

- 2145; l) M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., C. King, J. C. Wang, S. Wang, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1672; m) M. Henary, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3111; n) J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1179.
- [3] a) V. W. W. Yam, W. K. Lee, T. F. Lai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1571; b) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, K. K. Cheung, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3459; c) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, C. R. Wang, K. K. Cheung, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5116; d) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, C. R. Wang, K. K. Cheung, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4666; e) V. W. W. Yam, K. K. W. Lo, *Comments Inorg. Chem.* **1997**, *19*, 209.
- [4] A. Müller, E. Diemann in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 515.
- [5] Siehe z. B.: a) S. Dehnen, D. Fenske, A. C. Deveson, *J. Cluster Sci.* **1996**, *7*, 351; b) S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1407; c) A. C. Deveson, S. Dehnen, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4491; d) J. F. Corrigan, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1981; e) J. F. Corrigan, D. Fenske, W. P. Power, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1176.
- [6] a) C. Kowala, J. M. Swan, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 547; b) P. G. Jones, G. M. Sheldrick, E. Hädicke, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2777; c) H. Schmidbaur, A. Kolb, E. Zeller, A. Schier, H. Beruda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1575; d) C. Lensch, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 944; e) G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 695; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 715; f) F. Canales, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 811; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 769; g) S. Hofreiter, M. Paul, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 901; h) J. Vicente, M. T. Chicote, P. González-Herrero, C. Grünwald, P. G. Jones, *Organometallics* **1997**, *16*, 3381; i) F. Canales, C. Gimeno, A. Laguna, M. D. Villacampa, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *244*, 95.
- [7] F. Canales, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4839.
- [8] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. Wagner, O. Orama, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1748.
- [9] 1: Elementaranalyse: ber. für $1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gef.): C 33.28 (33.03), H 2.53 (2.38); Positiv-FAB-MS: m/z : 2545 $[\text{M}+2\text{PF}_6]^{2+}$; Positiv-ESI-MS: m/z : 1647 $[\text{M}+\text{PF}_6]^{3+}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 298 K): δ = 3.58 (m, 4H; CH_2), 4.22 (m, 4H; CH_2), 4.86 (m, 4H; CH_2), 7.03–8.01 (m, 120H; Ph); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 298 K): δ = 28.2 (s, I = 1, dppm-P), 29.8 (s, I = 2, dppm-P).
- [10] a) C. T. Hunt, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2267; b) A. Blagg, A. T. Hutton, P. G. Pringle, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1815.
- [11] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: $[\text{C}_{150}\text{H}_{132}\text{P}_{12}\text{S}_4\text{Au}_{12}][\text{PF}_6]_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M_r = 5550.25, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), a = 16.336(6), b = 18.062(7), c = 31.982(7) Å, β = 90.30(4)°, V = 9154(5) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ver.}}$ = 2.013 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 98.65 cm⁻¹, $F(000)$ = 5192, T = 301 K; R = 0.042 und wR = 0.053 für 7165 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$; Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (λ = 0.71073 Å); ω -2 θ -Scan. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92),^[11b] erweitert durch Fourier-Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung unter Verwendung des Softwarepakets TeXsan^[11c] auf einem Silicon-Graphics-Indy-Computer. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-103033“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk). b) SIR92: A. Altomare, M. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435. c) TeXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, **1985** und **1992**.

Bildung supramolekularer Polymere aus homoditopen Bausteinen, die sekundäre Ammoniumgruppen und Kronenethereinheiten enthalten**

Nori Yamaguchi und Harry W. Gibson*

Das Konzept der Selbstorganisation über nichtkovalente Wechselwirkungen wird von Chemikern in der Materialwissenschaft zunehmend zum kontrollierten Aufbau linearer und vernetzter supramolekularer Polymere angewendet.^[1] Derartige Wechselwirkungen haben bei Polymeren ein reversibles Verhalten auf molekularer Ebene zur Folge, das zur Entstehung thermodynamisch kontrollierter Überstrukturen führt.^[2] Dies ist vorteilhaft im Hinblick auf eine mögliche Produktion von Polymeren für den kommerziellen Einsatz, da in konventionellen, vollständig kovalent aufgebauten Polymeren die kinetisch verursachten Defekte irreversibel sind.

