

Benzophenon (255 mg, 1.4 mmol) in THF entstand innerhalb weniger Minuten eine blaue Lösung. Diese wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und unter vermindertem Druck eingengt. Bei Zugabe von Hexan fiel **1** in Form blauer, blockartiger Kristalle aus (510 mg, 0.54 mmol, 77%). Elementaranalyse: ber. für $C_{44}H_{74}N_9O_3P_3Ca$: C 56.09, H 7.92, N 13.38; gef. C 55.81, H 8.03, N 13.33.

Eingegangen am 21. Januar 1997 [Z 10014]

Stichworte: Arene · Calcium · Radikale · Reduktionen · Strukturaufklärung

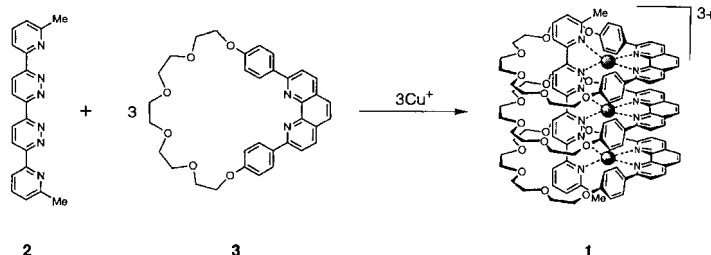
- [1] Für frühe Beispiele für die Bildung von Ketylen siehe: a) F. Bechman, T. Paul, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, 266, 1; b) W. Schlenk, T. Weichel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 1182; c) W. Schlenk, A. Thal, *ibid.* **1913**, 46, 2840.
- [2] Für eine Übersicht über Metallketyl-vermittelte organische Synthesen siehe: a) A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2442; b) T. Wirth, *ibid.* **1996**, 35, 61 bzw. **1996**, 108, 65; c) J. W. Huffman in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 104; d) G. M. Robertson in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg. B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 563; e) J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513; f) B. E. Kahn, R. T. Riecke, *ibid.* **1988**, 88, 733; g) S. K. Pradhan, *Tetrahedron* **1986**, 42, 6351; h) J. W. Huffman, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 399; i) J. E. McMurry, *ibid.* **1983**, 16, 405; *ibid.* **1974**, 7, 281; j) H. O. House, *Modern Synthetic Reactions*, 2. Aufl., W. A. Benjamin, Menlo Park, CA, **1972**, S. 145.
- [3] a) Z. Hou, T. Miyano, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4421; b) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, 53, 906; c) Z. Hou, A. Fujita, H. Yamazaki, Y. Wakatsuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2503; d) *ibid.* **1996**, 118, 7843; e) Z. Hou, Y. Wakatsuki, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, im Druck.
- [4] Natriumbenzophenonketyl wird z. B. bei der Dehydrierung und Deoxygenierung von etherhaltigen Lösungsmittelgemischen verwendet.
- [5] Für spektroskopische Untersuchungen von Benzophenonketylen siehe: a) P. H. Rieger, G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 2811; b) P. B. Ayscough, R. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5412; c) N. Hirota, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2538; d) N. Hirota, *ibid.* **1967**, 89, 32; e) R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp, H. Y. Geise, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 248; f) K. J. Covert, P. T. Wolczanski, S. A. Hill, P. J. Krusic, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 66.
- [6] R. S. P. Coutts, P. C. Wailes, R. L. Martin, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 50, 145.
- [7] J. Takats, *J. Alloys Compounds*, im Druck.
- [8] Nur die Strukturen von Natrium- und Samarium-Ketylkomplexen sind beschrieben siehe Lit.[3].
- [9] Für spektroskopische Untersuchungen von Erdalkalimetall-Ketylen siehe: a) S. W. Mao, N. Hirota, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 22, 26; b) S. W. Mao, K. Nakamura, N. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5341; siehe auch Lit. [5c].
- [10] Kristallstrukturdaten von **1**: $C_{44}H_{74}N_9O_3P_3Ca$, $M_r = 942.14$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 10.953(2)$, $b = 11.812(2)$, $c = 22.360(5)$ Å, $\alpha = 93.09(2)$, $\beta = 93.36(2)$, $\gamma = 108.90(2)^\circ$, $V = 2724(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.432$ cm⁻¹, 10383 gemessene Reflexe, davon 9566 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.06$), empirische Absorptionskorrektur (max.: 0.997, min.: 0.896), $R = 0.0867$ ($R_w = 0.890$) für 3929 Daten mit $I > 2\sigma(I)$ und 559 verfeinert gegen $|F|$, max. Restelektronendichte: 0.66. Der Kristall wurde in einer dünnwandigen Glaskapillare unter N₂ versiegelt. Die Daten wurden mit einem Mac-Science-MXC3K-Diffraktometer gesammelt (20°C, MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -2 θ -Modus, $1.5 \leq \theta \leq 27.5^\circ$) und hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92 im CRYSTAN-GM-Programmpaket). Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert, Blockmatrix-Verfeinerung, Kleinst-Fehlerquadrat-Methode ($\Sigma(|F_o| - |F_c|)^2$). Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100217“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1141.
- [12] Die Ähnlichkeit der Längen von M-O(Fluorenonketyl)- und M-OAr-Bindungen wurde schon früher festgestellt, siehe Lit.[3].
- [13] E. B. Fleischer, N. Sung, S. Hawkinson, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 4311.
- [14] Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus einem Alkohol durch ein Fluorenonketyl wurde bereits zuvor festgestellt, siehe Lit.[3d].

