

Stichwörter: Biphenyle · Calixarene · Makrocyclen · Stereochemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] Eine Übersicht über Calixarene: V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713.
- [2] Eine Übersicht über Doppelcalixarene: Z. Asfari, J. Weiss, J. Vicens, *Synlett* **1993**, 719.
- [3] Einige Ausnahmen sind die an einer ArCH_2Ar -Gruppe verbrückten Doppelcalixarene: a) O. Aleksik, S. E. Biali, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5670; b) *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, **1991**, S. 60.
- [4] Ein Spezialfall für Mehrfachcalixarene sind die „anellierten“ Calixarene von Böhmer et al., bei denen sich die beiden Makrocyclen zwei benachbarte Phenolringe teilen: V. Böhmer, R. Dörrenbächer, M. Frings, M. Heydenreich, D. de Paoli, W. Vogt, G. Ferguson, I. Thondorf, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 549.
- [5] Neuere Beispiele, die in Lit.^[1,2] nicht enthalten sind: O. Struck, L. A. J. Chrisstoffels, R. J. W. Lugtenberg, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2487; J. A. Perez-Adelmar, H. Abraham, C. Sanchez, K. Rissanen, P. Prados, J. de Mendoza, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1088; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1009; M. A. McKervey, M. Pitarch, *Chem. Commun.* **1996**, 1689; A. Siepen, A. Zett, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1996**, 757; P. Lhotak, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 645; P. Lhotak, M. Kawaguchi, A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12399; A. Arduini, S. Fanni, G. Manfredi, A. Pochini, R. Ungaro, A. R. Sicuri, F. Ugozzoli, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1448; F. Ohseto, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 1103; H. Ross, U. Lüning, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2555.
- [6] Der kürzeste bisher verwendete Spacer ist eine CH_2 -Gruppe: K. Araki, K. Hisaichi, T. Kanai, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1995**, 569.
- [7] Die *para*-Positionen (upper rim) eines Calixarens werden üblicherweise als „Kopf“, die OH-Gruppen (lower rim) als „Schwanz“ bezeichnet: W. Wasikiewicz, G. Rokicki, J. Kielkiewicz, V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 230; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 214.
- [8] Der vollständige IUPAC-Name dieser Verbindung lautet: 5,5'-Bicalix[4]aren-25,25',26,26',27,27',28,28'-octol.
- [9] a) C. D. Gutsche, L.-G. Lin, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1633; b) C. D. Gutsche, L. J. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6052.
- [10] R. Pummerer, E. Prell, A. Rieche, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1926**, *59*, 2159.
- [11] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{56}\text{H}_{46}\text{O}_8 \cdot 3\text{CHCl}_3$, $M_f = 1205.11$, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr. 2), $a = 15.389(3)$, $b = 19.630(4)$, $c = 10.790(2)$ Å, $\alpha = 90.45(2)$, $\beta = 108.78(1)$, $\gamma = 67.71(1)$ °, $V = 2831(1)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.41$ g cm⁻³, farblose Kristalle aus $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, Kristallabmessungen 0.25 × 0.30 × 0.45 mm³, θ -2θ-Scan ($2\theta_{\text{max.}} = 124.2$ °), $F(000) = 1240$, Raumtemperatur, 9285 gemessene Reflexe, davon 8908 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.068$), Datensammlung auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer, graphitmonochromatisierte $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung und 12-kW-Generator mit rotierender Anode. Lorentz-, Polarisations- sowie eine empirische Absorptionskorrektur (auf der Grundlage azimutaler Scans einiger Reflexe) wurden durchgeführt, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 45.27$ cm⁻¹, keine Korrektur bezüglich des Intensitätsabfalls. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit dem Programm SIR 92^[12] gelöst. Nicht-H-Atome wurden anisotrop^[13] verfeinert außer bei einem Lösungsmittelmolekül (wegen Fehlordnung). Alle H-Atome (außer OH) wurden geometrisch positioniert (riding model). Die letzte Verfeinerung wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren durchgeführt auf der Grundlage von 4189 beobachteten Reflexen mit $F_o > 10 \sigma(F_o)$ und 665 variablen Parametern. $R = 0.117$, $R_w = 0.121$, $w = (\sin \theta/\lambda)^2$, $S = 1.38$. Maximaler und minimaler Peak des endgültigen Fourier-Differenzdiagramms: 2.20 bzw. -1.03 e Å⁻³; diese Restelektronendichte konnte keiner chemischen Einheit zugeordnet werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100536“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [13] M. Camalli, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 861.
- [14] E. G. Boonstra, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 816.
- [15] K. Iwamoto, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4955.
- [16] J.-D. van Loon, J. F. Heida, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 353.
- [17] a) Die NMR-Titrationen (250 MHz, 295 K) wurden in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (5/1) durchgeführt. Die Assoziationskonstanten wurden durch nicht-lineare Regression ermittelt auf der Grundlage der konzentrations-abhängigen Änderungen der chemischen Verschiebungen der NMe-Gruppe bei gleichbleibender Konzentration des Wirtmoleküls (**4** oder **6**). b) Eine ähnliche Kooperation bei der Komplexierung von N-Methylpyridiniumiodid stellten Shinkai et al. bei einem CH_2 -verbrückten Doppelcalix[4]aren fest.^[6]
- [18] Zur Zuordnung der „up-down-up“-Struktur von **7**: C.-M. Shu, W.-C. Liu, M.-C. Ku, F.-S. Tang, M.-L. Yeh, L.-G. Lin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3730.
- [19] Weitere Beispiele für Biaryl kupplungen: M. Larsen, M. Jørgensen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4171; S. Zhang, D. Zhang, L. S. Liebeskind, *ibid.* **1997**, *62*, 2312; N. G. Andersen, S. P. Maddaford, B. A. Keay, *ibid.* **1996**, *61*, 9556; N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; G. Sartori, R. Maggi, F. Bigi, M. Grandi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3701; D. A. Whiting in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 659; J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508; E. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 340.

