

chen Geschwindigkeitskonstanten für die Lösung der Lumineszenz von **1** und 1-BrNp darauf hin, daß der Bromnaphthylsubstituent in **1** nicht durch den Hohlraum des Cyclodextrins geschützt wird, sondern vielmehr von Lösungsmittel umgeben ist. Weil der Einschluß von 1-BrNp in β -CD eine Phosphoreszenzlösung durch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ verhindert (wie anhand der Daten für den Komplex 1-BrNp/ $\text{G}\beta\text{-CD}$ zu sehen ist), ergibt sich so ein konsistentes Bild der Unfähigkeit von **1** zur Bildung eines intramolekularen Einschlußkomplexes^[16]. Zweitens verläuft das Lumineszenzlöschen bei 2 rund 10⁴ mal langsamer als bei 1. Wird **2** jedoch mit DTAB gesättigt, wird die Phosphoreszenz des entstehenden Komplexes durch $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ mit einer Geschwindigkeitskonstanten gelöscht, die denjenigen entspricht, die für **1** und für freies 1-BrNp in Lösung beobachtet werden. Wir interpretieren diese Resultate als Beleg für einen Einschluß des Bromnaphthalinrests in den Cyclodextrinhohlraum durch intramolekulare Komplexierung und dafür, daß die Zugabe des konkurrierenden Gastes DTAB den Bromnaphthalinrest aus dem CD nach draußen verdrängt, wo seine Phosphoreszenz mit einer Geschwindigkeit nahe dem diffusionskontrollierten Limit gelöscht wird.

Anhand von Kalottenmodellen wird deutlich, daß die Öffnung auf der β -CD-Seite mit den sekundären OH-Gruppen groß genug sein sollte, um die Aufnahme des Bromnaphthalinrests in den Hohlraum zu ermöglichen, ein ungehinderter Einschluß auf der Seite mit den primären OH-Gruppen dagegen nicht möglich sein dürfte. Deshalb bildet nur das Cyclodextrin **2** einen intramolekularen Komplex mit im Innern eingeschlossener Bromnaphthylgruppe und neuartigen, bei Raumtemperatur in wäßrigen, mit Luft gesättigten Medien beobachteten Phosphoreszenz-Phänomenen. Diese Befunde zeigen, daß Regioisomerie-Einflüsse auf Prozesse im Übergangszustand photoaktiver Cyclodextrine existieren. Dieser Umstand wird beim Design von Übermolekülen auf Cyclodextrinbasis als optischen Nachweisagentien eine wichtige Rolle spielen, insbesondere dann, wenn ihre Funktion vom Gleichgewicht zwischen im Hohlraum gebundenem und „freiem“ Luminophor abhängt.

Experimentelles

β -Cyclodextrin (1.00 g, 0.881 mmol, ca. 12 h im Vakuum bei 120 °C getrocknet) und NaH (38.0 mg, 0.95 mmol, 60 % in Mineralöl) wurden in 40 mL wasserfreiem DMF ca. 12 h unter Argon gerührt. 1-Brom-2-brommethylnaphthalin (292 mg, 0.973 mmol) wurde zugegeben, anschließend wurde die Lösung unter Argon 5 h auf ca. 70 °C erhitzt. Diese Lösung wurde sodann in 450 mL Aceton gegossen und der ausgefallene Niederschlag mit weiteren 100 mL Aceton gewaschen. Seine ¹H-NMR-Analyse ergab das Vorliegen einer 1:1-Mischung aus **1** und **2** in ca. 60 % Ausbeute neben nicht umgesetztem β -CD. Die feste Mischung wurde dann 30 min in 20 mL Wasser gerührt, filtriert und mit 10 mL Wasser gewaschen. Die wäßrigen Lösungen wurden vereinigt. Innerhalb von ca. 12 h bildete sich aus ihnen ein weißer Niederschlag, der sich als reines **2** erwies (82 mg, 6.9 %). Das verbliebene Rohmaterial wurde einer halbpräparativen Umkehrphasen-HPLC auf einer C18-Säule, die mit einem Stufengradient von 20–30 % CH₃CN (aq) eluiert wurde, unterworfen. Dies ergab reines **1** und **2**. – Physikalische Daten von **1**: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.22 (d, 1 H; ArH), 8.00 (d, 2 H; ArH), 7.70 (d, 2 H; ArH), 7.60 (t, 1 H; ArH), 5.95–5.65 (br., 14 H; C2-OH, C3-OH), 4.88 (d, 1 H; H-1'), 4.8 (s, 6 H; H-1), 4.78 (s, 2 H; ArCH₂), 4.60–4.40 (br., 6 H; C6-OH), 3.89–3.80 (m, 2 H), 3.72–3.15 (m, 42 H); ¹³C-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO): δ = 136.2 (ArH), 133.5 (ArH), 131.2 (ArH), 128.3 (ArH), 127.8 (ArH), 127.7 (ArH), 126.6 (ArH), 126.1 (2 \times ArH), 120.9 (ArH), 102.4 (C1'), 101.9 (C1), 82.2 (C4'), 81.5 (C4), 73.0–72.0 (C2, C3, C5), 70.5 (ArCH₂), 69.5 (C6'), 59.9 (C6); FAB-MS: *m/z* 1376.0 [M^+ + Na]. – Physikalische Daten von **2**: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = 8.25 (d, 1 H; ArH), 8.02 (dd, 2 H; ArH), 7.82 (d, 1 H; ArH), 7.71 (t, 1 H; ArH), 7.65 (t, 1 H; ArH), 6.10–5.60 (br., 13 H; C2-OH, C3-OH), 5.14 (s, 2 H; ArCH₂), 5.10 (s, 1 H; H-1'), 4.85 (s, 6 H; H-1), 4.59–4.35 (br., 7 H; C6-OH), 3.95 (t, 2 H), 3.90–3.15 (m, 42 H); ¹³C-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO): δ = 135.3 (ArH), 133.4 (ArH), 130.9 (ArH), 128.0 (ArH), 127.6 (ArH), 127.5 (ArH), 126.5 (ArH), 126.4 (ArH), 126.0 (ArH), 121.5 (ArH), 101.6 (C1'), 99.6 (C1'), 81.6 (C4'), 81.1 (C4), 80.1 (C2'), 72.8–71.4 (C2, C3, C5, ArCH₂), 59.5 (C6); FAB-MS: *m/z* 1353.8 [M^+], 1376.4 [M^+ + Na].