Synthese und Struktur eines durch Multikomponenten-Selbstorganisation erhaltenen dreikernigen [4]Pseudorotaxans

Paul N. W. Baxter, Hanadi Sleiman, Jean-Marie Lehn* und Kari Rissanen

Der Aufbau ineinander verschlungener molekularer Einheiten wie der Pseudorotaxane, Rotaxane und Catenane ist gegenwärtig wegen der faszinierenden Synthese- und Strukturaspekte von großem Interesse.^[1, 2] Kürzlich gemachte Entdeckungen könnten z. B. für die Materialwissenschaften und das Design supramolekularer Vorrichtungen^[3] wie neuer Polymer-Composite^[4] sowie für die Entwicklung einfacher mechanischer molekularer Prozesse^[5] von Bedeutung sein. Versuche zur Synthese von Rotaxanen beruhten anfänglich auf statistischen Methoden, spätere supramolekulare Ansätze allerdings auf intermolekularen Wechselwirkungen z. B. Anziehungskräften zwischen Arenen,^[2, 6] Wasserstoffbrückenbindungen^[7] und Metallionen-Koordination;^[2, 8] diese Ansätze waren die effizientesten Methoden zur Herstellung ineinander verschlungener Verbindungen. Rotaxane und Pseudorotaxane, die Metallionen einschließen, bilden eine besonders interessante Klasse supramolekularer Verbindungen, die bemerkenswerte physikochemische Eigenschaften (Redox-, optisches und magnetisches Verhalten) aufweisen sollten. Darüber hinaus kann das durch Metallionen gesteuerte Auffädeln genutzt werden zum Aufbau linearer Anordnungen von Metallionen mit exakt festgelegten Ionenabständen, wie es in anorganischen Stapelstrukturen vorkommt.^[9] Dieser Weg könnte einen Zugang zu durch Selbstorganisation entstandenen Pseudorotaxanen eröffnen, in denen lineare Ketten von Metallionen in Oxidationsstufen auftreten, die – wegen der Tendenz zur Dissoziation – in Gegenwart nichtmakrocyclischer Liganden nicht erhalten werden können.

Wir berichten hier über die in hoher Ausbeute gelungene Herstellung (Schema 1) und die Kristallstrukturanalyse des tri-



Schema 1. Bildung von **1** durch Selbstorganisation.

nuclearen [4]Pseudorotaxans **1**. In einer früheren Arbeit beschrieben wir Metallorotaxane, die lineare Oligobipyridine als Zentraleinheit enthielten,^[10] wobei benachbarte Metallionen an

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. P. N. W. Baxter
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
CNRS URA 422
Telefax: Int. + 3/8841-1020
E-mail: lehn@chimie.u-strasbg.fr
Dr. H. Sleiman
Department of Chemistry, American University of Beirut, Beirut (Libanon)
Dr. K. Rissanen
Department of Chemistry, University of Jyväskylä, FIN-Jyväskylä (Finnland)

gegenüberliegenden Seiten der Ligandenstapel in einer *trans*-Konformation vorlagen (im festen Zustand). Dagegen sollte der Ligand **2** mit seinen Pyridazin-Einheiten ein Pseudorotaxan liefern, bei dem sich die Metallionen in einer all-*syn*-Anordnung auf der gleichen Seite von **2** befinden und kleinere Abstände zueinander aufweisen. Diese Strukturänderung könnte die elektronische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren verstärken und diese Komplexe als potentielle Komponenten für molekulare Vorrichtungen attraktiver machen.

