

konnten wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden (Abb. 2). Nach Zugabe von Ascorbinsäure zu **4** wurde ein excitonengekoppeltes CD-Spektrum erhalten, das dem von **3** glich. Oxidation von **3** mit Ammoniumpersulfat bei Raumtemperatur führte sofort zum CD-Signal von **4**.^[19] Auch nach fünf Cyclen war kein nennenswerter Rückgang in der Signalintensität zu beobachten, was die gute Reversibilität und Reproduzierbarkeit des chiroptischen Signales demonstriert.

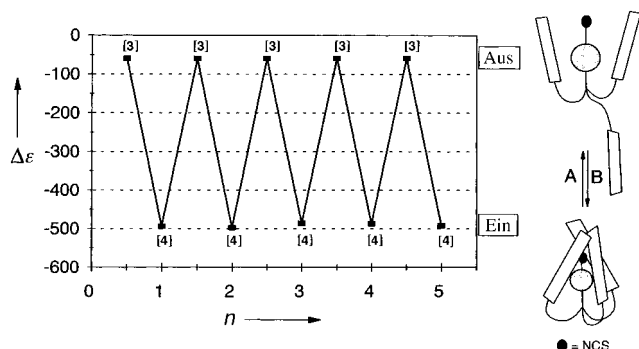


Abb. 2. Links: Auftragung von $\Delta\epsilon$ gegen die Cyclenzahl n bei 240 nm in Methanol. Die Reduktionen von **4** zu **3** wurden mit Ascorbinsäure durchgeführt, die Oxidationen von **3** zu **4** mit Ammoniumpersulfat. Der durchschnittliche Intensitätsunterschied zwischen **3** und **4** ist $\Delta\Delta\epsilon_{240} = 430$. $\Delta\Delta\epsilon_{240}$ ist die absolute Differenz der $\Delta\epsilon$ -Werte des binären Systemes bei 240 nm ($\Delta\Delta\epsilon_{240} = |\Delta\epsilon_{240}(\text{ein})| - |\Delta\epsilon_{240}(\text{aus})|$). Rechts: Schematische Darstellung des dynamischen Verhaltens der Komplexe **3** und **4**, das zu den verschiedenen Chromophorkonformationen und so zu den Ein/Aus-Signalen führt. A = Reduktion, B = Oxidation.

Das Ausmaß der Änderung der chiroptischen Eigenschaften des Systems **3/4** ist beachtlich ($\Delta\Delta\epsilon = 430$). Die niedrige Energiebarriere für die Änderung der Koordinationsgeometrie im System **3/4**, seine schnelle Reaktion, die hohen Signalintensitäten und die hohe Stabilität über mehrere Cyclen machen dieses Komplexpaar attraktiv für Anwendungen, die von leicht zu unterscheidenden „Ein“- und „Aus“-Signalen abhängen. Als nächstes untersuchen wir das Verhalten dieser Komplexe nach Immobilisierung auf leitfähigen Oberflächen.

Eingegangen am 18. Juli 1997 [Z10703]

Stichwörter: Chirale Komplexe • Circulardichroismus • Kupfer • Molekulare Schalter

- [1] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] N. P. M. Huck, W. F. Jager, B. de Lange, B. L. Feringa, *Science* **1996**, 273, 1686–1688.
- [3] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 197–202.
- [4] L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, 374, 790–792.
- [5] J. A. Wytke, C. Boudon, J. Weiss, M. Gross, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4469–4477.
- [6] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, 369, 133–137.
- [7] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9399–9400.
- [8] S. H. Kawai, S. L. Gilet, R. Ponsinet, J. M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 285–293, zit. Lit.

