

11. Experimenteller Teil

11.1 Chemikalien

Lösemittel

Wasser	bidestilliert
Ameisensäure	Fluka, puriss. p. a., >98%
Schwefelsäure	Fluka, puris. p. a., 95-97%
Salzsäure	Fluka, puriss. p. a., >32%
Eisessig	Fluka, purum, >99%
Acetonitril	Rathburn HPLC Grad
Dioxan	Fluka, purum absolut, > 99%
Methanol	Rathburn HPLC Grad
Dimethylformamid	Fluka, puriss. p. a.
Diethylether	Fluka, purum

Makrocyclen

Cucurbituril	dargestellt wie in [143] beschrieben
α -Cyclodextrin	Wacker, industrielle grade
MCT- β -Cyclodextrin	Wacker, Substitutionsgrad 0,4
18-Krone-6	Aldrich, 99%
Fulleren C ₆₀	Hoechst

Salze

Ammoniumchlorid	Fluka, puriss. p.a.
Lithiumchlorid	Merck, p. a.
Cäsiumchlorid	Merck, p. a.
Rubidiumchlorid	Aldrich, 99%
Natriumchlorid	Fluka, puriss. p. a.
Kaliumchlorid	Fluka, puriss. p. a.
Calciumnitrat	BDH; >99%
Strontiumnitrat	Merck, suprapur
Bariumperchlorat	Merck, p. a.
Natriumsulfat	Merck, p.a.

Basen

Lithiumhydroxid	Fluka, BioChemika MicroSelect
Natriumhydroxid	Fluka, puriss. p.a.
Tetramethylammoniumhydroxid	Fluka, purum, ~97%
Triethylamin	Fluka, puriss. p. a.
Pyridin	purum, >99%
Caesiumhydroxid	Fluka, prakt., ~95%

Monoamine

Methylamin-hydrochlorid	Fluka, purum, >98%
Ethylamin-hydrochlorid	Fluka, puriss., >99%
Propylamin	Fluka, puriss., >99,5%
Butylamin	Fluka, puriss., > 99,5%
Pentylamin	Fluka, purum, > 97%
Hexylamin	Aldrich 99%

Heptylamin Fluka, puriss., >99,5%
 Octylamin Fluka, puriss., > 99%

Diamine

1,3-Propandiamin Fluka, purum, >97%
 1,4-Butandiamin Fluka purum, >98%
 1,5-Pentandiamin Fluka, purum, > 97%
 1,6-Hexandiamin Fluka, purum, ~97%
 1,7-Heptandiamin Aldrich 98%
 1,8-Octandiamin Fluka, purum, > 98%
 1,9-Nonandiamin Fluka, purum, > 98%
 1,10-Decandiamin Fluka, purum, > 98%
 1,12-Dodecandiamin Fluka, purum, > 97%
 4,4'-Bipyridin Fluka, purum, > 99%
 Methylviologen Aldrich
 Ethylviologen Fluka, puriss. > 99%

Halogenalkane/-aromat

1-Bromhexan Fluka, purum, >98%
 1,3-Dibrompropan Aldrich, 99%
 1,5-Dibrompentan Fluka, purum, > 98%
 1,6-Dibromhexan Fluka, pract. ~97%
 1,7-Dibromheptan Fluka, purum, > 98%
 α,α' -Dibrom-p-xylol Fluka, purum, >98%

Aminosäure

11-Aminoundecansäure Fluka, purum, > 98%

Carbonsäurechloride

Hexansäurechlorid Aldrich 97%
 Stearoylchlorid Acros technisch
 Benzoylchlorid Aldrich, 99%
 2-Methylbenzoylchlorid Merck-Schuchardt zur Synthese
 4-Decylbenzoylchlorid Acros 98%
 o-Acetylsalicylsäurechlorid Fluka, purum, > 98%
 3,4,5-Trimethoxybenzoylchlorid Fluka, > 98%
 1-Naphtoylchlorid Fluka, purum, ~97%

