

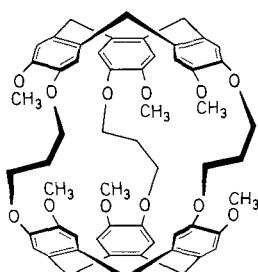
sionszelle erfolgt „charge stripping“, indem die hochbeschleunigten Ionen m^{\oplus} mit einem Kollisionsgas (O_2 , Druck ca. 10^{-4} Torr) zusammenstoßen. Ionen, die in der „charge-stripping“-Reaktion $m^{\oplus} + O_2 \rightarrow m^{2\oplus} - e^{\ominus}$ erzeugt werden sind, werden bei einer Sektorspannung von ungefähr $E/2$ registriert. E stellt dabei jene Spannung dar, die erforderlich ist, um die Primärionen m^{\oplus} des elektrischen Sektor passieren zu lassen. Die für die Ionisierung $m^{\oplus} \rightarrow m^{2\oplus}$ erforderliche Energie wird der kinetischen Energie von m^{\oplus} entnommen, mit der Konsequenz, daß das „charge-stripping“-Signal nicht exakt bei $E/2$, sondern bei einem kleineren Wert ($E/2 - \delta$) auftritt. Das Energiedefizit (auch als Q_{min} bezeichnet), das nach Kalibrierung der Energieskala aus dem „Onset“ der Signale bestimmt wird, entspricht in erster Näherung [9] der Ionisierungsenergie $I/E(m^{\oplus})$. Zur Kalibrierung wurde Toluol verwendet, dessen Q_{min} für den Prozeß $C_7H_8^{\oplus} \rightarrow C_7H_5^{\oplus}$ recht genau bekannt ist (F. M. Dorman, J. D. Morrison, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 575). Für weitere Details siehe T. Drewello, *Dissertation D83*, Technische Universität Berlin 1989.

- [9] Übersichten und weiterführende Literatur: a) R. G. Cooks, T. Ast, J. H. Beynon, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 11 (1973) 490; b) T. Ast, *Adv. Mass Spectrom.* 10 (1986) 471; c) K. Levsen, H. Schwarz, *Mass Spectrom. Rev.* 2 (1983) 77; d) T. Ast, C. J. Porter, C. J. Proctor, J. H. Beynon, *Glas. Hem. Drus. Beograd* 46 (1981) 135; e) W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* 39 (1985) 376; f) W. Koch, H. Schwarz, in P. Ausloos, S. G. Lias (Hrsg.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1987, S. 413ff; g) H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 685.

Struktur und Eigenschaften des Cryptophan-E/CHCl₃-Komplexes, eines stabilen van-der-Waals-Moleküls **

Von Josette Cancéll, Michèle Cesario, André Collet*, Jean Guilhem, Liliane Lacombe, Bénédicte Lozach und Claudine Pascard

Was sind die Triebkräfte für die Bildung stabiler Komplexe zwischen neutralen Wirt- und Gastmolekülen *in Abwesenheit hydrophober Effekte*? Beispiele für solche Komplexe sind die 1:1-Komplexe von Cryptophan-E **1** mit Chloroform^[1] oder Isobutan^[2], die reversibel in 1,1,2,2-Tetrachlorethan bei Raumtemperatur mit Assoziationskonstanten von über 10^2 M^{-1} entstehen^[3]. Im folgenden berichten wir über Resultate, die nahelegen, daß diese Komplexe als „van-der-Waals-Moleküle“, d. h. strukturell wohldefinierte Einheiten



1

aus zwei neutralen, nicht-kovalent miteinander gebundenen Spezies anzusehen sind^[4]. Dieser Schluß basiert auf der Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **1 · CHCl₃** und auf

* Prof. Dr. A. Collet, Dr. B. Lozach
U.M.R. C.N.R.S.-E.N.S.L. 117
Stéréochimie et Interactions Moléculaires
Ecole Normale Supérieure de Lyon
46, allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex 07 (Frankreich)

Dr. J. Cancéll, L. Lacombe
Equipe de Recherche du C.N.R.S. No. 285
Chimie des Interactions Moléculaires, Collège de France
11, place Marcelin-Berthelot, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

Dr. M. Cesario, Dr. J. Guilhem, Dr. C. Pascard
Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.
B.P. 1, F-91190 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

** Wir danken der Région Rhône-Alpes und der Société LIPHA für ein Stipendium (an B. L.).

temperatureabhängigen ¹H-NMR-Studien an einer Reihe von Komplexen von **1** mit neutralen Gastmolekülen.

