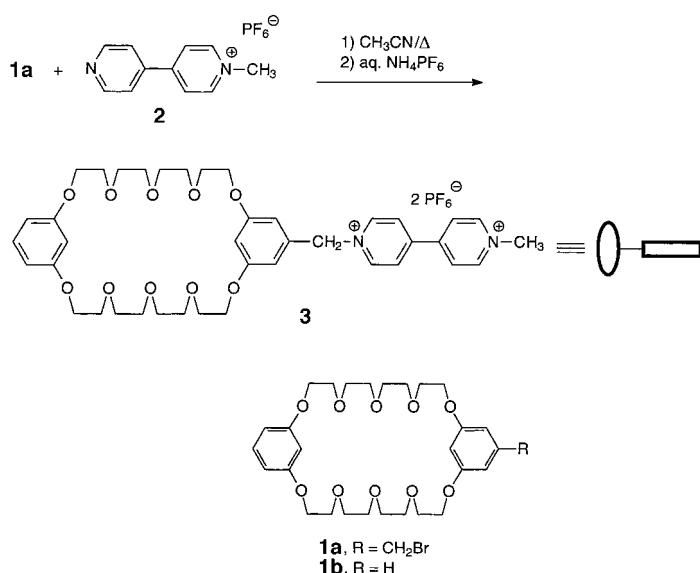


## Selbstorganisation eines heteroditopen Moleküls zu linearen Aggregaten in Lösung\*\*

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.<sup>[1]</sup> In den letzten Jahrzehnten gelingt es Chemikern immer besser, nichtbindende Wechselwirkungen in ähnlicher Weise zum Aufbau supramolekularer Architekturen zu nutzen.<sup>[2]</sup> Die vielseitige und effiziente Einsetzbarkeit dieser nichtbindenden Kräfte<sup>[3]</sup> regte uns zum Design und zur Synthese eines heteroditopen Moleküls an, das in Lösung kettenförmige oligo- und polymolekulare Aggregate **5** bildet.<sup>[4]</sup>

Die Synthese von **3** aus **1a**<sup>[5]</sup> ist in Schema 1 wiedergegeben. Dem Kalottenmodell von **3** nach sollte die Verbindung recht-



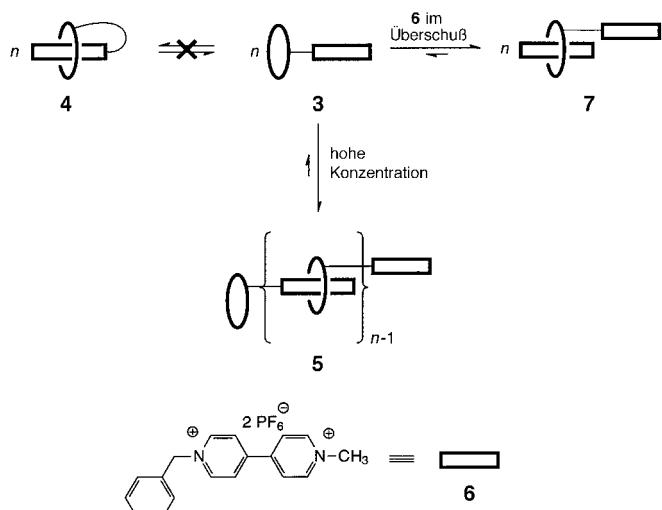
Schema 1. Synthese des heteroditopen Moleküls **3**.

starr sein; eine Verformung der Paraquatseinheit 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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3** in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  bei  $22^\circ\text{C}$  sind konzentrationsabhängig; sie spiegeln die Beteiligung schnell

[\*] 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](mailto: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  $^1\text{H-NMR}$ -Daten.



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

austauschender, nichtkovalerter Wechselwirkungen in Lösung wider (Abb. 1). Wir verfolgten die chemische Verschiebung des Protons  $H_1$  im Innern des Kronenether-Hohlraums.

