 40^\circ\text{C}$ ; Abbildung 3). Bei höheren  $\text{pD}$ -Werten ( $\text{pD} = 7.5$ ) und niedrigeren Temperaturen (Raumtemperatur) dauerten die Umwandlungen wegen der geringeren Geschwindigkeit der Metall-Ligand-Umlagerung länger.

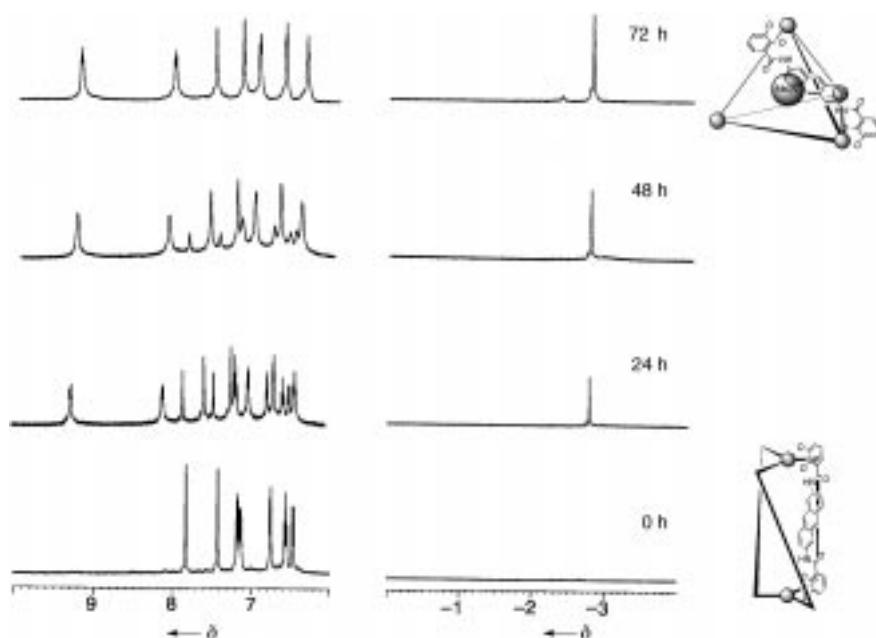


Abbildung 3.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Helicat-Tetraeder-Umwandlung ( $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{pD} = 6.5$ ). Die Zugabe von  $\text{Me}_4\text{N}^+$  zu einer Lösung von  $\text{K}_6[\text{Ga}_2\text{L}_3]$  führt zur quantitativen Umwandlung von  $\text{Me}_4\text{N}^+ \subset [\text{Ga}_4\text{L}_6]^{2-}$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

Wir haben gezeigt, daß unter Verwendung der gleichen Ligand- und Metallkomponenten zwei verschiedene Cluster – ein Tripelhelicat und ein Tetraeder – hergestellt werden können.<sup>[19–22]</sup> 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  $\text{Me}_4\text{N}^+$  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<sup>[23]</sup> (0.706 g, 3.4 mmol) auf einmal zu in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 mL) gelöstem 2,3-Dimethoxybenzoylchlorid<sup>[24]</sup> (1.36 g, 6.78 mmol) gegeben. Danach wurde  $\text{Et}_3\text{N}$  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  $\text{MgSO}_4$ , verdampfte das Solvens im Vakuum und erhielt ein gelbes Pulver. Das Produkt wurde durch Überschichten einer  $\text{CHCl}_3$ -Lösung der Verbindung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gereinigt, wobei gelbe Mikrokristalle erhalten wurden (0.78 g, 43%).  $^1\text{H}$ -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);  $^{13}\text{C}$ -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 ( $\text{MH}^+$ , 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  $-78^\circ\text{C}$  über eine Spritze zu einer mit Stickstoff durchspülten Lösung aus  $\text{Me}_4\text{L}$  (0.37 g, 0.77 mmol) in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $100^\circ\text{C}$  gerührt. Der gelbgrüne Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet (0.32 g, 93%).  $^1\text{H}$ -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);  $^{13}\text{C}$ -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 ( $\text{MH}^+$ , 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  $\text{CH}_3\text{OH}$  (30 mL) suspendiert. Eine 0.508 N KOH-Lösung in Methanol (817  $\mu\text{L}$ ) 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/Et<sub>2</sub>O gereinigt wurde (156 mg, 89%). Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Et<sub>2</sub>O-Dämpfen in eine DMF/THF-Lösung des Komplexes erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 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); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 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 (H<sub>4</sub>K[Ti<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 97%), 1529.4 (H<sub>5</sub>[Ti<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 83%), 765.2 (H<sub>6</sub>[Ti<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, 100%); Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für K<sub>4</sub>[Ti<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>] · DMF · 2H<sub>2</sub>O: C 58.84 (58.76), H 3.32 (3.25), N 5.48 (5.41).

