

- [5] a) B. Cornils in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe), Springer, Berlin, **1980**, S. 1; b) I. Tkatchenko in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 101; c) G. G. Stanley in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, London, **1994**, S. 575.
- [6] W. J. Peng, F. R. Fronczek, G. G. Stanley, *Chem. Commun.*, eingereicht.
- [7] a) P. Albano, M. Aresta, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, 243; b) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, *7*, 946; c) S. H. Bergens, D. P. Fairlie, B. Bosnich, *ibid.* **1990**, *9*, 566; d) A. Del Zotto, L. Costella, A. Mezzetti, P. Rigo, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 109.
- [8] In anderen FT-IR-Spektren ist die Aufspaltung der Bande für das verbrückende CO-Molekül deutlicher zu erkennen.
- [9] F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, Oxford, New York, **1993**, S. 431–501, zit. Lit.
- [10] S. Shaik, R. Hoffmann, C. R. Fisel, R. H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4555.
- [11] a) F. A. Cotton, C. T. Eagle, A. C. Price, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4362; b) L. J. Tortorelli, P. W. Tinsley, C. Woods, C. J. Janke, *Polyhedron* **1988**, *7*, 315; c) C. Woods, L. J. Tortorelli, *ibid.* **1988**, *7*, 1751.
- [12] C. Bianchini, A. Meli, F. Laschi, J. A. Ramirez, P. Zanello, A. Vacca, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4429.
- [13] a) B. R. Sutherland, M. Cowie, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1290; b) C. Bianchini, F. Laschi, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, F. M. Ottaviani, D. M. Proserpio, M. Sabat, P. Zanello, *ibid.* **1989**, *28*, 2552; c) S. L. Schiavo, G. Bruno, F. Nicolo, P. Piraino, F. Faraone, *Organometallics* **1985**, *4*, 2091.
- [14] a) A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4878; b) D. L. Thorn, J. A. Ibers, *Adv. Chem. Ser.* **1982**, *196*, 117.
- [15] Diese Kopplung wurde bei unterschiedlichen ^1H -NMR-Frequenzen (250, 300, 400 und 500 MHz), bei unterschiedlichen Temperaturen (-20 bis $+60^\circ\text{C}$) und sowohl durch Breitband- als auch durch selektive ^{31}P -Entkopplungsexperimente bestätigt. Ein ^1H -NMR-Experiment mit ^{103}Rh -Entkopplung konnten wir noch nicht durchführen.
- [16] H. Werner, M. Baum, D. Schneider, B. Windmüller, *Organometallics* **1994**, *13*, 1089.
- [17] Hydridophosphitrhodiumkomplexe (Phosphit = $\text{P}(\text{OR})_3$) können kleinere $\text{trans-}^2\text{J}(\text{H}, \text{P})$ -Kopplungskonstanten aufweisen. R. R. Burch, E. L. Muetterties, A. J. Schultz, E. G. Gebert, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5517.

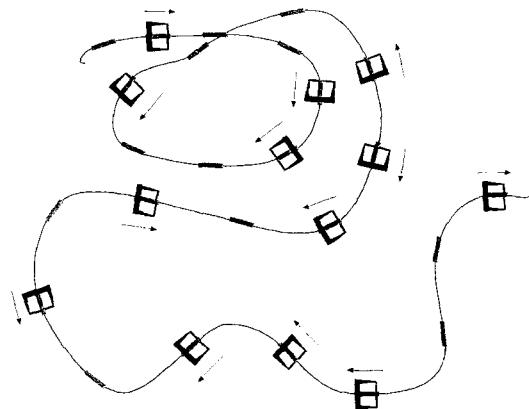
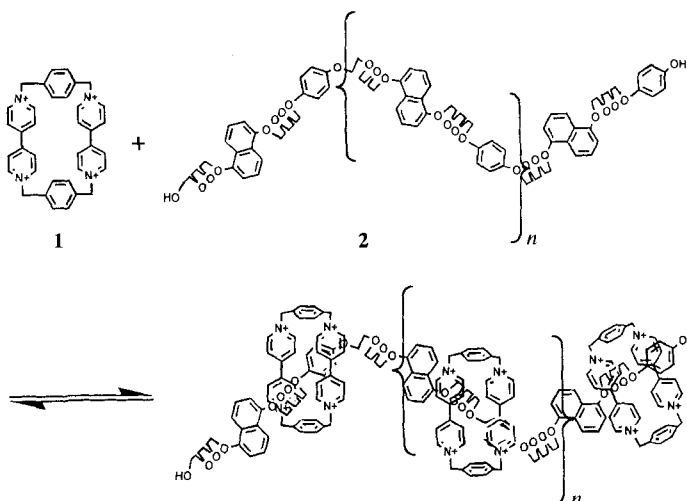