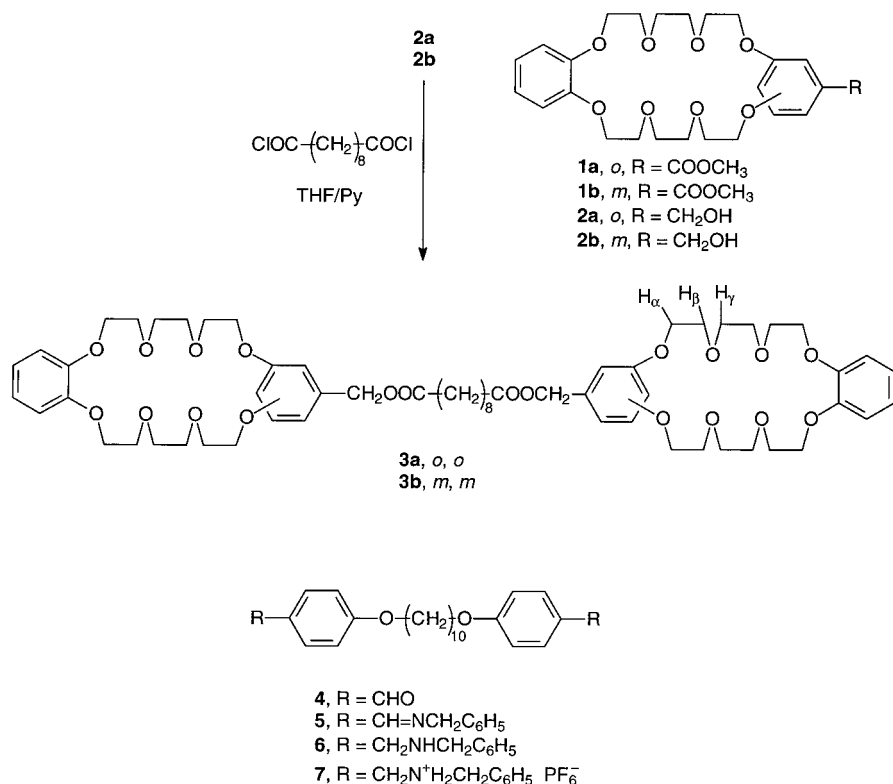
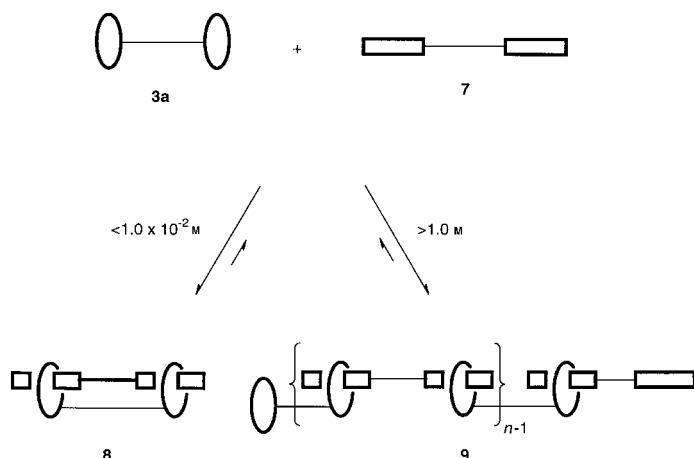
Eine starke Aggregation zwischen selbstorganisierenden Bausteinen begünstigt den Aufbau klar definierter supramolekularer polymerer Materialien, die ähnliche Eigenschaften wie kovalent aufgebaute Polymere haben.^[3] Dies veranlaßte uns, das einfache System aus Dibenzylammoniumhexafluorophosphat und Dibenzo[24]kronen-8 (DB24C8) mit einer großen Assoziationskonstante ($K_a = 2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ in CDCl_3 bei 25 °C) zu untersuchen.^[4] Die Aggregation homoditoper Moleküle, die derartige komplementäre Einheiten enthalten, führt in Lösungen mit einem stöchiometrischen Verhältnis der Komponenten von 1:1 spontan zu einer reversiblen Kettenverlängerung und damit zu linearen supramolekularen Pseudorotaxanpolymeren.

Das zur Synthese der homoditopen Moleküle angewendete Verfahren ist in Schema 1 illustriert, den Aufbau der selbstorganisierten Supermoleküle gibt Schema 2 wieder. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reaktanten stets äquimolar eingesetzt, und Lösungsmittelgemische wurden aus gleichen Volumina der Komponenten hergestellt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer Lösung von **3a** und **7** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$ (1/1) bei 22 °C weist drei Signalgruppen für die benzyllischen Protonen von **7** auf (z. B. Abbildung 1d).^[5] Zwei davon sind Signale für komplexiertes **7**, während die dritte von unkomplexiertem **7** stammt, wobei auf der NMR-Zeitskala ein langsamer Austausch stattfindet. Die beiden Signalgruppen von komplexiertem **7** stammen von zwei verschiedenen Pseudorotaxanen, dem cyclischen 1:1-Dimer **8** und dem Kettenmolekül **9**.

Die chemischen Verschiebungen der Signale von **7** im Dimer **8** unterscheiden sich infolge der besonderen Molekül-

[*] Prof. H. W. Gibson, N. Yamaguchi
Department of Chemistry
Virginia Polytechnic Institute and State University
Blacksburg, VA 24061 (USA)
Fax: (+1) 540-231-8517
E-mail: hwgibson@vt.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CHE95-21738). Wir danken Prof. H. Marand für seine hilfreichen Diskussionen der thermischen Analysen der supramolekularen Polymere. Massenspektren wurden an der Washington University Mass Spectrometry Resource, einer Forschungseinrichtung der National Institutes of Health, aufgenommen (Grant No. P41RR0954).

Schema 1. Synthese von **3a**, **3b** und **7**.Schema 2. Aufbau der Supermoleküle **8** und **9** aus **3a** und **7**.

geometrie eindeutig von denen in **9**. Um die beiden Signalgruppen eindeutig zuzuordnen, wurde eine Versuchsreihe mit $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ Lösungen von **7** und unterschiedlichen Mengen von **3a** ($2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ bis $8.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) durchgeführt, deren ^1H -NMR-Spektren bei 22°C aufgenommen wurden (Abbildung 2). Bei einem steigenden Verhältnis von **3a** zu **7** verschiebt sich das Komplexbildder Gleichgewicht zum 1:2-Komplex (**7**·**23a**). Dabei werden die Signale bei $\delta = 4.53$ und 4.63 intensiver und diejenigen bei $\delta = 4.45$ und 4.74 schwächer. Erstere stammen also von den benzylic Protonen von komplexiertem **7** in **9**, letztere von **8**.

