

- [4] C. H. Winter, Y.-H. Han, M. J. Heeg, *Organometallics* **1992**, *11*, 3169. Decamercurierung von Ferrocen: V. I. Boev, A. V. Dombrovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **1977**, *47*, 727; *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* **1977**, *20*, 1789.
- [5] $C_{10}Br_{10}Ru$ **3**: $M = 1020.3$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 7.600(2)$, $b = 8.915(3)$, $c = 14.617(5)$ Å, $\alpha = 89.50(3)$, $\beta = 84.88(2)$, $\gamma = 78.14(2)^\circ$, $V = 965.3(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 3.510$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 214.97$ cm⁻¹, $T = 295$ K, 3398 unabhängige Reflexe mit $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ wurden gesammelt (Siemens P4), von denen 1624 Reflexe mit F_o größer als $5\sigma(F_o)$ zur Verfeinerung benutzt wurden. $R = 0.0525$, $R_w = 0.0600$, GOF = 1.19. Die zentrosymmetrische Raumgruppe wurde aufgrund der systematischen Auslöschungen gewählt und aufgrund des Ganges der Verfeinerung beibehalten. Eine semiempirische Absorptionskorrektur basierend auf 216 Daten (ψ -Scans von 6 Reflexen in 10° -Schritten) wurde durchgeführt, $T(\text{max})/T(\text{min}) = 4.82$. Es wurden keine ungewöhnlichen Bindungslängen oder -winkel ermittelt. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57327, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] Röntgenstrukturanalysen von Komplexen mit Pentachlorocyclopentadienyl- und Pentabromocyclopentadienylliganden siehe: a) V. W. Day, K. J. Reimer, A. Shaver, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 403; b) G. M. Brown, F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *ibid.* **1972**, 5; c) P. G. Gassman, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6130; d) W. Pribsch, M. Hoch, D. Rehder, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1971; siehe auch: O. J. Curnow, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5895.
- [7] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [8] Ausgewählte Röntgenstrukturanalysen von Ruthenocenen: P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2946; D. C. Liles, A. Shaver, E. Singleton, M. B. Wiege, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, C33; J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 571; G. Small, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 1746; H. Schmid, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 125; E. O. Fischer, F. J. Gammel, J. O. Besenhard, A. Frank, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 261.
- [9] M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4690.
- [10] Y. H. Han, C. H. Winter, unveröffentlicht.
- [11] F. L. Hedberg, H. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 870.

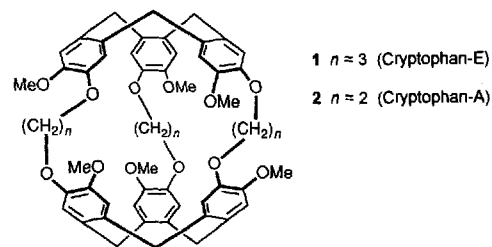
Komplexierung von Methan und Fluorchlorkohlenwasserstoffen durch Cryptophan-A in organischer Lösung**

Von Laurent Garel, Jean-Pierre Dutasta und André Collet*

Die Entwicklung von Wirtverbindungen, die neutrale Moleküle binden, ist ein wichtiges Arbeitsgebiet der supramolekularen Chemie; Wirtverbindungen für kleine aliphatische Kohlenwasserstoffe und Fluorkohlenwasserstoffe sind dabei nach wie vor eine besondere Herausforderung^[1]. Wir berichten hier über die Komplexierung von Methan sowie von einigen kleinen Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) durch einen synthetischen Rezeptor aus der Familie der Cryptophane^[2]. Der Methan-Komplex ist erstaunlich stabil, und die Untersuchung seiner Eigenschaften erhellte einige wichtige Faktoren, die möglicherweise die Bildung supramolekularer Verbindungen aus neutralen Partnern bestimmen.

