

dem Reiter-Modell behandelt. Die Verfeinerung gegen F^2 nach der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methode lieferte $R_1 = 0.092$ und $wR_2 = 0.222$. Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket SHELXTL 5.03 durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100961“ 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).

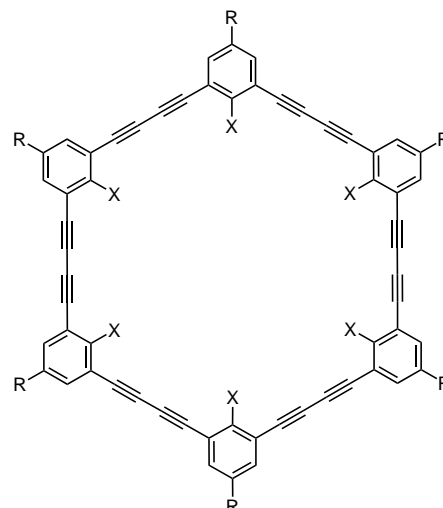
- [16] Interessanterweise führt hier die Wechselwirkung zwischen zwei achiralen 1-H^+ -Ionen zu einem dissymmetrischen, chiralen Assoziat, so daß ein Enantiomerenpaar von supramolekularen, C_2 -symmetrischen Stereoisomeren entsteht. Dies liegt daran, daß die enantiotopen Flächen der miteinander wechselwirkenden 1-H^+ -Ionen die gleiche Prochiralität aufweisen. Man kann diesen Fall aber auch von einem anderen Standpunkt aus betrachten: Ein einziges diastereoisomeres „meso“-supramolekulares Stereoisomer – mit C_2 -Symmetrie – hätte sich bilden müssen, wenn die beiden miteinander wechselwirkenden Flächen einzelner 1-H^+ -Ionen bei der Kristallisation unterschiedliche Prochiralität behalten hätten. Mit anderen Worten: Die Dimerisierung von 1-H^+ erfolgt diastereoselektiv, zumindest wenn damit der Übergang zum festen Zustand verbunden ist, wobei sich ein racemisches Gemisch supramolekularer, C_2 -symmetrischer Stereoisomere bildet.
- [17] P. R. Ashton, C. G. Claessens, W. Hayes, S. Menzer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1994–1997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1862–1865.
- [18] a) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398; b) P. R. Ashton, A. N. 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; c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *ibid.* **1997**, *109*, 1508–1510 bzw. **1997**, *36*, 1440–1442.
- [19] S. Menzer, A. J. P. White, D. J. Williams, M. Belohradsky, C. Hamers, F. M. Raymo, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Macromolecules* **1998**, *31*, 295–307, zit. Lit.
- [20] P. R. Ashton, P. T. Glink, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 729–736.
- [21] S. J. Cantrill, MPhil-Dissertation, Universität Birmingham (Großbritannien), **1997**.

Synthese und Assoziationsverhalten von [4.4.4.4.4]Metacyclophandodecain-Derivaten mit Bindungsstellen innerhalb des Makrocyclus

Yoshito Tobe,* Naoto Utsumi, Atsushi Nagano und Koichiro Naemura

Vor wenigen Jahren berichteten Moore et al. über die bemerkenswerten Selbstorganisationsprozesse durch π - π -Stapelwechselwirkungen bei Phenylacetylen-Makrocyclen (PAMs).^[1] Höger und Mitarbeiter beschrieben die Fähigkeit eines makrocyclischen Metaparacyclophans, ein großes Amin-Gastmolekül zu binden.^[2] Diese auf schwachen intermolekularen Wechselwirkungen beruhenden Bindungsseigen-

schaften können durch die Ringgröße, die Form der Makrocyclen und durch Variation der inneren oder peripheren Substituenten am Gerüst des Makrocyclus maßgeschneidert werden. Wir beschäftigen uns mit Diethinylbenzol-Makrocyclen (DBMs)^[3] und stellen hier die Synthese und das ungewöhnliche Assoziationsverhalten des hexameren DBMs **1** vor, in dem Cyangruppen in das Innere des Makrocyclus



