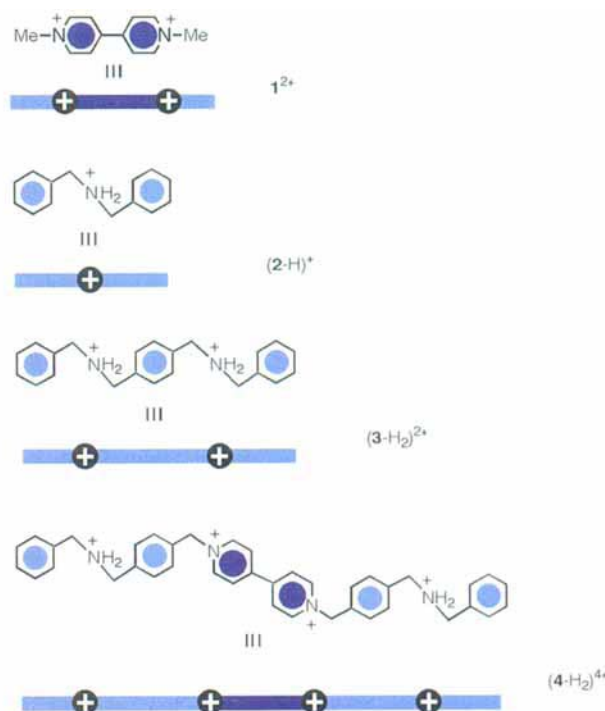


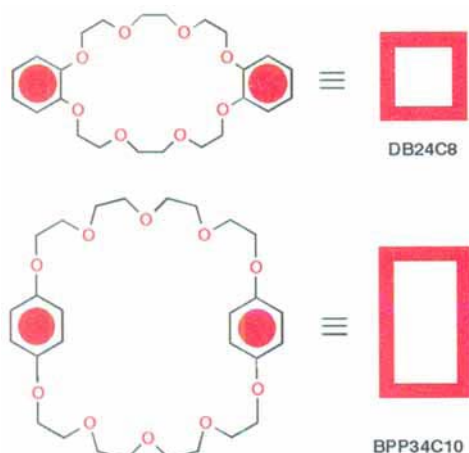
Thermodynamisch kontrollierte Selbstorganisation von Pseudorotaxanen und Pseudopolyrotaxanen mit unterschiedlichen selbstselektiven Erkennungsmotiven **

Peter R. Ashton, Peter T. Glink, M.-Victoria Martínez-Díaz, J. Fraser Stoddart*, Andrew J. P. White und David J. Williams

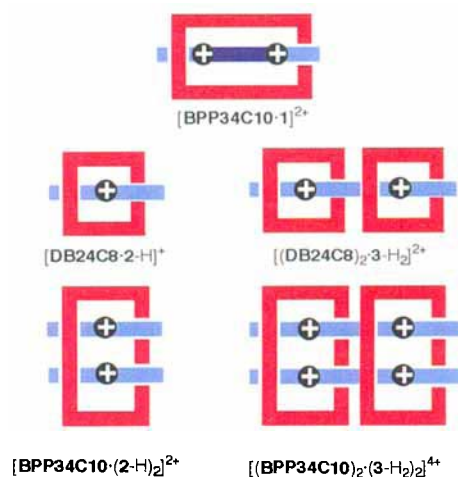
Das Aufkommen der Selbstorganisation^[1] als ein neues Prinzip in der chemischen Synthese hat zu einer Vielzahl neuartiger molekularer Assoziate^[2] und supramolekularer Anordnungen^[3] geführt. Diese Strukturen und Überstrukturen, die durch konventionelle Synthesemethoden allein nicht einfach zugänglich sind, entstehen durch stark stabilisierende, nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Erkennungsmotiven, die für eine hohe Selektivität hinreichend programmiert sind. Besonders erfolgreiche, sich selbst organisierende Systeme sind die 1:1-Assoziate aus π -elektronenarmen Bipyridinium-Dikationen wie Paraquat 1^{2+} und makrocyclischen Polyethern wie Bis-*para*-phenylen[34]krone-10 **BPP34C10** mit π -elektronenreichen Hydrochinonringen^[4]. Diese Systeme können sowohl thermodynamisch als auch kinetisch kontrolliert^[5] durch Selbstorganisation Pseudorotaxane^[6], Rotaxane^[7] und Catenane^[8]



BPP34C10 bilden können, und zwar in erster Linie durch $[N^+ \cdots H \cdots O]$ - und $[C-H \cdots O]$ -Wasserstoffbrückenbindungen sowie in einigen Fällen durch π - π -Stapelwechselwirkungen. Die Stöchiometrien der Komplexe sind variabel und werden durch das Bestreben dieser thermodynamisch kontrollierten, supramolekularen Anordnungen diktiert, ihre nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen zu maximieren (Schema 1).