Monocarbonsäuren

Triphenylessigsäure Acros, 99%

Dicarbonsäuren

1,4-Naphtalindicarbonsäure Aldrich
 2,6-Naphtalindicarbonsäure Aldrich

Dicarbonsäurechloride

Adipinsäurechlorid Fluka, purum, > 99%
 Suberoylchlorid Aldrich, 97%
 Dodecansäuredichlorid Aldrich
 Terephthaloylchlorid Fluka purum > 99%

Triazine

Cyanurchlorid	Fluka
2-Cl-4,6-trimethoxytriazin	Fluka

Oligoamide

Adipinsäuremonomethylester	Fluka purum > 98 %
Chlorameisensäurebenzylester	Fluka, pract. ~95%
Chlorameisensäureethylester	Fluka, purum, > 98%
Phenol	Fluka, puriss. p. a.
Ionenaustauscher Lewatit	SP 1080; 0,1-0,2 mm (70-150 mesh ASTM) Merck
Palladium Katalysator	Merck-Schuchardt 10% Pd Hydrierkatalysator
Wasserstoff	Messer-Griesheim

Farbstoffe

C.I. Acid Blue 45	Levafix [®] , Bayer
-------------------	------------------------------

11.2 Verwendete Methoden und Geräte**Differenzthermoanalyse (DTA)/ Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC)**

Bei der Differenzthermoanalyse TA 900 (DuPont) wird eine Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einem Referenzmaterial (Aluminium) als Funktion der Temperatur gemessen. Bei der Differenz-Scanning-Kalorimetrie DSC 2000 (TA Instruments) wird die Differenz der Energiezufuhr zu einer Substanz und einem Referenzmaterial (Aluminium) als Funktion der Temperatur gemessen. Die Meßzelle ist mit Indium und Zinn kalibriert worden.

Mit den Geräten wurden DTA-/DSC-Kurven aufgenommen und bei auftretender Reaktionswärme Phasenumwandlungen, Analysen von Polymeren und Wasserabgabe aus der Proben untersucht. Wenn nur der Verlauf der DTA-Kurven verschiedener Substanzen verglichen werden sollte, wurde die DTA verwendet. Für quantitative Auswertungen der Wärmen verschiedenerer Probensubstanzen ist die DSC eingesetzt worden.

Die Einwaage in den Tiegel betrug jeweils 4 mg. Außerdem befand sich im Deckel des Tiegels ein kleines Loch, damit die entstehenden Gase entweichen konnten.

UV/VIS-Spektroskopie

Die UV/VIS-Absorptionsspektren wurden an einem Zweistrahl-Spektralphotometer Cary 5E (Varian) ermittelt. Die Messungen der Lösungen erfolgen in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm. Der Nullabgleich erfolgte mit dem Lösemittel konz. Schwefelsäure.

FT-IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer FTS-45 (Biorad) aufgenommen. Die Proben wurden mit KBr verrieben und in der Durchstrahlungstechnik gemessen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden durchgeführt bei der Firma Leco, Krefeld, mit einem Elementaranalysator CHN-900 (Leco) und von dem Mikroanalytischen Labor H. Kolbe, Duisburg, mit einer Elementaranalyse Vario EL (Analysensysteme GmbH/Hanau).

¹H-NMR-Spektren

Die Proben in Schwefelsäure wurden mit DMSO als externer Standard gemessen.

Die Spektren wurden gemessen mit einem

- DRX 500 Spektrometer (Bruker) 500 MHz an der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg von Herrn M. Zähres, Analytische Abteilung;
- ARX 400 Spektrometer (Bruker) an dem Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr von Frau Dipl. Chem. Elke Westermann;
- ARX 400 Spektrometer (Bruker) an der Bergischen Universität GH Wuppertal von Prof. Dr. H. Ritter
- und einem AM 250 Spektrometer (Bruker) an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn von Prof. Dr. F. Vögtle.

¹³C-NMR-Spektroskopie

Die ¹³C-NMR-Spektren wurden an dem Spektrometer DRX 500 (Bruker) bei 125 MHz aufgenommen an der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg von Herrn M. Zähres.

Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-¹³C-NMR-Spektren wurden gemessen am Spektrometer ASX 400 (Bruker) bei einer Frequenz von 100 MHz an der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg bei Prof. Dr. W. S. Veeman.

