

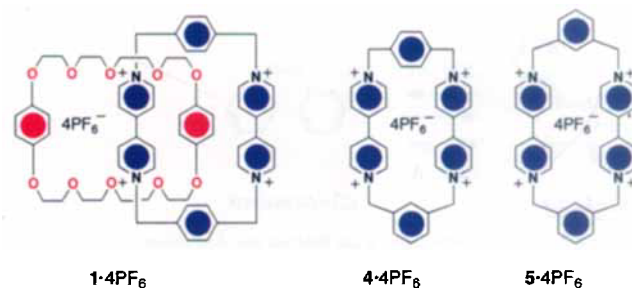
- [4] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1400; P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams *ibid.* **1991**, *103*, 1055–1058 bzw. **1991**, *30*, 1039.
- [5] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218.
- [6] Vgl. auch F. Vögtle, H. Förster, *Chem. Ztg.* **1973**, *97*, 386–387; F. Vögtle, D. Brombach, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1682–1693; W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1665–1677; M. Bühner, W. Geuder, W.-K. Gries, S. Hünig, M. Koch, T. Poll, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1611–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1553.
- [7] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1358–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 9.
- [8] G. W. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, The Royal Society of Chemistry, London, **1991**, Kap. 5.5.
- [9] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**, Kap. 7; H.-W. Losensky, H. Spelthann, A. Ehlen, F. Vögtle, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1225–1226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1190; M. Bauer, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1675–1686; H.-B. Meckelburger, K. Rissanen, F. Vögtle, *ibid.* **1993**, *126*, 1161–1169.
- [10] Kristalle von **1** und **2** wurden durch Dampfdiffusion von Diisopropylether in eine Lösung des Catenans in Acetonitril erhalten. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Die vorläufige Verfeinerung (*R*-Wert 0.15) der Röntgenstrukturanalyse des monoklin in der Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) kristallisierenden **1** beweist die Catenanstruktur und zeigt eine erhebliche Fehlordnung des Lösungsmittels Acetonitril. Kristalldaten: *a* = 4980.9(8), *b* = 1401.5(2), *c* = 2904.4(3) pm,  $\beta$  = 119.74(1)°, *V* = 17604(5) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 8.
- [12] Zur Idee, umgekehrt, das „Gastmolekül“ (elektrochemisch) in einem Rotaxan zu schalten, vgl. P. R. Ashton, R. A. Bissell, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, *Synlett* **1992**, 923–926 und vorausgehende Mitteilungen.

## Durch Selbstassoziation zu isomeren [2]-Catenanen\*\*

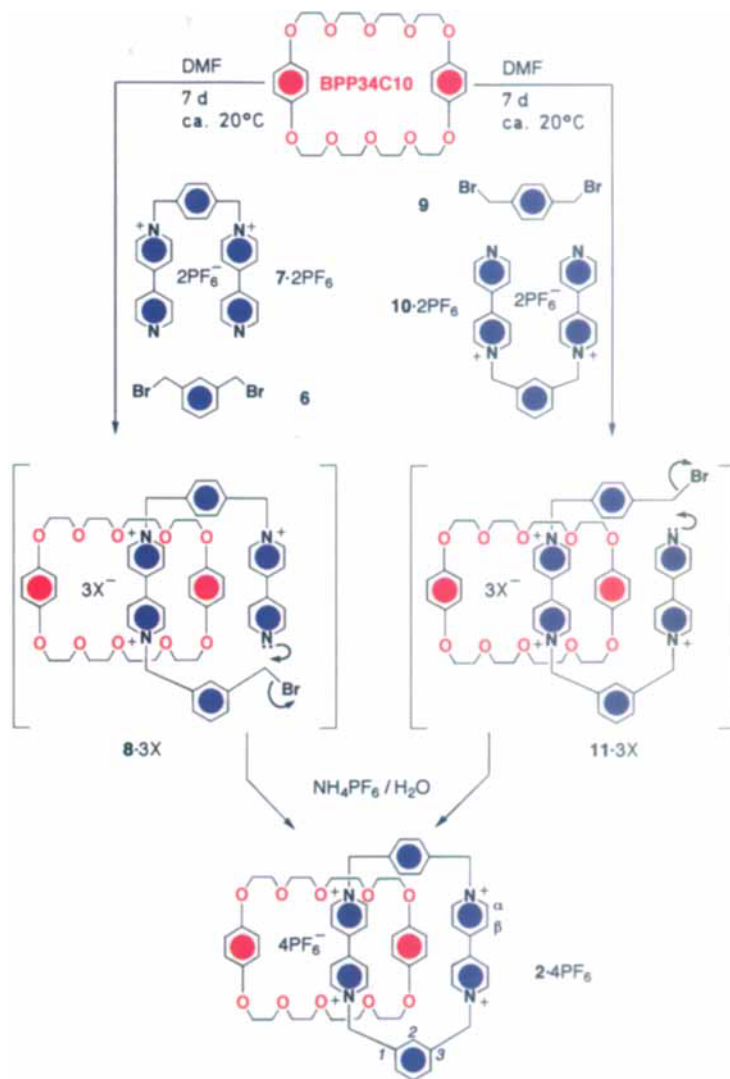
Von David B. Amabilino, Peter R. Ashton, Malcolm S. Tolley, J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams

1989 berichteten wir über die effiziente, templatgesteuerte<sup>[1]</sup> Selbstassoziation<sup>[2]</sup> des tetrakationischen Cyclophans Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)<sup>[3]</sup> mit Bis(*p*-phenyl)[34]Krone-10 (BPP34C10) zum [2]-Catenan **1**·4PF<sub>6</sub> in 70 % Ausbeute<sup>[4]</sup>. Die nichtkovalenten Wechselwirkungen, d. h. die  $\pi$ - $\pi$ -Stapelung und die C–H···O-Wasserstoffbrücken, die den effizienten Ringschluss des tetrakationischen Cyclophans um den neutralen Polyether-Makrocyclus enorm erleichtern<sup>[5]</sup>, findet man in der Struktur von **1**·4PF<sub>6</sub> sowohl in Lösung als auch im Festkörper wieder. Als nächstes wollten wir die Selbstassoziation zu Isomeren von **1** untersuchen, um geordnete supramolekulare Strukturen im Nanometermaßstab kontrolliert aufbauen zu können<sup>[6]</sup>. Dafür mussten wir jedoch zuerst

verstehen, wie sich Konstitutionsänderungen auf die Effizienz der Selbstassoziation auswirken. Hier berichten wir über die Synthese von **2**·4PF<sub>6</sub> und **3**·4PF<sub>6</sub> – zwei bezüglich der Cyclophaneinheiten Konstitutionsisomeren von **1**·4PF<sub>6</sub> – und vergleichen die Effizienz der Selbstassoziationsprozesse, die zu den isomeren [2]-Catenanen führen, mit den Bindungseigenschaften der freien tetrakationischen Makrocyclen **4**·4PF<sub>6</sub> und **5**·4PF<sub>6</sub><sup>[7]</sup>. Darüber hinaus werden die Struktu-



ren von **2**·4PF<sub>6</sub> und **3**·4PF<sub>6</sub> im Kristall vorgestellt und das dynamische Verhalten dieser Verbindungen in Lösung anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren diskutiert.



Schema 1. Synthese des [2]-Catenans **2**·4PF<sub>6</sub> durch Selbstassoziation auf zwei Wegen.

[\*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. B. Amabilino, P. R. Ashton, M. S. Tolley  
School of Chemistry, The University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT  
Telefax: Int. + 21/414-3531  
Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
GB-London SW7 2AY

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council in Großbritannien gefördert und erstmals im Januar 1993 beim XIIth Royal Society of Chemistry UK Macrocyclic Group Meeting an der University of Oxford vorgestellt.

Das [2]-Catenan  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  wurde auf zwei Wegen hergestellt (Schema 1). Trotz identischer Reaktionsbedingungen für den Ringschluß entstand  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  dabei in unterschiedlichen Ausbeuten. Die Reaktion von **6** mit  $7 \cdot 2\text{PF}_6$  und einem Überschuß an BPP34C10 in Dimethylformamid (DMF) und nachfolgender Gegenionen-Austausch lieferte  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  in 18% Ausbeute, während es durch Umsetzung von **9** mit  $10 \cdot 2\text{PF}_6$  und BPP34C10 in 40% Ausbeute entstand. Offenbar reagiert von den intermediär gebildeten trikationischen Komplexen des Komplex **11** sehr viel leichter als **8** unter Ringschluß zu **2**. Das Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum<sup>[8]</sup> von  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  ähnelt dem seines Isomers  $1 \cdot 4\text{PF}_6$ <sup>[4, 5]</sup> mit Signalen bei  $m/z$  1636 für das Moleküllion sowie bei  $m/z$  1491, 1346 und 1201, die der Abspaltung von einem, zwei bzw. drei  $\text{PF}_6^-$ -Ionen entsprechen.

Daß **2** ein Catenan ist, wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Seine Struktur<sup>[9, 10]</sup> im Kristall (Abb. 1) ähnelt der von  $1 \cdot 4\text{PF}_6$ <sup>[4, 5]</sup>. Ein Hydrochinonring der Kro-

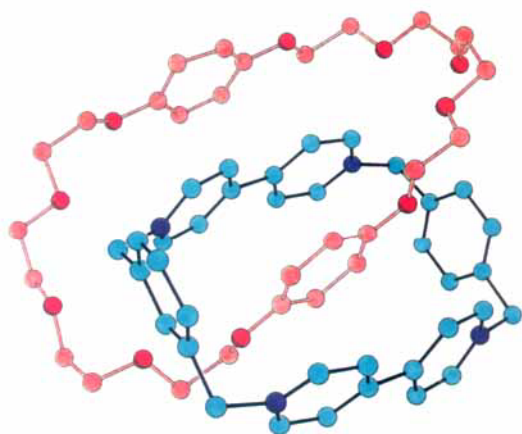


Abb. 1. Die Struktur von **2** im Kristall; Donor- und Acceptor-Makrocyclen sind hellrot bzw. hellblau, O-Atome dunkelrot und N-Atome dunkelblau dargestellt.

nenether-Komponente befindet sich im Hohlraum des tetra-kationischen Cyclophan-Komponente und ist sandwichartig von den  $\pi$ -elektronenarmen Bipyridinium-Einheiten umgeben, wobei der Neigungswinkel zwischen der  $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ -Achse und der „Äquatorebene“<sup>[11]</sup> des Cyclophans ca.  $45^\circ$  beträgt. In  $1 \cdot 4\text{PF}_6$  waren die Methylengruppen der „inneren“  $\text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-\text{CH}_2$ -Einheit *anti* und die der „äußeren“ *syn* angeordnet, in  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  liegen diese Einheiten dagegen beide in einer *anti*-Konformation vor.