bilden. Die molekulare Erkennung beruht auf π - π -Stapelwechselwirkungen sowie auf $[C-H \cdots O]$ und $[C-H \cdots \pi]$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Erst im letzten Jahr wurde ein neues, sich selbst organisierendes System beschrieben, das sehr wirkungsvoll Einschlußkomplexe mit einer Pseudorotaxan-ähnlichen Struktur bildet^[9, 10]. Es beruht darauf, daß sekundäre Dialkylammoniumzentren wie in $(2-H)^+$ und $(3-H_2)^{2+}$ Einschlußkomplexe mit Kronenethern wie Dibenzo[24]krone-8 **DB24C8** und



Schema 1. Schematische Darstellungen der bislang charakterisierten Pseudorotaxane.

Wir stellten uns folgende Fragen: Was passiert mit stabähnlichen Oligokationen, die aus einer Bipyridiniumeinheit und NH_2^+ -Zentren bestehen? Würden sie sich selektiv und vorhersehbar mit **DB24C8** und **BPP34C10** auf ähnliche Art selbstorganisieren? Wir berichten hier über die Synthese des Tetrakations $(4-H_2)^{4+}$ und über seine Komplexierung mit **BPP34C10**, **DB24C8** und einer Mischung aus diesen beiden Kronenethern, sowie über die Charakterisierung der entsprechenden Komplexe durch Kristallstrukturanalyse, 1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie.

[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. M.-V. Martínez-Díaz, Dr. P. T. Glink, P. R. Ashton School of Chemistry, University of Birmingham Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien) Telefax: Int. +121/414-3531 E-mail: j.f.stoddart@bham.ac.uk

Dr. D. J. Williams, Dr. A. J. P. White Chemical Crystallography Laboratory Department of Chemistry, Imperial College, London (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerio de Educación y Ciencia (Spanien) durch ein Postdoktorandenstipendium (M.-V. M.-D.) und vom ZENECA Strategic Research Fund, von der Wolfson Foundation, vom Biotechnology and Biological Sciences Research Council sowie vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Großbritannien) gefördert.

Das Salz $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ wurde durch Umsetzung des Hydrochlorids von *N*-Benzyl-*para*-chloromethylbenzylamin^[11] im Überschuß mit 4,4'-Bipyridin in Me_2SO und anschließendem Gegenionenaustausch hergestellt. Für die Röntgenstrukturanalyse^[12] geeignete, orangefarbene Einkristalle wurden aus einer Lösung von **BPP34C10** und $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ im Molverhältnis 4:1 in $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1, v/v) erhalten, die mit *n*-Hexan überschichtet worden war. Die Röntgenstrukturanalyse^[13] zeigte die Bildung des Komplexes mit empirischer 2:1-Stöchiometrie $[(\text{BPP34C10})_2 \cdot 4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6]_n$ (Abb. 1), wobei jedes $(4\text{-H}_2)^{4+}$ -