K<sub>6</sub>[Ga<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>]: Die Synthese wurde wie bei K<sub>4</sub>[Ti<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>] beschrieben unter Verwendung von [Ga(acac)<sub>3</sub>] durchgeführt. Das Produkt wurde durch Überschichten einer CH<sub>3</sub>OH-Lösung mit Et<sub>2</sub>O umkristallisiert (98%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>4</sub>]MeOH):  $\delta$  = 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); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 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 (H<sub>2</sub>[Ga<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 100%); Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für K<sub>4</sub>[Ga<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>] · DMF · 2H<sub>2</sub>O: C 55.69 (55.76), H 2.95 (2.89), N 5.26 (5.28).

(Me<sub>4</sub>N)<sub>8</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]: Die Synthese wurde wie bei K<sub>4</sub>[Ti<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>] beschrieben unter Verwendung von [TiO(acac)<sub>2</sub>] und Me<sub>4</sub>NOH anstelle von KOH durchgeführt. Der hierbei entstandene, orangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert und durch Überschichten einer DMF-Lösung der Verbindung mit Et<sub>2</sub>O umkristallisiert (73 mg, 61%). Zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Ethylacetatdämpfen in eine DMF-Lösung des Komplexes (nicht getrocknetes DMF) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 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); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 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 ((Me<sub>4</sub>N)<sub>6</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>), 1140.4 ((Me<sub>4</sub>N)<sub>5</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>), 1116.0 (H(Me<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>), 1091.7 (H<sub>2</sub>(Me<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>), 818.3 (H(Me<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>), 836.8 ((Me<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>, 100%), 800.6 (H<sub>2</sub>(Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>), 654.4 ((Me<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>5-</sup>), 533.4 ((Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>), 509.1 (H<sub>2</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>); Elementaranalyse (%): ber. (gef.) für [Me<sub>4</sub>N]<sub>8</sub>[Ti<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>] · 3DMF · 2H<sub>2</sub>O: C 64.39 (64.46), H 5.61 (5.56), N 8.26 (8.32).

K<sub>4</sub>(Me<sub>4</sub>N)<sub>8</sub>[Ga<sub>4</sub>-L<sub>6</sub>]: Die Synthese wurde wie bei K<sub>4</sub>[Ti<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>] beschrieben unter Verwendung von [Ga(acac)<sub>3</sub>], KOH und Me<sub>4</sub>NCl 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%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 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); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 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 K<sub>4</sub>[Ti<sub>2</sub>-L<sub>3</sub>] · 8DMF: Die Daten wurden auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer aufgenommen, das mit einem CCD-Flächendetektor ausgestattet war.<sup>[25]</sup> Kristallabmessungen 0.25 × 0.16 × 0.12 mm<sup>3</sup>;  $T = -146^{\circ}\text{C}$ , graphitmonochromatisierte Mo<sub>Kα</sub>-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<sup>[26]</sup> 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).<sup>[27]</sup> 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<sup>[28]</sup> 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.<sup>[29]</sup> Eine genauere Untersuchung ergab, daß die Verbindung tatsächlich in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cc* und nicht in dessen zentrosymmetrischen 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 bedingt eine niedrig aufgelöste Struktur (1.1 Å), bei deren Verfeinerung mehrere Restraints verwendet werden mußten. Das Wichtungsschema war  $1/[\sigma^2(F_p^2) + (0.2911p)^2 + 74.6955p]$  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;  $wR2 = 0.4780$ ,  $GOF = 1.103$ , max./min. Restelektronendichte +1.553/–0.606 e Å<sup>–3</sup> (die größte Differenz befand sich 0.82 Å neben dem Ti1-Zentrum zwischen zwei koordinierenden Sauerstoffatomen von Brenzcatechingruppen).<sup>[18b]</sup>
- [17] a) P. Jacobozzi, E. Dalcanale, *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.