Durch Mischen von **2**, **3** und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ im Verhältnis 1:3:3 in $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeNO}_2:\text{MeCN}$ (3:2:1) wurde **1** in $\geq 94\%$ Ausbeute gebildet. Der starre, stabförmige Ligand **2** und der makrocyclische Ligand **3** wurden nach Lit.^[11, 12] synthetisiert. Die Struktur des Reaktionsprodukts **1** wurde durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, FAB-Massenspektrometrie (Tabelle 1) sowie Kristallstrukturanalyse bestätigt. Die Analyse der

die Signale der Phenanthrolinringprotonen (H3,8; H4,7; H5,6) waren jeweils im Verhältnis 2:1 aufgespalten. Demnach sind zwei Liganden **3** außen und einer ist innen angeordnet. Die *ortho*-Protonen des Phenylrings des inneren Liganden werden am stärksten abgeschirmt, wie es für die am weitesten im Inneren von **1** befindlichen Protonen zu erwarten ist. Die Protonen des Liganden **2** lieferten fünf Signale, ein Hinweis darauf, daß für die Protonen von **2** nur eine chemische Umgebung vorliegt; das Intensitätsverhältnis zu den Signalen von **3** betrug 1:2:1 ($2:3_{\text{außen}}:3_{\text{innen}}$). Das FAB-Massenspektrum des in CH_2Cl_2 gelösten Reaktionsprodukts wies drei Peaks bei m/z 2520.6, 2375.6 und 2230.6 auf, die auf die Kationen $\{[\text{Cu}_3(\text{2})(\text{3})_3](\text{PF}_6)_2\}^+$, $\{[\text{Cu}_3(\text{2})(\text{3})_3](\text{PF}_6)\}^{2+}$ und $\{[\text{Cu}_3(\text{2})(\text{3})_3]\}^{3+}$ zurückzuführen sind. Oberhalb von m/z 2520.6 traten keine Peaks auf, unterhalb dagegen solche, wie sie für teilweise entfädelte Verbindungen charakteristisch sind.

Gemäß Kristallstrukturanalyse des Produkts handelte es sich tatsächlich um das trinucleare [4]Pseudorotaxan **1** (Abb. 1).^[13] Das Kation ist, gemessen an seiner van-der-Waals-Oberfläche, annähernd würfelförmig ($16 \times 16 \times 15.5$ Å). Drei Liganden **3** sind auf einen Liganden **2** aufgefädelt, der durch die inneren Hohlräume der drei Makrocyclen **3** hindurchreicht. Die drei Cu^+ -Ionen, von denen jedes mit **2** und einem Liganden **3** koordiniert, sind nicht linear, sondern wegen der Krümmung von **2** leicht gebogen angeordnet (mit einem Cu1-Cu2-Cu3 -Winkel von 160.69°).^[16]

Das [4]Pseudometallorotaxan **1** entsteht durch die korrekte Selbstorganisation von sieben Komponenten, wobei das Aufhängen der drei Liganden **3** auf die Achse **2** durch die Metallionen vermittelt wird. Die zehn anziehenden Kanten-Seiten- und Seiten-Seiten-Wechselwirkungen der aromatischen Ringe tragen ebenfalls zur Stabilisierung der gebildeten Überstruktur bei. Die Stabilität von **1** wurde auch in UV/Vis-spektroskopisch kontrollierten Verdünnungsexperimenten deutlich, da bis zu Konzentrationen von $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ in CH_2Cl_2 kein merkliches Entfädeln innerhalb von zehn Tagen stattfand. Ein Kontrollversuch unter Bedingungen, die mit denen der Synthese von **1** übereinstimmten, lieferte nicht $[\text{Cu}_3(\text{2})(\text{4})_3](\text{PF}_6)_3$ aus **2**, **4** und $[\text{Cu}(\text{MeCN})]\text{PF}_6$ (1:3:3). Gemäß ^1H -NMR-Spektrum des Produkts entstanden $[\text{Cu}(\text{4})_2]^+$ und eine komplexe Mischung aus Verbindungen, die **2**, **4** und Cu^+ -Ionen enthielten. Für den Aufbau multinuclearer Cu^+ -Ionen-Stapel ist demnach die Selbstorganisation eines Pseudorotaxans erforderlich.