Eingegangen am 11. März 1996 [Z 8919]

Stichworte: Cyclodextrine • Lumineszenzlösung • Phosphoreszenz • Wirt-Gast-Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89.
- [2] a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 146; b) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803; c) I. Tabushi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 66.
- [3] a) R. Breslow, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1390; b) R. Breslow, M. Hammond, M. Lauer, *ibid.* **1980**, *102*, 421.
- [4] K. A. Martin, M. A. Mortellaro, R. W. Sweger, L. E. Fikes, D. T. Winn, S. C. Clary, M. P. Johnson, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10443.
- [5] a) K. R. Rao, T. N. Srinivasan, N. Bhanumathi, P. B. Sathur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *10*; b) F. Cramer, G. Mackensen, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 601.
- [6] a) L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *197*; b) A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 302; c) *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecular Recognition (ACS Symp. Ser.* **1993**, *538*).
- [7] a) D. G. Nocera, *New Sci.* **1996**, *149*, 24; b) M. A. Mortellaro, D. G. Nocera, *ChemTech* **1996**, *26*, 17; c) Z. Pikramenou, J.-A. Yu, R. B. Lessard, A. Ponce, P. A. Wong, D. G. Nocera, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 181; d) M. A. Mortellaro, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7414.
- [8] a) Siehe A. Ueno in Lit. [6c], S. 74; b) R. Deschenaux, T. Ruch, P.-F. Deschenaux, A. Juris, R. Ziessl, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 619; c) M. Nakamura, A. Ikeda, N. Ise, T. Ikeda, H. Ikeda, F. Toda, A. Ueno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *721*.
- [9] a) M. N. Berberan-Santos, J. Cancell, J.-C. Brochon, L. Jullien, J.-M. Lehn, J. Pouget, P. Tauc, B. Valeur, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6427; b) A. Ueno, I. Suzuki, T. Osa, *ibid.* **1989**, *111*, 6391.
- [10] D. Rong, V. T. D'Souza, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4275.
- [11] J. W. Park, K. H. Park, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recog. Chem.* **1994**, *17*, 277.
- [12] K. A. Connor, *Binding Constants*, Wiley, New York, **1987**, S. 341.
- [13] E. van Dienst, B. H. M. Snellink, I. von Pickartz, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *1151*.
- [14] N. J. Turro, T. Okube, C.-J. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1789.
- [15] a) W. K. Hartmann, M. H. B. Gray, A. Ponce, D. G. Nocera, P. A. Wong, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *243*, 239; b) A. Ponce, P. A. Wong, J. J. Way, D. G. Nocera, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11137.
- [16] Bei der Konzentration unserer Komplexe (50 μM) findet die Assoziation von BrNp an β -CD in einem zu geringen Ausmaß ($K_{\text{ass}} = 700 \text{ M}^{-1}$ [15]) statt, als daß intermolekulare Komplexe beobachtet werden könnten.

