

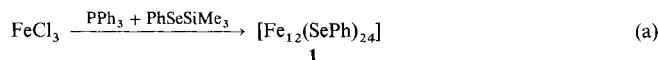
Neue Selenolato-verbrückte Cluster von Eisen und Nickel; die Strukturen von $[\text{Fe}_{12}(\text{SePh})_{24}]$ und $[\text{Na}_2(\text{POPh}_3)_6] [\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]^{}$**

Dieter Fenske* und Andreas Fischer

Professor Gerhard Fritz zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Reaktionen von Phosphankomplexen der Übergangsmetallhalogenide mit $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ und Te) führen zu einer Vielzahl von mehrkernigen Clustern, in deren Gerüste Ausschnitte aus Strukturen binärer Chalkogenide vorliegen, die von einer schützenden Hülle von PR_3 -Liganden ($\text{R} = \text{organische Gruppe}$) umgeben sind^[1]. Wir haben nun untersucht, ob auch PhSeSiMe_3 und NaSeMe zur Synthese von derartigen Clustern eingesetzt werden können.

Bei der Umsetzung von FeCl_3 mit PPh_3 und PhSeSiMe_3 fanden wir, daß nahezu quantitativ der Fe_{12} -Cluster **1** gebildet wird [Gl. (a)]. Während in THF oder Toluol bei Raumtemperatur



nur amorphe und zum Teil pyrophore Pulver entstehen, kristallisiert **1** aus Dichlorethan innerhalb von 12 h in Form von schwarzen, glänzenden Nadeln aus, wenn eine Suspension von FeCl_3 und PPh_3 mit PhSeSiMe_3 vorsichtig überschichtet wird. Die Verbindung zersetzt sich sehr leicht beim Erwärmen in organischen Lösungsmitteln unter Freisetzung von Selen. Das IR-Spektrum von **1** zeigt die charakteristischen Banden der PhSe -Gruppe; weitere Strukturinformationen können jedoch nicht abgeleitet werden. Zur Aufklärung der Molekülstruktur wurde daher an **1** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^[2]. In Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen bilden sich Kristalle mit unterschiedlichem Gehalt an mitkristallisierenden Dichlorethanmolekülen. **1** · 4 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $\bar{P}4_21c$, **1** · 5 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Pmmn$. Auf die Bindungsparameter von **1** hat dies jedoch nahezu keinen Einfluß.

Abbildung 1 zeigt, daß in **1** ein cyclisches Fe_{12} -Clustergerüst vorliegt, das in der tetragonalen Zelle 4-Symmetrie aufweist. Jedes Fe-Atom wird verzerrt tetraedrisch von vier Se-Atomen der $\mu_2\text{-SePh}$ -Liganden umgeben. Als Folge davon entstehen Se_4 -Tetraeder, die durch Kantenverknüpfung zu einem Ring verbunden werden. In den Zentren der Se_4 -Tetraeder ($\text{Se} \cdots \text{Se}$ 360–428 pm) befinden sich die Fe-Atome. Das Prinzip von verknüpften Chalkogenpolyedern ist in vielen Strukturen von ternären Chalkogeniden gefunden worden. Im Unterschied zu **1** werden in diesen Verbindungen ecken- und kantenverknüpfte E_4 -Tetraeder ($\text{E} = \text{Chalkogen}$) beobachtet, die zu dimeren und trimeren Einheiten oder zu unendlichen Ketten verknüpft werden^[3].

Die kürzesten Fe-Fe-Abstände in **1** betragen 286.7–290.1 pm; sie sind mit den entsprechenden Abständen in $[\text{Fe}_2(\text{SEt})_6]^{2-}$ (Fe-Fe 297.8) und $\text{Ba}_9(\text{Fe}_2\text{S}_4)_8$ (Fe-Fe 275.1–286.8 pm)^[3, 4] sowie mit denen in $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SEt})_4]^{3-}$ (Fe-Fe 271.4 pm), $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8-}$ und $[\text{Na}_9\text{Fe}_{20}\text{S}_{38}]^{9-}$ (Fe-Fe 272–