Wir haben ein dreikerniges Pseudorotaxan mit stapelförmig angeordneten Liganden synthetisiert, bei dem die Metallionen einander nahe benachbart sind. Mit dem beschriebenen Verfah-

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von $1(\text{PF}_6)_3$.

^1H -NMR (CD_3NO_2 , 500 MHz, 20°C): δ = 9.212 (d, $J(\text{H}3',\text{H}4') = 9.3$ Hz, 2-H3'), 9.159 (d, $J(\text{H}4',\text{H}3') = 9.3$ Hz, 2-H4'), 8.527 (d, $J(\text{H}3,\text{H}4) = 8.1$ Hz, 2-H3), 8.192 (d, $J(\text{H}4,\text{H}3) = J(\text{H}7,\text{H}8) = 8.3$ Hz, $3_{\text{außen}}\text{-H}4/7$), 8.153 (t, $J(\text{H}3,\text{H}4,\text{H}5) = 7.9$ Hz, 2-H4), 8.096 (d, $J(\text{H}4,\text{H}3) = J(\text{H}7,\text{H}8) = 8.4$ Hz, $3_{\text{innen}}\text{-H}4/7$), 7.908 (s, $3_{\text{innen}}\text{-H}5/6$), 7.812 (s, $3_{\text{außen}}\text{-H}5/6$), 7.498 (d, $J(\text{H}3,\text{H}4) = J(\text{H}8,\text{H}7) = 8.3$ Hz, $3_{\text{außen}}\text{-H}3/8$), 7.444 (d, $J(\text{H}5,\text{H}4) = 7.7$ Hz, 2-H5), 7.284 (d, $J(\text{H}3,\text{H}4) = J(\text{H}8,\text{H}7) = 8.3$ Hz, $3_{\text{innen}}\text{-H}3/8$), 6.678 (d, $J(\text{ortho-H},\text{meta-H}) = 8.6$ Hz, $3_{\text{außen}}\text{-ortho-H}$), 6.422 (d, $J(\text{ortho-H},\text{meta-H}) = 8.7$ Hz, $3_{\text{innen}}\text{-ortho-H}$), 6.215 (d, $J(\text{meta-H},\text{ortho-H}) = 8.8$ Hz, $3_{\text{innen}}\text{-meta-H}$), 6.171 (d, $J(\text{meta-H},\text{ortho-H}) = 8.7$ Hz, $3_{\text{außen}}\text{-meta-H}$), 4.125–3.600 (m, $3_{\text{innen/außen}}\text{-H}(\text{CH}_2)$), 1.711 (s, 2- CH_3). Alle CH_3 - und Ringprotonensignale von 2 im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes 1 stehen für magnetisch und chemisch äquivalente Paare von Protonen am Liganden; ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 75 MHz, 20°C): δ = 165.839, 165.346, 163.068, 162.577, 162.289, 161.219, 157.959, 152.301, 147.940, 147.499, 144.381, 143.766, 143.249, 136.826, 135.345, 134.143, 133.980, 133.936, 133.752, 133.597, 133.074, 132.944, 132.241, 131.643, 129.630, 129.293, 127.772, 119.691, 119.220 (aromatische Kohlenstoffatome); 75.690, 75.608, 75.457, 75.346, 75.268, 74.617, 74.141, 73.496 (CH_2); 28.496 (CH_3); FAB-MS (CH_2Cl_2): m/z (relative Intensität in %): 2520.6 (0.5) $[\text{Cu}_3(\text{2})(\text{3})_3](\text{PF}_6)_2^+$, 2375.6 (0.7) $[\text{Cu}_3(\text{2})(\text{3})_3](\text{PF}_6)^+$, 2230.6 (0.1) $[\text{Cu}_3(\text{2})(\text{3})_3]^{2+}$, 1745.4 (2.3) $[\text{Cu}_2(\text{2})(\text{3})_2](\text{PF}_6)^+$, 1600.5 (1.1) $[\text{Cu}_2(\text{2})(\text{3})_2]^{2+}$, 1115.3 (1.2) $[\text{Cu}_2(\text{2})(\text{3})_2]^{2+}$, 969.3 (12.0) $[\text{Cu}(\text{2})(\text{3})]^+$, 629.2 (100) $[\text{Cu}(\text{3})]^+$; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ (e in $\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$) = 286.0 (81320), 321.0 (102480), 478.0 nm (8073); C,H,N-Analyse: ber. für $\text{C}_{122}\text{H}_{118}\text{Cu}_3\text{F}_{18}\text{N}_{12}\text{O}_{18}\text{P}_3$: C 54.97, H 4.46, N 6.30; gef.: C 54.79, H 4.33, N 6.24.
--