Die Struktur des Komplexes **1 · CHCl₃** im Kristall ist in Abbildung 1 wiedergegeben^[5]. Das Wirtmolekül ist beinahe sphärisch (Durchmesser 10 Å) und hat nahezu nicht-kristallographische D_3 -Symmetrie. Die beiden Cyclotriferatrylen-Schalen sind um ca. 60° um die pseudo- C_3 -Achse gegeneinander verdreht; die Benzolringe α , β und γ der oberen Schale sind parallel zu den jeweiligen Ringen α' , β' und γ' der unteren Schale angeordnet. Die drei $O(CH_2)_3O$ -Brücken haben fast die gleiche Konformation, wobei die Pseudo- C_2 -Achsen der D_3 -Gruppe durch die inneren Methylengruppen der Ketten verlaufen. Eine der Methoxygruppen zeigt Orientierungsfehlordnung (drei Positionen), wohingegen die übrigen ungefähr coplanar mit den aromatischen Ringen sind. In dieser Konformation blockieren sie teilweise die „Fenster“ des Wirthohlraums.

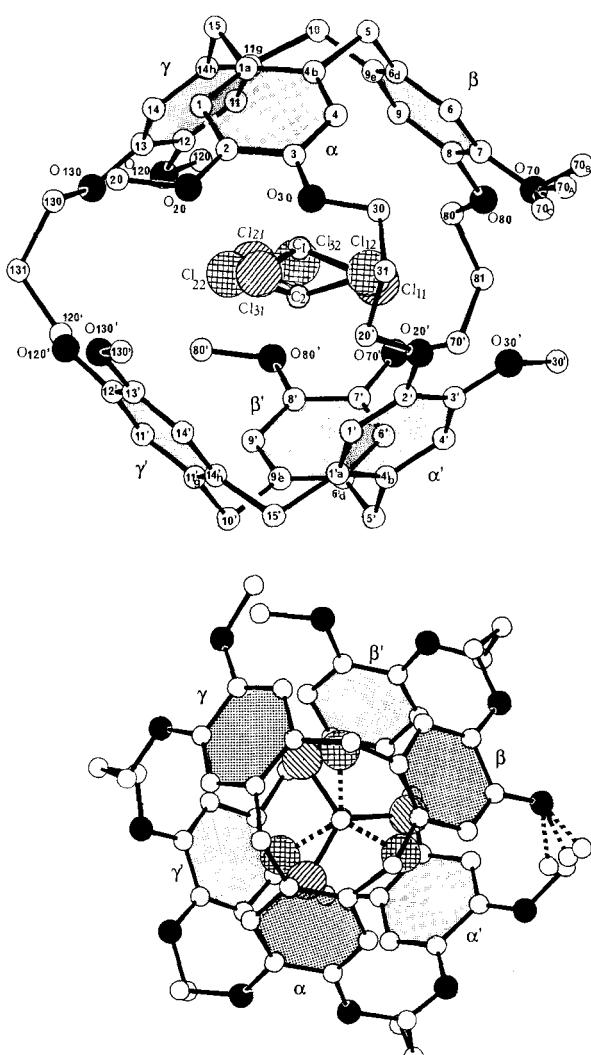


Abb. 1. Seitenansicht (oben) und Aufsicht (unten) von **1 · CHCl₃** im Kristall.

