

## Anionenunterstützte Selbstorganisation \*\*

Matthew C. T. Fyfe, Peter T. Glink, Stephan Menzer,  
J. Fraser Stoddart,\* Andrew J. P. White und  
David J. Williams

*Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet*

Anionenbindung und -erkennung<sup>[1]</sup> spielen eine zentrale Rolle bei vielen wichtigen chemischen und biologischen Prozessen und finden deswegen in der Supramolekularen Chemie eine besondere Beachtung.<sup>[2]</sup> Traditionell werden für eine starke Anionenbindung präorganisierte<sup>[3]</sup> Anionenerkennungsstellen in Makro(poly)cyclen eingebaut.<sup>[4]</sup> Im Zuge der Entwicklung der Supramolekularen Chemie gelang jedoch die Entdeckung selbstorganisierter<sup>[5]</sup> Übermoleküle, die Anionen erkennen können.<sup>[6]</sup> Unseres Wissens gibt es aber bisher keine Arbeiten über einen selbstorganisierten Anionenrezeptor, dessen Bestandteile *nur* durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden. Hier beschreiben wir die Entdeckung zweier neuartiger Übermoleküle, die ausschließlich durch Wasserstoffbrückenbindungen selbstorganisiert sind und im Festkörper  $\text{PF}_6^-$ -Ionen teilweise oder ganz einschließen.

Kürzlich berichteten wir,<sup>[7]</sup> daß makrocyclische Polyether mit Dibenzylammoniumionen als Pseudorotaxane<sup>[8]</sup> bezeichnete Einschlußkomplexe variabler Zusammensetzung bilden. In diesen Pseudorotaxanen sind die Ammoniumionen in die Makrocyclen eingefädelt und werden dort durch  $[\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}]$ - und  $[\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen festgehalten, zum Teil unterstützt durch  $\pi-\pi$ -Stapelwechselwirkungen. So ist vom ditopen Kronenether Bis-*p*-phenylen[34]krone-10 (**BPP34C10**) bekannt,<sup>[7]</sup> daß er Komplexe mit dem Dibenzylammoniumion **1-H<sup>+</sup>** bildet. In diesen durchziehen zwei solcher fadenförmigen Kationen das Innere des Makrocyclus und bilden so ein doppelsträngiges [3]Pseudorotaxan (Abb. 1). Im Laufe der Untersuchung derartiger Systeme erkannten wir, daß höhere Homologe<sup>[9]</sup> von **BPP34C10** – insbesondere die Kronenether Tris-*p*-phenylen[51]krone-15 (**TPP51C15**) und Tetrakis-*p*-phenylen-[68]krone-20 (**TPP68C20**) – möglicherweise drei bzw. vier **1-H<sup>+</sup>**-Ionen in ihren Hohlräumen aufnehmen könnten. Darüber hinaus sollten die Ammoniumzentren der resultierenden [4]- und [5]Pseudorotaxane wegen des größeren Umfangs dieser Kronenether dazu neigen, über Wasserstoffbrückenbindungen und Anion-Dipol-Wechselwirkungen mit Anionen zu assoziieren. Die makrocyclischen Polyether würden also eine supramolekulare Präorganisation<sup>[10]</sup> der Anionenbindungsstellen bewirken. Tatsächlich stellten wir fest, daß die [**TPP51C15** · (**1-H<sup>+</sup>**)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>- und [**TPP68C20** · (**1-H<sup>+</sup>**)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup>-Pseudorotaxane im Festkörper mit  $\text{PF}_6^-$ -Ionen wechselwirken. Zudem können die gebundenen Anionen anscheinend die dreidimensionale Topologie

