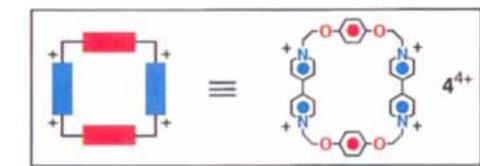
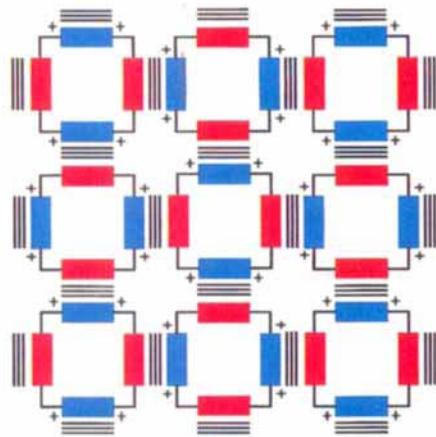


Molekulare Mosaiken – ein quadratisches Cyclophan und sein Einschlußkomplex mit Ferrocen**

Peter R. Ashton, Christian G. Claessens, Wayne Hayes, Stephan Menzer, J. Fraser Stoddart*, Andrew J. P. White und David J. Williams

Selbstorganisationsprozesse wurden erfolgreich eingesetzt^[1], um gezielt molekulare und supramolekulare Verbindungen zu synthetisieren, die mit konventionellen chemischen Methoden nicht herzustellen waren. Ein-, zwei- und dreidimensionale Anordnungen und Netzwerke mit Wasserstoffbrückenbindungen^[2], Metall-Ligand-Wechselwirkungen^[3] und π - π -Stapelungen als strukturbildenden Elementen^[4] wurden alle nach rationalen Gesichtspunkten entwickelt und in gewissem Rahmen auch realisiert^[5]. Unter den Chemikern wächst die Zahl derer, die meinen, daß die Vielfalt an neu entwickelten molekularen und supramolekularen Verbindungen letztlich zur Entstehung einer neuen Generation von Materialien führen wird^[6]. Um die bei einigen der bereits bekannten Verbindungen aufgetretenen neuen Eigenschaften^[7] gezielt nutzen zu können, müssen die ihnen zugrundeliegenden molekularen Erkennungsphänomene besser verstanden werden. Um auf diesem Weg weiter zu kommen, haben wir ein selbstkomplementäres Cyclophan, $4 \cdot 4\text{PF}_6^-$, synthetisiert, das gleichzeitig als *exo*- und als *endo*-Rezeptor fungieren kann (Schema 1). Das Vorliegen von zwei sich jeweils



Schema 1. Schematische Darstellung der erwarteten Anordnung des Kations 4^{4+} in einem kristallinen Salz.

[*] Prof. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, C. G. Claessens^[+], W. Hayes
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +121/414-3531

Dr. S. Menzer, Dr. A. J. P. White, Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory, Imperial College
London (Großbritannien)

[+] Zweite Anschrift:
Ecole Normale Supérieure de Lyon (Frankreich)

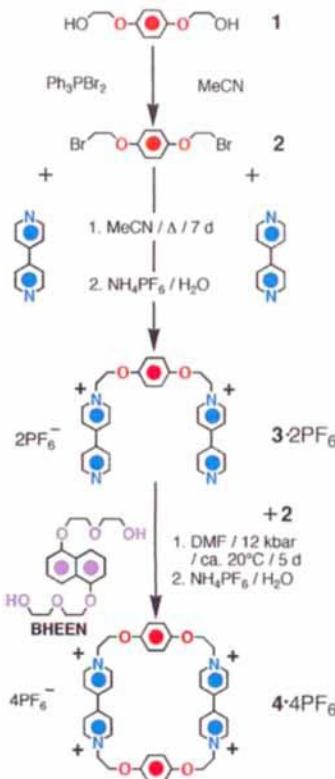
[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council, von der Wolfson Foundation (Großbritannien) und vom Ministère de la Recherche et de l'Enseignement Supérieur (Frankreich) gefördert. Wir danken Prof. A. Collet (Lyon) für hilfreiche Diskussionen.

gegenüberliegenden Hydrochinon- und Bipyridiniumeinheiten in einer kastenähnlichen Anordnung läßt erwarten, daß 4^{4+} ein hochstrukturiertes, zweidimensionales System aus gestapelten π -Donor/ π -Acceptorbausteinen in mosaikartiger Form bilden kann und dabei die Fähigkeit behält, π -elektronenreiche oder π -elektronenarme Substrate zu binden.