Cryptophan-E **1** ist für neutrale tetraedrische Substrate, z.B. Isobutan, ein ausgezeichneter Rezeptor, und das sogar in einem organischen Lösungsmittel, in dem hydrophobe Kräfte fehlen^[3]. Für die Komplexierung von Methan erwies sich dieser Wirt aber als nicht geeignet, vermutlich weil das Substrat zu klein ist ($V_{\text{vdw}} = 28.4$ Å³)^[4]. Dies führte uns zu Cryptophan-A **2**^[5], dessen Hohlraum ein etwa 8 % geringe-

res Volumen als der von **1** aufweist^[6]. Über die komplexierenden Eigenschaften von **2** war bisher nur wenig berichtet worden^[2].



Wurde Methan 30 s bei Raumtemperatur durch eine Lösung von **2** in $(\text{CDCl}_3)_2$ geleitet^[7], so zeigte das ¹H-NMR-Spektrum ein breites Singulett bei $\delta_{\text{obs}} = -3.05$. Dies wies auf die reversible Bindung von CH_4 und einen schnellen Austausch zwischen den freien (Signal bei δ_f) und komplexierten (δ_c) CH_4 -Molekülen hin (Abb. 1 a). Bei schrittweiser Erhöhung der Menge an CH_4 bis auf das 1.35fache von **2** (Abb. 1 b bis g) verschob sich δ_{obs} als Folge der Abnahme des Wirt/Gast-Verhältnisses zu tieferem Feld (von $\delta = -3.05$ bis auf $\delta \approx -2$). Eine Darstellung von $\delta_f - \delta_{\text{obs}}$ als Funktion dieses Verhältnisses zeigt, daß im Wirthohlraum nur ein Methan-Molekül vorhanden ist. Wurde eine Lösung, die 0.9 Äquivalente Methan enthielt, auf 199 K abgekühlt, spaltete das Gastsignal entsprechend den freien und komplexierten Molekülen in zwei Singulets bei $\delta_f = +0.14$ und $\delta_c = -4.36$ auf (Abb. 1 h).

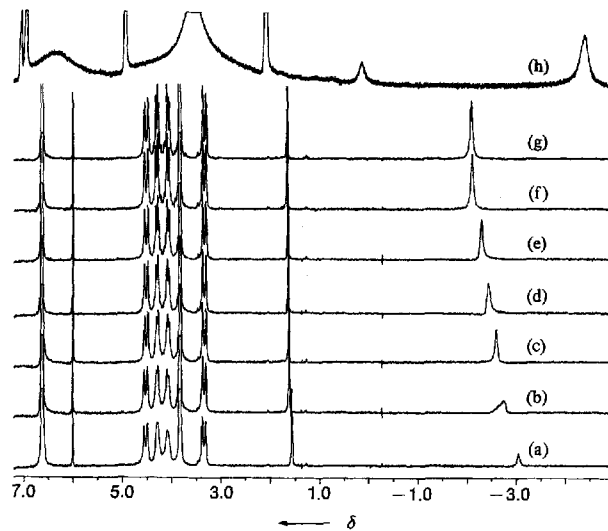


Abb. 1. 200 MHz-¹H-NMR-Spektren des Wirtmoleküls **2** (2.5×10^{-2} M) in $(\text{CDCl}_3)_2$ bei 298 K in Gegenwart steigender Konzentrationen von Methan (von 0.33 Äquivalenten in (a) bis 1.35 Äquivalenten in (g)); (h) Spektrum aufgenommen bei 199 K in Gegenwart von 0.9 Äquivalenten Methan (um ein Ausfrieren zu verhindern, wurden ca. 40 % $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ hinzugefügt).