- [9] *Circular Dichroism: Principles and Applications* (Hrsg.: K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody), VCH, New York, 1994.
- [10] A. Mi, X. Xiao, L. Wu, Y. Jiang, *Synth. Commun.* **1991**, 21, 2207–2212.
- [11] N. Wei, N. N. Murthy, Q. Chen, J. Zubieta, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1953–1965.
- [12] Die Komplexe **1** und **2** ergaben passende C,H,N-Analysen. Die Komplexe **3** und **4** wurden in situ aus **1** bzw. **2** und NH_4NCS dargestellt.
- [13] N. Wei, N. N. Murthy, K. D. Karlin, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6093–6100.
- [14] M. Herve, A. Garnier, L. Tosi, M. Steinbuch, *Eur. J. Biochem.* **1981**, 116, 177–183.
- [15] Zum Beispiel: **1** wird in Acetonitril bei $E_{1/2} = -49.9$ mV (Referenz: $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = 45.6$ mV) reduziert ($\text{Fc} = \text{Ferrocen}$). Die Cyclovoltammogramme wurden unter N_2 mit einer Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode, einer Platin-Hilfselektrode und einer Bezugselektrode (0.1 M AgNO_3 in MeCN) gemessen. Als Elektrolyt wurde 0.1 M $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ verwendet. Die Messungen wurden mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mVs^{-1} durchgeführt. Zugabe von SCN^- resultierte in einer Verschiebung von $E_{1/2}$ um -250 mV und verbesserte die Reversibilität der Voltammogramme. Weder Oxidation noch Reduktion von SCN^- konnte während der Cyclovoltammetrie-Experimente beobachtet werden.
- [16] Amplitude(A): Differenz der $\Delta\epsilon$ -Werte der Extrema der geteilten CD-Kurven ($A = |\Delta\epsilon_{\text{ic.e.}}| + |\Delta\epsilon_{\text{ic.e.}}|$).
- [17] W. Kauzmann, F. B. Clough, I. Tobias, *Tetrahedron* **1961**, 13, 57.
- [18] J. W. Canary, C. S. Allen, J. M. Castagnetto, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8484–8485.
- [19] NH_4NCS wurde nach jeder Oxidation zugegeben, um durch Oxidation entstehende SCN^- -Verluste auszugleichen. Oxidation mit kontrollierten Potential vermied dieses Problem.
- [20] H. Nagao, N. Komeda, M. Mukaida, M. Suzuki, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6809–6815.

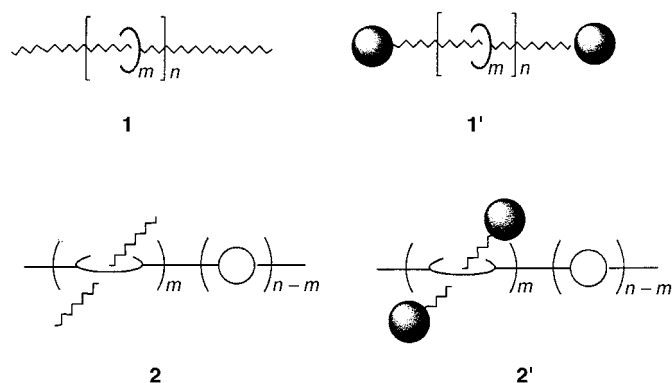
Neuartige Polyrotaxane durch Selbstorganisation: Hauptketten-Polyrotaxane mit Poly(esterkronenether)-Rückgrat**

Caiguo Gong und Harry W. Gibson*

Ein wichtiges Forschungsgebiet der Supramolekularen Chemie sind Rotaxane und Catenane.^[1] Diese über physikalische Wechselwirkungen verknüpften Moleküle faszinieren immer wieder aufs neue. Polyrotaxane unterscheiden sich von herkömmlichen, kovalent vernetzten Polymeren in einer Reihe von Eigenschaften und sind deshalb intensiv untersucht worden.^[1, 3–10] Polyrotaxane bestehen aus cyclischen und linearen Einheiten, die mechanisch miteinander verbunden sind und von denen eine Teil eines Makromoleküls ist. Die neuartigen Eigenschaften dieser Verbindungen sind häufig eine Folge ihres ungewöhnlichen Aufbaus. Daher ist das Design und die Synthese von Polyrotaxanen mit neuen Topologien für die Polymerchemie sehr wichtig. Zwei Rückgrat-Typen für die Hauptketten von Polyrotaxanen werden diskutiert:^[1a, 1d] Typ **1** und **1'** sowie Typ **2** und **2'** (Schema 1).

[*] Prof. H. W. Gibson, C. Gong
Department of Chemistry
Virginia Polytechnic Institute and State University
Blacksburg, VA 24061 (USA)
Telefax: Int. + 540/231-5902
E-mail: hwgibson@vt.edu oder cgong@vt.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation mit Individual Investigator Awards (DMR-93-20196 und DMR-97-06909) unterstützt.



Schema 1. Verschiedene Arten von Hauptketten-Polyrotaxanen: Hauptketten-Polypseudorotaxane (1, 2), Hauptketten-Polyrotaxan (1', 2').