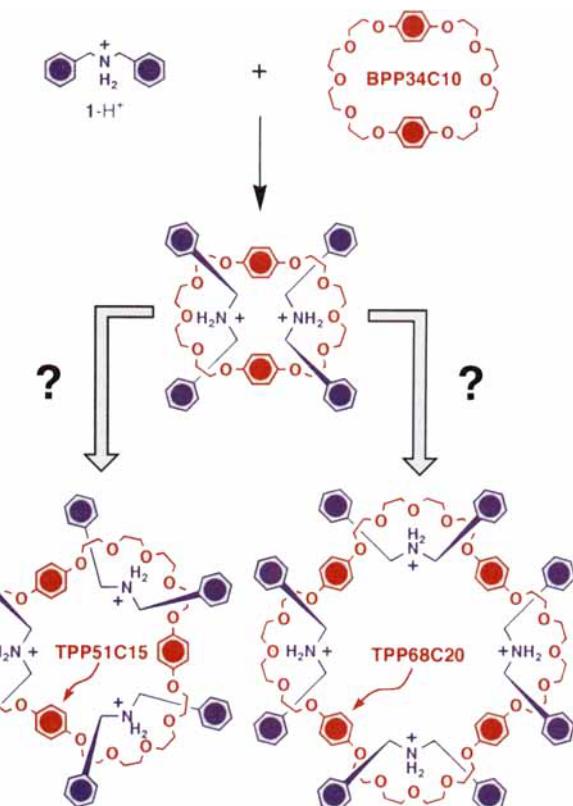


Abb. 1. Komplexierung des Dibenzylammoniumions **1-H<sup>+</sup>** mit dem Kronenether **BPP34C10** ergibt ein doppelsträngiges [3]Pseudorotaxan. Die Frage lautet: Würden größere Kronenether wie **TPP51C15** und **TPP68C20** die Einfädelung von drei bzw. vier **1-H<sup>+</sup>**-Ionen in ihre Hohlräume ermöglichen?

der Pseudorotaxankomplexe vorgeben und somit den gesamten Selbstorganisationsprozeß unterstützen.<sup>[11]</sup>

**TPP51C15** extrahiert drei Äquivalente  $[\text{1-H}] \text{PF}_6^-$  aus einer Suspension eines großen Überschusses des Salzes in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Da  $[\text{1-H}] \text{PF}_6^-$  ohne den Kronenether nahezu unlöslich in diesem Lösungsmittel ist, ist dies bereits ein Hinweis auf die vermutliche Zusammensetzung des Komplexes. Die deutlichen Verschiebungen der Signale beider Spezies im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung<sup>[12]</sup> sprechen für eine Wirt-Gast-Komplexbildung. Nach einer Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls, der durch Diffusion von *n*-Hexan in eine 1:3-Mischung aus **TPP51C15** und  $[\text{1-H}] \text{PF}_6^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten wurde,<sup>[13]</sup> hat der Komplex die in Abbildung 2 gezeigte Struktur. Die supramolekulare Anordnung entspricht einem dreisträngigen [4]Pseudo-

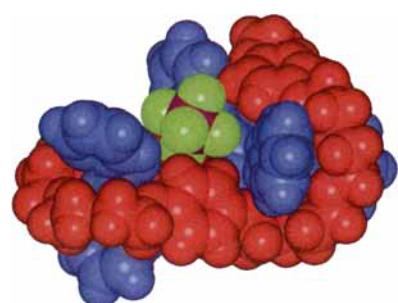


Abb. 2. Kalottenmodell der [**TPP51C15** · (**1-H<sup>+</sup>**)<sub>3</sub> ·  $\text{PF}_6^-$ ]<sup>3+</sup>-Überstruktur im Festkörper. Dargestellt sind die Einfädelung der drei **1-H<sup>+</sup>**-Ionen (blau) in den Hohlraum des makrocyclischen Polyethers **TPP51C15** (rot) und die Koordination des  $\text{PF}_6^-$ -Ions (Phosphoratom violett, Fluoratome grün) in der Spalte des [**TPP51C15** · (**1-H<sup>+</sup>**)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-Komplexes.