Die ^1H -NMR-Spektren (Abbildung 1) von Lösungen von **3a** und **7** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$ bei 22°C bei verschiedenen Konzentrationen belegen, daß sowohl das Verhältnis von **8** zu

9 als auch der Grad der Aggregation n in **9** konzentrationsabhängig sind. Bei niedrigeren Konzentrationen ($<1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$) sind die Signale von **7** in **9** intensiver als diejenigen von **7** in **9**. Beispielsweise liegen in 1.0×10^{-3} und $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ Lösungen bei 22°C 72 bzw. 66% der homoditopen Moleküle in **8** gebunden vor (Tabelle 1). Durch das NOESY-NMR-Spektrum einer $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ Lösung bei 22°C wird eine Wechselwirkung durch den Raum zwischen den Protonen der Methylengruppen von **3a** und **7** nachgewiesen; dies belegt das Vorliegen des cyclischen Dimers **8**. Hingegen treten bei den höchsten untersuchten Konzentrationen (2.0 M) die Signale von **8** nicht mehr auf (Abbildung 1h), was dessen Fehlen anzeigt.^[6] Da die Konzentration der Endgruppen im supramolekularen Polymer **9** leicht durch Integration der Signale von freiem **7** in den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren bestimmt werden kann, kann das Zahlenmittel der Molekülmasse der linear verknüpften Kette **9** bei einer bestimmten Konzentration ermittelt werden (Ta-

belle 1).^[7] Das M_n beträgt beispielsweise in einer 1.0 M Lösung 15 kDa ($n = 7.5$). Für die 2.0 M Lösung^[8] erhält man sogar

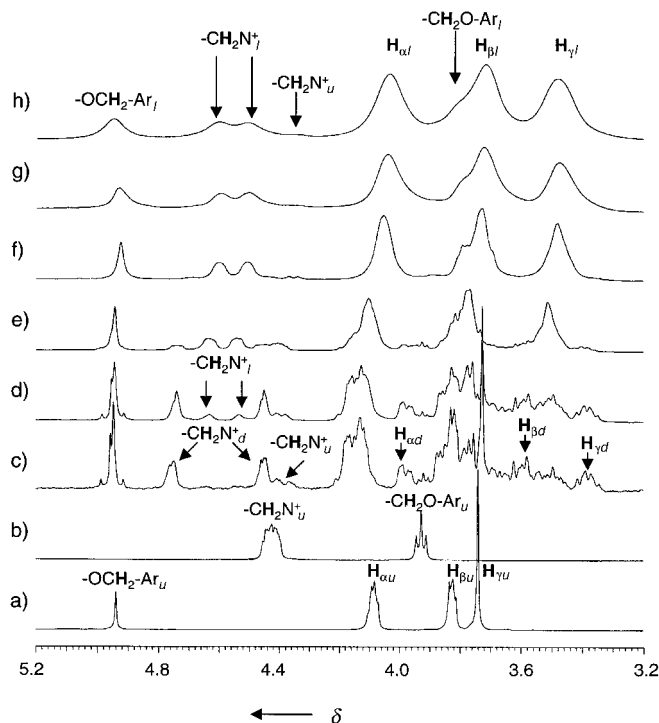


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz , $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$ (1/1), 22°C) von Lösungen von **3a** und **7** bei verschiedenen Konzentrationen: a) $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}/0 \text{ M}$; b) $0 \text{ M}/1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; c) $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; d) $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; e) 0.10 M ; f) 0.50 M ; g) 1.0 M ; h) 2.0 M . Die drei Signalgruppen stammen von unkomplexiertem **3a** und **7** (u), **8** (d) und **9** (I).