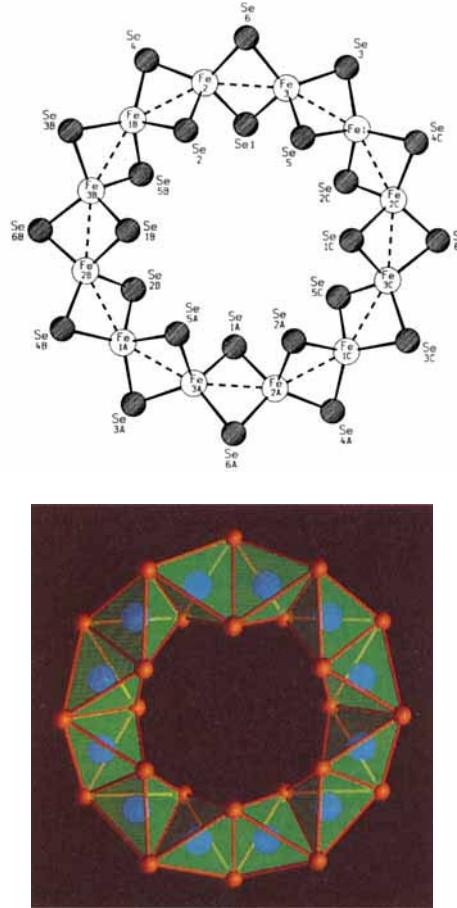


Abb. 1. Oben: Kugel-Stab-Modell von **1** ohne die Ph-Gruppen; unten: Polyedermodell der kantenverknüpften Se_4 -Tetraeder (Fe: blau; Se: orange). Wichtigste Abstände [± 0.2 pm]: Se1-Fe2 242.0, Se1-Fe3 244.6, Se2-Fe2 243.5, Se2-Fe1 243.6, Se3-Fe1 244.8, Se3-Fe3 245.0, Se4-Fe2 243.8, Se4-Fe1 246.6, Se5-Fe3 243.4, Se5-Fe1 244.8, Se6-Fe2 243.4, Se6-Fe3 244.1, Se-C 192–197.

289 pm) vergleichbar^[5, 6]. Ebenso wie in **1** liegt auch in $[\text{Na}_2\text{Fe}_{18}\text{S}_{30}]^{8-}$ ein ringförmiger Cluster vor, der durch das Verknüpfen von Fe-zentrierten S_4 -Tetraedern gebildet wird. Zusätzlich befinden sich zwei Fe_2S -Einheiten im Clusterzentrum. Diese vier Fe-Atome tragen die Ladung +2, die restlichen vierzehn Fe-Zentren liegen als Fe^{3+} -Ionen vor.

Im Gegensatz dazu enthält **1** nur Fe-Zentren in der formalen Oxidationsstufe +2 (d^6 -Konfiguration). Die vorläufigen Ergebnisse der Mößbauer-Spektren sprechen für das Vorliegen von Fe^{2+} -Ionen, die auf tetraedrisch umgebenen Plätzen lokalisiert sind. Offenbar müssen beträchtliche Wechselwirkungen zwischen den Fe^{2+} -Ionen diskutiert werden^[7], was möglicherweise eine Erklärung für das ermittelte magnetische Moment von $\mu_{\text{eff}} = 1.51 \mu\text{B/Fe}$ (bei 293 K) ist. In diesem Zusammenhang muß auf Untersuchungen hingewiesen werden, die bereits an ringförmigen Eisenclustern mit Sauerstoffliganden durchgeführt wurden^[8]. Gut verstanden sind die magnetischen Eigenschaften von $\{[\text{Fe}(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl})]\}_{10}$, einer Verbindung mit oktaedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen^[8], die durch die OMe- und $\text{O}_2\text{CCH}_2\text{Cl}$ -Liganden überbrückt werden. Ebenso wie in **1** beobachtet man eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Fe^{3+} -Ionen (Fe-Fe 302.8 pm)^[8].

Das Kalottenmodell von **1** verdeutlicht, daß der Fe_{12} -Clusterring von den an die Se-Atome gebundenen Ph-Gruppen wirkungsvoll abgeschirmt wird (Abb. 2). Die Ph-Gruppen sind al-

* Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. A. Fischer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Geb.-Nr. 30.45, D-76128 Karlsruhe
Telefax: Int. +721/661921

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 195) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. R. Nesper, ETH Zürich, für die Bereitstellung des Zeichenprogramms für die Polyederdarstellung in Abb. 1.