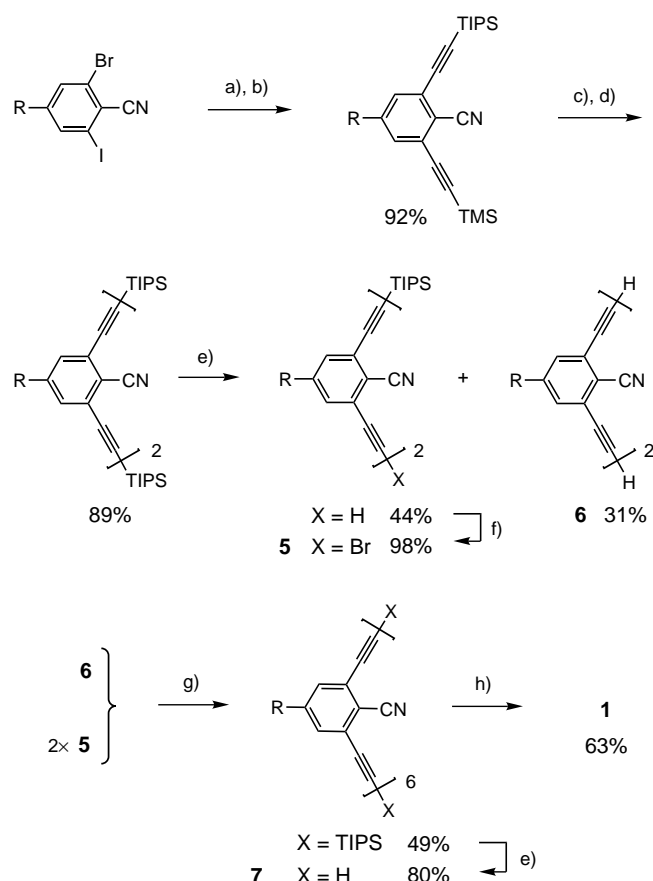
1	R=CO ₂ C ₈ H ₁₇	X=CN
2	R=CO ₂ C ₈ H ₁₇	X=H
3	R=H	X=CN
4	R=H	X=H

ragen. **1** ist zu Cyansphäranden homolog, die Metallkationen binden können.^[4] Wir erwarten, daß im Innern von **1** – im Gegensatz zu den Cyansphäranden – durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen oder durch Wasserstoffbrückenbindungen auch relativ große Moleküle gebunden werden können, da **1** einen wohldefinierten Hohlraum von ca. 7 Å Durchmesser hat, in den die Cyangruppen zeigen. Da Substituenten an aromatischen Ringen die π - π -Wechselwirkungen beeinflussen können,^[5] ist es zudem interessant, den Effekt der Cyangruppen auf die Selbstassoziation des Makrocyclus zu untersuchen. Es stellte sich heraus, daß **1** ein ungewöhnliches und neuartiges Assoziationsverhalten zeigt: Es bildet mit der zu **1** analogen Verbindung **2** Heteroaggregate und mit organischen Kationen Wirt-Gast-Komplexe der Zusammensetzung 2:1.

Die Synthese von **1** erfolgte durch intramolekularen Ringschluß aus der offenkettigen Vorstufe **7**, die durch Heterokupplung der Dimereinheiten **5** und **6** erhalten wurde (Schema 1).^[6] In ähnlicher Weise wurde das Hexamer **2** ohne Cyangruppen hergestellt.^[7]

In einer Selbstassoziation bildet **2** in CDCl₃ ein Dimer mit $\Delta G = -3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bei 293 K.^[7] Dagegen sind im gleichen Lösungsmittel die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen von **1** selbst über den großen Konzentrationsbereich von 8.9×10^{-5} bis $9.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ nicht von der Konzentration abhängig, was darauf hindeutet, daß **1** nicht selbstassoziiert. Wir führen dies auf die elektrostatische Abstoßung zwischen den Stickstoffatomen und auf die Nichtplanarität des makrocyclischen Gerüsts von **1**^[8] zurück.

