

welchem die proximalen Bindungen verkürzt und die distalen Bindungen verlängert sind<sup>[20]</sup>. Die Elektronendonatorwirkung der Spirocyclopropangruppen in **4** beeinflusst aber nicht die C≡C-Bindungslänge.

Die UV-Spektren des Grundchromophors 1,4-Dicyclopropylbutadiin, des acyclischen Dehydrotrimers **10** und der Makrocyclen **4** und **12** sind im langwelligeren Bereich überraschend ähnlich, mit bathochromen Verschiebungen von 2 nm für die Absorptionsmaxima von **4** und **12** (Abb. 2). Die intensiven Hauptabsorptionen bei 200–220 nm ( $\epsilon = 250\,000\text{--}450\,000$ ) sind jedoch signifikant verschieden. Man beobachtet eine bathochrome Verschiebung des Hauptmaximums beim Übergang von 1,4-Dicyclopropylbutadiin zu **10**, und diese Absorption spaltet sich bei den Makrocyclen **4** und **12** interessanterweise in zwei überlappende Banden auf, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß. Dies muß auf die erwartete erhöhte homokonjugative Wechselwirkung zwischen den Ethinyl-Einheiten in **4** und **12** zurückgehen, zumal derartige Effekte in den UV-Spektren der analogen permethylierten Makrocyclen **1** und **2** nicht beobachtet werden.

Das „aufgeblasene“ [6]Röten **4** hat noch eine weitere ungewöhnliche Eigenschaft: Wenn es zu heftig mit einem Spatel oder Pistill berührt oder von einer fallenden Metallkugel getroffen wird, verpufft es mit Flammenerscheinung und gibt schwarzen Ruß. Diese Schlagempfindlichkeit muß mit der Anwesenheit der sechs dreigliedrigen Ringe zusammenhängen, denn eine analoge Empfindlichkeit ist für die permethylierten Derivate **2** nicht beobachtet worden<sup>[41]</sup>.

Eingegangen am 13. November 1993 [Z 6498]

- [1] a) L. T. Scott, G. J. DeCicco, J. L. Hyun, G. Reinhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7760; b) L. T. Scott, G. J. DeCicco, J. L. Hyun, G. Reinhardt, *ibid.* **1985**, *107*, 6546.
- [2] K. N. Houk, L. T. Scott, N. G. Rondan, D. C. Spellmeyer, G. Reinhardt, J. L. Hyun, G. J. DeCicco, R. Weiss, M. H. M. Chen, L. S. Bass, J. Clardy, F. S. Jorgensen, T. A. Eaton, V. Sarkozi, C. M. Petit, L. Ng, K. D. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6556.
- [3] L. T. Scott, M. J. Cooney, D. W. Rogers, K. Dejoongruang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7244; siehe auch: L. J. Schaad, B. A. Hess Jr., L. T. Scott, *J. Phys. Org. Chem.* **1993**, *6*, 316.
- [4] L. T. Scott, M. J. Cooney, D. Johnels, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4054.
- [5] A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 809.
- [6] C. Otte, R. Gleiter, L. T. Scott, A. de Meijere, unpublierte Ergebnisse.
- [7] a) M. Eckert-Maksic, R. Gleiter, N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 371; b) R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Adv. Strain Org. Chem.* **1992**, *2*, 143.
- [8] N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, R. Gleiter, M. Eckert-Maksic, *Zh. Org. Khim.* **1986**, *22*, 110; *J. Org. Chem. USSR* **1986**, *22*, 95.
- [9] H.-C. Militzer, S. Schömenauer, C. Otte, C. Puls, J. Hain, S. Bräse, A. de Meijere, *Synthesis* **1993**, 998.
- [10] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769.
- [11] Siehe: P. Cadiot, W. Chodkiewicz in *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), M. Dekker, New York **1969**, S. 630 ff.
- [12] Diese Bedingungen für die oxidative Kupplung von terminalen Acetylenen wurden übernommen von: D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544.
- [13] Die relative Molekülmasse von **4**, aber nicht die von **12**, konnte mit der matrix-assistierten Laserdesorptions-Flugzeitmassenspektrometrie (MALD-TOF-MS) (9-Nitroanthracen-Matrix) bestimmt werden. Wir danken Herrn Armen Boldi und Prof. Dr. François Diederich, ETH Zürich, für diese Messungen.
- [14] Strukturbestimmung von **4**: Diffraktometer Nicolet R 3 m/V,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ , Graphit-Monochromator, Wyckoff-Scan,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ , Direkte Methode (SHELXTL-PLUS). Kristalldimensionen:  $0.65 \times 0.52 \times 0.45 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 200 \text{ K}$ ; Zelldimensionen:  $a = 6.053(2)$ ,  $b = 21.121(8)$ ,  $c = 15.161(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.34(2)^\circ$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$ . 3397 unabhängige Reflexe, davon 2566 beobachtet ( $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ), 229 Parameter zur Strukturverfeinerung, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop,  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.047$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400451 angefordert werden.
- [15] R. Kahn, R. Fourme, D. André, M. Renaud, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 131.