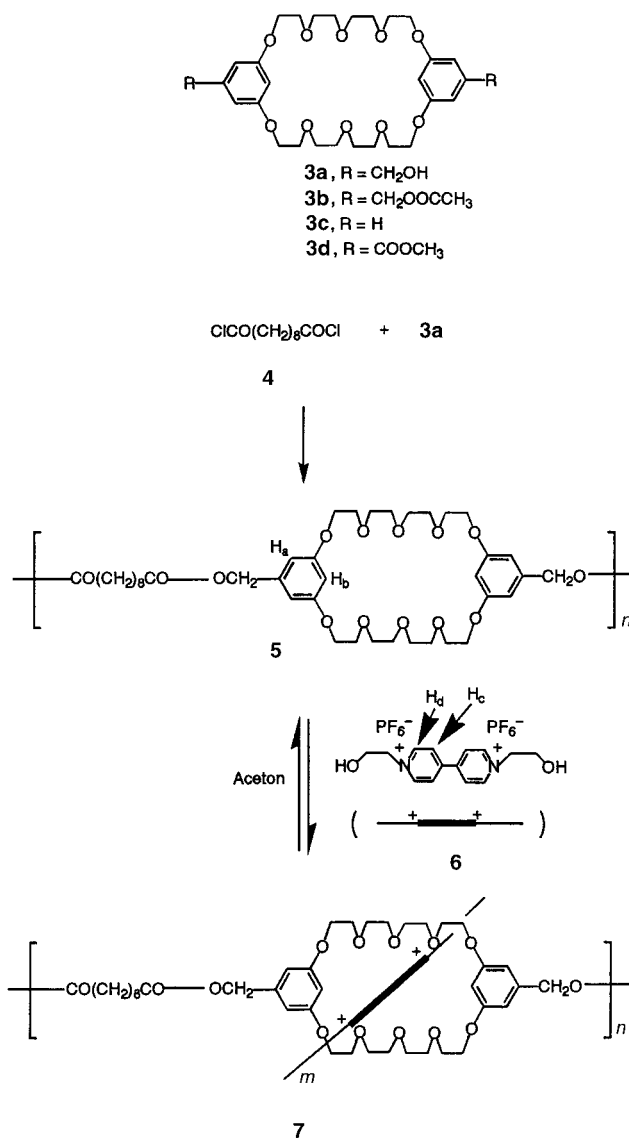
Unseres Wissens sind bisher allerdings nur Polyrotaxane mit Typ-1- und Typ-1'-Rückgrat hergestellt worden. Dies gelang durch „Aufädeln“ von Makrocyclen auf Polymere.^[1, 3, 5–10] Wir stellen hier Polyrotaxane des Typs 2' vor, die unter Selbstorganisation durch Einfädeln niedermolekularer, linearer Moleküle in die Öffnungen von Poly(esterkronenethern) entstehen.

Die bifunktionellen Makrocyclen Bis(5-hydroxymethyl-*m*-phenylen)-[32]Krone-10 **3a**, Bis(5-acetoxymethyl-*m*-phenylen)-[32]Krone-10 **3b** und Bis(*m*-phenylen)-[32]Krone-10 (BMP32C10) **3c** und das BMP32C10-Derivat **3d** wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt.^[11] Die Polykondensation von **3a** mit Sebacylchlorid **4** lieferte den Poly(sebacatkronenether) **5** (siehe Schema 2), der als Rückgrat bei der Herstellung der Polyrotaxane mit der gewünschten Hauptkette dienen kann.

Stoddart et al. zeigten, daß auf Bisphenylenen basierende Kronenether mit Bipyridiniumsalzen unter Ladungstransfer komplexieren, wobei sich Wasserstoffbrücken bilden und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entstehen.^[1, 12] Eines ihrer Ergebnisse ist, daß BMP32C10 **3c** und *N,N'*-Dimethyl-4,4'-bipyridiniumhexafluorophosphat („Paraquat“) ein Pseudorotaxan bilden.^[12a] Entsprechend kann erwartet werden, daß *N,N'*-Bis(β-hydroxyethyl)-4,4'-bipyridiniumhexafluorophosphat **6**^[13] in die Öffnungen des Poly(sebacatkronenethers) **5** eindringt und so das gewünschte Polypseudorotaxan **7** entsteht (Schema 2).

Tatsächlich wurde eine Lösung aus **6** und Aceton beim Zugabe von **5** spontan orange, was auf die Bildung von **7** hinweist^[1, 8, 9, 12] und ¹H-NMR-spektroskopisch belegt werden konnte. Die Signale der Arenprotonen H_a und H_b der makrocyclischen Einheit in **7** (Abb. 1b–c) sind gegenüber denen in **5** (Abb. 1a) hochfeldverschoben. Dies ist mit der erwarteten Komplexierung in Einklang, d. h. das Vorhandensein von Through-space-Wechselwirkungen, die ein Resultat der π-Stapelung der beiden Komponenten sind, wird belegt.^[1, 8, 9, 12] Alle Signale sind zeitlich gemittelt; bei Raumtemperatur waren keine Signale vorhanden, die unkomplexierten und komplexierten Molekülen zugeordnet werden könnten. Obwohl sich die cyclische Komponente in einer Polymerhauptkette befindet, ist die Komplexierung bezogen auf die ¹H-NMR-Zeitskala schnell.

