

Ein molekulares Chamäleon: ein selbstkomplexierendes molekulares Aggregat als chromophorer Sensor**

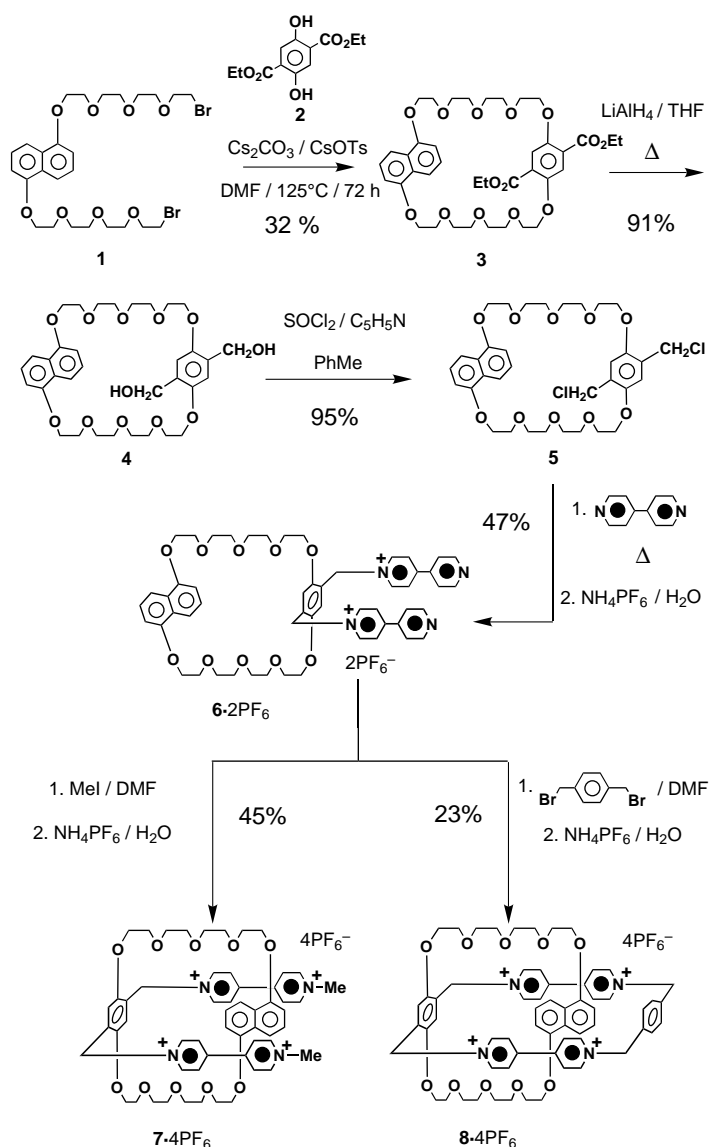
Reinhard Wolf, Masumi Asakawa, Peter R. Ashton, Marcos Gómez-López, Christoph Hamers, Stephan Menzer, Ian W. Parsons, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart,* Malcolm S. Tolley und David J. Williams*

In der supramolekularen Chemie^[1] – dem Gebiet der Chemie, in dem nichtkovalente bindende Wechselwirkungen^[2] die entscheidende Rolle spielen, – macht man sich zunehmend das Konzept der Selbstorganisation^[3] zunutze, um Molekülarchitekturen im Nanomaßstab aufzubauen. Von vielen Arbeitsgruppen wurden in den letzten zehn Jahren nichtkovalente Bindungen genutzt, um ästhetisch ansprechende, molekulare^[4] und supramolekulare Aggregate herzustellen. Wir haben in den letzten Jahren die molekulare Erkennung^[2] zwischen π -elektronenreichen aromatischen Ringen (z.B. Hydrochinon oder 1,5-Dioxynaphthalin) und π -elektronenarmen aromatischen Einheiten (z.B. Bipyridinium-, Diazapyrenium-Einheiten) sowie C–H \cdots O- und O–H \cdots π -Wechselwirkungen genutzt, um die Selbstorganisation von Catenanen,^[5] Rotaxanen,^[6] und Pseudorotaxanen^[7] zu erreichen.

Wir berichten hier über die vierstufige Synthese eines Schlüssel-Zwischenprodukts, des Dikation-Salzes **6**·2PF₆ (siehe Schema 1), und über die Fähigkeit des daraus einfach herstellbaren monomeren Tetrakations **7**⁴⁺ vom AB₂-Typ,^[8] mit Bausteinen, die komplementäre Erkennungsstellen enthalten, zu einem polysupramolekularen Dendron^[9] zu assoziieren (siehe Schema 2a). Des weiteren beschreiben wir den Versuch, aus **6**·2PF₆ ein Ankerketten-artiges Polycatenan zu konstruieren, der allerdings zur Bildung des faszinierenden makrobicyclischen Tetrakations **8**⁴⁺ führte. Dieses setzt sich aus zwei komplementären Makrocyclen zusammen, die über einen gemeinsamen aromatischen Ring so miteinander verbunden sind, daß es zu einer interessanten Form der Selbstkomplexierung^[10] kommt, wie ¹H-NMR-spektroskopisch in Lösung und anhand einer Kristallstruktur gezeigt wurde. Schließlich zeigen wir, daß **8**⁴⁺ auf ganz neue Weise als

chromophorer Rezeptor^[11] für Tetrathiafulvalen (TTF) fungieren kann (siehe Schema 3), was dem makrobicyclischen Tetrakation die Eigenschaften eines molekularen Schalters^[12] gibt.