Abb. 1. Schematische Darstellung des untersuchten Pseudo[n]polyrotaxans.

Schema 1. Bildung des Pseudo[n]polyrotaxans aus 1 und 2. Gegenion PF_6^- .

„Molekültau“ in Pseudo[n]polyrotaxanen: eine neue Variante supramolekularer Bewegung**

Philip E. Mason, Ian W. Parsons* und
Malcolm S. Tolley

Pseudo[n]polyrotaxane (Abb. 1) und in geringerem Ausmaß Poly[n]rotaxane sind in der supramolekularen Chemie nach Pionierarbeiten der Gruppen von Wenz, Harada, Gibson und Stoddart etablierte Verbindungen^[1]. Ein für Pseudo[n]polyrotaxane zu erwartendes, besonderes Charakteristikum ist das Vorwärtsbewegen der Ringe auf dem Faden – normalerweise können sich die Ringe nicht aneinander vorbeibewegen – bis sie schließlich den Faden verlassen. Hier berichten wir über das erste eindeutig identifizierte Beispiel einer derartigen Bewegung in der supramolekularen Chemie. Es wurden einfache Übermoleküle untersucht, die sehr leicht durch Selbstorganisation der Edukte in Lösung entstehen^[2]. Das elektronenarme Cyclophan **1** (Schema 1) wird vom Polymer **2** aufgefädelt und wandert dann den Faden entlang, bis es ihn wieder verläßt. Das Polymer enthält

alternierende, elektronenreiche 1,5-Dioxynaphthalin- und 1,4-Dioxybenzoleinheiten, die **1** komplexieren.

Zur Vereinfachung betrachten wir **1** als Ring und das Polymer als Sequenz aus n diskreten Stationen S_1 bis S_n (die ein einziges Aren sein können, aber nicht müssen), wobei jede Station nur einen einzigen Ring aufnehmen kann. Ringe der gleichen Kette können sich nicht aneinander vorbeibewegen, und die Wahrscheinlichkeit, daß eine bestimmte Station mit einem Ring belegt ist, sei x .

Wir betrachten nun einen speziellen Ring, der durch die Station S_m komplexiert ist und die Wahrscheinlichkeit, mit der dieser Ring über das näherliegende Ende S_1 die Kette verlassen kann. Wenn besagter Ring auf einen anderen komplexierten Ring stößt, ist seine Fortbewegung blockiert, und er kann nicht in die Lösung abgegeben werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß zwischen S_m und S_1 keine weiteren Ringe vorhanden sind, ist $(1-x)^{(m-1)}$ oder $(1-x)^m$, falls der letzte Schritt äquivalent ist. Bei Raumtemperatur ist die Geschwindigkeit des Platzwechsels zwischen den aromatischen Einheiten eines [2]Rotaxans mit zwei Stationen, welches chemisch den hier untersuchten Systemen ähnelt, ca. 2500 s^{-1} ^[3]. In den von uns untersuchten Systemen variierte x zwischen ca. 0.05 und 0.5.