Im Kristall nimmt das eingeschlossene Chloroform-Molekül mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit zwei beinahe äquivalente Orientierungen ein, wobei die Chloratome die zentrale äquatoriale Ebene des Wirtes besetzen und die C-H-Bindung entweder nach oben oder unten in Richtung der Pseudo- C_3 -Achse zeigt. Die beiden Positionen sind miteinander durch Pseudosymmetrie bezüglich der C_2 -Achsen des Wirtes verbunden; daher sind die beiden Komplexe struktu-

rell ähnlich. Wir können keine Entscheidung darüber treffen, ob diese Verhältnisse Konsequenz einer statischen Unordnung, bei der die Wirtmoleküle statistisch mit nach oben oder unten gerichteten Chloroform-Molekülen besetzt sind, oder Konsequenz einer dynamischen Unordnung sind, bei der der Gast sich während der für die Datensammlung notwendigen Zeit umkehrt (und möglicherweise um seine C_3 -Achse rotiert).

Tabelle 1. Van der Waals-Volumen der Gastmoleküle, ^1H -NMR-Hochfeldverschiebungen der Gastmoleküle im Komplex **1** · Gast, Einschlußbarriere (ΔG_i^+), freie Energie, Enthalpie und Entropie der Komplexbildung (ΔG_i , ΔH_i bzw. ΔS_i); Daten aus temperaturabhängigen ^1H -NMR-Messungen bei 200.13 MHz in 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan.

Gast	V_{vdw} [\AA^3]	$\Delta\delta$	ΔG_i^+ [kcal mol $^{-1}$]	ΔG_i [kcal mol $^{-1}$]	ΔH_i [kcal mol $^{-1}$]	ΔS_i [cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$]
	300 K	330 K	300 K	300 K		
CH_3I	54.5	3.70	13.6	-2.4		
CH_2Cl_2	57.6	4.19	13.3	-2.8	+1.0	+6
CH_2Br_2	65.5	4.18		-3.0		
CH_3COCH_3	70.0	3.44		-1.3		
CHCl_3	72.2	4.44	13.3	14.4	-3.7	-7
CHCl_2Br	76.1	4.42		14.9	-3.4	-6
$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$	79.4	4.25	13.9		-2.8	-3
			{ 2.95			
CHClBr_2	80.1	4.41		14.8	-2.9	-1.5
CHBr_3	84.0	4.35		15.1	-2.3	-1.4
CCl_4	86.8				-1.2	
$\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3$	89.2	3.55			-0.2	
$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$	91.6	3.45			+0.1	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	93.9	3.18			+0.8	

Bei ^1H -NMR-Messungen (Tabelle 1) an Komplexen zwischen **1** und Gastmolekülen verschiedener Größe – von CH_3I (54.5 \AA^3) und $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ (93.9 \AA^3) – in 1,1,2,2-Tetrachlor-1,2-dideuteroethan beobachteten wir in allen Fällen einen auf der NMR-Zeitskala langsamem Austausch zwischen freien und komplexierten Gastmolekülen. Die Signale der komplexierten Moleküle waren gegenüber denen der freien aufgrund der abschirmenden sechs aromatischen Ringe des Wirtes hochfeldverschoben ($\Delta\delta 2.9$ –4.5). Die $\Delta\delta$ -Werte in Tabelle 1 legen nahe, daß die Komplexe von **1** mit CHXYZ-Gästen in Lösung und der Komplex von **1** mit CHCl_3 im Kristall eine ähnliche Struktur haben. Das H-Atom liegt eingebettet in einer der beiden Cyclotrimeratrylen-Schalen ($\Delta\delta = 4.25$ –4.44) und die X-, Y- und Z-Gruppen in der äquatorialen Ebene ($\Delta\delta = 2.95$ für die Methylgruppen in Isobutan).

In den $\text{CCl}_n(\text{CH}_3)_{4-n}$ -Komplexen ($n = 1$ –3), die wesentlich schwächer sind als die CHXYZ-Komplexe, weisen die $\Delta\delta$ -Werte auf einen teilweisen Austausch der Methylgruppen zwischen äquatorialen und axialen Positionen hin. Für den CCl_3CH_3 -Komplex nähert sich der $\Delta\delta$ -Wert der Methylgruppe dem einer axialen Methylgruppe, während er für den Komplex mit $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ dem Wert für Isobutan als Gast vergleichbar ist und so für ein Chloratom in vorwiegend axialer Position spricht. In diesen beiden Fällen scheint der Komplex höherer Symmetrie (C_3) bevorzugt zu sein. Die Tatsache, daß ein einziges Signal für die Methylgruppen in all diesen Komplexen beobachtet wurde, bedeutet, daß die Substituenten ihre Position schnell auf der NMR-Zeitskala austauschen.