Schema 1 zeigt die Synthese des Schlüssel-Zwischenproduktes **6**·2PF₆.^[13] Die Reaktion des Dibromids **1**^[7] mit dem Diester **2** lieferte den Kronenether **3**. Die Reduktion der



Schema 1. Synthese des Kronenethers **7**·4PF₆ sowie Selbstassoziation des selbstkomplexierenden Makrobicyclus **8**·4PF₆. Ts = Toluolsulfonyl.

Estergruppen in **3** führte zum Bis(hydroxymethyl)-Derivat **4**, welches in das Dichlorid **5** überführt wurde. Die Reaktion von **5** mit 4,4'-Bipyridin lieferte nach Austausch der Gegenionen **6**·2PF₆. Mit MeI im Überschuß reagiert dieses Salz zu **7**·4PF₆. Durch templatgesteuerte Umsetzung von **6**·2PF₆ mit 1,4-Bis(bromomethyl)benzol und anschließenden Gegenionenaustausch wurde **8**·4PF₆ in 23% Ausbeute erhalten.

Da die Lagen der ¹H-NMR-Signale von **7**·4PF₆ in CD₃CN bei 304 K im Bereich zwischen 2.76×10^{-2} und 6.10×10^{-4} M nur geringfügig von der Konzentration abhängen, scheint es

[*] Prof. J. F. Stoddart

Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095 (USA)
Fax: (+1) 310-206-1843
E-mail: stoddart@chem.ucla.edu

Prof. D. J. Williams, Dr. S. Menzer
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
South Kensington, London SW72AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-594-5804

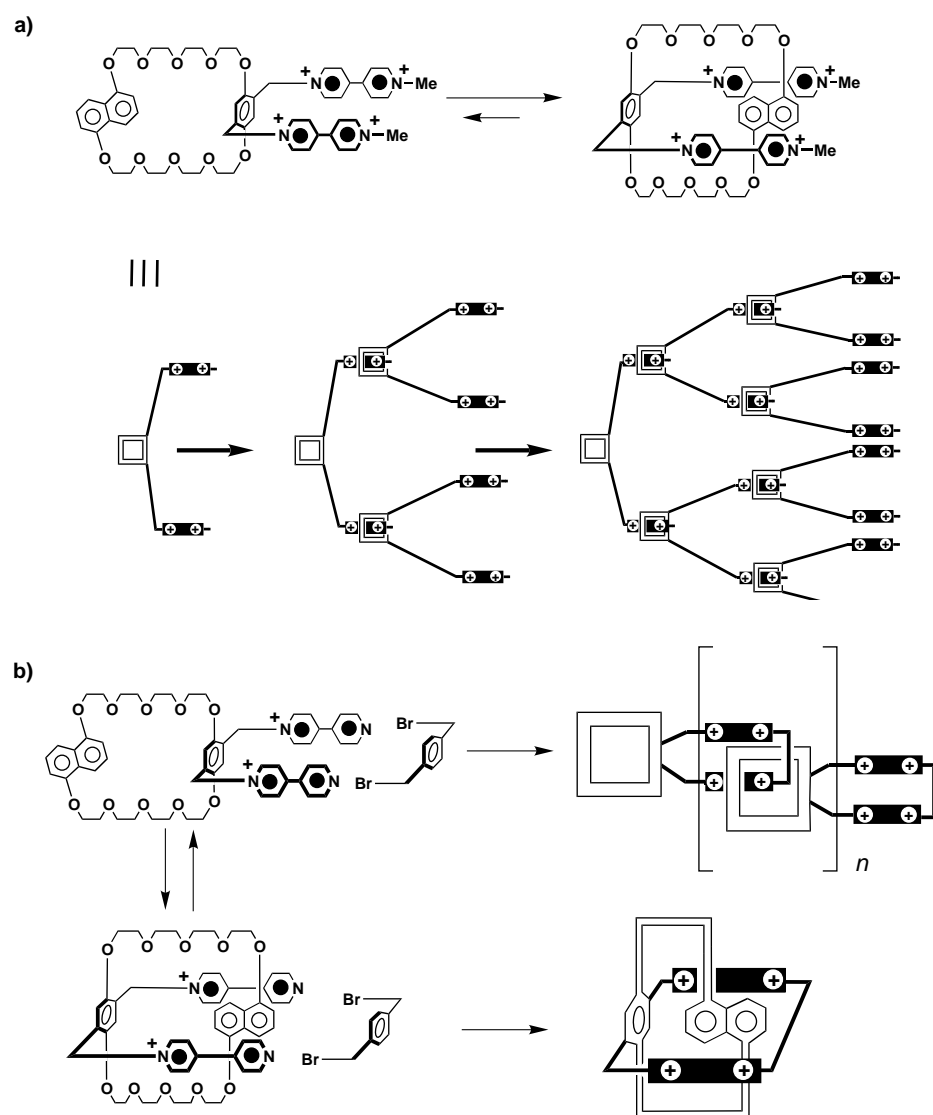
Dr. R. Wolf, Dr. M. Asakawa, Dr. P. R. Ashton, Dr. M. Gómez-López,
C. Hamers, Dr. I. W. Parsons, Dr. N. Spencer, M. S. Tolley
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B152TT (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert. Wir danken der Eusko Jaurlaritza Unibersitate, Hizkuntza, eta Ikerketa Saila (Baskenland, Spanien) für ein Stipendium an M.G.-L.