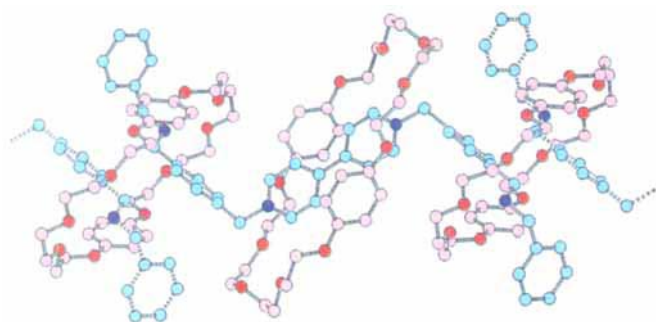


Abb. 1. Kugel-Stab-Modell der Struktur des C_2 -symmetrischen „2:1-Komplexes“ aus **BPP34C10** und $(4\text{-H}_2)^{4+}$ im Festkörper. Die gestrichelten Bindungen stellen Ausschnitte der gitterverschobenen Tetrakationen dar. Die π -elektronenarme Bipyridiniumeinheit liegt sandwichartig zwischen den beiden Hydrochinonringen des zentralen **BPP34C10**-Makrocyclus (der Abstand im π - π -Stapel beträgt 3.39 Å); der Winkel zwischen der N-N-Achse der Bipyridiniumeinheit und den $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$ -Achsen beträgt ca. 30°. Zur Stabilität tragen außerdem die $[\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem der Wasserstoffatome einer jeden Bipyridinium- CH_2 -Gruppe von $(4\text{-H}_2)^{4+}$ und den zentralen Sauerstoffatomen der Polyetherkette in **BPP34C10** bei. Die entsprechenden C-O- und H-O-Abstände betragen 3.26 bzw. 2.30 Å, und der C-H-O-Winkel beträgt 173°. Das Tetrakation ist mit den terminalen **BPP34C10**-Makrocyclen über $[\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH_2^+ -Zentren und den zweiten und vierten Sauerstoffatomen einer jeden Polyetherkette verknüpft. Die N^+-O - und H-O-Abstände betragen 2.94, 2.89 bzw. 1.99, 2.01 Å und die $\text{N}^+-\text{H}-\text{O}$ -Winkel 166 und 151°. Die paarweise eingefädelt NH_2^+ -Zentren sind in einem Abstand von 8.6 Å und die zueinander parallelen Hydrochinonringe der terminalen **BPP34C10**-Moleküle sind in einem Abstand von 6.66 Å angeordnet (Zentrum-Zentrum-Abstand 6.91 Å).

Ion in drei **BPP34C10**-Moleküle eingefädelt ist. Der Komplex hat kristallographische C_2 -Symmetrie; die π -elektronenarme Bipyridiniumeinheit im Zentrum des Tetrakations ist sandwichartig zwischen den π -elektronenreichen Hydrochinonringen eines der **BPP34C10**-Moleküle angeordnet (wie in $[(\text{BPP34C10})_2 \cdot 1]^{2+}$, Schema 1), während jedes der terminalen NH_2^+ -Zentren von den beiden anderen Kronenethermolekülen umgeben ist. In diese sind hierzu zentrosymmetrisch außerdem die terminalen Dibenzylammoniumzentren eines weiteren Assoziates unter Bildung eines 1:2-Komplexes aus **BPP34C10** und $2\text{-H} \cdot \text{PF}_6$ (Schema 1)^[9], der eine Pseudopolyrotaxan-Überstruktur aufweist (Abb. 2). Das Pseudopolyrotaxan^[14] wird durch $[\text{N}^+-\text{H} \cdots \text{O}]$ - und $[\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen sowie durch aromatische π - π -Stapelwechselwirkungen stabilisiert.

Die Kristalle des „2:1-Komplexes“ $[(\text{BPP34C10})_2 \cdot 4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6]_n$ wurden auch durch Flüssigkeits-Sekundärionen-Massenspektrometrie (LSIMS)^[15] charakterisiert. Die intensiven Peaks bei m/z 1549, 1403 und 1257 entsprechen der Abspaltung von einem, zwei bzw. drei PF_6^- -Ionen und deuten auf einen 1:1-Komplex hin. Dagegen hängen die Signallagen im ^1H -NMR-Spektrum deutlich sowohl von den absoluten als auch den relativen Konzentrationen des Kronenethers und des Salzes ab: Liegen **BPP34C10** und $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ in CD_3COCD_3 in äquimolaren Konzentrationen vor (orangefarbene Lösung), werden die Protonensignale der Bipyridiniumeinheit am stärksten hochfeldver-

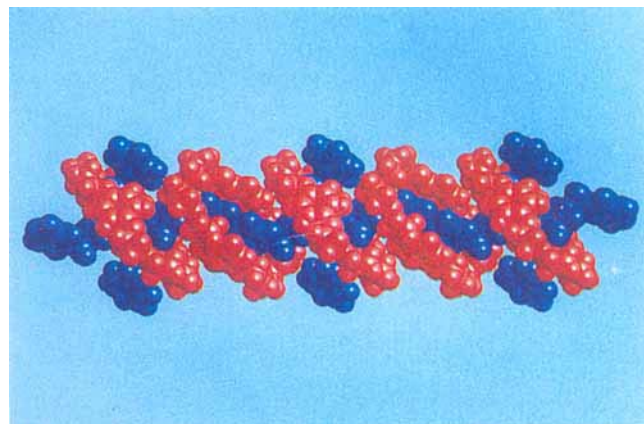


Abb. 2. Kalottenmodell der Struktur eines Teils des Pseudopolyrotaxans $[(\text{BPP34C10})_2 \cdot 4\text{-H}_2]^{4+}_n$ im Kristall. Der **BPP34C10**-Makrocyclus ist rot und das fadenähnliche Tetrakation blau dargestellt.

schoben. Ein vierfacher molarer Überschuß an **BPP34C10** gegenüber $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ führt hingegen zu kleinen, aber signifikanten Hochfeldverschiebungen der $\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2$ -Methylenprotonensignale, was darauf hinweist, daß unter diesen Bedingungen^[16] die terminalen Dibenzylammoniumzentren sowie die Bipyridiniumeinheit durch **BPP34C10**-Makrocyclen stark komplexiert werden.

