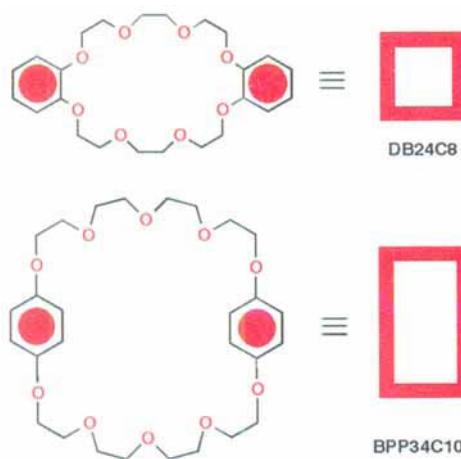


Verabreichung von Medikamenten über die Atemwege mit Wasser-in-Fluorkohlenstoff-Emulsionen. Weiteres hierzu beschreiben J. G. Riess et al. auf den Seiten 2106 ff.

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 $\mathbf{1}^{2+}$ und makrocyclischen Polyethern wie Bis-*para*-phenylen[34]kronen-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]

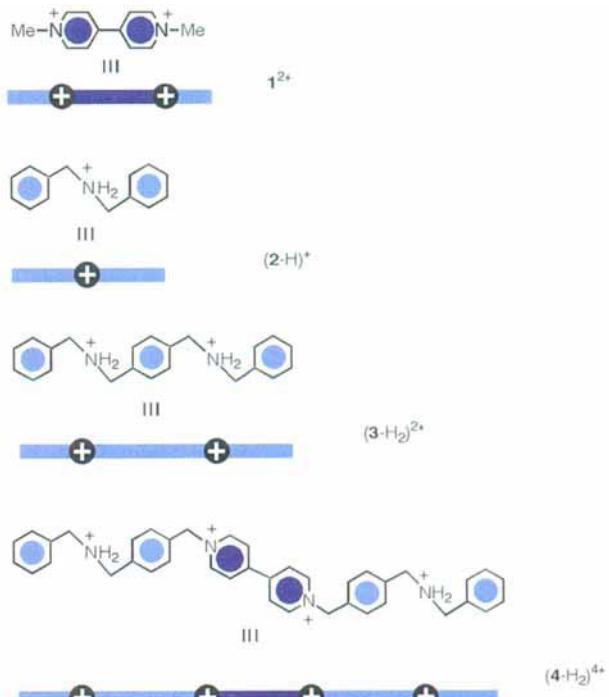


bilden. Die molekulare Erkennung beruht auf π - π -Stapelwechselwirkungen sowie auf [C-H \cdots O] und [C-H \cdots π]-Wasserstoffbrückenbindungen. Erst im letzten Jahr wurde ein neues, sich selbst organisierendes System beschrieben, das sehr wirkungsvoll Einschlußkomplexe mit einer Pseudorotaxan-ähnlichen Struktur bildet^[9, 10]. Es beruht darauf, daß sekundäre Dialkylammoniumzentren wie in $(2\text{-H})^+$ und $(3\text{-H}_2)^{2+}$ Einschlußkomplexe mit Kronenethern wie Dibenzo[24]kronen-8 **DB24C8** und

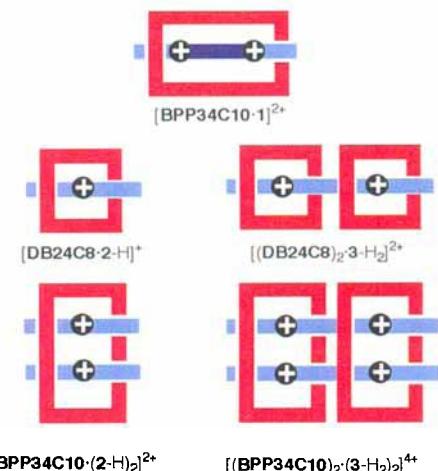
[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. M.-V. Martínez-Díaz, Dr. P. T. Glink, P. R. Ashton
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +121/414-3531
E-mail: j.f.stoddart@bham.ac.uk

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.



BPP34C10 bilden können, und zwar in erster Linie durch $[\text{N}^+ \cdots \text{O}]$ - und $[\text{C-H} \cdots \text{O}]$ -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).