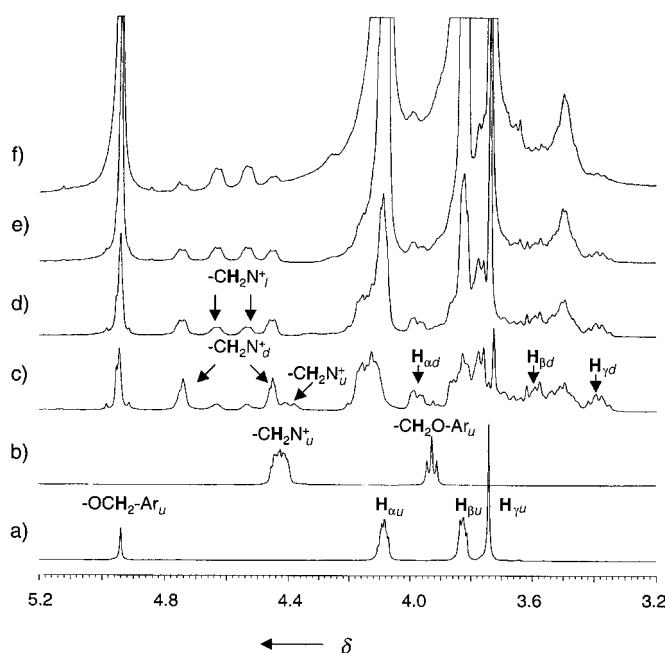


Abbildung 2. ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$ (1/1), 22°C) von Lösungen von **3a** und **7**: a) $1.0 \times 10^{-2}/0\text{M}$; b) $0\text{M}/1.0 \times 10^{-2}\text{M}$; c) $1.0 \times 10^{-2}/1.0 \times 10^{-2}\text{M}$; d) $2.0 \times 10^{-2}/1.0 \times 10^{-2}\text{M}$; e) $4.0 \times 10^{-2}/1.0 \times 10^{-2}\text{M}$; f) $8.0 \times 10^{-2}/1.0 \times 10^{-2}\text{M}$. Die drei Signalgruppen stammen von unkomplexiertem **3a** und **7** (**u**), **8** (**d**) und **9** (**l**).

Tabelle 1. Prozentuale Anteile der Ammoniumgruppen in **8** und **9** und mittlerer Aggregationsgrad n in **9**.^[a]

Äquimolare Konz. [M]	% 7 in 8 bei $22/-40^\circ\text{C}$	% freies 7 bei $22/-40^\circ\text{C}$	$n^{[c]}$ bei $22/-40^\circ\text{C}$	$M_n^{[d]}$ [kDa] bei $22/-40^\circ\text{C}$
2.0	0/– ^[b]	5.5/– ^[b]	9.1/– ^[b]	18/– ^[b]
1.0	3.4/– ^[b]	6.4/– ^[b]	7.5/– ^[b]	15/– ^[b]
0.50	12/15	7.9/5.1	5.6/8.3	11/16
0.10	23/27	20/5.4	1.9/6.8	3.8/13
0.01	66/81	16/4.3	1.1/2.2	2.2/4.4
0.001	72/94	20/2.3	0.70/1.3	1.4/2.6

[a] Aus den ^1H -NMR-Spektren äquimolarer Lösungen ($[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$, 1/1) von **3a** und **7** bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen berechnet. [b] Die ^1H -NMR-Spektren von 2.0 und 1.0M äquimolaren Lösungen bei tieferen Temperaturen wiesen eine starke Signalverbreiterung auf, was eine exakte Integration verhinderte. [c] Zur Bestimmung von n siehe [7]. [d] Das Zahlenmittel M_n der Molmasse der Aggregate wurde aus der Gleichung $M_n = n \times 1980\text{ Da}$ (Masse der Wiederholungseinheit) bestimmt.

einen Wert von 18 kDa ($n=9.1$). Deutlich breitere NMR-Signale in konzentrierten Lösungen (Abbildung 1 g, h) weisen auf die Bildung großer supramolekularer Polymere **9** in Lösung hin.^[9]

Trägt man die reduzierte Viskosität η_{red} äquimolarer Lösungen von **3a** und **7** in Aceton/ CHCl_3 (1/1) bei 22°C gegen die Konzentration c auf, so ergibt sich ein nichtlinearer Zusammenhang (Abbildung 3b). Auch dies spiegelt die zunehmende Größe von **9** mit steigender Konzentration wider. Die Viskosität von 1.0 und 2.0M Lösungen war so hoch, daß sie mit dieser Methode nicht gemessen werden konnte. Ein ganz anderes Viskositätsprofil wurde dagegen für Lösungen von **3b**, einem Konstitutionsisomer von **3a**, und **7** erhalten (Abbildung 3a). Auch das ^1H -NMR-Spektrum einer

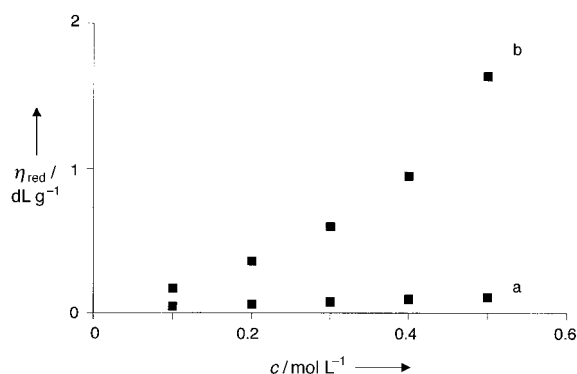


Abbildung 3. Reduzierte Viskosität η_{red} von Lösungen in Aceton/ CHCl_3 (1/1) bei 22°C als Funktion der Konzentration c : a) **3b** und **7**; b) **3a** und **7**.

Lösung von **1b** und Dibenzylammoniumhexafluorophosphat im gleichen Lösungsmittelgemisch lieferte keine Anzeichen einer Komplexbildung.^[10] Eine Gerade mit geringer Steigung (Abbildung 3a) ist im Einklang mit dem ^1H -NMR-spektroskopischen Ergebnis, wonach zwischen **3b** und **7** in Lösung keine Komplexbildung stattfindet. Außerdem folgt daraus, daß der Einfluß der Ionenstärke auf die Viskosität unter diesen Bedingungen vernachlässigbar ist. Der starke Anstieg der Viskosität bei höheren Konzentrationen (Abbildung 3b) spiegelt also die Aggregation zwischen **3a** und **7** und die Entstehung von Produkten mit großem hydrodynamischen Volumen wie **9** wider.