Es lassen sich zwei mögliche Ringtypen (Zustände) definieren: Bei Ringen des Typs A ist der Austausch zwischen freiem und auf der Polymerkette befindlichem **1** auf der NMR-Zeitskala schnell und bei Ringen des Typs B langsam.

[*] Dr. I. W. Parsons, P. E. Mason, M. S. Tolley
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)
Telefax: Int. +121/414-4403
E-mail: PARSONSIW@VMS1.BHAM.AC.UK

[**] Diese Arbeit wurde durch den Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC) gefördert. Wir danken der University of Birmingham und dem EPSRC für die Erlaubnis, die spektroskopischen Einrichtungen nutzen zu dürfen.

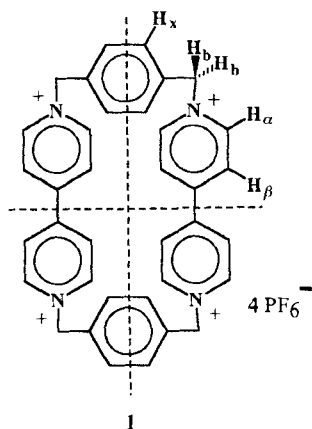


Abb. 2. Bezeichnung der Protonen von 1.

Frei in Lösung vorliegenden und auf die Polymerkette aufgefüdeltes 1 läßt sich ^1H -NMR-spektroskopisch unterscheiden, da sich die Verschiebungen der α - und β -Protonen der 4,4'-Bipyridyleinheiten in 1 (Abb. 2) bei Einschluß eines aromatischen Gastes ändern^[4, 5]. Ähnliches gilt für die Wasserstoffatome der Gastmoleküle^[6] sowie für die analogen ^{13}C -NMR-Signale^[7]. Wir diskutieren nur die ^1H -NMR-Signale.

NMR-Signale von Protonen, die an Austauschprozessen beteiligt sind, koaleszieren, wenn die Lebensdauer τ der beteiligten Zustände kurz ist. Dieser Sachverhalt wird durch Beziehung (a) beschrieben^[8].

$$\tau \leq (2^{1/2})(\pi\Delta\nu)^{-1}$$

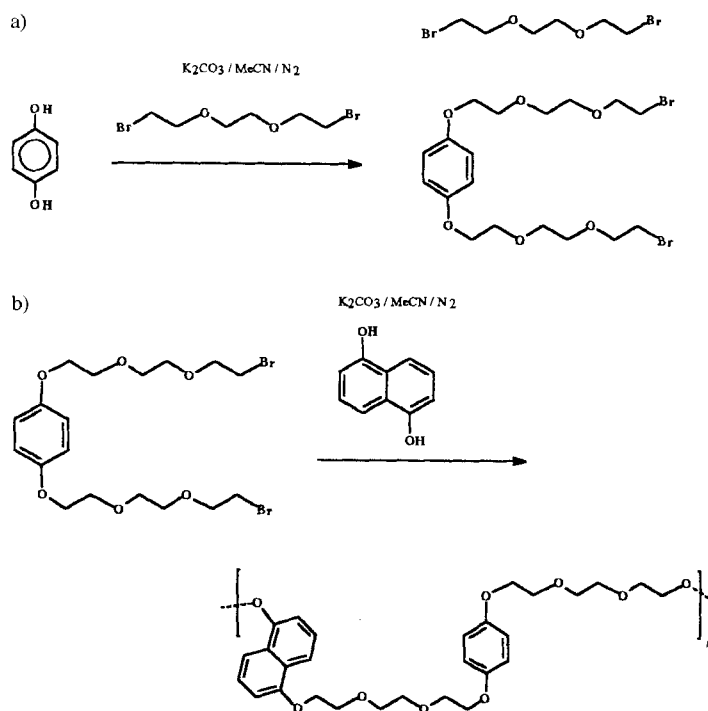
(a)

Da die chemische Verschiebung der α -Protonen aller aufgefüdelten Cyclophanmoleküle 1 in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ -Lösung sehr ähnlich ist, wird für diese Protonen nur ein Signal beobachtet, wenn die Ringe die Polymerkette zu langsam verlassen, um obige Bedingung zu erfüllen (d. h. Ringe des Typs B). Für die α -Protonen der verbleibenden Moleküle des Typs A resultiert ein weiteres, koalesziertes Signal^[9] mit einer Verschiebung, die einem gewichteten Mittelwert entspricht.