Schema 1. Schematische Darstellungen der bislang charakterisierten Pseudorotaxane.

Wir stellten uns folgende Fragen: Was passiert mit stabähnlichen Oligokationen, die aus einer Bipyridiniumeinheit und NH_3^+ -Zentren bestehen? Würden sie sich selektiv und vorhersehbar mit **DB24C8** und **BPP34C10** auf ähnliche Art selbstorganisieren? Wir berichten hier über die Synthese des Tetrakations $(4\text{-H}_2)^{4+}$ 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.

Das Salz $\mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ wurde durch Umsetzung des Hydrochlorids von *N*-Benzyl-*para*-chlormethylbenzylamin^[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 $\mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ 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 $[(\mathbf{BPP34C10})_2 \cdot \mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6]_n$ (Abb. 1), wobei jedes $(\mathbf{4}\text{-H}_2)^{4+}$ -

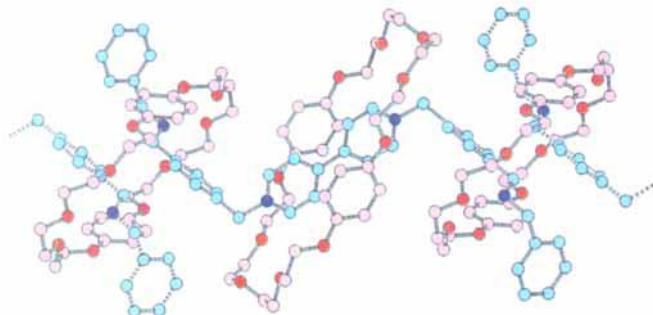


Abb. 1. Kugel-Stab-Modell der Struktur des C_2 -symmetrischen „2:1-Komplexes“ aus **BPP34C10** und $(\mathbf{4}\text{-H}_2)^{4+}$ im Festkörper. Die gestrichelten Bindungen stellen Ausschnitte der gitterverschobenen Tetrakationen dar. Die π -elektronenarme Bipyridiniumeinheit liegt sandwichartig zwischen den beiden Hydrochinonringen des zentralen **BPP34C10**-Makrocyclus (der Abstand im $\pi\text{-}\pi$ -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 $(\mathbf{4}\text{-H}_2)^{4+}$ 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 $\text{N}^+ \text{-O}$ - und H-O-Abstände betragen 2.94, 2.89 bzw. 1.99, 2.01 Å und die $\text{N}^+ \text{-H-O}$ -Winkel 166 und 151°. Die paarweise eingefädelten 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 $[\mathbf{BPP34C10} \cdot \mathbf{1}]^{2+}$, 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)^[19], 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 $\pi\text{-}\pi$ -Stapelwechselwirkungen stabilisiert.

Die Kristalle des „2:1-Komplexes“ $[(\mathbf{BPP34C10})_2 \cdot \mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6]$, 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 $\mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ in CD_3COCD_3 in äquimolaren Konzentrationen vor (orangefarbene Lösung), werden die Protoneinsignale der Bipyridiniumeinheit am stärksten hochfeldver-

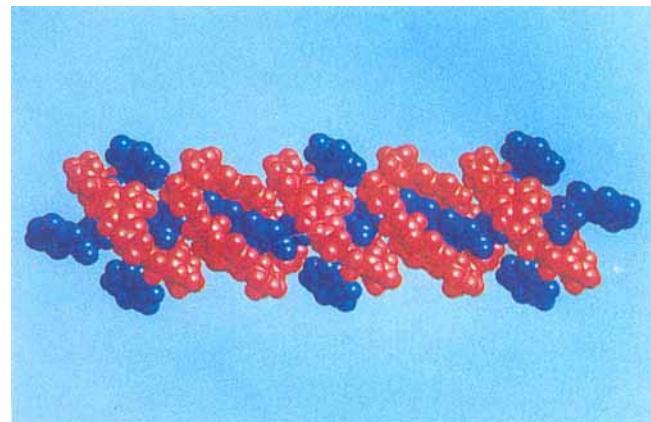


Abb. 2. Kalottenmodell der Struktur eines Teils des Pseudopolyrotaxans $[(\mathbf{BPP34C10})_2 \cdot \mathbf{4}\text{-H}_2]^{4+}$ im Kristall. Der **BPP34C10**-Makrocyclus ist rot und das fadenähnliche Tetrakation blau dargestellt.