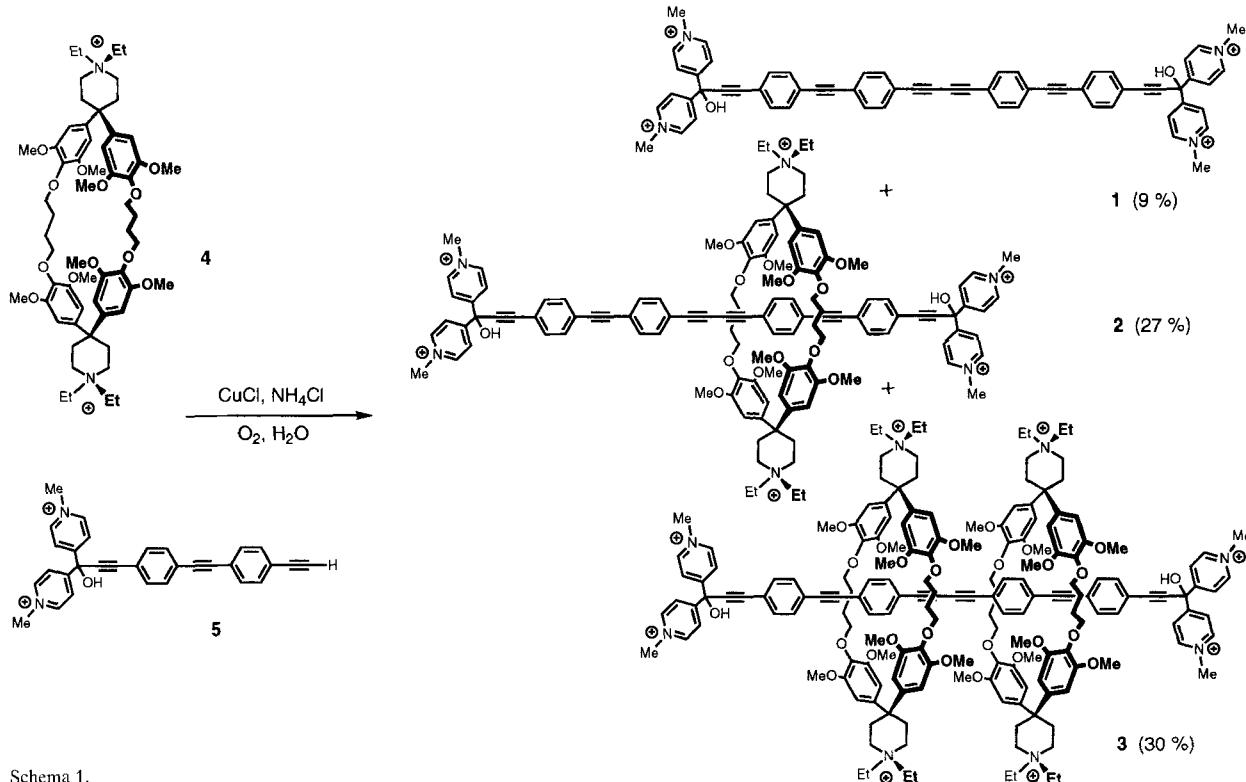
Synthese eines wasserlöslichen, konjugierten [3]Rotaxans**

Sally Anderson* und Harry L. Anderson*

Moleküle mit langen, konjugierten π -Elektronensystemen sind potentiell für eine Vielzahl von Anwendungen geeignet, z.B. als Farbstoffe mit nichtlinearen optischen Eigenschaften und in Elektrolumineszenz-Anzeigen^[1]. Die geringen Energiedifferenzen zwischen HOMO und LUMO, die für die speziellen elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen verantwortlich sind, führen jedoch zu erhöhter Reaktivität, so daß oftmals die chemische Instabilität die Verwendung dieser Materialien begrenzt. Werden auf eine konjugierte, hantelförmige Verbindung ein oder mehrere Makrocyclen unter Bildung eines Rotaxans „aufgefädelt“, so sollte hierdurch das π -Elektronensystem vor Angriffen geschützt sein. Gleichermaßen könnte die Rotaxanbildung den Chromophor im angeregten Zustand vor Quen-

[*] Dr. S. Anderson, Dr. H. L. Anderson
University of Oxford, Dyson Perrins Laboratory
South Parks Road, GB-Oxford OX1 3QY (Großbritannien)
Telefax: Int. +1865/275-674
E-mail: harry.anderson@dyson.ox.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde durch einen Award to Newly Appointed Science Lecturers von der Nuffield Foundation sowie durch eine Spende an Trimethylsilylacetylen von den Farchan Laboratories (Florida, USA) gefördert. S. A. dankt dem Trinity College Cambridge für ein Forschungsstipendium und für die Unterstützung.



Schema 1.

chern schützen und so die Fluoreszenzeffizienz steigern, die für Elektrolumineszenz-Anwendungen von Interesse ist. Wir berichten hier über einen Zugang zu konjugierten Rotaxanen, bei dem der hydrophobe Effekt zur Steuerung der Rotaxanbildung genutzt wird. Der Vergleich der „nackten“ Hantel **1** mit dem [2]Rotaxan **2** und dem [3]Rotaxan **3** zeigt, daß die aufgefädelten Makrocyclen die Fluoreszenzausbeute erhöhen.