Bei gegebenen Konzentrationen der Spezies ist die Temperatur, bei der für einen bestimmten Protonentyp in 1 ein einziges Signal beobachtet wird (d. h. 1 liegt ausschließlich als Typ A vor), abhängig von $\Delta\nu$, der Molekülmasse und der Molekülmassenverteilung des Polymers, von x sowie von der Geschwindigkeit des Platzwechsels. Ein sehr komplexes Ergebnis ist zu erwarten, wenn die Konzentration von 1 erhöht wird. Die Geschwindigkeit des Austauschs zwischen komplexiertem und frei in Lösung vorliegendem 1, die sehr stark von x abhängt, nimmt in diesem Fall drastisch ab. Der Anteil der Typ-B-Moleküle wird sicherlich zunehmen, obgleich dies von einigen anderen Bedingungen abhängt. An diesem speziellen Fall wird später die Entstehung eines „Molekülstaues“ gezeigt.

Schema 2 zeigt die Synthesesequenz, nach der die alternierenden Copolymere hergestellt werden. Die Reaktion von Hydrochinon mit 1,2-Bis(2-bromethoxy)ethan im Überschuß liefert ein Produkt, das isoliert und nachfolgend unter basischen Bedingungen mit Naphthalin-1,5-diol umgesetzt wird. Dabei entstehen alternierende Copolymere mit über Polyethergruppen verknüpften Areneinheiten. Dieser Aufbau hat sich für Rotaxane und Catenane^[10], die 1 enthalten, als erfolgreich erwiesen. Für drei nach dieser Methode synthetisierte Polymere wurden mittels Größenausschlußchromatographie (*N*-Methylpyrrolidon als Solvens, PMMA als Standard) durchschnittliche Molekülmassen M_n von 3600, 6100 und 12000 g mol^{-1} ($M_w/M_n = 2.1, 2.5$ bzw. 3.3) bestimmt. Die M_n -Werte entsprechen ca. 7, 12 bzw. 24 Wiederholungseinheiten.

Aus experimentellen Gründen wurden die NMR-Untersuchungen mit $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ statt mit dem üblicherweise^[11] verwendeten Acetonitril als Solvens durchgeführt. Abbildung 3 zeigt die bei Raumtemperatur aufgenommenen 300-MHz- ^1H -NMR-Spektren des Polymers ($M_w = 6100$), des Cyclophans 1 sowie eines 1:1-Gemisches beider Komponenten. Der Einfachheit hal-



Schema 2. Synthese des Polymers 2. a) und b) 4 h Erhitzen unter Rückfluß. Im Schritt a) bilden sich auch höhere Oligomere.

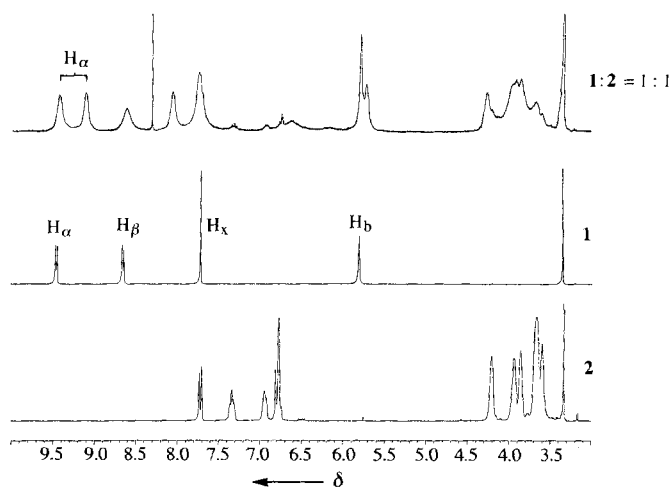


Abb. 3. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) des Polymers 2 ($M_n = 6100$) (unten), des Cyclophans 1 (Mitte) und eines Gemisches aus 1 und 2 (Verhältnis von 1: Polymergrundeinheit = 1:1) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (oben).