Durch Lanthanoidionen vermittelte Synthese eines inerten metallhaltigen neunzähnigen Tripod-Rezeptors via Selbstorganisation**

Stéphane Rigault, Claude Piguet,*
Gérald Bernardinelli und Gérard Hopfgartner

Für die neuartigen, faszinierenden Anwendungen von Lanthanoiden, die in Form von Ln^{III} -Komplexen als Kontrastreagenten für die Kernspintomographie, als Lumineszenzfarbstoffe für Fluorimmunoassays und als Katalysatoren zur selektiven Spaltung von RNA und DNA dienen, muß die Koordinationssphäre des Metallions zur Verstärkung spezifischer struktureller und elektronischer Eigenschaften genau eingestellt werden können.^[1] Die Entwicklung maßgeschneideter Rezeptoren für Ln^{III} -Ionen ist für Synthetiker nach wie

[*] Dr. C. Piguet, S. Rigault

Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry
University of Geneva
30 quai E. Ansermet, 1211 Geneva 4 (Schweiz)
Telefax: Int. +4122/702-6069
E-mail: Claude.Piguet@chiam.unige.ch

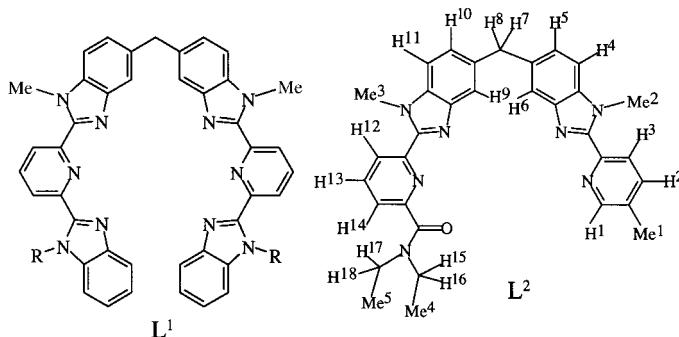
Dr. G. Bernardinelli
Laboratory of X-ray Crystallography
24 quai E. Ansermet, 1211 Geneva 4 (Schweiz)

Dr. G. Hopfgartner
Pharmaceuticals Division, Department of Drug Metabolism and Kinetics
F. Hoffmann-La Roche
4070 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und vom Werner-Fonds unterstützt.

vor eine Herausforderung, denn Ln^{III} -Ionen bevorzugen bei der Koordination keinen bestimmten Bindungsmodus.^[2] Mit präorganisierten, makrobicyclischen Kryptanden lässt sich die Koordination von Ln^{III} -Ionen nur teilweise steuern,^[3] und ihre langwierige Synthese hat die Entwicklung Ln^{III} -Ionen-vermittelter Templatensynthesen von Komplexen makrocyclischer Schiff-Basen angeregt.^[4] Allerdings begrenzen die nicht gerichteten Ln -Ligand-Bindungen sowie die enorme Empfindlichkeit von Ln^{III} -Ionen gegenüber basischen Bedingungen deren Verwendung als Templatien bei der Herstellung von Makrobicyclen^[5] und selbstorganisierten supramolekularen metallhaltigen Verbindungen.^[6]

