

N_2/N_2^+ -Abstände wie in **1**[–] und **5**[–] zuverlässige Werte.^[2] Die für Systeme mit größeren Abständen zwischen den Doppelbindungssystemen wie **2** ($d=5.17\text{ \AA}$) postulierte cyclische Delokalisierung beruht auf der inhärenten Schwäche der Methode hinsichtlich der Lokalisierung von Spin und Ladung.^[13]

- [13] T. Bally, G. N. Sastry, *J. Phys. Chem.* **1997**, *201*, 7923.
- [14] R. Batra, B. Giese, M. Spichty, G. Gescheidt, K. N. Houk, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18371.
- [15] Übersichten zur Homokonjugation (Homoaromatizität) in Carbanionen: L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1978**, *190*, 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 106; G. R. Stevenson in *Molecular Structure and Energetics* (Hrsg.: J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH, New York, **1986**, S. 57; *Aromaticity and Antiaromaticity* (Hrsg.: V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simkin), Wiley, New York, **1994**, S. 243. Zur „Aromatizität“ in anorganischen Ringen: P. von R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, V. G. Malkin, O. L. Malkina, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669, zit. Lit.
- [16] In einem strukturell dem Bisdiazen **5** sehr ähnlichen En-Diazen,^[17] das statt einer N-N- eine C-C-Doppelbindung aufweist, bleibt nach Einelektronen-Reduktion die Spindichte ρ sehr viel stärker im Diazenteil lokalisiert (laut Rechnung:^[12] $\rho(N=N)=0.765$; $\rho(C=C)=0.168$; ^{14}N -Hyperfeinkopplungskonstante $0.71/0.77\text{ mT}$).^[2]
- [17] W. Berning, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1455.

Supramolekulare Gänseblümchenketten durch Selbstorganisation**

Peter R. Ashton, Ian W. Parsons, Francisco M. Raymo, J. Fraser Stoddart,* Andrew J. P. White, David J. Williams und Reinhard Wolf

Das Design und die Synthese supramolekularer Polymere^[1] gehört gegenwärtig zu den bedeutendsten Zielen der supramolekularen Chemie.^[2] Hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Metallkoordination wurden erfolgreich^[1] für die Selbstorganisation^[3] supramolekularer Polymere sowohl in Lösung als auch im festen Zustand genutzt. Ein von uns entwickeltes Konzept zur Selbstorganisation supramolekularer Polymere (Abb. 1) beruht auf der Selbstkomplementarität von Monomeren, die eine π -elektronenreiche, makrocyclische Kopfgruppe und eine π -elektronenarme, acyclische Schwanzgruppe aufweisen. Diese können nicht intramolekular miteinander wechselwirken.^[4] Cyclische und/oder lineare Oligomere organisieren sich in Lösung spontan durch Insertion des Schwanzstücks eines Monomers

[*] Prof. J. F. Stoddart, Dr. F. M. Raymo
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095–1569 (USA)
Fax: (+1) 310-206-1843
E-Mail: stoddart@chem.ucla.edu

P. R. Ashton, Dr. I. W. Parsons, Dr. R. Wolf
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham, B15 2TT (Großbritannien)

Dr. A. J. P. White, Prof. D. J. Williams
Department of Chemistry, Imperial College
South Kensington, London, SW7 2AY (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde in Großbritannien vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder vom Autor anzufordern.

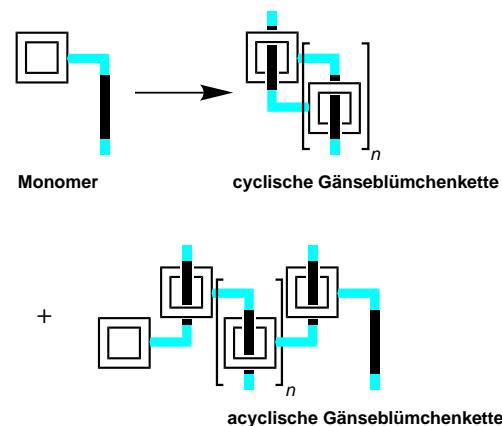


Abb. 1. Cyclische und acyclische Gänseblümchenketten, die durch eine selbstkomplementäre Monomereinheit gebildet werden können.