Da die Komplexierung schnell ist, müssen die chemischen Verschiebungen von Referenzsignalen von Kernen in der



Schema 2. Synthese des Poly(sebacatkronenethers) **5** und des Polyrotaxans **7**.

vollständig komplexierten Form, z. B. von H_a und H_b in der cyclischen Einheit von **7**, für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten *K* herangezogen werden.^[2a] Wir führten eine kontinuierliche Titration einer Lösung von **5** mit **6** nach der Benesi-Hildebrand-Methode^[14] durch und erhielten die entsprechenden Δ-Werte für das Proton H_b (Tabelle 1), und aus der Auftragung von 1/Δ über 1/[**6**]₀ (Abb. 2) konnten die Werte *K* und Δ₀ berechnet werden, die für die Bildung von **7** in Aceton bei 21.8 °C 39.6 M⁻¹ bzw. 0.556 betragen (Tabelle 2). Für andere stöchiometrische Verhältnisse kann der Prozentsatz an aufgeädeltm Makrocyclen, d. h. der Komplexierungsgrad (*m/n*-Wert; Bruchteil der cyclischen Wiederholungseinheiten, die aufgeädelt sind = [**7**]/([**5**] + [**7**])) Tabelle 1 entnommen werden.

Da die Komplexierung exotherm ist, verschlechtern steigende Temperaturen die Rotaxanbildung. Dies wird an den mit steigender Temperatur zunehmenden Tieffeldverschiebungen der Protonen H_a und H_b deutlich (Abb. 1c–e). Um den Temperatureinfluss quantitativ zu bestimmen, wurden die

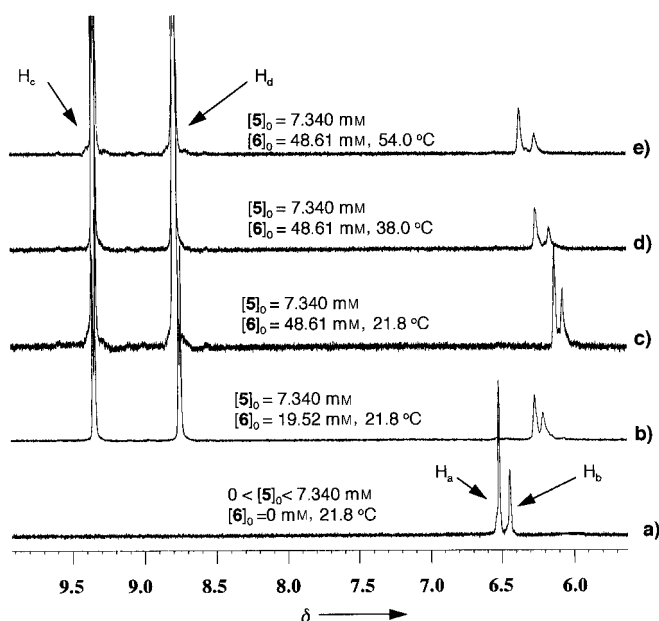


Abb. 1. Gespreizte Ausschnitte der 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren im Bereich der Arenprotonen in von a) **5** und b)–e) Lösungen von **5**, **6** und **7** mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und bei unterschiedlichen Temperaturen in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.

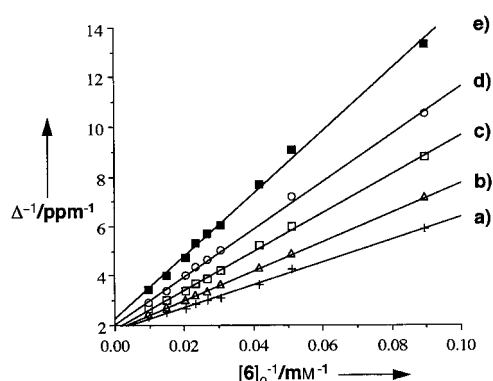


Abb. 2. Benesi-Hildebrand-Auftragungen der Bildung von **7** bei a) 21.8, b) 30.0, c) 38.0, d) 46.0 und e) 54.0 °C in Aceton.

für höhere Temperaturen geltenden K -Werte nach der zuvor genannten Methode errechnet (Abb. 2b–e und Tabelle 2), und es zeigte sich, daß K tatsächlich mit zunehmender Temperatur abnimmt. Aus der van't-Hoff-Auftragung (Abb. 3a) konnten die ΔH - und ΔS -Werte zu $-1.93 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ bzw. $-35.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ berechnet werden. Wie sich Abbildung 4 entnehmen läßt, kann der Komplexierungsgrad (m/n -Wert) von **7** durch einfaches Variieren der Temperatur und der Reaktantkonzentrationen gesteuert werden, was bedeutet, daß die m/n -Werte der Polypseudorotaxane **7** bei steigenden **6/5**-Verhältnissen und gleichbleibender Temperatur sowie bei abnehmenden Temperaturen und gleichbleibenden Konzentrationen zunehmen.

