

# Feste Bindung von Paraquat und polymeren Paraquat-Derivaten in korbformigen Wirtmolekülen\*\*

Albertus P. H. J. Schenning, Bas de Bruin, Alan E. Rowan\*, Huub Kooijman, Anthony L. Spek und Roeland J. M. Nolte

Klammerförmige Wirtmoleküle des Typs **1** können ungeladene aromatische Gastmoleküle, beispielsweise Resorcin, über  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen binden<sup>[1]</sup>. Korbformige Derivate von **1** mit Kronenethereinheiten (Typ **2**) binden darüber hinaus auch Alkalimetall-Ionen und protonierte Amine<sup>[2]</sup>. Hier berichten wir über das Bindungsverhalten dieser Wirtmoleküle gegenüber geladenen aromatischen Verbindungen wie Paraquat **3** und den polymeren Paraquat-Derivaten **4** und **5**. Das derzeit große Interesse an der Bindung von

ethylamin als Base gewonnen<sup>[5]</sup> und durch Umkristallisation aus Ethylacetat gereinigt.

Gibt man  $3\text{-Cl}_2$  zu einer Lösung von Wirtmolekül **2b** beispielsweise in Methanol/Chloroform, so stellt sich ein sofortiger Farbwechsel von farblos nach gelborange ein, der auf die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes hindeutet<sup>[3]</sup>.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß in diesem Komplex das Paraquat-Gastmolekül in der Spalte der Cavität angeordnet ist<sup>[6]</sup>. Die Fast-Atom-Bombard-Massenspektrometrie (FAB-MS) mit Nitrobenzylalkohol als Matrix ergab einen Peak bei  $m/z$  1094, was der Masse des Wirt-Gast-Komplexes entspricht. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Komplexes von **2b** mit  $3\text{-(PF}_6)_2$  konnten aus einer in Chloroform gelösten Mischung von **2b** mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat gewonnen werden, die mit  $3\text{-Cl}_2$  in Methanol überschichtet wurde. Abbildung 1 zeigt oben die röntgenographisch bestimmte Struktur des Komplexes<sup>[7]</sup>. Wirt und Gast

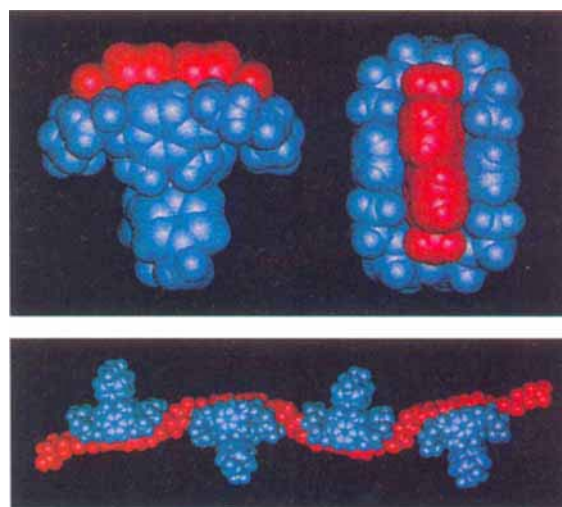
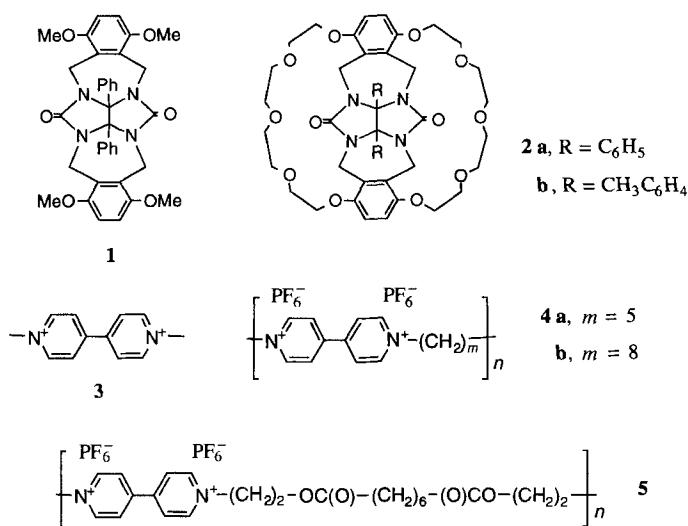


Abb. 1. Oben: Struktur des Komplexes aus **2b** und  $3\text{-(PF}_6)_2$  im Kristall (Kalottenmodell). Links Aufsicht, rechts Seitenansicht [7]. Unten: Computergeneriertes Modell des Komplexes aus **2b** und **5**.