in den Hohlraum des Kopfteils eines anderen. Die für diesen Erkennungsprozeß verantwortlichen Triebkräfte sind C-H…O-Wasserstoffbrückenbindungen, unterstützt durch π - π -Stackingwechselwirkungen zwischen komplementären π -elektronenarmen und -reichen Erkennungsstellen. Hier berichten wir über a) die Synthese von vier selbstkomplementären Monomeren, b) spektroskopische Beweise für deren Selbstorganisation unter Bildung supramolekularer Oligomere in Lösung und c) die Struktur eines cyclischen, homodimeren Moleküllaggregats im Kristall, das bei der Kristallisation eines Monomers aus der Lösung gebildet wird.

Die vier Monomere **6**·2PF₆–**9**·2PF₆ (Abb. 2) wurden gemäß Schema 1 synthetisiert.^[5] Die Reaktion von *N*-Methyl-4,4'-pyridylpyridiniumhexafluorophosphat mit dem ma-

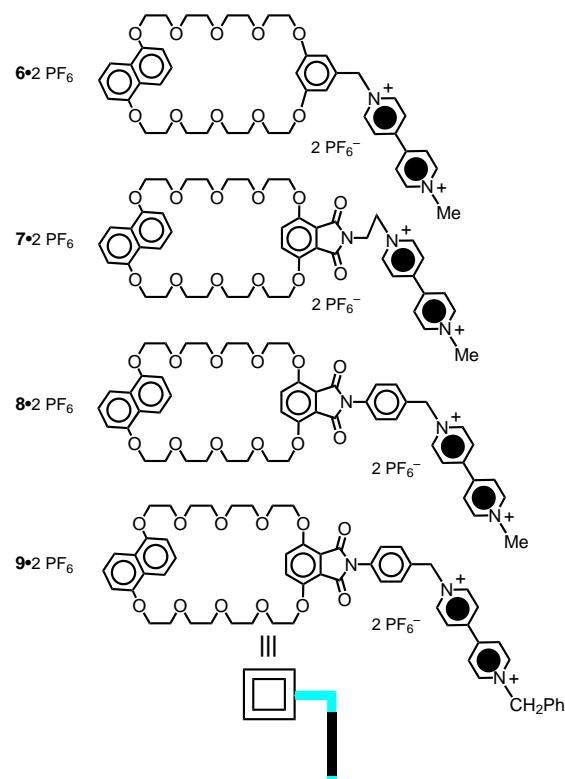
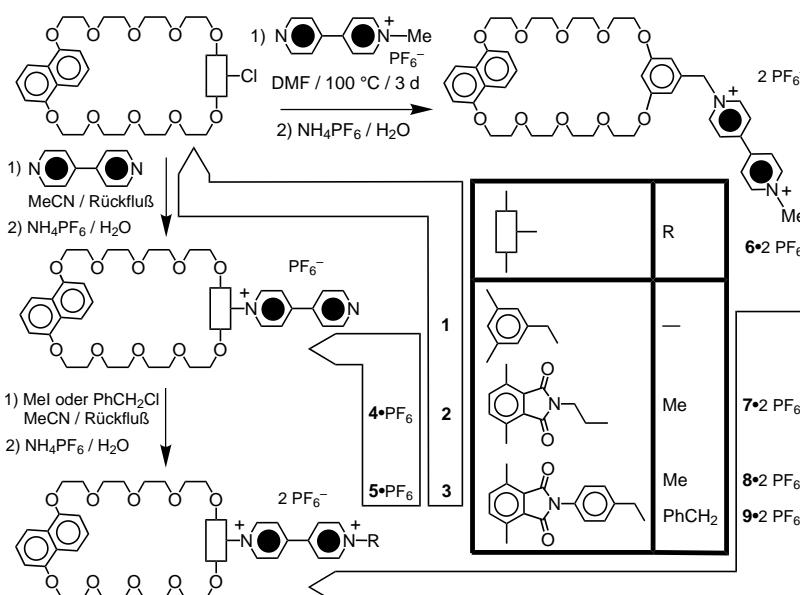


Abb. 2. Die selbstkomplementären Monomere **6**·2PF₆–**9**·2PF₆.