[*] Prof. Dr. Y. Tobe, N. Utsumi, A. Nagano, Prof. Dr. K. Naemura
Department of Chemistry,
Faculty of Engineering Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)
Fax: (+81) 6-850-6229
E-mail: tobe@chem.es.osaka-u.ac.jp



Schema 1. Synthese von **1** ($R = \text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$). a) Triisopropylsilylacetylen, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$, CuI, PPh_3 , NEt_3 , 70°C ; b) Trimethylsilylacetylen, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$, CuI, PPh_3 , NEt_3 , 70°C ; c) LiOH, THF/ H_2O , 20°C , 5 min; d) CuCl, N,N,N',N' -Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA), O_2 , Aceton, 20°C ; e) Bu_4NF , THF/ H_2O , 20°C ; f) N -Bromsuccinimid (NBS), AgNO_3 , Aceton, 20°C ; g) $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$, CuI, $i\text{Pr}_2\text{NH}$, C_6H_6 , 20°C ; h) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{C}_6\text{H}_6$ (3/2, $[\text{7}] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), 20°C . dba = Dibenzylidenacetone, TIPS = Triisopropylsilyl, TMS = Trimethylsilyl.

Werden dagegen **1** und **2** in CDCl_3 gemischt, so sind die chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen von **1** in Abhängigkeit von der Konzentration beider Verbindungen deutlich hochfeldverschoben (Abb. 1). Da sich die chemische Verschiebung mit der Konzentration nicht entlang einer der theoretisch berechneten Kurven ändert, die man für die kompetitive Bildung von Heterodimer **1**·**2** und Homodimer **2**₂ erwarten würde, gehen wir davon aus, daß **1** nicht nur zum Heterodimer **1**·**2** aggregiert, sondern auch höhere Aggregate, d. h. Heterooligomere, ausbildet. Die Cyangruppen in **1**, die dessen Selbstassoziation verhindern, verstärken also durch ihren elektronenziehenden Effekt die attraktiven π - π -Stapelwechselwirkungen gegenüber **2**.

Während das Hexamer **1** neutrale Moleküle in CDCl_3 nicht bindet,^[9] wurden in Gegenwart ionischer Verbindungen wie Tropyliumtetrafluorborat (Tr^+BF_4^-) und Guanidiniumtetraphenylborat ($\text{Gu}^+\text{BPh}_4^-$) in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (8/2) eindeutige Änderungen der chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet (Abb. 2). Obwohl wir die Bildung von 1:1-Komplexen erwarteten,^[10] zeigen die Job-Plots Maxima für einen Molenbruch $x = 0.6$ bis 0.65 von **1**, was auf eine kompetitive Aggregation zu 1:1- und 2:1-Wirt-Gast-Komple-

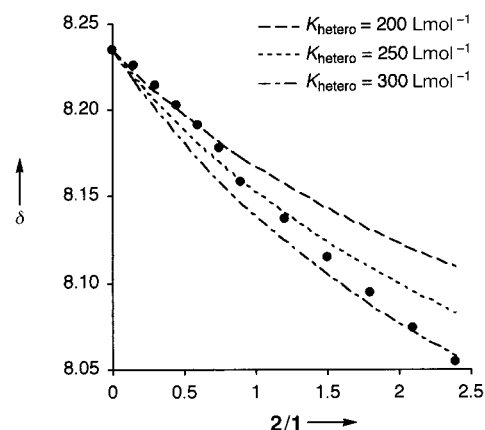


Abb. 1. Chemische Verschiebung des Signals des aromatischen Protons von **1** (CDCl_3 ; 303 K). Gezeigt sind die bei Titration von **1** mit **2** beobachteten Werte (●) und die berechneten Werte (unterbrochene Linien), die erhalten werden, wenn die Bildung eines Heterodimers **1**·**2** und eines Homodimers **2**₂ mit den angegebenen Assoziationskonstanten K_{hetero} bzw. der Assoziationskonstante $K_{\text{homo}} = 174 \text{ L mol}^{-1}$ angenommen wird. Die fiktive chemische Verschiebung des reinen Heterodimers **1**·**2** wird als konstant betrachtet ($\delta_{\text{hetero}} = 7.0$).