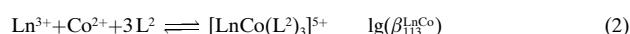
Bei einer neueren Variante werden die segmentären Liganden L^1 und L^2 verwendet, die für das selektive Erkennen von f-Block-Elementen geeignet sind. Die selbstorganisierten, homotopen, dreisträngigen Helicate $[\text{Ln}_2(\text{L}^1)]^{6+}$ entste-



hen bei der Reaktion von L^1 mit $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$,^[7] wohingegen mit äquimolaren Mischungen aus $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ und $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zn, Fe}$) die heterotopen, dreisträngigen Kopf-Kopf-Helicate (HHH)- $[\text{LnM}(\text{L}^2)]^{5+}$ erhalten werden, die als nichtkovalente Lanthanoid-Podate bezeichnet werden können (HHH = head-to-head helicate).^[8] Die facial-pseudo-oktaedrisch koordinierten d-Block-Metall-Zentren und die dreifach überdachten pseudo-trigonal-prismatisch koordinierten 4f-Block-Metall-Zentren üben in diesen Komplexen synergistische strukturelle und elektronische Einflüsse aus, die das Design supramolekularer „Werkzeuge“ mit vorhersagbaren und einstellbaren Eigenschaften (z.B. Lumineszenz oder Magnetismus) ermöglichen.^[8] Hier berichten wir über die selektive Bildung eines inerten, neunfach koordinierenden, metallhaltigen, tripodalen Rezeptors durch einen ähnlichen Selbstorganisationsprozess unter Verwendung von Ln^{III} -Ionen als Template und die nachträgliche Modifizierung des so erhaltenen Helicats.^[9]

Cobaltionen sind ideal zur Herstellung inerter d-Block-Element-Tripodkomplexe geeignet, da die pseudo-oktaedrisch durch α, α' -Diimindonoren koordinierten High-spin- d^7 - Co^{II} -Ionen labil gebunden werden sollten. Dies ermöglicht die Selbstorganisation des supramolekularen Komplexes $[\text{LnCo}(\text{L}^2)]^{5+}$, dessen anschließende Oxidation zum Low-

spin- d^6 - Co^{III} -Komplex führt, in dem das Cobaltion in ähnlicher Weise pseudo-oktaedrisch umgeben ist.^[10] Mit Electrospray(ES)-MS-Titrationen von L^2 mit einer äquimolaren Mischung aus $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril wurde die Bildung der erwarteten Komplexe $[\text{LnCo}(\text{L}^2)]^{5+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu, Lu}$) sowie von Spuren von $[\text{Co}(\text{L}^2)]^{2+}$ nachgewiesen. Entsprechendes wurde bereits bei $[\text{LnM}(\text{L}^2)]^{5+}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Zn, Fe}$) festgestellt.^[8] Aus den Ergebnissen von spektrophotometrischen Titrationen unter gleichen Bedingungen konnten über die Gleichungen (1) und (2) die Stabilitätskonstanten $\lg(\beta_{113}^{\text{LnCo}}) = 21.7(6)$ ($\text{Ln} = \text{La}$), 23.2(9) ($\text{Ln} = \text{Eu}$) sowie 23.9(6) ($\text{Ln} = \text{Lu}$) erhalten werden. Diese ähneln den für $[\text{LnFe}(\text{L}^2)]^{5+}$ erhaltenen Werten: $\lg(\beta_{113}^{\text{LnFe}}) = 23.0(8)$, 24.6(9) und 23.6(7) für $\text{Ln} = \text{La, Eu}$ bzw. Lu .^[8]



Bei einer Komplezkonzentration von 5 mM in Acetonitril ist $[\text{LnCo}(\text{L}^2)]^{5+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu, Lu}$) die einzige vorhandene Spezies. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält 22 Signale, was für eine C_3 -symmetrische Kopf-Kopf-Anordnung der drei Stränge spricht, allerdings sind die Signale wegen des paramagnetischen Co^{II} -Zentrums über einen Bereich von 100 ppm gespreizt ($\mu_{\text{eff}} = 4.99(3)$ und 4.93(4) BM für $[\text{LaCo}(\text{L}^2)]^{5+}$ bzw. $[\text{LuCo}(\text{L}^2)]^{5+}$ in CD_3CN bei 298 K; siehe Abb. 1 a).^[11]

