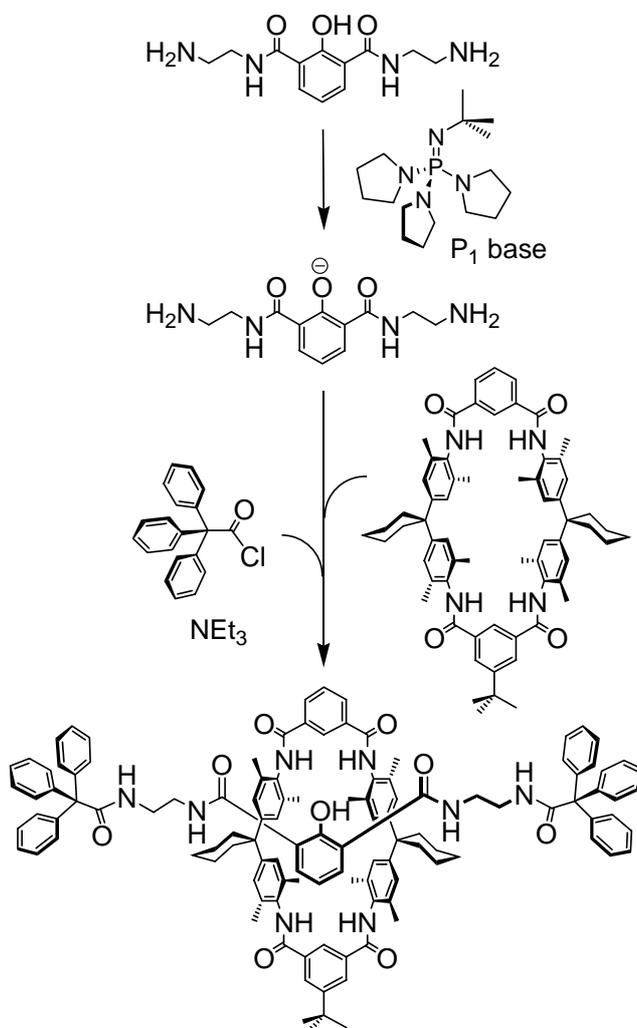


Vorlesung Physikalisch-Organische und Supramolekulare Chemie

Prof. Dr. Christoph A. Schalley

Quickie Nr. 22:

In der Abbildung ist die Synthese eines Rotaxans gezeigt, also einer fadenförmigen Achse, die durch einen Macrocyclus gefädelt wurde und an beiden Enden je eine Stoppergruppe trägt, die zu groß ist, um eine Abfädelung zuzulassen. Die Synthese wird in Dichlormethan durchgeführt.



- a) Warum wird das Achsenmittelstück deprotoniert? Warum mit Schwesingers ziemlich kompliziert zu handhabenden P₁-Base (pK_a ca. 36)?

- b) Warum wird die Reaktion in Dichlormethan durchgeführt? Beschreiben Sie genau, wie in der Synthese dafür gesorgt wird, dass die Achse durch den Makrocyclus durchgefädelt wird!
- c) Geben Sie verschiedene Methoden an, wie Sie die durchgefädelte Topologie nachweisen können! Woran erkennen Sie jeweils, dass die Achse durch den Makrocyclus hindurch sticht?
- d) Die Achse ist symmetrisch und der Reif kann auf beiden Diamidstationen über nicht-kovalente Wechselwirkungen binden. Geben Sie an, wie er dort bindet! Wie würden Sie untersuchen, ob und mit welcher Geschwindigkeit er zwischen beiden Stationen hin- und herpendelt?

In the Figure, a synthesis of a rotaxane is shown, i.e. a thread-like molecule penetrating through a macrocycle, which is stoppered at both ends through a bulky stopper group. The synthesis is done in dichloromethane.

- a) Why is the deprotonation of the axle center piece necessary? Why is it done with Schwesingers rather difficult to handle P_1 base (pK_a ca. 36)?
- b) Why is the reaction done in dichloromethane? Describe precisely how this synthetic procedure makes sure that the axle is threaded through the macrocycle!
- c) Discuss different methods, how you could provide evidence for the threaded topology! How do you recognize the axle to be threaded for each of them?
- d) The axle is symmetrical and the wheel can bind to both two diamide stations by non-covalent bonding. Explain, how it binds! How would you examine whether and with what rate it can shuttle back and forth?