Wie bei  $1 \cdot 4\text{PF}_6$  weist ein Wasserstoffatom der inneren Hydrochinon-Einheit ins Zentrum des *p*-Xylyl-Spacers des Cyclophans (Abstand zwischen dem H-Atom und dem Ringzentrum:  $2.75 \text{ \AA}$  gegenüber  $2.85 \text{ \AA}$  in  $1 \cdot 4\text{PF}_6$ ). Das Hydrochinon-Wasserstoffatom, das zur entgegengesetzten Seite des Cyclophans orientiert ist, dagegen steht nahezu senkrecht über dem Kohlenstoffatom in 2-Stellung des *m*-Xylyl-Spacers ( $\text{H} \cdots \text{C}$ -Abstand:  $2.79 \text{ \AA}$ )<sup>[12]</sup>. Der maximale Abstand der Bipyridinium-Einheiten nimmt von  $7.0 \text{ \AA}$  in  $1 \cdot 4\text{PF}_6$  auf  $6.9 \text{ \AA}$  in  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  ab<sup>[13]</sup>, der Abstand zwischen den Xylyl-Spacern von  $10.3$  auf  $10.0 \text{ \AA}$ . Die Abwinkelung der Bipyridinium-Einheiten ist in beiden Isomeren gleich; der Winkel zwischen den beiden  $\text{N}-\text{CH}_2$ -Bindungsachsen beträgt jeweils ca.  $26^\circ$ . Die geringfügig kleineren Abmessungen der tetra-kationischen Cyclophan-Komponente in  $2 \cdot 4\text{PF}_6$ , die sich in dem zuvor genannten geringeren H-Xylyl-Abstand widerspiegeln, werden durch Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen

an  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  in Lösung bestätigt (siehe später). Sowohl  $1 \cdot 4\text{PF}_6$  als auch  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  (Abb. 2) bilden im Festkörper Stapel<sup>[14]</sup> aus alternierend angeordneten  $\pi$ -elektronenreichen und  $\pi$ -elektronenarmen aromatischen Einheiten.

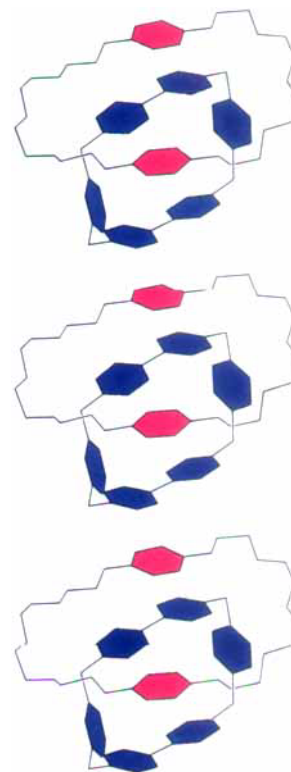
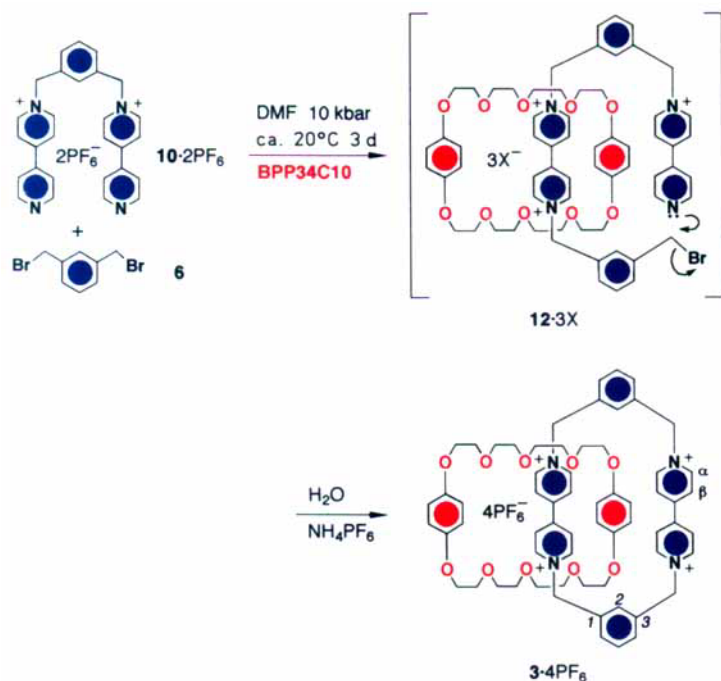


Abb. 2. Ein Ausschnitt aus der Stapelanordnung des [2]-Catenans **2** im Kristall, der die alternierende Abfolge  $\pi$ -elektronenarmer und  $\pi$ -elektronenreicher aromatischer Einheiten verdeutlicht.

Die tetra-kationische Cyclophan-Komponente von  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  erhielten wir als freies  $4 \cdot 4\text{PF}_6$  in 7% Ausbeute durch eine templatgesteuerte Reaktion von **9** mit  $10 \cdot 2\text{PF}_6$ , die analog zur Synthese von Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)<sup>[15]</sup> durchgeführt wurde. Wenn gereinigtes  $4 \cdot 4\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  mit einem Überschuß des Templats, 1,4-Bis[(2-hydroxyethoxy)ethoxy]benzol (BHEEB), behandelt wird, bildet sich augenblicklich eine intensiv orangefarbene Lösung, was auf Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -elektronenreichen und den  $\pi$ -elektronenarmen aromatischen Ringen und damit auf den Einschluß<sup>[15]</sup> des Templats in den Hohlraum des Cyclophans hinweist<sup>[16]</sup>. In einem analogen Experiment mit  $5 \cdot 4\text{PF}_6$ <sup>[7]</sup> und BHEEB in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  blieb die Lösung farblos, und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fand man lediglich die Signale der freien Komponente, d. h. daß unter diesen Bedingungen *keine* Komplexbildung stattfand. Die Reaktion von  $10 \cdot 2\text{PF}_6$  mit **6** und BPP34C10 zum von **5** abgeleiteten [2]-Catenan **3** (Schema 2) gelingt nur bei sehr hohem Druck (10 kbar), obgleich die Rotfärbung, die man beobachtet, wenn man die Edukte in DMF bei normalem Druck löst, auf das intermediäre Auftreten des trikationischen Komplexes **12** hinweist<sup>[17]</sup>.