Durch Gefriertrocknen^[11] von 1.0×10^{-2} , 0.10 und 0.50M Lösungen von **3a** und **7** in Aceton/ CHCl_3 (1/1) wurden feste Proben erhalten, die dann mit der Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC) untersucht wurden.^[12] Das Zahlenmittel M_n der Molekülmasse von **9** und die Menge an Dimer **8** in jeder Probe wurden aus Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren ermittelt (Tabelle 1).^[13] Die DSC-Thermogramme der aus den 0.10 und 0.50M Lösungen erhaltenen Feststoffe waren völlig verschieden von denen von reinem, kristallinem **3a** und **7**. Die Selbstorganisation führte vielmehr zur Bildung amorpher Polymere **9** mit Glasübergangstemperaturen T_g von 57 bzw. 59°C für die beiden Proben. Die Endgruppenanalyse der Proben aus der 0.10 und 0.50M Lösung lieferte für **9** M_n von 13 bzw. 16 kDa (Tabelle 1). Bei Temperaturen oberhalb T_g wurden die Polymere gummiartig; sie sind dann möglicherweise verarbeitbar. Die Probe aus der $1.0 \times 10^{-2}\text{M}$ Lösung bestand dagegen zu 81% aus **8** (Tabelle 1) und ist nach optischer Mikroskopie weitgehend kristallin. Vermutlich begünstigen die Kompaktheit und die starre Struktur von **8** eine stabile Anordnung im Kristallgitter.^[14]

Bemerkenswerterweise können aus Lösungen von **3a** und **7** im Verhältnis 1:1 flexible, faltbare, amorphe und transparente Filme gegossen werden. Es müssen also langkettige, makroskopische Aggregate vorliegen, die miteinander verwoben sind. Zudem können aus einer konzentrierten Lösung von **3a** und **7** in Aceton/ CHCl_3 Fasern gezogen werden. Diese sind nach Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen (Abbildungen 4a und b) stäbchenförmig und haben einen Durchmesser von $10\text{ }\mu\text{m}$, was ebenfalls auf hochmolekulare, lineare Ketten von **9** hinweist.^[15]

Der cyclische 1:1-Komplex **8** entsteht also bevorzugt in verdünnten Lösungen ($<1.0 \times 10^{-2}\text{M}$), während eine lineare

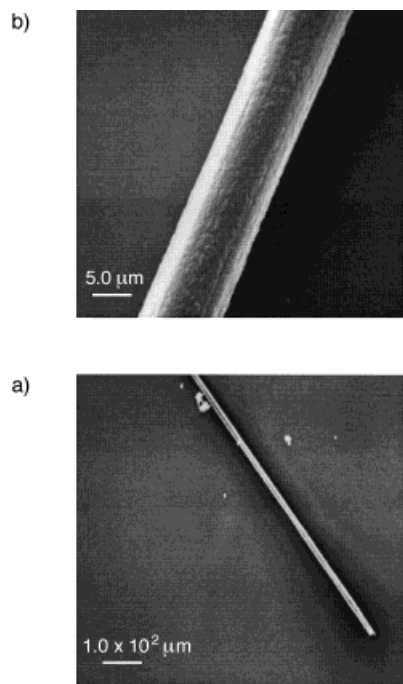


Abbildung 4. Seitenansicht einer aus einer konzentrierten (>2.0 M) äquimolaren Lösung von **3a** und **7** in Aceton/CHCl₃ (1/1) gezogenen Faser (Rasterelektronen-Mikrophotographie); a) niedrige Auflösung, b) hohe Auflösung.

Ausdehnung unter Kettenbildung zu **9** fast nur in konzentrierten Lösungen (>1.0 M) stattfindet. Die Viskositätsexperimente weisen auf einen hohen Aggregationsgrad des selbstorganisierten Supramoleküls **9** hin. Die aus 0.10 und 0.50 M äquimolaren Lösungen durch Gefriertrocknen erhaltenen Proben zeigen, daß es sich bei **9** um ein amorphes Polymer handelt. Dies wird durch die Herstellbarkeit von Filmen und Fasern bestätigt.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für **2a** und **2b**: Die Reduktion von **1a** und **1b**^[16] wurde mit LAH in THF durchgeführt. Anschließend wurden die Produkte nach Standardverfahren isoliert und aus EtOH umkristallisiert.

2a: 92 % Ausbeute, Schmp. 82–84 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 3.83 (8 H, s), 3.91 (8 H, t, *J* = 4.4 Hz), 4.13–4.17 (8 H, m), 4.58 (2 H, s), 6.82–6.90 (7 H, m); MS (FAB): *m/z*: 478.3 [*M*]⁺; HR-MS (FAB): ber. für C₂₅H₃₄O₉: 478.2203, gef. 478.2200; Elementaranalyse: ber. für C₂₅H₃₄O₉ (gef.): C 62.73 (62.61), H 7.17 (7.15).