In Abbildung 2 haben wir die Freie Komplexbildungsenergie (ΔG_i) bei 300 K als Funktion des van-der-Waals-Volumens (V_{vdw}) der Gastmoleküle dargestellt^[6]. Bei dieser Temperatur zeigt **1** ein gleichmäßiges und steiles Erkennungs-

vermögen; z.B. diskriminiert **1** zwischen CHCl_3 und CHCl_2Br um 0.3 kcal mol $^{-1}$, eine bemerkenswerte Zahl, wenn man berücksichtigt, daß der Volumenunterschied dieser beiden Moleküle nur 5 % beträgt. Jedoch diskriminiert **1** nicht zwischen Isobutan und CHBr_2Cl , die das gleiche V_{vdw} haben. Auf der anderen Seite wird Aceton im Vergleich zu CHCl_3 nur schwach gebunden, obwohl beide Moleküle fast gleich groß sind. Wirt **1** unterscheidet also wirkungsvoll tetraedrische (sp^3) und flache (sp^2) Moleküle. Es ist beachtenswert, daß wir zwischen kleinstem (CH_3I) und größtem (CHBr_3) Gast keinen signifikanten Anstieg der Einschlußbarriere (ΔG_i^+ in Tabelle 1) für die Fälle, in denen dieser Wert gemessen wurde, fanden. Das bedeutet, daß die Selektivität – zumindest in diesem Bereich der Gastgröße – nicht durch die Größe der „Fenster“ kontrolliert wird.

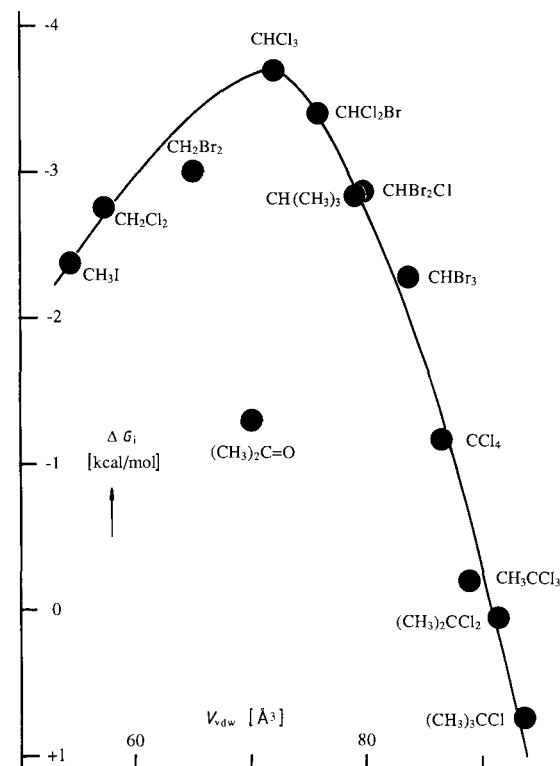


Abb. 2. Freie Bildungsenergie der Komplexe aus **1** und Gastmolekülen (ΔG_i) als Funktion des van-der-Waals-Volumens (V_{vdw}) der Gastmoleküle.

Aus der Temperaturabhängigkeit von ΔG_i (in einem Bereich von mindestens 40 K) erhielten wir relativ genaue^[17] Werte der Enthalpie ΔH_i und Entropie ΔS_i für den Einschluß von Gastmolekülen (Tabelle 1). Diese Daten lassen erkennen, daß die Triebkräfte der Komplexbildung von der Gastgröße abhängen. Die Komplexbildung von CHCl_3 und geringfügig größeren Substraten (zumindest bis zu Isobutan) ist enthalpiegetrieben, bezüglich der Entropiebilanz aber ungünstig. In 1,1,2,2-Tetrachlorethan sind die solvophoben Kräfte^[18] wahrscheinlich zu schwach, um die ΔH_i -Werte erklären zu können (–3.8 bis –6.0 kcal mol $^{-1}$); die Stabilität dieser Komplexe muß daher auf attraktiven Wirt-Gast-Wechselwirkungen beruhen, die auf Dispersionskräfte zurückgehen. Diese Wechselwirkungen erfordern, daß Wirt und Gast gut zueinander passen, was anscheinend mit CHXYZ-Substraten im Größenbereich von 70 bis 80 \AA^3 (ein Wert, der etwa 20 % kleiner ist, als der mit Hilfe von CPK-Modellen ermittelte^[19]) realisiert wird. Wir halten

