

$N_2/N_2^-$ -Abstände wie in **1**<sup>+</sup> und **5**<sup>+</sup> zuverlässige Werte.<sup>[2]</sup> 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.<sup>[13]</sup>

- [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. Liebman, 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 Bisdiaz **5** sehr ähnlichen En-Diaz, <sup>[17]</sup> das statt einer N-N- eine C-C-Doppelbindung aufweist, bleibt nach Einelektronen-Reduktion die Spindichte  $\rho$  sehr viel stärker im Diazentil lokalisiert (laut Rechnung: <sup>[12]</sup>  $\rho(N=N) = 0.765$ ;  $\rho(C=C) = 0.168$ ; <sup>14</sup>N-Hyperfeinkopplungskonstante 0.71/0.77 mT).<sup>[2]</sup>  
 [17] W. Berning, S. Hünig, F. Prokschy, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1455.

## Supramolekulare Gänseblümchenkettens 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<sup>[1]</sup> gehört gegenwärtig zu den bedeutendsten Zielen der supramolekularen Chemie.<sup>[2]</sup> Hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Metallkoordination wurden erfolgreich<sup>[1]</sup> für die Selbstorganisation<sup>[3]</sup> 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  $\pi$ -elektronenreiche, makrocyclische Kopfgruppe und eine  $\pi$ -elektronenarme, acyclische Schwanzgruppe aufweisen. Diese können nicht intramolekular miteinander wechselwirken.<sup>[4]</sup> Cyclische und/oder lineare Oligomere organisieren sich in Lösung spontan durch Insertion des Schwanzstücks eines Monomers

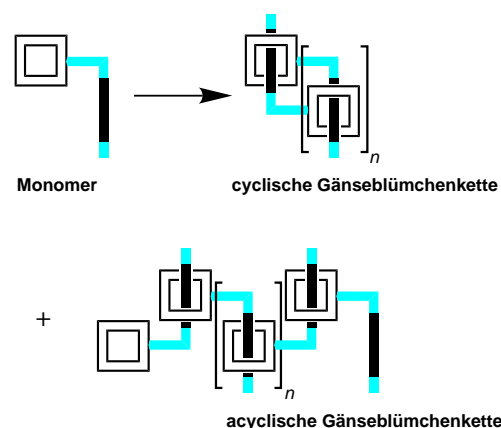


Abb. 1. Cyclische und acyclische Gänseblümchenkettens, die durch eine selbstkomplementäre Monomereinheit gebildet werden können.

in den Hohlraum des Kopfteils eines anderen. Die für diesen Erkennungsprozeß verantwortlichen Triebkräfte sind C-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen, unterstützt durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen komplementären  $\pi$ -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 Molekülaggagats im Kristall, das bei der Kristallisation eines Monomers aus der Lösung gebildet wird.

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

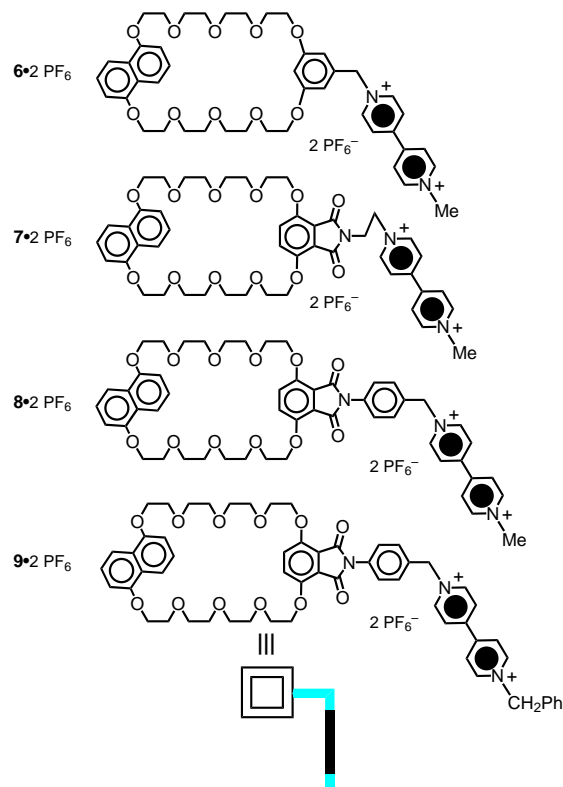
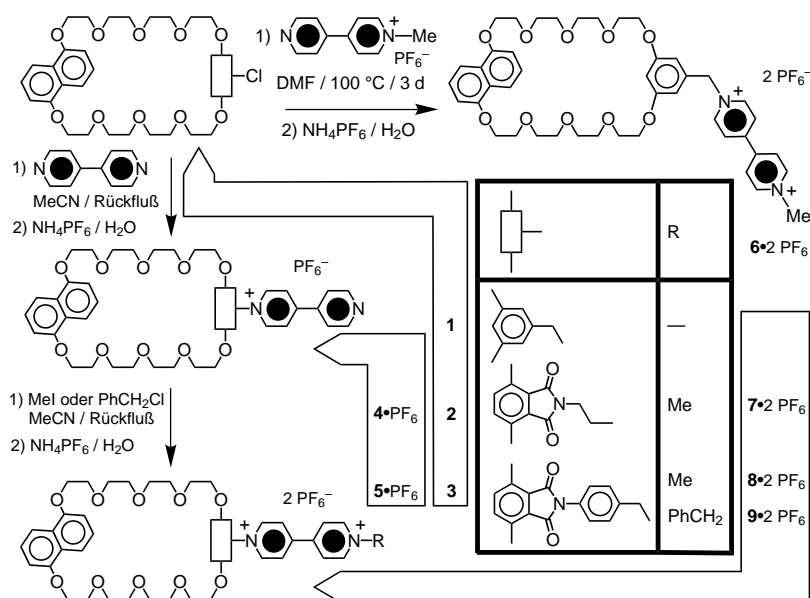