2b: 83 % Ausbeute, Schmp. 78–80 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 3.72 (8 H, s), 3.81 (8 H, m), 4.14 (8 H, m), 4.58 (2 H, d, *J* = 6.4 Hz), 6.52 (2 H, d, *J* = 1.6 Hz), 6.61 (1 H, t, *J* = 1.6 Hz), 6.88–6.93 (4 H, m); MS (FAB): *m/z*: 478.3 [*M*]⁺; HR-MS (FAB): ber. für C₂₅H₃₄O₉: 478.2203, gef. 478.2183; Elementaranalyse: ber. für (gef.) C₂₅H₃₄O₉: C 62.73 (62.58), H 7.17 (7.17).

Allgemeine Vorschrift für **3a** und **3b**: Die Kondensation von Sebacoylchlorid mit **2** (2.00 Äquiv.) in Pyridin (2.20 Äquiv.) und wasserfreiem THF bei 40 °C lieferte **3**, das nach Standardverfahren isoliert und aus EtOH umkristallisiert wurde.

3a: 80 % Ausbeute, Schmp. 120–122 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 1.23–1.27 (8 H, m), 1.57 (4 H, m), 2.31 (4 H, t, *J* = 8.0 Hz), 3.83 (8 H, s), 3.91 (8 H, t, *J* = 4.0 Hz), 5.00 (4 H, s), 6.82 (1 H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.85–6.91 (6 H, m); MS (FAB): *m/z*: 1123.2 [*M*+H]⁺; HR-MS (FAB): ber. für C₆₀H₈₂O₂₀: 1122.5399, gef. 1122.5374; Elementaranalyse: ber. für C₆₀H₈₂O₂₀ (gef.): C 64.14 (64.10), H 7.36 (7.40).

3b: 90 % Ausbeute, Schmp. 78–80 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 1.25–1.29 (8 H, m), 1.63 (4 H, m), 2.33 (4 H, t, *J* = 8.0 Hz), 3.72 (8 H, s),

3.82 (4 H, t, *J* = 4.0 Hz), 3.85 (4 H, t, *J* = 4.0 Hz), 4.15 (8 H, t, *J* = 4.0 Hz), 5.00 (4 H, s), 6.48 (2 H, d, *J* = 1.6 Hz), 6.66 (1 H, t, *J* = 1.6 Hz), 6.87–6.92 (4 H, m); MS (FAB): *m/z*: 1123.2 [*M*+H]⁺; HR-MS (FAB): ber. für C₆₀H₈₂O₂₀: 1122.5399, gef. 1122.5372; Elementaranalyse: ber. für C₆₀H₈₂O₂₀ (gef.): C 64.14 (64.06), H 7.36 (7.29).

5: Die Kondensation von **4**^[17] und Benzylamin (2.00 Äquiv.) in siedendem Toluol lieferte 4.56 g eines farblosen Feststoffs. 88 % Ausbeute, Schmp. 105–107 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 1.34 (8 H, s), 1.46 (4 H, m), 1.79 (4 H, m), 3.99 (4 H, t, *J* = 6.4 Hz), 4.79 (4 H, s), 6.92 (4 H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.24–7.34 (10 H, m), 7.72 (4 H, d, *J* = 8.8 Hz), 8.31 (2 H, s); MS (FAB): *m/z*: 561.5 [*M*+H]⁺; HR-MS (FAB): ber. für C₃₈H₄₄N₂O₂: 561.3481, gef. 561.3474; Elementaranalyse: ber. für C₃₈H₄₄N₂O₂ (gef.): C 81.39 (81.28), H 7.91 (7.86).

6: Die Reduktion von **5** in MeOH mit NaBH₄ (2.00 Äquiv.) lieferte 3.12 g (93 %) eines farblosen Feststoffs, Schmp. 64–66 °C. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 22 °C): δ = 1.34 (8 H, s), 1.46 (4 H, m), 1.78 (4 H, m), 3.75 (4 H, s), 3.80 (4 H, s), 3.95 (4 H, t, *J* = 6.4 Hz), 6.86 (4 H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.25 (4 H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.26–7.34 (10 H, m); MS (FAB): *m/z*: 565.5 [*M*+H]⁺; HR-MS (FAB): ber. für C₃₈H₄₈N₂O₂: 565.3794, gef. 565.3790; Elementaranalyse: ber. für C₃₈H₄₈N₂O₂ (gef.): C 80.81 (80.68), H 8.57 (8.47).

7: **6** wurde in MeOH gelöst und mit 2 M HCl im Überschuß umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der in Aceton suspendiert wurde. Dann wurde wäßrige NH₄PF₆-Lösung bis zur vollständigen Auflösung zugegeben. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der verbleibende Feststoff sorgfältig mit H₂O gewaschen. 2.90 g (87 %) eines farblosen Feststoffs, Schmp. 150 °C (Zers.). ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton, 22 °C): δ = 1.34 (8 H, s), 1.45 (4 H, m), 1.76 (4 H, m), 4.01 (4 H, t, *J* = 6.4 Hz), 4.58 (4 H, s), 4.61 (4 H, s), 6.99 (4 H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.45–7.58 (10 H, m), 7.50 (4 H, d, *J* = 8.8 Hz); MS (FAB): *m/z*: 711.6 [*M* – PF₆]⁺; HR-MS (FAB): ber. für C₃₈H₅₀N₂O₂F₆P: 711.3514, gef. 711.3528; Elementaranalyse: ber. für C₃₈H₅₀N₂O₂F₁₂P₂ (gef.): C 53.27 (53.17), H 5.88 (5.81).

