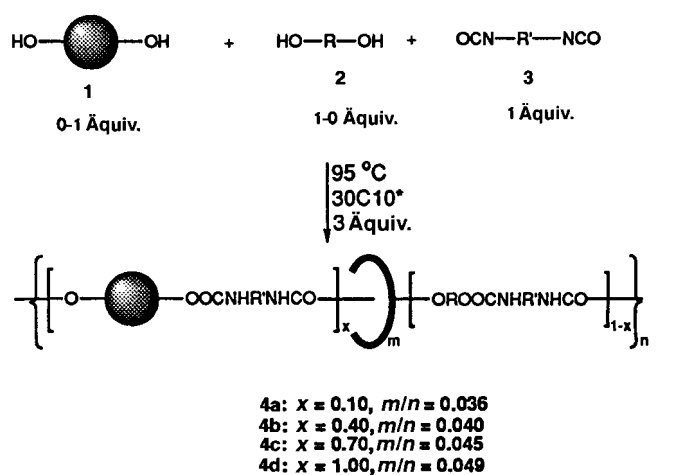


- [1] G. R. Eaton, S. S. Eaton, *Magn. Reson. Rev.* **1993**, *16*, 157; G. R. Eaton, S. S. Eaton, *Handbook of Electron Spin Resonance*, Vol. 2, (Hrsg.: C. P. Poole, Jr., H. Farach) American Institute of Physics, im Druck.
- [2] F. E. Mabbs, D. Collison, *Electron Paramagnetic Resonances of d-Transition Metal Compounds*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [3] S. L. Dexheimer, J. W. Gohdes, M. K. Chan, K. S. Hagen, W. H. Armstrong, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8923; R. A. Serway, K. Berlinger, K. A. Müller, R. W. Collins, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 4761.
- [4] H. J. Gerritsen, E. B. Sabisky, *Phys. Rev.* **1963**, *132*, 1507.
- [5] G. C. Brackett, P. L. Richards, W. S. Caughey, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4383.
- [6] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153.
- [7] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormach, R. A. Fastnacht, *Science* **1994**, *264*, 413.
- [8] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [9] E. G. Zaitseva, I. A. Baidina, P. A. Stabnikov, S. V. Borisov, I. K. Igumenov, *Zh. Strukt. Khim.* **1990**, *31*, 184; *Chem. Abstr.* **1990**, *113*, 88602h.
- [10] Kristalldaten für $\text{MnC}_{45}\text{H}_{33}\text{O}_6$: $M_r = 724.69$, Kristallgröße $0.5 \times 0.6 \times 0.5$ mm, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, $T = 298$ K, monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 16.882(1)$, $b = 9.989(1)$, $c = 21.466(2)$ Å, $\beta = 92.730(6)^\circ$, $Z = 4$, $V = 3615.8(5)$ Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany), unter der Hinterlegungsnummer CSD-406981 angefordert werden.
- [11] Die trans-M-O-Bindungslängen sind: Mn-O1 2.109(2), Mn-O3 2.142(2); Mn-O5 1.935(2), Mn-O4 1.931(2); Mn-O2 1.917(2), Mn-O6 1.908(2) Å. Die Winkel am Mn-Atom weichen um weniger als 4.0° vom Idealwert von 90° ab.
- [12] F. Muller, M. A. Hopkins, N. Coron, M. Grynberg, L. C. Brunel, G. Martinez, *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60*, 3681; A. L. Barra, L. C. Brunel, J. B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 107.
- [13] C. J. H. Jacobsen, E. Pedersen, J. Villadsen, H. Weihe, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1216.
- [14] A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions*, Dover, New York, **1986**.
- [15] J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge University Press, **1961**.
- [16] J. P. Fackler, Jr., T. S. Davis, I. D. Chawla, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 130.
- [17] A. Bencini, I. Ciofini, M. G. Uytterhoeven *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [18] A. B. P. Lever, *Inorganic Electron Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [19] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830; L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145; A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 8192.
- [20] R. G. Charles, B. E. Bryant, *Inorg. Synth.* **1963**, *7*, 183; J. G. Gordon II, M. J. O'Connor, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, *5*, 381.