Kalorimetrie

Die kalorimetrischen Titrations zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und der Reaktionsenthalpie wurden mit einem Kalorimeter Model 450 (Tronac) durchgeführt. Die Aufzeichnung der kalorimetrischen Titrationskurven erfolgte mit einem x/y-Schreiber Goertz Modell SE 130 (ABB).

Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie der 1,n-Alkandiamine (mit n= 4,5,6) erfolgte durch die Titration von Cucurbituril in 50 %iger wäßriger Ameisensäure (0,02 mol/l) zu 40 ml der Diaminlösung in 50 %iger wäßriger Ameisensäure (0,01 mol/l). Die Titrationszeit betrug eine Minute, das entspricht einem Titratorvolumen von 0,33 ml. Die dabei entstandene Wärme wird durch einen Thermistor gemessen und über den x/y-Schreiber aufgezeichnet.

Bei den kalorimetrischen Titrations zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie und der Gleichgewichtskonstante wurde 2 ml eine Ligandlösung (0,05 mol/l) kontinuierlich in sechs Minuten zu 40 ml einer Lösung des Gastmoleküls (0,003 mol/l) titriert. Die dabei entstandene Wärme wird durch einen Thermistor gemessen und über den x/y-Schreiber aufgezeichnet.

Die Auswertung der Thermogramme erfolgt mit einem BASIC-Programm, das auf einem in der Literatur beschriebenen FORTRAN-Programm basiert [84].

Bei den kalorimetrischen Endpunkttitrations zur Bestimmung der Stöchiometrie des Wirt-Gast-Komplexes wurde eine Ligandlösung (0,05 mol/l) sechs Minuten zu 40 ml einer Lösung des Gastmoleküls ($6,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) titriert. Die Temperaturänderungen wurden von dem x/y-Schreiber in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Über den Schnittpunkt der Tangenten, angelegt am Anfang und am Ende der Kurve, erhält man den Äquivalenzpunkt.

Viskosität

Die Viskositätsmessungen wurden in einem Ubbelohde-Durchflußviskosimeter Typ AVS 400, Kapillare Ia der Firma Schott, Mainz, bei 20 °C durchgeführt. Zur Untersuchung der

Polyrotaxane PAR6.T x wurde eine 10 %ige Polyrotaxanlösung in konz. Schwefelsäure hergestellt.

Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem Mikroskop ISI ABT 55 von Frau G. Goetz am DTNW aufgenommen.

Röntgenbeugungsspektren

Die Röntgenbeugungsspektren wurden mit einem Röntgenpulverdiffraktometer von Seifert XRD 3000P von Frau C. Messal an der Universität Rostock aufgenommen.

Färben

Die Polyrotaxanfäden werden 10 min bei 40 °C in Wasser vorbehandelt. Der gelöste Farbstoff und die Polyrotaxanfäden werden in das Färbebad gegeben bei einem pH-Wert von 3. Man bringt die Temperatur mit 2 °C/min auf 100 °C und beläßt das Material 60 Minuten im Färbebad. Das gefärbte Material wird gut mit Wasser ausgewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

11.3 Synthesen

11.3.1 Monorotaxane und Pseudomonorotaxane

11.3.1.1 Monorotaxane und Pseudomonorotaxane mit Cucurbituril

1 mmol Cucurbituril und 1 mmol 1,6-Hexandiamin werden in 15 ml 16 Vol.% Salzsäure gelöst. Das Säurechlorid (5 mmol) wird in 15 ml Diethylether gelöst. Unter starkem Rühren werden beide Lösung zusammengegeben und der pH-Wert mit Lithiumhydroxid alkalisch (pH-Wert= 8-10) eingestellt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit 5 Vol.% Salzsäure, Wasser und Diethylether gewaschen. Ausbeute: 60-85 %

[2]-1,6-(N,N'-dibenzoylamido)-hexamethylen-Cucurbituril-Rotaxan,

(C ₅₆ H ₆₀ N ₂₆ O ₁₄):	ber.	C 50,91	H 4,58	N 27,56	C/N 1,84
	exp.	C 44,19	H 5,48	N 24,38	C/N 1,81