[\*] Prof. J. F. Stoddart, [+] M. C. T. Fyfe, Dr. P. T. Glink

School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. +44/121/414-3531  
E-mail: j.f.stoddart@bham.ac.uk

Dr. S. Menzer, Dr. A. J. P. White, Prof. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
South Kensington, London SW7 2AY (Großbritannien)  
Telefax: Int. +44/171/594-5804

[†] Adresse ab 1. Oktober 1997:

Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California at Los Angeles  
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde größtenteils durch den ZENECA Strategic Research Fund und zusätzlich durch den Biotechnology and Biological Sciences Research Council und den Engineering and Physical Sciences Research Council unterstützt.

dorotaxan, wobei jedes der eingeschlossenen  $\text{1-H}^+$ -Ionen zur Stabilisierung der  $[\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}]$ - und  $[\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit den getrennten Polyetherschleifen des **TPP51C15**-Makrocyclus beiträgt. Der Makrocyclus nimmt eine gefaltete Konformation mit ungefährer  $C_s$ -Symmetrie ein. Eine genauere Untersuchung der Positionen der drei  $\text{PF}_6^-$ -Ionen ergibt, daß eines fast zentral innerhalb einer Spalte liegt, die aus der sattelartigen Cokonformation<sup>[14]</sup> des 1:3-Komplexes resultiert (Abb. 2). Die Anionenkomplexbildung wird durch eine Reihe von  $[\text{C} - \text{H} \cdots \text{F}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen erreicht, an denen Wasserstoffatome des Hydrochinonrings und der benzylischen Methylengruppen des gebundenen  $\text{1-H}^+$ -Ions beteiligt sind. Damit ist der Kronenether Teil sowohl der ersten als auch der zweiten Koordinationssphäre der Anionen.<sup>[15]</sup> Bemerkenswert ist die Ordnung dieser Bindungen, die auf die  $\text{PF}_6^-$ -Ionen zurückzuführen ist.

Die Entdeckung einer solchen partiellen Anioneneinhüllung durch das **TPP51C15** ·  $(\text{1-H})_3$ <sup>3+</sup>-Übermolekül ließ uns vermuten, daß eine völlige Umhüllung von Anionen durch ähnliche selbstassoziierte Pseudorotaxanüberstrukturen mit aureichend großen Kronenethern möglich sein könnte. Vier Äquivalente des  $[\text{1-H}] \text{PF}_6^-$ -Salzes wurden daher in einer  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ -Lösung eines Äquivalents von **TPP68C20** gelöst. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Lösung treten deutliche Veränderungen der chemischen Verschiebungen der Protonen sowohl des Salzes als auch des Kronenethers auf.<sup>[16]</sup> Dies deutet auf eine Kationenkomplexbildung in diesem Lösungsmittel hin. Einkristalle wurden durch Überschichtung einer 1:4-Lösung von **TPP68C20** und  $[\text{1-H}] \text{PF}_6^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit *n*-Hexan erhalten.

Einer Röntgenstrukturanalyse<sup>[13]</sup> eines dieser Kristalle zufolge liegt nach Verlängerung des makrocyclischen Polyethers durch eine zusätzliche Polyetherschleife mit einem Hydrochinonspacern ein kristallines Aggregat vor, das zwei unabhängige 1:4-[5]Pseudorotaxankomplexe enthält (Abb. 3). Die asym-