Die Bildung von Einschlußkomplexen aus $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ und dem kleineren Makrocyclus **DB24C8** wurde ebenfalls ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Gab man zwei Moläquivalente **DB24C8** zu einer Lösung von $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ in CD_3COCD_3 , so erhielt man eine hellgelbe Lösung. Das ^1H -NMR-Spektrum deutete auf eine selektive Komplexierung der beiden Dibenzylammoniumzentren durch **DB24C8**-Makrocyclen hin, da die Signale der $\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2$ -Methylen-, Bipyridinium- CH_2 - und Bipyridinium- αCH -Protonen des gebundenen $(4\text{-H}_2)^{4+}$ -Tetrakations deutlich hochfeldverschoben wurden. Die Signale der Bipyridinium- βCH -Protonen wurden kaum durch die Komplexierung beeinflusst, da tatsächlich die NH_2^+ -Zentren durch den Kronenether komplexiert werden. Das Spektrum zeigte je einen Signalsatz für freies **DB24C8**, freies $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ und den 2:1-Komplex $[(\text{DB24C8})_2 \cdot 4\text{-H}_2] [\text{PF}_6]_4$, was auf eine bezüglich der ^1H -NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsame Komplexierung/Dekomplexierung hindeutet (ähnlich verhält sich $[(\text{DB24C8})_2 \cdot 2\text{-H}] [\text{PF}_6]$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln)^[9]. Mit einem sechsfachen molaren Überschuß an **DB24C8** in CD_3COCD_3 wurden im ^1H -NMR-Spektrum lediglich die Signale des überschüssigen freien Kronenethers und die des 2:1-Komplexes beobachtet^[17]. Durch LSIMS^[15] wurde das Vorliegen eines 2:1-Komplexes anhand von Peaks bei m/z 1910 und 1765 (Abspaltung von einem bzw. zwei PF_6^- -Ionen) bestätigt.

Schließlich untersuchten wir die Komplexierung des $(4\text{-H}_2)^{4+}$ -Ions durch ein Gemisch aus **BPP34C10** und **DB24C8**. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangefarbene Kristalle^[12] wurden aus einer Lösung von **DB24C8**, **BPP34C10** und $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ (6/4/1) in Me_2CO erhalten, die mit *n*-Hexan überschichtet worden war. Die Röntgenstrukturanalyse^[18] bestätigte die Bildung des erwarteten 2:1:1-Komplexes (Abb. 3). Die zentrale, π -elektronenarme Bipyridiniumeinheit des Tetrakations liegt sandwichartig zwischen den π -elektronenreichen Hydrochinonringen des **BPP34C10**-Makrocyclus (wie in $[(\text{BPP34C10})_2 \cdot 1]^{2+}$, Schema 1), während die beiden terminalen Dibenzylammoniumzentren von den kleineren **DB24C8**-Makrocyclen umgeben sind (wie in $[(\text{DB24C8})_2 \cdot 2\text{-H}]^+$ und