ber beschränken wir uns in letzterem Fall auf Änderungen der beiden Signale mit $\delta > 9$, die nach den Ergebnissen von COSY- und Spin-Transfer-Experimenten den α -Protonen von 1 zugeordnet wurden.

Von den beiden Signalen bei $\delta \approx 9.1$ und $\delta \approx 9.4$ nimmt die Intensität des ersten mit steigender Temperatur stark ab (Abb. 4), woraus geschlossen werden könnte, daß dieses Signal von polymerkomplexiertem 1 und das zweite Signal von frei in Lösung vorliegendem 1 herrührt. Wie wir anhand unseres vereinfachten Modells zeigen werden, hat sich diese Interpretation jedoch als falsch erwiesen. Die beiden Signale mit $\delta > 9$ stammen tatsächlich von zwei verschiedenen Typen von 1, jedoch handelt es sich dabei um Ringe des Typs A und B. Selbst wenn ein beträchtlicher Teil von 1 auf die Polymerkette aufgefüdel ist,

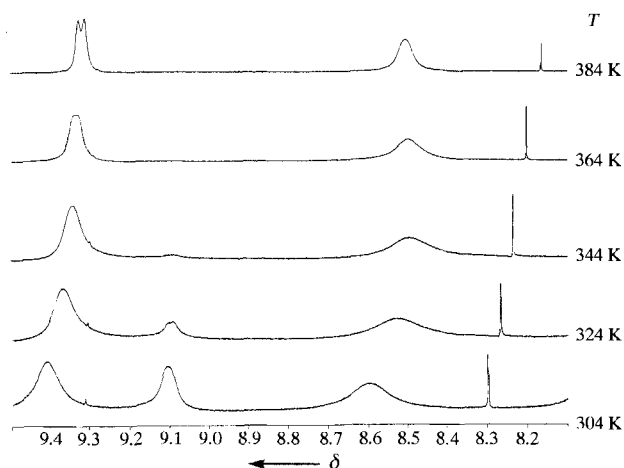


Abb. 4. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) eines Gemisches aus **1** und **2** (Verhältnis von **1**: Polymergrundeinheit = 1:1; 14,3 mM) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei $T = 304, 324, 344, 364$ und 384 K . Das scharfe Singulett rührt von CHCl_3 her.

kann somit ein einziges Signal für die α -Protonen (Typ A) bei $\delta = 9,1\text{--}9,5$ resultieren.

Diesem Modell zufolge wird das Verhältnis der beiden Signale der α -Protonen (und ebenso der anderer Protonen in **1**) von der Feldstärke des NMR-Spektrometers abhängen, wobei das Signal bei $\delta \approx 9,4$ mit steigender Feldstärke abnehmen sollte, da $\Delta\nu$ zunimmt. Ebenso wird sich die chemische Verschiebung für das Signal bei $\delta \approx 9,4$ mit der Feldstärke ändern, da es einem Durchschnittswert von Spezies variierender Konzentration entspricht. Höhere durchschnittliche Molekülmassen des Polymers (bei konstanter Konzentration der Grundeinheit des Polymers) werden zu einer Intensitätszunahme des Signals bei $\delta \approx 9,1$ und zu einer Intensitätsabnahme des Signals bei $\delta \approx 9,4$ führen und umgekehrt. Bei gegebener Konzentration des Polymers sollte mit steigender Konzentration von **1** – ausgehend von einer sehr niedrigen Konzentration – ein Übergang des Ringtyps von ausschließlich A zu einem Gemisch aus A und B resultieren, da die Aneinanderreihung von **1** entlang der Polymerfäden ein „Entkommen“ der sich im Zentrum längerer Polymerketten befindlichen Ringe bezüglich der NMR-Zeitskala unmöglich macht (sogar bei Polymeren mit recht niedrigen Molekülmassen könnte es unmöglich sein, Bedingungen zu finden, unter denen **1** ausschließlich als Typ A vorliegt). Nachfolgend berichten wir über die Ergebnisse dieser Experimente.