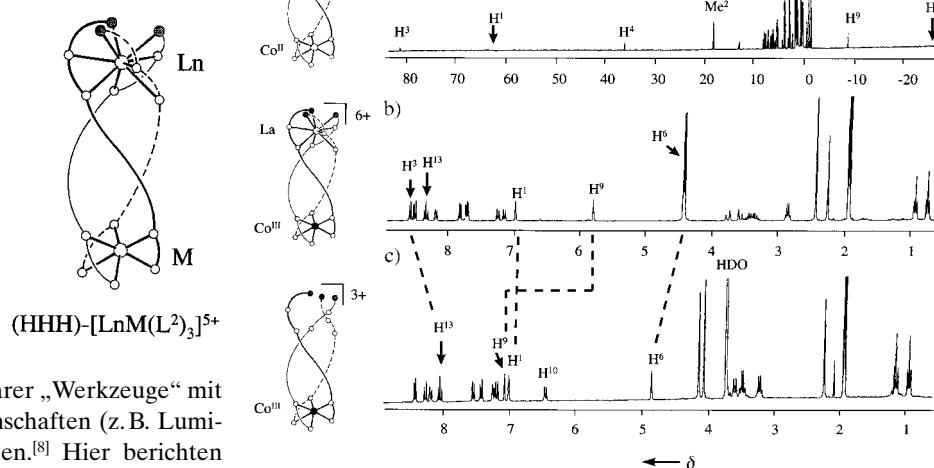


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (CD_3CN) von a) (HHH)- $[\text{LaCo}(\text{L}^2)]^{5+}$, b) (HHH)- $[\text{LaCo}(\text{L}^2)]^{6+}$ und c) *fac*- $[\text{Co}(\text{L}^2)]^{3+}$ (12 M D_2O).

Innerhalb und zwischen den Strängen nachgewiesene Kern-Overhauser-Effekte (NOE) lassen deutlich erkennen, daß (HHH)- $[\text{LnCo}(\text{L}^2)]^{5+}$ in der erwarteten Tripelhelixstruktur^[8] vorliegt, wobei sich das Co^{II} -Ion bei facial-pseudo-oktaedrischer Koordination in der von den drei umhüllenden, zweizähnigen Einheiten gebildeten Bindungsstelle befindet und das Ln^{III} -Ion in der verbleibenden, neunfach koordinierenden

den. Bemerkenswerterweise führt die Reaktion von drei Äquivalenten L^2 mit einem Äquivalent $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ohne Ln^{III} -Ionen hauptsächlich zum 1:3-Komplex $[\text{Co}(\text{L}^2)_3]^{3+}$, in dem das Co^{II} -Ion von den drei zweizähnigen Bindungsstellen des Liganden koordiniert wird. Dieser Komplex liegt der Integration der ^1H -NMR-Signale zufolge in Lösung als eine 4:1-Mischung aus dem C_1 -symmetrischen *mer*- und dem C_3 -symmetrischen *fac*-Isomer vor (erwartetes Verhältnis = 3:1).

Bei cyclovoltammetrischen Messungen in Acetonitril + 0.1M NBu_4PF_6 wurde eine quasireversible $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Oxidation von (HHH)- $[\text{LnCo}(\text{L}^2)_3]^{5+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu, Lu}$) bei 0.42 V vs. SCE (Gesättigte-Kalomel-Elektrode) festgestellt, in Übereinstimmung mit Ergebnissen analoger Co^{II} -Komplexe.^[11] Die Oxidation mit Brom in Acetonitril liefert quantitativ die wenig löslichen Komplexe (HHH)- $[\text{LnCo}(\text{L}^2)_3]^{6+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu, Lu}$), deren ^1H -NMR-Spektren 22 Signale bei $0 < \delta < 10$ enthalten, was für diamagnetisches Co^{III} spricht. ES-MS-Spektren weisen darauf hin, daß in Lösung ausschließlich $[\text{LnCo}(\text{L}^2)_3]^{6+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu, Lu}$) vorliegt, während spezifischen NOEs zufolge (innerhalb des Strangs: $\text{Me}^2\text{-H}^3, \text{Me}^3\text{-H}^{12}, \text{H}^{14}\text{-H}^{17}/\text{H}^{18}$; zwischen den Strängen: $\text{Me}^2\text{-H}^{10}, \text{Me}^3\text{-H}^5$) die Kopf-Kopf-Helixstruktur von (HHH)- $[\text{LnCo}^{\text{III}}(\text{L}^2)_3]^{6+}$ erhalten bleibt. Durch Ausfällen mit Diethylether wurde feinkristallines $[\text{LaCo}(\text{L}^2)_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{Br} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ erhalten. Umkristallieren durch langsames Diffundieren von Diisopropylether in eine konzentrierte Acetonitril/Wasser-Lösung (25/1) des Komplexes lieferte extrem leicht zerbrechliche Kristalle der Verbindung $[\text{LaCo}(\text{L}^2)_3](\text{ClO}_4)_{5.5}(\text{OH})_{0.5} \cdot 4(\text{CH}_3\text{CN}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ **1**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Der Kristallstrukturbestimmung zufolge liegt das Kation von **1**, (HHH)- $[\text{LaCo}(\text{L}^2)_3]^{6+}$, tatsächlich als nahezu C_3 -symmetrische Kopf-Kopf-Helix vor; die Anionen und Solvatmoleküle sind fehlgeordnet (siehe *Experimentelles*). In Abbildung 2 ist eine ORTEP-Stereodarstellung^[12] des

