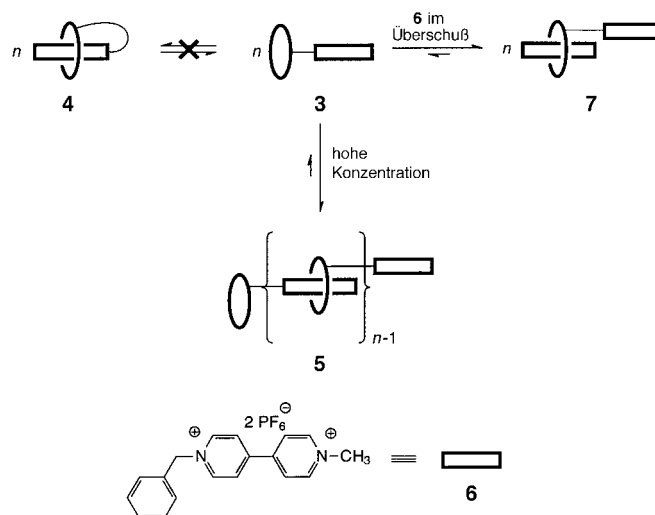


Selbstorganisation eines heteroditopen Moleküls zu linearen Aggregaten in Lösung**

Nori Yamaguchi, Devdatt S. Nagvekar und Harry W. Gibson*

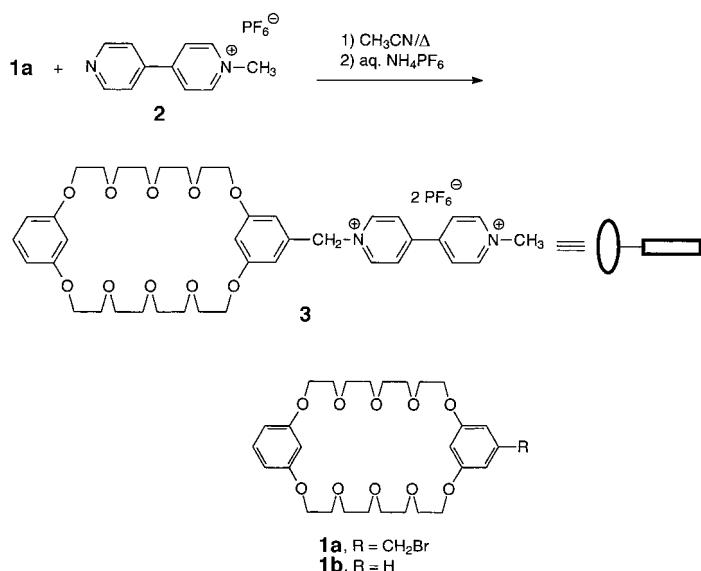
In der Natur finden sich zahlreiche reizvolle, supramolekulare Strukturen mit einer Größe von einem bis hundert Nanometern, die durch Selbstorganisation einfacher Bausteine entstanden sind.^[1] In den letzten Jahrzehnten gelingt es Chemikern immer besser, nichtbindende Wechselwirkungen in ähnlicher Weise zum Aufbau supramolekularer Architekturen zu nutzen.^[2] Die vielseitige und effiziente Einsetzbarkeit dieser nichtbindenden Kräfte^[3] regte uns zum Design und zur Synthese eines heteroditopen Moleküls an, das in Lösung kettenförmige oligo- und polymolekulare Aggregate **5** bildet.^[4]

Die Synthese von **3** aus **1a**^[5] ist in Schema 1 wiedergegeben. Dem Kalottenmodell von **3** nach sollte die Verbindung recht



Schema 2. Bildung der kettenförmigen oligo- und polymolekularen Aggregate **5** durch Selbstorganisation von **3**.

austauschender, nichtkovalenter Wechselwirkungen in Lösung wider (Abb. 1). Wir verfolgten die chemische Verschiebung des Protons H_g im Innern des Kronenether-Hohlraums,



Schema 1. Synthese des heteroditopen Moleküls **3**.

starr sein; eine Verformung der Paraquatinheit mit anschließender intramolekularer Komplexbildung unter Bildung von **4** schlossen wir darum aus (Schema 2). Durch intermolekulare Komplexbildung kann hingegen aus **3** das kettenförmige, pseudopolymere Supermolekül **5** entstehen.