Paraquat-Derivaten mündete im Design und in der Konstruktion von neuartigen molekularen Strukturen, wie es in den eleganten Arbeiten von Stoddart et al. über Catenanen und Rotaxane beispielhaft vorgeführt wird<sup>[3]</sup>. Wir zeigen nun, daß **2** ein außergewöhnlich guter Wirt für Paraquat ist. So eröffnet sich die Möglichkeit, Wirtmoleküle des Typs **2** an kettenförmige Polymere, die Paraquat-Einheiten enthalten, anzuklammern. Wir diskutieren auch die Röntgenkristallstrukturanalyse und die Eigenschaften des Komplexes von **2** mit Paraquat.

Die Verbindungen **1** und **2** wurden wie beschrieben synthetisiert<sup>[1, 2]</sup>. Für die Synthese von **2b** wurde 4,4'-Dimethylbenzil als Ausgangskomponente eingesetzt. **3** und **4** wurden nach bekannten Methoden hergestellt<sup>[3, 4]</sup>. **5** wurde durch Kondensation von  $N,N'$ -Bis(2-hydroxyethyl)-4,4'-bipyridiniumhexafluorophosphat und einem Äquivalent Adipoylchlorid in Acetonitril mit Tri-

passen perfekt zusammen. Das Paraquat-Gastmolekül ist symmetrisch zwischen den Wänden des Korbs angeordnet, und die Methylsubstituenten werden partiell von den Kronenetherringen umschlossen. Diese Kristallstruktur unterscheidet sich von der des Komplexes aus Paraquat und „Bis(paraphenyl)-[34]Krone-10“ (demselben Makrocyclus wie **2a**, jedoch ohne die Diphenylglucoluril-Einheit), wie sie von Stoddart et al. veröffentlicht wurde<sup>[3]</sup>. In letzterer ist das Bipyridin-Gastmolekül flach, während in der hier beschriebenen Kristallstruktur die beiden Bipyridin-Einheiten in einem Winkel von  $22.5(3)^\circ$  verdreht sind. Der Grund ist darin zu sehen, daß sie von den aromatischen Seitenwänden des Korbs weniger stark eingeeengt werden. In Stoddarts Verbindung ist das Bipyridin-Molekül gegenüber der O-O-Achse der Paraphenylen-Einheit um ca.  $28^\circ$  gekippt; in unserem Fall ist das Bipyridin-Gastmolekül im Korb nicht gekippt. Die Bindungskonstante des Bis(paraphenyl)-[34]Krone-10-Makrocyclus mit  $3\text{-(PF}_6)_2$  in Aceton beträgt  $730\text{ M}^{-1}$ . Die Bindungseigenschaften von **1** und **2** wurden ausgewertet, indem die Intensität der Charge-Transfer-Absorptionsbande bei ca.  $425\text{ nm}$  in Abhängigkeit der Mengenverhältnisse von Wirt und Gast bestimmt wurde. Die Resultate für mehrere Lösungsmittel sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die korbformigen Wirtmoleküle **2** binden Paraquat annähernd 25- bis

[\*] Dr. A. E. Rowan, Dipl.-Chem. A. P. H. J. Schenning, Dipl.-Chem. B. de Bruin, Prof. Dr. R. J. M. Nolte  
Department of Organic Chemistry, NSR Center  
University of Nijmegen  
Toernooiveld, NL-6525 ED Nijmegen (Niederlande)  
Telefax: Int. + 80/553450

Dr. H. Kooijman, Dr. A. L. Spek  
Bijvoet Center for Biomolecular Research, Crystal and Structural Chemistry  
Utrecht University

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert von der Netherlands Foundation for Chemical Research (SON) mit finanzieller Hilfe der Netherlands Organization for Scientific Research (NWO).

Tabelle 1. Bindungskonstanten [a] der Komplexe zwischen den Wirtmolekülen 1 und 2 und den Gastmolekülen 3, 4 und 5.

Wirt	Gast	$K_a$ [ $M^{-1}$ ]
1	3-Cl <sub>2</sub>	80 [b]
2a	3-(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	57000 [c]
2a	3-(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	20000 [d]
2b	3-Cl <sub>2</sub>	22000 [b]
2a	4a [f]	1800 [c, e]
2a	4b [g]	4500 [c, e]
2a	5 [h]	19000 [c, e]