Die Auswertung der NMR-Daten^[8] lieferte die Bindungskonstante für die Komplexierung von CH_4 durch **2** in $(\text{CDCl}_3)_2$ bei 298^[9] und 199 K (K_a : 130 ± 20 M⁻¹ bzw. 520 ± 160 M⁻¹). Die Bindungsenthalpie ΔH_a^0 ist demzufolge negativ (ca. -1.6 kcal mol⁻¹) und die Entropie ΔS_a^0 schwach positiv ($+4$ cal mol⁻¹ K⁻¹). Somit ist der Methan-Komplex von **2** ungefähr so stabil wie der Isobutan-Komplex von **1**^[3]. Die Analyse der Linienformen^[10] der Gastmolekül-NMR-Signale zwischen 199 und 298 K führte zur Halbwertszeit des

* Prof. Dr. A. Collet, Dipl.-Chem. L. Garel, Dr. J.-P. Dutasta
Ecole normale supérieure de Lyon
Stéréochimie et Interactions moléculaires, UMR CNRS no 117
F-69364 Lyon Cedex 07 (Frankreich)
Telefax: Int. +72728483

** L.G. dankt dem Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) für ein Stipendium.

Komplexes $t_{1/2}$ von 6×10^{-6} s bei 298 K und 9×10^{-3} s bei 199 K mit den entsprechenden Dissoziationsbarrieren $\Delta G_a^\ddagger = 10.5$ bzw. $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Unseres Wissens behandelten die einzigen über die Komplexierung kleiner fluorierter Kohlenwasserstoffe publizierten Arbeiten die enantioselektive Erkennung des Anästhetikums Halothan durch α -Cyclodextrin^[11] und von CHFClBr durch Cryptophan-C^[12]. Wir untersuchten die Wechselwirkungen von CHF₂Cl und CF₂Cl₂ mit **2** in (CDCl₃)₂: Beide werden komplexiert, jedoch weniger stark als CH₄. Für CHF₂Cl wurden folgende K_a -Werte bestimmt: ca. 0.3 M^{-1} bei 298 K und $12 \pm 3 \text{ M}^{-1}$ bei 253 K^[13]; infolge fehlender Genauigkeit liefern die Messungen bei 298 K keine verlässlichen ΔH_a^0 - und ΔS_a^0 -Werte. Für CF₂Cl₂ wurde $K_a = 13 \pm 4 \text{ M}^{-1}$ bei 298 K ermittelt.

Wichtige Daten zu den Eigenschaften dieser Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. In Abbildung 2 ist die Freie Bindungsenthalpie ($-\Delta G_a^0$) für alle derzeit bekannten

than in (CDCl₃)₂ nicht bindet, legt den Schluß nahe, daß für die Stabilisierung des Methan-Komplexes von **2** die Wirt-Gast-Wechselwirkungen bestimmend sind; diese Anschauung wird durch die Ergebnisse von Kraftfeldrechnungen gestützt. Ein Stereobild der Struktur des Übermoleküls (oder Wirt-Gast-Komplexes) minimaler Energie ist in Abbildung 3 gezeigt. Das Methan-Molekül liegt nahezu in der Mitte des

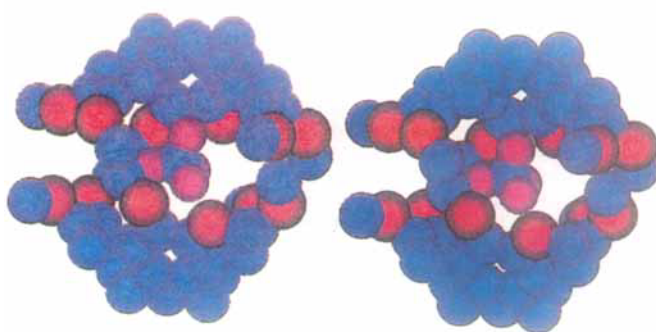


Abb. 3. Stereobild der energieminierten Struktur des [CH₄/2]-Übermoleküls (MMX-Kraftfeldrechnung). Zur besseren Übersicht wurden die van-der-Waals-Radien der dargestellten Atome um 0.65 \AA verkleinert.