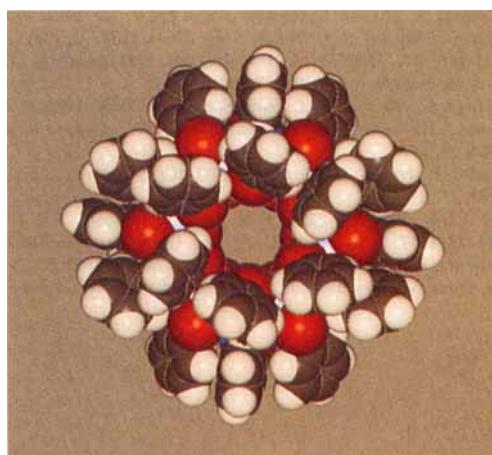
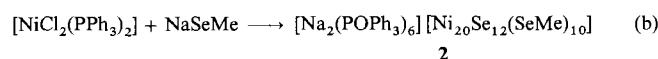


Abb. 2. Kalottenmodell von **1** (Fe: blau; Se: rot; C: schwarz; H: weiß). Die Fe-Atome sind kaum zu sehen.

ternierend oberhalb und unterhalb der Fe_{12} -Clusterebene angeordnet. Das gesamte Molekül hat einen Durchmesser von etwa 12 Å.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Metallclustern mit Chalkogenbrücken ist die Reaktion von Metallhalogeniden mit NaSR ^{15, 6, 9, 10}. Beispielsweise ergibt die Umsetzung von NiCl_2 mit NaSMe (in Gegenwart von Me_4NCl) den Komplex $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Ni}_3(\mu_3-\text{S})(\mu_2-\text{SMe})_3]$ ¹¹. Setzt man dagegen $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit NaSeMe um, so erhält man schwarze Kristalle von **2** in ca. 10% Ausbeute [Gl. (b)]. Der Cluster **2** entsteht als Nebenprodukt einer bisher nicht aufgeklärten Reaktion. Die Hauptprodukte der Umsetzung sind NiS und bisher nicht identifizierte Clusterkomplexe.



Bei **2** handelt es sich um eine ionische Verbindung, die aus $[\text{Na}_2(\text{POPh}_3)_6]^{2+}$ - und $[\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]^{2-}$ -Ionen besteht. Im zentrosymmetrischen Kation (Abb. 3) sind die zwei Na^+ -Ionen jeweils verzerrt tetraedrisch von den O-Atomen der POPh_3 -Liganden umgeben. Die Abstände der an die Zentren P1 und P2 gebundenen Sauerstoffatome O3 bzw. O2 zu Na1 sind um etwa

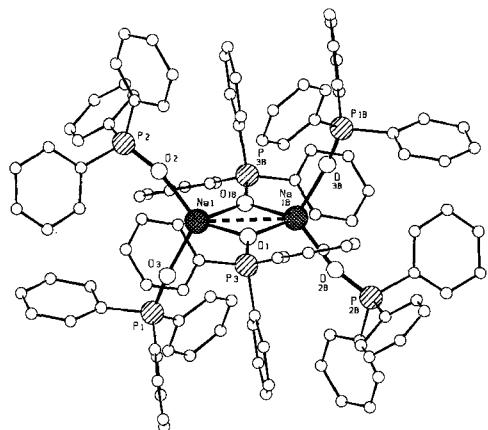


Abb. 3. Struktur des $[\text{Na}_2(\text{POPh}_3)_6]^{2+}$ -Ions in **2** (ohne H-Atome). Wichtigste Abstände [± 0.9 pm] und Winkel [$\pm 0.2^\circ$]: Na1-O1 227.4, Na1B-O1 231.5, Na1-O2 218.4, Na1-O3 216.5, Na1 ... Na1B 333.1, P1-O3 147.9, P2-O2 150.1, P3-O1 149.1; Na1-O1-P3 126.4 (134.3), O2-Na1-O3 115.4, O2-Na1-O1 108.3 (120.5), O3-Na1-O1 110.1 (112.0).

10 pm kürzer als der O1-Na1-Abstand (Na1-O1 227.4, Na1-O2 218.4, Na1-O3 216.5 pm). Zur Bildung des Kations wird offensichtlich POPh_3 benötigt, das möglicherweise durch Reaktion von PPh_3 mit dem Lösungsmittel oder mit Sauerstoff entstanden ist.