Eine Vielzahl von Rotaxanen wurde bereits synthetisiert^[2]; dies ist die erste Synthese von Rotaxanen mit konjugiertem Rückgrat^[3]. Da die meisten der verwendeten Monomere zur Synthese der konjugierten Strukturen hydrophob sind, entschieden wir uns für die Nutzung des hydrophoben Effekts zur Steuerung der Rotaxanbildung. Dies ermöglicht es, auf den Einbau spezieller Bindungsstellen in unseren Verbindungen zu verzichten. Viele wasserlösliche Makrocyclen binden 1,4-disubstituierte Benzolderivate in Wasser^[4]. Wir wählten Diederichs Cyclophan **4** aufgrund seiner guten Löslichkeits- und Bindungseigenschaften sowie seiner einfachen Synthese^[5]. Unsere Strategie basierte auf der Kupplung eines Stoppermoleküls **5**^[6] in Gegenwart eines Äquivalents **4** (Schema 1).

¹H-NMR-Titrationen zeigten, daß das Stoppermolekül **5** als Dichlorid **5** · 2Cl mit dem Makrocyclus **4** als Dichlorid **4** · 2Cl in Wasser einen stabilen Komplex bildet, obwohl beide Dikationen sind^[7]. Durch die Komplexierung erfolgt eine Hochfeldverschiebung der Protonen der aromatischen Einheiten von **5** ($\Delta\delta_{\text{ges.}} = 0.13, 0.49, 1.72$ und 2.04 für H_C, H_D, H_F bzw. H_G; Zuordnung siehe Abb. 1), die Resonanzen der Pyridinprotonen zeigen keine signifikante Verschiebung ($\Delta\delta_{\text{ges.}} < 0.015$), was auf die ausschließliche Bindung der Phenyl-Ethylen-Region von **5** im Hohlraum des Cyclophans hindeutet. Mit einer Job-Auftragung konnte die 1:1-Stöchiometrie bestätigt werden. Die Bindungskonstante bei 298 K beträgt $(4.1 \pm 0.5) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Titrationen bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 298–348 K ergaben einen linearen Van't-Hoff-Plot mit ΔH und $T\Delta S_{298}$ von 12 bzw. 6 kcal mol^{-1} . Diese Werte zeigen, daß die

hydrophobe Bindung enthalpiegesteuert ist, wie für derartige Rezeptoren üblich^[5, 8].

Die Glaser-Kupplung eines 1:1-Gemisches aus **4** und **5** in Wasser^[9] bei einer Konzentration von 3 mM (Schema 1) ergab ein Produktgemisch aus 38% [3]Rotaxan **3**, 36% [2]Rotaxan **2** und 26% Hantel **1**^[10]. Diese Verbindungen wurden nach Chromatographie und Umkristallisation als PF₆⁻-Salze in jeweils 30, 27 bzw. 9% Ausbeute erhalten. Das Verhältnis [3]Rotaxan zu Hantel ist kleiner als anhand der Stabilität des **4** · **5**-Komplexes vorhergesagt. Eine Bindungskonstante von $4.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ läßt bei einer Konzentration von 3 mM erwarten, daß 91% der Stoppermoleküle an das Cyclophan binden sollten; tatsächlich werden aber nur 56% bei der Kupplung gebunden. Dies legt eine schwächere Bindung unter den Kupplungsbedingungen als in reinem Wasser nahe, könnte aber auch darauf hindeuten, daß freies **5** schneller als der **4** · **5**-Komplex kuppelt.

Die Strukturen des [3]Rotaxans **3** und des [2]Rotaxans **2** wurden durch Massenspektrometrie, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (Tabelle 1) bestätigt. Elektrospray-Ionisations-Massenpektrometrie (ESI-MS) von **3** · 8 PF₆ in Acetonitril zeigt Peaks bei m/z 360.2, 411.5 und 479.9 entsprechend M^{8+} , $(M - H)^{7+}$ und $(M - 2H)^{6+}$, sowie einen Peak bei 500.5 entsprechend **4**²⁺, das während der Elektrospray-Ionisation durch Fragmentierung aus **3** gebildet wird^[11].

Die Signale im ¹H-NMR-Spektrum von **3** · 8 Cl in D₂O (Abb. 1) konnte mit NOESY- und COSY-Experimenten vollständig zugeordnet werden. Viele NOEs wurden innerhalb der Hantel, innerhalb des Cyclophans und zwischen Hantel und Cyclophan beobachtet^[12]. Einige sind in Abbildung 1 gezeigt. Die NOEs und die großen Hochfeldverschiebungen für die H_{F/G}-Resonanzen ($\Delta\delta = 1.97$) zeigen, daß die Cyclophane bevorzugt an den inneren Phenylengruppen, entfernt von den Stopfern, koordinieren. Die Ränder des Cyclophans in **3** sind magnetisch nicht äquivalent, und die diastereotopen Protonen der Methylengruppen der O(CH₂)₄O-Ketten, wie H_N, ergeben

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der neuen Verbindungen.