Abb. 2. Die selbstkomplementären Monomere **6**·2PF<sub>6</sub>–**9**·2PF<sub>6</sub>.

[\*] 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, B152TT (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.



Schema 1. Synthese der Bis(hexafluorophosphat)-Salze  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$ – $9 \cdot 2 \text{PF}_6$ .

krocyclischen Polyether **1** lieferte  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$  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  $4 \cdot \text{PF}_6$  und  $5 \cdot \text{PF}_6$  mit Methyljodid oder Benzylchlorid die selbstkomplementären Monomere  $7 \cdot 2 \text{PF}_6$ – $9 \cdot 2 \text{PF}_6$  in 82, 91 bzw. 60% Ausbeute nach Austausch des Gegenions.

Die Flüssig-Sekundärionen (LSI)-Massenspektren der Bis(hexafluorophosphat)-Salze  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$ – $9 \cdot 2 \text{PF}_6$  ließen die Bildung oligomerer Supermoleküle erkennen (Tabelle 1). Die LSI-Massenspektren von  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$ – $9 \cdot 2 \text{PF}_6$  enthalten Signale, die der Abspaltung eines oder mehrerer Hexafluorophosphat-Gegenionen aus tetra-, tri- oder dimeren Supermolekülen entsprechen. Außerdem werden Signale für  $[M - \text{PF}_6]^+$  und  $[M - 2\text{PF}_6]^+$  entsprechend dem Verlust von einem bzw. zwei Hexafluorophosphat-Gegenionen aus den Monomeren registriert. Bei  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$  und  $7 \cdot 2 \text{PF}_6$  weist das LSIMS Signale für  $[5M - 3\text{PF}_6]^+$  auf, entsprechend einem Verlust von drei Hexafluorophosphat-Gegenionen aus pentameren Supermolekülen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$ – $9 \cdot 2 \text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei  $25^\circ\text{C}$  enthalten zeitlich gemittelte Signale für unterschiedlich stark aggregierte Spezies. Deutliche Änderungen in den chemischen Verschiebungen<sup>[6]</sup> werden durch Verringerung

der Konzentrationen von  $2.5 \times 10^{-2}$  auf  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$  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  $\beta$ -Stellung zu den Stickstoffatomen der Bipyridinium-einheiten. Verschiebungen zu tiefem Feld und Verbreiterungen der meisten Signale treten auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$ – $9 \cdot 2 \text{PF}_6$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  auf bei Erhöhung der Temperatur von 0 auf  $70^\circ\text{C}$ . Besonders deutlich sind die Veränderungen bei den Signalen der  $\beta$ -Kohlenstoffatome der Bipyridinium-einheiten (bis zu  $\Delta\delta = 10$ ).