^1H -NMR-Spektren einer Lösung von **1** (11,0 mg) und des Polymers mit $M_n = 6100$ (4,98 mg) – dies entspricht einem 1:1-Verhältnis von **1** zur Polymergrundeinheit^[12] – in 0,7 mL $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (jede Komponente liegt dann in einer Konzentration von 14,3 mM vor) wurden bei 295 K und Feldstärken von 90, 300 und 400 MHz aufgenommen (Abb. 5). In Tabelle 1 sind die Integrationsverhältnisse der α -Protonen-Signale und die

Tabelle 1. Anteile von Typ-A- und Typ-B-Cyclophanmolekülen.

Meß- frequenz [MHz]	δ (Typ A)	δ (Typ B)	Anteil Typ A (schneller Austausch)	Anteil Typ B (langsamer Austausch)	Anteil gelöst	Anteil gebunden
90 [a]	9.35	9.10	0.62	0.38	0.41	0.59
300	9.41	9.11	0.52	0.48	0.43	0.57
400	9.42	9.12	0.50	0.50	0.44	0.56

[a] Breite, überlappende Signale im 90-MHz-Spektrum erschweren die genaue Angabe der chemischen Verschiebungen und die Integration.

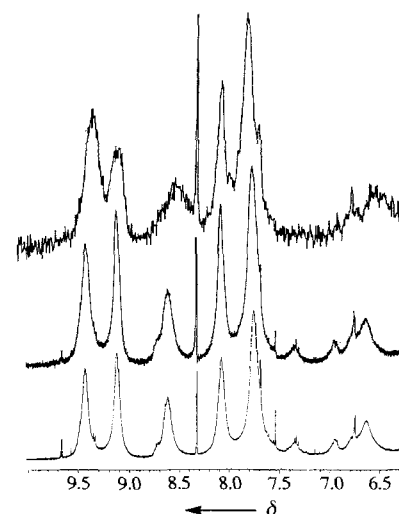


Abb. 5. Ausschnitte aus den 90- (oben), 300- (Mitte) und 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren (unten) eines Gemisches aus **1** und **2** (Verhältnis von **1**: Polymergrundeinheit = 1:1) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

daraus resultierenden Anteile von komplexiertem und unkomplexiertem **1**^[13] zusammengestellt.

Unsere Ergebnisse stimmen sehr gut mit unseren Vorhersagen überein: Mit steigender Meßfrequenz nimmt die Intensität des tieffeldverschobenen Signals zugunsten des hochfeldverschobenen Signals ab, und dessen chemische Verschiebung ändert sich. Innerhalb angemessener Fehlergrenzen steht die Änderung der chemischen Verschiebung erwartungsgemäß in Einklang mit einem konstanten Verhältnis zwischen komplexiertem und frei in Lösung vorliegendem **1**. Es sei betont, daß die hier vorgestellten Ergebnisse in keinem Fall durch Zuordnung der beiden Signale zu komplexiertem und frei in Lösung vorliegendem **1** erklärt werden können.

