

- [8] Die Schichtabstände wurden aus dem ersten Reflex in den Röntgenpulverbeugungsdiagrammen abgeleitet.  
 [9] G. Alberti, M. G. Bernasconi, M. Casciola, *React. Polym.* **1989**, *11*, 245.  
 [10] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470.  
 [11] Spezifische Oberflächen wurden mit der BET-Methode untersucht. Mesoporen wurden wegen der Reversibilität der Adsorptionsisothermen ausgeschlossen. Angaben über die Volumina der Mikroporen wurden sowohl aus dem t-Plot als auch aus der Horvath-Kawazoe-Analyse erhalten. Die Proben wurden zuvor bei  $10^{-5}$  Torr entgast. Kristallines **1** wurde als nichtporöses Referenzmaterial verwendet.  
 [12] G. Alberti, U. Costantino, R. Vivani, P. Zappelli, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *233*, 95.

## Molekulare Erkennung von $C_{60}$ mit $\gamma$ -Cyclodextrin\*\*

Zen-ichi Yoshida\*, Hideto Takekuma, Shin-ichi Takekuma und Yoshiharu Matsubara

Seitdem  $C_{60}$ , das wir als fußballartiges Molekül, basierend auf dem Konzept der Superaromatizität, vorausgesagt haben<sup>[1a]</sup>, in größeren Mengen hergestellt werden kann<sup>[1b]</sup>, gilt unser größtes Interesse im Zusammenhang mit biomimetischen Untersuchungen von Enzymen<sup>[2, 3]</sup> der molekularen Erkennung von  $C_{60}$  durch hydrophobe Taschen an aktiven Stellen von Enzymen und seinen so hervorgerufenen biologischen Wirkungen<sup>[4]</sup>.

Kürzlich wurde über eine sehr interessante Inhibition einer HIV-1-Protease durch  $C_{60}$ -Derivate berichtet<sup>[5]</sup>. Am Beispiel der Wechselwirkung des  $C_{60}$ -Moleküls mit dem zylindrischen, hydrophoben Hohlraum des  $\gamma$ -Cyclodextrinmoleküls in einem Komplex, der aus  $C_{60}$  und  $\gamma$ -Cyclodextrin ( $\gamma$ -CyD) in Wasser gebildet wird, haben wir uns grundlegend mit der molekularen Erkennung von  $C_{60}$  durch Wirtmoleküle beschäftigt. Eine solche Gast-Wirt-Wechselwirkung wird im allgemeinen im Gleichgewichtszustand in Lösung untersucht, wobei allerdings Komplexe unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen können. Um dies auszuschließen, sollten die Untersuchungen nur mit einem stabilen  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplex definierter Zusammensetzung durchgeführt werden. Daher versuchten wir, einen solchen Komplex herzustellen; die Bildung eines instabilen Komplexes undefinierter Zusammensetzung ist beschrieben<sup>[7]</sup>. Die ersten Untersuchungen zur Komplexbildung, bei denen Fullerenen in Toluol und Cyclodextrine in Wasser gelöst wurden, ergaben zum einen, daß nur  $\gamma$ -CyD aus der Reihe der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -CyDs diesen Komplex bildet, und zum anderen, daß  $\gamma$ -CyD nur  $C_{60}$  in einer Lösung von  $C_{60}$  und  $C_{70}$  erkennt. Letzteres ist besonders interessant, da das  $\gamma$ -CyD-Molekül wegen der Größe seines Hohlraums (Durchmesser der kreisförmigen Öffnung 9 Å) sowohl den  $C_{60}$ -Fußball (Durchmesser 7 Å) als auch den  $C_{70}$ -Rugbyball (Durchmesser am Äquator 7 Å, Polabstand 8 Å) einlagern könnte.

Wir beschreiben nun die erstmalige Synthese eines stabilen, wasserlöslichen  $C_{60}/\gamma$ -CyD(1:2)-Komplexes („zweifach überdachtes Buckminsterfulleren“) und die spektroskopischen Un-

tersuchungen zur Aufklärung der molekularen Erkennung von  $C_{60}$  durch  $\gamma$ -CyD.