¹H-NMR [2]-1,6-(N,N'-dihexanoylamido)-hexan-cucurbituril-pseudorotaxan (DCI/D₂O): δ = -0,02 und 1,52 (4H), 0,18 und 1,52 (4H), 0,64 (6H, t), 1,11 (12H, quin), 2,39 (4H, t), 3,32 (4H, d), 4,32 (12H, d, cuc), 5,43 (12H, d, cuc), 5,53 (12H, d, cuc)

¹H-NMR a (D₂SO₄): δ = 0,63 (8H), 0,98 (4H), 1,63 (6H), 2,94 (4H), 3,73 und 4,07 (12H, d, cuc), 5,01 (12H, d, cuc), 5,26 (12H, s, cuc), 6,61 (6H, m, arom.), 6,80 (2H, arom.)

¹H-NMR b (D₂SO₄): δ = 0,00 (6H), 0,41 (28H), 0,65 (4H), 0,78 (4H), 0,97 (4H), 1,86 (4H), 2,14 (4H), 3,70 und 4,03 (12H, m, d, cuc), 4,97 (12H, cuc), 5,23 (12H, cuc), 6,60 und 6,81 (4H, d, t, arom.)

¹H-NMR c (D₂O/DCOOD): δ = 0,58 (4H), 1,22-1,82 (4H), 3,30 (6H), 3,37(4H), 4,06 und 4,40 (12H, d, cuc), 5,70 (12H, s, cuc), 6,06 (12H, d, cuc), 7,01-7,81 (8H, arom.)

¹H-NMR d (D₂SO₄): δ = 3,98 und 4,27 (12H, d, cuc), 5,25 (12H, d, cuc), 5,50 (12H, s, cuc)

¹H-NMR f (D₂SO₄): δ = 0,82-0,96 (4H), 1,31 (4H), 3,30 (4H), 3,89 und 4,26 (12H, d, cuc), 5,21 (12H, d, cuc), 5,42 (12H, s, cuc), 7,30 (3H, arom.), 7,53 (2H, arom.), 8,00 (1H, arom.), 8,23 (1H, arom.)

11.3.1.2 Monorotaxan mit α-Cyclodextrin

7 mmol α-Cyclodextrin und 1 mmol 1,6-Hexandiamin werden in 100 ml Wasser gelöst. 1-Naphthaloylchlorid (5 mmol) wird in 15 ml Diethylether gelöst. Unter starkem Rühren werden beide Lösung zusammengegeben und der pH-Wert mit Lithiumhydroxid alkalisch (pH-Wert= 8-10) eingestellt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen. Ausbeute: 1,08 g (77%)

[2]-1,6-(N,N'-dinaphthaloylamido)-hexamethylen-Cyclodextrin-Rotaxan

(C ₆₄ H ₈₈ N ₂ O ₃₂): ber.	C 55,01	H 6,35	N 2,00	C/N 27,51
exp.	C 54,91	H 6,42	N 2,10	C/N 26,15

11.3.1.2 Monorotaxan mit 2-Cl-4,6-trimethoxytriazin

1 mmol Cucurbituril und 1 mmol 1,6-Hexandiamin werden in 15 ml 40 Vol.% Ameisensäure gelöst. 2-Cl-4,6-trimethoxytriazin (5 mmol) wird in 15 ml Diethylether gelöst. Unter starkem Rühren werden beide Lösung zusammengegeben. Zu der Lösung wird tropfenweise unter Eiskühlung Triethylamin zugegeben bis sich ein pH-Wert von 7 eingestellt hat. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit Diethylether gewaschen.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 0,99$ und $1,22$ (m, 4H), $1,85$ (m, 4H), $3,60$ (t, 2H), $3,74$ (qua, 2H), $4,82$ (d, 12H, cuc), $5,29$ (HDO), $6,06$ (s, 12H, cuc), $6,29$ (d, 12H, cuc), $8,95$ (s, 2H, OH)

11.3.2 Oligorotaxane und Pseudooligoorotaxane

11.3.2.1 Pseudooligoorotaxane

HBAOH, ZBAOH,

Diese Verbindungen wurden nach der Vorschrift von F. Schmidt, Dissertation (1957), Hohe Naturwissenschaftliche Mathematische Fakultät der Ruprecht-Karl-Universität zu Heidelberg dargestellt.