Das Positiv-Ionen-FAB-Massenspektrum<sup>[8]</sup> von  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  enthält die auch für die anderen Isomere,  $1 \cdot 4\text{PF}_6$  und  $2 \cdot 4\text{PF}_6$ , gefundenen Signale. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[10, 18]</sup> zeigt (Abb. 3), daß sich die Struktur dieses [2]-Catenans nur geringfügig von der des Isomers  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  unterscheidet. Der innere Hydrochinonring ist wieder in den zentralen Hohlraum des tetra-kationischen Cyclophans eingelagert, und die  $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$ -Achse bildet einen Neigungswinkel von ca.  $45^\circ$  mit der Äquatorebene des Cyclophans. Wie bei  $1 \cdot 4\text{PF}_6$  liegt



Schema 2. Synthese des [2]-Catenans  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  durch Selbstassoziation unter sehr hohem Druck.

die innere  $\text{CH}_2\text{--OC}_6\text{H}_4\text{O--CH}_2$ -Einheit von  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  in einer *anti*-, die äußere in einer *syn*-Konformation vor. Zwei Wasserstoffatome des inneren Hydrochinonrings stehen nahezu senkrecht über den Kohlenstoffatomen in 2-Stellung der *m*-Xylyl-Spacer ( $\text{H} \cdots \text{C}$ -Abstand:  $2.72 \text{ \AA}$ )<sup>[19]</sup>. Mit einer auf  $6.76 \text{ \AA}$  reduzierten „Breite“ und einem Abstand von  $9.8 \text{ \AA}$  zwischen den *m*-Xylyl-Spacern ist die tetrakationische Cyclophan-Komponente in  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  insgesamt kleiner als in  $1 \cdot 4\text{PF}_6$  und  $2 \cdot 4\text{PF}_6$ . Die Abwinkelung der Bipyridinium-

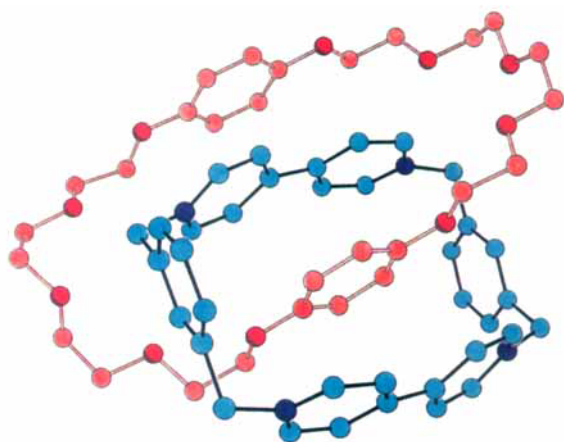


Abb. 3. Die Struktur von **3** im Kristall; Donor- und Acceptor-Makrocyclen sind hellrot bzw. hellblau, O-Atome dunkelrot und N-Atome dunkelblau dargestellt.

Einheiten nimmt zu: Die  $\text{N--CH}_2$ -Bindungen bilden nun einen Winkel von ca.  $31^\circ$  miteinander. Die kleinere Breite des elektronenarmen Makrocyclen hat auch einen geringeren Abstand zwischen den Ebenen der inneren und äußeren Hydrochinonringe zur Folge ( $6.74 \text{ \AA}$  gegenüber  $6.85 \text{ \AA}$  in  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  und  $6.95 \text{ \AA}$  in  $1 \cdot 4\text{PF}_6$ ).

Die Packung der Moleküle im Kristall weicht bei  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  deutlich von der bei  $1 \cdot 4\text{PF}_6$  und  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  ab. In  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  sind die [2]-Catenane in Form gegeneinander versetzter Enantiomerenpaare angeordnet (Abb. 4). Innerhalb einer „dimeren“ Einheit sind die äußeren Hydrochinonringe parallel zueinander und der Ebenenabstand beträgt  $3.62 \text{ \AA}$  (Abstand der Ringzentren:  $3.99 \text{ \AA}$ ). Eine sehr ähnliche Stapelung findet man im [3]-Catenan aus dem Cyclophan Cyclobis(paraquat-4,4'-diphenyl) und zwei BPP34C10-Makrocyclen, in dem die beiden inneren Kronenether-Hydrochinonringe einen Ebenenabstand von  $3.63 \text{ \AA}$  aufweisen<sup>[20]</sup>.

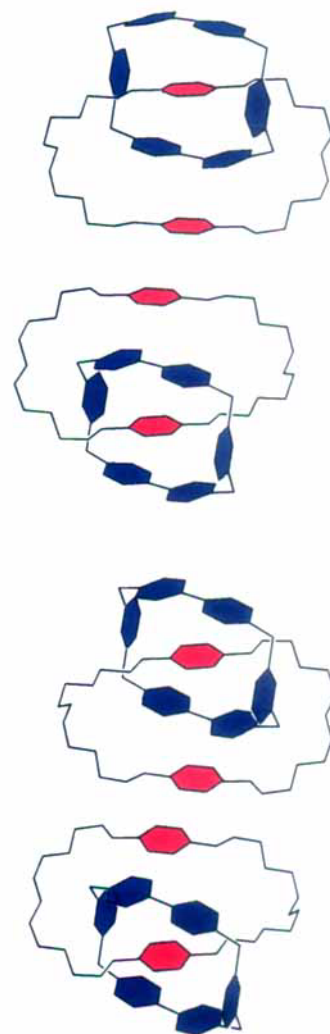


Abb. 4. Perspektivische Darstellung einer Teilsequenz der gegeneinander versetzten Enantiomerenpaare des [2]-Catenans **3** im Kristall.

Mit dynamischer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie<sup>[21]</sup> konnte gezeigt werden, daß die molekulare Ordnung, die die [2]-Catenane **2** und **3** im Festkörper charakterisiert, im wesentlichen auch in Lösung erhalten bleibt. Temperaturabhängige Prozesse laufen in  $\text{CD}_3\text{CN}$  oberhalb, in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  unterhalb der Raumtemperatur ab.