Wir berichten nun erstens über die Synthese des Cyclophans $4 \cdot 4\text{PF}_6^-$, zweitens über dessen Fähigkeit, in Lösung ein 1:1-Addukt mit der metallorganischen Sandwichverbindung Ferrocen (Fc) zu bilden – belegt durch UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren –, und drittens über die röntgenographische Charakterisierung der molekularen und supramolekularen Strukturen des freien ($4 \cdot 4\text{PF}_6^-$) und des komplexierten Cyclophans ($4/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6^-$).

Das tetrakationische Cyclophan 4^{4+} wurde als PF_6^- -Salz nach dem in Schema 2 gezeigten Syntheseweg hergestellt. Das Dibromid **2** konnte durch Bromierung des Diols **1** mit PPh_3Br_2 in Acetonitril (MeCN) erhalten werden^[8]. Die portionsweise Zugabe von **2** über sieben Tage zu einem zehnfachen Überschuß an Bipyridin in MeCN führte nach Gegenionenaustausch zu $3 \cdot 2\text{PF}_6^-$ ^[9, 10]. Dessen Umsetzung mit **2** in Dimethylformamid (DMF) lieferte unter Verwendung von 1,5-Bis[(2-hydroxyethoxy)ethoxy]naphthalin (BHEEN) als Templat und nach Gegenionenaustausch das gewünschte Salz $4 \cdot 4\text{PF}_6^-$ in 12% Ausbeute.

Die Röntgenstrukturanalyse von $4 \cdot 4\text{PF}_6^-$ ^[10, 11] ergab, daß das Cyclophan eine offene Struktur mit C_2 -Symmetrie hat und daß die OCH_2 -Gruppen der beiden $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ -Einheiten *syn* angeordnet sind (Abb. 1). Das Molekül ist nahezu quadratisch und weist zwischen den NCH_2 -Kohlenstoffatomen an den Ecken Abstände von 9.88 Å für die Bipyridinium-Seiten und von 9.94 Å für die Hydrochinon-Seiten auf^[12]. Die Verbindungsvektoren dieser vier Kohlenstoffatome bilden ein Parallelogramm mit Winkeln von 88 und 92°^[13]. Die annähernde Coplanarität der Oxybismethyleneeinheiten mit dem Hydrochinonring bleibt erhalten. Es kommt zu einer merklichen Verdrillung (20.4°) um die zentralen C-C-Bindungen der beiden Bipyridiniumeinheiten und zu einer geringen Abwinkelung der beiden NCH_2 -Bindungen; in beiden Fällen betragen die gegenüberliegenden Winkel 10.7°. Während die Ebenen der Bipyridiniumeinheiten im wesentlichen orthogonal zur gemittelten Ebene des Cyclophans sind, sind die Ebenen der Hydrochinonringe mit 59° dazu deutlich geneigt. Das Tetrakation 4^{4+} (Abb. 1a) weist im kristallinen Zustand tatsächlich die gemäß Schema 1 erwartete zweidimensionale mosaikartige Packung



Schema 2. Templatgesteuerte Synthese des quadratischen, tetrakationischen Cyclophans 4^{4+} .