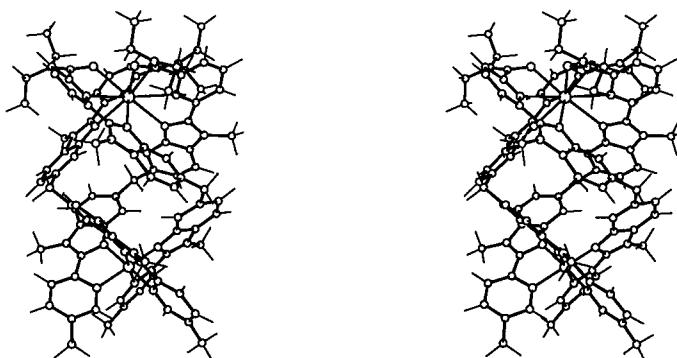


Abb. 2. ORTEP-Stereodarstellung^[12] des Kations von **1** senkrecht zur Helixachse.

Kations senkrecht zur Helixachse gezeigt, und in Tabelle 1 sind die minimalen und maximalen sowie die durch Mitteln an die C_3 -Symmetrie angepaßten Abstände und Winkel aufgeführt. Die Geometrie am Co^{III} -Zentrum lässt sich am besten als leicht verzerrt oktaedrisch beschreiben, wobei das Oktaeder wegen der kleinen Chelatbißwinkel ($< 90^\circ$; Tabelle 1) entlang der pseudo- C_3 -Achse abgeflacht ist. Der durchschnittliche Co-N(py) -Abstand ist etwas größer als die Co-N(bzim) -

Tabelle 1. Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in der Koordinationsumgebung der Co^{III} - und La^{III} -Zentren in **1**.

	Mittel ^[a]	Minimum	Maximum
Co-N(py)	2.03(2)	2.01(2)	2.04(2)
Co-(bzim)	1.96(3)	1.94(2)	2.00(2)
N(py)-Co-N(bzim) ^[b]	80.9(11)	79.5(8)	82.4(9)
La-N(bzim)	2.67(4)	2.61(2)	2.70(2)
La-N(py)	2.74(3)	2.72(2)	2.78(2)
La-O(amid)	2.50(2)	2.48(2)	2.53(2)
N(bzim)-La-N(py) ^[b]	60.3(12)	58.8(7)	61.9(6)
N(py)-La-O(amid) ^[b]	62.1(12)	61.2(6)	63.7(6)

[a] Mittelung entsprechend der C_3 -Symmetrie. [b] Chelatbißwinkel.

Abstände, beide sind aber in guter Übereinstimmung mit den bekannten Standardwerten^[12] von 2.034 bzw. 1.946 \AA (py = Pyridin, bzim = Benzimidazol). Ein Vergleich mit dem Co-N(py) - und dem Co-N(bzim) -Abstand (1.96(3) bzw. 1.92(3) \AA) eines analogen, homotopen, dreisträngigen Heliocats^[13] deutet darauf hin, daß die Co-N-Bindungen in **1** etwas gedehnt sind. Dies wird auch an den ähnlich langen Fe-N(py) - und Fe-N(bzim) -Abständen (2.00(3) bzw. 1.95(2) \AA) von (HHH)- $[\text{LnFe}(\text{L}^2)_3]^{5+}$ ^[8] deutlich, obwohl man einen ca. 12 % größeren Ionenradius bei Low-spin-d⁶- Fe^{II} -Ionen erwartet.^[14] Wir ordnen diese Verzerrung sterischen Einschränkungen zu, die durch die Geometrie der Koordinationsstelle bedingt sind. Der La-Co-Abstand beträgt 8.865(4) \AA , und eine detaillierte Strukturanalyse des Komplexes weist darauf hin, daß sich (HHH)- $[\text{LaCo}(\text{L}^2)_3]^{6+}$ und (HHH)- $[\text{LaFe}(\text{L}^2)_3]^{5+}$ strukturell ähneln. In diesem Eisenkomplex nimmt das Fe^{II} -Zentrum ebenfalls die stereochemisch anspruchsvolle Low-spin-d⁶-Konfiguration ein.^[15]