Die ¹H-NMR-Spektren von **3** in [D₆]Aceton bei 22 °C sind konzentrationsabhängig; sie spiegeln die Beteiligung schnell

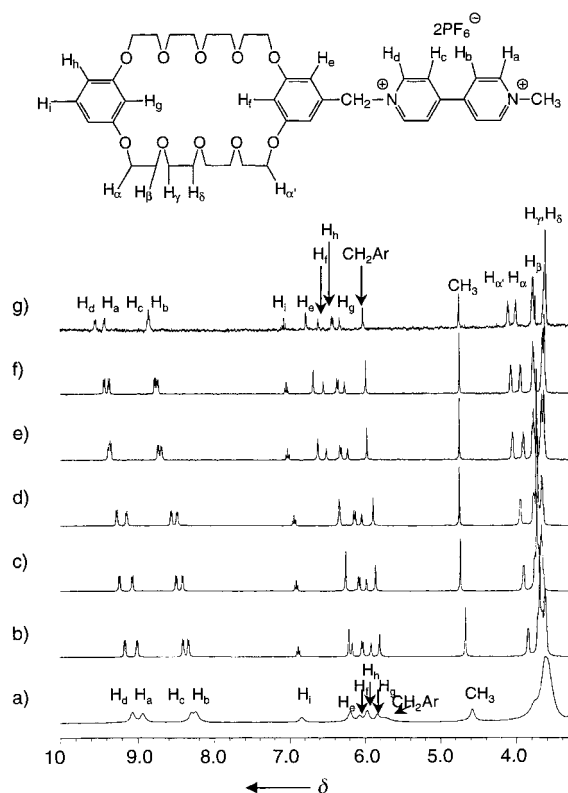


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, [D₆]Aceton, 22 °C) von **3** bei verschiedenen Konzentrationen: a) 2.0 M, b) 5.0×10^{-1} M, c) 5.0×10^{-2} M, d) 1.0×10^{-2} M, e) 1.0×10^{-3} M, f) 5.0×10^{-4} M, g) 6.3×10^{-5} M.

die durch die Komplexbildung des Kronenether-Rests beeinflusst wird. Die beobachtete chemische Verschiebung im zeitlichen Mittel, δ_o , kann nach Gleichung (1) aus den

$$\delta_o = \delta_p + \delta_u(1 - p) \quad (1)$$

[*] Prof. H. W. Gibson, N. Yamaguchi, D. S. Nagvekar
Department of Chemistry
Virginia Polytechnic Institute and State University
Blacksburg, VA 24061 (USA)
Fax: (+1) 540-231-8517
E-mail: hwgibson@vt.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) durch einen Individual Investigator Award (CHE-95-21738) gefördert. Die Autoren danken Dr. Philip Mason für wertvolle Beiträge zur Interpretation der ¹H-NMR-Daten.

chemischen Verschiebungen des komplexierten und des freien Wirts berechnet werden. Dabei ist δ_c die chemische Verschiebung in einer Lösung, in der die Kronenether-Reste zu 100 % komplexiert sind, δ_u diejenige freier Kronenether-Reste und p der Bruchteil der komplexierten Kronenether-Reste.^[6, 7] Aus p kann die mittlere Zahl n der Monomere im Aggregat **5** nach Gleichung (2) abgeschätzt werden. Tabelle 1

$$n = 1/(1 - p) \quad (2)$$

gibt die so berechneten Werte für n wieder.^[8] Mit steigender Konzentration nimmt die Größe der Aggregate stark zu, und

Tabelle 1. Abhängigkeit des Aggregationsgrads n für **5** von der Konzentration an **3**, berechnet aus der chemischen Verschiebung δ_0 des NMR-Signals^[a] von H_g .