unwahrscheinlich, daß dendritische supramolekulare Anordnungen, wie die in Schema 2a gezeigten, in nennenswertem Maß gebildet werden. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen von $7\cdot 4\text{PF}_6$ mit denen von Modellverbindungen, deutet darauf hin, daß 7^{4+} in CD_3CN eine Konformation^[13] annimmt, in der das 1,5-Dioxynaphthalin-Ringsystem zwischen den Bipyridinium-Einheiten desselben Moleküls sandwichartig eingebettet ist (Schema 2a). Unter diesen Umständen überrascht es nicht, daß 6^{2+} bei der Reaktion mit 1,4-Bis(bromomethyl)benzol ausschließlich 8^{4+} als catenierte Produkt bildet. Tatsächlich scheinen, soweit wir das beurteilen können, überhaupt keine Oligocatenane aus der Reihe der Ankerketten-artigen Polycatenane (siehe Schema 2b) gebildet zu werden. Das makrobicyclische Tetrakation ist allerdings eine faszinierende, selbstkomplexierende Spezies. Im folgenden beschreiben wir die Aufklärung seiner Struktur und seine chamäleonartigen^[14] Eigenschaften.

Die Röntgenstrukturanalyse^[15] eines Kristalls, der durch Dampfdiffusion von $i\text{Pr}_2\text{O}$ in eine Lösung von $8\cdot 4\text{PF}_6$ in Aceton erhalten wurde, ergab, daß dieses Salz in einer

Raumgruppe kristallisiert, in der in der Mitte des 1,5-Dioxynaphthalin-Rings ein kristallographisches Inversionszentrum liegt, was zu einer Fehlordnung führt (Abb. 1). Die beiden alternativen Orientierungen der Polyetherbrücken konnten allerdings eindeutig unterschieden werden, so daß die Kristallstruktur eindeutig aufgeklärt werden konnte. Die 1,5-Dioxynaphthalin-Einheit liegt wie üblich sandwichartig zwischen den beiden Bipyridinium-Einheiten^[16] (mittlerer Abstand zwischen den Ringebenen 3.35 Å). Der $\text{O-C}_{10}\text{H}_6\text{-O}$ -Vektor ist um 52° gegen die mittlere, durch die Methylen-Kohlenstoffatome der Cyclophan-Komponente definierte Ebene geneigt. Die Gesamtkonformation wird durch π - π -Stapelwechselwirkungen und durch $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den α - und β -Bipyridinium-Wasserstoffatomen eines der Pyridinringe und dem zweiten und dritten Sauerstoffatom einer der Polyetherbrücken stabilisiert. Die C-O- und H-O-Abstände betragen 3.25 bzw. 2.38 Å für die α - sowie 3.28 bzw. 2.38 Å für die β -Bipyridinium-Wasserstoffatome, die entsprechenden C-H-O-Winkel betragen 150 sowie 157° . Daneben bestehen auch $\text{C-H}\cdots\pi$ -



Schema 2. Schematische Darstellung a) eines von 7^{4+} abgeleiteten supramolekularen Dendrimers und b) eines Polycatenans sowie eines Makrobicyclus, die sich von 6^{2+} und 1,4-Bis(bromomethyl)benzol ableiten.

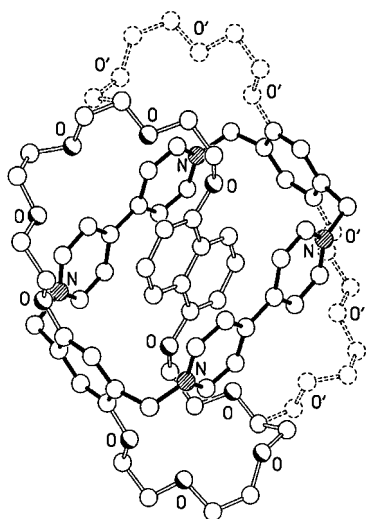
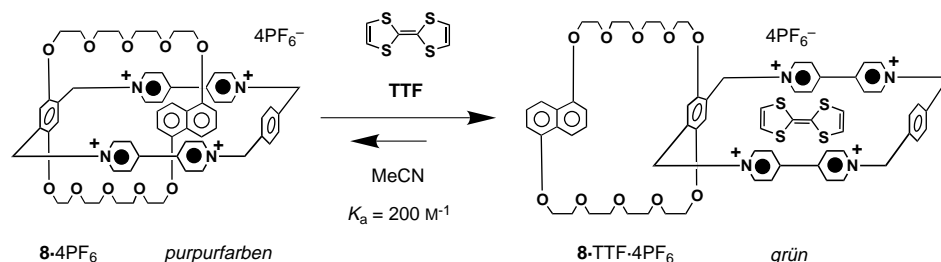