Gibt man D_2O zu einer 5 mM Lösung von (HHH)- $[\text{LnCo}(\text{L}^2)_3]^{6+}$ ($\text{Ln} = \text{La, Lu}$) in CD_3CN , so werden die Ln^{III} -Ionen dekomplexiert, was sich ES-massenspektrometrisch und ^1H -NMR-spektroskopisch (Abb. 1b, c) verfolgen lässt. Der ES-MS-Titration zufolge bildet sich ausschließlich $[\text{Co}(\text{L}^2)_3]^{3+}$ (m/z : 563.4), und im ^1H -NMR-Spektrum sind immer noch 22 Signale enthalten, in Einklang mit der quantitativen Bildung des C_3 -symmetrischen Komplexes *fac*- $[\text{Co}(\text{L}^2)_3]^{3+}$. Die ^1H -NMR-Signale der zweizähnigen Bindungseinheiten sind nicht signifikant verschoben, mit Ausnahme des Signals des Atoms H^6 , das sich im Komplex zwischen Co^{III} und Ln^{III} befindet. Die Signale der dreizähnigen Bindungseinheiten sind dagegen stark verschoben: Das Signal von H^9 ist, bedingt durch das Entfalten der Stränge,^[16] um $\Delta\delta = 1.3$ tieffeldverschoben, und die Signale von $\text{H}^{12} - \text{H}^{14}$ sind um $\Delta\delta \approx 0.3$ hochfeldverschoben, da der Pyridinring kein Metallion mehr komplexiert.^[8] Schließlich weist das Ausbleiben der NOEs innerhalb der Stränge ($\text{Me}^3\text{-H}^{12}$ und $\text{H}^{14}\text{-H}^{17}/\text{H}^{18}$) auf eine *trans-trans*-Anordnung der dreizähnigen Einheiten hin, die nur mit der Freisetzung des Ln^{III} -Ions aus der Koordinationsstelle erklärbar ist. Diese Annahme lässt sich durch die Verwendung von Eu^{III} -Ionen als paramagnetischen NMR-Sonden in (HHH)- $[\text{EuCo}(\text{L}^2)_3]^{6+}$ erhärten: Nach Zugabe von D_2O (12 M) zur Lösung von (HHH)- $[\text{EuCo}(\text{L}^2)_3]^{6+}$ wird die Lage der Protonensignale drastisch verändert, und das Spektrum weist darauf hin, daß quantitativ der diamagnetische *fac*- $[\text{Co}(\text{L}^2)_3]^{3+}$ -Komplex entstanden ist.

Behandelt man eine Acetonitril/Wasser-Mischung (25/1) von (HHH)-[LaCo^{III}(L²)₃]⁶⁺ mit (NBu)₄EDTA · 6H₂O in stöchiometrischer Menge, so läßt sich das unlösliche Salz NBu₄[La(edta)] gewinnen, das durch Filtrieren abgetrennt werden kann. Der gewünschte, inerte, metallhaltige Tripod-Rezeptor *fac*-[Co(L²)₃](ClO₄)₃ · 0.4(C₄H₁₀O₄) · 6(H₂O) wird durch fraktionierende Kristallisation aus Diethylether als rotes Pulver erhalten, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem des *in situ* hergestellten Komplexes identisch ist. Dieser Komplex ist ein neuartiger, maßgeschneideter, helicaler, neunfach koordinierender Rezeptor, der derzeit von uns hinsichtlich der selektiven Komplexierung von Ln^{III}-Ionen untersucht wird.

Der hier beschriebene Selbstorganisationsprozeß und die anschließende Freisetzung der Ln^{III}-Templationen führen fast quantitativ zu reinem *fac*-[Co(L²)₃]³⁺, während beim Versuch der direkten Synthese ohne Ln^{III}-Ionen nur 20% des gewünschten Rezeptors (*fac*-Isomer) in einer Mischung mit dem *mer*-Isomer erhalten werden.