Um das Aneinanderreihen der Cyclophanmoleküle auf der Polymerkette zu beweisen, haben wir die Gesamtkonzentration des Polymers, bei variierender Konzentration von **1** in Lösung, konstant gehalten. Abbildung 6 zeigt die ^1H -NMR-Spektren verschiedener Mischungen im Konzentrationsverhältnis 0,1 bis 0,73:1 (**1**: Polymergrundeinheit). Bei einem Verhältnis von 0,1:1 wird ein einziges Signal für die α -Protonen beobachtet, das

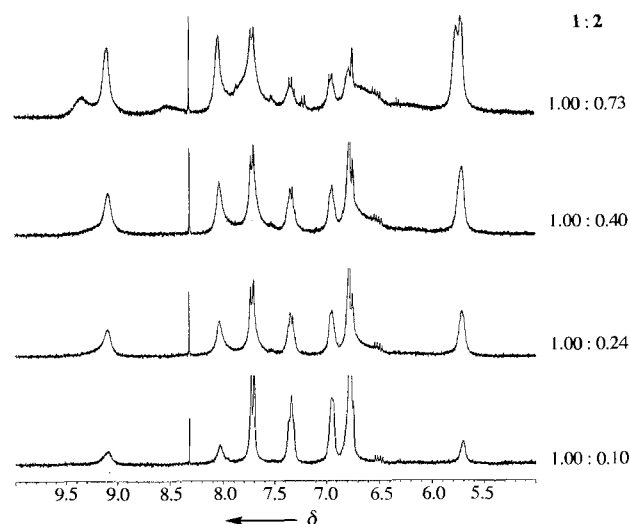


Abb. 6. Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (300 MHz) von Lösungen mit variierendem Verhältnis von **1** zu Polymergrundeinheit ($M_n = 6100$; 14,3 mM) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$. Das scharfe Singulett rührt von CHCl_3 her.

vermutlich auf Typ-A-Spezies zurückzuführen ist. Mit steigender Konzentration an **1** tritt erwartungsgemäß ein weiteres Signal auf, da die Besetzungswahrscheinlichkeit x soweit zunimmt, daß der Bruchteil von **1**, der auf längeren Polymerketten aufgefädelt ist, bezüglich der NMR-Zeitskala langsam austauscht und so in den Ringtyp B übergeht. Die Typ-A-Cyclophane befinden sich dagegen länger in Lösung.

Diese Ergebnisse belegen eindeutig das Phänomen eines „Molekülstaus“. Die einzige sinnvolle Erklärung für das Auftreten und das Verhalten des zweiten Signals ist, daß in der Nähe der Polymerkettenenden komplexiertes **1** das Abfädeln der im Zentrum längerer Polymerketten gebundenen Ringe bezüglich der NMR-Zeitskala verhindert. Bei geringer Konzentration des Cyclophans liegt **1** vorwiegend polymerkomplexiert vor und die α -Protonen weisen eine chemische Verschiebung von $\delta \approx 9.1$ auf. Mit steigender Konzentration von **1** ändert sich die chemische Verschiebung der Typ-A- α -Protonen ($\delta = 9.48$), während das Signal für die Typ-B- α -Protonen ($\delta \approx 9.1$) an dieser Stelle verbleibt, jedoch merklich an Intensität gewinnt.

Tabelle 2 enthält die ^1H -NMR-Daten (300 MHz, 295 K) von $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ -Lösungen der drei Polymere ($M_n = 3600, 6100, 12000$) mit einem **1**:Polymergrundeinheit-Verhältnis von 1:1. In Einklang mit unserer Hypothese ist das Integrationsverhältnis der Signale bei $\delta \approx 9.4$ (schneller Austausch) und $\delta = 9.1$ für das Polymer niedrigster Molekülmasse am größten.

Tabelle 2. Relative Anteile der Typ-A- und Typ-B-Cyclophane in Abhängigkeit von der Molekülmasse des Polymers.