Schema 1. Synthese der Bis(hexafluorophosphat)-Salze **6**·2PF₆–**9**·2PF₆.

makrocyclischen Polyether **1** lieferte **6**·2PF₆ in 14 % Ausbeute nach Austausch des Gegenions. Die Umsetzungen von 4,4'-Bipyridin mit den makrocyclischen Polyethern **2** und **3** lieferten nach Alkylierung der entstandenen Hexafluorophosphate **4**·PF₆ und **5**·PF₆ mit Methyljodid oder Benzylchlorid die selbstkomplementären Monomere **7**·2PF₆–**9**·2PF₆ in 82, 91 bzw. 60 % Ausbeute nach Austausch des Gegenions.

Die Flüssig-Sekundärionen(LSI)-Massenspektren der Bis(hexafluorophosphat)-Salze **6**·2PF₆–**9**·2PF₆ ließen die Bildung oligomerer Supermoleküle erkennen (Tabelle 1). Die LSI-Massenspektren von **6**·2PF₆–**9**·2PF₆ enthalten Signale, die der Abspaltung eines oder mehrerer Hexafluorophosphat-Gegenionen aus tetra-, tri- oder dimeren Supermolekülen entsprechen. Außerdem werden Signale für [M–PF₆]⁺ und [M–2PF₆]⁺ entsprechend dem Verlust von einem bzw. zwei Hexafluorophosphat-Gegenionen aus den Monomeren registriert. Bei **6**·2PF₆ und **7**·2PF₆ weist das LSIMS Signale für [5M–3PF₆]⁺ auf, entsprechend einem Verlust von drei Hexafluorophosphat-Gegenionen aus pentameren Supermolekülen.

Die ¹H-NMR-Spektren von **6**·2PF₆–**9**·2PF₆ in CD₃CN bei 25 °C enthalten zeitlich gemittelte Signale für unterschiedlich stark aggregierte Spezies. Deutliche Änderungen in den chemischen Verschiebungen^[6] werden durch Verringerung

der Konzentrationen von 2.5×10^{-2} auf 2.5×10^{-4} M hervorgerufen. Die breiten Signale bei höheren Konzentrationen werden beim Verdünnen zu tiefem Feld verschoben und erscheinen scharf und gut aufgelöst. Die Änderungen der chemischen Verschiebungen sind besonders auffällig (bis zu $\Delta\delta = 0.5$) bei den Signalen der Protonen in β -Stellung zu den Stickstoffatomen der Bipyridinium-einheiten. Verschiebungen zu tiefem Feld und Verbreiterungen der meisten Signale treten auch in den ¹³C-NMR-Spektren von **6**·2PF₆–**9**·2PF₆ in CD₃CN auf bei Erhöhung der Temperatur von 0 auf 70 °C. Besonders deutlich sind die Veränderungen bei den Signalen der β -Kohlenstoffatome der Bipyridinium-einheiten (bis zu $\Delta\delta = 10$).

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von **6**·2PF₆–**9**·2PF₆ in MeCN bei 25 °C enthalten intensive Charge-Transfer-Banden im Bereich des sichtbaren Lichts ($\lambda_{\text{max}} \approx 470$ nm), bedingt durch Donor-Acceptor-Wechselwir-

kungen zwischen den Bipyridinium-einheiten und den komplementären π -elektronenreichen aromatischen Einheiten. Wegen der Anwesenheit unterschiedlicher oligomerer Supermoleküle in Lösung bestehen in allen Fällen nichtlineare Zusammenhänge zwischen λ_{max} und der Konzentration im Bereich von 2.5×10^{-2} bis 2.5×10^{-4} M.

