

- 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 CB2 1EZ (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*

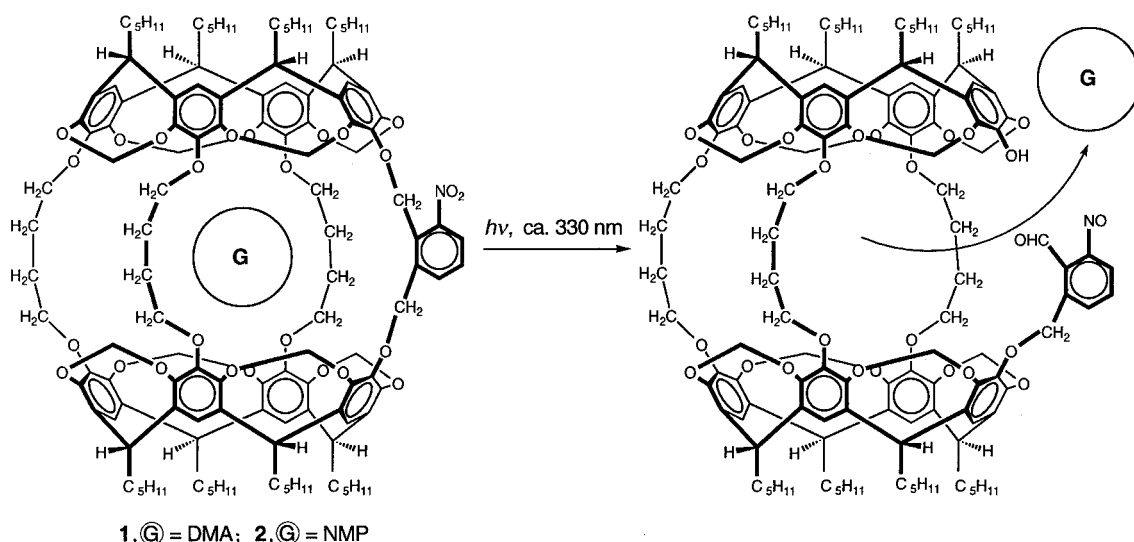
In den letzten zehn Jahren wurden vor allem von den Arbeitsgruppen von Cram und Sherman Methoden zum Einschließen organischer Moleküle in organischen Käfigverbindungen entwickelt.^[1, 2] Der Begriff Hemicarceplex wurde für Wirtverbindungen geschaffen, bei denen die eingeschlossenen Gastmoleküle ausgetauscht 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.



Schema 1. Schematische Beschreibung der photoinduzierten Freisetzung eines Gastmoleküls $\textcircled{\text{G}}$ aus photoaktiven Hemiacarceplexen.

Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Verbindungen 1–3.

1: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.69 (d, 1 H; CH (Nitroxylrest)), 7.52 (d, 1 H; CH (Nitroxylrest)), 7.40 (t, 1 H; CH (Nitroxylrest)), 6.80 (m, 8 H; CH (Käfig)), 5.74 (2d, 4 H; $\text{H}_{\text{außen}}$), 5.68 (d, 2 H; $\text{H}_{\text{außen}}$), 5.58 (d, 2 H; $\text{H}_{\text{außen}}$), 5.28 (s, 2 H; CH_2 (Nitroxylrest)), 5.14 (s, 2 H; CH_2 (Nitroxylrest)), 4.66 (m, 8 H; CH (Methin)), 4.29 (d, 2 H; H_{innen}), 4.22 (d, 2 H; H_{innen}), 4.11 (d, 4 H; H_{innen}), 3.85 (br.s, 12 H; $\alpha\text{-CH}_2$ (Tetramethylenbrücke)), 2.17 (br.s, 16 H; CH_2 (Pentyl) und CH_3 (DMA)), 1.92 (m, 12 H; $\beta\text{-CH}_2$ (Tetramethylenbrücke)), 1.39 (m, 48 H; 3 CH_2 (Pentyl)), 0.93 (q, 24 H; CH_3 (Pentyl)), -0.79 (s, 3 H; CH_3 (DMA)), -1.89 (s, 3 H; CH_3 (DMA)); FAB $^+$ -MS für $[M^+]$: ber. 2157.121, gef. 2167.122; UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 276 (5500)