$T [\text{K}]$	M_n	δ (Typ A)	δ (Typ B)	Integral (Typ A)	Integral (Typ B)
295	3600	9.400	9.113	64	36
295	6100	9.418	9.105	55	45
295	12000	9.420	9.104	49	51

Des weiteren zeigen temperaturabhängige 400-MHz- ^1H -NMR-Untersuchungen, daß das Signal der Typ-B- α -Protonen für das Polymer mit $M_n = 3600$ zwischen 324–344 K, für das Polymer mit $M_n = 6100$ zwischen 364–384 K und für das Polymer mit $M_n = 12000$ zwischen 364–384 K schwächer wird und schließlich verschwindet, und stützen somit die Hypothese. In den angegebenen Temperaturbereichen wiesen die drei Lösungen anfangs sehr ähnliche Anteile von gelöstem und komplexiertem **1** auf, die mit steigender Temperatur kontinuierlich abnahmen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir erstmals einen „Molekülstau“ experimentell nachgewiesen, der eintreten kann, wenn sich aufgefädelter **1** entlang Polymerketten fortbewegt. Ein einfaches Modell kann die charakteristischen Änderungen, die bei

Variation der Konzentration von **1**, der Molekülmasse des Polymers und der Temperatur eintreten, relativ gut wiedergeben. Das Modell erklärt auch den Einfluß, den eine Änderung der NMR-Meßfrequenz verursacht.

Eingegangen am 11. Januar,
veränderte Fassung am 17. Juli 1996 [Z 8714]

Stichworte: Cyclophane • Polymere • Rotaxane • Supramolekulare Chemie

- [1] Siehe: A. Harada, J. Li, T. Nakamitsu, M. Kamachi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7524–7528; A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3192–3196; G. Wenz, E. Vonderbey, L. Schmidt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 783–785; G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner, S. Kubik, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 729–738; X. Shen, D. Xie, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 537–548; H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 11–21; H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 859–874. Siehe auch eine neuere Übersicht: D. B. Amabilino, I. W. Parsons, J. F. Stoddart, *Trends. Polym. Sci.* **1994**, *2*, 146–152.
- [2] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218.
- [3] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131–5133.
- [4] P. R. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 181–184.
- [5] P. R. Ashton, M. R. Johnston, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, J. W. Wheeler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1128–1131.
- [6] R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vincent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1399.
- [7] D. Philp, Dissertation, University of Birmingham, **1994**, S. 126–131.
- [8] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4. Aufl., Oxford University Press, **1990**, S. 553–555; J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, *High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, 1. Aufl., **1959**, S. 218–225.
- [9] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1547–1550; P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1988**, *100*, 1608; *ibid.* **1988**, *27*, 1550–1553.
- [10] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Cordova, L. A. Godinez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1271–1293.
- [11] P. R. Ashton, L. Perez-Garcia, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 607; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 571–573.
- [12] Zur Herstellung der NMR-Proben wurden genau abgemessene Mengen Lösungen bekannter Zusammensetzung des Cyclophans in MeCN und des Polymers in CHCl_3 verwendet. Nach Abdampfen der Lösungsmittel wurde das Material in 0.7 mL $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ aufgenommen.
- [13] Die chemische Verschiebung der α -Protonen des freien Cyclophans in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ beträgt 9.48 (δ_f), die des komplexierten Cyclophans 9.10 (δ_k). Im 90-MHz- ^1H -NMR-Spektrum beträgt die chemische Verschiebung der Typ-A-Protonen 9.35. Dies ist ein Mittelwert, der sich folgendermaßen zusammensetzt: Anteil des freien Typ-A-Cyclophans $\times \delta_f$ + Anteil des komplexierten Typ-A-Cyclophans $\times \delta_k$; Anteile an freien (F) und komplexierten (K) Typ-A-Molekülen = 0.66 bzw. 0.34; Gesamtmenge der komplexierten Cyclophanmoleküle = $[(K \times \text{Integral der Typ-A-}\alpha\text{-Protonen} + \text{Integral der Typ-B-}\alpha\text{-Protonen}) / \text{Gesamtintegral aller } \alpha\text{-Protonen}] = 0.41$.