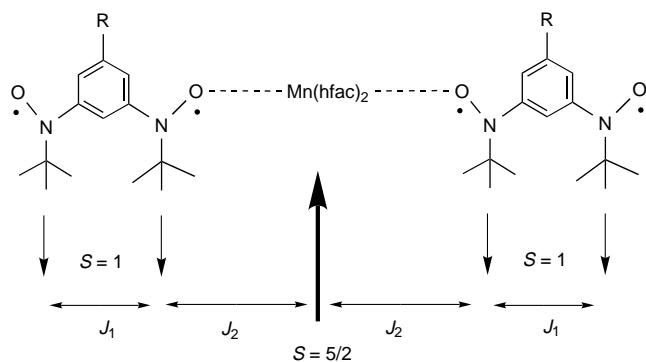
- [18] a) Kristallstrukturanalyse von  $(\text{Me}_4\text{N})_8[\text{Ti}_4\text{L}_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{DMF} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \cdot x\text{Solvans}$ : Die Daten wurden auf einem Siemens SMART-Diffraktometer aufgenommen, das mit einem CCD-Flächen-detektor ausgestattet war.<sup>[25]</sup> Kristallabmessungen  $0.16 \times 0.12 \times 0.12 \text{ mm}^3$ ;  $T = -134^\circ\text{C}$ , graphitmonochromatisierte  $\text{MoK}\alpha$ -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<sup>[26]</sup> integriert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (teXsan<sup>[30]</sup>) und gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXTL). Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen eingeführt. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm SADABS<sup>[28]</sup> durchgeführt (Ellipsenmodell,  $T_{\text{max}} = 0.887$ ,  $T_{\text{min}} = 0.834$ ). Der Mangel an Meßdaten bei hohen Winkeln bedingte eine niedrig aufgelöste Struktur ( $1.1 \text{ \AA}$ ), 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;  $W2 = 0.4189$ ,  $GOF = 3.021$ , max./min. Restelektronendichte  $+2.210/-0.393 \text{ e \AA}^{-3}$  (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  $\text{SnCl}_2$ ) 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.<sup>[1, 2]</sup> 1984 prägten Barron und Vrbancich den Begriff „magnetochiraler Dichroismus“ (MChD) für die Beziehung zwischen der natürlichen optischen Aktivität und dem Circular dichroismus, der durch ein magnetisches Feld induziert wird.<sup>[3]</sup> 1997 beobachteten Rikken und Raupach den MChD-Effekt bei Tris(3-trifluoracetyl-(±)-campherato)europium(III) im paramagnetischen Zustand.<sup>[4]</sup> 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 molekulare aufgebauten Materialien, die chirale Magnete sind.<sup>[1, 5–7]</sup>

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 anzutreiben und auszurichten.<sup>[8–11]</sup> 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.<sup>[12]</sup> Wir konnten mit zweifach einzähnigen Bisaminoxyl-Radikalen als Brückenliganden und Mangan(II)-hexafluoracetylacetonat  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})_2]$  (Schema 1)<sup>[8, 9]</sup> eindimensionale



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

[\*] Prof. Dr. K. Inoue, Dr. H. Kumagai  
Institute for Molecular Science  
Nishigounaka 38, Myoudaiji  
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.