Experimentelles

[LaCo(L²)₃](ClO₄)₅Br · H₂O. Elementaranalyse (%): ber. für C₉₉H₁₀₁BrCl₅CoLaN₂₁O₂₄: C 49.05, H 4.20, N 12.13, Br 3.30; gef.: C 48.98, H 4.28, N 12.11, Br 3.00. ¹H-NMR (300 MHz, [D₃]Acetonitril, TMS, 298 K): δ = 0.73 (t, *J* = 7 Hz, 9H), 0.91 (t, *J* = 7 Hz, 9H), 2.25 (s, 9H), 2.86 (q, *J* = 7 Hz, 6H), 3.35 (Pseudo-sext., *J* = 15, 7 Hz, 3H), 3.42 (Pseudo-sext., *J* = 15, 7 Hz, 3H), 3.55 (d, *J* = 16 Hz, 3H), 3.75 (d, *J* = 16 Hz, 3H), 4.41 (s, 9H), 4.44 (s, 3H), 4.44 (s, 9H), 5.78 (s, 3H), 6.97 (s, 3H), 7.15 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 7.23 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 7.69 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 7.71 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 7.80 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 8.15 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 8.31 (t, *J* = 8 Hz, 3H), 8.48 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 8.55 (d, *J* = 8 Hz, 3H); ES-MS (10⁻⁴M, CH₃CN): *m/z*: 304.8 ([LaCo(L²)₃]⁶⁺, 60%), 385.8 ([LaCo(L²)₃](ClO₄)⁵⁺, 100%), 506.7 ([LaCo(L²)₃](ClO₄)₂]⁺, 99%), 708.9 ([LaCo(L²)₃](ClO₄)₃]⁺, 43%), 1113.3 ([LaCo(L²)₃](ClO₄)₄]²⁺, 5%).

[Co(L²)₃](ClO₄)₃ · 0.4(C₄H₁₀O) · 6H₂O. Elementaranalyse (%): ber. für C_{100.6}H₁₁₅Cl₅CoN₂₁O_{18.4}: C 56.84, H 5.45, N 13.84; gef.: C 56.92, H 5.30, N 13.86. ¹H-NMR (300 MHz, [D₃]Acetonitril, TMS, 298 K): δ = 1.00 (t, *J* = 7 Hz, 9H), 1.20 (t, *J* = 7 Hz, 9H), 2.35 (s, 9H), 3.28 (q, *J* = 7 Hz, 6H), 3.50 (q, *J* = 7 Hz, 6H), 3.55 (d, *J* = 16 Hz, 3H), 3.60 (d, *J* = 16 Hz, 3H), 4.13 (s, 9H), 4.15 (s, 9H), 4.98 (s, 3H), 6.59 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 6.93 (s, 3H), 7.23 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 7.30 (s, 3H), 7.32 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 7.48 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 7.52 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 8.02 (t, *J* = 8 Hz, 3H), 8.17 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 8.41 (d, *J* = 8 Hz, 3H), 8.44 (d, *J* = 8 Hz, 3H); ES-MS (10⁻⁴M, CH₃CN): *m/z*: 563.4 ([Co(L²)₃]³⁺, 95%), 894.2 ([Co(L²)₃](ClO₄)²⁺, 15%).