Das Verfahren zur Herstellung (vgl. *Experimentelles*<sup>[6, 7]</sup>) des stabilen Komplexes (Proben **A**, **B** und **C**) weist folgende Eigenschaften auf: 1) Eine effiziente Bildung des Komplexes wird dadurch ermöglicht, daß  $C_{60}$  aus der Toluollösung in die wäßrige  $\gamma$ -CyD-Phase überführt wird, wobei man die ungewöhnlich große Löslichkeitsabnahme von  $C_{60}$  in Toluol bei Erwärmung auf 118 °C<sup>[8, 9]</sup> nutzt. 2) Die Wechselwirkungen zwischen einem  $C_{60}$ - und einem  $\gamma$ -CyD-Molekül werden durch die Dehydratisierung des hydratisierten Komplexes im Vakuum und durch Erhitzen verstärkt. Die so erhaltenen Proben **A**, **B** und **C** lassen sich in kristalliner Form ohne Zersetzung aufbewahren. In wäßriger Lösung weisen sie unterschiedliche Stabilitäten auf. Nach 10 h in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur beginnt Probe **A**, aus dem Komplex  $C_{60}$  abzuspalten. Dagegen sind die Komplexe **B** und **C** in wäßriger Lösung mindestens ein bzw. drei Tage stabil. Insbesondere Probe **C** kann daher für Untersuchungen zur molekularen Erkennung von  $C_{60}$  durch  $\gamma$ -CyD verwendet werden.

Eine Kristallstrukturanalyse des  $C_{60}/\gamma$ -CyD(1:2)-Komplexes ( $[\alpha]_D^{20} = +126$ , Probe **C**) konnte noch nicht durchgeführt werden, da die Herstellung von Einkristallen bisher nicht gelang. Aus dem  $^1$ H- und dem  $^{13}$ C-NMR-Spektrum sowie der Elementaranalyse folgt für den Komplex eine zweifach überdachte Struktur (Abb. 1). Belegt wird die molekulare Erkennung durch die von den Proben **A**, **B** und **C** in wäßriger Lösung (pH = 6.8) bei 25 °C aufgenommenen CD-Spektren (Abb. 2). Diese weisen auf eine Chiralitätsinduktion von einem Wirt- ( $\gamma$ -CyD) auf ein Gastmolekül ( $C_{60}$ ) hin, denn  $C_{60}$  ist ein Chromophor, aber achiral,  $\gamma$ -CyD ist hingegen chiral, aber kein Chromophor. Sowohl die positiven (besonders die bei 258 nm), als auch die negativen CD-Banden (besonders die bei 230 nm) werden mit zunehmender Dehydratisierung des

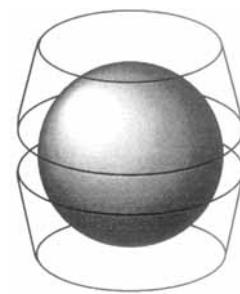


Abb. 1. Modell des  $C_{60}/\gamma$ -CyD(1:2)-Komplexes („zweifach überdachtes Buckminsterfulleren“).

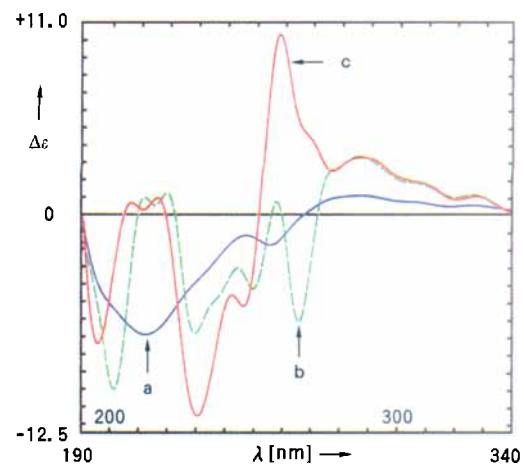


Abb. 2. CD-Spektren des  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplexes in wäßriger Lösung bei 25 °C (pH = 6.8, Konzentration:  $1.0 \text{ mg mL}^{-1}$ , Länge der Meßzelle: 1 mm); a) Probe **A** (ohne Gefriertrocknung):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 212.4, 255.2, 287.4, 305.6, 326.2$ ; b) Probe **B** (nach Gefriertrocknung):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 201.4, 211.8, 219.6, 229.6, 238.4 \text{ sh}, 249.8, 257.6, 265.8, 276.2 \text{ sh}, 286.2, 307.6, 326.0$ ; c) Probe **C** (nach Gefriertrocknung und Trocknung bei 55 °C (24 h)):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = 195.6, 207.0, 216.0, 230.5, 246.0, 257.9, 268.8 \text{ sh}, 287.3, 307.6, 327.2$ .