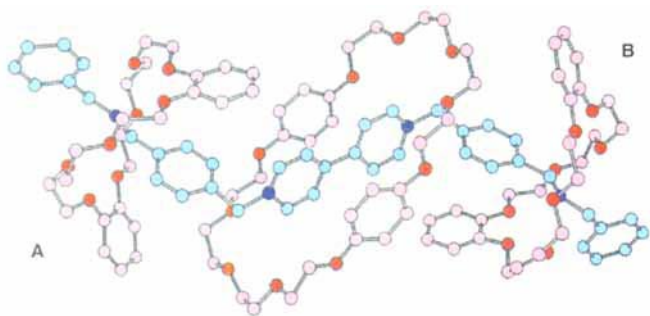


Abb. 3. Kugel-Stab-Modell des asymmetrischen 2:1:1-Komplexes aus **DB24C8**, **BPP34C10** und $(4\text{-H}_2)^{4+}$ im Festkörper. Die Abstände im π - π -Stapel zwischen der Bipyridiniumeinheit und den nahezu parallelen (um 6° gegeneinander geneigten) Hydrochinonringen des **BPP34C10**-Makrocyclus betragen 3.48 und 3.54 Å. Die N-N-Achse der Bipyridiniumeinheit bildet mit der mittleren Ebene der vier Sauerstoffatome der Hydrochinonringe einen Winkel von ca. 24° . Stabilisierende $[\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen einem der Wasserstoffatome einer jeden Bipyridinium- CH_2 -Gruppe in $(4\text{-H}_2)^{4+}$ und den mittleren Sauerstoffatomen der Polyetherkette in **BPP34C10**. Die entsprechenden C-O- und H-O-Abstände betragen 3.19, 3.28 bzw. 2.27, 2.33 Å und die C-H-O-Winkel 161 und 173° . Die $[\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}]$ - und $[\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen der NH_2^+ -Zentren und der terminalen **DB24C8**-Makrocyclen bilden ein sehr komplexes Muster, sind aber bei beiden Termini (A und B) im wesentlichen gleich. Obwohl die Konformationen der beiden **DB24C8**-Makrocyclen sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die Winkel zwischen den Catecholringen geringfügig (70° bei A und 73° bei B), die entsprechenden Abstände zwischen den Ringmitten betragen 9.23 Å bei A und 9.39 Å bei B. Der mittlere Abstand zwischen den Ebenen der Phenylringe, die in der Überstruktur mit den terminalen Benzylgruppen wechselwirken (Abb. 4), beträgt bei A 3.77 Å (Zentrum-Zentrum-Abstand 4.48 Å) und bei B 3.66 Å (3.88 Å).

$[(\text{DB24C8})_2 \cdot 3\text{-H}_2]^{2+}$, Schema 1). Der Komplex ist nahezu C_i -symmetrisch, was lediglich dadurch gestört ist, daß eine der $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ -Teilstrukturen in **BPP34C10** die *anti*- und die andere die *syn*-Konformation einnimmt. Die Stabilisierung wird im Falle der Bipyridinium \cdot **BPP34C10**-Erkennungsstelle durch die Kombination aus π - π -Stapelung und $[\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen und im Falle der beiden $\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2$ \cdot **DB24C8**-Erkennungsstellen in erster Linie durch $[\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}]$ - und $[\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen der Wasserstoffatome der NH_2^+ -Zentren bzw. der benachbarten *para*-Xylyl-Methylengruppen erreicht. Wegen der niedrigen Symmetrie des Komplexes sind die terminalen Erkennungsstellen (in Abb. 3 mit A und B bezeichnet) nicht identisch. Die Wasserstoffatome beider NH_2^+ -Zentren sind an gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt: je eines zu den beiden Sauerstoffatomen einer der Catecholeinheiten und das andere jeweils zu den zweiten und dritten Sauerstoffatomen einer der Polyetherketten in **DB24C8**. Eines der *para*-Xylyl-Methylen-Wasserstoffatome ist über Wasserstoffbrückenbindungen mit einem der Sauerstoffatome der anderen Catecholeinheit verknüpft. Sowohl an der A- als auch an der B-Stelle beträgt der Winkel zwischen der Ebene der *para*-Xylyleinheit und der eines Catecholrings

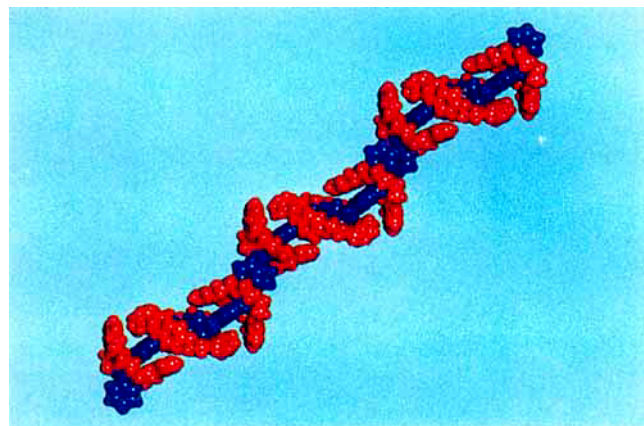
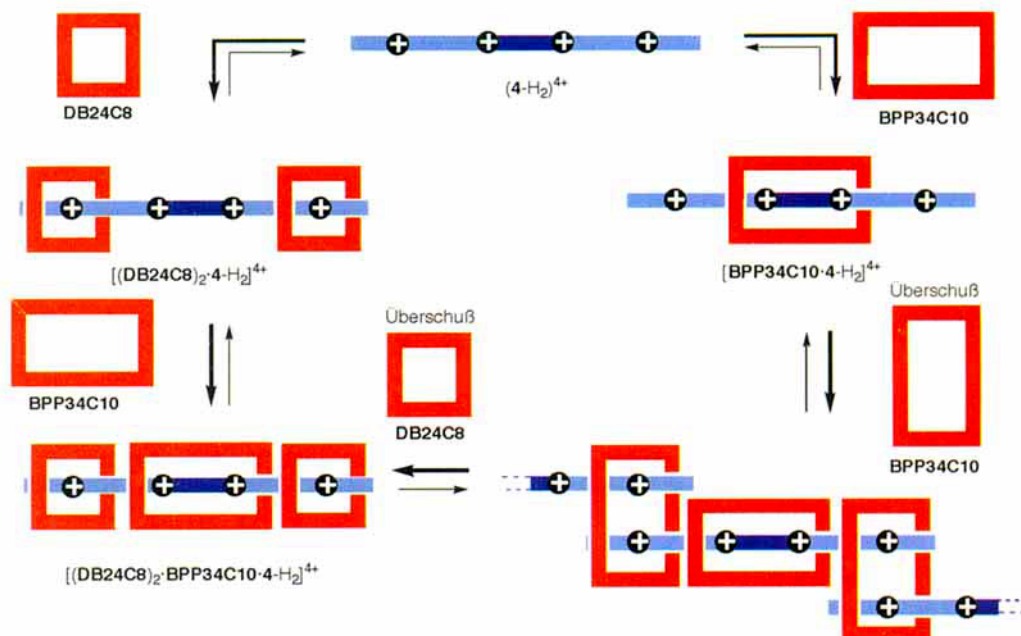