Eines der selbstkomplementären Monomere, **6**·2PF₆, lieferte aus einer Benzol/MeCN-Lösung orangefarbene Ein-kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Diese ergab^[7] (Abb. 3 und 4), daß im Festkörper Paare von **6**²⁺-Dikationen sich gegenseitig unter Bildung eines C₂-symmetrischen, homodimeren Paars durchdringen.^[8] Die an einen makrocyclischen Polyether des einen Dikations gebundene Bipyridinium-einheit liegt im Zentrum des Polyether-makrocyclus des anderen und umgekehrt sowie sandwichartig zwischen den Resorcin- und 1,5-Dioxynaphthalinringssystemen. Einer der Pyridiniumringe des Dikations ist rechts-winklig zum Resorcinring des makrocyclischen Polyethers ausgerichtet. Diese „Kante-auf-Fläche“-Geometrie führt zu einer deutlichen Verzerrung der äußeren Winkel um ca. $\pm 6^\circ$ an der C-5-Position des Resorcinrings, wie sie von Diphenylethern^[9] bekannt ist. Eine Stabilisierung innerhalb des Komplexes wird durch π - π -Stapelbildung zwischen den Bipyridinium-ringsystemen und ihren sandwichartig angelagerten π -elek-

Tabelle 1. LSIMS-Daten der Bis(hexafluorophosphat)-Salze **6**·2PF₆–**9**·2PF₆.^[a]

Salz	Pentamer				Tetramer				Trimer				Dimer				Monomer	
	5 M –	3 PF ₆	PF ₆	4 M –	4 PF ₆	3 PF ₆	2 PF ₆	3 PF ₆	3 M –	2 PF ₆	3 PF ₆	4 PF ₆	PF ₆	2 PF ₆	3 PF ₆	PF ₆	M –	
6 ·2PF ₆ ^[b]	4868	4098	3953	3807	–	3037	2892	2747	–	1976	1831	1686	915	770				
7 ·2PF ₆ ^[c]	5285	4430	4284	–	–	3285	3142	–	–	2143	1998	1851	998	853				
8 ·2PF ₆	–	4679	4534	4388	4242	3473	3328	3183	–	2267	2122	1977	1060	915				
9 ·2PF ₆	–	4982	4837	4692	4546	3701	3556	3410	3265	2419	2274	2128	1136	991				

[a] Die Massenspektren wurden mit einem VG-Zabspec-Massenspektrometer mit einer 35-keV-Caesiumionenquelle aufgenommen. Die Proben wurden entweder in einer 3-Nitrobenzylalkohol- oder einer 2-Nitrophenyloctylethermatrix gelöst, die zuvor auf einer Probenspitze aus Edelstahl aufgezogen worden war. Die *m/z*-Werte entsprechen in allen Fällen den Mittelpunkten der Isotopenverteilungen der monokationischen Spezies. *M* ist die Masse der monomeren Bis(hexafluorophosphat)-Salze. [b] Signale für [3M+Na]⁺, [2M]⁺, [M+Na]⁺ und [M]⁺ mit *m/z*-Werten von 3205, 2122, 1084 bzw. 1061 wurden ebenfalls registriert. [c] Signale für [4M+Na]⁺, [3M+Na]⁺, [2M+Na]⁺ und [M+Na]⁺ mit *m/z*-Werten von 4597, 3454, 2311 bzw. 1166 wurden ebenfalls registriert.

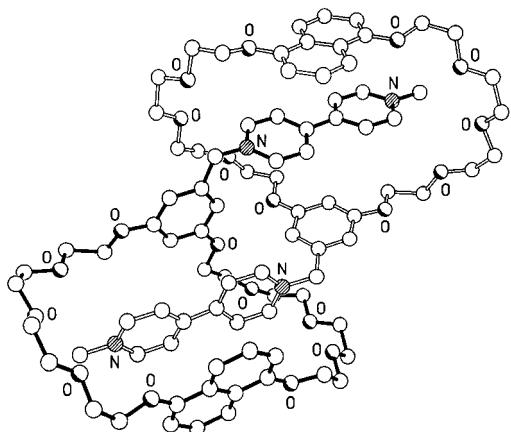


Abb. 3. Kugel-Stab-Modell der Struktur des dimeren 6^{2+} -Komplexes im Kristall.