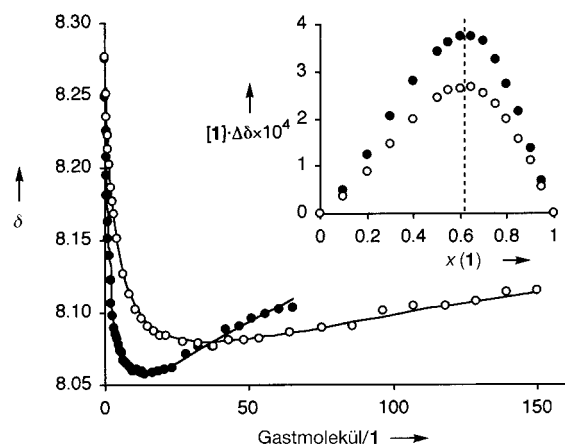


Abb. 2. Chemische Verschiebung des Signals des aromatischen Protons von **1** ($\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$; 8/2; 303 K) bei Titration mit Tr^+BF_4^- (●) und $\text{Gu}^+\text{BPh}_4^-$ (○). Die Linien wurden durch computergestützte Kurvenanpassung erhalten. Der Einschub zeigt die Job-Plots der Titrations von **1** mit Tr^+BF_4^- (●) und $\text{Gu}^+\text{BPh}_4^-$ (○). Die Gesamtkonzentration von Wirt und Gast wurde bei $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ konstant gehalten.

xen hindeutet. Aus der nichtlinearen Regressionsanalyse der Titrationskurven (Abb. 2) ermittelten wir die Assoziationskonstanten K_{11} und K_{12} für 1:1- bzw. 2:1-Komplexe von **1** mit Tr^+BF_4^- zu 4.0×10^1 bzw. $6.3 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ und mit $\text{Gu}^+\text{BPh}_4^-$ zu 4.0×10^1 bzw. $2.5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$. Im Gegensatz dazu zeigt das lineare Hexamer **11** gegenüber Tr^+BF_4^- keine Komplexbildungsneigung.

Die Triebkraft zur Bildung eines 1:1-Komplexes zwischen **1** und organischen Kationen beruht auf der elektrostatischen Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Kation und den Cyangruppen, die in den Hohlraum von **1** zeigen. Für die sehr leicht verlaufende Bildung von 2:1-Komplexen nehmen wir an, daß elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Gastmolekül im 1:1-Komplex und den Cyangruppen von nichtkomplexiertem **1** bedeutend sind.^[11] Abbildung 3 zeigt, daß sich die mit AM1 berechneten Oberflächen gleichen