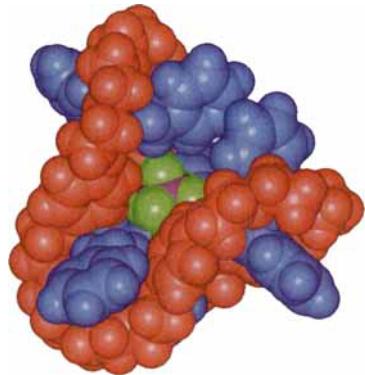


Abb. 3. Kalottenmodell eines der **[TPP68C20 · (1-H)<sub>4</sub> · PF<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>**-Übermoleküle im Festkörper. Dargestellt sind die Einfädelung der drei  $\text{1-H}^+$ -Ionen (blau) in den Hohlraum des makrocyclischen Polyethers **TPP68C20** (rot) und die Einlagerung des  $\text{PF}_6^-$ -Ions (Phosphoratom violett, Fluoratome grün) in der Spalte des **[TPP68C20 · (1-H)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup>**-Komplexes. Die  $[\text{H} \cdots \text{F}]$ -Abstände liegen zwischen 2.41 und 2.73 Å, die entsprechenden  $[\text{C} \cdots \text{F}]$ -Abstände zwischen 3.16 und 3.52 Å.

metrische Einheit enthält auch ein Paar unassozierter  $C_s$ -symmetrischer Dibenzylammoniumionen mit ihren  $\text{PF}_6^-$ -Gegenionen. Die beiden [5]Pseudorotaxankomplexe sind geometrisch im wesentlichen gleich, wobei der **TPP68C20**-Makrocyclus eine Konformation mit lokaler  $S_4$ -Symmetrie einnimmt, die an den Saum eines Tennisballs erinnert. Die vier Dibenzylammoniumionen umklammern jeweils eine der vier Polyetherschleifen des Makrocyclus. Der Komplex wird durch eine Kombination aus  $[\text{N}^+ - \text{H} \cdots \text{O}]$ - und  $[\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen

zwischen den Wasserstoffatomen der Ammoniumzentren und deren benachbarten  $\text{CH}_2$ -Gruppen mit den Polyethersauerstoffatomen stabilisiert. Die restlichen Kationen, die in der kristallographischen  $C_s$ -Ebene liegen, sind nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt.

Das auffälligste Merkmal beider unabhängiger [5]Pseudorotaxankomplexe ist die geordnete Lage der  $\text{PF}_6^-$ -Ionen im Innern (Abb. 3). In diesem Komplex ist das Anion vollkommen umhüllt,<sup>[17]</sup> und zwar sowohl von den vier Hydrochinonringen (sie liegen in Ebenen, die sich am Phosphorzentrum schneiden) als auch von den vier tetraedrisch angeordneten, positiv geladenen  $\text{CH}_2 - \text{NH}_2^+ - \text{CH}_2$ -Fragmenten der vier  $\text{1-H}^+$ -Ionen. Die Phosphoratome liegen nur ungefähr 0.3 Å von den Komplexzentren entfernt. Wegen ihrer sphärischen Gestalt sind  $\text{PF}_6^-$ -Ionen in Kristallstrukturen normalerweise beliebig orientiert. Hier sind die Anionen jedoch völlig geordnet orientiert, was zweifelsfrei auf die  $[\text{C} - \text{H} \cdots \text{F}]$ -Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist, die – neben Coulomb-Kräften – die Einlagerung des Anions steuern. Hierzu tragen die Hydrochinon- und die benzylischen Methylenwasserstoffatome kooperativ bei. Die selbstorganisierten [5]Pseudorotaxane bieten also auf elegante Weise konzentrische Sphären kationischer und neutraler Liganden für die vollständige Einlagerung der Anionen (Abb. 4). Es

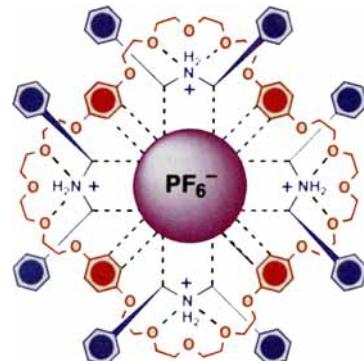


Abb. 4. Schematische Darstellung der Überstruktur des **[TPP68C20 · (1-H)<sub>4</sub> · PF<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>**-Komplexes.

ist keine abwegige Schlußfolgerung, daß die Geometrien der 1:4:1-Komplexe durch die  $\text{PF}_6^-$ -Ionen „programmiert“ wurden. Damit kann dieses supramolekulare System gewissermaßen als Befehlsempfänger des anionischen Kerns angesehen werden, dessen Instruktionen über eine *tetrakationische innere Ligandensphäre* zur äußereren, *neutralen Ligandensphäre* weitergeleitet werden.