1 · 4Cl: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 8.89$ (d, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 8H), 8.43 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 8H), 7.68 (s, 8H), 7.65 (s, 8H), 4.42 (s, 12H); UV/Vis (H_2O): $\lambda_{\max} (\epsilon)$ [nm] = 354 ($7.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). $1 \cdot 4\text{PF}_6^-$: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 1:1 CD_3OD : $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 161.1$, 147.5, 133.5, 133.1, 132.73, 132.68, 126.1, 125.3, 124.9, 122.5, 121.8, 92.0 [b], 90.8, 88.7, 82.8, 76.1, 73.0, 48 [a]; ESI $^+/\text{MS}$: m/z 219.8 ($[M - 4\text{PF}_6]^{4+}$, ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$ 219.8)

2 · 6Cl: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 8.94$ (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 8H), 8.48 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 8H), 7.67 (q, AB, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 8H), 6.92 (s, 8H), 6.76 (q, AB, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 8H), 4.46 (s, 12H), 3.86 (s, 24H), 3.30–3.60 (m, 24H), 2.70–3.10 (m, 8H), 1.60–1.70 (m, 8H), 1.31 (t, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 12H); UV/Vis (H_2O): $\lambda_{\max} (\epsilon)$ [nm] = 354 ($7.8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). $2 \cdot 6\text{PF}_6^-$: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 1:1 CD_3OD : $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 161.1$, 154.8 [b], 147.5, 136.9, 133.2 [b], 132.6, 132.4, 126.1, 125.1, 124.2, 121.9, 121.7, 104.3, 91.93, 91.88, 90.8, 88.8, 82.8, 76.0, 73.1, 72.7 [b], 56.6 [b], 48 [a], 44.2, 30 [a], 26.6, 7.3; ESI $^+/\text{MS}$: m/z 313.4, ($[M - 6\text{PF}_6]^{6+}$, ber. für $\text{C}_{120}\text{H}_{130}\text{N}_6\text{O}_{14}$ 313.4), 375.8 ($[M - H - 6\text{PF}_6]^{5+}$, ber. für $\text{C}_{120}\text{H}_{129}\text{N}_6\text{O}_{14}$ 375.8); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{120}\text{H}_{130}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{P}_6\text{F}_{36}$; C 52.40, H 4.77, N 3.06; gef. C 52.67, H 5.08, N 3.09

3 · 8Cl: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 8.94$ (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 8H), 8.48 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 8H), 7.76 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 4H), 7.54 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 4H), 6.90 (s, 16H), 5.68 (s, 8H) [b], 4.46 (s, 12H), 3.83 (s, 48H), 3.60–3.43 (m, 48H), 3.20–2.80 (m, 16H), 1.80–1.50 (m, 16H), 1.31 (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 24H); UV/Vis (H_2O): $\lambda_{\max} (\epsilon)$ [nm] = 356 ($7.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

3 · 8PF₆: $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, 1:1 CD_3OD : $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta = 161.0$, 154.7 [b], 147.7, 136.9, 133.0, 132.7, 132.5, 132.1, 126.1, 124.9, 123.6, 121.3, 121.2, 104.2, 91.9, 91.6, 90.8, 88.6, 82.6, 75.8, 73.1, 72.6 [b], 56.6 [b], 48 [a], 44.1, 30 [a], 26.6, 7.4; ESI $^+/\text{MS}$: m/z 360.2 ($[M - 8\text{PF}_6]^{8+}$, ber. für $\text{C}_{178}\text{H}_{214}\text{N}_8\text{O}_{26}$ 360.2), 411.5 ($[M - H - 8\text{PF}_6]^{7+}$ ber. für $\text{C}_{178}\text{H}_{213}\text{N}_8\text{O}_{26}$ 411.6), 479.9 ($[M - 2\text{H} - 8\text{PF}_6]^{6+}$, ber. für $\text{C}_{178}\text{H}_{212}\text{N}_8\text{O}_{26}$ 480.0); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{178}\text{H}_{214}\text{N}_8\text{O}_{26}\text{P}_8\text{F}_{48}$; C 52.89, H 5.35, N 2.77; gef. C 53.18, H 5.41, N 2.80

4 · 2Cl: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, D_2O): $\delta = 6.47$ (s, 8H), 3.73 (m, 8H), 3.49 (s, 24H), 3.21 (m, 16H), 2.59 (m, 8H), 1.46 (m, 8H), 1.08 (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 12H); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, D_2O): $\delta = 153.6$ [b], 134.6, 104.4, 73.0 [b], 56.5, 55.7, 44.0, 29.1, 25.6, 6.9, ESI $^+/\text{MS}$: m/z 500.7 ($[M - 2\text{Cl}]^{2+}$, ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_{12}$ 500.7); Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{58}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; C 64.40, H 7.94, N 2.59; gef. C 64.35, H 8.39, N 2.59

[a] Signal verdeckt durch das Lösungsmittelsignal. [b] Zwei überlappende Signale.