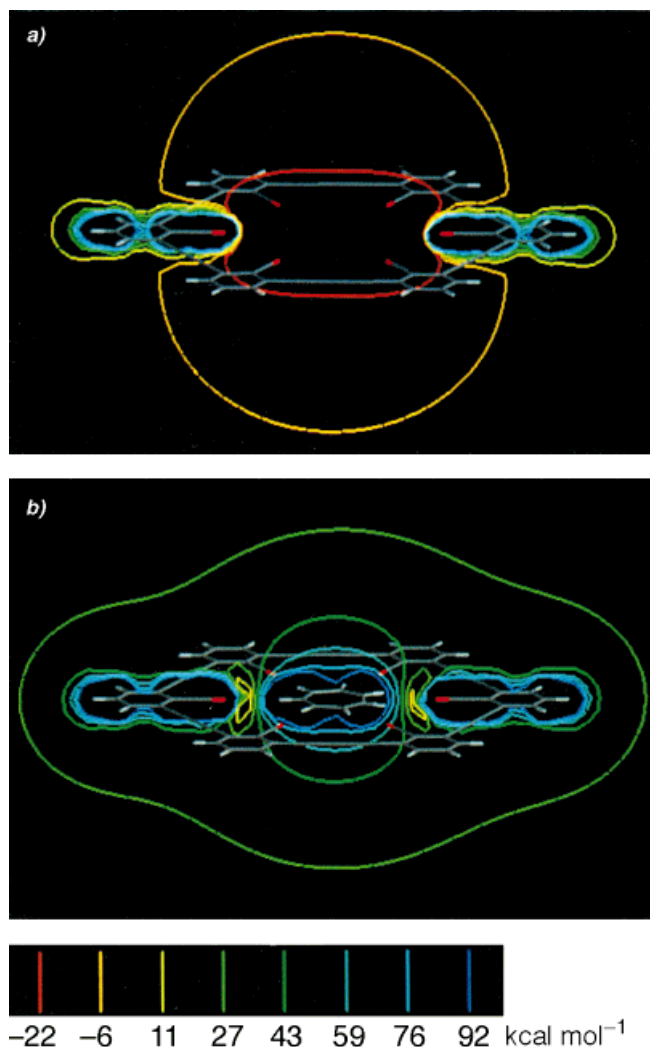


Abb. 3. Berechnete Oberflächen gleichen elektrostatischen Potentials von **3** (a) und **3**·Tr⁺ (b). Dargestellt ist ein Schnitt durch die Spiegelebene, die die Benzolringe teilt. Die Berechnungen wurden mit dem in SPARTAN 5.0 implementierten AM1-Parametersatz durchgeführt.

elektrostatischen Potentials eines planaren Konformers der Modellverbindung **3** stark ändern, wenn ein kationisches Gastmolekül (Tr⁺) unter Bildung eines Komplexes (**3**·Tr⁺) gebunden wird.^[12] Deutlich zu erkennen ist die positive Gesamtladung des Komplexes. Durch eine entsprechende Ladung könnte der 1:1-Komplex **1**·Tr⁺ über elektrostatische Wechselwirkungen ein weiteres Molekül **1** binden. Darüber hinaus können sich auch π - π -Stapelwechselwirkungen zwischen den aromatischen Ringen von **1** und **1**·Tr⁺ ausbilden, da die berechnete Elektronendichte der aromatischen Ringe in **3**·Tr⁺ deutlich geringer ist als in **3**. In diesem Zusammenhang ist wichtig, daß in der optimierten berechneten Struktur des Komplexes **3**·Tr⁺ der Wirt **3** eine planare Konformation einnimmt, die die Ausbildung von π - π -Stapelwechselwirkungen begünstigt. Wir schließen daraus, daß die Komplexbildung eines kationischen Gasts an **1** die Aggregation mit einem weiteren Molekül **1** zu einem 2:1-Komplex induziert.

Der von uns synthetisierte Diethinylbenzol-Makrocyclus **1** mit in den Hohlraum weisenden Cyangruppen zeigt somit ein

neuartiges Assoziationsverhalten, indem er Heteroaggregate mit **2** und 2:1-Wirt-Gast-Komplexe mit Tropylium- und Guanidiniumkationen bildet.