Eingegangen am 8. Juli 1998 [Z12119]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 143–147

Stichwörter: Homoditope Moleküle • Kronenverbindungen • Nichtkovalente Wechselwirkungen • Selbstorganisation • Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 139–197.
- [2] a) Y. Ducharme, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5789–5791; b) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8533–8534; c) Y.-L. Chang, M.-A. West, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5991–6000; d) J.-M. Lehn, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 69, 1–17; e) C. Hilger, M. Dräger, R. Stadler, *Macromolecules* **1992**, 25, 2498–2501; f) P. Bladon, A. C. Griffin, *Macromolecules* **1993**, 26, 6604–6610; g) L. M. Wilson, *Macromolecules* **1994**, 27, 6683–6686; h) C. B. St. Pourcain, A. C. Griffin, *Macromolecules* **1995**, 28, 4116–4121.
- [3] a) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, 278, 1601–1604; b) F. H. Beijer, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 79–82; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 75–78.
- [4] P. R. Ashton, P. J. Campbell, E. J. T. Chrystal, P. T. Glink, S. Menzer, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, P. A. Tasker, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1997–2001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1865–1869.
- [5] Die Assoziationskonstante für die Pseudorotaxanbildung zwischen den Ammoniumgruppen von **7** und DB24C8 in [D₆]Aceton/CDCl₃ bei 22 °C wurde ¹H-NMR-spektroskopisch nach einer Einpunktmesung (langsamer Austausch) zu 3.5 × 10² M⁻¹ ermittelt. Es wurde angenommen, daß die Komplexbildung der Ammoniumgruppen unabhängig voneinander stattfindet.
- [6] Die NOESY-NMR-Spektren von äquimolaren Lösungen von **3a** und **7** konnten bei Konzentrationen >1.0 M wegen einer Überladung des AD-Wandlers nicht bestimmt werden.

- [7] Das Zahlenmittel M_n der Molmasse von **9** wurde unter der Annahme berechnet, daß keine cyclischen Oligomere wie 2:2- und 3:3-Komplexe vorhanden sind. Bei hohen Konzentrationen (z.B. 1.0 M) wird die Kettenbildung gegenüber der Cyclisierung stark bevorzugt. Für Übersichten zum Verhältnis zwischen Cyclisierung und linearer Polymerisation siehe: 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. Die Annahme des Fehlens cyclischer Oligomere ist daher für konzentriertere Lösungen vernünftig. Der prozentuale Anteil l der Ammoniumgruppen, die sich im linearen Polymer **9** befinden, beträgt 100% minus des Anteils d der im Dimer **8** befindlichen ($l + d = 100\%$), vorbehaltlich, daß kein oder vernachlässigbar wenig freies **7** vorhanden ist. Das Verhältnis von l zum Anteil u der unkomplexierten Ammoniumgruppen ist $2n$. (n : Aggregationsgrad); Daraus folgt $n = (100\% - d)/2u$. Aus n und der Masse der Wiederholungseinheit (1980 Da) wurde M_n von **9** berechnet.
- [8] In einen Kolben mit 1.1233 g **3a** und 0.8568 g **7** wurde bis zur vollständigen Auflösung eine Mischung aus Aceton/ CHCl_3 gegeben. Die Lösung wurde langsam eingeeengt, im Vakuum getrocknet und lieferte **9**, das dann mit Aceton/ CHCl_3 (1/1) auf 0.50 mL verdünnt wurde.
- [9] Ähnliche Effekte sind auch bei einem Supermolekül aus heterodiotopen Vorstufen beobachtet worden: N. Yamaguchi, D. S. Nagvekar, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2518–2520; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2361–2364.
- [10] Das ^1H -NMR-Spektrum einer 1.0×10^{-2} M Lösung von **1b** und Dibenzylammoniumhexafluorophosphat in $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$ ließ keine zusätzlichen Signalgruppen erkennen, die auf einen langsamen Austausch hingewiesen hätten. Auch Änderungen der chemischen Verschiebungen wegen schneller Austauschprozesse wurden nicht beobachtet. Die m -Phenylen-Brücke verhindert eine Pseudorotaxanbildung in Lösung.
- [11] Die Lösungen wurden bei -93°C in einem Aceton/Ethanol-Bad mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Das Lösungsmittel wurde dann im Hochvakuum entfernt, und es wurden gelb-orangefarbene Feststoffe erhalten.
- [12] Um einen Memoryeffekt zu vermeiden, wurden die gefriergetrockneten Proben zunächst auf 100°C erwärmt und mit 10 K min^{-1} auf 30°C abgekühlt. Anschließend wurden sie mit 10 K min^{-1} erhitzt und die DSC-Thermogramme aufgenommen.
- [13] Die ^1H -NMR-Spektren äquimolarer Lösungen von **3a** und **7** (1.0×10^{-2} , 0.10 und 0.50 M) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$ (1/1) blieben zwischen -40 und -60°C nahezu unverändert. Unterhalb dieser Temperatur kristallisierte das Lösungsmittel teilweise aus, es konnten keine Spektren mehr aufgenommen werden. Das Zahlenmittel der Molekülmasse der bei -93°C gefriergetrockneten Proben wurde daher durch Integration relevanter Signale der bei -40°C aufgenommenen Spektren abgeschätzt.
- [14] Über ein ähnliches, cyclisches Dimer wurde vor kurzem berichtet: P. R. Ashton, I. Baxter, S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1344–1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1294–1297.
- [15] Das Verfahren zur Herstellung dieser Fasern ähnelte dem für kovalent gebundene Makromoleküle angewendeten „Trockenschleudern“ (dry spinning): H. R. Allcock, F. W. Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, 2. Aufl., Prentice-Hall, New Jersey, **1990**, S. 508–511. Die Gelbildung in einem schwach lösenden Lösungsmittel, mit der ebenfalls durch Selbstorganisation Fasern erhalten wurden, wurde nicht angewendet: a) C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9957–9965; b) M. de Loos, J. van Esch, I. Stokroos, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12675–12676; c) N. Kimizuka, S. Fujikawa, H. Kuwahara, T. Kunitake, A. Marsh, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2103–2104. Auch aus geschmolzenen, kettenförmigen, durch H-Brücken verbundenen supramolekularen Aggregaten wurden Fasern erhalten: Lit. [2f–h]. Für eine Übersicht zur Fasertheorie siehe H. L. Needles, *Handbook of Textile Fibers, Dyes, and Finishes*, Garland STPM, New York, **1981**, S. 1–27.
- [16] N. Yamaguchi, L. M. Hamilton, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3463–3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, No. 23.
- [17] J.-P. Leblanc, H. W. Gibson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6295–6298.