Multiplettpaare. Im Gegensatz dazu ergeben das Aren-Proton, H_E , und die Protonen H_1 der Methoxygruppe des Cyclophans bei Raumtemperatur Singulette, was auf die schnelle Rotation der aromatischen Ringe des Cyclophans auf der NMR-Zeitskala hindeutet. Bei 278 K ist dieser Prozeß langsam, und die Signale spalten auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des [2]Rotaxans **2** sind die Ränder des Cyclophans äquivalent, und es liegen nur zwei Phenylenumgebungen vor, was auf ein rasches Pendeln des Cyclophans entlang der Hantel hinweist^[13]. Bei 278 K tritt eine Verbreiterung der Signale ein, aber es erfolgt kein Übergang zu einem langsamem Austauschprozeß^[14].

Abbildung 2 zeigt einen Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren von **1**, **2** und **3**. Die Absorptionsspektren sind im Bereich von 300–400 nm aufgrund der geringen Absorption des Cyclophan im Bereich >250 nm sehr ähnlich. Alle drei Verbindungen zeigen nach Anregung bei 300 nm eine Emission im Bereich um 400 nm. Die Emissionsintensität ist hierbei jedoch für **3** und **2** um das Sechsfache höher als bei **1**. Die Anwesenheit der Cyclophanringe in diesen Rotaxanen scheint die Fluoreszenzeffizienz der Hantel durch Hinderung von Quenching-Prozessen und die vergrößerte kinetische Stabilität des angeregten Zustandes zu verstärken^[15]. Wir planen die Anwendung dieser Methode zur Synthese konjugierter Polyrotaxane, bei denen die Makrocyclen die kinetische Stabilität des Grundzustandes unter Bildung isolierter, molekularer Drähte vergrößern.

Experimentelles

1, 2 und 3: Eine Lösung von **4 · 2Cl** (210 mg, 0.196 mmol) und **5 · 2Cl** (100 mg, 0.196 mmol) in Wasser (15 mL) wurde zu einer Lösung von Kupfer(I)-chlorid (12.9 g, 0.13 mol) und Ammoniumchlorid (20.92 g, 0.39 mol) in Wasser (50 mL)

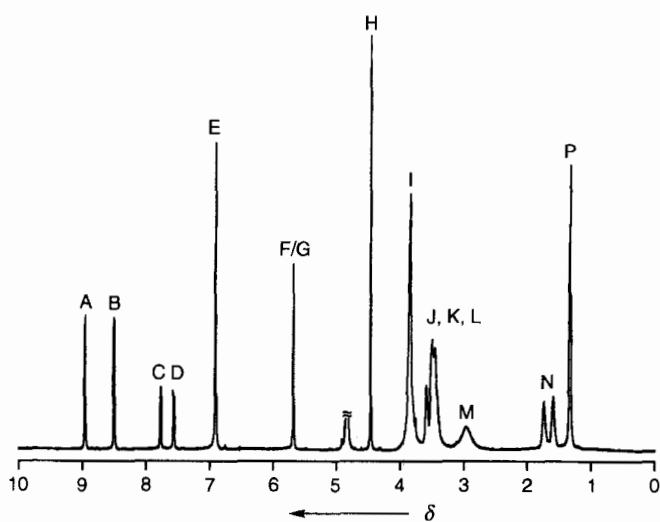
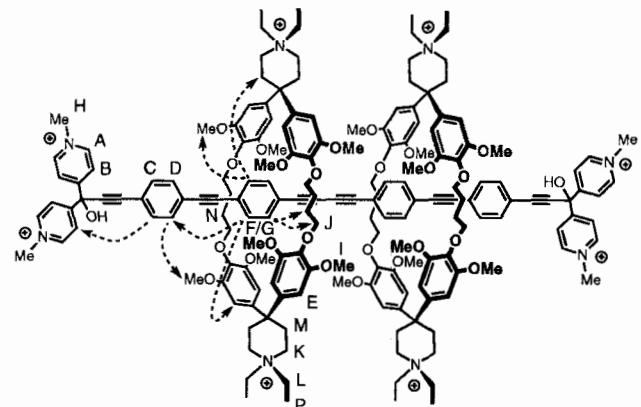


Abb. 1. 500MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3 · 8 Cl** in D_2O . Die unterbrochenen Pfeile zeigen einige der für die Strukturbestimmung wichtigen, negativen NOEs. Das gekürzte Signal stammt von HOD.

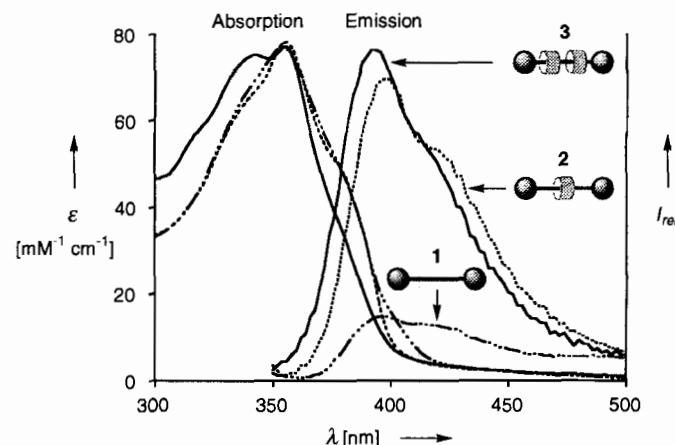


Abb. 2. UV-Absorptions- und -Emissionsspektren (Anregung bei 300 nm) für **3 · 8 Cl** (—), **2 · 6 Cl** (···) und **1 · 4 Cl** (···—···) in Wasser bei 20 °C bei einer Konzentration von 1.0 μM .