- [16] T. Prangé, C. Pascard, A. de Meijere, U. Behrens, J.-P. Barnier, J.-M. Conia, *Nouv. J. Chim.* **1980**, *4*, 321.
- [17] R. Boese, T. Haumann, S. Kozhushkov, A. de Meijere, unpublierte Ergebnisse.
- [18] R. Pearson, Jr., A. Choplin, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 4859; R. Pearson, Jr., A. Choplin, V. W. Laurie, J. Schwartz, *ibid.* **1975**, *62*, 2949, zit. Lit.
- [19] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907; H. Günther, *ibid.* **1970**, 5173.
- [20] R. Boese, T. Miebach, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1743. Siehe auch: R. Boese, *Adv. Strain Org. Chem.* **1992**, *2*, 191.

## Cellulose in Schweizers Reagens: ein stabiler, polymerer Metallkomplex hoher Kettensteifheit\*\*

Walther Burchard\*, Norbert Habermann, Peter Klüfers\*, Bernd Seger und Ulf Wilhelm

Cellulose ist derjenige biogene Rohstoff, den uns die Natur in der größten Menge zur Verfügung stellt. Die Suche nach Lösungsmitteln für Cellulose war stets auch eine nach neuen Nutzungsmöglichkeiten, sie diente aber auch der chemischen und physikalischen Charakterisierung der Cellulose. Eines der am längsten bekannten Lösungsmittel für Cellulose ist Schweizers Reagens, eine wäßrig-ammoniakalische Lösung von Kupfer(II)-hydroxid („Cuoxam“). Nach seiner Entdeckung in der Mitte des vorigen Jahrhunderts<sup>[1]</sup> wird es seit der Jahrhundertwende im Kupferseideprozeß eingesetzt, nach dessen alkalischer Variante vor allem Membranen aus (modifizierter) Cellulose für die Hämodialyse und für die Hämofiltration ersponnen werden<sup>[2]</sup>. In der Polymeranalytik wird Cuoxam ebenso wie „Cuen“ – Kupfer(II)-hydroxid in wäßrigem Ethylendiamin (en) – zur Bestimmung des Polymerisationsgrades von Cellulose verwendet.

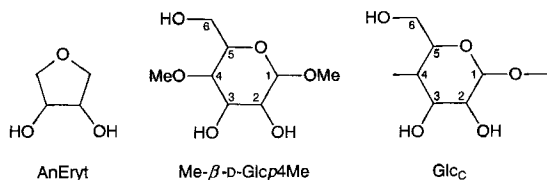
Die zahlreichen Vermutungen zu den molekularen Grundlagen sowohl des Kupferseideprozesses wie auch der polymeranalytischen Verwendung sind experimentell weitgehend nicht belegt. So haben wir erst vor kurzem zeigen können, daß Kohlenhydrate in wäßrig-alkalischer Lösung bei Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen mehrfach deprotoniert werden und Chelatkomplexe aufbauen<sup>[3]</sup>. Wir berichten nun über eine erste Untersuchung von Lösungsgleichgewichten in den beiden Systemen Polyol/Cu<sup>II</sup>/NH<sub>3</sub> und Polyol/Cu<sup>II</sup>/en, über erste Lichtstreuversuche an Cellulose in Cuoxam und über ein Strukturmodell des Cellulose-Kupfer-Komplexes, mit dessen Hilfe die koordinationschemischen Größen mit den polymerchemischen Parametern verknüpft werden können.