^1H -NMR-Spektren ergab, daß die Protonen von **3** in zwei chemischen Umgebungen vorkommen. So waren die Signale der *ortho*- und *meta*-Phenylringprotonen, die als zwei Dubletts auftreten, in zwei Gruppen im Verhältnis 2:1 aufgespalten. Auch

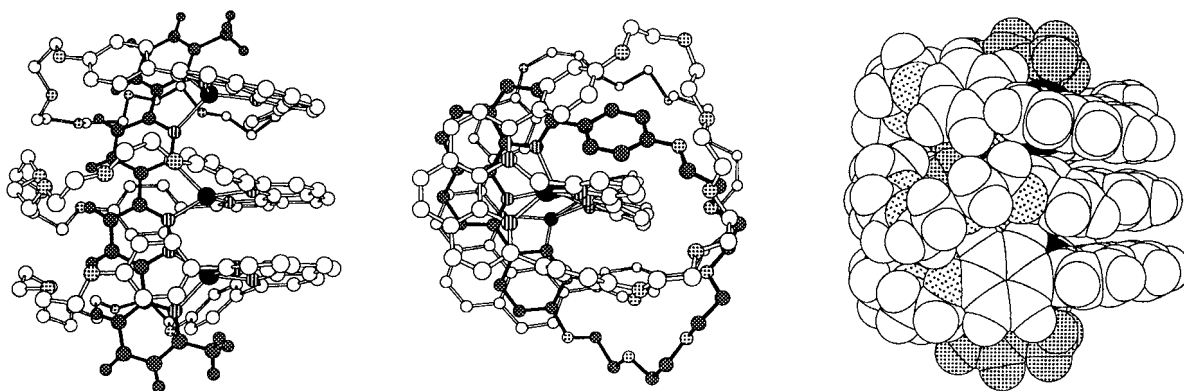
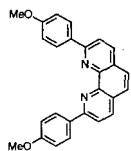


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; links: Seitenansicht, der Zentralligand **2** ist schwarz hervorgehoben (der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome von **3** nicht dargestellt); in der Mitte: Kugel-Stab-Darstellung entlang der Längsachse von **2** (der mittlere Makrocyclen **3** wurde hervorgehoben, die Wasserstoffatome sind nicht wiedergegeben); rechts: Kalottenmodell in Seitenansicht. Beschriftung der Atome in der linken Struktur von unten nach oben: Cu1 bis Cu3, N1 bis N6, C-C-Bindungen C6-C7, C10-C11 und C14-C15 zwischen aufeinanderfolgenden Ringen.



4

ren sollte der Aufbau anderer Molekülstapel mit unterschiedlichen Metallzentren gelingen, die durch eine sequentielle Synthese (die allerdings die Herstellung Ru^{II}-haltiger Doppel- und Dreifachstapel ermöglicht^[9]) oder durch die Selbstorganisation aus Mischungen nicht-makrocyclischer Komponenten nicht zugänglich sind. Metallopseudorotaxane wie **1** weisen möglicherweise neuartige elektro- und photochemische sowie Oberflächeneigenschaften auf und ihr Einbau in komplexere supramolekulare Strukturen scheint möglich.