ZBH, Phenylbenzylkohlen säureester: Vorprodukte für $\text{H}[\text{B-A}]_n\text{BH} \cdot 2 \text{HCl}$

Die Verbindungen wurden dargestellt nach der Vorschrift von H. Zahn, F. Schmidt, Makromol. Chem., 36 (1959), 1-16.

$\text{H}[\text{B-A}]_1\text{BH} \cdot 2 \text{HCl}$, $\text{H}[\text{B-A}]_2\text{BH} \cdot 2 \text{HCl}$

Für diese Verbindungen wurde die Vorschrift von J. J. Shah, Dissertation (1960), Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen verwendet.

11.3.2.2 Oligorotaxan

0,5 mmol des Oligoamids $\text{H}[\text{B-A}]_2\text{BH} \cdot 2 \text{HCl}$ wird mit $n \cdot 0,5$ mmol Cucurbituril ($n=1$: [2]-Rotaxan und $n=2$: [3]-Rotaxan) zu 50 ml Wasser gegeben. Man läßt die Lösung über Nacht rühren und filtriert dann das ungelöste Cucurbituril ab. Benzoylchlorid (2,5 mmol) wird in 30 ml Diethylether gelöst. Unter starkem Rühren werden beide Lösungen gemischt und mit Tetramethylammoniumhydroxid wird die entstehende Salzsäure neutralisiert. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 5 Vol. % Salzsäure, Wasser und Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 45%

[2]-Rotaxan: $[\text{C}_{80}\text{H}_{104}\text{N}_{30}\text{O}_{18}]$, [3]-Rotaxan: $[\text{C}_{116}\text{H}_{140}\text{N}_{54}\text{O}_{30}]$,

Da sich beide Rotaxane nur in den Integralverhältnissen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden, ist nur eine Auswertung aufgeführt:

$^1\text{H-NMR}$ (D_2SO_4): $\delta = 0,95-1,63$ (m, 20H, CH_2), $2,37$ (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CO}$), $3,05-3,44$ (8H, $\text{CH}_2\text{-N}$), $4,47$ (d, 12H, cuc), $5,50$ (d, 12H, cuc), $5,69$ (s, 12H, cuc), $7,31$ (m, 10H, arom), $10,5$ (D_2SO_4)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3481, 3310, 3058, 2986, 2932, 2861, 1735$ (C=O, cuc), 1637 (Amid I), 1538 (Amid II), $1471, 1417, 1327, 1237, 1190, 1147, 967, 799, 758, 669, 622 \text{ cm}^{-1}$.

11.3.3 Polyrotaxan und Pseudopolyrotaxan

11.3.3.1 Polyrotaxan und Pseudopolyrotaxan mit Cucurbituril

1 mmol Cucurbituril und 1 mmol 1,6-Hexandiamin werden in 15 ml 16 Vol.% Salzsäure gelöst. Das Disäurechlorid (1 mmol) wird in 15 ml Diethylether gelöst. Unter starkem Rühren werden beide Lösung zusammengegeben und der pH-Wert mit Lithiumhydroxid alkalisch (pH-Wert= 8-10) eingestellt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit 5 Vol.% Salzsäure, Wasser und Diethylether gewaschen. Ausbeute: 54-78%

¹H-NMR PPAR6.S (D₂SO₄): δ = -0,25, 0,17, 0,77 und 0,90 (8H, m, t), 1,08 (8H, m), 2,03 (4H), 2,87 (4H), 3,85 und 4,14 (12H, m, d, cuc), 5,13 (12H, d, cuc), 5,35 (12H, s, cuc)

¹H-NMR PAR6.T 80 (D₂SO₄): δ = -0,25, 0,17, 0,89 und 1,01 (4H, m, t), 1,23 (4H, m), 3,16 (4H, m), 4,05 und 4,22 und 4,34 (12H, d,d,m, cuc), 5,19 (12H, d, cuc), 5,42 (12H, s, cuc), 7,39 und 7,55 (4H, m, m, arom.)