Kristallstrukturanalyse von **1**: Ein zerbrechlicher, rotorangefarbener Kristall (0.18 × 0.30 × 0.32 mm³) wurde direkt aus der Mutterlauge unter Verwendung von RS3000-Perfluorpolyetheröl auf einer Quarzfaser montiert. M_r = 2584.6, monoklin, *C*2/c, *a* = 53.638(7), *b* = 23.068(5), *c* = 21.885(7) Å, β = 92.78(1)°, V = 27047(11) Å³ (durch Kleinst-Quadrat-Verfeinerung von 20 Reflexen im Bereich 35° ≤ 2θ ≤ 44°), Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.27 g cm⁻³, $F(000)$ = 10640, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha})$ = 4.986 mm⁻¹. Datensammlung und Auswertung: Stoe-STADI4-Diffraktometer, T = 200 K, ω - 20-Scan, Scanbreite = 1.05 + 0.35 tan θ , Scangeschwindigkeit 0.13° sec⁻¹, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (λ = 1.5418 Å); 15658 gemessene Reflexe (3 ≤ 2θ ≤ 104°, -53 < *h* < 53, 0 < *k* < 23, 0 < *l* < 22), davon 15138 unabhängige ($R_{\text{int.}}$ = 0.095 für äquivalente Reflexe), von denen 8318 als beobachtet angenommen wurden [$|F_o|$ > 4σ(F_o)]. Zwei Referenzreflexe wurden alle 45 min gemessen. Der gesamte Intensitätsabfall betrug 15.3%; alle Intensitäten wurden entsprechend korrigiert. Es wurden Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen durchgeführt^[17] ($A_{\text{min.}}^* = 2.916$, $A_{\text{max.}}^* = 5.163$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des Programms MULTAN 87^[18] gelöst. Für alle anderen Berechnungen wurde das XTAL^[19] und das ORTEP-II-Programmpaket verwendet. Die Volle-Matrix-kleinst-Quadrat-Verfeinerung gegen F konvergierte unter Verwendung des Wichtungsschemas $\omega = 1/(o^2(F_o) + 0.0005 F_o^2)$ zu $R = 0.125$ sowie $R_w = 0.128$ für 1460 Parameter und 8318 Reflexe. Die fünf Perchlorat-Ionen sowie die vier Acetonitrilmoleküle wurden mit 64

Restraints hinsichtlich Bindungslängen und -winkeln verfeinert. Das Chlorzentrum des verbleibenden Perchlorations konnte nur auf der Wyckoff-Lage 4c untergebracht und mit der Besetzung 1/8 verfeinert werden. Fünf Atomlagen (wovon zwei die speziellen Wyckoff-Lagen 4e einnahmen) wurden von Wassermolekülen und dem „halben“ Hydroxidion eingenommen. Zwei Sauerstoffatome des verbleibenden Perchlorat-Ions, die Kohlenstoff- und Stickstoffatome von zwei Acetonitrilmolekülen sowie fünf Sauerstoffatome der Wassermoleküle wurde mit isotropen Versetzungsparametern (13 Atome), alle anderen Atome (157) mit anisotropen Versetzungsparametern verfeinert. Der Quotient aus der mittleren Verschiebung und dem mittleren Fehler im letzten Cyclus war 0.058. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und in den *F_c*-Berechnungen verwendet. In der letzten Differenz-Fourier-Karte betrug die max. und min. Restelektronendichte 1.44 bzw. -2.06 e Å⁻³. **1** ist isostrukturrell zu [LaFe(L²)₃](ClO₄)_{0.5}(CF₃SO₃)_{4.5} · (CH₃CN) · 4(H₂O) und [EuZn(L²)₃](ClO₄)(CF₃SO₃)₄ · 4(CH₃CN).^[8] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100482“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z 10549]

Stichwörter: Lanthanoide • Mehrzähnige Liganden • Supramolekulare Chemie • Templatzsynthesen

- [1] D. Parker, J. A. Gareth Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3613; G. Mathis, *Clin. Chem.* **1995**, 41, 1391; K. Kumar, M. F. Tweedle, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 515.
- [2] C. Piguet, *Chimia* **1996**, 50, 144.
- [3] N. Sabbatini, M. Guardigli, J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 201; C. Galaup, C. Picard, L. Cazaux, P. Tisnès, D. Aspe, H. Autiero, *New J. Chem.* **1996**, 20, 997; F. Bodar-Houillon, A. Marsura, *ibid.* **1996**, 20, 1041.
- [4] V. Alexander, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 273; P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 139, 17.
- [5] P. H. Smith, Z. E. Reyes, C. W. Lee, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4154.
- [6] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *ibid.* **1995**, 95, 2725; C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *ibid.* **1997**, 97, 2005.
- [7] C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8197.
- [8] C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, S. Petoud, O. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6681; C. Piguet, E. Rivar-Minten, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 421.
- [9] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154.
- [10] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**, S. 265.
- [11] C. Piguet, G. Bernardinelli, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4112.
- [12] C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, **1976**.
- [13] L. J. Charbonnière, G. Bernardinelli, C. Piguet, A. M. Sargeson, A. F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1419.
- [14] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [15] L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3673.
- [16] C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9092.
- [17] E. Blanc, D. Schwarzenbach, H. D. Flack, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 1035.
- [18] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, D. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTAN 87, Universities of York, England, and Louvain-La-Neuve, Belgium, **1987**.
- [19] S. R. Hall, J. M. Stewart, Eds. XTAL 3.2 User's Manual, Universities of Western Australia and Maryland, **1992**.