Bei  $25^\circ\text{C}$  erhält man in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  für die Protonen des äußeren Hydrochinonrings von  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  ein scharfes Singulett ( $\delta = 6.27$ ), für die des inneren Hydrochinonrings dagegen aufgrund der räumlichen Nähe zu den zwei verschiedenen Spacergruppen der Cyclophan-Komponente zwei breite Signale bei  $\delta = 3.63$  und  $4.42$ , die durch ein Sättigungstransferexperiment zugeordnet wurden. Kühlt man die  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ -Lösung ab, so verbreitern sich die Signale für die Protonen des inneren Hydrochinonrings weiter und spalten schließlich bei  $-60^\circ\text{C}$  in vier gut aufgelöste Dubletts auf

( $\delta = 1.78, 3.17, 5.42$  und  $5.53$ ). Die beiden Hochfeldsignale entsprechen den Protonen, die den Xylyl-Spacern am nächsten sind, während die zwei Signale bei tieferem Feld den Protonen zuzuordnen sind, die vom Hohlraum des Cyclophan abgewandt sind. Zusammen mit zahlreichen weiteren temperaturabhängigen Änderungen in anderen Teilen des Spektrums legen diese Beobachtungen nahe, daß die Kippbewegung<sup>[5]</sup> des inneren Hydrochinonrings bei  $-60^\circ\text{C}$  auf der  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala langsam ist. Eine Abschätzung<sup>[22, 23]</sup> der Aktivierungsbarriere für diese Bewegung<sup>[24]</sup> in  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  ergibt einen  $\Delta G_c^\ddagger$ -Wert<sup>[22]</sup> von  $10.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

Erwärmt man eine Lösung von  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , so verbreitert sich zuerst das  $90 \text{ MHz}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Signal der Protonen des äußeren Hydrochinonrings, und bei  $77^\circ\text{C}$  koaleszieren die Signale für die äußeren und die inneren Hydrochinonring-Protonen. Aus der Koaleszenztemperatur<sup>[23]</sup> und dem Frequenzabstand zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden Signale bei Raumtemperatur ( $\Delta\nu = 206 \text{ Hz}$ ) errechnet sich ein  $\Delta G_c^\ddagger$ -Wert von  $16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  für diese Bewegung.

Das Signalmuster des bei  $25^\circ\text{C}$  aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $90 \text{ MHz}$ ) ist bemerkenswert einfach, da die Cyclophan-Komponente im Mittel  $D_{2h}$ -Symmetrie aufweist. Da der Platzwechsel der BPP34C10-Hydrochinonringe zwischen innen und außen langsam ist, erhält man für die Protonen des äußeren Rings ein scharfes Singulett bei  $\delta = 6.55$ , das bei Temperaturerhöhung breiter wird. Aus der Temperaturabhängigkeit dieses Signals wurde nach der Austauschmethode<sup>[25]</sup> ein  $\Delta G^\ddagger$ -Wert von  $17.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  berechnet.

Beim Abkühlen einer Lösung von  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  wird das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deutlich komplexer. Bei  $-70^\circ\text{C}$  erhält man für die  $\alpha$ -CH-Bipyridinium-Protonen vier Signale und für die Protonen des inneren Hydrochinonrings zwei Dubletts bei  $\delta = 3.19$  und  $5.63$ . Dies legt nahe, daß die entarteten Strukturänderungen – analog wie bei  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  – bei tiefen Temperaturen auf der  $^1\text{H}$ -NMR-Zeitskala langsam sind und daß die in Lösung vorliegende Struktur von  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  im wesentlichen der Festkörperstruktur entspricht. Aus der Koaleszenztemperatur von  $-1^\circ\text{C}$  und einem  $\Delta\nu$  von  $976 \text{ Hz}$  für die Protonensignale des inneren Hydrochinonrings errechnet sich eine ungefähre Aktivierungsbarriere<sup>[23]</sup> von  $\Delta G_c^\ddagger = 11.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  für die Kippbewegung<sup>[24]</sup> in  $3 \cdot 4\text{PF}_6$ .

Die hier vorgestellten Ergebnisse lassen drei wichtige Schlußfolgerungen zu. Erstens hängt die Selbstassoziation isomerer [2]-Catenane des hier beschriebenen Typs empfindlich von Konstitutionsänderungen in der tetrakationischen Cyclophan-Komponente ab, wobei sich Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl) als am günstigsten erwiesen hat<sup>[26]</sup>. Zweitens beeinflussen Konstitutionsänderungen<sup>[27]</sup> im  $\pi$ -elektronenarmen Cyclophan das dynamische Verhalten der isomeren [2]-Catenane in Lösung enorm. Drittens sind die Molekülstrukturen der [2]-Catenane und deren Anordnung im Gitter isomerenabhängig. Es sollte daher möglich sein, gewünschte Eigenschaften diese Moleküle durch die subtilste Art struktureller Änderungen, d. h. durch Isomerie, gezielt zu beeinflussen.

### Experimentelles

**$2 \cdot 4\text{PF}_6$ :** Eine Lösung von 1,4-Bis(bromomethyl)benzol **9** (31 mg, 0.12 mmol),  $10 \cdot 2\text{PF}_6$  (80 mg, 0.11 mmol) und BPP34C10 (201 mg, 0.38 mmol) in 5 mL wasserfreiem DMF wurde eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde wie bereits beschrieben aufgearbeitet [5].  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  wurde als roter Feststoff isoliert (74 mg, 40%); Schmp.  $>250^\circ\text{C}$ . Einkristalle wurden durch Eindiffundieren von gasförmigem  $i\text{Pr}_2\text{O}$  in eine Lösung von  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  in MeCN erhalten.