Abb. 4. Kalottenmodell der Struktur eines Teils der Pseudopolyrotaxan-artigen $[(\text{DB24C8})_2 \cdot \text{BPP34C10} \cdot 4\text{-H}_2]^{4+}$ -Überstruktur im Kristall. Die **DB24C8**- und **BPP34C10**-Makrocyclen sind rot, das fadenähnliche Tetrakation ist blau dargestellt.

des **DB24C8**-Makrocyclus 20° , die Abstände zwischen diesen Ringen sind allerdings für eine π - π -Stabilisierung zu groß. Im 2:1:1-Pseudorotaxan-Komplex $[(\text{DB24C8})_2 \cdot \text{BPP34C10} \cdot 4\text{-H}_2] [\text{PF}_6]_4$ bilden beide terminalen Benzylgruppen mit den zu diesen zentrosymmetrisch angeordneten Benzylgruppen eines weiteren Aggregats jeweils parallel überlappende π - π -Stapel, wobei die Tetrakationen dieser Aggregate allerdings nicht in die terminalen **DB24C8**-Makrocyclen unter Bildung einer sehr stabilen Pseudorotaxan-Überstruktur eingefädelt werden. Die Kombination dieser π - π -Wechselwirkungen zwischen Komplexen mit nichtkovalenten bindenden Wechselwirkungen innerhalb der Komplexe führt zur Bildung einer locker gebundenen Pseudopolyrotaxan-Überstruktur (Abb. 4).

Die intensiven LSIMS-Peaks^[15] bei m/z 2592, 2447 und 2301 entsprechen dem supramolekularen Aggregat $[(\text{DB24C8})_2 \cdot \text{BPP34C10} \cdot 4\text{-H}_2] [\text{PF}_6]_4$ sowie den aus der Abspaltung von einem bzw. zwei PF_6^- -Ionen hervorgehenden Kationen und belegen die hohe Stabilität des 2:1:1-Komplexes. Durch Umsetzung



Schema 2. Selbstselektive Assoziationsprozesse zwischen dem Tetrakation $(4\text{-H}_2)^{4+}$ und den beiden Kronenethern **DB24C8** und **DB34C10**.

einer Lösung von $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ in CD_3COCD_3 mit **DB24C8** in vierfachem molaren Überschuß und **BPP34C10** in sechsfachem molaren Überschuß werden im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur Signale lediglich für den 2:1:1-Komplex und die freien Kronenether erhalten^[19].

Anhand dieser Untersuchung wurde das Prinzip der thermodynamisch kontrollierten Selbstorganisation zueinander passender Komponenten im Gleichgewicht deutlich, bei denen drei molekulare Erkennungsmotive wie erwartet selbstselektiv assoziieren. Dabei binden die Bipyridiniumeinheiten und die Dibenzylammoniumzentren die **BPP34C10**- bzw. **DB24C8**-Makrocyclen. Demgegenüber ist die Bindung zwischen Dibenzylammoniumzentren – einzeln oder paarweise – und **BPP34C10** in Me_2CO sehr viel schwächer, und **DB24C8** hat eine sehr geringe Affinität zu Bipyridiniumeinheiten, zumindest im Sinne der Auf-fädelung. Die selektiven Reaktionen zwischen dem $(4\text{-H}_2)^{4+}$ -Ion und **DB24C8** sowie **BPP34C10** in Lösung, sowohl einzeln als auch im Gemisch, im Unter- oder im Überschuß, sind in Schema 2 zusammengefaßt.