Der bei Raumtemperatur für dieses Polymersystem geltende K -Wert ist viel kleiner als der der Komplexierung von monomerem BMP32C10 **3c** mit **6** (760 M^{-1} , Raumtemperatur).^[12a] Um den von der Esterbindung in **5** möglicherweise ausgehenden Einfluß zu berücksichtigen, wurde eine Unter-

Tabelle 1. Konzentrationen an zugegebenem **5** und **6**, Änderung der chemischen Verschiebung und Komplexierungsgrade von **7** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei 21.8 °C

$[\text{5}]_0^{[a]}$ [mm]	$[\text{6}]_0$ [mm]	$\delta_0/\Delta^{[b]}$	m/n von 7 ^[c]
0–7.340 ^[d]	0	6.441/0.000	0
7.340	11.16	6.271/0.170	0.306
7.340	19.52	6.206/0.235	0.425
7.340	23.87	6.166/0.275	0.495
7.340	32.54	6.119/0.322	0.582
7.340	37.43	6.111/0.330	0.597
7.340	42.55	6.094/0.347	0.628
7.340	48.61	6.070/0.371	0.671
7.340	67.00	6.042/0.399	0.722
7.340	100.8	6.010/0.431	0.779

[a] Auf den cyclischen Einheiten basierend. [b] Basierend auf der chemischen Verschiebung des Protons H_b (NMR-spektroskopisch be-

Tabelle 2. Gleichgewichtskonstanten und Änderungen der Freien Energie bei Komplexierungen von **5** und **6** bei unterschiedlichen Temperaturen in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.

T [K] ^[a]	Steigung ^[b] [mm ppm ⁻¹]	Achsen- ^[b] abschnitt [ppm ⁻¹]	$R^{2[b]}$	$\Delta_0^{[b]}$ [ppm ⁻¹]	$K^{[b]}$ [M ⁻¹]	ΔG [kJ mol ⁻¹]
295.0	45.6	1.80	0.996	0.556	39.6	–9.02
303.2	59.3	1.83	1.000	0.547	30.9	–8.65
311.2	78.0	1.87	0.998	0.535	23.9	–8.21
319.2	95.8	2.07	0.998	0.484	21.6	–8.15
327.2	126	2.28	0.996	0.439	18.0	–7.88

[a] $\pm 0.1 \text{ K}$. [b] Basierend auf der Benesi-Hildebrand-Auftragung (Abb. 2).

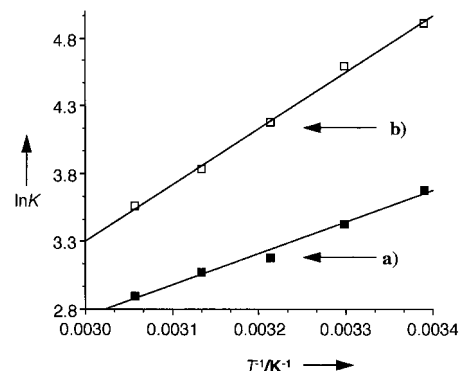


Abb. 3. van't-Hoff-Auftragungen von a) dem Polymersystem **5** + **6** und b) dem Modellsystem **3b** + **6**. Kurve a): y-Achsenabschnitt: -4.21 ; Steigung $2.32 \times 10^3 \text{ (K)}$; $R^2 = 0.985$. Kurve b): y-Achsenabschnitt: -9.17 ; Steigung $4.16 \times 10^3 \text{ (K)}$; $R^2 = 0.997$.

suchung mit dem Modellsystem aus dem Diester-BMP32C10 **3b** und **6** durchgeführt. Auch der dabei erhaltene K -Wert ist mit 135 M^{-1} (21.8 °C)^[16] höher als der des Polymersystems (39.6 M^{-1} , 21.8 °C, Tabelle 1). Der Unterschied rührt daher, daß die cyclischen Einheiten in **5** weniger flexibel sind. Damit eine π -Stapelung eintreten kann, müssen sich die Phenylringe des Makrocyclus bezogen auf ihre parallele, aber nichtüberlappende Konformation im unkomplexierten Zustand zueinander drehen.^[12a, 17] Sind die Makrocyclen im Polymer eingebaut, werden Rotationen der Phenylringe viel schwieriger, denn die Polymerkette müßte sich lokal oder