**$3 \cdot 4\text{PF}_6$ :** Eine Lösung von 1,3-Bis(bromomethyl)benzol **6** (48 mg, 0.18 mmol),  $10 \cdot 2\text{PF}_6$  (128 mg, 0.18 mmol) und BPP34C10 (267 mg, 0.50 mmol) in 5 mL

wasserfreiem DMF wurde in einem Autoklaven bei  $20^\circ\text{C}$  drei Tage unter einem Druck von 10 kbar gehalten. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu der von  $2 \cdot 4\text{PF}_6$ .  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  fiel als roter Feststoff an (82 mg, 28%); Schmp.  $>250^\circ\text{C}$ . Einkristalle wurden durch Eindiffundieren von gasförmigem  $i\text{Pr}_2\text{O}$  in eine Lösung von  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  in MeCN erhalten.

**$4 \cdot 4\text{PF}_6$ :** Eine Lösung von **9** (0.42 g, 1.59 mmol),  $10 \cdot 2\text{PF}_6$  (1.12 g, 1.59 mmol) und BHEEB (1.00 g, 3.49 mmol) in 30 mL wasserfreiem DMF wurde vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bereits beschrieben [5].  $4 \cdot 4\text{PF}_6$  wurde als weißer Feststoff isoliert (122 mg, 7%); Schmp.  $>250^\circ\text{C}$ ; FAB-MS im Positiv-Ionen-Modus [8]:  $m/z$  955 ( $M - \text{PF}_6$ )<sup>+</sup>, 810 ( $M - 2\text{PF}_6$ )<sup>+</sup>, 665 ( $M - 3\text{PF}_6$ )<sup>+</sup>;  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ):  $\delta = 6.18$  und  $6.19$  (überlappende Singulets, 8H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.70 (t, 1H, 5-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 7.82 (s, 4H, arom. Protonen der *p*-Xylyl-Einheit, 7.89 (s, 1H, 2-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 7.95 (d, 2H, 4- und 6-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 8.40 (d, 4H,  $\beta$ -CH-Bipyridinium-Protonen), 8.45 (d, 4H,  $\beta$ -CH-Bipyridinium-Protonen), 9.30–9.39 (überlappendes Dublett, 8H,  $\alpha$ -CH-Bipyridinium-Protonen).

Eingegangen am 28. April 1993 [Z 6044]

- [1] Für detailliertere Informationen über neuere Entwicklungen in der templatgesteuerten Synthese von verketteten Verbindungen siehe C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 113; D. H. Busch, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, 12, 389; J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131; D. M. Walba, Q. Y. Zheng, K. Schilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6259. Für eine Diskussion über die Selbstassoziation synthetischer Helicate mit Hilfe von Metall-Ionen-Templaten siehe J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1095; E. C. Constable, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 10013; und kürzlich: K. T. Potts, K. A. Gheysen Raiford, M. Keshavarz-K., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2793.
- [2] Eine allgemeine Übersicht über Selbstassoziation findet sich in J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153. Für Systeme des hier beschriebenen Typs siehe D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445. Die Selbstassoziation von [2]-Catenanen mit Hilfe von Wasserstoffbrücken wurde vor kurzem beschrieben: C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5303; F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1619. Die Selbstassoziation zu Catenanen aus Cyclodextrin-Einheiten wurde beschrieben von D. Armspach, P. R. Ashton, C. P. Moore, N. Spencer, J. F. Stoddart, T. J. Wear, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 854.
- [3] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1547.
- [4] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1396.
- [5] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193.
- [6] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89; J.-M. Lehn, *ibid.* **1990**, 102, 1347 bzw. **1990**, 29, 1304.
- [7] W. Geuder, S. Hünig, A. Suchy, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 489; *Tetrahedron* **1986**, 42, 1665; M. Buhner, W. Geuder, W.-K. Gries, S. Hünig, M. Koch, T. Poll, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1555.
- [8] Die FAB-Massenspektren wurden mit einem Kratos-MS80RF-Massenspektrometer (Beschleunigungsspannung 3 kV; Auflösung 1500; Krypton als Primärstrahl) und einem DS90-System erhalten. Zur Erzeugung des Atomstrahls dient eine angepaßte Sattelfeld-Quelle (Ion Tech Ltd.) bei etwa 7 keV und ein Röhrenstrom von ca. 2 mA. Die Proben  $2 \cdot 4\text{PF}_6$ ,  $3 \cdot 4\text{PF}_6$  und  $4 \cdot 4\text{PF}_6$  wurden in einer auf einem Edelstahlprobenkopf vorher aufgetragenen Schicht 3-Nitrobenzylalkohol gelöst. Die Spektren wurden im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scan-Geschwindigkeit von 30 s pro 10  $m/z$ -Einheiten aufgenommen.
- [9] Röntgenstrukturdaten für  $2 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 5\text{MeCN}$ : monoklin,  $a = 49.47(7)$ ,  $b = 13.945(16)$ ,  $c = 28.88(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 119.16(2)^\circ$ ,  $V = 17400 \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $C2/c$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.40 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu}_{K\alpha}) = 18 \text{ cm}^{-1}$ , 4543 beobachtete unabhängige Reflexe mit  $|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$ ,  $2\theta \leq 110^\circ$ ;  $R = 0.139$ ,  $R_w = 0.137$ .
- [10] Siemens-P3/PC-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Die „Äquatorebene“ des Cyclophan ist als beste Ebene durch die vier Methylen-Kohlenstoffatome definiert.
- [12] In der Struktur von  $2 \cdot 4\text{PF}_6$  sind zusätzlich schwache stabilisierende C–