kung zwischen den Esterbindungen und den Cyclen gibt.^[5c, 5d] Werden jedoch blockierende Gruppen (BG) mit Tetraphenyleinheiten in der Kette eingeführt, wird der Kronenether von diesen BG-Einheiten beeinflusst.^[6] Während kleine molekulare Shuttles bereits gut untersucht sind,^[1b, 1c] wurde erst kürzlich das Augenmerk auf oligomere^[7] und polymere Shuttles^[8, 9] gelenkt, die aus Paraquat-Chargetransfer-Einheiten aufgebaut sind, bei denen die Ringe zwischen Lösungsmitteln und Polymerückgrat pendeln. Wir berichten hier über die Herstellung eines neuartigen polymeren molekularen Shuttle mit Polyurethan-haltigen BG-Einheiten als Rückgrat und Kronenethern ([30]Krone-10, 30C10) als cyclischen Einheiten, wobei letztere sich ausschließlich an der Polymerkette bewegen. Darüber hinaus ist dies das erste Beispiel dafür, daß der Aufenthaltsort der Makrocyclen in Polyrotaxanen über Lösungsmittelleffekte zu steuern ist.

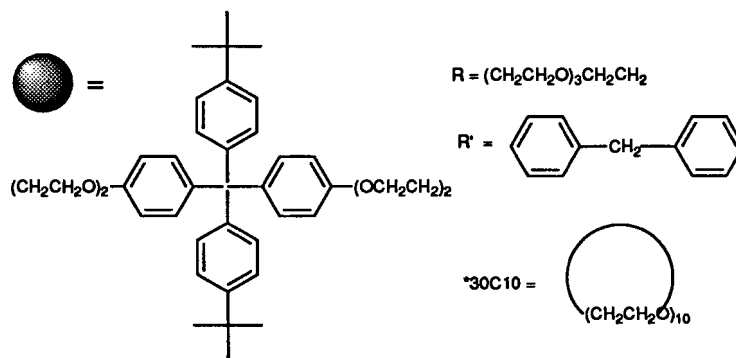
Die Copoly(urethan-30C10-rotaxane) **4a**, **4b** und **4c** und das Homopoly(urethan-30C10-rotaxan) **4d** werden aus dem BG-Diol **1**, Tetraethylenglycol **2** und 4,4'-Methylen-bis(phenylisocyanat) (**MDI 3**) durch Lösungspolymerisation mit 30C10 als Lösungsmittel hergestellt (Schema 1 und Tabelle 1). Hierfür



Steuerung der Mikrostruktur in polymeren molekularen Shuttles: lösungsmittelinduzierte Lokalisierung von Makrocyclen in Poly(urethankronenetherrotaxanen)**

Caiguo Gong und Harry W. Gibson*

Polyrotaxane, die durch „Auffädeln“ von Makrocyclen auf einem Polymerrückgrat oder auf Seitenketten von Polymeren gebildet werden, wurden in den letzten zwanzig Jahren intensiv untersucht.^[1–6] Cyclodextrine^[2–4] und Kronenether^[5, 6] werden häufig als cyclische Komponenten zur Herstellung dieser Polyrotaxane verwendet. In Poly(ester-rotaxanen) sind Kronenether frei beweglich entlang des Polymerrückgrates. Sie aggregieren als separate Phase, weil es keine signifikante Wechselwir-



Schema 1. Synthese der Poly(urethan-30C10-rotaxane) **4a–4d**.

Tabelle 1. Die Einsatzstoffe für **4a–4d**[a].

Produkte	BG-Diol 1 [mg/mmol]	Glycol 2 [mg/mmol]	MDI 3 [mg/mmol]	30C10 [gmmol]
4a	63.9/0.100	174.8/0.900	250.3/1.000	1.321/3.000
4b	255.5/0.400	116.5/0.600	250.3/1.000	1.321/3.000
4c	447.2/0.700	58.3/0.300	250.3/1.000	1.321/3.000
4d	638.8/1.000	0/0	250.3/1.000	1.321/3.000

[a] Polymerisation bei 95 °C über 7 h.