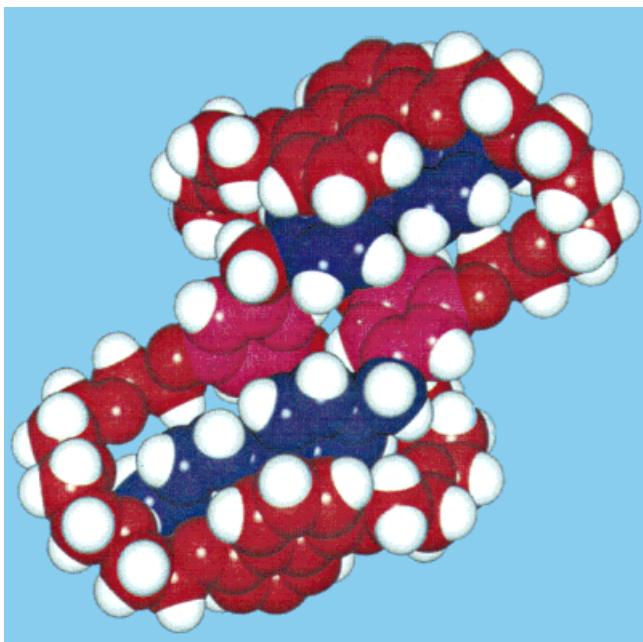


Abb. 4. Kalottenmodell der Struktur des dimeren 6^{2+} -Komplexes im Kristall. Rot: makrocyclische Kopfgruppe; blau: acyclische Schwanzgruppe; rotviolett: Resorcineinheit, die beide verbindet.

tronenreichen aromatischen Ringsystemen erreicht.^[10] Eine weitere Stabilisierung erfährt der Komplex durch den kooperativen Effekt von zehn C-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindungen. Ausgedehnte Wechselwirkungen zwischen den Komplexen fehlen, wahrscheinlich wegen des Einschlusses beträchtlicher Mengen an Lösungsmittel im Kristallgitter.

Obwohl eines der vier plerotopen Monomere mit selbstkomplementären Donor-Acceptor-Erkennungsregionen, die wir untersucht haben, wahrscheinlich kinetisch kontrolliert unter Bildung von [c2]Gänseblümchenketten^[11]-Supermolekülen kristallisiert, gibt es eine überwältigende Fülle an Hinweisen darauf, daß unter thermodynamischer Kontrolle Supermoleküle dieses Typs mit mindestens fünf Wiederholungseinheiten bei zumindest zwei Monomeren in Lösung existieren. Dies ist durchaus ermutigend im Hinblick auf die Herausforderung, acyclische [$a\infty$]Gänseblümchenketten-Supermoleküle zu synthetisieren (auf dem Wege zu mechanisch

verknüpften Polymeren in Form makromolekularer Gänseblümchenketten).

Eingegangen am 20. Februar 1998 [Z11506]

Stichwörter: Kronenverbindungen • Molekulare Erkennung • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Supramolekulare Chemie