Experimentelles

Zu einer Mischung aus **2** (5.0 mg, 1.47×10^{-5} mol), **3** (25.0 mg, 4.41×10^{-5} mol) und $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ (16.5 mg, 4.42×10^{-5} mol) wurden unter Argon mit einer Spritze 1.5 mL CH_2Cl_2 gegeben, und die dunkelbraune Lösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 1.5 mL MeCN mit einer Spritze zugefügt und die Mischung bei 60 °C 96 h gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 3 mL CH_2Cl_2 gelöst, durch einen mikroporösen Filter filtriert und das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt, wobei ein dunkelbrauner, glasiger Feststoff erhalten wurde. Ein ¹H-NMR-Spektrum (CD_3NO_2) ergab, daß das Produkt zu $\geq 80\%$ aus $1(\text{PF}_6)_3$ bestand [17]. Das Produkt wurde durch Umkristallisieren aus $\text{MeNO}_2/\text{Benzol}$ über Flüssig-Flüssig-Diffusion gereinigt. Die innerhalb von drei Monaten gebildeten Kristalle wurden durch Vakuumfiltration isoliert, mit Benzol gewaschen und an der Luft sowie anschließend 48 h bei 2×10^{-6} Torr und 90 °C getrocknet. Es wurden 0.019 g (49%) $1(\text{PF}_6)_3$ in Form dunkelbraunroter würfelförmiger Kristalle erhalten.

Eingegangen am 16. Januar 1997 [Z10001]