¹H-NMR PAR6.N (D₂SO₄): δ = -0,25, 0,17, 0,94 (4H), 1,28 (4H), 3,21 (4H), 3,84 und 4,18 (12H, cuc), 5,16 (12H, cuc), 5,38 (12H, cuc), 7,28 (2H, arom.), 7,67 und 7,89 (2H, arom.), 8,38 (2H, arom.)

PAR6.T 80 (C ₅₀ H ₅₄ N ₂₆ O ₁₄) _n	ber.	C 49,25	H 4,52	N 28,45	C/N 1,73
	exp.	C 38,62	H 4,38	N 20,28	C/N 1,90
PAR6.N(1,4) (C ₅₄ H ₅₆ N ₂₆ O ₁₄) _n :	ber.	C 50,16	H 4,37	N 28,16	C/N 1,78
	exp.	C 49,35	H 5,05	N 22,26	C/N 2,22
PA6.N(1,4) (C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂) _n :	ber.	C 72,95	H 6,80	N 9,45	C/N 7,72
	exp.	C 66,86	H 6,29	N 7,55	C/N 8,86
PAR6.N(2,6) (C ₅₄ H ₅₆ N ₂₆ O ₁₄) _n :	ber.	C 50,16	H 4,37	N 28,16	C/N 1,78
	exp.	C 47,84	H 5,07	N 23,06	C/N 2,07
PA6.N(2,6) (C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂) _n :	ber.	C 72,95	H 6,80	N 9,45	C/N 7,72
	exp.	C 73,09	H 6,80	N 9,58	C/N 7,63

Da sich die IR-Spektren der unterschiedlichen Polyrotaxane nur sehr gering unterscheiden, wurden nur einige Beispiele aufgeführt:

IR (KBr) PAR6.T: $\tilde{\nu}$ = 1745 (C=O, cuc), 1635 (Amid I), 1545 (Amid II) cm⁻¹

IR (KBr) PAR6.N: $\tilde{\nu}$ = 2933 (m), 2860 (s), 1745 (s, C=O, cuc), 1635 (s, Amid I), 1545 (m, Amid II) cm⁻¹

11.3.3.2 Copolymeres Polyrotaxan mit Cucurbituril

1 mmol Cucurbituril und 1 mmol 1,6-Hexandiamin werden in 15 ml 16 Vol.% Salzsäure gelöst. Beide Disäurechloride (insgesamt 1 mmol) werden gemeinsam in 15 ml Diethylether gelöst. Unter starkem Rühren werden beide Lösung zusammengegeben und der pH-Wert mit Lithiumhydroxid alkalisch (pH-Wert= 8-10) eingestellt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit 5 Vol.% Salzsäure, Wasser und Diethylether gewaschen.

¹H-NMR (D₂SO₄), (d₆-DMSO als interner Standard), PAR6.DN 1:5:

δ = -0,27, 0,16, 0,50-1,14 (16H), 1,26 (4H), 2,01 (4H), 2,90 (4H), 3,20 (4H), 3,90 und 4,22 (12H, cuc), 5,16 (12H, cuc), 5,43 (12H, cuc), 7,26 (2H, arom.), 7,66 und 7,88 (2H, arom.), 8,42 (2H, arom.)

¹H-NMR (D₂SO₄), (d₆-DMSO als interner Standard), PAR6.ST 5:1:

δ = -1,07, -0,66, 0,76-0,96 (8H, m, -CH₂), 1,00-1,30 (8H, -CH₂), 2,03 (4H, -CH₂), 2,52 (DMSO), 2,88 (4H, -CH₂), 3,14 (4H, -CH₂), 3,86 und 4,75 (12H, m, d, cuc), 5,14 (12H, d, cuc), 5,36 (12H, s, cuc), 7,40 und 7,71 (4H, m, m, arom.)

IR (KBr) PAR6.ST (5:1): $\tilde{\nu}$ = 2933 (m), 1733 (s, C=O, cuc), 1637 (m, Amid I), 1543 (m, Amid II) cm⁻¹

11.3.3.3 Pseudopolyrotaxan mit 11-Aminoundecansäure und Cucurbituril

0,4 mmol 11-Aminoundecansäure wird in 150 ml Wasser bei 70 °C gelöst. 0,4 mmol Cucurbituril wird nach und nach zu der Lösung gegeben. Nicht gelöstes Cucurbituril wird abfiltriert und die Lösung zum Auskristallisieren des Komplexes in ein Eisbad gestellt. Der Niederschlag aus nadelförmigen Kristallen wird abfiltriert.