Spaltung von Palladiummetallacyclen mit Säure: ein Sensor zum Studium der Cyclometallierung**

Juan Cámpora,* Jorge A. López, Pilar Palma,* Pedro Valerga, Edzard Spillner und Ernesto Carmona*

Die Cyclometallierung^[1] gehört zu den ersten C-H-Bindungsaktivierungen und ist damit eine der großen Leistungen der metallorganischen Chemie.^[2] Die Cyclometallierung eines koordinativ gebundenen aromatischen Ringes ist besonders interessant, bietet dieser Prozeß doch ein gutes Modell für die C-H-Aktivierung und hat zu einer Reihe nützlicher Anwendungen in der Synthese geführt.^[3–6] Es gibt zu diesem Reaktionstyp bereits viele Untersuchungen,^[7] während man sich in heutigen Arbeiten um Informationen zum Mechanismus bemüht.^[1a] In einem neueren Beitrag heben Canty und van Koten die formale Verwandtschaft zwischen der Cyclometallierung und der Protonierung von M-CH_3 - und $\text{M-C}_6\text{H}_5$ -Bindungen^[8] sowie die in beiden Prozessen mögliche Rolle von Areniumionen als Intermediat hervor.^[8,9] Im folgenden stellen wir experimentelle Befunde vor, die diesen Vorschlag stützen: 1) Wir synthetisierten den Palladacyclus **2** durch baseninduzierte Metallierung der Neophylderivate *trans*- $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})\text{X}(\text{PMe}_3)_2]$ **1a–c** ($\text{X} = \text{Cl}$, OAc bzw. OSO_2CF_3 (OTf); Schema 1), und 2) wir untersuchten die umgekehrte Reaktion, die Protonierung von **2**, die zu Verbindungen des Typs **1** und **3** oder zum Arylderivat $[\text{Pd}(o\text{-Me}_3\text{CC}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]\text{BAR}_4$ **4** ($\text{Ar} = 3,5\text{-(F}_3\text{C)}_2\text{C}_6\text{H}_3$) führt (Schema 1). Wie wir weiter unten diskutieren, handelt es sich bei einer der Zwischenstufen unseres Systems um eine kationische Spezies (**B**; siehe Schema 2). Deren stark elektrophiles Palladiumzentrum wird durch eine π, η^1 -Wechselwirkung mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe stabilisiert.^[10]

Die analogen Ni^{II} - und Pt^{II} -Neophylderivate wandeln sich bereitwillig in die entsprechenden Metallacyclen um,^[7c, 11a] nicht jedoch das der Bis(alkyl)-Komplex $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{PMe}_3)_2]$,^[11b] obgleich verwandte palladacyclische Spezies

[*] Dr. J. Cámpora, Dr. P. Palma, Prof. Dr. E. Carmona, Dr. J. A. López, E. Spillner
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Investigaciones Químicas
Universidad de Sevilla –
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
C/ Américo Vespucio s/n., Isla de la Cartuja
E-41092 Sevilla (Spanien)
Fax: (+34)95-4460565
E-mail: guzman@cica.es

Dr. P. Valerga
Departamento de Ciencia de Materiales,
Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica
Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz
Apdo 40, E-11510 Puerto Real, Cádiz (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Proyecto PB96-0824) und der Junta de Andalucía gefördert. J.A.L. dankt dem CONACYT und der Universität von Guanajuato (Mexiko) für ein Stipendium. E.S. war als Erasmus-Stipendiat der Universität Hamburg in unserem Labor tätig. Wir danken den Professoren M. Brookhart und R. A. Andersen für hilfreiche Diskussionen während ihres Aufenthaltes als Iberdrola Visiting Professor an unserem Institut.