schoben. Ein vierfacher molarer Überschuß an **BPP34C10** gegenüber $\mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ führt hingegen zu kleinen, aber signifikanten Hochfeldverschiebungen der $\text{CH}_2\text{NH}_2^+ \text{CH}_2$ -Methylen-Protonensignale, 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 $\mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ und dem kleineren Makrocyclus **DB24C8** wurde ebenfalls ^1H -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Gab man zwei Moläquivalente **DB24C8** zu einer Lösung von $\mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ 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 $(\mathbf{4}\text{-H}_2)^{4+}$ -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 $\mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ und den 2:1-Komplex $[(\mathbf{DB24C8})_2 \cdot \mathbf{4}\text{-H}_2] \cdot [\text{PF}_6^-]_4$, was auf eine bezüglich der ^1H -NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsame Komplexierung/Dekomplexierung hindeutet (ähnlich verhält sich **DB24C8** · 2-H) $[\text{PF}_6^-]$ in unterschiedlichen Lösungsmitteln)^[19]. 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 $(\mathbf{4}\text{-H}_2)^{4+}$ -Ions durch ein Gemisch aus **BPP34C10** und **DB24C8**. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangefarbene Kristalle^[12] wurden aus einer Lösung von **DB24C8**, **BPP34C10** und $\mathbf{4}\text{-H}_2 \cdot 4\text{PF}_6$ (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 $[\mathbf{BPP34C10} \cdot \mathbf{1}]^{2+}$, Schema 1), während die beiden terminalen Dibenzylammoniumzentren von den kleineren **DB24C8**-Makrocyclen umgeben sind (wie in **DB24C8** · 2-H)⁺ und

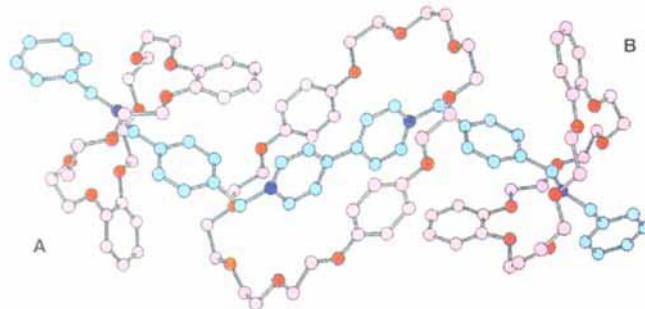


Abb. 3. Kugel-Stab-Modell des asymmetrischen 2:1:1-Komplexes aus DB24C8, BPP34C10 und $(4\text{-H}_2)^{4+}$ im Festkörper. Die Abstände im $\pi\text{-}\pi$ -Stapel zwischen der Bipyridiniumeinheit und den nahezu parallelen (um 6° gegeneinander geneigten) Hydrochinonringen des BPP34C10-Makrocyclus betragen 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 Polyetherketten 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 Ringmitteln 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 · BPP34C10-Erkennungsstelle durch die Kombination aus $\pi\text{-}\pi$ -Stapelung und $[\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen und im Falle der beiden $\text{CH}_2\text{NH}_2^+\text{CH}_2 \cdot \text{DB24C8}$ -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