Die Struktur des Anions $[\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]^{2-}$ mit $\overline{1}$ -Symmetrie (Abb. 4) läßt eine gewisse Strukturverwandtschaft zu dem größten bislang synthetisierten Chalkogenidnickelcluster

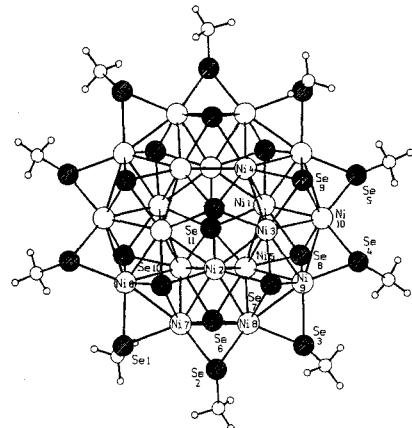


Abb. 4. Struktur des $[\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]^{2-}$ -Ions in **2**. Wichtigste Abstände [± 0.3 pm]: Ni1-Ni2 248.2, Ni1-Ni5 248.2, Ni2-Ni3 246.2, Ni3-Ni4 248.9, Ni4-Ni5 245.5, Ni6-Ni7 258.9, Ni7-Ni8 257.1, Ni8-Ni9 254.3, Ni9-Ni10 256.3, Ni6-Ni10 259.8, Se11-Ni 235.6–239.1, (μ_4 -Se)-Ni 233.9–239.0, (μ_2 -Se)-Ni 233.6–238.2.

$[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$ erkennen¹². Als zentrale Einheit findet man im Cluster-Anion von **2** ein pentagonales Antiprisma von Ni-Atomen (Ni1–Ni5 und invertierte Lagen) mit Ni-Ni-Abständen im Fünfring zwischen 245.5 und 248.9 pm. Die Abstände der Ni-Atome zwischen den Fünfringebebenen betragen im Mittel mehr als 260 pm, die restlichen Ni-Ni-Abstände liegen zwischen diesen Werten. Im Anion von **2** liegen μ_5 -Se (Se11, Se11)-, μ_4 -Se (Se6–Se10)- und μ_2 -SeMe (Se1–Se5)-Liganden vor. Dies zeigt, daß der Cluster in einer komplexen Reaktion entsteht, in der zum Teil die Se-C-Bindungen gespalten werden.

Ebenso wie in $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$ überdachen auch im Anion von **2** zwei μ_5 -Se-Liganden (Se11) den oberen und unteren Ni_5 -Ring. Die restlichen Se-Atome wirken als μ_4 -Liganden und die SeMe-Gruppen μ_2 -verbrückend. Durch diese Anordnung befindet sich über jeder Dreiecksfläche des pentagonalen Antiprismas eine Ni_2 -Einheit, die gemeinsam mit dem μ_4 -Se-Brückennatom sowie mit den Ni-Atomen der Dreiecksfläche Oktaeder aus fünf Ni- und einem Se-Atom bilden (z.B. Ni1, Ni3, Ni4, Ni6, Ni10, Se9). Man könnte den Cluster also auch als einen Ring flächenkondensierter Ni_5Se -Oktaeder beschreiben, wobei die Se-Atome alternierend oberhalb und unterhalb der Ringebene angeordnet sind. Der äußere Ni_{10} -Ring (Ni6–Ni10 und invertierte Lagen) wird zusätzlich von zehn μ_2 -SeMe-Gruppen verbrückt und somit auch sterisch abgesättigt. Die verzerrt tetraedrisch umgebenen Ni-Atome Ni6–Ni10 sind an jeweils zwei SeMe^- und zwei Se^{2-} -Liganden gebunden. Dagegen werden die Ni-Atome des pentagonalen Antiprismas von drei Se^{2-} -Liganden koordiniert.

$[\text{Ni}_{20}\text{Se}_{12}(\text{SeMe})_{10}]^{2-}$ enthält einen Ni_{20}^{32+} -Cluster und damit eine formale Oxidationszahl der Ni-Atome von 1.6. Gemischt valente Zustände sind für Nickelzentren durchaus bekannt. So haben beispielsweise die Ni-Atome in $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$ die formale Oxidationszahl 1.7 und in $[\text{Ni}_8\text{S}(\text{SC}_4\text{H}_9)_9]^-$ 1.25^{12, 13}. Eine einfache Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Cluster-

Anion ist nicht möglich, da eine Zuordnung von Ni-Ni-Bindungen nur unter willkürlichen Annahmen möglich ist. Ähnliche Schwierigkeiten hatten wir auch schon bei anderen Chalkogenidnickelclustern^[1]. Insofern ist es nicht überraschend, daß die 18-Elektronenregel oder topologische Regeln nicht erfüllt sind^[14].