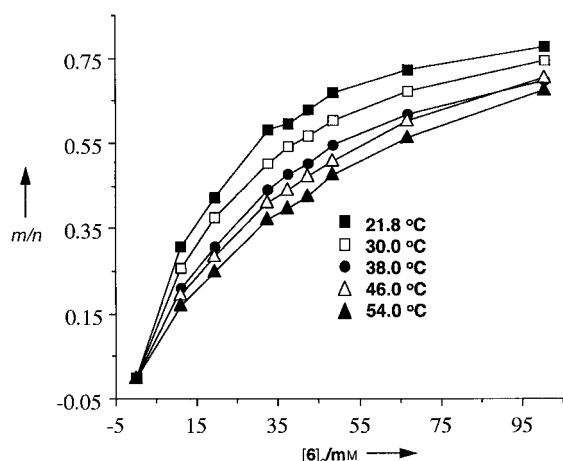


Abb. 4. Beziehung zwischen Komplexierungsgrad (m/n) von **7** und der Konzentration an zugegebenem **6** mit $[5]_0 = 7.340 \text{ mM}$ in $[D_6]\text{Aceton}$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

sogar noch in weiteren Bereichen stark bewegen. Da dies enthalpisch ungünstig wäre, resultiert folgerichtig ein niedriger K -Wert. Tatsächlich ist der ΔH -Wert des Modellsystems negativer ($-3.46 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$, Abb. 3b). Die Ethylenoxygruppen der cyclischen Einheiten in **5** sind weniger beweglich als im freien Makrocyclus **3b**, und sowohl die Phenyl- als auch die Ethylenoxygruppen sollten nach dem Komplexieren mit **6** noch weniger gut beweglich sein. Dies bedingt einen stärker negativen ΔS -Wert für das Modellsystem ($-76.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)^[16] im Vergleich zu polymerem **7**.

Wegen der neuartigen Topologie weist das Polyrotaxan **7** gegenüber dem Polymer **5** andere physikalische Eigenschaften auf. Das Polymer **5** ist in Aceton nur teilweise löslich (Tabelle 1), und Paraquat **6** löst sich in THF gar nicht. Die Polypseudorotaxane **7** waren allerdings sowohl in Aceton als auch in THF löslich. Weiterhin betrug die reduzierte Viskosität von **7**, das ausgehend von $[5]_0$ - und $[6]_0$ -Konzentrationen von 7.427 mM bzw. 22.28 mM hergestellt wurde und einen m/n -Wert von 0.430 aufwies,^[18] 0.215 dL g^{-1} und war damit wesentlich viskoser als die eines Polymers **7**, das mit $[5]_0$ - und $[6]_0$ -Konzentrationen von 7.427 mM bzw. 1.857 mM (m/n -Wert = 0.0544)^[18] bei 21.8°C in Aceton erhalten wurde (0.122 dL g^{-1}). Die höhere Viskosität weist auf ein größeres hydrodynamisches Volumen des Polypseudorotaxans **7** mit dem höheren m/n -Wert hin.

5 ist ein farbloses Elastomer mit einer Glasübergangstemperatur T_g von -6.3°C . Interessanterweise ist **7** (m/n -Wert = 0.69)^[19], das durch Gefriertrocknen einer Lösung aus **5** und **6** im molaren Verhältnis von $1:0.75$ erhalten wurde, ein oranger, glasartiger Stoff mit einem T_g -Wert von 85.6°C . Diese höhere Glasübergangstemperatur wird der durch die Komplexierung bedingten höheren konformativen Starrheit von **7** zugeschrieben. Die orange Farbe des Materials ist ein Beleg dafür, daß die in Lösung gebildete Rotaxanstruktur auch nach dem Gefriertrocknen im Feststoff vorhanden ist. Dies ist wichtig für mögliche Anwendungen solcher fester Polypseudorotaxane.

Wir haben eine Synthesemethode für Polyrotaxane mit neuartigen Hauptketten des Typs **2** vorgestellt (Schema 2), die auf dem Einfädern der linearen Verbindung **6** in die

cyclischen Wiederholungseinheiten des Polymakrocyclus **5** beruht, wobei das Polypseudorotaxan **7** entsteht. Lösungen von **7** sind viskoser, und festes **7** weist einen höheren T_g -Wert auf als Lösungen von **5** bzw. festes **5**. Auch die Löslicheigenschaften der beiden Verbindungen unterscheiden sich. Der m/n -Wert von Lösungen des Polyrotaxans nimmt bei zunehmenden Mengen an komplexiertem **6** zu und ebenso bei abnehmenden Temperaturen. Die K -, ΔH - und ΔS -Werte liefern die Grundlage zur Vorhersage von Komplexierungsgraden bei analogen Polyrotaxansynthesen. Da das bipyridiniumhaltige Gastmolekül **6** zwei Hydroxygruppen aufweist, kann **7** etwa mit Diisocyanaten weiter umgesetzt werden und so interessante Netzwerke bilden. Synthesen mit Systemen dieser Art werden momentan von uns untersucht.