Tabelle 1. ¹H- und ¹⁹F-NMR-chemische Verschiebungen ($\Delta\delta = \delta_i - \delta_o$), Bindungskonstanten (K_a), Freie Assoziationsenthalpien (ΔG_a^0) und Dissoziationsbarrieren (ΔG_a^\ddagger) für einige Komplexe von **2** mit verschiedenen Gastmolekülen in 1,1,2,2-[D₂]Tetrachlorethan.

Gast	V_{vdw} [Å ³]	$\Delta\delta$	K_a [M ⁻¹] (298 K)	ΔG_a^0 [kcal mol ⁻¹] (298 K)	ΔH^0 [kcal mol ⁻¹]	ΔS^0 [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔG_a^\ddagger (T[K]) [kcal mol ⁻¹]
CH ₄	28.4	4.50	130	-2.9	-1.6	+4	10.5 (298)
CHF ₂ Cl	50.6	4.59 (¹ H) 1.80 (¹⁹ F)	0.3	+0.7			
CF ₂ Cl ₂	65.2	4.85 (¹⁹ F)	13	-1.5			14.1 (283)
CH ₂ Cl ₂	55.6	4.33	475	-3.7	-3.3	+1	13.1 (265)
CH ₂ Br ₂	64.8	4.28	320	-3.4	-1.3	-7	12.8 (258)
CHCl ₃	72.2	4.33	230	-3.2	-8.2	-16	14.7 (298)

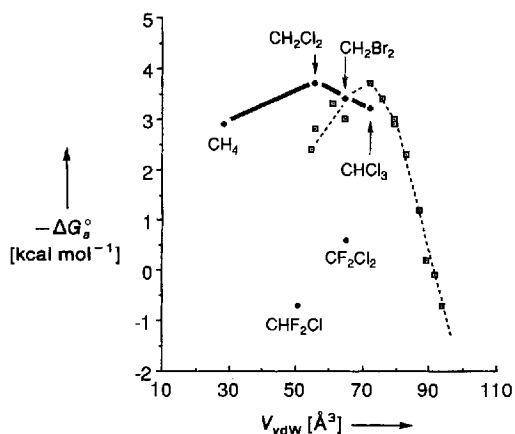


Abb. 2. Die durchgezogene Linie zeigt für eine Reihe von Komplexen von **2** die Freie Bindungsenthalpie $-\Delta G_a^0$ bei 298 K als Funktion der Gastmolekülgröße V_{vdw} ; die gestrichelte Linie zeigt einen ähnlichen Datensatz für Wirt **1** (nach Lit. [3]).

Komplexe von **2** als Funktion der Größe der Gastmoleküle aufgetragen, zusammen mit einer ähnlichen Darstellung für Cryptophan-E **1**^[3]. Der Wirt **2** scheint für die nichtfluorierten Substrate weniger selektiv als **1** zu sein, und die von ihm bevorzugte Größe des Gastes liegt bei 55 \AA^3 (Dichlormethan) anstatt bei 72 \AA^3 (Chloroform) für **1**. Die erstaunliche Stabilität des Methan-Komplexes ist sowohl enthalpischen als auch entropischen Ursprungs (siehe Tabelle 1). Dies kann eine Folge günstiger Wirt-Gast-Wechselwirkungen und ungünstiger Lösungsmittel-Gast-Wechselwirkungen sein. Die Beobachtung, daß Cryptophan-E **1** Me-

Hohlraums, und der mittlere Abstand zwischen dem Gastmolekül und den Aren-Kohlenstoffatomen des Wirtmoleküls ist mit 4.5 \AA ungefähr 20% größer als die Summe der van-der-Waals-Radien. Dieser Abstand entspricht nahezu exakt demjenigen, der erforderlich ist, um in einem van-der-Waals-Wechselwirkungspotential das *Maximum der Anziehungskräfte* zu erreichen^[14].