Abb. 1. Struktur von 8^{4+} im Kristall. Die gestrichelt gezeichneten Atome und Bindungen deuten alternative, durch die Symmetrie hervorgerufene Orientierungen der Polyetherbrücken an.

Wechselwirkungen zwischen den Naphthalin-Wasserstoffatomen an C-4 und C-8 und den benachbarten *p*-Xylyl-Ringen (der Abstand zwischen dem H-Atom und dem π -Elektronenebenen beträgt 2.56 Å, der C-H- π -Winkel 150°). Intermolekulare Stapelwechselwirkungen treten nicht auf.

Das bei 304 K aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von $8 \cdot 4\text{PF}_6$ in CD_3CN ist sehr breit, durch Abkühlen der Probe auf 233 K werden die Signale allerdings recht scharf. Alle nichtäquivalenten Protonen des Tetrakations wurden durch zweidimensionale COSY- und NOESY-NMR-Messungen zugeordnet. So finden sich acht Signale^[17] für die α - und β -Bipyridinprotonen, und die Signale der H-4- und H-8-Protonen des 1,5-Dioxynaphthalin-Ringsystems treten bei sehr hohem Feld ($\delta = 2.14, 2.67$) auf, was darauf hindeutet, daß sie sich wie im Feststoff innerhalb des tetrakationischen Cyclophans befinden. Die Signale koaleszieren bei 309 K (T_c) infolge eines Platzwechsels dieser Protonen. Dabei verläßt das Dioxynaphthalin-Ringsystem den Hohlraum des tetrakationischen Cyclophans, reorientiert sich durch eine Drehung um die durch die Naphthalin-Ringverknüpfung definierte Achse, um dann wieder in den Hohlraum des tetrakationischen Cyclophans einzutreten. Die Freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger dieses Prozesses^[18] wurde ausgehend von einem k_c -Wert von 490 s^{-1} zu $14.3 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet.^[19]

Die Zugabe eines Moläquivalents TTF zur Lösung von $8 \cdot 4\text{PF}_6$ in CD_3CN (Schema 3) führt zu einer deutlichen



Schema 3. Die Bildung des intermolekularen 1:1-Komplexes aus $8 \cdot 4\text{PF}_6$ und Tetrathiafulvalen (TTF) zeigt die Funktion des selbstkomplexierenden Makrobicyclus als chromophorer Rezeptor.

Farbänderung der Lösung von Purpurfarben nach Grün. Das Absorptionsmaximum der Donor-Acceptor-Charge-Transfer-Bande wird dabei von $\lambda_{\text{max}} = 537 \text{ nm}$ (mit dem 1,5-Dioxynaphthalin-Ringsystem als Donor) nach $\lambda_{\text{max}} = 846 \text{ nm}$ (mit TTF als Donor) verschoben. Die spektrophotometrische Titration^[20] von TTF mit $8 \cdot 4\text{PF}_6$ in Acetonitril lieferte einen K_a -Wert^[21] von $200 \pm 10 \text{ M}^{-1}$ für den 1:1-Komplex $[8 \cdot \text{TTF}] \cdot 4\text{PF}_6$. Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Komplexes in CD_3CN zeigt Signale bei $\delta = 6.57, 7.25$ und 7.53 für die Naphthalin-Ringprotonen, was darauf hindeutet, daß das 1,5-Dioxynaphthalin-Ringsystem aus dem Hohlraum verdrängt wurde und frei um die Naphthalin-Ringverknüpfungsachse rotiert. Die TTF-Protonen geben im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 5.68$, was auf deren Abschirmung im Hohlraum des tetrakationischen Cyclophans hinweist. Dieser Wechsel^[22] zwischen einem molekularen und einem supramolekularen Zustand zeichnet sich durch seine hohe Effizienz und eine bemerkenswerte Einfachheit aus.

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen geht klar hervor, daß das Prinzip der größtmöglichen Besetzung der Bindungsstellen^[1] sowie ungünstige entropische Faktoren^[3, 23] wie bei $7 \cdot 4\text{PF}_6$ und $8 \cdot 4\text{PF}_6$ der Bildung von ausgedehnten supramolekularen Anordnungen und großen molekularen Assoziaten immer entgegenwirken. Um deren Bildung zu begünstigen, muß eine Selbstkomplexierung^[24] um jeden Preis vermieden werden.