Bildungskonstanten von Polyol-Kupfer-Komplexen wurden für die Polyole Anhydroerythrit (*meso*-Oxolan-3,4-diol; AnEryt) und Methyl-4-O-methyl- $\beta$ -D-glucopyranosid (Me- $\beta$ -D-Glcp4Me) – letzteres wurde wegen der engen strukturellen Beziehung zu Cellulose eingesetzt – durch Spektralphotometrie bestimmt<sup>[4]</sup>. Die Formeln zeigen die beiden Polyole neben einer

[\*] Prof. Dr. W. Burchard, Dipl.-Chem. B. Seger  
Institut für Makromolekulare Chemie der Universität  
Sonnenstraße 5, D-79104 Freiburg  
Telefax: Int. + 761/276453

Prof. Dr. P. Klüfers, Dr. N. Habermann, Dr. U. Wilhelm  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4290

[\*\*] Polyol-Metall-Komplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Förderkennzeichen 0319368A) und der Akzo AG, Wuppertal, gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Zuberbühler, Basel, für seine intensive Unterstützung und für eine erweiterte Fassung des Programms SPECFIT. – 6. Mitteilung: M. Klaassen, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 175–178.



Monomereinheit der Cellulose aus dem Ketteninnern (Anhydroglucose, GlcC).

Tabelle 1 faßt für das System  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{NH}_3/\text{AnEryt}$  (1/500/3),  $c_0(\text{Cu}) = 1 \text{ mM}$ , die Konstanten zusammen, die für die Berechnung der Verteilungskurven eingesetzt wurden; Abbildung 1 zeigt links die Speziesverteilung<sup>[5]</sup> als Funktion des pH-Wertes. Bis zu  $\text{pH} \approx 11$  liegen die bekannten Ammin-Kupfer-Komplexe als Hauptspezies vor, bei höherem pH aber wird das Polyol doppelt deprotoniert und das gebildete *meso*-Oxolandiolat(2-)-Ion verdrängt Ammoniak unter Bildung des ternären Komplexes  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\text{AnErytH}_{-2})]$ . Die Bildung des AnErytH<sub>-2</sub>-Liganden in wäßriger Lösung steht im Einklang mit der Bildung kristalliner Oxolandiolato(2-)-cuprate aus wäßrigem Medium<sup>[13]</sup>.

Die unerwartete thermodynamische Stabilität von Polyolato-Kupfer-Komplexen wird durch den rechten Teil von Abbildung 1

Tabelle 1. Indices der Formel  $\text{Cu}_i(\text{NH}_3)_j(\text{AnErytH}_{-2})_k\text{H}_l$ , gemischte Beständigkeitskonstanten („Brønsted-Konstanten“) als  $\log \beta$  und  $\lambda_{\text{max}}$  [nm], in Klammern:  $\epsilon_{\text{max}}$  [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ] [a]. Es gilt (ohne Ladungen):

$$\beta = \frac{c([\text{Cu}_i(\text{NH}_3)_j(\text{AnErytH}_{-2})_k\text{H}_l])}{c(\text{Cu})c^i(\text{NH}_3)c^j(\text{AnErytH}_{-2})c^k(\text{H})}$$

Für die Berechnung der Teilchenverteilung verwendete Konstanten nichtfarbiger Teilchen: 0101 9.53 [b], 0011 13.6 (geschätzt), 0012 27.0 (1. Stufe nach der Methode von Michaelis [c] bestimmt), 000 - 1 14.0;  $I_0 = 0.75 \text{ M}$  (Ammoniumsulfat).

<i>ijkl</i>	$\log \beta$	$\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$
1100	4.0	752 (19)
1200	7.4	702 (30)
1300	10.2	642 (42)
1400	12.0	583 (55)
1500	11.1	653 (130)
1210	18.2	611 (44)
1020	22.0	632 (37)
102 - 2	-5.8	687 (38)

[a] Die Werte für die fünf Ammin-Kupfer-Ionen wurden im binären Ammoniak-Kupfer-System bestimmt und bei der Auswertung des ternären Systems sowohl als konstant eingesetzt wie auch als Variable verfeinert. Die maximale Abweichung zwischen den beiden Rechnungen beträgt 0.1 bei  $\log \beta$ , 2 nm bei  $\lambda_{\text{max}}$  und  $2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  bei  $\epsilon$ . [b] I. Nagypál, F. Debreczeni, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *81*, 69–74. [c] L. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 3683–3693.