Aus Abbildung 2 wird deutlich, daß der relativ große Stabilitätsunterschied zwischen dem CH₄-Komplex und den FCKW-Komplexen von **2** mit Größenparametern nicht in Beziehung steht. Für diese Beobachtung können wir noch keine gute Deutung geben. Die FCKWs sind in (CDCl₃)₂ weit besser löslich als Methan, was möglicherweise auf die Existenz günstiger Lösungsmittel-Gast-Wechselwirkungen hinweist und sich auf ihren Einschluß in den Hohlraum von **2** ungünstig auswirkt.

Auf mikroskopischer Ebene wirft die Tatsache, daß Methan und verwandte kleine Moleküle von einem Cryptophan so leicht abgefangen werden und mit diesem stabile Übermoleküle bilden, einige Fragen über den *Aggregatzustand* im Inneren des Wirtshohlraums auf. Für ein Molekül Chloroform in Wirt **2**, der einen sphärischen Hohlraum von 81.5 \AA^3 hat, ist der Besetzungsfaktor^[15] ρ gleich 0.886 , was einem *sehr dicht gepackten Kristall* entsprechen würde. In diesem Fall sind die Größenordnungen von ΔH_a^0 ($-8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) und ΔS_a^0 ($-16 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) mit der Kristallisationswärme und -entropie organischer Verbindungen tatsächlich völlig vergleichbar, und die Beschreibung dieses Komplexes als eines geordneten *Pseudokristalls*, in dem Wirt- und Gastmolekül Kontaktabstand haben, mag von Bedeutung sein. Für ein Molekül Methan in demselben Hohlraum liegt der Besetzungsfaktor ρ bei 0.348 ; zum Vergleich: ρ beträgt 0.77×10^{-3} im Gaszustand (1 atm und 298 K), 0.173 am kritischen Punkt (45.6 atm und 190.6 K) und 0.67 im Festkörper bei 0 K. Daraus folgt, daß das Komplexinnere am besten als eine *überkritische Flüssigkeit* beschrieben wird, in der sich das Methan-Molekül wie eine kleine Kugel verhält, die, bevor sie den Hohlraum von **2** verläßt, einige μs (bei 298 K) an dessen Wände stößt. Es ist verblüffend, sich vorzustellen, daß ein Molekül Methan im Hohlraum von **2** – auf makroskopische Ebene übertragen – 1 mol Methan entspricht, reduziert auf ein Volumen von 49 mL unter einer Druckentwicklung von 610 atm bei 298 K ^[16]!

Selbst wenn wir über das Gastverhalten im Inneren solcher Übermoleküle noch nichts genaues wissen, nehmen wir an, daß eine Beschreibung dieser Spezies in Analogie zu makroskopischen Aggregatzuständen gut fundiert ist und möglicherweise einen interessanten Anhaltspunkt zum Verständnis ihrer Eigenschaften liefert. Für den Entwurf und die Synthese neuer Wirtverbindungen kann Information solcher Art ebenfalls von großer Bedeutung sein.

Eingegangen am 2. März 1993 [Z 5901]