[\*] Prof. Dr. Z. Yoshida, H. Takekuma, Prof. Dr. S. Takekuma,

Prof. Dr. Y. Matsubara

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering  
Kinki University

3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka 577 (Japan)

Telefax: Int. + 6/727-4301

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research Nr. 05453131) gefördert.

Komplexes intensiver. Dies deutet auf eine Zunahme der Wechselwirkung infolge einer Orbitalsteuerung zwischen  $C_{60}$  und den zunehmend ungeschützt vorliegenden funktionellen Gruppen (-O- und -OH) des  $\gamma$ -Cyclodextrins hin.

Diese Wechselwirkung (Erkennung) läßt sich mit den NMR-Spektren des Komplexes näher deuten. Die chemischen Verschiebungen im 500 MHz- $^1$ H-NMR- und im 125 MHz- $^{13}$ C-NMR-Spektrum für  $\gamma$ -CyD und  $C_{60}/\gamma$ -CyD (Probe C) sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Die erheblichen Tieffeldver-

Tabelle 1.  $^1$ H-NMR (500 MHz,  $D_2O$ ), chemische Verschiebungen  $\delta$  der Protonen der Glucoseeinheiten in  $\gamma$ -CyD und  $C_{60}/\gamma$ -CyD [a] sowie Kopplungskonstanten [b].

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b	$\delta$
$\gamma$ -CyD	5.155	3.698	3.980	3.631	3.907	3.915	3.910	
$C_{60}/\gamma$ -CyD	5.084	3.634	4.220	3.611	3.823	3.980	3.975	
Differenz	-0.071	-0.064	+0.240	-0.020	-0.084	+0.065	+0.065	

[a] Probe C. [b]  $J(1,2) = 4.0$  Hz,  $J(2,3) = J(3,4) = J(4,5) = 10.0$  Hz,  $J(5,6a) = J(5,6b) = 3.0$  Hz,  $J(6a,6b) = 15.0$  Hz,  $J(4,6a) = J(4,6b) = 1.0$  Hz.

Tabelle 2.  $^{13}$ C-NMR (125 MHz), chemische Verschiebungen  $\delta$  der C-Atome in  $C_{60}$  sowie in den Glucoseeinheiten in  $\gamma$ -CyD und  $C_{60}/\gamma$ -CyD [a].

	$C_{60}$	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	$\delta$
$C_{60}$ [b]	143.23							
$\gamma$ -CyD [c]		102.64	72.76	73.92	81.43	73.30	61.23	
$C_{60}/\gamma$ -CyD [c]	144.05	104.59	73.55	74.21	83.38	73.64	61.45	
Differenz	+0.82	+1.95	+0.79	+0.29	+1.95	+0.34	+0.22	

[a] Probe C. [b] In  $[D_6]$ Benzol. [c] In  $D_2O$ .

schreibungen von 0.24 ppm für H-3<sup>[10, 11]</sup> bzw. 1.95 ppm für C-1 und C-4 lassen darauf schließen, daß die spezifische Wechselwirkung, die zur Chiralitätsinduktion und zur Komplexstabilität führt, mit einem Ladungsübergang von einem n-Donor auf das  $C_{60}$ -Molekül verbunden sind (Abb. 3). Als n-Donoren fungieren die Hydroxysauerstoffatome an C-3 und die Ethersauerstoffatome zwischen benachbarten Glucoseeinheiten.

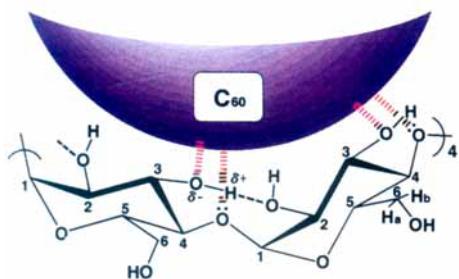


Abb. 3. Wechselwirkungen im  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplex auf der Grundlage eines Molekülmodells und der Kristallstrukturanalysen von  $\gamma$ -CyD und  $C_{60}$ .