$c_0(\mathbf{3})$ [M]	δ_0	p	n
2.0	5.839	0.98	50
1.4	5.862	0.93	14
1.0	5.881	0.89	9.1
5.0×10^{-1}	5.918	0.82	5.6
1.0×10^{-1}	5.964	0.73	3.7
6.7×10^{-2}	5.974	0.71	3.4
5.0×10^{-2}	5.977	0.70	3.3
1.0×10^{-2}	6.041	0.58	2.4
1.0×10^{-3}	6.227	0.21	1.3
5.0×10^{-4}	6.268	0.13	1.1

[a] 400 MHz, $[D_6]$ Aceton, 22 °C.

nichtkovalent gebundene Polymere entstehen.^[9] Aus der Molmasse von **3**, 1010 g mol^{-1} , erhält man für $n=50$ eine Molmasse von $50\,500 \text{ g mol}^{-1}$.

Das ^1H -NMR-Spektrum einer 2.0 M Lösung von **3** (Abb. 1a) läßt deutlich die Verbreiterung der Signale erkennen, die mit der Bildung pseudopolymerer Aggregate **5** bei höheren Konzentrationen erklärt werden kann: Mit dem Aggregationsgrad steigt die Viskosität der Lösung (siehe unten), die Beweglichkeit der Polymerkette nimmt ab und die NMR-Signale werden breiter. Im Unterschied dazu bleiben die Signale im ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung der monotopen Komponenten **1b** und **6** (1:1) in Aceton selbst bei den höchsten untersuchten Konzentrationen (je 2.0 M) scharf und gut aufgelöst. Das nichtideale Verhalten hochkonzentrierter Lösungen allein vermag die Signalverbreiterung also nicht zu erklären.

Die 2D-NMR-Spektren (NOESY) sind mit einer Pseudorotaxan-Bildung zwischen den komplementären Untereinheiten benachbarter Moleküle im Einklang. Wie erwartet, gibt es eine starke Wechselwirkung zwischen den Ethylenoxyprotonen H_a , H_b und H_c und den Protonen der Paraquat-einheit (H_a-H_d) sowie den benzylichen Methylenprotonen. Vor allem aber wechselwirken die Protonen H_b und H_c der Paraquat-einheit mit den aromatischen Protonen H_f und H_g im Innern des Kronenether-Hohlraums, doch nicht mit den äußeren Protonen H_e , H_h und H_i .

Eine hohe Viskosität ist charakteristisch für Lösungen kettenförmiger polymerer Strukturen.^[10] Auch bei Lösungen von **3** in Aceton nahm die reduzierte Viskosität wegen des steigenden Gehalts an **5** nichtlinear mit der Konzentration zu

(Abb. 2a), während die von äquimolaren Lösungen von **1b** und **6** in Aceton nur leicht anstieg (Abb. 2b). Polyelektrolyt-effekte sind also nicht der Hauptgrund für die Viskositäts-änderungen. Die reduzierte Viskosität η_{red} von 1.4 M Lösungen

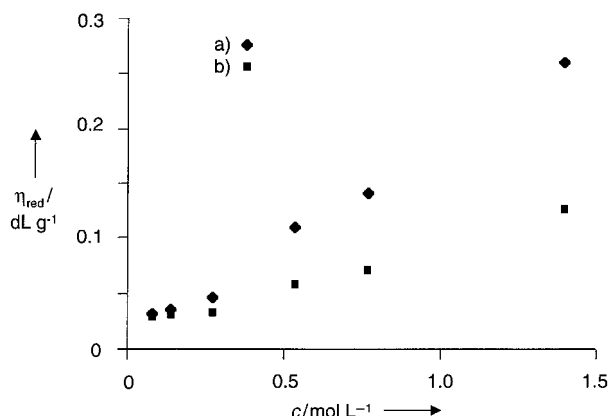


Abb. 2. Reduzierte Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration (Lösungen in Aceton bei 22 °C): a) **3**, b) **1b** und **6** (1:1).