- [1] Überblick über die Komplexierung von Neutralverbindungen durch synthetische Wirtverbindungen siehe: R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, K. Pawlak, R. L. Bruening, B. J. Tarbet, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1261–1354, zit. Lit.
- [2] A. Collet, *Tetrahedron* **1987**, 43, 5725–5759.
- [3] J. Canceill, M. Cesario, A. Collet, J. Guilhem, L. Lacombe, B. Lozach, C. Pascard, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1249–1251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1246–1248.
- [4] Molekülgrößen sind hier als van-der-Waals-Volumina (V_{vdw}) ausgedrückt, berechnet nach: A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [5] J. Gabard, A. Collet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1137–1139; J. Canceill, A. Collet, *ibid.* **1988**, 582–584.
- [6] Das Hohlraumvolumen in **1** und **2** wurde mit der Molecular-Modelling-Software PCMODEL abgeschätzt. Für beide Cryptophane ist der Hohlraum nahezu sphärisch mit einem mittleren Durchmesser D von 9.07 Å für **1** und 8.92 Å für **2**. Die zugehörigen van-der-Waals-Durchmesser D_{vdw} – erhalten aus D durch zweimalige Subtraktion des van-der-Waals-Radius eines Aren-Kohlenstoffatoms (1.77 Å) – betragen 5.53 Å für **1** und 5.38 Å für **2**; die van-der-Waals-Volumina der Hohlräume ergaben sich zu 88.5 bzw. 81.5 Å³. Diese Volumina passen zu denen der größten neutralen Moleküle, die im Hohlraum dieser Wirtmoleküle komplexiert werden konnten: *tert*-Butylchlorid (91 Å³) für **1**, Chloroform (72 Å³) für **2**. Diese Volumina passen nicht für geladene Gastmoleküle, z.B. (Me₃NR)⁺-Ionen; siehe: A. Collet, J.-P. Dutasta, B. Lozach, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, 99, 617–633.
- [7] Dieses Lösungsmittel (110 Å³) ist zu groß für den Hohlraum von **2**.
- [8] Siehe beispielsweise R. Macomber, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 375–378.
- [9] Zwischen den Werten von K_a in reinem (CDCl₃)₂ und in dem Gemisch von (CDCl₃)₂ und [D₈]Toluol (1.6:1, v/v), welches für die Tieftemperatur-Experimente verwendet wurde, besteht kein signifikanter Unterschied.
- [10] M. L. Martin, G. J. Martin, J.-J. Delpuech, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden, Chichester, England, **1980**, S. 291.
- [11] J. Knabe, N. S. Agarwal, *Dtsch. Apoth. Ztg* **1973**, 113, 1449–1453.
- [12] J. Canceill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6993–6996.
- [13] Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren ergaben für K_a dieselben Werte.
- [14] Zwischen zwei neutralen Atomen herrscht maximale Anziehung bei einem Abstand, der 1.24mal größer ist als die Summe der van-der-Waals-Radien; siehe: J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, London, **1992**. Diese Tatsache erklärt frühere Bemerkungen, daß in solchen Wirt-Gast-Komplexen das beste Gastmolekül ca. 20% kleiner ist als von CPK-Modellen vorgeschlagen; siehe [3] und F. Diederich, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 362–386.
- [15] Der Besetzungsfaktor (manchmal als Packungskoeffizient bezeichnet) ist definiert als $q = V_{vdw}(\text{Gast})/V_{vdw}(\text{Hohlraum})$.
- [16] Dieser Druck wurde für einen Besetzungsfaktor von 0.348 berechnet unter Verwendung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Für Einzelheiten siehe: P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1987**, S. 21–39.

Polymere Hemiporphyrazine, eine neue Klasse kettensteifer Makromoleküle für die Langmuir-Blodgett-Technik

Von Andreas Ferencz, Roland Ries und Gerhard Wegner*

Makromoleküle aus zu Stapeln geordneten makrocyclischen Grundeinheiten sind als Bausteine für supramolekulare Überstrukturen von größtem Interesse^[1–7]. Die