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

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, Division of Materials Research, gefördert. (Grant No. DMR-93-20196). Wir danken Prof. H. Dorn in unserer Abteilung für die Anregungen zu den T_g -Messungen.

werden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt wie für analoge Systeme ohne BG-Einheiten.^[5c]

Während das Signal von freiem 30C10 in CDCl_3 bei $\delta = 3.67$ erscheint,^[6a] findet man für aufgefädelt 30C10 im Homopoly(urethan-rotaxan) **4d** sowie in den Copoly(urethan-rotaxanen) **4a–4c** ein Signal bei $\delta = 3.51$ (Abb. 1). Die Copoly(ester-rotaxane) aus dem BG-Diol BG 1, 1,10-Decandiol und Sebacyl-

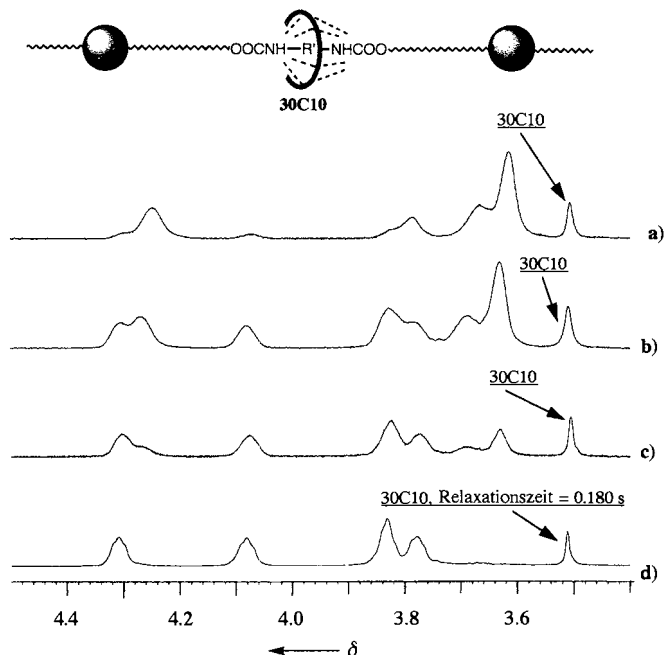
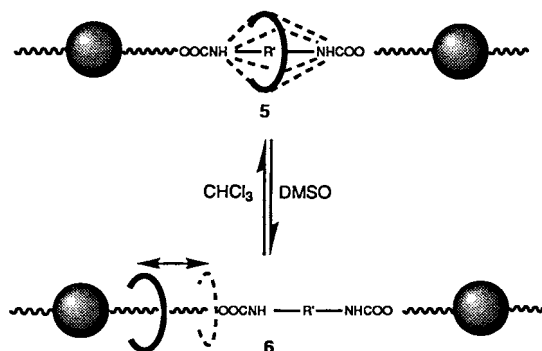


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Aliphatenbereich des 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrums von a) **4a**, b) **4b**, c) **4c** und d) **4d** in CDCl_3 bei 30°C .

chlorid weisen für aufgefädelt 30C10 eine Vielzahl von Signalen auf.^[6c] Worauf beruhen diese unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren dieser beiden Polyrotaxantypen? In den Polyestern wird aufgefädelt 30C10 durch die Phenylgruppen der BG-Einheiten abgeschirmt, weshalb die Signale hochfeldverschoben sind. Es treten eine Reihe von zeitlich gemittelten chemischen Verschiebungen entsprechend den unterschiedlichen Struktursequenzen auf; dabei ist der Kronenether in den Abschnitten mit größeren Abständen zwischen den BG-Einheiten weniger stark abgeschirmt.^[6b] Da mit NOESY-Experimenten (NOESY = Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) die Wechselwirkung zwischen 30C10 und den Phenylgruppen der BG-Einheiten^[6] nachgewiesen wurde, gehen wir davon aus, daß die 30C10-Einheiten sich nahe bei den Phenylgruppen befinden. Bei Polyurethan als Polymerrückgrat sind die 30C10-Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen an den NH-Gruppen der Ketten lokalisiert.^[10] Solche Wasserstoffbrückenbindungen verursachen eine definierte polymere Mikrostruktur **5** (Schema 2), in der 30C10 nahe den Phenylgruppen der MDI-Einheiten fixiert ist. Demnach wird die Hochfeldverschiebung für aufgefädelt 30C10 in den Polyurethanen durch die Phenylringe hervorgerufen. Daher wird in CDCl_3 für aufgefädelt 30C10 in **4a–4d** sogar für die unterschiedlichen Struktursequenzen die gleiche chemische Verschiebung beobachtet.