Die Schmelzpolymerisation des 11-Aminoundecansäure-Cucurbituril-Komplexes und der untersuchten Proben (s. Kap. 7.5) erfolgt im Ofen 2h bei 200 °C.

11.3.3.4 Pseudopolyrotaxan mit Cyclodextrin

1 mmol α-Cyclodextrin und 1 mmol 1,6-Hexandiamin werden in 25 ml Wasser gelöst. Terephthaloylchlorid (1 mmol) wird in 25 ml Diethylether gelöst. Unter starkem Rühren werden beide Lösung zusammengegeben und der pH-Wert mit Lithiumhydroxid alkalisch (pH-Wert= 8-10) eingestellt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen.

¹H-NMR (D₂SO₄), (d₆-DMSO als interner Standard): 0,89 und 1,01 (4H, m, t), 1,23 (4H, m), 3,17 (4H, m), 3,85 (6H, cd), 3,91 (6H, cd), 4,08 (6H, cd), 4,35 (12H, cd), 4,61 (6H, cd), 4,86 (6H, cd) 5,25 (6H, cd), 5,70 (6H, cd), 6,05 (6H, cd), 7,41 und 7,79 (4H, m, arom.)

11.3.3.5 Gemischtes Polyrotaxan mit Cucurbituril und Cyclodextrin

0,5 mmol α-Cyclodextrin und 0,5 mmol Cucurbituril werden in einen 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen. 1 mmol 1,6-Hexandiamin werden in 15 ml 16 Vol.% Salzsäure und zu den Makrocyclen gegeben. Nachdem beide Makrocyclen vollständig in Lösung gegangen sind, wird unter starkem Rühren Terephthaloylchlorid (1 mmol) in 25 ml Diethylether zugegeben und der pH-Wert mit Lithiumhydroxid alkalisch (pH-Wert= 8-10) eingestellt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit 5 Vol.% Salzsäure, mit Wasser und Diethylether gewaschen.

¹H-NMR (D₂SO₄), (d₆-DMSO als interner Standard) PAR6T α-CD:Cuc 10:1: -0,25, 0,17, 0,89 und 1,01 (4H, m, t), 1,23 (4H, m), 3,16 (4H, m), 3,82 (6H, cd), 3,90 (6H, cd), 4,06 (6H, cd), 4,22 (12H, cuc), 4,35 (12H, cd), 4,60 (6H, cd), 4,85 (6H, cd) 5,23 (6H, cd), 5,23 (24H, cuc), 5,68 (6H, cd), 6,04 (6H, cd), 7,41 und 7,80 (4H, arom.)

11.3.4 Derivate des 4,4'-Bipyridins

11.3.4.1 1,1'-(1,n-Alkandiy)bis-(4,4'-bipyridinium)dibromid (Verbindung 3a-d)

Die Verbindung 3a wurde nach der Vorschrift aus M.I. Attalla, N. S. McAlpine, L. A. Summers, Z. Naturforsch. 39b (1984), 74-78 dargestellt. die Verbindungen 3b-d wurden analog zu dieser Vorschrift umgesetzt.

Smp. 3a: 88 °C; Smp. 3b: 246 °C; Smp. 3c: 152 °C; Smp. 3d: 104 °C;

Die ¹H-NMR-Spektren (3a-d) ähneln sich sehr stark, deshalb wird hier nur für 3c die Auswertung aufgeführt:

¹H-NMR (3c) (D₂O/DCl): δ = 0,40 (4H, m), 1,04 (4H, m), 3,61 (4H,t), 7,45 (4H, qua), 8,00 (4H, qua) ppm

Für die ¹H-NMR-Spektren der Pseudorotaxane von 3b-3d ist exemplarisch die Auswertung für 3c aufgeführt:

¹H-NMR Pseudorotaxan (3c) (D₂O/DCl): δ = 0,10 und 0,40 (4H, m), 1,04 (4H, m), 3,10-3,40 (12H, m), 3,61 (4H, t), 4,35-4,70 (12H, d), 4,58 (12H,s), 7,40-7,55 (4H, m), 8,00 und 8,49 (4H, m, d)

11.3.4.2 1,1'-(1,4-Phenylendiyl)bis-(4,4'-bipyridinium)dibromid (Verbindung 3e)

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift aus: J. F. Stoddart et al., J. Am. Chem. Soc. 114 (1992), 193-218 dargestellt.