2: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (t, 2 H; CH (Nitroxylrest)), 7.45 (t, 1 H; CH (Nitroxylrest)), 6.80 (4s, 8 H; CH (Käfig)), 5.74 (d, 4 H; $\text{H}_{\text{außen}}$), 5.72 (d, 2 H; $\text{H}_{\text{außen}}$), 5.50 (d, 2 H; $\text{H}_{\text{außen}}$), 5.30 (s, 2 H; CH_2 (Nitroxylrest)), 5.18 (s, 2 H; CH_2 (Nitroxylrest)), 4.65 (m, 8 H; CH (Methin)), 4.26 (d, 2 H; H_{innen}), 4.22 (2d, 4 H; H_{innen}), 4.09 (d, 2 H; H_{innen}), 3.85 (m, 12 H; $\alpha\text{-CH}_2$ (Tetramethylenbrücke)), 2.16 (br.s, 16 H; CH_2 (Pentyl)), 1.95 (br.s, 12 H; $\beta\text{-CH}_2$ (Tetramethylenbrücke)), 1.80 (t, 2 H; CH_2 (NMP)), 1.38 (m, 48 H; 3 CH_2 (Pentyl)), 0.93 (q, 24 H; CH_3 (Pentyl)), -0.87 (t, 2 H; CH_2 (NMP)), -1.10 (m, 5 H; CH_2 und CH_3 (NMP)); FAB $^+$ -MS für $[M^+]$: ber. 2169.121, gef. 2169.123; UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 276 (5500)

3: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.76 (br.d, 4 H; CH (Nitroxylrest)), 7.50 (m, 8 H; CH (Nitroxylrest)), 6.80 (2s, 8 H; CH (Käfig)), 5.46 (d, 4 H; $\text{H}_{\text{außen}}$), 5.30 (m, 14 H; CH_2 (Nitroxylrest) und $\text{H}_{\text{außen}}$), 5.09 (m, 8 H; CH_2 (Nitroxylrest)), 4.59 (m, 8 H; CH (Methin)), 4.00 (m, 8 H; H_{innen}), 2.16 (br.s, 16 H; CH_2 (Pentyl) und CH_3 (DMA)), 1.38 (m, 48 H; 3 CH_2 (Pentyl)), 0.93 (q, 24 H; CH_3 (Pentyl)), -1.30 (m, 3 H; CH_3 (DMA)), -1.26 (m, 3 H; CH_3 (DMA)); FAB $^+$ -MS für $[M^+ + \text{H}]$: ber. 2437.084, gef. 2437.084; UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} (ϵ) = 276 (11900)

Die NMR-spektroskopische Verfolgung der photochemischen Spaltung ergab, daß die Menge an freien Gastmolekülen linear mit der Zeit ansteigt, bis etwa 60% der Komplexe 1 oder 2 geleert sind. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis am Beispiel von 2. Sobald die Bestrahlung beendet wurde, endete die lichtinduzierte Spaltung, und keine weiteren Gastmoleküle wurden freigesetzt. Unabhängig davon wurde die Spaltungsreaktion über das Protonensignal des gebildeten Aldehyds bei 11.5 ppm verfolgt. Der Aldehyd tritt mit der gleichen Geschwindigkeit auf, mit der das Gastmolekül freigesetzt