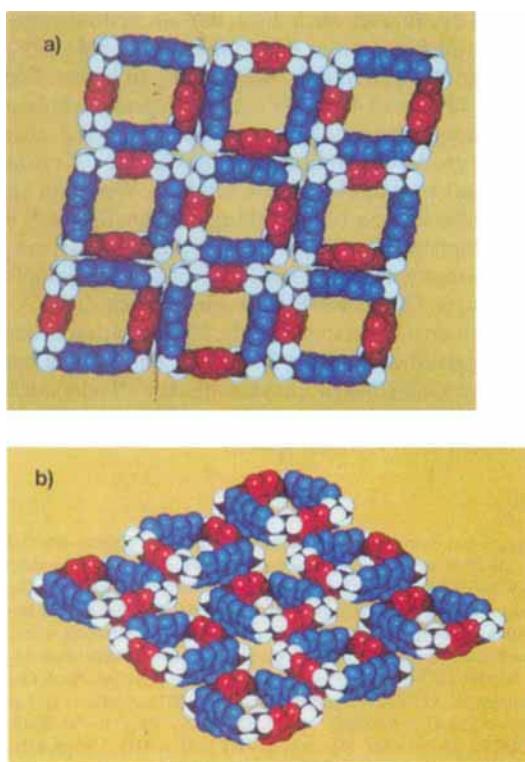


Abb. 1. a) Aufsicht, b) perspektivische Seitenansicht der Packung von $\mathbf{4}^{4+}$ im Festkörper anhand eines Kalottenmodells.

aus π -Donor- und π -Acceptoreinheiten auf. In jeder zweidimensionalen Schicht sind benachbarte Cyclophane versetzt angeordnet (Abb. 1 b), wobei jeweils einer der Pyridiniumringe des einen Tetrakations mit einem Hydrochinonring des benachbarten noch in engstem Kontakt steht. Der Zentrum-zu-Zentrum-Abstand zwischen diesen beiden Ringen beträgt 4.0 Å, und die Ringebenen sind um 22° gegeneinander geneigt. Obwohl benachbarte Cyclophanschichten durch Schichten fehlgeordneter PF_6^- -Ionen und MeCN-Moleküle getrennt sind, liegen die Tetrakationen geordnet vor und bilden Kanäle durch den gesamten Kristall hindurch (Abb. 2)^[14].

Das Mischen äquimolarer Mengen von $\mathbf{4} \cdot 4\text{PF}_6$ und Ferrocen (Fc) in MeCN liefert eine hellgrüne Lösung, was wir auf die

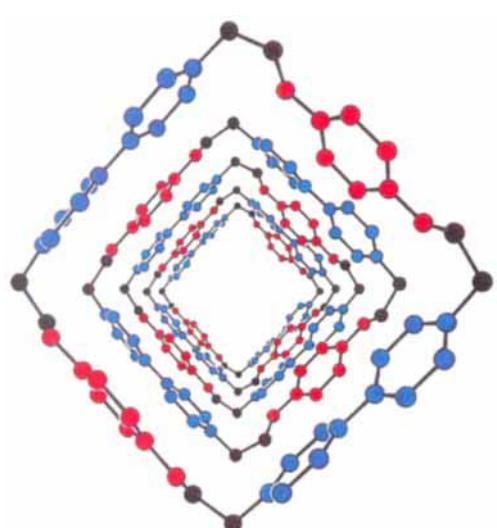
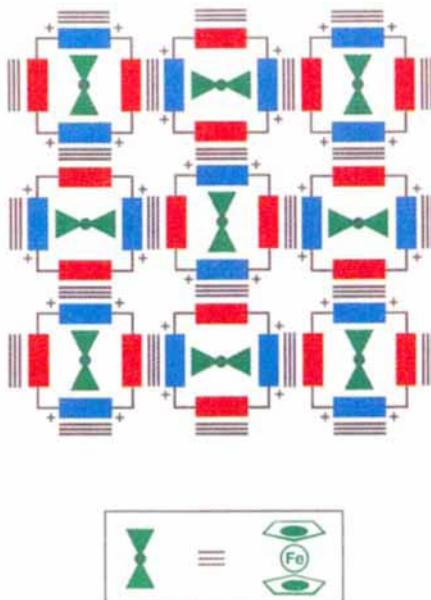


Abb. 2. Blick in einen Kanal aus $\mathbf{4}^{4+}$ -Ionen im Kristall.