Experimentelles

6 · 2PF₆: Der Kronenether **5** (200 mg, 0.29 mmol) wurde zu einer Lösung von 4,4'-Bipyridin (940 mg, 6.0 mmol) in wasserfreiem MeCN (120 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde die Mischung durch Säulenchromatographie (SiO_2 ; MeOH/ MeNO_2 /2 M NH_4Cl aq., 7/1/2) gereinigt. Durch Gegenionenaustausch ($\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}$) wurde ein gelber Feststoff erhalten, der nach Trocknung im Vakuum **6 · 2PF₆** als gelbes Pulver vorlag (165 mg, 47 %). Schmp. $> 270^\circ\text{C}$ (Zersetzung); FAB-MS: m/z (%): 1214 (5) [M^+], 1069 (100) [$M - \text{PF}_6$] $^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 8.90$ (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 4 H), 8.78 (br. s, 4 H), 8.08 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 4 H), 7.66 (br. s, 4 H), 7.53 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2 H), 7.06 (t, $J = 8 \text{ Hz}$, 2 H), 6.61 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2 H), 6.56 (s, 2 H), 5.65 (d, $J = 14 \text{ Hz}$, 2 H), 5.19 (d, $J = 14 \text{ Hz}$, 2 H), 3.60–4.17 (m, 32 H); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 150.5, 147.5, 147.2, 147.8, 143.7, 139.1, 133.1, 132.7, 132.6, 129.7, 129.6, 127.6, 127.3, 126.2, 115.5, 114.9, 106.1, 77.1, 70.8, 70.6, 70.2, 70.1, 69.4, 69.1, 68.6, 52.5$; HR-MS (LSI-MS): ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{PF}_6$ [$M - \text{PF}_6$] $^+$: 1069.3951, gef. 1069.3988.

7 · 4PF₆: Das Salz **6 · 2PF₆** (35 mg, 0.029 mmol) wurde in MeCN (20 mL) gelöst. Nach Zugabe von MeI (100 mg, 0.70 mmol) wurde die Mischung 14 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel der tiefroten Lösung wurde im Vakuum entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde säulenchromatographisch (SiO_2 ; MeOH/ MeNO_2 /2 M NH_4Cl aq., 7/1/2, dann Ausgangsluens/DMF, 3/1) gereinigt, das Gegenion ausgetauscht ($\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}$) und der gebildete rote Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet, man erhielt **7 · 4PF₆** (20 mg, 45 %) als braunes Pulver. Schmp. $> 270^\circ\text{C}$ (Zersetzung); FAB-MS: m/z : 1557 [$M + \text{Na}$] $^+$, 1534 [M] $^+$, 1389 [$M - \text{PF}_6$] $^+$, 1245 [$M - 2\text{PF}_6$] $^+$, 1100 [$M - 3\text{PF}_6$] $^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 9.07$ (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 4 H), 8.73 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 4 H), 8.20 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 4 H), 8.14 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 4 H), 7.40 (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 2 H), 6.97 (s, 2 H),

6.86 (t, $J = 8$ Hz, 2 H), 6.50 (d, $J = 8$ Hz, 2 H), 5.70 (d, $J = 14$ Hz, 2 H), 5.30 (d, $J = 14$ Hz, 2 H), 4.35 (s, 6 H), 3.60–4.17 (m, 32 H); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_3CN , 25°C): $\delta = 158.8, 154.7, 151.8, 150.2, 147.5, 147.1, 127.6, 127.2, 126.8, 126.1, 124.3, 115.8, 114.9, 106.1, 70.9, 70.6, 70.4, 70.0, 69.9, 69.2, 68.9, 68.6, 61.7, 49.5, 30.9$; HR-MS (LSI-MS): ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{PF}_6$ [$M - 3\text{PF}_6$] $^+$: 1099.4421, gef. 1099.4449.