Eingegangen am 25. November 1997,
veränderte Fassung am 19. Januar 1998 [Z11196]

Stichwörter: Carbokationen • Cyclophane • Makrocyclen • Molekulare Erkennung • Wirt-Gast-Chemie

- [1] Selbstassoziation in Lösung: a) J. Zhang, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9701; b) A. S. Shetty, J. Zhang, J. S. Moore, *ibid.* **1996**, *118*, 1019; diskotisch-nematische Flüssigkristallphasen: c) J. Zhang, J. S. Moore, *ibid.* **1994**, *116*, 2655; hochgeordnete Kristallstrukturen: d) D. Venkataraman, S. Lee, J. Zhang, J. S. Moore, *Nature* **1994**, *371*, 591.
- [2] a) S. Höger, V. Enkelmann, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2713; b) D. L. Morrison, S. Höger, *Chem. Commun.* **1996**, 2313.
- [3] Y. Tobe, N. Utsumi, K. Kawabata, K. Naemura, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9325.
- [4] K. Peak, C. B. Knobler, E. F. Maverick, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8662.
- [5] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525; b) F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annunziata, T. Dwyer, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5729.
- [6] **1**: Blaß-orangefarbener Feststoff; Schmp.: >220 °C (Zers.); ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 30 °C): δ = 8.24 (s, 12H; CH), 4.38 (t, J = 6.8 Hz, 12H; CH₂), 1.80 (quin., J = 6.8 Hz, 12H; CH₂), 1.30 (m, 60H; CH₂), 0.9 (t, J = 6.8 Hz, 18H; CH₃); ¹³C-NMR (67.5 MHz, CDCl₃, 30 °C): δ = 163.4, 134.1, 133.9, 126.4, 123.9, 114.2, 80.3, 79.1, 66.7, 31.8, 29.2, 29.1, 28.5, 25.9, 22.6, 14.1; UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 375 (4.93), 328 (4.98), 304 (4.97), 296 (4.98), 280 (5.18), 253 nm (5.23); MALDI-TOF-MS: m/z : 1854 [M - H + Na⁺].
- [7] Details der Synthese und des Assoziationsverhaltens von **2** werden an anderer Stelle veröffentlicht. **2**: Blaß-gelber Feststoff; Schmp.: >225 °C (Zers.); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 30 °C, 14.9 mmol L⁻¹): δ = 7.23 (s, 12H; CH), 7.07 (s, 6H; CH), 4.02 (s, 12H; CH₂), 1.69 (m, 12H; CH₂), 1.40 (m, 60H; CH₂), 0.97 (t, J = 6.7 Hz, 18H; CH₃); ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃, 30 °C, 14.9 mmol L⁻¹): δ = 163.2, 138.3, 132.4, 130.29, 130.3, 122.0, 79.8, 75.7, 65.5, 32.0, 29.5, 29.3, 28.5, 26.1, 22.8, 14.3; UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} (lg ϵ) = 338 (5.21), 315 (5.30), 296 (5.08), 278 nm (4.93); MALDI-TOF-MS: m/z : 1683 [M + H].
- [8] Die mit AM1-Berechnungen ermittelte, stabilste Konformation der Modellverbindung **3** ist eine Sesselkonformation mit einem Beugungswinkel von 35°. Die planare Konformation von **3** ist um 0.7 kcal mol⁻¹ weniger stabil. Da die Modellverbindung ohne Cyangruppen (**4**) eine planare Konformation einnimmt, müssen repulsive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Cyangruppen die Ursache für die bevorzugte, nichtplanare Geometrie von **3** sein.
- [9] Als mögliche neutrale Gastmoleküle wurden Benzol, halogenierte Benzolderivate, Phenol und Anilin getestet.
- [10] Die AM1-Berechnungen deuten auf große Enthalpiegewinne bei Komplexbildung von Tr⁺ (37 kcal mol⁻¹) und Gu⁺ (38 kcal mol⁻¹) an die Modellverbindung **3** in der Gasphase hin, obwohl das erste Kation die falsche Symmetrie hat und das zweite zu klein ist, um den Hohlraum von **3** auszufüllen.
- [11] Wegen der Instabilität der Komplexe war es uns nicht möglich, geeignete Kristalle für Röntgenstrukturanalysen zu erhalten. Daher verfügen wir über keine Informationen zur Struktur der 2:1-Komplexe.
- [12] Ähnliche Oberflächen gleichen elektrostatischen Potentials wurden für den 1:1-Komplex **3**·Gu⁺ erhalten.