gegeben und die Mischung 48 h unter Sauerstoff gerührt [9]. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Salzsäure (50 mL, 2 n) beendet. Zu der grünen Lösung wurde bis zur vollständigen Niederschlagsbildung NH_4PF_6 zugegeben und der Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Rohmischung der Produkte wurde auf dieser Stufe analysiert [10]. Die drei Verbindungen wurden mit Flashchromatographie an Kieselgel getrennt; Elution mit Methanol: wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung (2 n): Nitromethan [13] (7:2:1, v/v) für Hantel **1** und [2]Rotaxan **2**. Zur Elution des [3]Rotaxans **3** wurde die Polarität auf Methanol: wäßrige Ammoniumchlorid-Lösung (2 n): Nitromethan [13] (5:3:2, v/v) erhöht. Jede Fraktion wurde zur Kristallisation

sation des kationischen Produktes mit NH_4PF_6 im Überschub versetzt. Anschließend wurde jedes Produkt aus Methanol:Aceton (1:1) durch Überschichten mit Diethylether und Trocknen im Vakuum umkristallisiert. Ausbeute an **3 · 8PF₆**: 120 mg (30%), **2 · 6PF₆**: 57 mg (27%) und **1 · 4PF₆**: 13 mg (9%).

Eingegangen am 21. März 1996 [Z 8957]

Stichworte: Alkine · Cyclophane · Lumineszenz · Molekulare Drähte · Supramolekulare Chemie

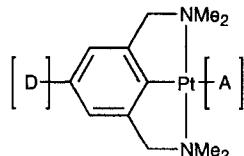
- [1] J. L. Brédas, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 263–274; N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628–630; U. Scherf, K. Müllen, *Synthesis* **1992**, 23–38; *Conjugated Polymers* (Hrsg.: J. L. Brédas, R. Silbey), Kluwer Academic, Dordrecht, **1991**; O. A. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 183–200.
- [2] Rotaxane wurden erstmals durch Festphasensynthese hergestellt: I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723–5724 sowie durch gerichtete Synthese: G. Schill, H. Zollenkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53–74. Frühe Verwendung des hydrophoben Effektes zur Steuerung der Rotaxansynthese: H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1303–1304. Kürzlich beschriebene Rotaxane: a) D. B. Amabilino, J. F. Stoddard, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; b) H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecaavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 852–874; c) F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nieren-garten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *781*–782; d) F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, *739*–743; e) A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5275–5291; f) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803–822; g) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3192–3196; *Nature* **1992**, *356*, 325–327; h) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 201–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 197–199; i) R. S. Wylie, D. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3136–3138; j) R. Isnin, A. E. Kaifer, *ibid.* **1991**, *113*, 8188–8190.
- [3] Ein konjugiertes Pseudorotaxan wurde beschrieben in: H. Sleiman, P. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 715–716. Swager et al. synthetisierten auch konjugierte Poly-Pseudorotaxane, bei denen der Makrocyclus Teil des kovalenten Grundgerüstes ist: Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593–12602. Die [2]- und [3]Rotaxane beschrieben von J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12378–12384, haben kein konjugiertes Grundgerüst, da die Arylsubstituenten der Porphyrine senkrecht zur Porphyrinenebene angeordnet sind.
- [4] a) F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**; F. Diederich, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 372–396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 362–386; b) C. Seel, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *104*, 542–563 bzw. **1992**, *31*, 528–549; c) J. M. Coterón, C. Vicent, C. Bosso, S. Penadés, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10066–10076; d) F. M. Menger, K. K. Catlin, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2330–2333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2147–2150; e) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2529–2586.
- [5] S. B. Ferguson, E. M. Sanford, E. M. Seward, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5410–5419. Die Synthese von **4** erfolgte nach der bekannten Vorschrift mit Ausnahme der letzten beiden Stufen: wir verwendeten DIBAL-H zur Reduktion des Amids zum tertiären Amin und quaternisierten mit Ethyl-iiodid, siehe B. R. Peterson, T. Mordini-Denti, F. Diederich, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 139–146.
- [6] **5** wurde aus dem Di(4-pyridyl)keton (F. L. Minn, C. L. Trichilo, C. R. Hurt, N. Filipescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3600–3610) durch Reduktion mit Ethylmagnesiumbromid und Verlängerung durch Heck-Kupplung hergestellt. Die Synthese wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [7] NMR-Verdünnungsexperimente zeigten, daß die kritische Aggregationskonzentration für **4** und **5** in Wasser jeweils > 1 mM bei 298 K ist. Titration von **4** und **5** wurde bei Konzentrationen von 0.1 mM für **5** und 0–0.6 mM für **4** durchgeführt. Am Endpunkt der Titration lag eine Sättigung > 95% vor. $\Delta\delta_{\text{ges.}} = \delta_{\text{frei}} - \delta_{\text{geb.}}$
- [8] D. B. Smithrud, T. B. Wyman, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5420–5426; S. B. Ferguson, E. M. Seward, F. Diederich, E. M. Sanford, A. Chou, P. Inocencio-Szweda, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5593–5595.
- [9] Unsere Bedingungen für die Glaser-Kupplung basieren auf denen von J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2014–2018.
- [10] Die Verhältnisse von 1:2:3 wurden durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums der Rohmischung bestimmt. Es wurden keine weiteren Produkte detektiert.
- [11] Das Ausmaß an Zersetzung von **3** in **4** wuchs mit zunehmender Kegelspitzen-spannung. Die ESI-Massenspektren wurden auf einem VG-Bio-Q-Instrument aufgenommen. Wir danken Dr. R. T. Aplin für die Aufnahme dieser Massenspektren.
- [12] Die NOEs von H_c zu H_a und von H_b zu H_{FG} waren sehr klein und konnten nur durch ein Doppelpuls-Feldgradienten-Spin-Echo-Gradient-NOESY-Experiment zuverlässig detektiert werden. Wir danken Dr. T. D. W. Claridge für die Aufnahme dieser Spektren.
- [13] Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu dem einiger von Stoddarts „molekularen Pendelbussen“, die eine langsame Translationsisomerie zeigen: D. B. Amabilino, P.-L. Anelli, 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.
- [14] **2 · 6Cl** zeigt in $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ bis zu 193 K einen schnellen Austausch im ¹H-NMR-Spektrum. Die Cyclophan-Aryl-Rotation in **3 · 8PF₆** zeigt in $[\text{D}_4]\text{Methanol}/[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bis zu einer Temperatur von 233 K einen schnellen Austausch. Das dynamische Verhalten beider Rotaxane ist in Wasser weniger stark ausgeprägt, was auf der hydrophoben Bindung zwischen dem Cyclophan und der Hantel beruht.
- [15] Die Fluoreszenzausbeute von **1 · 4Cl**, **2 · 6Cl** und **3 · 8Cl** in Wasser wurden im Vergleich zu Anthracen in Cyclohexan zu 0.04%, 0.2% und 0.2% bestimmt; siehe *CRC Handbook of Organic Photochemistry* (Hrsg.: J. C. Sciaiano), CRC Press, Boca Raton, FL, **1989**. Diese Quantenausbeuten sind für Konzentrationen kleiner 5 μM konzentrationsunabhängig. Die verstärkte Fluoreszenz dieser Rotaxane scheint ähnlich der von Cyclodextrin-Komplexe zu sein: R. Corradi-ni, A. Dossena, R. Marchelli, A. Panagia, G. Sartor, M. Saviano, A. Lombardi, V. Pavone, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 373–381; M. Hoshino, M. Imamura, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1820–1823; F. Cramer, W. Saenger, H.-Ch. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 14–20.