Um diese Hypothese zu bestätigen, wurden ^1H -NMR-Spektren der Poly(urethan-rotaxane) in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ anstelle von CDCl_3 aufgenommen. In Abbildung 2 sind die chemischen Verschiebungen von aufgefädelt 30C10 in den Copolyurethanen



Schema 2. Polymere molekulare Shuttles: lösungsmittelinduzierte Lokalisierung von 30C10 in **4a–4d**.

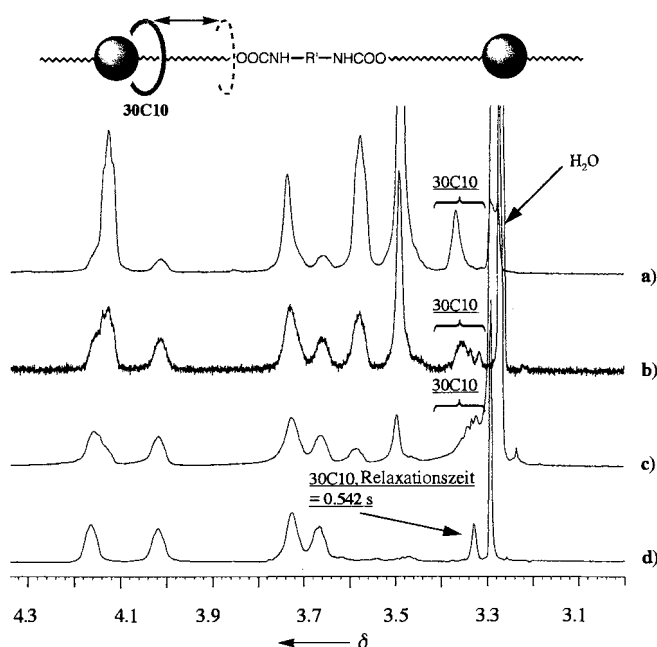


Abb. 2. Ausschnitt aus dem Aliphatenbereich des 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrums von a) **4a**, b) **4b**, c) **4c** und d) **4d** in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 30°C .

4a–4c von $\delta = 3.33$ bis 3.38 zu erkennen, während ungebundenes 30C10 ein Signal bei $\delta = 3.52$ zeigt. DMSO ist ein hervorragendes Lösungsmittel, um die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Gruppen in den Kronenethern aufzuheben. Hierdurch sind die Makrocyclen in den Polyurethanen nicht länger an den NH-Gruppen lokalisiert, sondern können sich frei entlang dem Polymerrückgrat zwischen den BGs bewegen (Struktur **6** in Schema 2). Das 30C10-Signal ist hochfeldverschoben, weil 30C10 im zeitlichen Mittel durch die Phenylgruppen der BG- und der MDI-Einheiten abgeschirmt ist. Gleiches gilt für die Polyester.^[6] Da die Copolyurethane unterschiedliche Struktursequenzen mit unterschiedlichen Längen zwischen den BG-Einheiten haben, wird eine Vielzahl an Signalen für aufgefädelt 30C10 entsprechend der Struktursequenzen beobachtet (Abb. 2). Demnach ist 30C10 in DMSO frei beweglich und meistens von den NH-Gruppen entfernt, die starke Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zeigen.