- [1] a) J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1–17; b) G. Li, L. McGown, *Science* **1994**, *264*, 249–250; c) 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; d) P. Blandon, A. C. Griffin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4116–4121; e) J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2954–2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2782–2785; f) A. Zanotti-Gerosa, E. Solari, L. Giannini, A. Chiesa-Villa, C. Rizzoli, *Chem. Commun.* **1996**, *119*–120; g) M. Dimitrius, A. Terzius, A. W. Coleman, C. de Rango, *Carbohydr. Res.* **1996**, *282*, 125–135; h) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsved, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601–1604; i) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **1998**, *3*, im Druck; für ein β -Cyclodextrinderivat, „die erste aus einer einzigen Spezies gebildete polymere Einschlußverbindung, die sowohl als Wirt als auch als Gast fungiert.“ siehe: j) K. Hirotsu, T. Higuchi, K. Fujita, T. Ueda, A. Shinoda, T. Imoto, I. Tabushi, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1143–1144.
- [2] a) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1992**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**; c) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [3] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; b) J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153–180; c) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312–1319; d) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229–2260; e) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; f) S. C. Zimmerman, F. W. Zeng, D. E. C. Reichert, S. V. Kolotuchin, *Science* **1996**, *271*, 1095–1098; g) M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 393–401; h) R. E. Gillard, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1933–1940; i) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668; j) B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1669–1680; k) S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, *276*, 384–389; l) V. Percec, C. H. Ahn, G. Ungar, *Nature* **1998**, *391*, 161–164.
- [4] Beispiele für intramolekulare Komplexe, die durch Insertion der Schwanzgruppe eines Moleküls in einen Hohlraum der Kopfgruppe desselben Moleküls gebildet werden: a) S. Shinkai, M. Ishihara, K. Ueda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, *511*–518; b) R. Corradini, A. Dossena, R. Marchelli, A. Panagia, G. Sartori, M. Saviano, A. Lombardi, V. Pavone, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 373–381; c) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Rikkerts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1997**, *3*, 152–170.
- [5] Die Synthesen von **1–9·2PF₆** und ihren Vorstufen sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. Ausbeuten, Schmelzpunkte und ausgewählte spektroskopische Daten (UV/Vis-Spektren: MeCN, 25 °C; ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren: 300 bzw. 75.5 MHz, CD₃CN, 25 °C; High-resolution(HR)-Massenspektren: LSIMS): **6·2PF₆**: Ausbeute 14%; Schmp. 270 °C (Zers.); UV/Vis (2.01×10^{-3} M): λ_{max} (ϵ) = 482 nm (180); HRMS: ber. für $[M - PF_6]^+$ ($C_{44}H_{54}F_6N_2O_1P$): 915.3420, gef.: 915.3486; ¹H-NMR (1.88×10^{-2} M): δ = 8.78 (t, $^3J = 7$ Hz, 4H), 7.98 (d, $^3J = 7$ Hz, 2H), 7.94 (d, $^3J = 7$ Hz, 2H), 7.52 (d, $^3J = 8$ Hz, 2H), 7.18 (t, $^3J = 8$ Hz, 2H), 6.68 (d, $^3J = 8$ Hz, 2H), 6.34 (s, 2H), 5.93 (s, 1H), 5.62 (s, 2H), 4.42 (s, 3H), 4.08–4.13 (m, 4H), 3.88–3.92 (m, 4H), 3.70–3.76 (m, 8H), 3.60–3.68 (m, 8H), 3.50–3.60 (m, 8H); ¹³C-NMR (1.88×10^{-2} M): δ = 161.6, 155.0, 149.7,