8·4PF₆: Das Salz **6·2PF₆** (81 mg, 0.067 mmol) wurde in MeCN (10 mL) gelöst. Nach Zugabe von 1,4-Bis(bromomethyl)benzol (19 mg, 0.072 mmol) wurde die Reaktionsmischung 26 d bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefpurpurfarbene Lösung wurde im Vakuum eingedunstet und anschließend säulenchromatographisch (SiO_2 ; MeOH/MeNO₂/2 M NH_4Cl aq., 7/1/2, dann Ausgangseluens/DMF, 2/1) gereinigt. Der nach Austausch des Gegenions ($\text{NH}_4\text{PF}_6/\text{H}_2\text{O}$) erhaltene tiefpurpurfarbene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhielt **8·4PF₆** (25 mg, 23 %) als purpurfarbenes Pulver. Schmp. $> 270^\circ\text{C}$ (Zersetzung); FAB-MS: m/z : 1632 [$M + \text{Na}$] $^+$, 1609 [M] $^+$, 1463 [$M - \text{PF}_6$] $^+$, 1318 [$M - 2\text{PF}_6$] $^+$, 1173 [$M - 3\text{PF}_6$] $^+$; ^1H -NMR (400 MHz, CD_3CN , -40°C): $\delta = 9.19$ (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 9.14 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 8.80 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 8.77 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 8.76 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 8.68 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 8.63 (d, $J = 7$ Hz, 1), 8.50 (d, $J = 7$ Hz, 1 H), 7.98 (s, 2 H), 7.92 (s, 2 H), 7.91 (s, 1 H), 7.48 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1 H), 7.40 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1 H), 7.34 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1 H), 7.33 (s, 1 H), 7.32 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1 H), 7.27 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1 H), 7.23 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1 H), 7.06 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1 H), 7.02 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1 H), 6.39 (d, $J = 8$ Hz, 1 H), 6.36 (d, $J = 8$ Hz, 1 H), 6.12 (t, $J = 8$ Hz, 1 H), 6.09 (d, $J = 13$ Hz, 1 H), 5.99 (d, $J = 13$ Hz, 1 H), 5.75 (d, $J = 13$ Hz, 1 H), 5.67 (d, $J = 13$ Hz, 1 H), 5.65 (d, $J = 13$ Hz, 1 H), 5.47 (t, $J = 8$ Hz, 1 H), 5.28 (d, $J = 13$ Hz, 1 H), 5.26 (d, $J = 13$ Hz, 1 H), 3.45–4.55 (m, 32 H), 2.67 (d, $J = 8$ Hz, 1 H), 2.14 (d, $J = 8$ Hz, 1 H); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_3COCD_3 , -40°C): $\delta = 153.0, 152.3, 151.8, 150.8, 147.6, 146.0, 145.9, 145.8, 145.4, 145.0, 144.3, 143.9, 138.0, 137.5, 131.9, 131.7, 131.5, 131.3, 129.6, 127.9, 126.5, 126.2, 125.8, 125.1, 125.0, 124.9, 124.8, 124.6, 124.0, 114.0, 109.2, 108.3, 105.9, 105.4, 72.8, 72.6, 71.0, 70.2, 69.9, 69.7, 69.1, 68.8, 68.3, 68.1, 67.9, 65.4, 65.0, 60.2, 60.0$; HR-MS (LSI-MS): ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_3\text{F}_{18}$ [$M - \text{PF}_6$] $^+$: 1463.3861, gef. 1463.3912.

Eingegangen am 29. September 1997 [Z10979]