Ein eingegangen am 12. März 1997 [Z 10232]

**Stichworte:** Anionenkomplexbildung • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Chemie

- [1] Aktuelle Übersichten: a) P. D. Beer, *Chem. Commun.* **1996**, 689–696; b) J. L. Atwood, K. T. Holman, J. W. Steed, *ibid.* **1996**, 1401–1407; c) J. Scheerder, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 307–320.
- [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [3] a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1041–1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 1039–1057; b) *ibid.* **1988**, 100, 1041–1052 bzw. **1988**, 27, 1009–1020.
- [4] Siehe z. B.: a) B. Dietrich, J. Guilhelm, J.-M. Lehn, C. Pascard, E. Sonveaux, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 91–104; b) K. Worm, F. P. Schmidchen, A. Schier, A. Schäfer, M. Hesse, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 360–362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 327–329; c) K. Ichikawa, M. A. Hossain, *Chem. Commun.* **1996**, 1721–1722.

- [5] a) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260; b) D. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
- [6] a) D. M. Rudkevich, W. Verboom, Z. Brzozka, M. J. Palys, W. P. R. V. Stauthamer, G. J. van Hummel, S. M. Franken, S. Harkema, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4341–4351; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840; c) R. W. Saalfrank, S. Trummer, H. Krautscheid, V. Schünemann, A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler, J. Daub, *ibid.* **1996**, *108*, 2350–2352 bzw. **1996**, *35*, 2206–2208; d) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *ibid.* **1996**, *108*, 2983–2984 bzw. **1996**, *35*, 2808–2809.
- [7] a) 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; b) P. T. Glink, C. Schiavo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1483–1490; c) P. R. Ashton, P. T. Glink, M.-V. Martinez-Diaz, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2058–2061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1930–1933.
- [8] Pseudorotaxane sind Einschlüssekomplexe, in denen ein oder mehrere fadenförmige Moleküle (oder Ionen) in ein oder mehrere makrocyclische Moleküle (oder Ionen) eingefäldet sind, und zwar ohne kovalente oder mechanische Bindungen zwischen den Komponenten. Folglich können Pseudorotaxane in ihre Bestandteile dissoziieren. Das Präfix *[n]* bedeutet, daß das *[n]*Pseudorotaxan aus *n* Komponenten besteht. Beispielsweise ist der 1:2-Komplex **[BPP34C10 · (1-H)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>**, wie in Abbildung 1 gezeigt, ein doppelsträngiges [3]Pseudorotaxan.
- [9] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Córdova, L. A. Gómez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philip, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1271–1293.
- [10] P. R. Ashton, A. N. Collins, M. C. T. Fyfe, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 760–763; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 735–739.
- [11] Für andere Beispiele anionenkontrollierter Selbstorganisation siehe: J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2954–2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2782–2785, zit. Lit.
- [12] Die  $\Delta\delta$ -Werte der Resonanzen der Polyether- $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -OCH<sub>2</sub>- und -Hydrochinonprotonen [**TPP51C15** (ca.  $5 \times 10^{-3}$  M) und **[1-H]PF<sub>6</sub>** (ca.  $1.5 \times 10^{-2}$  M) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C]: 0.00, −0.17, −0.29, −0.36 bzw. +0.13.