Experimentelles

6: 150.0 mg **3a** (0.6272 mmol) und 374.3 mg **4** (0.6272 mmol) wurden bei 60°C in einer Mischung aus Diglyme und Dimethylsulfoxid (DMSO) (4 mL , $1/1 \text{ v/v}$) gelöst. Man ließ zwei Tage bei dieser Temperatur unter Stickstoff polymerisieren. Das Produkt wurde durch Eingießen der Reaktionslösung in Methanol (100 mL) gefällt, und es konnten 421.1 mg (88%) isoliert werden. $M_n = 14.9 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 1.97 (Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol-Standards).

Eingegangen am 15. Juli,
veränderte Fassung am 21. Oktober 1997 [Z10685]

Stichwörter: Kronenether • Polymere • Rotaxane • Supramolekulare Chemie • Wirt-Gast-Chemie

- [1] Übersichtsartikel: a) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945; b) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; d) H. W. Gibson in *Large Ring Molecules* (Hrsg.: J. A. Semlyen), Wiley, New York, **1996**, S. 191–262.
- [2] Übersichtsartikel: a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, New York, **1995**; c) D. J. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**; d) F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, New York, **1991**.
- [3] M. B. Steinbrunn, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2274–2277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2139–2142; W. Herrmann, B. Keller, G. Wenz, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4966–4972.
- [4] a) M. Born, H. Ritter, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 149–151; b) M. Born, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 197–202; O. Nole, H. Ritter, *ibid.* **1997**, *18*, 53–58.
- [5] a) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4538–4543; b) A. Harada, M. Okada, J. Li, M. Kamachi, *ibid.* **1995**, *28*, 8406–8411; c) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Chem. Commun.* **1997**, 1413–1414.
- [6] Y. X. Shen, D. Xie, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 537–548; H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *ibid.* **1995**, *117*, 852–874; H. W. Gibson, S. Liu, C. Gong, Q. Li, E. Joseph, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3711–3727.
- [7] C. Gong, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7029–7033; C. Gong, H. W. Gibson, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2321–2332. C. Gong, Q. Ji, T. E. Glass, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4807–4813.
- [8] H. W. Gibson, S. Liu, Y. X. Shen, M. C. Bheda, S.-H. Lee, F. Wang, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1995**, *456*, 41–58.
- [9] P. E. Mason, I. W. Parsons, M. S. Tolley, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2405–2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2238–2241; G. J. Owen, P. Hodge, *Chem. Commun.* **1997**, 11–12.

- [10] a) C. Gong, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *119*, 5862–5866; b) C. Gong, H. W. Gibson, *ibid.* **1996**, *119*, 8585–8591.
- [11] H. W. Gibson, D. S. Nagvekar, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1375–1384.
- [12] a) B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1058–1061; b) M. Asakawa, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Belohradsky, M. T. Gandolfi, O. Kocian, L. Prodi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 302–310, zit. Lit.
- [13] Y. X. Shen, P. T. Engen, M. A. G. Berg, J. S. Merola, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2786–2788.
- [14] Nach der Benesi-Hildebrand-Methode^[15] berechnet sich die Gleichgewichtskonstante K wie folgt: Bei einer bestimmten Temperatur und einer bestimmten Konzentration einer zugegebenen Komponente, z.B. $[5]_0$, wird die Konzentration einer anderen zugegebenen Komponente, z.B. $[6]_0$, verändert. Dann ist $1/\Delta = 1/(\Delta_0 K [6]_0) + 1/\Delta_0$, mit $\Delta = \delta_t - \delta$, $\Delta_0 = \delta_t - \delta_c$, K = Gleichgewichtskonstante. δ , δ_c und δ_t sind die zeitlich gemittelten chemischen Verschiebungen der teilweise komplexierten, der vollständig komplexierten bzw. der freien Form, z.B. die der Protonen H_a und H_b in **5**. Daher können aus der Auftragung von $1/\Delta$ über $1/[6]_0$ (Abb. 2) der K - und der Δ_0 -Wert sowie der m/n -Wert (Komplexierungsgrad $= \Delta/\Delta_0$) berechnet werden (Tabelle 2).
- [15] H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2703–2710; H. Tsukube, H. Furuta, A. Odani, Y. Takeda, Y. Kudo, Y. Inone, Y. Liu, H. Sakamoto, K. Kimura, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 425–482.
- [16] K -, ΔH - und ΔS -Werte wurden ebenfalls nach der Benesi-Hildebrand-Methode bestimmt:^[14, 15] K -Werte in $[D_6]$ Aceton: 135 M^{-1} bei 21.8°C , 98.1 M^{-1} bei 30.0°C , 65.6 M^{-1} bei 38.0°C , 46.1 M^{-1} bei 46.0°C und 34.9 M^{-1} bei 54.0°C und $\Delta H = -34.6 \times 10^4\text{ J mol}^{-1}$ sowie $\Delta S = -76.2\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ (Abb. 3b).
- [17] Der Kristallstrukturanalyse von **3c** zufolge hat das Molekül eine Öffnung von etwa $4.9 \times 7.8\text{ \AA}$, deren Konformation sich geringfügig ändert, wenn mit Paraquat komplexiert wird.^[12a] **3d** hat allerdings im festen Zustand eine teilweise stark zusammengedrückte Öffnung der ungefähren Abmessung $0.75 \times 7.8\text{ \AA}$, was vielleicht auf Packungseffekte im Kristall und nicht auf die Bevorzugung einer intrinsischen Konformation zurückzuführen ist: Y. Delaviz, J. S. Merola, M. A. G. Berg, H. W. Gibson, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 516–522.
- [18] Die m/n -Werte wurden nach der in Lit.^[14] angegebenen Methode berechnet.
- [19] Die Acetonlösung aus **5** und **6** wurde langsam auf -90°C gekühlt und dann mit einem Aceton/Trockeneisbad eingefroren. Das Solvens wurde im Hochvakuum entfernt, und das orange Polypseudorotaxan **7** blieb in fester Form zurück. Der m/n -Wert wurde unter Verwendung des K -Wertes (4748 M^{-1}) berechnet, der anhand der bestimmten ΔH - und ΔS -Werte geschätzt wurde.