Experimentelles

$4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$: Eine Lösung von 4,4'-Bipyridin (72 mg, 0.46 mmol) in Me_2SO (5 mL) wurde zu einer warmen Lösung des Hydrochlorids (520 mg, 1.84 mmol) von *N*-Benzyl-*para*-chloromethylbenzylamin [11] in Me_2SO (5 mL) gegeben und die Mischung zwei Tage unter Rückfluß erhitzt. Es bildete sich ein weißer Feststoff, der nach Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur abfiltriert wurde. Das feste $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{Cl}$ wurde mit DMF und Et_2O gewaschen und anschließend in H_2O gelöst. Eine gesättigte wäßrige Lösung von NH_4PF_6 wurde zugegeben, bis kein weiterer Niederschlag mehr gebildet wurde. Der farblose Feststoff $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ wurde abfiltriert und getrocknet (330 mg, 62%, Schmp. 240°C (Zersetzung)). Positiv-Ionen-LSIMS: m/z : 1013 $[M - \text{PF}_6]^+$; ^1H -NMR (CD_3COCD_3): δ = 4.63 (s, 4H), 4.70 (s, 4H), 6.21 (s, 4H), 7.40–7.50 (m, 6H), 7.50–7.60 (m, 4H), 7.73 (s, 8H), 8.77 (d, 4H), 9.44 (d, 4H).

Eingegangen am 1. März 1996 [Z 8888]

Stichworte: Kristall-Engineering · Kronenether · Molekulare Erkennung · Rotaxane · Selbstorganisation