Bildung eines 1:1-Addukts $\mathbf{4}/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6$ in Form eines Einschlußkomplexes zurückführen, der eine Charge-Transfer(CT)-Wechselwirkung aufweist^[15]. Durch UV-spektrophotometrische Titration unter Verwendung der CT-Bande, die bei 602 nm zentriert ist, als Meßgröße konnte in MeCN bei 25 °C eine Assoziationskonstante K_a = von $44 \pm 3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für das 1:1-Addukt $\mathbf{4}/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6$ ermittelt werden. Dieser K_a -Wert entspricht einer Gibbs-Energie für die Adduktbildung von $-2.2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\mathbf{4}/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6$ – aufgenommen mit einer $5.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von $\mathbf{4}/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6$ in CD_3CN – zeigt signifikante Hochfeldverschiebungen der Resonanzsignale der Cyclopentadienylprotonen von Fc ($\Delta\delta = -0.29$) und der β -Protonen der Bipyridiniumeinheiten von $\mathbf{4}^{4+}$ ($\Delta\delta = -0.08$). Dies deutet darauf hin, daß das Ferrocenmolekül so im tetrakationischen Cyclophan liegt, daß seine Cyclopentadienylringe parallel zur Ebene der beiden Bipyridiniumeinheiten im Tetrakation angeordnet sind. Folglich wurde erwartet, daß solch ein Einschluß von Ferrocen unter Beibehaltung der mosaikartigen Anordnung, wie sie in Schema 1 vorgeschlagen und in Abb. 1 für den festen Zustand von $\mathbf{4} \cdot 4\text{PF}_6$ gezeigt ist, möglich sein sollte (Schema 3).



Schema 3. Schematische Darstellung der erwarteten Anordnung des 1:1-Addukts $\mathbf{4}/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6$ in einem kristallinen Salz.

Die Röntgenstrukturanalyse des 1:1-Addukts $\mathbf{4}/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6$ (Abb. 3) ergab ein Addukt mit C_i -Symmetrie, in dem sich das Eisenatom des Ferrocens auf einem kristallographischen Symmetriezentrum befindet und die Cyclopentadienylringe sandwichartig zwischen den Seiten der beiden Bipyridiniumeinheiten angeordnet sind^[10, 16]. Die Struktur dieses Cyclophans ähnelt sehr stark der von $\mathbf{4} \cdot 4\text{PF}_6$: Die *syn*-Anordnung der $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$ -Einheiten ist erhalten, die Abstände zwischen den NCH_2 -Kohlenstoffatomen an den Ecken betragen 9.83 und 9.95 Å, und die zugehörigen Winkel haben – wie zuvor – Werte von 88 und 92°^[17]. Die Verdrillung der Bipyridiniumeinheiten liegt bei 18.5°, und sie sind um 7.3° gegeneinander geneigt. Die Ebenen der Bipyridiniumeinheiten sind wiederum im wesentlichen orthogonal zur gemittelten Ebene des Cyclophans, die Neigung der Hydrochinonringe dagegen ist um 5° auf 54° erhöht. Die Bipyridinium/Bipyridinium- und Hydrochinon/Hydrochinon-Zentrum-zu-Zentrum-Abstände betragen 10.1

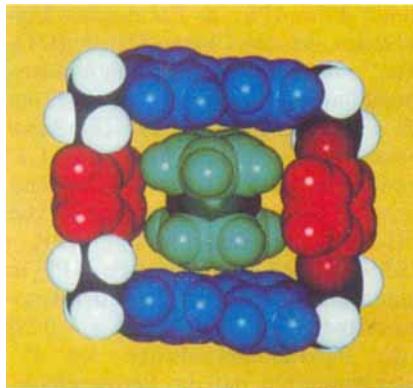


Abb. 3. Kalottenmodell von $4/\text{Fc}^{4+}$, abgeleitet aus der röntgenographisch bestimmten Struktur von $4/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6$.

bzw. 10.2 \AA . Der Abstand vom Mittelpunkt der zentralen C-C-Bindung einer Bipyridiniumeinheit zum Zentrum des benachbarten Ferrocen-Cyclopentadienyrlings liegt bei 3.4 \AA ; der diese beiden Zentren verbindende Vektor schließt mit der Cyclopentadienylebene einen Winkel von 87.8° ein. Die Packung des 1:1-Addukts (Abb. 4) ist nahezu identisch mit der des freien Cyclo-