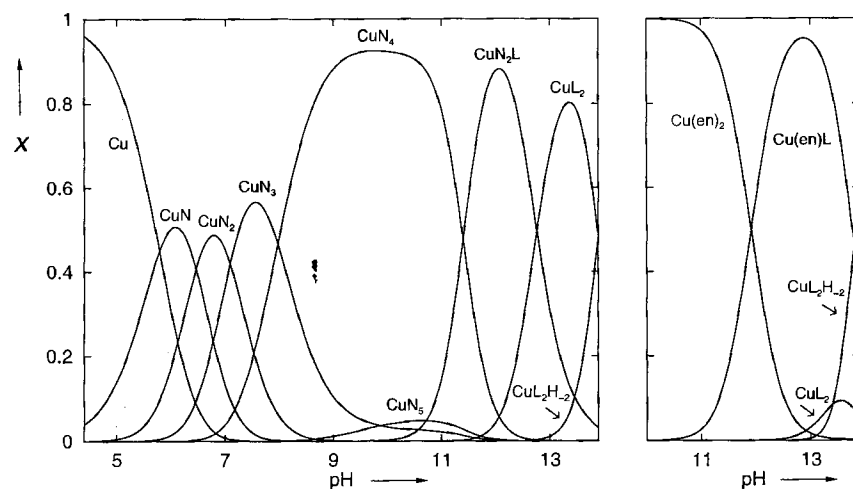


Abb. 1. Links: Molarer Anteil  $x$  einer Spezies bezogen auf die gesamte Kupfermenge in Abhängigkeit vom pH im System  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{NH}_3/\text{AnEryt}$  (1/500/3);  $c_0(\text{Cu}) = 1 \text{ mM}$  und Ionenstärke  $I_0 = 0.75 \text{ mM}$ ; bei der Bezeichnung der einzelnen Spezies steht N für  $\text{NH}_3$  und L für das Dianion des Anhydroerythrits. Rechts: Teilchenverteilung im System  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{en}/\text{AnEryt}$  (1/3/3);  $c_0(\text{Cu}) = 1 \text{ mM}$  und  $I_0 \approx 0$ ;  $\log \beta$ -Werte (Indices bezogen auf die Formel  $\text{Cu}_i(\text{en})_j(\text{AnErytH}_{-2})_k\text{H}_l$ ): 0101 9.93, 0102 16.78 [16]; 1200 18.95, 1110 21.9, 1020 21.6, 102 - 2 - 5.2.

unterstrichen. Im Überschuß der beiden Komponenten AnEryt und en verdrängt AnErytH<sub>-2</sub> ab  $\text{pH} \approx 11$  Ethylendiamin aus dem sehr stabilen  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplex unter Bildung des ternären Komplexes und ab  $\text{pH} \approx 13$  kommt es trotz des en-Überschusses zur Bildung von en-freien Bis(polyolato)cupraten. Die Untersuchung des Systems  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{NH}_3/\text{Me-}\beta\text{-D-Glcp4Me}$  (1/100/1),  $c_0(\text{Cu}) = 1 \text{ mM}$ , bei dem in Anlehnung an cellulosegesättigte Cuoxamlösungen ein äquimolares Kupfer:Polyol-Verhältnis gewählt wurde, zeigt keine neuen Spezies besonderer Stabilität an, auch sind die Konstanten der gebildeten Komplexe mit doppelt deprotoniertem Glucosid den Werten mit AnEryt vergleichbar<sup>[6]</sup>.

Wie liegt nun Cellulose in Schweizers Reagens vor? Die Untersuchungen an einfachen Polyolen legen nahe, das Monomer als  $(\text{NH}_3)_2\text{Cu}(\text{GlcC}_{2,3}\text{H}_{-2})$  mit deprotoniertem O-2 und O-3 zu formulieren. Es ist aufgrund der hohen Stabilität von Polyolato-Kupfer-Komplexen zu erwarten, daß in nicht zu verdünnten Lösungen mit hinreichend hohem pH-Wert die meisten Anhydroglucose-Einheiten komplexiert vorliegen. Grob genäherte Zahlenangaben lassen sich gewinnen, wenn die Bildungskonstanten aus verdünnter Lösung mit dem nötigen Vorbehalt auf die bei der polymerchemischen Charakterisierung üblichen Konzentrationen übertragen werden. Unter den in Abbildung 2 angeführten Bedingungen – es sind dies die Konzentrationen aus den Verdünnungsreihen der weiter unten beschriebenen Lichtstreuversuche – ergibt sich selbst in konzentrierter Ammoniaklösung nahezu vollständige Komplexbildung, die mit abnehmender Diolkonzentration zunimmt. Cellulose in Cuoxam zeigt sich als stabiler, polymerer Metallkomplex.