All diese Beobachtungen werden durch die Spin-Gitter-Relaxationszeiten (T_1) untermauert. Aufgefädelt 30C10 in **4d** zeigt in Chloroform und DMSO T_1 -Werte von 0.178 bzw. 0.542 s;^[11] der kleinere T_1 -Wert in Chloroform rührt von der durch die Wasserstoffbrückenbindungen eingeschränkten Ringbewegung

(sowohl Translation als auch Rotation) her (**5** in Schema 2), während der größere T_1 -Wert in DMSO eine relativ freie Beweglichkeit des Makrocyclen nahelegt, z. B. für Translation und Rotation (**6** in Schema 2). Allerdings ist die Bewegungsfreiheit des Makrocyclen in **4d** auch in DMSO eingeschränkt, da dessen T_1 -Wert gegenüber dem des freien 30C10 (1.78 s) niedrig ist. Der große Unterschied der T_1 -Werte von freien und aufgefädelten Makrocyclen liefert eine neue, einfache und zuverlässige Methode zur Charakterisierung der Bildung von Polyrotaxanen, zusätzlich zu den Änderungen in den chemischen Verschiebungen und dem Nachweis von Wechselwirkungen mit NOESY.^[6]

Polymere Shuttles mit Polyurethanen als Polymerrückgrat und Kronenethern als Makrocyclen wurden hergestellt und eine neue Methode entwickelt, mit der Mikrostrukturen von polymeren Materialien in Lösung gesteuert werden können; die Kronenether in **4a–4d** sind in Chloroform an den NH-Gruppen über Wasserstoffbrückenbindungen lokalisiert, wobei Rotation und Translation eingeschränkt sind. In DMSO sind die 30C10-Einheiten dagegen delokalisiert und damit mobil, aber entfernt von den NH-Gruppen angeordnet. Prinzipiell läßt sich dieses Konzept auf andere Polymere übertragen, z. B. auf Polyamide, die ähnliche funktionelle Gruppen enthalten.

Experimentelles

Die Dirole (1 Äquiv. **1** und **2**) werden in 30C10 (3 Äquiv.) bei 95 °C gelöst und die Lösung 0.5 h gerührt. Nach Zugabe von **3** zur Lösung wurde 7 h unter Schutzgas (Stickstoff) polymerisiert. Das Produkt wurde dreimal aus DMF-Lösung in Methanol umgefällt, um freies 30C10 zu entfernen. Die spezifische Zusammensetzung der Zugabemischungen für **4a–4d** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Bindungseigenschaften und die Molekulargewichte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Bindungseigenschaften und der Gelpermeationschromatographie (GPC) für **4a–4d**.

Produkte	x	m/n [a]	M_n [b] [kg/mol]	M_w [b] [kg/mol]
4a	0.10	0.036	22.6	39.4
4b	0.40	0.040	12.4	18.0
4c	0.70	0.045	18.7	52.9
4d	1.00	0.049	23.5	37.8

[a] Bindungsstärken (m/n , Durchschnittszahl der cyclischen Einheiten pro Repetiereinheit) wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ermittelt.^[6] [b] Gemessen durch GPC mit universeller Kalibrierung in *N*-Methylpyrrolidon (NMP) bei 60 °C.

Eingegangen am 7. April,
veränderte Fassung am 12. Juni 1997 [Z 10320]

Stichwörter: Kronenether • Molekulare Maschinen • Rotaxane • Supramolekulare Chemie • Wasserstoffbrücken