- [13] Kristallstrukturanalyse von [**TPP51C15 · (1-H)<sub>2</sub>**] · [PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub> · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *M*<sub>r</sub> = 2004.5, orthorhombisch, *a* = 19.592(1), *b* = 25.240(1), *c* = 20.117(3) Å, *V* = 9948(2) Å<sup>3</sup>, Raumgruppe *Pca2*<sub>1</sub>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.338 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha)$  = 23.5 cm<sup>-1</sup>,  $\lambda$  = 1.54178 Å, *F*(000) = 4176, *T* = 293 K, 6518 unabhängige Reflexe ( $\theta \leq 60^\circ$ ), davon 3846 beobachtet ( $I_0 > 2\sigma(I_0)$ ). *R*-Werte: *R*<sub>1</sub> = 0.103, *wR*<sub>2</sub> = 0.269 für 670 Parameter – Kristallstrukturanalyse von [**TPP68C20 · (1-H)<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>4</sub> · 0.5(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> · 1.75 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, *M*<sub>r</sub> = 2766.4, monoklin, *a* = 19.179(3), *b* = 70.669(7), *c* = 19.993(2) Å,  $\beta$  = 90.55(1)°, *V* = 27096 Å<sup>3</sup>, Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/m*, *Z* = 8 (zwei unabhängige Übermoleküle),  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.356 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha)$  = 20.8 cm<sup>-1</sup>,  $\lambda$  = 1.54178 Å, *F*(000) = 11532, *T* = 293 K, 34335 unabhängige Reflexe ( $\theta \leq 55^\circ$ ), davon 20274 beobachtet ( $I_0 > 2\sigma(I_0)$ ). *R*-Werte: *R*<sub>1</sub> = 0.100, *wR*<sub>2</sub> = 0.269 für 3282 Parameter. Die Daten beider Strukturen wurden auf einem Siemens-P4/RA-Diffraktometer mit CuK $\alpha$ -Strahlung (graphit monochromatisiert) unter Verwendung von  $\omega$ -Scans gesammelt. Die Daten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert, aber nicht nach ihrer Absorption. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen *F*<sup>2</sup> verfeinert. Die N-Wasserstoffatome wurden ausgehend von  $\Delta F$ -Karten lokalisiert, die C-Wasserstoffatome in berechnete Positionen gesetzt; eine freie Auslenkung relativ zum Bezugsatom wurde erlaubt. Die Polarität der [**TPP51C15 · (1-H)<sub>2</sub>**]**[PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>**-Überstruktur wurde unter Einbeziehung des Flack-Parameters bestimmt, der zu 0.2(2) verfeinert wurde. Alle Berechnungen wurden mit dem SHELLXTL-5.03-Programmpaket durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Verbindungen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100264“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).**
- [14] Der Ausdruck „Konformation“ im engeren Sinn bezieht sich nur auf diskrete Moleküle. Wir haben aus diesem Grund den Ausdruck „Konformation“ verwendet, um die dreidimensionale räumliche Anordnung der Atome in supramolekularen Systemen zu beschreiben.
- [15] Eine Koordination durch makrocyclische Polyether in erster und zweiter Sphäre wurde bereits früher in unseren Laboratorien untersucht: H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. 1985*, *97*, 124–125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 135–136.
- [16]  $\Delta\delta$ -Werte der Polyether- $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -OCH<sub>2</sub>- und Hydrochinonprotonen [Lösung von **TPP68C20** (ca.  $5 \times 10^{-3}$  M) und **[1-H]PF<sub>6</sub>** (ca.  $2.0 \times 10^{-2}$  M) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 20 °C]: −0.03, −0.15, −0.23, −0.38 bzw. +0.16.
- [17] Zur Einlagerung neutraler Spezies von selbstorganisierten Wirten siehe: J. Rebek, Jr., *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 255–264, zit. Lit.