Smp. 3e: 135 °C

¹H-NMR (D₂O): δ = 6,16 (4 H, s), 7,80 (4 H, s), 7,94-7,98 (4 H, m), 8,64-8,69 (4 H, m), 8,83-8,88 (4 H, m), 9,31-9,36 (4 H, m)

11.3.4.3 1,6-Hexyl-bis(4,4'-bipyridinium-1-hexan)tetrabromid Verbindung 4

a) 1-Hexyl-4-(4'-pyridil)pyridiniumbromid

Zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von 4,4'-Bipyridin (26 mmol) in 20 ml Acetonitril wird innerhalb von 30 min eine Lösung von Bromhexan (26 mmol) in 20 ml Acetonitril zugetropft. Die Lösung wird weitere 5 h unter Rückfluß gehalten. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Der Niederschlag wird in Wasser aufgelöst und das Wasser abrotiert.

b) 1,6-Hexyl-bis(4,4'-bipyridinium-1-hexan)tetrabromid

Eine Lösung von 1,6-Dibromhexan (6mmol) in 20 ml Acetonitril wird zu einer unter Rückfluß kochenden Lösung von dem monosubstituierten Bipyridin in 80 ml Acetonitril innerhalb von 30 min zugetropft. Die Lösung wird weitere 20 h erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und aus Wasser umkristallisiert.

¹H-NMR(D₂O/DOOD): δ = 0,99 (6H, t), 1,47-1,61 (16H, m), 2,21 (8H, m), 3,63 (8H, t), 8,67 (8H, d), 9,24 (8H, d)

11.3.4.4 Poly(4,4'-bipyridinium-1,1'-diyl-1,6-hexandiyl)dibromid Verbindung 5

5 g (0,032 mol) 4,4'-Bipyridin und 7,8 g (0,032 mol) 1,6- Dibromhexan werden in 100 ml trockenem Acetonitril 5 min unter Rückfluß erhitzt und 7 Tage bei Raumtemperatur reagieren lassen. Es bildet sich ein roter Niederschlag. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und mit Acetonitril gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag im Wasserstrahlvakuum getrocknet. Der Niederschlag ist anschließend orange-rot. Die Ausbeute des Polymers Polyhexylviologen Dibromid beträgt 2,20 g (16,1%).

(C ₁₆ H ₂₀ N ₄ Br ₂) _n ber.	C 48,10	H 5,05	N 7,01
exp.	C 49,42	H 5,40	N 8,06

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{DOOD}$): $\delta = 0,34$ (4H, m), $0,80\text{-}1,04$ (4H, m), $3,50\text{-}3,63$ (4H, m), $7,41$ (4H, m), $7,93$ (4H, m)

11.3.4.5 Poly(4,4'-bipyridinium-1,1''-diyl-1,6-hexandiyldibromid)-Cucurbituril-Pseudopolyrotaxan

40 mg (0,1 mmol) Poly(4,4'-bipyridinium-1,1''-diyl-1,6-hexandiyldibromid) und 100 mg 0,1 mmol Cucurbituril werden in 3 ml 50%ige wässrige Ameisensäure gelöst. Diese Lösung läßt man 24 h stehen und man erhält das Pseudopolyrotaxan.

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{DOOD})$: $\delta = -0,66$ und $0,15\text{-}0,40$ (4H, m), $0,80\text{-}1,04$ (4H, m), $3,15$ (12H, dd), $3,44$ und $3,56$ (4H, t, t), $4,42$ (12H, d), $4,55$ und $4,69$ (12H, s, dd), $7,49$ (4H, m), $7,98$ und $8,54$ (4H, d, d)

[143] Deutsches Patent Nr.; DE 196 03 377 A1,

Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V., 47798 Krefeld.