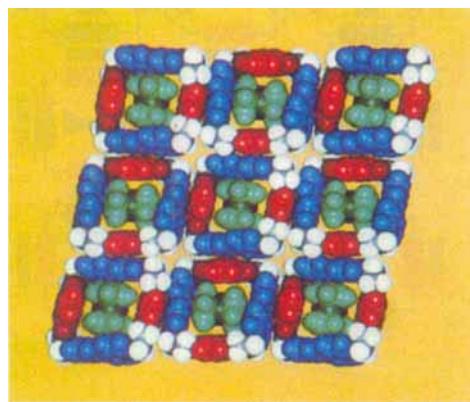


Abb. 4. Aufsicht auf die Packung des 1:1-Addukts $4/\text{Fc}^{4+}$ im Festkörper anhand eines Kalottenmodells.

phans (Abb. 1a): Es liegt ein leicht stufenartiges, zweidimensionales Mosaik vor, das im Fall des Addukts eine verbesserte π - π -Stapelung zwischen einem der Hydrochinonringe eines und einem der Pyridiniumringe des benachbarten Moleküls aufweist. Die Abstände zwischen den Zentren der Pyridinium- und Hydrochinonringen sind auf 3.8 \AA verringert, und ihre Ebenen sind mit einer Neigung von nur 6° – im Vergleich zu 22° in $4 \cdot 4\text{PF}_6$ – nahezu parallel. Die Packung der Schichten ist ebenfalls nahezu identisch mit der des freien Cyclophans: Benachbarte Schichten sind so angeordnet, daß sie partiell gefüllte Kanäle bilden, die sich durch die Kristallstruktur in a -Richtung erstrecken. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt 9.8 \AA , die Zwischenräume sind mit MeCN- und Wassermolekülen sowie den PF_6^- -Ionen besetzt.

Die Selbstorganisation zu $4 \cdot 4\text{PF}_6$ gelang, indem in die Vorstufen genügend Informationen in Form von molekularen Erkennungselementen eingebaut wurden. Die in diesem symmetrischen Cyclophan gespeicherten Informationen erleichtern die Selbstorganisation zu einer sich regelmäßig wiederholenden, zweidimensionalen supramolekularen Anordnung im Festkörper. Die symmetrisch angeordneten molekularen Erkennungs-

elemente von $4 \cdot 4\text{PF}_6$ führten auch dazu, daß ein richtungsspezifischer Einbau von Ferrocen in den Hohlraum von $4 \cdot 4\text{PF}_6$ möglich wurde, um das 1:1-Addukt $4/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6$ zu bilden. Die Fähigkeit von $4 \cdot 4\text{PF}_6$ und $4/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6$, eine supramolekulare Ordnung im Nanometerbereich im kristallinen Zustand auszubilden, ist von großer Bedeutung für die Gebiete „Crystal Engineering“^[15] und supramolekulare Chemie^[16]. Weiterhin ist anzunehmen, daß der Einbau von metallorganischen Spezies^[18] in Lösung in Cyclophane dieses Typs mit π - π -Stapelung als molekularem Erkennungsmerkmal zu neuen mechanisch verknüpften Molekülsystemen führen wird^[19]. Auch könnten diese Systeme, die als faszinierende Beispiele für die Koordination in der zweiten Sphäre angesehen werden können^[20], Anwendung bei der Entwicklung von künstlichen Enzymen finden^[21] oder auch eine entscheidende Rolle bei der Entwicklung^[22] von im Nanometerbereich arbeitenden Geräten spielen^[23].

Experimentelles

$3 \cdot 2\text{PF}_6$: **2** (1.05 g, 3.2 mmol) wurde portionsweise innerhalb von 7 Tagen – dreimal 50 mg pro Tag – zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 4,4'-Bipyridin (5.05 g, 32.4 mmol) in 100 mL wasserfreiem MeCN unter Stickstoff gegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 48 Stunden unter Rückfluß gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der grünbraune Niederschlag wurde abfiltriert, in einer Mischung aus Aceton und Wasser gelöst und säulenchromatographisch [SiO_2 , MeOH/2 N NH_4Cl -Lösung/MeNO₂ (7/2/1)] gereinigt. Nach Gegenionenaustausch wurde $3 \cdot 2\text{PF}_6$ als gelber Feststoff in 50% Ausbeute (1.3 g) erhalten (Schmp. > 250°C). FAB-MS: m/z : 621 ($[M - \text{PF}_6]^{+}$); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD₃COCD₃): δ = 4.65 (t, 4H), 5.32 (t, 4H), 6.92 (s, 4H), 7.99 (d, 4H), 8.72 (d, 4H), 8.87 (d, 4H), 9.42 (d, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD₃CN): δ = 61.7, 67.5, 116.8, 123.2, 127.0, 142.1, 146.6, 152.2, 153.6, 155.7. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus wäßrigem Aceton erhalten.