Organoplatin-Komplexe als Bausteine für eindimensionale, über H-Brücken verbundene Polymere **

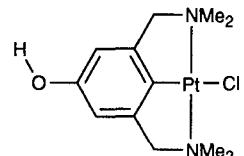
Philip J. Davies, Nora Veldman, David M. Grove, Anthony L. Spek, Bert T. G. Lutz und Gerard van Koten *

Der gezielte Aufbau von Molekülverbänden in Festkörpern unter Ausnutzung von Wasserstoffbrücken ist von aktuellem Interesse^[1]. Mit dieser Methode lassen sich Moleküle präzise zu Kristallen packen, in denen die strenge Ausrichtung der molekularen Bausteine dem resultierenden Material einzigartige Eigenschaften verleiht.

Wir haben uns mit der Synthese von Organoplatin-Komplexen beschäftigt, die – an entgegengesetzten Enden des Moleküls und durch einen starren Arylspacer voneinander getrennt – sowohl einen H-Brücken-Donor (D) als auch einen H-Brücken-Acceptor (A) enthalten (**1**) (Abb. 1). Moleküle mit diesen Struk-



1



2

Abb. 1. Komplex **2** enthält einen H-Brücken-Donor (D) und einen H-Brücken-Acceptor (A).

[*] Prof. Dr. G. van Koten, Dr. P. J. Davies, Dr. D. M. Grove
Department of Metal-Mediated Synthesis
Debye Institute, Utrecht University
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
Telefax: Int. +30/2523615
E-mail: vankoten@xray.chem.ruu.nl

N. Veldman, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Center for Biomolecular Research, Utrecht University
B. T. G. Lutz

Department of Analytical Molecular Spectrometry, Utrecht University

[**] Diese Arbeit wurde teilweise (A. L. S. und N. V.) von der Netherlands Foundation of Chemical Research (SON) mit finanzieller Unterstützung durch die Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO) gefördert. Wir danken der Royal Society of London für die Verleihung eines ESEP-Stipendiums für P. J. D.