Stichwörter: Chromophore • Molekulare Schalter • Nanostrukturen • Rezeptoren • Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534; b) M. Nishio, Y. Umezawa, M. Hirota, Y. Takeuchi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665–8701; c) G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1997**, 1475–1482.
- [3] a) 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; b) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196.
- [4] a) J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131–162; d) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828.
- [5] a) P.-L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218; b) D. B. Amabilino, P. R. Ashton, S. E. Boyd, J. Y. Lee, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2160–2162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2070–2072.
- [6] a) P.-L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 569–572; b) R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature (London)* **1994**, *369*, 133–137; c) M. V. Martínez-Díaz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1991–1994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1904–1907.
- [7] 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.
- [8] a) K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4252–4261; b) I. Gitsov, K. L. Wooley, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1282–1285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1200–1201; c) I. Gitsov, K. L. Wooley, C. J. Hawker, P. T. Ivanova, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5621–5627; d) J. M. J. Fréchet, I. Gitsov, *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 441–465.
- [9] a) S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science (Washington)* **1996**, *271*, 1095–1098; b) F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681–1712.
- [10] a) A. Ueno, T. Kuwabara, A. Nakamura, F. Toda, *Nature (London)* **1992**, *356*, 136–137; b) A. Ueno, *Adv. Mater.* **1993**, *132*–134; c) K. Hamashaki, H. Ikeda, A. Nakamura, A. Ueno, F. Toda, I. Suzuki, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5035–5040; d) R. Corradini, A. Dossena, R. Marchelli, A. Panagia, G. Sartor, M. Saviano, A. Lombardi, V. Pavone, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 373–381; e) P. R. Ashton, V. Balzani, S. E. Boyd, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1997**, *3*, 146–164.
- [11] P. R. Ashton, M. Gómez-López, S. Iqbal, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3635–3638.
- [12] a) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1990**, *37*, 8267–8310; b) M. Gómez-López, J. A. Preece, J. F. Stoddart, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 183–192.
- [13] Sowohl **6·2PF₆** als auch **7·4PF₆** sind planar chiral, wobei die Ringinversionen zwischen den Enantiomeren bei Raumtemperatur bezüglich der ^1H -NMR-Zeitskala langsam verlaufen. Das ^1H -NMR-Spektrum von **6·2PF₆** (400 MHz, CD_3CN) zeigt bei 304 K ein AB-System ($J_{\text{AB}} = 14$ Hz) mit δ -Werten von 5.22 und 5.62 für die diastereotopen benzyliischen Methylenprotonen. Nach Erhitzen der CD_3CN -Lösung verbreitert sich das AB-System und koalesziert ($T_c = 369$ K) zu einem Singulett bei $\delta = 5.47$. Unter Verwendung der Näherung $k_c = \pi[(v_a - v_b)^2 + 6J_{\text{ab}}^2/2]^{1/2}$, mit $v_a - v_b = 164$ Hz, wurde eine Geschwindigkeitskonstante k_c von 372 s^{-1} berechnet. Mit k_c und T_c wurde ΔG_c^\ddagger über die Eyring-Gleichung zu $17.4 \pm 0.2\text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet. Es sei angemerkt, daß auch **3–5** Chiralitätsebenen aufweisen, diese Enantiomere bei Raumtemperatur aber bezüglich der ^1H -NMR-Zeitskala schnell invertieren.
- [14] Der makrobicyclische tetrakationische Wirt **8⁴⁺** hat nicht nur die Fähigkeit, sich von innen nach außen zu kehren, sondern er wechselt bei Vorliegen eines geeigneten Gastes (z. B. TTF) auch die Farbe. Da **8⁴⁺** sowohl die Farbe als auch die Konformation ändern kann, sprechen wir von einem „molekularen Chamäleon“. Der Ausdruck „Catenan-Chamäleon“ wurde bereits verwendet: D. A. Leigh, K. Moody, J. P. Smart, K. J. Watson, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 326–331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 306–310.
- [15] Kristallstrukturdaten von **8·4PF₆** ($\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{P}_3\text{F}_{18}$ · Me_2CO): $M_r = 1667.2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.218(2)$, $b = 21.164(2)$, $c = 14.890(2)$ Å, $\beta = 112.59(1)^\circ$, $V = 4136.8(9)$ Å³, $T = 203$ K, $Z = 2$. (Das „Molekül“ weist eine kristallographisch erzwungene C_2 -Symmetrie auf.) $\rho_{\text{ber.}} = 1.338\text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 18.1\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1712$. Zur Datensammlung wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.13 \times 0.23 \times 0.60$ mm auf einem Siemens-P4/PC-Diffraktometer ($2\theta = 110^\circ$) vermessen, ω -Scans, graphitmonochromatisierte $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, 5190 unabhängige Reflexe wurden aufgenommen, von denen 3205 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Berechnung verwendet wurden. Es wurden Lorentz- und Polarisations-, nicht aber Absorptionskorrekturen vorgenommen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, und die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Da das Molekül in dieser Raumgruppe ein Inversionszentrum aufweist, muß die Struktur fehlgeordnet sein. Für acht Atome jeder Polyetherbrücke wurden zwei unterschiedliche Orientierungen identifiziert. Diese Atome wurden mit einer Besetzung von 0.5 verfeinert. Der ΔF -Karte zufolge ist pro „Molekül“ **8·4PF₆** ein Molekül Me_2CO eingeschlossen. Die Nichtwasserstoffatome dieses Lösungsmittelmoleküls wurden isotrop verfeinert. Die H-Atome wurden auf berechneten Positionen einbezogen und mit isotropen thermischen Parametern $U(\text{H}) = 1.2 U_{\text{äq}}(\text{C})$ [$U(\text{H}) = 1.5 U_{\text{äq}}(\text{CMe})$] nach dem Reitermodell verfeinert. Die Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen F^2 lieferte $R_1 = 0.148$ und $wR_2 = 0.395$ für 557 Parameter. Die max./min. Reste elektronendichte in der abschließenden ΔF -Karte betrug $1.11/-0.48\text{ e Å}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen

Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100741“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [16] Die Dreh- und Beugungswinkel der Bipyridin-Einheiten^[5a] betragen 5 bzw. 22°.
- [17] ¹H-NMR: $\delta(\alpha\text{-Bipyridinium-H}) = 8.50, 8.63, 8.68, 8.76, 8.77, 8.80, 9.14, 9.19$; $\delta(\beta\text{-Bipyridinium-H}) = 7.02, 7.06, 7.23, 7.27, 7.32, 7.34, 7.40, 7.48$.
- [18] Zur Diskussion eines ähnlichen Vorgangs bei [2] Catenanen siehe: M. Asakawa, P. R. Ashton, S. E. Boyd, C. L. Brown, R. E. Gillard, O. Kocian, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 877–893.
- [19] Die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren wurden mit der Koaleszenzmethode ausgewertet, bei der die Werte für k_c bei T_c über die Näherung $k_c = \pi\Delta\nu/2^{1/2}$ erhalten wurden ($\Delta\nu$ ist der Grenzwert [Hz] der Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der austauschenden Protonen). ΔG_c^\ddagger wurde über die Eyring-Gleichung aus k_c bei T_c berechnet.
- [20] Die Ergebnisse der spektrophotometrischen Titrationsen wurden mit einem Computerprogramm (Ultrafit, Biosoft, Cambridge, **1992**) durch eine Kurvenanpassung nach einer nichtlinearen Kleinst-Fehlerquadrate-Methode ausgewertet.
- [21] Die Bindungskonstante K_a des Komplexes aus TTF und dem einfacheren Cyclophan Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl) in MeCN beträgt $7190 \pm 970 \text{ M}^{-1}$ ($-\Delta G^\circ = 5.26 \pm 0.07 \text{ kcal mol}^{-1}$): P.-L. Anelli, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. A. Bissell, G. Clavier, R. Gorski, A. E. Kaifer, S. J. Langford, G. Mattersteig, S. Menzer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1113–1135. Für den $[8^{4+} \cdot \text{TTF}]$ -Komplex wurde $K_a = 200 \pm 10 \text{ M}^{-1}$ ($-\Delta G^\circ = 3.14 \pm 0.02 \text{ kcal mol}^{-1}$) bestimmt. Die Differenz $\Delta\Delta G^\circ = 2.12 \text{ kcal mol}^{-1}$ kann man als Unterschied in den Freien Energien von zwei möglichen Konformationen von 8^{4+} interpretieren: der selbstkomplexierten und der „geöffneten“ Konformation, in der die beiden Makrocyclen, aus denen 8^{4+} besteht, passende Gäste komplexieren können.
- [22] a) Ein ausgezeichnete Übersichtsartikel zu molekularen Schaltern: M. D. Ward, *Chem. Ind.* **1997**, 640–645; b) unsere aktuellste Publikation zu diesem Thema: M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 357–361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 333–337.
- [23] a) P. R. Ashton, A. Collins, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 59–62; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 59–62; b) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 393–401.
- [24] Anmerkung bei der Korrektur (17. März 1998): Ein selbstkomplexierender TTF-Makrocyclen, der geschaltet werden kann, wurde kürzlich beschrieben: M. B. Nielsen, *Chem. Commun.* **1998**, 475–476.