Ein erstes Modell für die Struktur des polymeren Komplexes kann entworfen werden, wenn die Monomereinheiten nach einem Bauprinzip aneinandergefügt werden, das wir kürzlich an einem entsprechenden Cyclodextrinkomplex beobachtet haben. Dort sind die Alkoxidfunktionen Acceptoren in intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des Typs  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^{-17}$ . Schema 1 (unten) zeigt daher eine Cellulosekette, bei der die Monomereinheiten zusätzlich zur glycosidischen Bindung durch O-6–H $\cdots$ O-2'-Bindungen verknüpft sind. Die Besonderheit der Cellulose ist augenfällig: Beim Cyclodextrinkomplex liegt ein Kompromiß zwischen der Komplexbildung möglichst vieler Kupfer-Ionen und der Stabilisierung der Alkoxidfunktionen durch deren Einbindung in Wasserstoffbrückenbindungen vor. Bei Cellulose hingegen können alle Diolfunktionen in komplexierter Form angenommen werden und außerdem können noch Wasserstoffbrückenbindungen des Typs  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^{-}$  aufgebaut werden. Es ist ferner bemerkenswert, daß hierzu die allge-

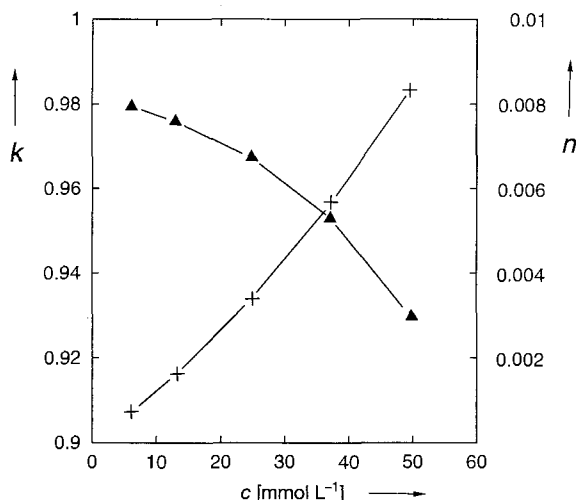
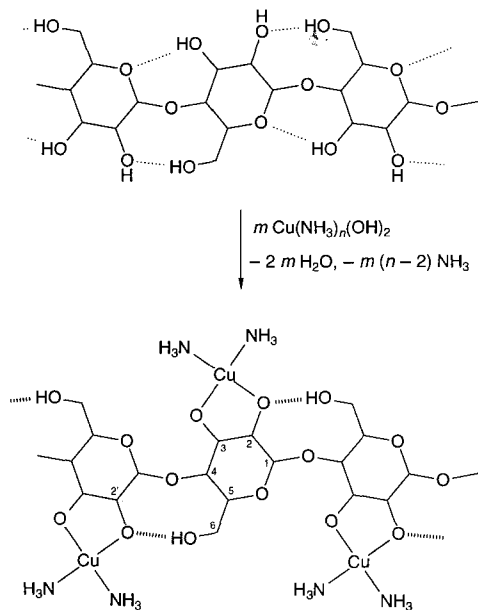


Abb. 2. Komplexierungsgrad  $k$  ( $k$  = Bruchteil der an Metall gebundenen Diol-Einheiten [Dreiecke]) und Vernetzungsgrad  $n$  ( $n = 0.5 \times$  Bruchteil der Diol-Einheiten in Bis(diolato)-Komplexen [Kreuze]) als Funktion der AnEryt-Konzentration  $c$ . Berechnet mit den  $\log \beta$ -Werten aus Tabelle 1 und den für die Lichtstreuungen eingesetzten Konzentrationen (0.1025 M  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 14.7 M  $\text{NH}_3$ , 0.0063–0.0496 M Diol).

mein als zutreffend angenommene Konformation einer Cellulosekette<sup>[8]</sup> (Schema 1 oben) nicht verändert werden muß. Die Zahl der H-Brücken im Komplex ist nach unserem Modell gegenüber Cellulose selbst verringert, die verbleibenden Brücken sind jedoch durch die Deprotonierung des Acceptors verstärkt.



Schema 1.

Es ist zu beachten, daß die Vorstellung eines durch starke H-Brücken in einer Konformation fixierten Polymers nur für solche Abschnitte des Makromoleküls gilt, in denen lückenlos an jeder Anhydroglucose-Einheit ein Kupfer-Ion gebunden ist. Da jedoch der Komplexierungsgrad  $k$  etwas kleiner als 1 ist, treten kupferfreie Monomereinheiten auf, die als Fehlstellen angesehen werden können. Bei diesen nämlich gibt es mehr als eine Konformation, in der  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}^-$ -Brücken möglich sind, die komplexierte Cellulosekette hat an dieser Stelle ein „Gelenk“.

Der Komplexierungsgrad unter den gerade gewählten Versuchsbedingungen ist daher ein wichtiger Parameter für die polymerchemische Charakterisierung, der mit der Kettensteifheit korreliert sein sollte.