Weitere Belege für den Ladungsübergang seien genannt: 1)  $C_{60}$  verhält sich nicht wie eine  $\pi$ -Elektronen-Base (z. B. Benzol), sondern wie ein extrem starker Elektronenacceptor (Elektronenaffinität: 2.7 eV)<sup>[12, 13]</sup>, und sowohl Ether- als auch Alkoholsauerstoffatome bilden als n-Donoren Charge-Transfer-Komplexe mit Iod (Elektronenaffinität: 2.5 eV)<sup>[14]</sup>. 2) Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen OH-Grup-

pen und  $\pi$ -Elektronen-Systemen wurden selbst bei elektronegativ substituierten Arenen (z. B. Benzonitril) und Alkenen (z. B. Acrylnitril) nicht festgestellt<sup>[15]</sup>. 3) Mit Molekülmodellen und Kristallstrukturanalysen von  $\gamma$ -CyD und  $C_{60}$  kann gezeigt werden, daß sich die Ethersauerstoffatome und die fest über H-Brückenbindungen zwischen benachbarten Glucoseeinheiten gebundenen Sauerstoffatome an C-3 (C-3-OH  $\cdots$  O(H)-C-2) in Positionen befinden, die einen Ladungsübergang zum  $C_{60}$ -Molekül begünstigen<sup>[16, 17]</sup>. Da die typischen NIR- und ESR-Spektren<sup>[18, 19]</sup> des  $C_{60}$ -Anions nicht beobachtet wurden, ist der Übergang von weniger als einer Elementarladung anzunehmen.

Die spezifischen Wechselwirkungen, die durch einen Ladungsübergang sowie durch die Größen- und Formerkennung zwischen  $C_{60}$  und biologischen Systemen (z. B. Enzymen, wie die HIV-1-Protease, mit einem Carboxylat-n-Donor als aktivem Zentrum<sup>[5, 20]</sup>) hervorgerufen werden, spiegeln sich vermutlich in den spezifischen biologischen Wirkungen von  $C_{60}$  wider.

### Experimentelles

Eine Lösung von  $\gamma$ -CyD (67 mg, 52  $\mu$ mol) in Wasser (10 mL) wurde mit einer Lösung von  $C_{60}$  (20 mg) (oder  $C_{60}/\gamma$ -CyD (92/8)) in Toluol (10 mL) unter kräftigem Rühren 30 h unter Rückfluß (118 °C) erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die in der wässrigen Phase ausgefallenen Kristalle des  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplexes durch Zentrifugieren abgetrennt. Die purpurroten Kristalle wurden mit kaltem Wasser (10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet (Probe A). Sie wurden dann in 200 mL warmem Wasser (50–60 °C) aufgenommen und unlösliche Bestandteile ( $C_{60}$ ) durch Abspaltung aus dem instabilen  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplex abfiltriert. Die Gefrierrocknung des Filtrats lieferte 40 mg eines stabilen  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplexes (Probe B, HPLC-Reinheit: > 99.8%). Dieser wurde aus Wasser umkristallisiert und anschließend 24 h bei 55 °C getrocknet, wonach man purpurrote tafelförmige Kristalle erhielt (Probe C, stabilster  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplex). Ein ähnliches Ergebnis wurde durch ein wirksames Gefrierrocknungssystem (Labconco LL-6) erzielt. – Probe C: Schmp. > 290 °C,  $[\alpha]_D^{20} = +126$  ( $c = 0.1$  in Wasser) [vgl.  $[\alpha]_D^{20}$  ( $\gamma$ -CyD) = +177 ( $c = 0.1$  in Wasser)]. UV/VIS (Wasser):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\log \epsilon$ ) = 214 (5.10), 231 sh (4.83), 260 (5.08), 332 (4.63), 408 (3.24), 493 sh (2.73), 536 (2.81), 574 sh (2.70), 601 (2.73), 629 sh (2.46); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  (Banden, die bei  $\gamma$ -CyD und  $C_{60}$  nicht auftreten) [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1641, 1430 sh, 1410, 1369, 1335, 1101 sh, 1078, 1026, 937, 731, 581, 527; C-H-Analyse für  $C_{186}H_{190}O_{95}$  ( $C_{60} \cdot 2\gamma$ -CyD  $\cdot$  15  $H_2O$ ): ber.: C, 52.26; H, 5.30; gef.: C, 52.23; H, 4.88.