Freisetzung von Gastmolekülen aus Hemicarceplexen durch Bestrahlung**

Evgueni L. Piatnitski und Kurt D. Deshayes*

In den letzten zehn Jahren wurden vor allem von den Arbeitsgruppen von Cram und Sherman Methoden zum Einschließen organischer Moleküle in organischen Käfigverbindungen entwickelt.^[1, 2] Der Begriff Hemicarceplex wurde für Wirtverbindungen geschaffen, bei denen die eingeschlossenen Gastmoleküle ausgetauscht werden können. Ist die kinetische Barriere für den Ein- und Austritt des Gastes hoch genug, entstehen bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbare Hemicarceplexe, d. h., um das Gastmolekül freizusetzen, sind extreme Bedingungen notwendig.^[3] Für den Transport und die Abgabe chemischer Reagentien oder therapeutisch wirksamer Agentien geeignete Systeme sollten neutrale Spezies fest binden, ihnen gegenüber chemisch inaktiv sein und ihre Freisetzung unter definierten, einfach anzupassenden Bedingungen ermöglichen. Wir berichten hier über photoaktive Komplexe, die bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss unbegrenzt haltbar sind und erst bei Bestrahlung die Gastmoleküle freisetzen.

Es gibt zahlreiche Beispiele für Wasserstoffabstraktionsreaktionen der 2-Nitrobenzylgruppe, die eine Bindungsspaltung und damit die Freigabe des Substituenten in der Benzylposition auslösen.^[4] Wichtige Anwendungen dieser Chemie reichen von der photochemischen Freisetzung von Adenosintriphosphat^[5] bis zu den Arbeiten von Grell und Warmuth,^[6] die Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen aus Cryptanden mit 2-Nitrobenzylsubstituenten durch Bestrahlung freisetzen konnten. Schema 1 zeigt das Konzept eines photoaktiven Carceranden, dessen Bestrahlung zur Spaltung einer Phenolether-Bindung führt. Hierdurch entsteht eine große Öffnung in der Hülle des Wirtmoleküls, durch die das eingeschlossene Gastmolekül austreten kann.^[7]

Wir nutzten die Methode von Cram et al. zur Herstellung von Wirtverbindungen mit gemischten Brückenelementen,^[8] um die Komplexe **1** und **2** zu synthetisieren. Komplex **1** enthält als Gast ein Molekül Dimethylacetamid (DMA) und Komplex **2** ein Molekül *N*-Methyl-2-pyrrolidinon (NMP). ¹H-NMR-spektroskopisch konnte der Aufenthaltsort des Gastmoleküls einfach nachgewiesen werden: War es im Wirtkäfig eingeschlossen, waren die Signale seiner Protonen (Tabelle 1) gegenüber dem Spektrum in Chloroformlösung mehr als 2 ppm hochfeldverschoben. Während die Hemicarceplexe **1** und **2** bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar sind, ist der Vorläufer der Wirtverbindung mit nur drei Tetramethylenbrücken nicht dazu fähig, nachweisbare Mengen an DMA oder NMP einzuschließen. Es war zu vermuten, daß dies auch für die Produkte der photochemischen Spaltung von **1** und **2** gilt.

[*] Prof. Dr. K. D. Deshayes, E. L. Piatnitski
Department of Chemistry and Center for Photochemical Sciences
Bowling Green State University
Bowling Green, OH 43403 (USA)
Fax: (+1) 419-372-2460
E-mail: Kdeshay@opie.bgsu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Petroleum Research Foundation gefördert. E.L.P. dankt der McMaster Foundation für ein Stipendium.