Die UV/Vis-Absorptionsspektren von  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$ – $9 \cdot 2 \text{PF}_6$  in MeCN bei  $25^\circ\text{C}$  enthalten intensive Charge-Transfer-Banden im Bereich des sichtbaren Lichts ( $\lambda_{\text{max}} \approx 470 \text{ nm}$ ), bedingt durch Donor-Acceptor-Wechselwirkungen

zwischen den Bipyridinium-einheiten und den komplementären  $\pi$ -elektronenreichen aromatischen Einheiten. Wegen der Anwesenheit unterschiedlicher oligomerer Supermoleküle in Lösung bestehen in allen Fällen nichtlineare Zusammenhänge zwischen  $\lambda_{\text{max}}$  und der Konzentration im Bereich von  $2.5 \times 10^{-2}$  bis  $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

Eines der selbstkomplementären Monomere,  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$ , lieferte aus einer Benzol/MeCN-Lösung orangefarbene Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Diese ergab<sup>[7]</sup> (Abb. 3 und 4), daß im Festkörper Paare von  $6^{2+}$ -Dikationen sich gegenseitig unter Bildung eines  $\text{C}_2$ -symmetrischen, homodimeren Paares durchdringen.<sup>[8]</sup> Die an einen makrocyclischen Polyether des einen Dikations gebundene Bipyridinium-einheit liegt im Zentrum des Polyethermakrocyclus des anderen und umgekehrt sowie sandwichartig zwischen den Resorcin- und 1,5-Dioxynaphthalinringsystemen. Einer der Pyridiniumringe des Dikations ist rechtwinklig 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<sup>[9]</sup> bekannt ist. Eine Stabilisierung innerhalb des Komplexes wird durch  $\pi$ - $\pi$ -Stapelbildung zwischen den Bipyridinium-ringsystemen und ihren sandwichartig angelagerten  $\pi$ -elek-

Tabelle 1. LSIMS-Daten der Bis(hexafluorophosphat)-Salze  $6 \cdot 2 \text{PF}_6$ – $9 \cdot 2 \text{PF}_6$ .<sup>[a]</sup>

Salz	Pentamer 5 <i>M</i> –					Tetramer 4 <i>M</i> –					Trimer 3 <i>M</i> –					Dimer 2 <i>M</i> –		Monomer <i>M</i> –	
	3 PF <sub>6</sub>					2 PF <sub>6</sub>					3 PF <sub>6</sub>					2 PF <sub>6</sub>		PF <sub>6</sub>	
	PF <sub>6</sub>	PF <sub>6</sub>	2 PF <sub>6</sub>	3 PF <sub>6</sub>	4 PF <sub>6</sub>	PF <sub>6</sub>	2 PF <sub>6</sub>	3 PF <sub>6</sub>	4 PF <sub>6</sub>	PF <sub>6</sub>	2 PF <sub>6</sub>	3 PF <sub>6</sub>	4 PF <sub>6</sub>	PF <sub>6</sub>	2 PF <sub>6</sub>	PF <sub>6</sub>	2 PF <sub>6</sub>		
<b>6 · 2 PF<sub>6</sub></b> <sup>[b]</sup>	4868	4098	3953	3807	–	3037	2892	2747	–	1976	1831	1686			915	770			
<b>7 · 2 PF<sub>6</sub></b> <sup>[c]</sup>	5285	4430	4284	–	–	3285	3142	–	–	2143	1998	1851			998	853			
<b>8 · 2 PF<sub>6</sub></b>	–	4679	4534	4388	4242	3473	3328	3183	–	2267	2122	1977			1060	915			
<b>9 · 2 PF<sub>6</sub></b>	–	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  $[3M + \text{Na}]^+$ ,  $[2M]^+$ ,  $[M + \text{Na}]^+$  und  $[M]^+$  mit  $m/z$ -Werten von 3205, 2122, 1084 bzw. 1061 wurden ebenfalls registriert. [c] Signale für  $[4M + \text{Na}]^+$ ,  $[3M + \text{Na}]^+$ ,  $[2M + \text{Na}]^+$  und  $[M + \text{Na}]^+$  mit  $m/z$ -Werten von 4597, 3454, 2311 bzw. 1166 wurden ebenfalls registriert.

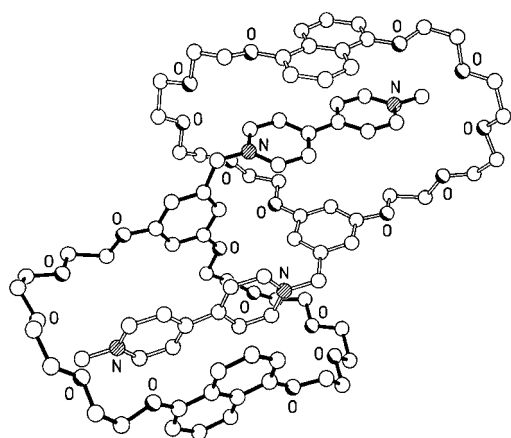


Abb. 3. Kugel-Stab-Modell der Struktur des dimeren  $6^{2+}$ -Komplexes im Kristall.