[a] Die Assoziationskonstanten wurden anhand der Benesi-Hildebrand-Beziehungen berechnet [13]. Gute Korrelationen ( $R > 0.995$ ) wurden für alle Titrationskurven unter Annahme einer 1:1-Wirt-Gast-Komplexierung erzielt. Der geschätzte Fehler für  $K_a$  liegt bei 10%. Für  $K_a$  in Aceton liegt der Fehler wegen der schlechten Löslichkeit des Wirtmoleküls in diesem Lösungsmittel bei 50%. [b] Methanol-Chloroform (1:1, v/v). [c] Acetonitril. [d] Aceton. [e] Je polymerer Wiederholungseinheit. [f] Intrinsische Viskosität des Polymers  $[\eta] = 0.006 \text{ dL g}^{-1}$  (Acetonitril, 25 °C). [g] Intrinsische Viskosität des Polymers  $[\eta] = 0.293 \text{ dL g}^{-1}$  (Acetonitril, 25 °C). [h] Durchschnittlicher Polymerisationsgrad = 4 (NMR, Endgruppenanalyse).

75fach stärker als der Bis(paraphenyl)-[34]Krone-10-Makrocyclus<sup>[3]</sup>. Dieses Ergebnis läßt sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß 2 für die Bindung stärker präorganisiert ist als Stoddarts Verbindung<sup>[8]</sup>. Für die Bindung von 3 in der Cavität der molekularen Klammer 1 wurde der sehr kleine Wert für  $K_a$  von  $80 \text{ M}^{-1}$  gefunden. Dies zeigt deutlich die Wichtigkeit der Kronenether-Einheiten in 2 für die Komplexierung von Paraquat.

Das elektrochemische Verhalten des Komplexes aus 3-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> und 2a wurde in Acetonitril untersucht. In diesem Lösungsmittel zeigte das Gastmolekül zwei reversible Ein-Elektronen-Transfers:  $E_{1/2}(2+/1+) = -0.423 \text{ V}$ ,  $E_{1/2}(1+/0) = -0.840 \text{ V}$  (gegen SCE, beide Übergänge  $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$ ). Nach Zugabe von einem Äquivalent 2a verschob sich der erste Redoxtransfer um 100 mV zum negativeren Potential, das zweite Elektronentransferpotential blieb dagegen unverändert. Diese Daten belegen, daß 2a das doppelt geladene Paraquatmolekül bindet und stabilisiert, was zu dem negativeren Redoxpotential für den ersten Redoxtransfer führt. Die wohlbekannte Tatsache, daß in derartigen Wirt-Gast-Systemen das durch ein Elektron reduzierte Gastmolekül den Wirt verläßt, erklärt das unveränderte zweite Redoxpotential<sup>[3]</sup>.

Polymere Paraquat-Derivate wurden auf ihre Eignung als redoxaktive Filme und in jüngerer Zeit auch als Materialien zur optischen Informationsspeicherung untersucht, da sie ein sehr vielseitiges elektrochromes und thermochromes Verhalten zeigen<sup>[4, 9, 10]</sup>. Ein polymeres Paraquat-Derivat mit Tosylat als Gegenion ist flüssigkristallin<sup>[11, 12]</sup>. Wir waren der Überzeugung, daß eine Wirt-Gast-Komplexierung Möglichkeiten zur Veränderung und gezielten Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften dieser interessanten Polymerklasse eröffnen könnte. Nach den Ergebnissen der in Acetonitril durchgeführten Bindungsuntersuchungen kann 2a an die polymeren Paraquat-Derivate 4a, 4b und 5 mit Assoziationskonstanten von  $1800 \text{ M}^{-1}$ ,  $4500 \text{ M}^{-1}$  bzw.  $19000 \text{ M}^{-1}$  angeklammert werden (vgl. Tabelle 1, Abb. 1 für die Werte je Polymereinheit). Die Bindungskonstanten für 4a und 4b sind niedriger als die, die für Paraquat selbst beobachtet wurden. Molekülmodellbetrachtungen ergaben, daß im Fall von 4a und 4b die Komplexierung eines Korbes mit einer Paraquat-Einheit im Polymer sterisch durch diejenigen Körbe behindert wird, die an benachbarten Paraquat-Einheiten komplexiert sind. Die insgesamt niedrigeren Bindungskonstanten spiegeln diese sterische Hinderung wider, die für Polymere mit einem längeren Spacer (4b) weniger ausgeprägt ist als für die