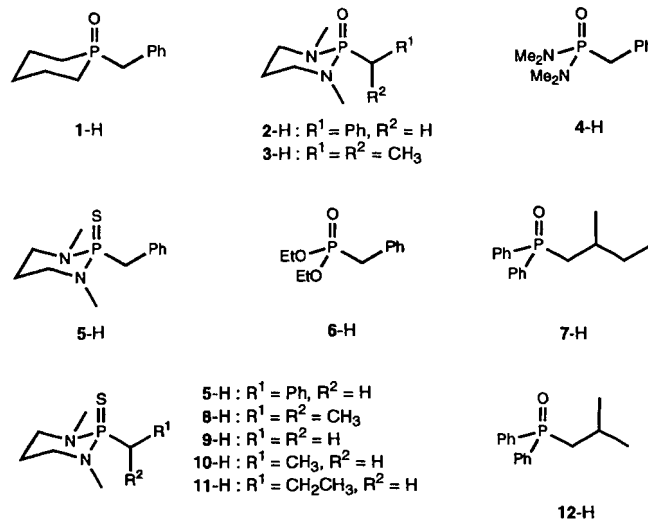
- [1] a) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945; b) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725–2828; c) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154–1196; d) H. W. Gibson in *Large Ring Molecules* (Hrsg.: J. A. Semlyen), Wiley, New York, **1996**, S. 191–262.
- [2] a) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 201–204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 197–199; b) G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner, S. Kubik, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 729–738; c) G. Wenz, *Macromol. Symp.* **1994**, *87*, 11–16; d) M. Weickenmeier, G. Wenz, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 731–736; e) M. B. Steinbrunn, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2274–2277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2139–2142.
- [3] a) M. Born, H. Ritter, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 68–72; b) M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 342–345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 309–311; c) M. Born, H. Ritter, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 149–151; d) M. Born, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 197–202.
- [4] a) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Nature* **1993**, *364*, 516–518; *ibid.* **1994**, *370*, 126–129; b) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5698–5703; *ibid.* **1994**, *27*, 4538–4543; A. Harada, M. Okada, J. Li, M. Kamachi, *ibid.* **1995**, *28*, 8406–8411.

- [5] a) H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 11–21; b) Y. X. Shen, D. Xie, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 537–548; c) H. W. Gibson, S. Liu, P. Lecavalier, C. Wu, Y. X. Shen, *ibid.* **1995**, *117*, 852–874; d) H. W. Gibson, S. Liu, C. Gong, Q. Ji, E. Joseph, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3711–3727.
- [6] a) C. Gong, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7029–7033; b) C. Gong, H. W. Gibson, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2331–2342; c) C. Gong, Q. Ji, T. E. Glass, H. W. Gibson, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4807–4813.
- [7] P. E. Mason, I. W. Parsons, M. S. Tolley, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2405–2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2238–2241.
- [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] G. J. Owen, P. Hodge *Chem. Commun.* **1997**, 11–12.
- [10] E. Marand, Q. Hu, H. W. Gibson, B. Veytsman, *Macromolecules* **1996**, *29*, 2555–2562.
- [11] T_1 -Werte wurden durch Standard $180^\circ - \tau - 90^\circ$ -Pulsfolgen bestimmt.

Das erste lithiierte Phosphanoxid mit Li-C-Bindungen: Synthese und Struktur von $[\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{CHLi}(\text{H})\text{MeEt}\}_4]^{**}$

John E. Davies, Robert P. Davies, Lorraine Dunbar, Paul R. Raithby, Matthew G. Russell, Ronald Snaith,* Stuart Warren und Andrew E. A. Wheatley

Lithiierte Phosphanoxide, Horner-Wittig-Reagentien,^[1] sind für organische Synthesen besonders wichtig, z. B. bei stereoselektiven Synthesen von Alkenen^[2] und bei asymmetrischen Synthesen chiraler Verbindungen.^[2, 3] Trotz dieser Bedeutung ist wenig über die genauen Strukturen dieser Reagentien bekannt. Die Festkörperstrukturen von sechs mit THF komplexierten Verbindungen sind bestimmt worden, von denen fünf Dimere sind, die durch Lithiierung des *P*-Benzylphosphorin-1-oxids 1-H,^[4] der Phosphonamide 2-H, 3-H und 4-H,^[5a–c] und des



[*] Dr. R. Snaith, Dr. J. E. Davies, R. P. Davies, L. Dunbar, Dr. P. R. Raithby, M. G. Russell, Dr. S. Warren, A. E. H. Wheatley
Department of Chemistry
University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1223/336632
E-mail: cmc1006@cam.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom UK Engineering and Physical Sciences Research Council (R. P. D., L. D., M. G. R., A. E. H. W.) und der Royal Society (Niedertemperatur-Röntgendiffraktometereinrichtung; J. E. D., P. R. R.) unterstützt.