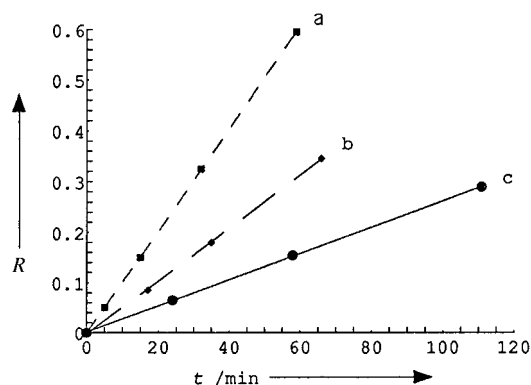
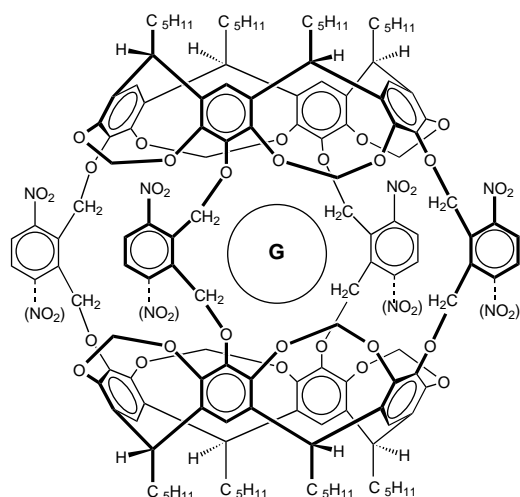


Abb. 1. Verhältnis R von aus 2 freigesetztem NMP zur Gesamtmenge an NMP als Funktion der Bestrahlungsdauer für mehrere Lichtintensitäten: a) 2.6, b) 1.3, c) 0.65 W.

wird. Die Menge an pro Zeiteinheit freigesetzten Gastmolekülen ist für beide Hemiacarceplexe linear von der Intensität der Lichteinstrahlung abhängig, was auf einen Einphotonenprozeß schließen läßt. Dies legt ein Modell nahe, in dem die Anregung des Nitroxylrests zu einer Bindungsspaltung führt, die die kinetische Barriere für den Austritt des Gastmoleküls beseitigt. Die Geschwindigkeit, mit der die DMA- und die NMP-Moleküle freigesetzt werden, ist innerhalb des experimentellen Fehlers gleich. Daraus kann man schließen, daß die entstehende Öffnung zu groß ist, als daß Gastmoleküle mit sechs oder sieben Nicht-Wasserstoffatomen noch zurückgehalten werden könnten.

Eine zweite Klasse photoaktiver Hemiacarceplexe mit analoger thermischer Stabilität wurde hergestellt,^[9] in der alle vier Brücken den 3-Nitro-*ortho*-xylol-Rest enthalten. Aus der Komplexität des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von 3 (Tabelle 1) kann gefolgert werden, daß dieser Komplex als Isomeregemisch vorliegt. Die nicht trennbaren Isomere unterscheiden sich in den relativen Positionen ihrer Nitrogruppen um die Achse des Wirtes (dies ist in der Formel durch die mit einer gestrichelten Linie an den Benzolring gebundenen und in Klammern gesetzten NO_2 -Gruppen symbolisiert). Die vier



3, G = DMA

möglichen Isomere sollten sich in ihren photochemischen Eigenschaften nicht unterscheiden, da die Zahl der photoaktiven Gruppen gleich ist und anzunehmen ist, daß die 3-Nitro-*ortho*-xyloxy-Reste unabhängig voneinander reagieren.

Die Absorption der Nitroxyloxyreste wird im Spektralbereich der Einstrahlung teilweise von der Absorption des Käfigs überlagert.^[7] Im Bereich der maximalen Filterdurchlässigkeit bei etwa 330 nm ist jedoch der Anteil der Nitroxyloxy-Absorption größer als der des restlichen Wirtmoleküls, und man erkennt einen deutlichen Anstieg der Absorption, wenn die Zahl der Nitroxyloxyreste erhöht wird. So beträgt der Extinktionskoeffizient ϵ bei 330 nm in Chloroform für **1** und **2** 1055 und für **3** 2950 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Bestrahlt man Lösungen gleicher Konzentration der Komplexe **1**, **2** oder **3** in Chloroform, so ist die Geschwindigkeit der Gastfreisetzung für **3** 3.2mal höher als für **1** oder **2**. Die Einführung weiterer Nitroxyloxyreste scheint also die Wahrscheinlichkeit einer photochemischen Reaktion, die zum Austritt des Gastmoleküls führt, zu erhöhen. Auch bei **3** besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität des eingestrahlten Lichtes und der Geschwindigkeit, mit der der Gast freigesetzt wird. Dies stützt die Annahme eines Einphotonenprozesses und ist ein deutliches Indiz dafür, daß die Spaltung einer Bindung genügt, um dem Gast den Austritt zu ermöglichen. Alle hier beschriebenen photoaktiven Wirte entlassen also bei Bestrahlung ihre Gäste in die Chloroformlösung. Dabei kann durch Veränderung der Lichtintensität oder der Absorptionsstärke des Wirtes die Menge an pro Zeiteinheit freigesetzten Gastmolekülen beeinflusst werden.