Ein zweiter Parameter, der eine Verbindung zwischen der Komplex- und der Polymerchemie schafft, ist der ebenfalls in Abbildung 2 definierte Vernetzungsgrad. Die Analyse der Lösungsgleichgewichte zeigt nämlich, daß selbst bei Kupfer- und Ammoniak-Überschuß immer noch ein kleiner Anteil des Polyols in Form von Bis(polyolato)-Komplexen vorliegt, entsprechend einer Vernetzung von Cellulosesträngen oder Strangabschnitten über Kupfer.

Das hier entworfene Modell kann durch Lichtstreu(LS)-Messungen überprüft werden. Wegen der tiefen Blaufärbung der Kupferkomplexe waren bisher solche LS-Messungen nicht möglich. Uns gelang jetzt die erste derartige Analyse dank eines starken Ar-Ionen-Lasers (Absorptionskorrektur,  $\lambda_0 = 457.9$  nm). Die moderne LS-Technik ermöglicht die Bestimmung eines geometrischen mittleren Molekülradius  $R_g$  und eines über die Hydrodynamik bestimmten Radius  $R_h$ <sup>[9]</sup>. Diese beiden Radien ermöglichen zusammen mit der Winkelabhängigkeit der Streuintensität die Ermittlung der Kettensteifheit. Die Messungen wurden mit Cellulosen verschiedenen Molekulargewichts ausgeführt, wobei eine Polydispersität von  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$  angenommen und berücksichtigt wurde.

In Abbildung 3 ist der Begriff „Kettensteifheit“ verdeutlicht. Bei einer völlig frei beweglichen Kette würde sich ein relativ dichtes Fadenknäuel bilden. Wird die Beweglichkeit der einzel-

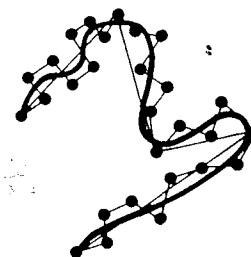


Abb. 3. Schematische Darstellung zur Kettensteifheit (flexible Ketten: kurze Linien zwischen den Punkten; Kette im Kuhn-Modell: lange, dünne Linien; wurmartige Kette: lange, dicke Linie).

nen Kettenglieder (hier der Anhydroglucose-Einheiten) durch Nachbarschaftseffekte behindert, so weitet sich das Knäuel zu einem wurmartigen Faden auf. Für eine mathematische Beschreibung führte Kuhn 1934 eine statistische Vorzugslänge ein<sup>[10]</sup>, die heute als Kuhn-Segmentlänge  $l_k$  bezeichnet wird (lange Linien in Abb. 3). Von dieser größeren Länge, die mehrere Monomereinheiten zu einem nahezu starren Segment zusammenfaßt, wird vorausgesetzt, daß wieder freie Beweglichkeit der neuen Segmente besteht. Eine detaillierte Analyse der Lichtstreudaten<sup>[11]</sup> wurde nach drei Verfahren vorgenommen, die zu übereinstimmenden Ergebnissen führten: 1) aus dem Trägheitsradius  $R_g$  nach Benoit und Doty<sup>[12a]</sup>, 2) aus dem charakteristischen Verhältnis  $C_\infty$  nach Flory<sup>[12b]</sup> und 3) aus der Winkelabhängigkeit der Streuintensität unter Verwendung der Koyama-Theorie<sup>[12c]</sup>. Die Analyse (Einzelheiten des Verfahrens siehe Lit.<sup>[12d]</sup>) ergab eine Kuhn-Segmentlänge von  $l_k = 26 (\pm 6)$  nm, das heißt ca. 50 Monomereinheiten sind zu einem relativ starren Segment zusammengefaßt. Diese Werte finden eine anschauliche Bedeutung beim Vergleich mit den bekannten Werten für Polystyrol mit  $l_k = 2$  nm und etwa 10 Einheiten pro Segment<sup>[13]</sup>. Cellulose zeigt damit in Einklang mit dem oben entworfenen Modell eine überraschend hohe Kettensteifheit.