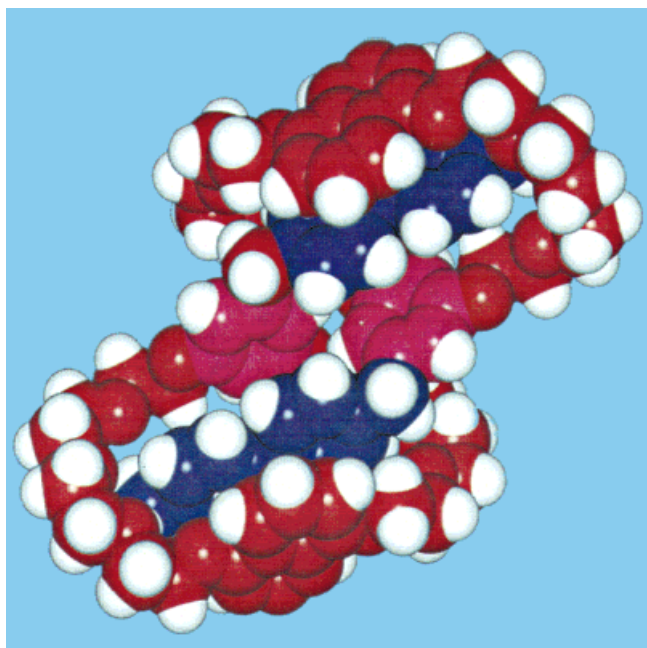


Abb. 4. Kalottenmodell der Struktur des dimeren  $6^{2+}$ -Komplexes im Kristall. Rot: makrocyclische Kopfguppe; blau: acyclische Schwanzgruppe; rotviolett: Resorcineinheit, die beide verbindet.