durch Kettensteifheit bedingte Unlöslichkeit der Polymere muß durch Anbringen flexibler Seitenketten am Perimeter der Makrocyclen überwunden werden, damit sie in organischen Solventien löslich und damit handhabbar werden. Bei geeigneter Wahl der Geometrie der Makromoleküle und der Struktur der Seitenketten, die sich als angeheftetes Lösungsmittel betrachten lassen, können die als „haarige Stäbchen“ bezeichneten Polymere auf einem Langmuir-Trog zu monomolekularen Schichten gespreitet und mit der Langmuir-Blodgett(LB)-Technik auf plane Substrate Schicht für Schicht übertragen werden. Bedingt durch die auftretenden Fließprozesse innerhalb der Schicht an der Grenzfläche Wasser/Luft des Langmuir-Troges richten sich die Moleküle mit ihrer Längsachse in Richtung auf das Substrat, das beschichtet wird, aus. Diese Hauptkettenorientierung bleibt bei und nach der Übertragung erhalten, so daß wohlgeordnete anisotrope Schichten entstehen, in denen die einzelnen Makromoleküle parallel zueinander so in der Schichtebene liegen, daß ihre Direktorachsen in Tauchrichtung zeigen. Dieser Zusammenhang von Geometrie und chemischer Struktur der Makromoleküle mit dem Ordnungsverhalten und somit die Möglichkeit, neuartige supramolekulare Überstrukturen aufbauen zu können, wurden am Beispiel der Alkoxy-substituierten Phthalocyaninatopolysiloxane **1a** entwickelt^[8] und dann auf zahlreiche weitere, chemisch völlig unterschiedliche jedoch topologisch verwandte Verbindungen übertragen^[9,10]. Zu ihnen gehören unter anderem helicale Polypeptide wie Poly-L-glutaminsäurealkylester, Celluloseether, Polysilane mit sterisch anspruchsvollen Substituenten und Poly-2,5-dialkoxy-2,4-phenylene. Das allen diesen Molekültypen gemeinsame Merkmal ist die Umhüllung des steifen Rückgrates mit flexiblen Seitenketten, so daß sich eine ideale oder doch angenäherte Zylindersymmetrie zur topologischen Beschreibung anbietet. Diese führt zu einer hexagonal dichtesten Packung der Moleküle in den Schichten, die in vielen Fällen röntgenographisch nachgewiesen wurde. Allerdings werden durch die Polarisierung der Molekülketten („Haare“) an der Grenzfläche Wasser/Luft des Langmuir-Troges in der Regel zunächst Doppelschichten bei der Übertragung gebildet, die dann nach kurzem Tempern der Präparate in die hexagonal dichteste Packung relaxieren.

Vor dem Hintergrund dieser Entwicklungen haben wir uns gefragt, ob es weitere Grundgeometrien für molekular definierte Systeme gibt, aus denen supramolekulare Überstrukturen mit anderer Symmetrie der Packung zusammengesetzt werden können. Angeregt durch die sehr interessanten optischen und elektrischen Eigenschaften von Systemen aus gestapelten Makrocyclen, für die das bereits erwähnte Phthalocyaninatopolysiloxan (PcPS) **1a** ein gutes Beispiel ist, wurden Hemiporphyrazinatopolygermanoxane (hpPG) **1b** als Zielverbindungen gewählt (Abb. 1). Makromoleküle dieses Typs sollten quaderförmige Gestalt haben und verstärkt durch das Substitutionsmuster der Alkoxyseitenketten ein anderes Packungsverhalten aufweisen.

Zur Synthese von **1b** kondensiert man zunächst 2,6-Diamino-pyridin mit dialkoxysubstituiertem Isoindolenin zum Hemiporphyrazin (hpH₂)^[11]. Dieses wird durch Reaktion mit Germaniumtetrachlorid in Chinolin zum Hemiporphyrazinatodichlorgerman umgesetzt, das als Monomer für die nachfolgende Polykondensation dient^[12–14]. Diese erfolgt in Bis(2-methoxyethyl)ether unter Zusatz stöchiometrischer Mengen von Tetra(acetonitril)kupfer(i)-trifluormethansulfonat analog zur Herstellung von PcPS. Im Fall von Dimethoxy-dioctyloxy-hemiporphyrazinatopolygermanoxan (hpPGC₁₈) fällt das Polymer beim Abkühlen des Reaktionsmediums von 140 °C auf Raumtemperatur als brauner Niederschlag an, der in CHCl₃ oder THF vollständig löslich ist. Der mit HPLC bestimmte Polymerisationsgrad P_n ist

[*] Prof. Dr. G. Wegner, A. Ferencz, R. Ries
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, D-55021 Mainz
Telefax: Int. + 6131/379-330