von **5** ($n=14$, Tabelle 1) beträgt 0.26 gegenüber 0.13 dL g^{-1} für Lösungen von **1b** und **6** (1:1), eine 2.0 M Lösung von **3** in Aceton war sogar so viskos, um durch das Viskosimeter zu fließen.^[11] Dies spricht gegen die Anwesenheit signifikanter Mengen kleiner cyclischer Aggregate, weil cyclische Moleküle ein kleineres hydrodynamisches Volumen haben und ihre Lösungen daher eine niedrigere Viskosität als entsprechende lineare Moleküle.^[12]

Zwei orangerote Proben von amorphem **5**, die durch Gefriertrocknen einer 0.1 und einer 1.0 M Lösung von **3** in Aceton erhalten wurden,^[13] wurden durch Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) untersucht. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) lagen bei 42.1 bzw. 58.3 °C. Proben von **3**, die aus Wasser umkristallisiert wurden (in dem keine Selbstorganisation stattfindet), sind dagegen kristallin und schmelzen bei 80.3 °C. Die amorphe Struktur der aus Aceton erhaltenen Proben weist auf kettenförmige Polymere hin. Auch der höhere T_g -Wert von **5**, das aus der konzentrierteren Lösung erhalten wurde, ist im Einklang mit einem höheren Aggregationsgrad n .

Zur Absicherung des Vorliegens selbstorganisierter, kettenförmiger Aggregate wurde **5** massenspektrometrisch untersucht: Das Fast-atom-bombardment (FAB)-Massenspektrum^[14] von **5** (Abb. 3) enthält Peaks bei $m/z=3896$ und 3751 , die dem Tetramer ($n=4$, $[M_4 - \text{PF}_6]^+$ und $[M_4 - 2\text{PF}_6]^+$) zuzuordnen sind. Die Peaks bei $m/z=2886$ und 2741 weisen auf das Trimer hin ($n=3$, $[M_3 - \text{PF}_6]^+$ und $[M_3 - 2\text{PF}_6]^+$). Weiterhin detektierten wir Peaks des Dimers sowie des Monomers ($[M_2 - \text{PF}_6]^+$, $[M_2 - 2\text{PF}_6]^+$, $[M - \text{PF}_6]^+$ und $[M - 2\text{PF}_6]^+$).

Wir haben hier gezeigt, daß das heteroditope Molekül **3** in Lösung sofort unter Bildung pseudooligomerer und pseudopolymerer, kettenförmiger Pseudorotaxane selbstassoziiert. Zur Zeit untersuchen wir, ob dieses auf nichtbindenden Wechselwirkungen beruhende Konzept auf andere neuartige, selbstorganisierende Nanostrukturen ausgedehnt werden kann.

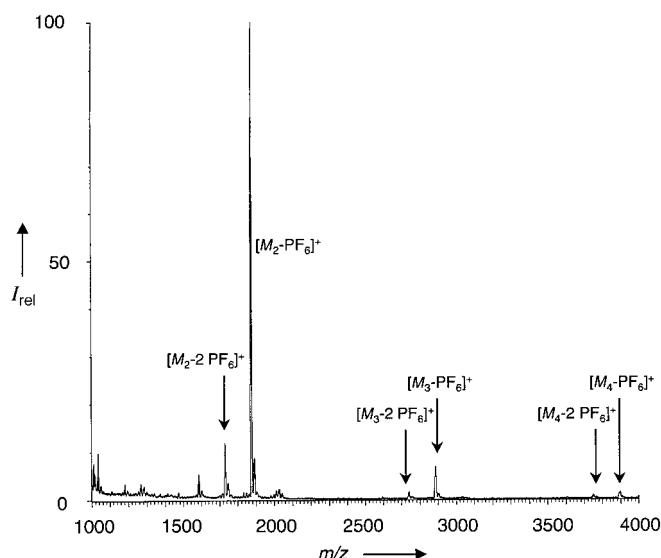


Abb. 3. FAB-Massenspektrum des selbstorganisierten Pseudooligomers **5**.