- 148.9, 147.5, 146.6, 135.7, 127.3, 127.1, 126.9, 126.6, 115.0, 108.6, 106.9, 102.1, 71.5, 71.4, 71.4, 70.5, 70.3, 69.2, 68.9, 65.2, 49.5. – **7·2PF₆**: Ausbeute 82%; Schmp. 270°C (Zers.); UV/Vis (1.25 × 10⁻³ M): λ_{max} (ϵ) = 473 nm (87); HRMS: ber. für [M – PF₆]⁺ (C₄₇H₅₅F₆N₃O₁₂P): 998.3428, gef.: 998.3384; ¹H-NMR (1.60 × 10⁻² M): δ = 8.80 (d, ³J = 6 Hz, 2H), 8.65 (d, ³J = 6 Hz, 2H), 7.96 (d, ³J = 6 Hz, 2H), 7.90 (d, ³J = 6 Hz, 2H), 7.59 (d, ³J = 8 Hz, 2H), 7.19 (t, ³J = 8 Hz, 2H), 6.92 (s, 2H), 6.71 (d, ³J = 8 Hz, 2H), 4.64 (t, ³J = 5 Hz, 2H), 4.40 (s, 3H), 4.13 (m, 4H), 3.88–4.03 (m, 10H), 3.58–3.77 (m, 20H); ¹³C-NMR (1.60 × 10⁻² M): δ = 166.5, 155.2, 151.0, 147.3, 147.0, 127.7, 127.4, 126.4, 123.4, 115.1, 106.9, 71.4, 71.4, 71.3, 70.5, 70.4, 70.0, 69.2, 49.6, 49.1, 38.7. – **8·2PF₆**: Ausbeute 91%; Schmp. 270°C (Zers.); UV/Vis (1.30 × 10⁻² M): λ_{max} (ϵ) = 466 nm (245); HRMS: ber. für [M – 2PF₆]⁺ (C₅₂H₅₇N₃O₁₂): 915.3942, gef.: 915.3949; ¹H-NMR (2.50 × 10⁻² M): 8.85 (br. s, 2H), 8.69 (br. s, 2H), 7.90 (br. s, 2H), 7.83 (br. s, 2H), 7.69 (br. d, ³J = 7 Hz, 2H), 7.32–7.50 (m, 4H), 7.11 (br. t, ³J = 7 Hz, 2H), 6.83 (s, 2H), 6.64 (br. d, ³J = 7 Hz, 2H), 5.93 (br. s, 2H), 4.41 (br. s, 3H), 4.05 (br. s, 4H), 3.89 (br. s, 8H), 3.60–3.80 (m, 20H); ¹³C-NMR (2.50 × 10⁻² M): δ = 154.9, 150.8, 148.1, 147.2, 146.4, 142.3, 141.6, 134.6, 132.4, 131.5, 129.2, 127.0, 126.6, 126.5, 122.9, 114.9, 106.8, 71.5, 71.2, 70.5, 70.4, 70.2, 69.2, 64.9, 49.6. – **9·2PF₆**: Ausbeute 60%; Schmp. 270°C (Zers.); UV/Vis (1.60 × 10⁻² M): λ_{max} (ϵ) = 472 nm (255); HRMS: ber. für [M – PF₆]⁺ (C₉₈H₆₁F₆N₃O₁₂P): 1136.3897, gef.: 1136.3885; ¹H-NMR (1.58 × 10⁻² M): δ = 8.88 (d, ³J = 7 Hz, 2H), 8.60 (d, ³J = 7 Hz, 2H), 8.27 (d, ³J = 7 Hz, 2H), 7.74 (br. d, ³J = 5 Hz, 2H), 7.63 (d, ³J = 8 Hz, 2H), 7.54 (d, ³J_{AB} = 8 Hz, 2H), 7.50–7.40 (m, 5H), 7.36 (d, ³J_{AB} = 8 Hz, 2H), 7.20 (t, ³J = 8 Hz, 2H), 6.95 (s, 2H), 6.75 (d, ³J = 8 Hz, 2H), 5.78 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 4.15 (t, ³J = 4 Hz, 4H), 4.03 (t, ³J = 4 Hz, 4H), 3.90 (t, ³J = 4 Hz, 4H), 3.77 (t, ³J = 4 Hz, 4H), 3.59–3.72 (m, 16H); ¹³C-NMR (1.58 × 10⁻² M): δ = 165.5, 155.0, 151.0, 150.0, 146.5, 146.4, 134.7, 133.5, 132.7, 131.2, 131.1, 130.6, 130.4, 129.2, 127.8, 127.2, 126.5, 123.0, 71.4, 70.4, 70.4, 70.1, 69.1, 65.8, 65.1.
- [6] Tabellen mit den chemischen Verschiebungen ausgewählter Signale der ¹H-NMR-Spektren von **6·2PF₆**–**9·2PF₆** bei unterschiedlichen Konzentrationen sind in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **6·2PF₆**: C₄₄H₅₄N₂O₁₀·2PF₆·4PhH·0.5MeCN, M_r = 1393.8, monoklin, Raumgruppe C2/c (Nr. 15), a = 22.497(5), b = 17.912(4), c = 34.814(10) Å, β = 103.67(2) $^\circ$, V = 13632(6) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.358 g cm⁻³, $\mu(\text{Cu_Ka})$ = 13.8 cm⁻¹, $F(000)$ = 5832, T = 213 K. Ein orangefarbener Block (0.40 × 0.40 × 0.27 mm) wurde vermessen. 3477 unabhängige Reflexe, Diffraktometer: Siemens P4/RA, Cu_{Kα}-Strahlung (Graphitmonochromator), ω -Scans. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Aufgrund der wenigen beobachteten Daten wurden lediglich Sauerstoff- und Stickstoffatome der geordneten Cyclophanteilstrukturen anisotrop verfeinert – die Kohlenstoffatome und alle Nichtwasserstoffatome der fehlgeordneten Teile eines Polyetherarms (für den zwei teilweise besetzte Orientierungen identifiziert wurden), wurden isotrop verfeinert. Die aromatischen Ringe wurden als idealisierte starre Körper verfeinert. Die Hexafluorophosphat-Gegenionen lagen fehlgeordnet vor, wobei in jedem Fall zwei teilweise besetzte Orientierungen identifiziert wurden, von denen nur die Atome der jeweils dominierenden Orientierung anisotrop verfeinert wurden. Die eingeschlossenen Benzol-Lösungsmittelmoleküle waren über Positionen mit voller und mit Teilbesetzung verteilt und wurden als ideale starre Körper isotrop verfeinert. Die zu 50% besetzte MeCN-Lage wurde isotrop verfeinert. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 ergab R_1 = 0.114 und wR_2 = 0.305 für 2202 unabhängige beobachtete Reflexe [$|F_o| > 4\sigma(|F_o|)$, $2\theta \leq 106^\circ$] und 496 Parameter. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101199“ 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).
- [8] Ein neueres Beispiel für einen cyclischen homodimeren Komplex, der im wesentlichen über N–H···O- und C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten wird: P. R. Ashton, I. Baxter, S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1344–1347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1294–1297.
- [9] H. M. Colquhoun, C. A. O'Mahoney, D. J. Williams, *Polymer* **1993**, *34*, 218–221.
- [10] Der mittlere Abstand zwischen den Ebenen der Bipyridiniumeinheit und der 1,5-Dioxynaphthalin- und Resorcinringsysteme beträgt 3.42 bzw. 3.56 Å, und der N···N-Vektor der Bipyridiniumeinheit ist um 25° bezüglich der OC₁₀H₆O-Achse des 1,5-Dioxynaphthalinringsystems geneigt.
- [11] Eine Gänseblümchenkette kann acyclisch [a] oder cyclisch [c] sein; die Zahl steht für die Zahl der Wiederholungseinheiten.^[8] Man beachte, daß nur [c]Gänseblümchenketten eine maximale Besetzung der Erkennungsregionen aufweisen (Lit. [2b], S. 182–183), aber kleine cyclische Spezies (Supermoleküle) gegenüber großen, acyclischen Ketten (supramolekulare Aggregate) entropisch begünstigt sind.