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

Obwohl eines der vier plerotypen Monomere mit selbstkomplementären Donor-Acceptor-Erkennungsregionen, die wir untersucht haben, wahrscheinlich kinetisch kontrolliert unter Bildung von  $[c2]$ Gänseblümchenketten<sup>[11]</sup>-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. Brunsveld, 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  $\beta$ -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. Sartor, 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. Rikketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1997**, 3, 152–170.
- [5] Die Synthesen von  $1-9 \cdot 2PF_6$  und ihren Vorstufen sind in den Hintergrundinformationen beschrieben. Ausbeuten, Schmelzpunkte und ausgewählte spektroskopische Daten (UV/Vis-Spektren: MeCN, 25 °C;  $^1H$ -NMR- und  $^{13}C$ -NMR-Spektren: 300 bzw. 75.5 MHz,  $CD_3CN$ , 25 °C; High-resolution(HR)-Massenspektren: LSIMS):  $-6 \cdot 2PF_6$ : Ausbeute 14 %; Schmp. 270 °C (Zers.); UV/Vis ( $2.01 \times 10^{-3} M$ ):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 482 nm (180); HRMS: ber. für  $[M - PF_6]^+$  ( $C_{44}H_{54}F_6N_2O_{10}P$ ): 915.3420, gef.: 915.3486;  $^1H$ -NMR ( $1.88 \times 10^{-2} M$ ):  $\delta$  = 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);  $^{13}C$ -NMR ( $1.88 \times 10^{-2} M$ ):  $\delta$  = 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. –  $7 \cdot 2\text{PF}_6$ : Ausbeute 82%; Schmp. 270 °C (Zers.); UV/Vis ( $1.25 \times 10^{-3}\text{M}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 473 nm (87); HRMS: ber. für  $[M - \text{PF}_6]^+$  ( $\text{C}_{47}\text{H}_{55}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_{12}\text{P}$ ): 998.3428, gef.: 998.3384;  $^1\text{H-NMR}$  ( $1.60 \times 10^{-2}\text{M}$ ):  $\delta$  = 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);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $1.60 \times 10^{-2}\text{M}$ ):  $\delta$  = 166.5, 155.2, 151.0, 147.3, 147.0, 127.7, 127.4, 127.3, 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. –  $8 \cdot 2\text{PF}_6$ : Ausbeute 91%; Schmp. 270 °C (Zers.); UV/Vis ( $1.30 \times 10^{-2}\text{M}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 466 nm (245); HRMS: ber. für  $[M - 2\text{PF}_6]^+$  ( $\text{C}_{52}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_{12}$ ): 915.3942, gef.: 915.3949;  $^1\text{H-NMR}$  ( $2.50 \times 10^{-2}\text{M}$ ): 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);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $2.50 \times 10^{-2}\text{M}$ ):  $\delta$  = 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. –  $9 \cdot 2\text{PF}_6$ : Ausbeute 60%; Schmp. 270 °C (Zers.); UV/Vis ( $1.60 \times 10^{-2}\text{M}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 472 nm (255); HRMS: ber. für  $[M - \text{PF}_6]^+$  ( $\text{C}_{98}\text{H}_{61}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_{12}\text{P}$ ): 1136.3897, gef.: 1136.3885;  $^1\text{H-NMR}$  ( $1.58 \times 10^{-2}\text{M}$ ):  $\delta$  = 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,  $^3J_{\text{AB}}$  = 8 Hz, 2H), 7.50–7.40 (m, 5H), 7.36 (d,  $^3J_{\text{AB}}$  = 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);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $1.58 \times 10^{-2}\text{M}$ ):  $\delta$  = 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, 127.8, 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  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $6 \cdot 2\text{PF}_6$ – $9 \cdot 2\text{PF}_6$  bei unterschiedlichen Konzentrationen sind in den Hintergrundinformationen enthalten.
- [7] Kristallstrukturanalyse von  $6 \cdot 2\text{PF}_6$ :  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_{10} \cdot 2\text{PF}_6 \cdot 4\text{PhH} \cdot 0.5\text{MeCN}$ ,  $M_r$  = 1393.8, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $a$  = 22.497(5),  $b$  = 17.912(4),  $c$  = 34.814(10) Å,  $\beta$  = 103.67(2)°,  $V$  = 13632(6) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.358 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{CuK}\alpha)$  = 13.8 cm<sup>-1</sup>,  $F(000)$  = 5832,  $T$  = 213 K. Ein orangefarbener Block (0.40 × 0.40 × 0.27 mm) wurde vermessen. 3477 unabhängige Reflexe, Diffraktometer: Siemens P4/RA,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator),  $\omega$ -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 CB21EZ (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 OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O-Achse des 1,5-Dioxynaphthalinringsystems geneigt.
- [11] Eine Gänseblümchenkette kann acyclisch [a] oder cyclisch [c] sein; die Zahl steht für die Zahl der Wiederholungseinheiten.<sup>[8]</sup> Man beachte, daß nur [c]Gänseblümchenketteneine maximale Besetzung der Erkennungsregionen aufweisen (Lit. [2b], S. 182–183), aber kleine cyclische Spezies (Supramoleküle) gegenüber großen, acyclischen Ketten (supramolekulare Aggregate) entropisch begünstigt sind.

## Pt<sup>II</sup>-gesteuerte Selbstorganisation eines zweikernigen, Fulleren-haltigen Cyclophans\*\*

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

Mit dem Ziel der Entwicklung Fulleren-haltiger supramolekularer Verbände und neuartiger Materialien<sup>[1]</sup> ist C<sub>60</sub> in molekulare Mehrkomponentenverbindungen wie Rotaxane,<sup>[2]</sup> Catenane<sup>[3]</sup> und Oligopyridin-Ru<sup>II</sup>-Komplexe eingebaut worden.<sup>[4]</sup> Die besonderen Eigenschaften dieser C<sub>60</sub>-Hybride haben unser Interesse am Aufbau noch komplexerer zwei- und dreidimensionaler Strukturen geweckt, deren Synthese durch Selbstorganisation von mehrzähligen Liganden mit Übergangsmetall-Zentren möglich sein sollte.<sup>[5]</sup> Dieses Prinzip wurde in den Arbeitsgruppen von Fujita,<sup>[6]</sup> Stang<sup>[7, 8]</sup> und anderen<sup>[9]</sup> erfolgreich zur Konstruktion spektakulärer molekularer Architekturen wie nanometergroßer, mehrkerniger Quadrate und dreidimensionaler Objekte angewendet.<sup>[10]</sup>

Hier beschreiben wir die Synthese und Struktur des Fulleren-haltigen, starren, zweikernigen Metallacyclophans **1**, das durch Selbstorganisation des neuartigen Fullerenliganden **2** mit Pt<sup>II</sup>-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**<sup>[11]</sup> zugänglich ist, unter den Bedingungen der Bingel-Cyclopropanierung<sup>[12]</sup> zum

[\*] Prof. F. Diederich, Dipl.-Chem. T. Habicher  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1 632 1109  
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  
Sonneggstrasse 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.