Arbeitsvorschriften

- 1: 0.16 g (1 mmol) FeCl_3 und 0.26 g (1 mmol) PPh_3 werden in 80 mL Dichlorethan aufgenommen. In der roten Lösung verbleibt ein Bodensatz. Anschließend wird die Lösung vorsichtig mit 1 mL (4 mmol) PhSeSiMe_3 überschichtet. Die Lösung entfärbt sich an der Phasengrenze, wobei spontan ein weißer Rückstand ausfällt. Im Verlauf von 24 h wird die Lösung zunächst dunkelgrün und danach dunkelbraun. Entlang der Diffusionsgrenze wachsen an den Gefäßwänden lange dunkle Nadeln von 1. Ausbeute 90%. Setzt man dagegen in einer heterogenen Reaktion 0.24 g (2 mmol) FeCl_3 mit 0.52 g (2 mmol) PPh_3 und 1 mL (4 mmol) PhSeSiMe_3 um, so erhält man neben 1 einen pyrophoren Rückstand, bei dem es sich vermutlich um elementares Eisen handelt.
- 2: 4.44 g (6.7 mmol) $[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$ und 2.8 g (23.9 mmol) NaSeMe werden in 100 mL THF aufgenommen und einige Minuten gerührt. Die Suspension färbt sich dunkelrot. Nach mehreren Wochen Reaktionszeit findet sich neben einem Pulver aus NaCl und anderen Reaktionsrückständen ein schwarzer kristalliner Rückstand. Die Kristalle von 2 haben die Form trikliner Rauten.

Eingegangen am 2. September 1994 [Z 7287]

Stichworte: Cluster · Eisenverbindungen · Komplexe mit Selenliganden · Nickelverbindungen

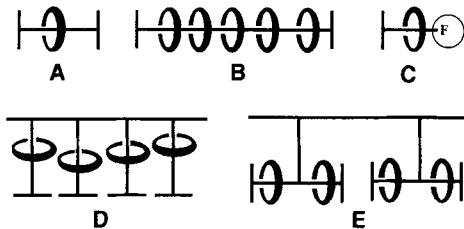
- [1] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenc, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277; H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *ibid.* **1993**, *105*, 1365 bzw. **1993**, *32*, 1302; D. Fenske, H. Krautscheid, *ibid.* **1990**, *102*, 1513 bzw. **1990**, *29*, 1453; D. Fenske, J. Steck, *ibid.* **1993**, *105*, 254 bzw. **1993**, *32*, 238; S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *ibid.* **1994**, *106*, 786 bzw. **1994**, *33*, 746.
- [2] Röntgenstrukturanalysen: Stoe-Stadi-IV- und Stoe-IPDS-Diffraktometer ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, empirische Absorptionskorrektur); Datensammlung und Verfeinerung (Shelxs-86, Shelxl-93, Schakal). 1 · 4 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$: Gitterkonstanten (200 K): $a = b = 2535.5(12)$, $c = 1391.3(6)$ pm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 8944.3 \times 10^6$ pm 3 ; Inversionszwillling, Raumgruppe $\overline{P} \bar{4} 2_1 c$ (Nr. 114), $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 58.4 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max.}} = 56^\circ$, 25294 Reflexe, davon 10556 mit $I > 2\sigma(I)$, anisotrop Verfeinerung; $R_1 = 0.082$. Die Phenylgruppen sind zum Teil fehlgeordnet. 1 · 5 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$: Gitterkonstanten (200 K): $a = 1372.3(9)$, $b = 2542.4(12)$, $c = 2578.3(12)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 8995.5 \times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $Pmnn$ (Nr. 59), $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 58.7 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$, 9678 Reflexe, davon 5638 unabhängig mit $I > 2\sigma(I)$, Fe, Se anisotrop, C isotrop, $R_1 = 0.082$. 2: Gitterkonstanten (200 K): $a = 1348.7(7)$, $b = 1596.3(11)$, $c = 1847.5(8)$ pm, $\alpha = 97.18(4)$, $\beta = 106.71(4)$, $\gamma = 103.05(3)$, $V = 3633.5 \times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 1$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 79.5 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max.}} = 52^\circ$; 36312 Reflexe, davon 15851 unabhängig mit $I > 4\sigma(I)$, 801 Parameter (Ni, Se, P, O, Na, C anisotrop, die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet). $R_1 = 0.080$, $R_2 = 0.076$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58694 angefordert werden.
- [3] W. Bronger, P. Müller, *J. Less Common Met.* **1984**, *100*, 241; W. Bronger, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 52; J. T. Hoggins, H. Steinfink, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1977**, *33*, 673; J. T. Lemley, J. M. Jenks, J. T. Hoggins, Z. Eliezer, H. Steinfink, *J. Solid State Chem.* **1976**, *16*, 117; H. Y. Hong, H. Steinfink, *ibid.* **1972**, *5*, 93; J. S. Swinnea, H. Steinfink, *ibid.* **1980**, *32*, 329.
- [4] K. S. Hagen, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 418.
- [5] K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3905.
- [6] J.-F. You, B. S. Snyder, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6589; J.-F. You, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1431; J.-F. You, G. C. Papaefthymiou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2697.
- [7] J. Ensling, Universität Mainz, persönliche Mitteilung.
- [8] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, *265*, 1054; K. L. Taft, S. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9629.
- [9] J. J. Girerd, G. C. Papaefthymiou, A. D. Watson, E. Gamp, K. S. Hagen, N. Edelstein, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5941; S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840.