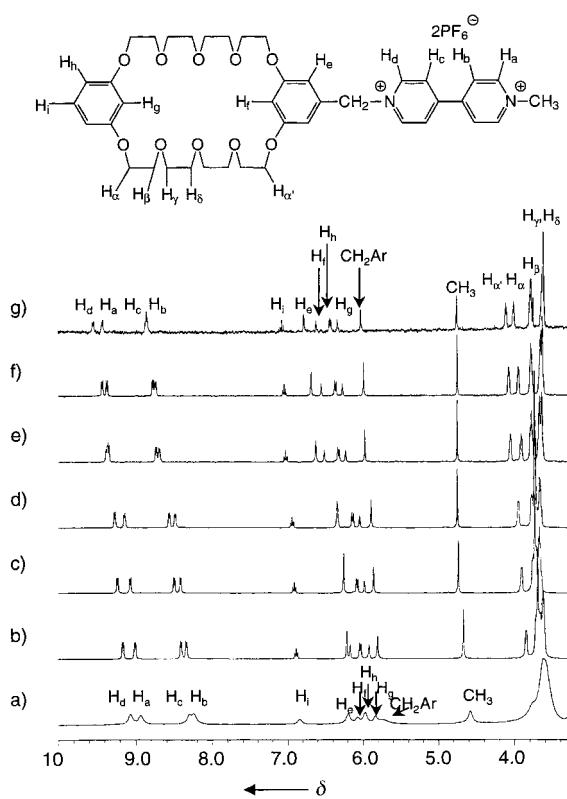


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 22 °C) von **3** bei verschiedenen Konzentrationen: a) 2.0 M, b)  $5.0 \times 10^{-1}$  M, c)  $5.0 \times 10^{-2}$  M, d)  $1.0 \times 10^{-2}$  M, e)  $1.0 \times 10^{-3}$  M, f)  $5.0 \times 10^{-4}$  M, g)  $6.3 \times 10^{-5}$  M.

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

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

chemischen Verschiebungen des komplexierten und des freien Wirts berechnet werden. Dabei ist  $\delta_c$  die chemische Verschiebung in einer Lösung, in der die Kronenether-Reste zu 100% komplexiert sind,  $\delta_u$  diejenige freier Kronenether-Reste und  $p$  der Bruchteil der komplexierten Kronenether-Reste.<sup>[6, 7]</sup> 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.<sup>[8]</sup> 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  $\delta_0$  des NMR-Signals<sup>[a]</sup> von  $H_g$ .

$c_0(3) [\text{M}]$	$\delta_0$	$p$	$n$
2.0	5.839	0.98	50
1.4	5.862	0.93	14
1.0	5.881	0.89	9.1
$5.0 \times 10^{-1}$	5.918	0.82	5.6
$1.0 \times 10^{-1}$	5.964	0.73	3.7
$6.7 \times 10^{-2}$	5.974	0.71	3.4
$5.0 \times 10^{-2}$	5.977	0.70	3.3
$1.0 \times 10^{-2}$	6.041	0.58	2.4
$1.0 \times 10^{-3}$	6.227	0.21	1.3
$5.0 \times 10^{-4}$	6.268	0.13	1.1

[a] 400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 22 °C.

nichtkovalent gebundene Polymere entstehen.<sup>[9]</sup> Aus der Molmasse von **3**, 1010 g mol<sup>-1</sup>, erhält man für  $n=50$  eine Molmasse von 50500 g mol<sup>-1</sup>.

Das <sup>1</sup>H-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 <sup>1</sup>H-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  $H_a$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  und den Protonen der Paraquat-einheit ( $H_a$ – $H_d$ ) sowie den benzylischen 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.<sup>[10]</sup> 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). Polyelektrolyteffekte sind also nicht der Hauptgrund für die Viskositätsänderungen. Die reduzierte Viskosität  $\eta_{\text{red}}$  von 1.4 M Lösungen

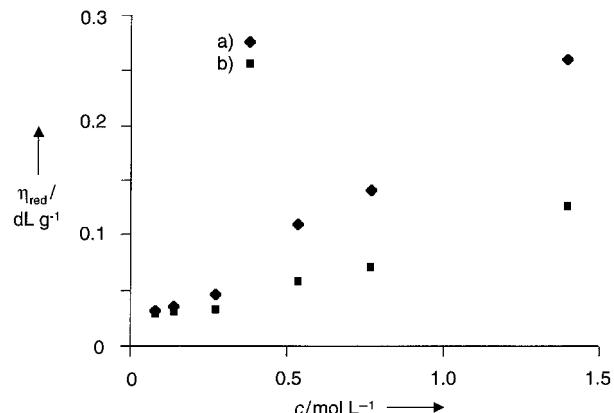


Abb. 2. Reduzierte Viskosität in Abhängigkeit von der Konzentration (Lösungen in Aceton bei 22 °C): a) **3**, b) **1b** und **6** (1:1).

von **5** ( $n=14$ , Tabelle 1) beträgt 0.26 gegenüber 0.13 dL g<sup>-1</sup> für Lösungen von **1b** und **6** (1:1), eine 2.0 M Lösung von **3** in Aceton war sogar zu viskos, um durch das Viskosimeter zu fließen.<sup>[11]</sup> 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.<sup>[12]</sup>

Zwei orangefarbene Proben von amorphem **5**, die durch Gefriertrocknen einer 0.1 und einer 1.0 M Lösung von **3** in Aceton erhalten wurden,<sup>[13]</sup> 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-bombardmentFAB-Massenspektrum<sup>[14]</sup> 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.