Die 1:2-Zusammensetzung des  $C_{60}/\gamma$ -CyD-Komplexes wurde durch das Flächenverhältnis der zu  $C_{60}$  und zu  $\gamma$ -CyD gehörenden Peaks im  $^{13}$ C-NMR-Spektrum bestätigt (Einzelpuls ohne Protonenbreitbandentkopplung und ohne NOE). Die NMR-spektroskopischen Daten sprechen für eine symmetrische Struktur des  $C_{60}/\gamma$ -CyD (1:2)-Komplexes (vgl. Abb. 1), da die Signale für die beiden  $\gamma$ -CyD-Einheiten im  $^1$ H- und  $^{13}$ C-NMR-Spektrum nicht aufgespalten wurden.

Ein eingegangen am 17. März 1994 [Z 6767]

- [1] a) Z. Yoshida, E. Osawa, *Aromaticity*, Kagaku-dojin, Kyoto, 1970, S. 74 (in japanischer Sprache); b) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature (London)* 1990, 347, 354.
- [2] a) Z. Yoshida, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76, 311; b) *Nippon Kagaku Zasshi* 1954, 75, 109.
- [3] Z. Yoshida, in *Biomimetic Chemistry* (Hrsg.: D. Dolphin, C. McKenna, Y. Murakami, I. Tabushi), American Chemical Society, Washington, 1980, S. 307.
- [4] Kürzlich konnten wir die herbizide Wirkung von  $C_{60}$  nachweisen.
- [5] S. H. Friedman, D. L. DeCamp, R. P. Sijbesma, G. Srdanov, F. Wudl, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6506.
- [6] Unser Verfahren, durch Erhitzen einer wässrigen Lösung von Probe A reine  $C_{60}$ -Kristalle zu erhalten, ist eine bessere Reinigungsmethode für  $C_{60}$  aus der Extraktion von Ruß mit Toluol als die von Wannerström et al. [7] vorgeschlagene Methode.
- [7] T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wannerström, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 604.
- [8] R. S. Ruoff, R. Malhotra, D. L. Huestis, D. S. Tse, D. C. Lorents, *Nature (London)* 1993, 362, 140.
- [9] Eine erfolgreiche Komplexbildung wird durch die Farbänderung der Toluolphase von purpurrot nach farblos nach dem Erhitzen unter Rückfluß angezeigt.
- [10] Die Tieffeldverschiebung ist nicht auf den Ringstrom des  $C_{60}$ -Moleküls zurückzuführen, da sich hier der diamagnetische und der paramagnetische Ringströme nahezu aufheben [11].
- [11] R. C. Haddon, *Science* 1993, 261, 1545.
- [12] Z. Yoshida, *Petrotech (Tokyo)* 1992, 15, 396.
- [13] Z. Yoshida, I. Dogane, H. Ikehira, T. Endo, *Chem. Phys. Lett.* 1992, 201, 4816.

- [14] P. A. D. de Maine, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1192.  
 [15] a) Z. Yoshida, E. Osawa, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2895; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *37*, 1467; c) *Nippon Kagaku Zasshi* **1966**, *87*, 509; d) E. Osawa, T. Kato, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2803; e) Z. Yoshida, N. Ishibe, H. Ozoe, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4948.  
 [16] Der Cyclodextrinmakrocyclus wird durch intramolekulare H-Brückenbindungen C-3-OH-C-2 zwischen den sekundären OH-Gruppen benachbarter Glucoseneinheiten stabilisiert [17].  
 [17] a) K. Lindner, W. Saenger, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1980**, *92*, 933; b) J. M. MacLennan, J. J. Stezowski, *ibid.* **1980**, *92*, 926; Übersicht; c) W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 344.  
 [18] a) T. Kato, T. Kodama, M. Oyama, S. Okazaki, T. Shida, T. Nakagawa, Y. Matsui, S. Suzuki, H. Shiromaru, K. Yamauchi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 35; b) M. A. Greaney, S. M. Gorun, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7142.  
 [19] D. R. Lawson, D. L. Feldheim, C. A. Foss, P. K. Dorhout, C. M. Elliot, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, L68.  
 [20] M. V. Hosur, T. N. Bhat, D. J. Kempf, E. T. Baldwin, B. Liu, S. Gulnik, N. E. Wideburg, D. W. Norbeck, K. Appelt, J. W. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 847.