$4 \cdot 4\text{PF}_6$: **2** (32.4 mg, 0.1 mmol), **3** · 2PF_6 (76.6 mg, 0.1 mmol) und BHEEN (100.9 mg, 0.3 mmol) wurden in 10 mL wasserfreiem DMF gelöst und in einem Hochdruckbombenrohr aus Teflon bei 12 kbar 5 Tage bei Raumtemperatur gehalten. Der bei Zugabe von 150 mL Et₂O ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und säulenchromatographisch [SiO_2 , MeOH/2 N NH_4Cl -Lösung/MeNO₂ (7/2/1)] gereinigt. Nach Gegenionenaustausch wurde $4 \cdot 4\text{PF}_6$ in 12% Ausbeute (15 mg) als tiefgelber Feststoff erhalten (Schmp. > 260°C). FAB-MS: m/z : 1075 ($[M - \text{PF}_6]^{+}$); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD₃CN): δ = 4.31 (t, 8H), 4.98 (t, 8H), 6.71 (s, 8H), 8.36 (d, 8H), 8.94 (d, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CD₃CN): δ = 62.3, 67.5, 116.3, 127.6, 147.3, 150.8, 153.5. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Eindiffusion von iPr₂O in eine Lösung von $4 \cdot 4\text{PF}_6$ in MeCN erhalten.

$4/\text{FC} \cdot 4\text{PF}_6$ ($5.5 \times 10^{-3} \text{ M}$): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD₃CN): δ = 3.87 (s, 10H), 4.31 (t, 8H), 4.96 (t, 8H), 6.74 (s, 8H), 8.28 (d, 8H), 8.89 (d, 8H). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindiffusion von iPr₂O in eine 1:1-Lösung von $4 \cdot 4\text{PF}_6$ und Ferrocen in MeCN erhalten werden.

Eingegangen am 6. April 1995 [Z 7872]

Stichworte: Nanoröhren · Sandwichkomplexe · Selbstorganisation · Wirt-Gast-Chemie

- [1] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180; G. M. Whitesides, J. P. Matthias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319; D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–461.
- [2] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddard, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 847–849; H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, J. F. Stoddard, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 607–613; Y.-L. Chang, M.-A. West, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5991–6000; J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383–2420; M. Kotera, J.-M. Lehn, J. P. Vigneron, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 197–199; J. Yang, J.-L. Marendaz, S. J. Geib, A. D. Hamilton, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3665–3668; J. C. Besson, L. J. Fitzgerald, J. C. Gallucci, R. E. Gerkin, J. T. Rademacher, A. W. Czarnik, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4621–4622; A. Houlton, D. Michael, P. Mingos, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 503–504.
- [3] Y. S. Obeng, M. E. Laing, A. C. Friedli, H. C. Yang, D. Wang, E. W. Thulstrup, A. J. Bard, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9943–9952; H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **1993**, *261*, 447–449; M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Nakamura, S. Akiyama, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1284–1291; S. Kawata, S. Kitagawa, M. Kondo, I. Furuchi, M. Munakata, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1861–1863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1759–1761; C. M. Drain, J.-M. Lehn, J.

- Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315; D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *ibid.* **1994**, 1825–1826; L. R. MacGillivray, S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *ibid.* **1994**, 1325–1326; M. Fujita, Y. J. Kwon, M. Miyazawa, K. Ogura, *ibid.* **1994**, 1977–1978; P. J. Stang, K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1667–1668; D. M. L. Goodgame, S. Menzer, A. M. Smith, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 605–607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 574–575.
- [4] P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1396–1399; C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525–5534; P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 181–184; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, J. F. Stoddart, S. Menzer, D. J. Williams, *ibid.* **1994**, 2475–2478; C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 101–109.
- [5] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989; M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120–126; C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 397–407; M. J. Zaworotko, *ibid.* **1994**, 283–288.
- [6] J.-M. Lehn, *Science* **1993**, 260, 1762–1763; F. N. Diederich, *Nature* **1994**, 369, 199–207; D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1159–1167; V. A. Russel, M. C. Etter, M. D. Ward, *ibid.* **1994**, 6, 1206–1217; N. J. Long, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 37–56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21–38.
- [7] J. Y. Sze, H. W. Gibson, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **1992**, 33(2), 331–332; R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1362–1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1301–1303.
- [8] R. Machinek, W. Lüttke, *Synthesis* **1975**, 255–256.
- [9] Kristallstrukturanalyse von $3 \cdot 2\text{PF}_6^-$: triklin, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$, $a = 10.459(7)$, $b = 11.811(8)$, $c = 14.522(12)$ Å, $\alpha = 92.56(2)$, $\beta = 110.81(2)$, $\gamma = 90.67(2)^\circ$, $V = 1675$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.54$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 21.4$ cm $^{-1}$, 4216 unabhängige Reflexe, 2411 davon beobachtet mit $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 110^\circ$, Verfeinerung zu $R = 0.138$, $R_w = 0.157$.
- [10] Siemens-P4/PC-Diffraktometer für $3 \cdot 2\text{PF}_6^-$ und Siemens-P4/RA-Diffraktometer für $4/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6^-$, ω -Scan-Technik, CuK α -Strahlung, Graphitmonochromator; Strukturlösung mit Direkten Methoden und anisotrope Verfeinerung. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] Kristallstrukturanalyse von $4 \cdot 4\text{PF}_6^- \cdot 2.3\text{ MeCN}$: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 22.990(7)$, $b = 20.372(6)$, $c = 17.476(5)$ Å, $\beta = 124.00(2)^\circ$, $V = 6785$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.29$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 19.9$ cm $^{-1}$, 4268 unabhängige Reflexe, 2512 davon beobachtet mit $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 110^\circ$, Verfeinerung zu $R = 0.118$, $R_w = 0.127$.
- [12] Der Abstand zwischen den Mittelpunkten der zentralen C-C-Bindungen der Bipyridiniumheiten beträgt 10.3 Å, der Zentrum-zu-Zentrum-Abstand der beiden Hydrochinonringe 10.2 Å.
- [13] Die gesamte Anordnung von 4^{4+} ist symmetrisch, wobei die Zentren unmittelbar benachbarter Cyclophane einen Rhombus mit einer Kantenlänge von 13.4 Å und Winkeln von 81 und 99° bilden.
- [14] Diese Anordnung erinnert an die Stapelung im Kristall von Cyclobis(paraquat-*p*-cyclophan)tetakis(hexafluorophosphat) · 3 MeCN; siehe B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1605–1608; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1547–1550.
- [15] R. E. Lehmann, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 501–512.
- [16] Kristallstrukturanalyse von $4/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6^- \cdot 2\text{ MeCN} \cdot 2\text{ H}_2\text{O}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.834(2)$, $b = 20.450(4)$, $c = 16.767(3)$ Å, $\beta = 103.09(2)^\circ$, $V = 3284(1)$ Å 3 , $Z = 2$ (der Komplex ist C_i -symmetrisch), $\rho_{\text{ber.}} = 1.54$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 38.5$ cm $^{-1}$, 4860 unabhängige Reflexe, davon 2348 beobachtet mit $|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 120^\circ$. Verfeinerung zu $R = 0.118$, $R_w = 0.116$.
- [17] In $4/\text{Fc} \cdot 4\text{PF}_6^-$ bilden auch benachbarte Eisenatome einen Rhombus mit einer Kantenlänge von 13.2 Å und Winkeln von 79 und 101°.
- [18] B. Siegel, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6869–6870; A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 645–646; Y. Odagaki, K. Hirotsu, T. Higuchi, A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 1230–1231; M. Shimada, A. Harada, S. Takahashi, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 199–205; T. Tomohiro, H. Okuno, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 204, 147–152; L. Zhang, A. Macias, T. Lu, J. I. Gordon, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1017–1019; D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and their Guests (Monographs in Supramolecular Chemistry)* (Hrsg.: J. F. Stoddart), The Royal Society of Chemistry, 1994; P. D. Beer in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: L. Fabbrizzi, A. Poggi), Kluwer, Dordrecht, 1994, S. 33–54; G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 311–322.
- [19] A. M. De Blas, G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Poggi in *Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani, L. De Cola), Kluwer, Dordrecht, 1992, S. 87–103; R. Isnin, A. E. Kaifer, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 495–498.
- [20] M. F. Czarniecki, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7771–7772; W. J. le Noble, S. Srivastava, R. Breslow, G. Trainor, *ibid.* **1983**, 105, 2745–2748; R. Breslow, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, 113, 493–498; R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1573–1582.
- [21] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 483–503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 487–507; J. F. Stoddart, R. Zarzycki, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, 107, 515–528; J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4351–4359.
- [22] Die in diesem Bericht gezeigten Kristallstrukturen weisen dasselbe gitterartige Muster wie das von Lehn et al. beschriebene 3×3 -Gitter auf; siehe P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Younin, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2432–2434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284–2287.
- [23] K. E. Drexler, *Nanosystems. Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, Wiley, New York, 1992.