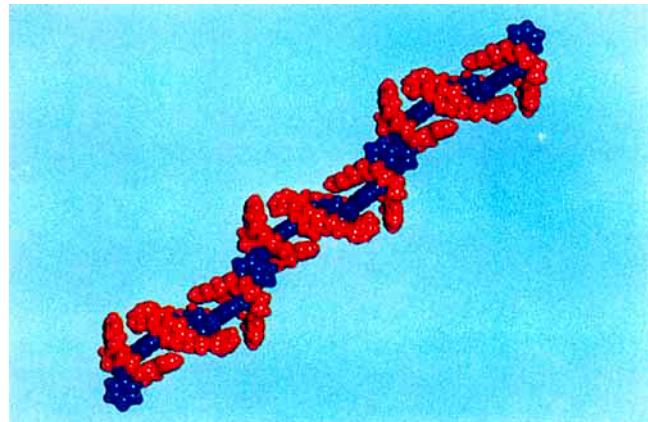
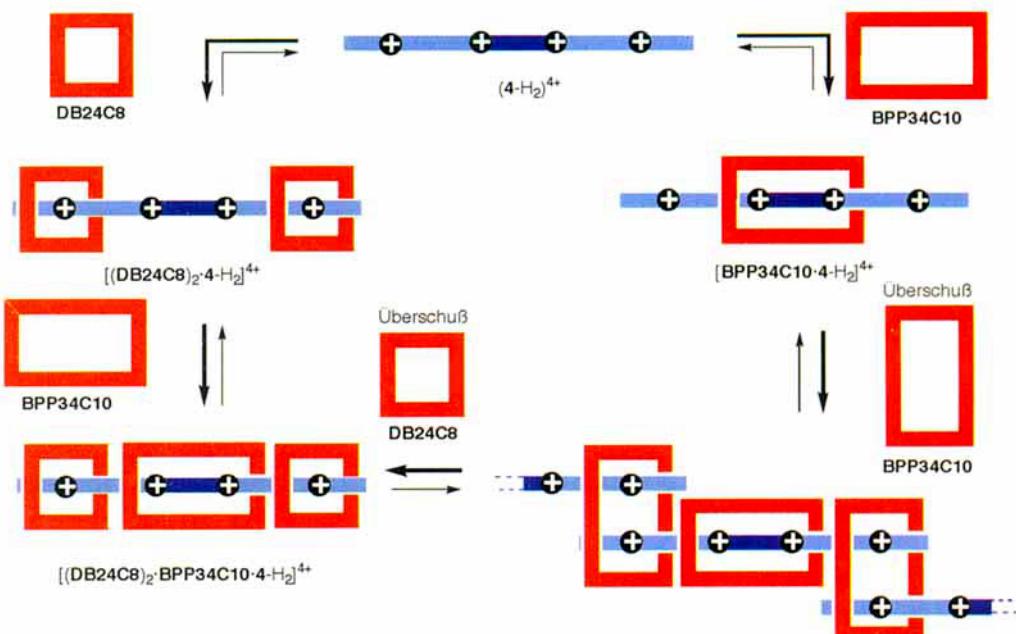


Abb. 4. Kalottenmodell der Struktur eines Teils der Pseudopolyrotaxan-ähnlichen Überstruktur im Kristall. Die DB24C8- und BPP34C10-Makrocyclen sind rot, das fadenähnliche Tetrakation ist blau dargestellt.

des DB24C8-Makrocyclus 20° , die Abstände zwischen diesen Ringen sind allerdings für eine $\pi\text{-}\pi$ -Stabilisierung zu groß. Im 2:1:1-Pseudorotaxan-Komplex $[(\text{DB24C8})_2 \cdot \text{BPP34C10} \cdot 4\text{-H}_2] \cdot [\text{PF}_6]_4$ bilden beide terminalen Benzylgruppen mit den zu diesen zentrosymmetrisch angeordneten Benzylgruppen eines weiteren Aggregats jeweils parallel überlappende $\pi\text{-}\pi$ -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 $\pi\text{-}\pi$ -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 $[(\text{DB24C8})_2 \cdot \text{BPP34C10} \cdot 4\text{-H}_2] \cdot [\text{PF}_6]_4$ 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 BPP34C10.