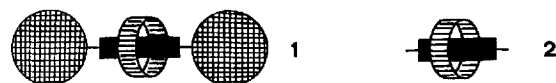
- H...O-Wechselwirkungen vorhanden, z.B. zwischen dem  $\alpha$ -CH-Wasserstoffatom der inneren Bipyridinium-Einheit, das sich in unmittelbarer Nähe des *m*-Xylyl-Spacers befindet, und dem zentralen Sauerstoffatom der BPP34C10-Komponente ( $H\cdots O = 2.52 \text{ \AA}$ ,  $C-H\cdots O$ -Winkel =  $153^\circ$ ) und zwischen dem genau gegenüberliegenden zentralen Sauerstoffatom des Kronenethers und einem der aromatischen Wasserstoffatome des *p*-Xylyl-Spacers ( $H\cdots O = 2.57 \text{ \AA}$ ,  $C-H\cdots O$ -Winkel =  $159^\circ$ ).
- [13] Auch der Abstand zwischen den Ebenen der inneren und äußeren Hydrochinonringe wird kleiner ( $6.85 \text{ \AA}$  in  $2\cdot 4PF_6$ ,  $6.95 \text{ \AA}$  in  $1\cdot 4PF_6$ ).
- [14] Jeder Stapel enthält nur eine der beiden enantiomeren Formen der [2]-Catenane.
- [15] P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1550.
- [16] Im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Komplexes sind die Protonensignale der Komponenten  $4\cdot 4PF_6$  und Templat signifikant gegenüber denen der freien Verbindungen verschoben.
- [17] P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, N. Spencer, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1680.
- [18] Röntgenstrukturdaten für  $3\cdot 4PF_6\cdot 4MeCN$ : triklin,  $a = 12.669(5)$ ,  $b = 15.553(4)$ ,  $c = 21.801(9) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 84.50(2)$ ,  $\beta = 119.16(2)$ ,  $\gamma = 78.21(2)^\circ$ ,  $V = 4154 \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.45 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 19 \text{ cm}^{-1}$ , 7173 unabhängige beobachtete Reflexe mit  $[I(F_o)] > 3\sigma(I(F_o))$ ,  $2\theta \leq 116^\circ$ ;  $R = 0.100$ ,  $R_w = 0.097$ .
- [19] Wie bei  $2\cdot 4PF_6$  stabilisieren zusätzliche intramolekulare Wechselwirkungen die Struktur von  $3\cdot 4PF_6$  im Festkörper. Beispielsweise ist der  $H\cdots O$ -Abstand zwischen dem zentralen Sauerstoffatom der BPP34C10-Komponente und einem der Methyl-Wasserstoffatome der tetraakationischen Cyclophan-Komponente deutlich kürzer ( $H\cdots O = 2.35 \text{ \AA}$ ,  $C-H\cdots O$ -Winkel =  $157^\circ$ ) als üblich. Ein kurzer Abstand besteht auch zwischen dem gegenüberliegenden zentralen Ether-Sauerstoffatom und einem der  $\alpha$ -CH-Wasserstoffatome der inneren Bipyridinium-Einheit ( $H\cdots O = 2.58 \text{ \AA}$ ,  $C-H\cdots O$ -Winkel =  $147^\circ$ ).
- [20] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1055; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1032.
- [21]  $^1H$ -NMR-Daten von  $2\cdot 4PF_6$  (400 MHz in  $CD_3COCD_3$ ) bei  $+25^\circ C$ :  $\delta = 3.40$  (m, 4H,  $CH_2O$ ), 3.63 (m, 6H,  $CH_2O$ ) und die Protonen des inneren Hydrochinonrings, die den  $\pi$ -Flächen der Xylyl-Spacer am nächsten sind, 3.77 (m, 4H,  $CH_2O$ ), 3.82 (m, 4H,  $CH_2O$ ), 3.83–4.03 (m, 16H, restliche  $CH_2O$ -Protonen), 4.42 (br. s, 2H, Protonen des inneren Hydrochinonrings, die vom Hohlraum des Cyclophans abgewandt sind), 6.03 (s, 4H,  $CH_2N$ ), 6.10 (s, 4H,  $CH_2N$ ), 6.27 (s, 4H, Protonen des äußeren Hydrochinonrings, 7.87 (t, 1H, 5-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 7.98 (s, 1H, 2-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 8.05 (s, 4H, *p*-Xylyl-Spacer arom. Protonen), 8.12–8.20 (überlappendes Dublett, 6H, 4- und 6-Position des *m*-Xylyl-Spacers und  $\beta$ -CH-Bipyridinium-Protonen), 8.25 (d, 4H,  $\beta$ -CH-Bipyridinium-Protonen), 9.15 (d, 4H,  $\alpha$ -CH-Bipyridinium-Protonen), 9.27 (d, 4H,  $\alpha$ -CH-Bipyridinium-Protonen).  $^1H$ -NMR-Daten von  $3\cdot 4PF_6$  (400 MHz in  $CD_3COCD_3$ ) bei  $+45^\circ C$ :  $\delta = 3.42$  (m, 4H,  $CH_2O$ ), 3.66 (m, 4H,  $CH_2O$ ), 3.80 (m, 12H,  $CH_2O$ ), 3.88 (m, 4H,  $CH_2O$ ), 3.98 (m, 4H,  $CH_2O$ ), 4.09 (m, 4H,  $CH_2O$ ), 4.41 (br. s, 4H, Protonen des „inneren“ Hydrochinonrings, 6.13 (s, 8H,  $NCH_2$ ), 6.31 (s, 4H, Protonen des äußeren Hydrochinonrings), 7.87 (t, 2H, 5-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 8.04 (s, 2H, 2-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 8.17 (d, 4H, 4- und 6-Position des *m*-Xylyl-Spacers), 8.23 (d, 8H,  $\beta$ -CH-Bipyridinium-Protonen), 9.13 (d, 8H,  $\alpha$ -CH-Bipyridinium-Protonen).
- [22] Der  $\Delta G^\ddagger$ -Wert wurde aus der Koaleszenztemperatur ( $T_c = -28^\circ C$ ) der Signale für die Protonen des inneren Hydrochinonrings ( $\delta = 3.17$  und  $5.53$  bei  $-60^\circ C$ ,  $\Delta\nu = 944 \text{ Hz}$ ) erhalten, die sich in räumlicher Nähe zum *m*-Xylyl-Spacer befinden (zur Berechnung siehe [23]).
- [23] Die  $k_c$ -Werte (I. O. Sutherland, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1971**, *4*, 71) wurden mit der Näherungsgleichung  $k_c = \pi(\Delta\nu)/\sqrt{2}$  erhalten; zur Berechnung von  $\Delta G^\ddagger$  bei der Koaleszenztemperatur  $T_c$  wurde dann die Eyring-Gleichung verwendet.
- [24] Die temperaturabhängigen  $^1H$ -NMR-Spektren lassen auch einen Prozeß erkennen, bei dem das tetraakationische Cyclophan durch die BPP34C10-Komponente „hindurchschlüpft“. Allerdings war es wegen der Komplexität der Spektren bei tiefer Temperatur nicht möglich, die Aktivierungsbarriere für diese Rotation abzuschätzen.
- [25] Die  $k$ -Werte wurden nach der Austauschmethode (J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, London, **1982**, Kapitel 6) mit der Näherungsgleichung  $k = \pi(\Delta\nu)$  bestimmt, wobei  $\Delta\nu$  die Differenz zwischen der Signalfrequenz bei einer bestimmten Temperatur und der Signalfrequenz in Abwesenheit von Austauschprozessen ist. Zur Berechnung von  $\Delta G^\ddagger$  wurde dann die Eyring-Gleichung verwendet.
- [26] Die Steuerung der Catenanbildung durch Konstitutionsisomerie kann vorteilhaft für die hochselektive Selbstassoziation eines chiralen Bis[2]-catenans genutzt werden; siehe P. R. Ashton, A. S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5286.
- [27] Nachdem die hier beschriebenen Forschungsarbeiten abgeschlossen waren, erfuhren wir, daß auch F. Vögtle, W. M. Müller, U. Müller, M. Bauer und K. Rissanen (*Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1356; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 9)  $2\cdot 4PF_6$  synthetisiert und eine Kristallstrukturanalyse davon durchgeführt haben.