## Ferromagnetostrukturelle Beziehungen in den Verbindungen $[\text{Mn}(\text{OC}_6\text{X}_3\text{H}_2)_2(\text{bpy})]_2$ , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}^{**}$

Marcel Wesolek, Daniel Meyer, John A. Osborn\*, André De Cian, Jean Fischer\*, Alain Derory, Patrick Legoll und Marc Drillon\*

Die Suche nach ferromagnetischen molekularen Materialien wird intensiv betrieben<sup>[11]</sup>. Idealerweise müssen in derartigen Strukturen die Spinträger (z. B. organische Radikale<sup>[2]</sup>, Übergangsmetall-Ionen<sup>[3]</sup> oder Hybride aus beiden<sup>[4]</sup>) in Moleküle eingebaut sein, die so funktionalisiert sind, daß bei ihrem Zusammenfügen zu zwei- (oder besser drei-)dimensionalen Netzwerken die resultierende supramolekulare Struktur ebenfalls ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen ermöglicht. Die genauen Faktoren jedoch, die solche erwünschten intermolekularen magnetischen Effekte im festen Zustand bewirken, sind nicht bekannt; ein Orbitalansatz dürfte aber die vielversprechendste Methode sein,<sup>[11d]</sup> um sie vorherzusagen. Das Ziel des Syntheschemikers ist die Herstellung von Molekülen, die die entsprechenden magnetischen Eigenschaften haben, und der Versuch, diese mit strukturellen Eigenschaften in Beziehung zu setzen. Wir stellen hier die Synthesen, Kristallstrukturen und magnetischen Untersuchungen von zwei neuen, zweikernigen Mangan(II)-Komplexen vor, die, obwohl sie eher einfach funktionalisierte Liganden tragen, sowohl intramolekulare als auch intermolekulare ferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen.

[\*] Prof. Dr. J. A. Osborn, Dr. M. Wesolek, Dr. D. Meyer  
 Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse  
 U.R.A. 424 CNRS  
 Institut Le Bel, Université Louis Pasteur

4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)  
 Telefax: Int. + 88 41 61 71

Prof. Dr. J. Fischer, Dr. A. De Cian  
 Laboratoire de Cristallochimie et de la Chimie Structurale

Institut Le Bel, Université Louis Pasteur

Dr. M. Drillon, Ing. A. Derory, Dr. P. Legoll  
 IPCMS, Groupe de Chimie des Matériaux Inorganiques  
 UM-380046-EHICS

1, rue Blaise Pascal, Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Prof. Dr. A. Herr und Ing. R. Poinsot für die Messungen mit dem SQUID-Magnetometer und J.-P. Lambour für die Messungen der Wärmekapazität.

Die Komplexe **1** und **2** werden in einer zweistufigen Reaktion hergestellt: Zunächst wird  $[\text{MnBr}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  mit zwei Äquivalenten des Natriumsalzes des entsprechenden 2,4,6-trisubstituierten Phenols in THF umgesetzt, und dann nach dem Abfiltrieren des gebildeten  $\text{NaBr}$  ein Äquivalent Bipyridin zugegeben. Für die Kristallstrukturanalyse und die magnetischen Messungen geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus heißem Acetonitril erhalten.

$[\text{Mn}(\text{OC}_6\text{X}_3\text{H}_2)_2(\text{bpy})]_2$  **1**,  $\text{X} = \text{Cl}$ ; **2**,  $\text{X} = \text{Br}$ ; bpy = Bipyridin

Die kristallographisch bestimmten Strukturen<sup>[5]</sup> von **1** und **2** (Abb. 1) zeigen einen im wesentlichen identischen dimeren Kern,