Eine weitere Frage war, ob eine Vernetzung im Sinne einer Bis(polyolato)-Komplexbildung durch LS nachweisbar ist. Ab-

bildung 4 zeigt die Abhängigkeit des Trägheitsradius  $R_g$  und des hydrodynamischen Radius  $R_h$  von der Kettenlänge. Bei Polymeren konstanter Segmentdichte werden in einer solchen Auftragung über den gesamten Bereich Geraden erhalten. Die in Abbildung 4 dargestellte Abweichung von der Linearität bei größerem Molekulargewicht hin zu kleineren Radien bedeutet eine Erhöhung der Segmentdichte bei hohem Polymerisationsgrad, die ein deutlicher Hinweis für eine intramolekulare Vernetzung ist. Eine derartige ausschließlich intramolekulare Vernetzung kann nur in hochverdünnter Lösung eintreten<sup>[14]</sup>. Intermolekulare Vernetzung zwischen Ketten sollte bei höheren Konzentrationen auftreten, insbesondere, wenn die sogenannte Überlappungskonzentration  $c^{*[15]}$  überschritten wird. Dieser Effekt wurde in der Tat beobachtet: es kommt zu einer Clusterbildung und schließlich zur Gelierung.

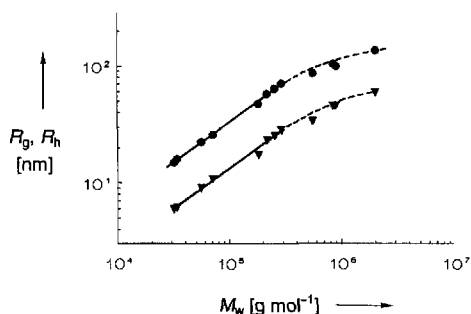


Abb. 4. Abhängigkeit der Molekülradien  $R_g$  (Kreise) und  $R_h$  (Dreiecke) vom Molekulargewicht  $M_w$ . Die Anomalität im Bereich hohen Molekulargewichts (gestrichelt) beruht auf einer Kontraktion des Molekülknäuels als Folge intramolekularer Vernetzung (siehe Text).

Die Ergebnisse zeigen, daß es für Cellulose über ein Strukturmodell, das aus Einkristalldaten an Cyclodextrin-Komplexen abgeleitet wurde, gelingt, komplexchemische Größen mit polymerchemischen Parametern zu verknüpfen. Zu beachten ist jedoch die Vorläufigkeit sowohl des Modells wie vor allem aber von Zahlenwerten, wie sie in Abbildung 2 dargestellt sind. Besonders auf der komplexchemischen Seite sind weitere Untersuchungen notwendig, die den Konzentrationsbereich der Polymeranalyse einschließen, um zu präziseren Aussagen zu gelangen. Bei der jetzt beobachteten Übereinstimmung von Zahlenwerten (50 Anhydroglucose-Einheiten im kettensteifen Abschnitt gegen 98 % Komplexierungsgrad bei hoher Verdünnung) spielt die Kompensation verschiedener Fehler gewiß eine Rolle.

Eingegangen am 11. November 1993 [Z 6491]

- [1] E. Schweizer, *J. Prakt. Chem.* **1857**, 72, 109–111.
- [2] G. von Sengbusch, H. D. Lemke, J. Viencken in *Uremia Therapy* (Hrsg.: H. J. Gurland), Springer, Berlin, **1987**, S. 111–124.
- [3] M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 661–668.
- [4] Titration einer entsprechend zusammengesetzten Lösung unter Schutzgas und Registrierung der VIS-Spektren (Varian Cary 3 mit Probenraumerweiterung, 10 cm-Durchflußküvette) in den angegebenen pH-Grenzen (Meßsystem Orion 960 mit EA-940-pH-Meter, Orion-„Ross“-Elektrode 8102 SC),  $T = 25^\circ\text{C}$ , ein im Text bei  $c$  und der Ionenstärke  $I$  angegebener Index 0 verweist auf die Bedingungen zu Beginn der Messung. Analyse mit Hilfe des Programms SPEC-FIT (H. Gamp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. Zuberbühler, *Talanta*, **1985**, 32, 257–264, 1133–1139; *ibid.* **1986**, 33, 943–951).
- [5] Berechnung der Kurven mit SPE (A. Martell, R. Motekaitis, *Determination and Use of Stability Constants*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 197–208), Abbildungen mit GNUPLOT.
- [6]  $\log\beta_{1210} = 17.5$ ,  $\log\beta_{101-2} = -10.8$ , Indices  $ijkl$  bezogen auf die Formel  $\text{Cu}_i(\text{NH}_3)_j(\text{Me}-\beta\text{-D-Glcp}4\text{MeH}_{-2})_k\text{H}_l$ ,  $I_0 = 0.15\text{ M}$  (Ammoniumsulfat),  $c_0(\text{Cu}) = 2\text{ mM}$ ; Dihydroxo-glucosido-cuprat (Spezies 101–2) wird im untersuchten pH-Bereich (bis 13.76) nicht vollständig gebildet.
- [7] R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 852–854.