Polymere mit einem kürzeren Spacer (4a). Viskositätsmessungen ergaben, daß die spezifische Viskosität der in Acetonitril solubilisierten Polymere durch Zugabe von 0.03 Äquivalenten des Wirtmoleküls 2a je Wiederholungseinheit folgendermaßen zunahm: 4a:  $\eta_{sp} = 0.006$ , 4a + 2a:  $\eta_{sp} = 0.008$ , 4b:  $\eta_{sp} = 0.068$ , 4b + 2a:  $\eta_{sp} = 0.070$ . Dies deutet darauf hin, daß die durchschnittliche Molmasse der Polymere durch Komplexierung mit 2a ansteigt. Die Redoxpotentiale der Polymere wurden durch die Wirtmoleküle ebenfalls beeinflusst. Polymer 4a zeigte in Acetonitril die Redoxübergänge:  $E_{1/2}(2+/1+) = -0.387 \text{ V}$ ,  $E_{1/2}(1+/0) = -0.840 \text{ V}$  (gegen SCE, beide Übergänge  $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$ ). Nach Zugabe von einem Äquivalent 2a je Wiederholungseinheit verschob sich der erste Redoxtransfer um 20 mV zum negativeren Potential, der zweite Elektronentransfer dagegen blieb unverändert. Zugabe von drei Äquivalenten 2a führte zu einer Verschiebung um 35 mV in negativer Richtung. Diese Verschiebungen sind kleiner als die zu 100 mV bestimmte Verschiebung von Paraquat 3, was darauf zurückzuführen sein könnte, daß die Affinität von 2a für die polymeren Paraquat-Derivate geringer ist. Diese ersten Ergebnisse bestätigen, daß die elektrochemischen Eigenschaften von polymeren Paraquat-Derivaten durch Zugabe von korbformigen Wirtmolekülen leicht beeinflusst werden können. Dies könnte für zukünftige Anwendungen dieser Polymere beispielsweise als Systeme zur optischen Informationsspeicherung oder als molekulare Schalter interessant sein.

Wirtmoleküle des Typs 2 binden Paraquat 3 fest, und es ist möglich, diese Moleküle an kettenförmige polymere Paraquat-Derivate anzuklammern. Weitere Untersuchungen sind im Gang.

Eingegangen am 14. März 1995 [Z 7792]

**Stichworte:** Kronenether · Paraquat · Supramolekulare Chemie

- [1] R. P. Sijbesma, A. P. M. Kentgens, E. T. G. Lutz, J. H. van der Maas, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8999.
- [2] J. W. H. Smeets, R. P. Sijbesma, L. van Dalen, A. L. Spek, W. J. J. Smeets, R. J. M. Nolte, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3710.
- [3] a) B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064; b) 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.
- [4] T. Ohsaka, M. Nakanishi, O. Hatozaki, N. Oyama, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 63.
- [5] P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1680.
- [6] Die folgenden <sup>1</sup>H-NMR-Signale von 2a sind durch Komplexierung mit 3-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (1:1) verschoben: (200 MHz, CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>3</sub> (7/3, v/v), 25 °C):  $\Delta\delta = -0.81$  (s, 4H, Ar-H),  $+0.07$  (AB-Quartett, 4H, CH<sub>2</sub>-N),  $-0.87$  (m, 8H, CH<sub>2</sub>O-Ar); ebenso von 3-(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> durch Komplexierung mit 2a:  $\Delta\delta = -1.08$  (d, 4H, Ar-H),  $+0.12$  (d, 4H, Ar-H),  $+0.22$  (s, 6H, CH<sub>3</sub>).
- [7] Kristalldaten von [(2b) · (3) · 2PF<sub>6</sub> · 2CHCl<sub>3</sub>]: C<sub>64</sub>H<sub>74</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>,  $M_r = 1622.0$ , monoklin, Raumgruppe C2/c,  $a = 32.968(5)$ ,  $b = 13.6135(14)$ ,  $c = 17.875(2) \text{ Å}$ ,  $\beta = 118.375(11)^\circ$ ,  $V = 7058.6(17) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.5263(4) \text{ g cm}^{-3}$ , MoK $\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator),  $\mu = 3.9 \text{ cm}^{-1}$ , 7352 Reflexe bei 150 K gesammelt, 6778 ausgezeichnet,  $L_p$ -Korrektur, keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86) gelöst und gegen  $F^2$  (SHELXL-93) verfeinert, kein Beobachtungskriterium während der Verfeinerung angewendet. Endgültiger Wert für  $wR2 = 0.226$ ,  $R1 = 0.099$  (für 3162  $I > 2\sigma(I)$ ),  $S = 1.00$ . Die Restintensität lag im Bereich  $-0.34, 0.50$  (nahe PF<sub>6</sub>). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564.
- [9] T. Nagumura, Y. Isoda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 72.
- [10] L. P. Yu, E. T. Samulski in *Oriented Fluids and Liquid Crystals*, Vol. 4 (Hrsg.: A. C. Griffin, J. F. Johnson), Plenum, New York, **1984**, S. 697.
- [11] P. K. Bhowmik, W. Xu, H. Han, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 3205.
- [12] P. K. Bhowmik, H. Han, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 1745.
- [13] J. A. Hildebrand, H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703.