Werden die hier beschriebenen Hemicarceplexe über einen längeren Zeitraum Tageslicht ausgesetzt, beobachtet man eine langsame Dekomplexierung, während sie im Dunkeln unbegrenzt haltbar sind. Die Wirte **1**, **2** und **3** haben breite Absorptionsbanden im Bereich von 240 bis 460 nm. Die langsame photochemische Reaktion kann daher mit der Absorption von nahem UV- und sichtbarem Licht erklärt werden, obwohl letztere recht gering ist. Die thermische Stabilität und die Photoaktivität dieser Hemicarceplexe spricht dafür, daß sie sich für ein kontrolliertes Transportieren und Freisetzen chemischer Agentien eignen könnten. Derzeit

arbeiten wir unter anderem an einer Erweiterung des Konzepts auf wasserlösliche Wirte.

Eingegangen am 8. September,
ergänzte Fassung am 10. November 1997 [Z10904]

Stichwörter: Arzneimitteltransport • Käfigverbindungen • Photochemie • Wirt-Gast-Chemie

- [1] D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
- [2] R. G. Chapman, N. Chopra, E. D. Cochien, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 369.
- [3] T. A. Robbins, C. B. Knobler, D. R. Bellew, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 111.
- [4] V. N. R. Pillai in *Organic Photochemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: A. Padwa), Decker, New York, **1987**, S. 225.
- [5] J. A. McGray, D. R. Trentham, *Annu. Rev. Biophys. Chem.* **1989**, *18*, 239.
- [6] E. Grell, R. Warmuth, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 373.
- [7] Alle Bestrahlungsexperimente wurden mit einer Xenonlampe und einem Filter, der zwischen 280 und 390 nm durchlässig ist und dessen Durchlässigkeitsmaximum bei 330 nm liegt, durchgeführt.
- [8] S. K. Kurdistan, R. C. Helgeson, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1659.
- [9] D. J. Cram, M. T. Blanda, K. Paek, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7765.

Der pH-Wert: ein Selektivitätsschalter für die Metallkomplex-Katalyse in wäßrigen Lösungen – die Sulfonatophenylphosphan-Ru-Komplex-katalysierte Hydrierung ungesättigter Aldehyde**

Ferenc Joó,* József Kovács, Attila C. Bényei und Ágnes Kathó

Metallkomplex-katalysierte Umsetzungen in wäßrigen Phasen bieten die Möglichkeit, das größte Problem der homogenen Katalyse – der Verbleib des Katalysators im Produkt – zu umgehen. In Zweiphasensystemen mit einer wäßrigen und einer organischen Phase können wasserlösliche Katalysatoren nach der Reaktion einfach durch Phasentrennung abgetrennt und wiederverwendet werden.^[1] In vielen Fällen werden wasserlösliche Übergangsmetallkatalysatoren unter Verwendung sulfonierter Phosphanliganden wie (3-Sulfonatophenyl)diphenylphosphan **1** (tpmps) und Tris(3-

[*] Prof. F. Joó, J. Kovács, Dr. A. C. Bényei, Dr. Á. Kathó
Research Group on Homogeneous Catalysis
Hungarian Academy of Sciences and Institute of Physical Chemistry
Lajos Kossuth University
P.O. Box 7, H-4010 Debrecen (Ungarn)
Fax: (+36)52-310963
E-mail: jooferenc@tigris.klte.hu

[**] Diese Arbeit wurde von der Europäischen Kommission (PECO ERBCIPDCT940617) und vom ungarischen Forschungsrat (OTKA T016697) gefördert. Wir danken Dr. S. Sinbandhit (Universität Rennes, Frankreich) für seine Hilfe bei den NMR-Messungen. Johnson-Matthey p.l.c. danken wir für eine Spende an $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.