- [10] S. Otsuka, M. Kamata, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3011; K. S. Hagen, G. Christou, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 309; G. Christou, K. S. Hagen, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *ibid.* **1985**, *24*, 1010; M. Kriege, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 1121.
- [11] G. Henkel, M. Kriege, K. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 657.
- [12] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenc, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993.
- [13] T. Krüger, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 54; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 61.
- [14] B. K. Teo, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1251; B. K. Teo, G. Longoni, F. R. K. Chung, *ibid.* **1984**, *23*, 1257; B. K. Teo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1362; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 29; D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 31; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1352.

Seitenketten-Polyrotaxane mit Tandemstruktur auf der Basis von Cyclodextrinen und einer Polymethacryl-Hauptkette**

Markus Born und Helmut Ritter*

Die Chemie der Rotaxane hat sich aus dem Bereich niedermolekularer Verbindungen (Schema 1, A) zunehmend auch in Richtung polymerer Strukturen entwickelt, bei denen lineare „Fadenmoleküle“ vielfach von Kronenethern oder Cyclodextrinen umringt werden^[1, 2]. Diese Gruppe der Hauptketten-Polyrotaxane^[3–5] (Schema 1, B) haben wir kürzlich um eine neue Klasse von Seitenketten-Polyrotaxanen (Schema 1, D) auf Basis von Polymethacryl-, Polysulfon- und Polyetherketon-Hauptketten erweitert^[6–8].



Schema 1. Rotaxan-Strukturen (A = niedermolekulares Rotaxan; B = Hauptketten-Polyrotaxan; C = Semirotaxan; D = Seitenketten-Polyrotaxan; E = Tandem-Polyrotaxan).

Im folgenden berichten wir nun über die Synthese von neuen Tandem-Polyrotaxanen, die paarweise, nicht kovalent gebundene Cyclodextrine jeweils am Ende von verzweigten Polymer-Seitenästen aufweisen (Schema 1, E). Es werden somit nicht nur bemerkenswerte Polymerstrukturen vorgestellt, sondern auch grundlegende Ergebnisse zur Entwicklung neuer Materialien mit chiralen Komponenten, die z. B. für die Chromatographie interessant sind, präsentiert.

11,11'-{5-[1-(Methacryloylamino)undecanoylamino]iso-phthaloylamino}undecansäure) **1** und Methylmethacrylat wurden radikalisch zu **2** mit einem Einbauverhältnis von 1:4.1 copolymerisiert (Schema 2). Die anschließende Kondensation

[*] Prof. Dr. H. Ritter, M. Born
Fachbereich 9, Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Universität
Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal
Telefax: Int. + 202/439-2648

[**] Wir danken Herrn Dr. C. M. Weisshuhn für die Aufnahme der NMR-Spektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.