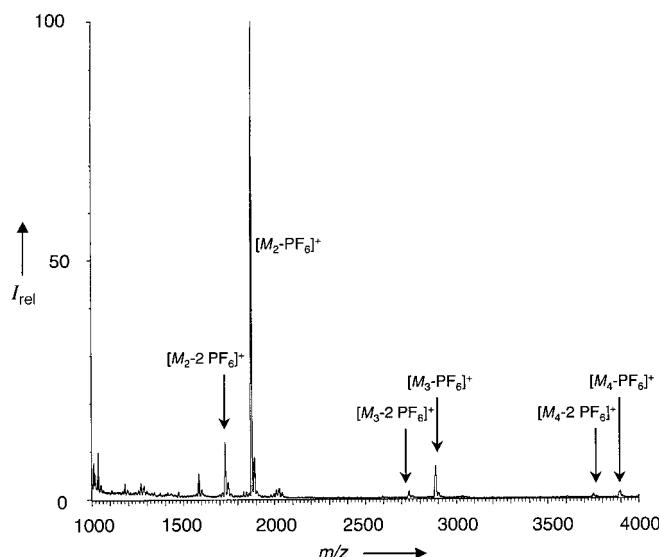


Abb. 3. FAB-Massenspektrum des selbstorganisierten Pseudooligomers 5.

### Experimentelles

**3:** In einem 50-mL-Rundkolben wurden **1a**<sup>[5]</sup> (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<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-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. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 22 °C): δ = 3.55 (1H, 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 C<sub>40</sub>H<sub>52</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>P<sub>2</sub>: 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. Zerioski, 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. Mirzoian, 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  $\beta$ -Cyclodextrins im Festkörper zu einem polymeren Aggregat, bei dem sich der *tert*-
- [5] H. W. Gibson, D. S. Nagarkar, N. Yamaguchi, F. Wang, W. S. Bryant, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4798–4803.
- [6] Die chemische Verschiebung von H<sub>g</sub> in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der drei verdünntesten Lösungen von **3** ( $6.5 \times 10^{-5}$ ,  $3.1 \times 10^{-5}$  und  $1.6 \times 10^{-5}$  M, [D<sub>6</sub>]Aceton) betrug  $\delta = 6.335$ . Diesen Wert ordnen wir daher  $\delta_u$  zu. Eine verdünnte Lösung von **3** ( $5.0 \times 10^{-4}$  M, [D<sub>6</sub>]Aceton) wurde nach und nach mit **6** gesättigt. Dabei wird **6** wegen der Ähnlichkeit mit der Paraquatineinheit von **3** in gleicher Weise an den Kronenether-Rest gebunden, und das Heterodimer **7** entsteht (Schema 2). Die chemische Verschiebung von H<sub>g</sub> von **3** in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden konzentriertesten Lösungen von **6** ( $2.5 \times 10^{-1}$  und  $5.0 \times 10^{-1}$  M, [D<sub>6</sub>]Aceton) betrug  $\delta = 5.825$ . Dieser Wert wurde  $\delta_c$  zugeordnet. Nach Messung von  $\delta_c$  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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konzentrierterer Lösungen (z. B. 2.0 M) von **1b** und **6** (1:1, [D<sub>6</sub>]Aceton) eine deutliche Hochfeldverschiebung auf, die mit der erhöhten PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Konzentration erklärt werden kann. Dies wurde verifiziert, indem eine Lösung von **6** in Aceton ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) mit unterschiedlich konzentrierten Lösungen von NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> ( $1.0 \times 10^{-1}$  bis 2.0 M) versetzt und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen wurden. Auch in diesem Fall war die Hochfeld-Verschiebung der Methylgruppe um so ausgeprägter, je höher die Konzentration an PF<sub>6</sub><sup>-</sup> war. Im Unterschied dazu ist die chemische Verschiebung der Protonen der Phenylgruppe von **6** unabhängig von der PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Konzentration. Die chemische Verschiebung von H<sub>g</sub> (Abb. 1) wird also nur durch die Komplexbildung beeinflußt, und das Ausmaß  $p$  der Komplexbildung kann aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten berechnet werden.
- [8] Nahezu identische Resultate wurden bei der Auswertung der NMR-Signale von H<sub>f</sub> 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. Rempf, *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 721–727.
- [13] Die Lösungen wurden langsam auf  $-95^{\circ}\text{C}$  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  $1.0 \times 10^{-1}$  und 1.0 M Lösungen in Aceton wurde das NMR-Signal von H<sub>g</sub> im Temperaturbereich von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis knapp oberhalb des Gefrierpunkts des Lösungsmittels ( $-94^{\circ}\text{C}$ ) unverändert bei  $\delta = 5.944$  bzw. 5.862 detektiert, was Werten von  $n = 4.3$  bzw. 14 entspricht.
- [14] Eine  $5.0 \times 10^{-1}$  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 [M<sub>4</sub> - PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, [M<sub>3</sub> - PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> und [M<sub>2</sub> - PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> betrug 0.29, 1.4 und 22 % derjenigen des Basispeaks [M - PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>.