Experimentelles

3: In einem 50-mL-Rundkolben wurden **1a**^[5] (0.35 g, 0.56 mmol) und **2** (0.18 g, 0.57 mmol) in MeCN (20 mL) 24 h zum Sieden erhitzt. Die orangefarbene Lösung wurde in Diethylether gegossen; dabei fiel ein gelber Feststoff aus, der in Wasser gelöst wurde. Es wurde solange NH_4PF_6 -Lösung zugegeben, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildete. Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkristallisiert (0.50 g eines gelben Feststoffs, 89% Ausbeute), Schmp. = 79–80°C. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 22°C): δ = 3.55 (16H, m), 3.70 (8H, t, J = 3.2 Hz), 4.00 (4H, t, J = 3.2 Hz), 4.07 (4H, t, J = 3.2 Hz), 4.21 (3H, s), 5.77 (2H, s), 6.44–6.47 (3H, m), 6.60 (1H, s), 6.80 (2H, s), 7.10 (1H, t, J = 3.6 Hz), 8.69 (2H, d, J = 6.4 Hz), 8.72 (2H, d, J = 6.4 Hz), 9.25 (2H, d, J = 6.4 Hz), 9.48 (2H, d, J = 6.4 Hz); C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{P}_2$: C 47.63, H 5.00; gef.: C 47.35, H 5.02.

Eingegangen am 7. Oktober 1997,
veränderte Fassung am 20. Mai 1998 [Z11013]

Stichwörter: Kronenverbindungen • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Rotaxane • Supramolekulare Chemie