## Eine photochemisch betriebene molekulare Maschine \*\*

Von Roberto Ballardini\*, Vincenzo Balzani\*, Maria Teresa Gandolfi, Luca Prodi, Margherita Venturi, Douglas Philp, Howard G. Rickets und J. Fraser Stoddart\*

Wir machen im täglichen Leben umfangreichen Gebrauch von makroskopischen Geräten, die Maschinen genannt werden. Dabei handelt es sich um Zusammenbauten aus Komponenten, die für spezifische Funktionen entwickelt wurden. Das Konzept Maschine kann auf den molekularen Bereich ausgedehnt werden<sup>[1–9]</sup>. Die Maschinen der makroskopischen Welt werden von Maschinenbauern entworfen und konstruiert. Molekulare Maschinen mit Dimensionen im Nanometerbereich werden von „Molekulingenieuren“, d. h. von Chemikern, konstruiert. Molekulare wie makroskopische Maschinen benötigen zum Funktionieren Energie. Aus mehreren Gründen ist die Energieform, die für den Betrieb molekularer Maschinen am besten geeignet ist, das Licht. Wir beschreiben nun erste Studien mit dem Ziel, einfache lichtbetriebene mechanische molekulare Maschinen zu konstruieren, die eine Rolle beim Speichern und Verarbeiten von Information auf molekularer Ebene spielen könnten<sup>[10]</sup>.

Zu den vielen neuen in letzter Zeit von Chemikern synthetisierten Verbindungstypen gehören die Rotaxane **1**<sup>[11]</sup>; sie bestehen aus einem makrocyclischen Ring und einer linearen Komponente mit sperrigen Gruppen an beiden Enden, die also die Form einer Hantel hat und auf die der Ring aufgefädelt ist. Fehlt eine oder fehlen beide sperrigen Endgruppen, so kann der Ring von der linearen Komponente gleiten. Diese supramolekulare Spezies wird Pseudorotaxan **2** genannt<sup>[12]</sup>. In den letzten Jahren hat man durch Selbstorganisation unter Ausnutzen von Donor-Acceptor-Wechselwirkungen zwischen  $\pi$ -Elektronensystemen eine Vielfalt von Rotaxanen und Pseudorotaxanen erhalten<sup>[6–8, 11c, 13, 14]</sup>.



Gibt man den molekularen Faden **3** mit einer 1,5-Dioxy-naphthalineinheit als Elektronendonator zu einer Lösung des Elektronenacceptor-Cyclophans **4**, so fädelt er sich spontan unter Bildung des 1:1-Komplexes oder Pseudorotaxans **5** durch das Zentrum des tetraakationischen Cyclophans, wie  $^1H$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen<sup>[14]</sup>. Dieses Auffädeln kann auch anhand des Absorptions- oder Emissionsspektrums verfolgt werden: Die Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Elektronendonator und dem  $\pi$ -Elektronenacceptor führt zu einer Charge-Transfer-Bande im sichtbaren Bereich ( $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und zum Verschwinden der intensiven Lumineszenz von **3** ( $\lambda_{\text{max}} =$

[\*] Dr. R. Ballardini  
Istituto FRAE-CNR  
via De Castagnoli 1, I-40126 Bologna (Italien)  
Prof. V. Balzani, Prof. M. T. Gandolfi, Dr. L. Prodi, Prof. M. Venturi  
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell'Università  
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)  
Telefax: Int. + 51/259-456  
Prof. J. F. Stoddart, Dr. D. Philp, H. G. Rickets  
School of Chemistry, The University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B152TT (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Finalizzato Chimica Fine II), vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica sowie in Großbritannien vom SERC und von Glaxo Group Research gefördert. Wir danken Anna Godi für einige vorbereitende Experimente.