einer Lösung von **4**·H₂·4PF₆ in CD₃COCD₃ 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 Me₂CO sehr viel schwächer, und **DB24C8** hat eine sehr geringe Affinität zu Bipyridiniumeinheiten, zumindest im Sinne der Auffädelung. Die selektiven Reaktionen zwischen dem (4-H₂)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·H₂·4PF₆: Eine Lösung von 4,4'-Bipyridin (72 mg, 0.46 mmol) in Me₂SO (5 mL) wurde zu einer warmen Lösung des Hydrochlorids (520 mg, 1.84 mmol) von *N*-Benzyl-*para*-chlormethylbenzylamin [11] in Me₂SO (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**·H₂·4Cl wurde mit DMF und Et₂O gewaschen und anschließend in H₂O gelöst. Eine gesättigte wäbrige Lösung von NH₄PF₆ wurde zugegeben, bis kein weiterer Niederschlag mehr gebildet wurde. Der farblose Feststoff **4**·H₂·4PF₆ wurde abfiltriert und getrocknet (330 mg, 62%, Schmp. 240 °C (Zersetzung)). Positiv-Ionen-LSIMS: *m/z*: 1013 [M – PF₆]⁺; ¹H-NMR (CD₃COCD₃): 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 Einschlüsse und werden daher unter thermodynamischer Kontrolle gebildet; D. B. Amabilino, P. L. Andri, P. R. Ashton, G. R. Brown, E. Córdova, L. A. Godinez, 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. Bélohradský, 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. Godinez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, F. M. Raymo, A. S. Reder, 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*-chlormethylbenzylamin wurde in vier Stufen aus dem kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen Benzylamin und 4-Formylbenzoësäuremethylester erhalten. Die Kondensation dieser beiden Verbindungen in MeOH lieferte das Imin, welches in situ mit NaBH₄ im Überschuß zum sekundären Amin reduziert wurde. Nach Reduktion der Esterfunktion mit LiAlH₄ in Et₂O und anschließender Umsetzung des Alkohols mit SOCl₂ im Überschuß wurde das Hydrochlorid in einer Gesamtausbeute von 58% erhalten.
- [12] Siemens-P4/RA-Diffraktometer, ω -Scans, Cu_K-Strahlung (Graphitmonochromator). Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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@chemrys.cam.ac.uk).
- [13] Kristallstrukturdaten von [(**BPP34C10**)₂·4-H₂]·[PF₆]₄·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 $\bar{P}\bar{1}$, *a* = 12.603(1), *b* = 13.276(1), *c* = 17.983(3) Å, α = 85.00(1), β = 82.26(1), γ = 66.61(1) $^\circ$, *V* = 2734.6(4) Å³, *Z* = 1 (Symmetrie des Komplexes *C*₁), $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.399 g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}})$ = 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 -, [C–H \cdots π]- oder [C–H \cdots 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 Polymer. Sci.* **1994**, *2*, 146–152.
- [15] Die LSIMS-Spektren wurden mit einem VG-Zabspec-Massenpektrometer mit Caesiumionenquelle gemessen. Die Proben wurden in ca. 1 μL *meta*-Nitrobenzylalkohol gelöst, das auf eine Proben spitze aus Edelstahl aufgebracht worden war. Die Spektren wurden im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von einer Masseneinheit pro Sekunde aufgenommen.
- [16] In den ¹H-NMR-Spektren von CD₃COCD₃-Lösungen mit **BPP34C10** in vierfachem molaren Überschuß gegenüber 4-H₂·4PF₆ (3.3 mM) ergeben sich für die Bipyridinium- α CH-, β CH-, γ CH₂- und die CH₂NH₂CH₂-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 CD₃COCD₃-Lösungen mit **DB24C8** in sechsfachem molaren Überschuß gegenüber 4-H₂·4PF₆ (3.3 mM) ergeben sich für die Bipyridinium- α CH-, β CH-, γ CH₂- und die CH₂NH₂CH₂-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 [(**DB24C8**)₂·4-H₂]·[PF₆]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 [(**DB24C8**)₂·**BPP34C10**·4-H₂]·[PF₆]₄·3Me₂CO·H₂O [12]: triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$, *a* = 13.220(1), *b* = 22.352(2), *c* = 23.943(2) Å, α = 87.91(1) $^\circ$, β = 78.50(1) $^\circ$, γ = 81.99(1) $^\circ$, *V* = 6864.9(9) Å³, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.347 g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}})$ = 14.2 cm⁻¹, *T* = 203 K, 17104 unabhängige 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 CD₃COCD₃-Lösungen mit **DB24C8** und **BPP34C10** in vier- bzw. sechsfachen molaren Überschüssen gegenüber 4-H₂·4PF₆ (3.3 mM) ergeben sich für die Bipyridinium- α CH-, β CH-, γ CH₂- und die CH₂NH₂CH₂-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 [(**DB24C8**)₂·**BPP34C10**·4-H₂]·[PF₆]₄ wurde durch Integration der Signale unter Bedingungen ermittelt, unter denen der Austausch bezüglich der ¹H-NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur langsam ist.