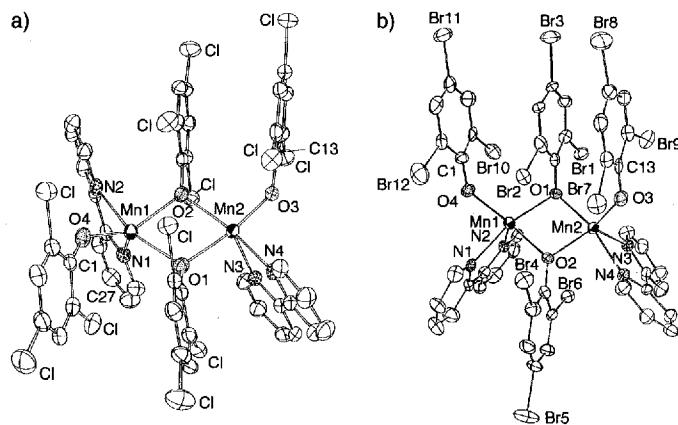


Abb. 1. Strukturen von **1** (a) und **2** (b) im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **1** (**2**):  $\text{Mn1-N1}$  2.232(4) (2.241(7)),  $\text{Mn1-N2}$  2.250(4) (2.218(6)),  $\text{Mn2-N3}$  2.209(4) (2.235(6)),  $\text{Mn2-N4}$  2.248(4) (2.248(6)),  $\text{Mn1-O1}$  2.123(3) (2.160(5)),  $\text{Mn1-O2}$  2.139(3) (2.198(5)),  $\text{Mn1-O4}$  1.996(3) (2.039(5)),  $\text{Mn2-O1}$  2.173(3) (2.178(5)),  $\text{Mn2-O2}$  2.125(3) (2.120(5)),  $\text{Mn2-O3}$  2.045(3) (2.024(5)), C-X zwischen 1.727(5) und 1.748(5) (1.875(7) und 1.921(8)), Mittelwert 1.737(5) (1.896(7)),  $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$  3.369(1) (3.424(2)),  $\text{Mn1-O2-Mn2}$  104.8(1) (104.9(2)),  $\text{Mn1-O1-Mn2}$  103.7(1) (104.2(2)),  $\text{O1-Mn1-O2}$  75.3(1) (74.6(2)),  $\text{O1-Mn2-O2}$  74.5(1) (75.8(2)),  $\text{Mn1-O4-C1}$  137.0(1) (138.4(5)),  $\text{Mn2-O3-C13}$  132.4(3) (137.9(5)),  $\text{N1-Mn1-N2}$  73.5(1) (73.7(2)),  $\text{N3-Mn2-N4}$  74.1(1) (73.1(2)),  $\text{N1-Mn1-O4}$  114.9(1) (85.7(2)),  $\text{N2-Mn1-O4}$  87.4(1) (103.7(2)),  $\text{N3-Mn2-O3}$  90.1(1) (110.0(2)),  $\text{N4-Mn2-O3}$  102.4(1) (86.0(2)).

in dem zwei äquivalente  $\text{Mn}^{II}$ -Ionen symmetrisch durch zwei Phenoxyliganden verbrückt werden. Die Mn-Mn-Abstände und die Innenwinkel des Mn-O-Mn-Kerns sind in den beiden Komplexen sehr ähnlich. Jedes Mn-Ion ist zusätzlich durch einen terminalen Phenoxyliganden und einen Bipyridinliganden koordiniert, was zu einer hochgradig verzerrten trigonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie an jedem Mn-Ion führt. Die Anordnung der Liganden in **1** und **2** unterscheidet sich jedoch deutlich. In **1** hat jeder terminale Phenoxyligand Stapelwechselwirkungen mit einem zu ihm parallel angeordneten Brückenliganden: Die Diederwinkel  $\varphi$  zwischen den aromatischen Ringen betragen 7.3(8) und 12.7(5)°, die C-C-Abstände liegen zwischen 3.26 und 3.79 Å. In **2** dagegen bilden die beiden terminalen Phenoxyliganden und einer der Brückenliganden einen intramolekularen Stapel aus drei parallelen Phenoxy-Einheiten mit Diederwinkeln von 0.6 und 6.9° und C-C-Abständen zwischen 3.27 und 3.51 Å.

**1** und **2** bilden im Kristall Ketten, in denen die Bipyridinliganden jedes Dimers intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit den Bipyridinliganden der benachbarten Dimere in der Kette eingegangen sind (Abb. 2). Sowohl in **1** als auch in **2** werden zwei