Dialkylammonium-Ionen/Kronenether-Komplexe: Vorläufer einer neuen Familie „mechanisch“ verknüpfter Moleküle**

Peter R. Ashton, Paul J. Campbell, Ewan J. T. Chrystal, Peter T. Glink, Stephan Menzer, Douglas Philp, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart*, Peter A. Tasker und David J. Williams

Seit Pedersens Entdeckung^[1], daß Kronenether sowohl mit organischen als auch mit Metall-Kationen Komplexe bilden, sind zahlreiche Untersuchungen^[2] zur Bindung von NH_4^+ - und RNH_3^+ -Ammonium-Ionen an makrocyclische Polyether durchgeführt worden. Fast ohne Ausnahme erfolgt die Bindung (Abb. 1a) dabei Fläche-an-Fläche (face-to-face) und gewöhnlich im Verhältnis 1:1^[3], obwohl gelegentlich unter sehr ähnlichen Bedingungen 2:1-Zusammensetzungen vorkommen^[4]. Im Vergleich dazu sind Berichte^[5] über die Komplexierung von Dialkylammonium-Ionen (R_2NH_2^+) durch Kronenether relativ selten. Diese Untersuchungen beschränken sich fast ausschließlich auf Komplexe, die mit Ringen mittlerer Größe (wie 1,7-Dimethyl-1,7-diaza-[12]Krone-4) gebildet werden. In diesen Komplexen ist eine Fläche-an-Fläche-Anordnung unvermeidlich, bei der das Stickstoffatom des Ammonium-Ions über Wasserstoffbrücken an die Heteroatome des Makrocyclus bindet^[6]. Grundsätzlich sollte eine Vergrößerung des Ringes die vollständige Insertion (Abb. 1 b) eines R_2NH_2^+ -Ions in und durch das makrocyclische Zentrum ermöglichen. Die Bildung derartiger Pseudorotaxane^[7] wäre der Auftakt zum Aufbau einer neuen Familie von mechanisch verknüpften Molekülen („interlocked molecules“)^[8], ähnlich den Rotaxanen (Abb. 1 c) und Catenaen (Abb. 1 d). Wir berichten hier von unseren ersten beiden –

[*] Prof. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, Dr. P. J. Campbell, Dr. P. T. Glink, Dr. D. Philp, Dr. N. Spencer
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. + 21/414-3531

Dr. E. J. T. Chrystal
ZENECA Agrochemicals, Jealott's Hill Research Station
Bracknell, GB-Berkshire RG16 EY (Großbritannien)
Dr. S. Menzer, Dr. D. J. Williams
Chemical Crystallography Laboratory, Department of Chemistry
Imperial College, South Kensington
GB-London SW7 2AY (Großbritannien)

Dr. P. A. Tasker
ZENECA Specialities, P.O. Box 42, Hexagon House
Blackley, GB-Manchester M9 3DA (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch den ZENECA Strategic Research Fund und den Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.