- [8] Siehe zum Beispiel: A. Sarko in *Cellulose* (Hrsg.: R. A. Young, R. M. Powell), Wiley, New York, **1986**, S. 29–49; die Formulierung der Wasserstoffbrückenbindungen ist Gegenstand der Diskussion (vgl. G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**, S. 216–218).
- [9] Siehe zum Beispiel: M. B. Huglin, *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, London, **1972**, S. 89–164; B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, New York, **1976**, S. 53–91.
- [10] W. Kuhn, *Kolloid-Z.* **1934**, 68, 2–15.
- [11] Die Messungen wurden im Konzentrationsbereich von  $1\text{--}10\text{ g L}^{-1}$  Cellulose bei Streuwinkeln von  $30\text{--}150^\circ$  in Stufen von  $10^\circ$  vorgenommen und nach der Zimm-Auswertung auf  $c = 0$  extrapoliert. Die Grenzkonzentration ist unabhängig von Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und war Grundlage der Strukturanalyse der Einzelmoleküle.
- [12] a) H. Benoit, P. Doty, *J. Phys. Chem.* **1953**, 57, 958–963; b) P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Interscience, New York, **1969**, S. 16–18; c) R. Koyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, 34, 1029–1036; d) P. Denking, W. Burchard, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **1991**, 29, 589–600.
- [13] J. Bandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley, New York, **1975**, S. IV-40–IV-41.
- [14] Der Vernetzungsgrad  $n$  ist die Summe eines intra- und eines intermolekularen Anteils. Es ist zu beachten, daß die im Zuge der Polymeranalyse angewendete Extrapolation auf  $c = 0$  nicht mit einer entsprechenden Extrapolation im  $n(c)$ -Diagramm einhergeht. Dort führt die Grenzwertbildung nämlich zu infinitesimal wenigen Diol-Einheiten in der Amminkupfer-Umgebung und damit natürlich zu  $n \rightarrow 0$  für  $c \rightarrow 0$ . In der Polymeranalytik wird hingegen durch die Extrapolation das Verhalten isolierter Cellulosemoleküle im Lösungsmittel erfaßt, in denen aber eine endliche Zahl von Diol-Einheiten für Komplexbildung zur Verfügung stehen. Unter diesen Bedingungen entspricht  $n$  einem intra-molekularen Vernetzungsgrad.
- [15] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, **1979**, S. 76–80.
- [16] R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Vol. 2, Plenum, New York, **1975**, S. 37; *Critical Stability Constants*, Vol. 6, **1989**, S. 181, 439.

## Porphyrene mit biskonkavem Gerüst\*\*

Yvan Ramondenc, Reinhold Schwenninger, Thao Phan, Karl Gruber, Christoph Kratky und Bernhard Kräutler\*

Professor Hans Gruber zum 65. Geburtstag gewidmet

In jüngerer Zeit machten neue porphyrinartige Verbindungen, wie die Franckschen „vinylogen“ Porphyrine<sup>[1]</sup>, die „erweiterten“ Porphyrine, z.B. die von Woodward et al., Sessler et al. und Gossauer et al.<sup>[2]</sup>, sowie Vogels „Porphyrene“<sup>[3]</sup>, auf die beträchtlichen Gestaltungsmöglichkeiten aufmerksam, die sich allein aus der zunächst zweidimensionalen Struktur von Porphyrinen ergeben. In Collmans „picket-fence“-Porphyrin<sup>[4]</sup> gelang erstmals die Strukturierung der dritten Dimension durch kovalent gebundene, periphere Substituenten. Bei dem dabei verwendeten *meso*-Arylporphyrin waren die Arylsubstituenten die Basis für den Gerütaufbau in der dritten Dimension. Auch in (nahezu) allen<sup>[5]</sup> später hergestellten und in der dritten Dimension gezielt strukturierten Porphyrinen<sup>[6]</sup> wurde dieses Konstruktionsprinzip angewendet (Schema 1 links).

[\*] Prof. Dr. B. Kräutler, Dr. Y. Ramondenc, Mag. R. Schwenninger, Dipl.-Ing. T. Phan  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)  
Telefax: Int. + 512/507-3303  
Mag. K. Gruber, Doz. Dr. C. Kratky<sup>(+)</sup>  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz (Österreich)  
Telefax: Int. + 316/32248

[+] Korrespondenzautor für die Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Wir danken Dr. W. Amrein und R. Häfner (ETH, Zürich) sowie E. Williams (Fisons Instruments) für Massenspektren. Diese Arbeit wurde vom Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank (Proj. Nr. 4194) gefördert.