Pt^{II}-gesteuerte Selbstorganisation eines zweikernigen, Fullerene-haltigen Cyclophans**

Tilo Habicher, Jean-François Nierengarten,
Volker Gramlich und François Diederich*

Mit dem Ziel der Entwicklung Fullerene-haltiger supramolekulärer Verbände und neuartiger Materialien^[1] ist C₆₀ in molekulare Mehrkomponentenverbindungen wie Rotaxane,^[2] Catenane^[3] und Oligopyridin-Ru^{II}-Komplexe eingebaut worden.^[4] Die besonderen Eigenschaften dieser C₆₀-Hybride haben unser Interesse am Aufbau noch komplexerer zweidimensionaler Strukturen geweckt, deren Synthese durch Selbstorganisation von mehrzähligen Liganden mit Übergangsmetall-Zentren möglich sein sollte.^[5] Dieses Prinzip wurde in den Arbeitsgruppen von Fujita,^[6] Stang^[7, 8] und anderen^[9] erfolgreich zur Konstruktion spektakulärer molekulärer Architekturen wie nanometergroßer, mehrkerniger Quadrate und dreidimensionaler Objekte angewendet.^[10]

Hier beschreiben wir die Synthese und Struktur des Fullerene-haltigen, starren, zweikernigen Metallacyclophans **1**, das durch Selbstorganisation des neuartigen Fullerelenliganden **2** mit Pt^{II}-Zentren erhalten wurde. Für die Synthese von **1** wurde Di(4-pyridyl)chlormethan **5**, das in zwei Stufen ausgehend von 4-Pyridincarbaldehyd **3** über **4**^[11] zugänglich ist, unter den Bedingungen der Bingel-Cyclopropanierung^[12] zum

[*] Prof. F. Diederich, Dipl.-Chem. T. Habicher
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 16321109
E-mail: diederich@org.chem.ethz.ch

Dr. J.-F. Nierengarten
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, C. N. R. S.
23 rue du Loess, F-67037 Strasbourg (Frankreich)
Dr. V. Gramlich
Laboratorium für Kristallographie, ETH-Zentrum
Soneggstrasse 5, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und durch ein Kekulé-Doktorandenstipendium für T. H. vom Stipendienfonds des Verbandes der Deutschen Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn P. Seiler für hilfreiche Diskussionen über die Röntgenstrukturanalysen und Dr. M. Sebova für die NMR-Messungen.