## Selbstorganisation eines verzweigten Heptacatenans in fünf Stufen\*\*

David B. Amabilino, Peter R. Ashton, Sue E. Boyd, Ju Young Lee, Stephan Menzer, J. Fraser Stoddart\* und David J. Williams\*

Die gezielte Synthese von makromolekularen Kettenverbindungen wie Oligo- und Polycatenanen, deren Glieder nicht durch kovalente Bindungen, sondern mechanisch verknüpft sind, ist zur Zeit eine der herausforderndsten Aufgaben der präparativen Polymerchemie. Durch Selbstorganisation<sup>[1]</sup> kann dieses Ziel auf mehreren Wegen erreicht werden, beispielsweise durch die thermodynamisch kontrollierte Erkennung zwischen geeigneten acyclischen und cyclischen Zwischenprodukten, gefolgt von kinetisch kontrollierten Ringschlüssen,<sup>[2]</sup> bei denen sowohl kovalente als auch mechanische Bindungen geknüpft werden. Die Leichtigkeit, mit der Catenane höherer Ordnung aufgebaut werden,<sup>[3]</sup> hängt eindeutig davon ab, wie effizient Ringe um bereits vorhandene geschlossen werden können.

Wir haben bereits über die Selbstorganisation des Tricatenans **3 · 4PF<sub>6</sub>** (Schema 1) berichtet.<sup>[3]</sup> Dieses enthält zwei Tris-1,5-naphtho[5]krone-5-Ringe, die durch das große tetrakationische Cyclophan Cyclobis(paraquat-4,4'-biphenylen) miteinander verknüpft sind. Das **[3]Catenan 3 · 4PF<sub>6</sub>** kann als Templat für die schrittweise verlaufende Verkettung kleinerer tetrakationischer Cyclophane wie Cyclobis(paraquat-*p*-phenylen) eingesetzt werden.<sup>[4]</sup> Diese Methode zum Aufbau von Oligo- und Polycatenanen hat bereits zum Pentacatenan **5 · 12PF<sub>6</sub>** geführt,<sup>[4, 5]</sup> das als Olympiadane<sup>[6]</sup> bezeichnet wurde. Hier berichten wir darüber, daß aufeinanderfolgende Schritte der Selbstorganisation bei extrem hohem Druck effizienter durchgeführt werden können. Dies führte zur Isolierung des verzweigten Heptacatenans **7 · 20PF<sub>6</sub>**, dessen Struktur röntgenographisch aufgeklärt wurde.

Wenn **3 · 4PF<sub>6</sub>** mit **2 · 2PF<sub>6</sub>** und **1** in *N,N*-Dimethylformamid bei 12 kbar sechs Tage umgesetzt wird, so erhält man das **[7]Catenan 7 · 20PF<sub>6</sub>** nach Chromatographie in 26% Ausbeute neben **5 · 12PF<sub>6</sub>** (30%) und **6 · 16PF<sub>6</sub>** (28%). Das **[4]Catenan 4 · 8PF<sub>6</sub>** wurde nicht erhalten und **5' · 12PF<sub>6</sub>** nur in Spuren detektiert.<sup>[7]</sup> Das **[7]Catenan** wurde durch Massenspektrometrie (LSI-MS) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **7 · 20PF<sub>6</sub>** wurden durch Einleiten von gasförmigem Diisopropylether in eine Acetonitrillösung des **[7]Catenans** gezüchtet.

Die Kristallstrukturanalyse<sup>[8]</sup> bestätigt alle Eigenschaften, die von einer ineinander greifenden Spezies wie **7** erwartet wer-

[\*] Prof. J. F. Stoddart,<sup>[1,2]</sup> Dr. D. B. Amabilino, P. R. Ashton, Dr. S. E. Boyd, Dr. J. Y. Lee  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. +44/121/414-3531  
E-mail: j.f.stoddart@bham.ac.uk  
Prof. D. J. Williams, Dr. S. Menzer  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College  
South Kensington, London SW7 2AY (Großbritannien)  
Telefax: Int. +44/181/594-5804

[+] Adresse ab 1. Oktober 1997:  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California at Los Angeles  
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom British Council, vom Engineering and Physical Sciences Research Council und vom Biotechnology and Biological Sciences Research Council gefördert. Wir danken Dr. E. R. Hovestreydt und der Firma Siemens, Karlsruhe, für die Bereitstellung ihres CCD-Detektorsystems und ihre Hilfe.