- [1] a) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153–180; b) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312–1319; c) G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Mathias, C. T. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 37–44; d) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1155–1196.
- [2] a) J. C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131–162; b) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2828.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [4] J. F. Stoddart, *Chem. Br.* **1991**, 27, 714–718.
- [5] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, L. Pérez-García, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2569–2572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2378–2380.
- [6] Da die Molekülbausteine eines Pseudorotaxans nur durch nichtkovalente bindende Wechselwirkungen zusammengehalten werden, verhalten sie sich wie Einschlußkomplexe und werden daher unter thermodynamischer Kontrolle gebildet: D. B. Amabilino, P. L. Anelli, P. R. Ashton, G. R. Brown, E. Córdova, L. A. Godínez, W. Hayes, A. E. Kaifer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11142–11170.
- [7] Die Bildung von Rotaxanen durch einen Einfädelprozeß ist ein gutes Beispiel für thermodynamisch kontrollierte Selbstorganisation: P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Bělohradský, M. T. Gandolfi, D. Philp, L. Prodi, F. M. Raymo, M. V. Reddington, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4931–4951.
- [8] Beispiele für die Bildung von Catenanen unter kinetisch kontrollierter Selektion während der Selbstorganisation: a) 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, 1396–1399; b) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Godínez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, F. M. Raymo, A. S. Reider, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1271–1293.
- [9] a) P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1997–2001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1865–1869; b) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *ibid.* **1995**, 107, 2001–2004 bzw. **1995**, 34, 1869–1871; c) P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, C. Schiavo, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 709–728.
- [10] Rotaxane wurden durch Selbstorganisation aus funktionalisierten sekundären Dialkylammoniumsalzen und **DB24C8** hergestellt: a) A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1289–1291; b) P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 729–736.
- [11] Das Hydrochlorid von Benzyl-*para*-chloromethylbenzylamin wurde in vier Stufen aus dem kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen Benzylamin und 4-Formylbenzoesäuremethylester erhalten. Die Kondensation dieser beiden Verbindungen in MeOH lieferte das Imin, welches in situ mit NaBH_4 im Überschuß zum sekundären Amin reduziert wurde. Nach Reduktion der Esterfunktion mit LiAlH_4 in Et_2O und anschließender Umsetzung des Alkohols mit SOCl_2 im Überschuß wurde das Hydrochlorid in einer Gesamtausbeute von 58% erhalten.
- [12] Siemens-P4/RA-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{Cu}_K\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-87“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [13] Kristallstrukturdaten von $[(\text{BPP34C10})_2 \cdot 4\text{-H}_2] [\text{PF}_6]_4 \cdot \text{X}$ [12] (X steht für nicht identifizierte Lösungsmittelfragmente, deren Elektronendichten durch Verteilung von sechs Kohlenstoffatomen auf zwölf zum Teil besetzte Positionen beschrieben werden): triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.603(1)$, $b = 13.276(1)$, $c = 17.983(3)$ Å, $\alpha = 85.00(1)^\circ$, $\beta = 82.26(1)^\circ$, $\gamma = 66.61(1)^\circ$, $V = 2734.6(4)$ Å³, $Z = 1$ (Symmetrie des Komplexes C_1), $\rho_{\text{calc}} = 1.399$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_K\alpha) = 15.9$ cm⁻¹, $T = 183$ K, 6850 unabhängige Reflexe, 4971 beobachtete Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$ und $2\theta \leq 110^\circ$, verfeinert gegen F^2 , $R_1 = 0.080$, $wR_2 = 0.212$.
- [14] Die Untersuchung der Packung der Pseudopolyrotaxanketten läßt keine starken π - π , $[\text{C}-\text{H} \cdots \pi]$ - oder $[\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}]$ -Wechselwirkungen zwischen den Pseudopolyrotaxanen erkennen. Die einzige nennenswerte räumliche Annäherung ist die zwischen terminalen Benzylringen benachbarter Ketten, was die Möglichkeit zur Quervernetzung andeutet. Obwohl der Abstand zwischen den Ebenen der endständigen Benzylringe mit 3.1 Å günstig ist, ist die Distanz zwischen den Mittelpunkten mit 5.3 Å für eine nennenswerte π - π -Wechselwirkung viel zu groß. Für eine Diskussion des Begriffs „Pseudopolyrotaxan“ siehe D. B. Amabilino, I. W. Parsons, J. F. Stoddart, *Trends Polym. Sci.* **1994**, 2, 146–152.
- [15] Die LSIMS-Spektren wurden mit einem VG-Zabspec-Massenspektrometer mit Cäsiumionenquelle gemessen. Die Proben wurden in ca. 1 μL *meta*-Nitrobenzylalkohol gelöst, das auf eine Probenspitze aus Edelstahl aufgebracht worden war. Die Spektren wurden im Positiv-Ionen-Modus mit einer Sangeschwindigkeit von einer Masseneinheit pro Sekunde aufgenommen.
- [16] In den ^1H -NMR-Spektren von CD_3COCD_3 -Lösungen mit **BPP34C10** in vierfachem molaren Überschuß gegenüber $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ (3.3 mm) ergeben sich für die Bipyridinium- $\alpha\text{-CH}_2$ -, $-\beta\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2$ - und die $\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2$ -Protonen $\Delta\delta$ -Werte (bezogen auf das freie Salz) von -0.20 , -0.41 , -0.04 bzw. $-0.03/-0.05$.
- [17] In den ^1H -NMR-Spektren von CD_3COCD_3 -Lösungen mit **DB24C8** in sechsfachem molaren Überschuß gegenüber $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ (3.3 mm) ergeben sich für die Bipyridinium- $\alpha\text{-CH}_2$ -, $-\beta\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2$ - und die $\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2$ -Protonen $\Delta\delta$ -Werte (bezogen auf das freie Salz) von -0.21 , -0.05 , -0.30 bzw. $+0.18/+0.16$. Die 2:1-Zusammensetzung des Komplexes $[(\text{DB24C8})_2 \cdot 4\text{-H}_2] [\text{PF}_6]_4$ wurde durch Integration der Signale unter Bedingungen ermittelt, unter denen der Austausch bezüglich der ^1H -NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsam ist.
- [18] Kristallstrukturdaten für $[(\text{DB24C8})_2 \cdot \text{BPP34C10} \cdot 4\text{-H}_2] [\text{PF}_6]_4 \cdot 3\text{Me}_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [12]: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.220(1)$, $b = 22.352(2)$, $c = 23.943(2)$ Å, $\alpha = 87.91(1)^\circ$, $\beta = 78.50(1)^\circ$, $\gamma = 81.99(1)^\circ$, $V = 6864.9(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.347$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_K\alpha) = 14.2$ cm⁻¹, $T = 203$ K, 17 104 unabhängige Reflexe von zwei Kristallen mit ähnlichen Abmessungen, 11 145 beobachtete Reflexe mit $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$ und $2\theta \leq 110^\circ$, verfeinert gegen F^2 , $R_1 = 0.092$, $wR_2 = 0.228$.
- [19] In den ^1H -NMR-Spektren von CD_3COCD_3 -Lösungen mit **DB24C8** und **BPP34C10** in vier- bzw. sechsfachem molaren Überschuß gegenüber $4\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ (3.3 mm) ergeben sich für die Bipyridinium- $\alpha\text{-CH}_2$ -, $-\beta\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2$ - und die $\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2$ -Protonen $\Delta\delta$ -Werte (bezogen auf das freie Salz) von 0.35 , -0.55 , -0.19 bzw. $+0.22/0.12$. Die 2:1:1-Zusammensetzung des Komplexes $[(\text{DB24C8})_2 \cdot \text{BPP34C10} \cdot 4\text{-H}_2] [\text{PF}_6]_4$ wurde durch Integration der Signale unter Bedingungen ermittelt, unter denen der Austausch bezüglich der ^1H -NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsam ist.