Stichworte: Kupfer · Pseudorotaxane · Selbstorganisation

- [1] D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3161; H. Ogino, *New. J. Chem.* **1993**, 17, 683.
- [2] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9, Elsevier, UK, **1996**, Kap. 2; D. B. Amabilino, F. M. Raymo, J. F. Stoddart in *ibid.*, Kap. 4.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 8.
- [4] H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 852; I. Yamaguchi, K. Osakada, T. Yamamoto, *ibid.* **1996**, 118, 1811.
- [5] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9399; M. Asakawa, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 976; R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, 108, 1056 bzw. **1996**, 35, 978, zit. Lit.
- [6] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1155, Abschnitt 4.4.
- [7] F. Vögtle, R. Jäger, M. Händel, S. Ottens-Hildebrandt, W. Schmidt, *Synthesis* **1996**, 353; P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 1483; M. Asakawa, P. R. Ashton, G. R. Brown, W. Hayes, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 37.
- [8] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 801; J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Solladié, A.-M. Albrecht-Gary, M. Meyer, *New J. Chem.* **1995**, 19, 409; J.-C. Chambron, S. Chardon-Noblat, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 2343; N. Solladié, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 906.
- [9] G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1122; G. S. Hanan, C. R. Arana, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1292.
- [10] H. Sleiman, P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715.
- [11] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284.
- [12] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, 46, 503.
- [13] Kristallstrukturdaten für $[\text{I}(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$: $M_r = 2979.346$ (der kristallographisch ermittelte Wert für M , betrug 2977.24, da die Positionen der H-Atome der eingeschlossenen Wassermoleküle weder ermittelt noch berechnet werden konnten), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 18.239(3)$, $b = 19.766(2)$, $c = 20.572(2)$ Å, $\alpha = 69.53(1)$, $\beta = 83.85(1)$, $\gamma = 85.22(1)^\circ$, $V = 6915(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.433$ g cm⁻³, $F(000) = 3079$, $T = 296 \pm 1$ K. Kristalle von **1** wurden durch langsame Diffusion von Benzol in eine Nitromethanolösung des Komplexes bei 293 K erhalten. Die Daten wurden von einem Kristall der Größe $0.40 \times 0.40 \times 0.50$ mm aufgenommen (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$ Å, Graphit-Monochromator): 17 515 Reflexe, davon 16 859 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.007$), $\omega/2\theta$ -Scan, $2\theta = 44^\circ$ ($h: 0 \rightarrow 19$, $k: -20 \rightarrow 20$, $l: -21 \rightarrow 21$). 10 912 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ wurden zur Verfeinerung verwendet. Lp- und Absorptionskorrektur mit Psi-Scans, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.585$ mm⁻¹. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS) [14] und einer Blockmatrix-Verfeinerung in sieben Blöcken unterworfen [15]. Die H-Atome wurden in ihre theoretischen Positionen gesetzt (C-H-Abstand 1.0 Å, isotroper Temperaturfaktor 8.0 Å²) und in die endgültigen Strukturfaktorberechnungen einbezogen, allerdings nicht verfeinert; $F_0/\text{Parameter-Verhältnis}$ 6.09, endgültiger R -Wert 0.055, $R_w = 0.064$ für 1793 Parameter: $w = w' [1.0 - (\Delta F/\sigma F)^2]^2$, wobei w' das Tschebyscheff-Polynom für F_e ist mit den drei Koeffizienten 12.9, -2.42 und 10.4. $S = 1.15$, Konvergenz, max. Shift/Fehler < 0.08; max. Elektronendichte 0.77 e Å⁻³. Die Kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100241“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [14] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing*, Vol. 3 (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford University Press, Oxford, England, **1985**, S. 175.
- [15] D. Watkin, J. R. Carruthers, P. W. Betteridge, *CRYSTALS*, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, England, **1990**.
- [16] Die Kernverbindungsachse der drei Cu-Ionen verläuft wegen der Krümmung von **2** nicht linear. Diese Krümmung hat folgende Ursachen: Zum einen sind die sechs Stickstoffatome von **2** in einem leicht gekrümmten Bogen angeordnet (senkrecht zur mittleren Ebene gesehen), da die Pyridazinringe wegen der verkürzten N=N-Bindung keine regulären Sechsecke bilden. Zum anderen sind die aromatischen Ringe von **2** gekrümmt und gegeneinander verdreht, so daß **2** eine verdreht sichelartige Form annimmt (bei Sicht auf die mittlere Ebene, senkrecht zur Längsachse). Die Torsionswinkel betragen 14.36 (N1-C6-C7-N2), 12.84 (N3-C10-C11-N4) und 19.44° (N5-C14-C15-N6). Die Phenanthrolinringe sind im Komplex mit dem Zentralliganden **2** nicht periplanar (Abb. 1 b), sondern deutlich gestaffelt angeordnet, die Torsionswinkel wurden zu 35.56 (D1-Cu1-Cu2-D2), 76.90 (D2-Cu2-Cu3-D3) und 39.07° (D1-Cu1-Cu3-D3) ermittelt; D1, D2 und D3 sind die Zentren der mittleren Sechsringe der Phenanthrolin-Einheiten, an die die Cu-Ionen Cu1, Cu2 und Cu3 koordinieren. Entlang der Achse von **2** gesehen, befinden sich die äußere Phenanthrolin-Einheit, die an Cu3 koordiniert, und die innere auf gegenüberliegenden Seiten der mittleren Ebene von **2**, während der verbleibende äußere Phenanthrolinrest nahezu zentral angeordnet ist. Wegen der relativ kurzen Cu-Cu-Abstände (Cu1-Cu2 3.597, Cu2-Cu3 4.268, Cu1-Cu3 7.753 Å) können die Phenylringe der drei Liganden **3** nicht koplanar zu **2** angeordnet sein. Die gestaffelte Anordnung der makrocyclischen Liganden um **2** herum ist eine Möglichkeit, die sterische Spannung zwischen den Phenylringen der drei Liganden **3** zu minimieren. Die Verschiebungen der Liganden **3** relativ zueinander führen zu fünf stabilisierenden Seite-Seite-Wechselwirkungen zwischen **2** und den Phenylringen von **3** sowie zu zwei weiteren Seite-Seite- und drei Kante-Seite-Wechselwirkungen (≤ 3.4 Å) zwischen den Phenylringen von **3**. Dennoch wird diese hochunsymmetrische Umgebung der Liganden **3** nicht im ¹H-NMR-Spektrum deutlich, vermutlich da bei Raumtemperatur schnelle Rotationsoszillationen auftreten. Die große Bandbreite der N(2)-Cu-N(3)-Bindungswinkel von 108.1(2)–134.9(2)° ist ein Hinweis darauf, daß sich die Cu⁺-Ionen wegen der Staffelung der Liganden **3** entlang **2** in stark verzerrten tetraedrischen Koordinationspolyedern befinden. Allerdings sind die Abstände der Cu-N-Bindungen mit 1.973(4)–2.169(4) Å nicht ungewöhnlich. Ein einzelnes, im Kation eingeschlossenes Wassermolekül bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu drei Sauerstoffatomen des mittleren Liganden **3** (O(H₂O)-O(3)-Abstände 2.95–3.05 Å).
- [17] Weitere Versuche zur säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel oder Aluminiumoxid mit einer Vielzahl von Elutionsmitteln führten zu raschem Entfädeln und weitgehender Zersetzung des trinuclearen [4]Pseudorotaxans $1(\text{PF}_6)_3$.