- [1] a) A. Klug, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 579–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 565–582; b) D. Philp, J. F. Stoddart, *ibid.* **1996**, 108, 1242–1286 bzw. **1996**, 35, 1154–1196.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319; b) C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6409–6411; c) C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1991**, 113, 712–713; d) J. A. Zerowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1992**, 114, 5473–5475; e) C. T. Seto, G. M. Whitesides, *ibid.* **1993**, 115, 905–916; f) A. Harada, K. Li, M. Kamachi, *ibid.* **1994**, 116, 3192–3196; g) A. Harada, K. Li, M. Kamachi, *Nature* **1994**, 370, 126–128.
- [3] a) P. R. Ashton, J. Huff, S. Menzer, I. W. Parsons, J. A. Preece, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 31–44; b) M. Asakawa, P. R. Ashton, S. Menzer, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1996**, 2, 877–893; c) D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *ibid.* **1997**, 3, 99–104; d) P. R. Ashton, S. E. Boyd, D. G. Claessens, R. E. Gillard, S. Menzer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1997**, 3, 788–798; e) A. Mirzozian, A. E. Kaifer, *ibid.* **1997**, 3, 1052–1058; f) 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. Ricketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *ibid.* **1997**, 3, 152–170.
- [4] Selbstorganisation eines monosubstituierten β -Cyclodextrins im Festkörper zu einem polymeren Aggregat, bei dem sich der *tert*-Butylsulfonylrest im Hohlraum des Cyclodextrins befindet: K. Hirotsu, T. Higuchi, K. Fujita, T. Ueda, A. Shinoda, T. Imoto, I. Tabushi, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 1143–1144. Schon 1977 beschrieben Cram et al. die Bildung von Polymeren durch Komplexierung von Bis(kronenethern) mit α,ω -Diammoniumsalzen: R. C. Helgeson, T. L. Tarnowski, J. M. Timko, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6411–6418.
- [5] H. W. Gibson, D. S. Nagvekar, N. Yamaguchi, F. Wang, W. S. Bryant, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4798–4803.
- [6] Die chemische Verschiebung von H_g in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der drei verdünnten Lösungen von **3** (6.5×10^{-5} , 3.1×10^{-5} und 1.6×10^{-5} M, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) betrug δ = 6.335. Diesen Wert ordneten wir daher δ_u zu. Eine verdünnte Lösung von **3** (5.0×10^{-4} M, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) wurde nach und nach mit **6** gesättigt. Dabei wird **6** wegen der Ähnlichkeit mit der Paraquateinheit von **3** in gleicher Weise an den Kronenether-Rest gebunden, und das Heterodimer **7** entsteht (Schema 2). Die chemische Verschiebung von H_g von **3** in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden konzentriertesten Lösungen von **6** (2.5×10^{-1} und 5.0×10^{-1} M, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) betrug δ = 5.825. Dieser Wert wurde δ_c zugeordnet. Nach Messung von δ_o konnte p berechnet werden.
- [7] Das Signal der Methylgruppe von **5** ist in konzentrierteren Lösungen (2.0 M, Abb. 1) stark hochfeldverschoben ($\delta \approx 0.2$). Auch beim Signal der Methylgruppe von **6** tritt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konzentrierterer Lösungen (z.B. 2.0 M) von **1b** und **6** (1:1, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) eine deutliche Hochfeldverschiebung auf, die mit der erhöhten PF_6^- -Konzentration erklärt werden kann. Dies wurde verifiziert, indem eine Lösung von **6** in Aceton (1.0×10^{-2} M) mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen von NBu_4PF_6 (1.0×10^{-1} bis 2.0 M) versetzt und die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen wurden. Auch in diesem Fall war die Hochfeldverschiebung der Methylgruppe um so ausgeprägter, je höher die Konzentration an PF_6^- war. Im Unterschied dazu ist die chemische Verschiebung der Protonen der Phenylgruppe von **6** unabhängig von der PF_6^- -Konzentration. Die chemische Verschiebung von H_g (Abb. 1) wird also nur durch die Komplexbildung beeinflusst, und das Ausmaß p der Komplexbildung kann aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten berechnet werden.
- [8] Nahezu identische Resultate wurden bei der Auswertung der NMR-Signale von H_f erhalten.
- [9] Der Ausdruck $n = 1/(1-p)$ basiert auf der Annahme, daß keine Donor- und Acceptorstellen durch Ringmoleküle verbraucht werden. Aus der Polymerchemie kovalenter Verbindungen ist bekannt, daß der Bruchteil cyclischer Moleküle, die bei hohen Konzentrationen (z.B. 1.0 M) gebildet werden, sehr klein ($< 3\%$) ist und bevorzugt kettenförmige Makromoleküle entstehen. Für Übersichten über die Bedeutung der Cyclisierung gegenüber der Kettenpolymerisation: a) G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1991**, S. 73; b) S. C. Hamilton, J. A. Semlyen, *Polymer* **1997**, 38, 1685–1691. Vor allem bei hohen Konzentrationen ist die Annahme des Fehlens cyclischer Komplexe also gerechtfertigt.
- [10] S. Glasstone, D. Lewis, *Elements of Physical Chemistry*, 2. Aufl., Van Nostrand, New York, **1960**, S. 597–598.
- [11] Aus sehr konzentrierten Lösungen in Aceton (> 2.0 M) können sogar Fäden gezogen werden. Auch dies ist ein Hinweis auf eine beträchtliche Kettenlänge der Aggregate, aus der Polymereigenschaften resultieren.
- [12] a) K. Dodgson, J. A. Semlyen, *Polymer* **1977**, 18, 1265–1268; b) G. Hild, C. Strazielle, P. Rempp, *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 721–727.
- [13] Die Lösungen wurden langsam auf -95°C abgekühlt und in einem Aceton/Ethanol-Kältebad mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Das Lösungsmittel wurde dann im Hochvakuum entfernt, und es wurden orangefarbene Feststoffe erhalten. Bei 1.0×10^{-1} und 1.0 M Lösungen in Aceton wurde das NMR-Signal von H_g im Temperaturbereich von -20°C bis knapp oberhalb des Gefrierpunkts des Lösungsmittels (-94°C) unverändert bei δ = 5.944 bzw. 5.862 detektiert, was Werten von $n = 4.3$ bzw. 14 entspricht.
- [14] Eine 5.0×10^{-1} M Lösung von **3** in Aceton ($n = 5.6$, Tabelle 1) wurde auf dem Probenkopf mit dem Matrixmaterial (3-Nitrobenzylalkohol) vermischt, es wurde sofort ein Spektrum im Positiv-Ionen-Modus aufgenommen. Die relative Intensität der Peaks von $[\text{M}_4 - \text{PF}_6]^+$, $[\text{M}_3 - \text{PF}_6]^+$ und $[\text{M}_2 - \text{PF}_6]^+$ betrug 0.29, 1.4 und 22% derjenigen des Basispeaks $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$.