Cyano-Gilman-Reagentien oder Cyanocuprate höherer Ordnung? ^{15}N -, ^6Li - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an $\text{BuCu}(\text{CN})\text{Li}$ und $\text{Bu}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}^{**}$

Steven H. Bertz,* Karolina Nilsson, Öjvind Davidsson und James P. Snyder*

Die Ära der Organokupferchemie^[1] wurde eingeläutet mit Experimenten, bei denen RLi und CuCN in stöchiometrischen Mengen zu Cyanocupraten $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$ umgesetzt wurden.^[2] Mit dem Nachweis von ^2J - ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen über ein Kupferatom hinweg wurde belegt, daß der organische Rest R und die Cyanogruppe in diesen 1:1-Verbindungen an dasselbe Kupferatom gebunden sind.^[3] 1981 beschrieben Lipshutz et al. eine neue Klasse hochreaktiver Reagentien, die nach Zugabe zweier Äquivalente RLi zu CuCN entstehen und bei denen es sich um neuartige Organokupfer(II)-Spezies handeln sollte, um „Cyanocuprate höherer Ordnung“.^[4] Allerdings gab es dafür keine spektroskopischen Hinweise; NMR- und IR-Spektren wurden erst später beschrieben.^[5]

Bertz berichtete, daß die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome von Cupraten, die aus zwei Äquivalenten RLi und CuCN oder CuI hergestellt wurden, identisch waren und daß die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms der Cyanogruppe unabhängig von den elektronischen Eigenschaften des Restes R war.^[6] Im Gegensatz dazu sind die chemischen Verschiebungen der CN-Kohlenstoffatome in den Cyanocupraten „niedriger Ordnung“, $\text{RCu}(\text{CN})\text{Li}$, abhängig vom Rest R .^[3, 6] Diese Ergebnisse sowie das Fehlen der ^2J -Kopplung in den 2:1-Verbindungen sprechen gegen die Formulierung als $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$.^[4, 7] Extended-x-ray-absorption-fine-structure (EXAFS)-Untersuchungen von Penner-Hahn, Knochel, Frenking et al.^[8, 9] sowie IR-spektroskopische Untersuchungen von Penner-Hahn, Snyder et al.^[10] stützen die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Theoretische Untersuchungen von Snyder et al.^[11] sowie Penner-Hahn, Knochel, Frenking et al.^[9] ergaben, daß die Energien der Strukturen von Cyanocupraten höherer Ord-

[*] Dr. S. H. Bertz

Complexity Study Center
Mendham, NJ 07945 (USA)
E-mail: sbertz@ispcorp.com

Dr. J. P. Snyder

Department of Chemistry
Emory University
Atlanta, GA 30322 (USA)
E-mail: snyder@euch4e.chem.emory.edu

Dr. K. Nilsson

Department of Organic Chemistry
Chalmers University of Technology (Schweden)

Dr. Ö. Davidsson

Department of Organic Chemistry
Göteborg University (Schweden)

[**] New Copper Chemistry, 28. Mitteilung. Die Autoren danken Lars Baltzer und Thomas Andersson für technische Hilfestellung und dem Swedish Natural Science Research Council für die Unterstützung dieser Arbeit. SHB dankt Christina Ullenius für die Vermittlung dieser Zusammenarbeit und Mikael Håkansson für hilfreiche Diskussionen. JPS dankt Dennis Liotta für seine Gastfreundschaft. – 27. Mitteilung: S. H. Bertz, M. Eriksson, G. Miao, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10906–10907.