daher diese Komplexe für Beispiele sehr stabiler van-der-Waals-Moleküle.

Im Gegensatz dazu ist die Komplexierung kleinerer (CH_2Cl_2) oder größerer ($> \text{CHClBr}_2$) Gäste durch **1** nicht enthalpiegetrieben. Diese Komplexe verdanken ihre Stabilität daher nicht attraktiven Wirt-Gast-Wechselwirkungen, sondern vielmehr externen Einflüssen. Hierbei könnte es sich unter anderem um solvophobe Effekte und auch komplizierte thermodynamische Beiträge handeln, wie z. B. Unterschiede in spezifischer Wärme und/oder Volumen zwischen den Komplexen und den getrennten Komponenten. Ob diese Komplexe noch zur Kategorie der van-der-Waals-Moleküle gehören oder nicht, ist Definitionssache^[4].

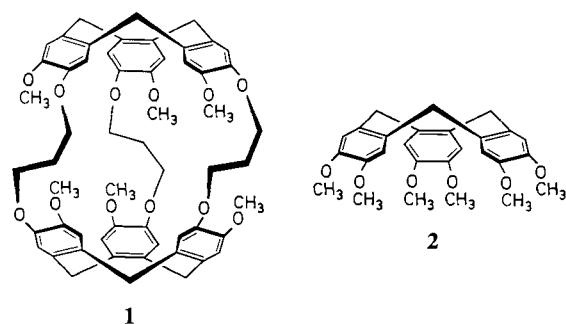
Eingegangen am 14. April 1989 [Z 3294]

- [1] J. Caneill, L. Lacombe, A. Collet, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4230.
- [2] J. Caneill, L. Lacombe, A. Collet, *C.R. Acad. Sci. Sér. II* **304** (1987) 815.
- [3] Übersicht zur Komplexierung neutraler Moleküle: F. Diederich, *Angew. Chem. 100* (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 362.
- [4] Im gegenwärtigen Gebrauch bezieht sich der Ausdruck „van-der-Waals-Molekül“ nur auf sehr kurzlebige Spezies wie $\text{He} \cdots \text{He}$ oder $\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{Cl}_2$, die Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen waren. Wir erweitern diese Definition hier auf Supramoleküle, die in Lösung bei 273 K Lebensdauern von einigen Sekunden haben können; siehe: A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, F. Mulder, R. M. Berns, *Top. Curr. Chem.* **93** (1980) 3; P. Hobza, R. Zahradník, *ibid.* **93** (1980) 53.
- [5] Der Kristall, der zur Aufnahme der Röntgendiffrakтомeter diente, wurde aus Chloroform/95% Ethanol erhalten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $1 \cdot \text{CHCl}_3$ -Supramolekül mit zusätzlichem, außerhalb liegenden CHCl_3 - und H_2O -Molekülen in nicht stöchiometrischen Verhältnissen, entsprechend $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_{12}) \cdot \text{CHCl}_3], 0.2 \text{ CHCl}_3, 0.2 \text{ H}_2\text{O}]$. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 38.262(14)$, $b = 12.441(5)$, $c = 12.748(5) \text{ Å}$, $\beta = 95.78(6)^\circ$, $V = 6037 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.192 \text{ g cm}^{-3}$. Insgesamt wurden 8688 unabhängige Reflexe mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer unter Verwendung graphit-monochromatisierter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (1.5418 Å) aufgenommen. 4380 Reflexe wurden für die Strukturermittlung und -verfeinerung [$I > 3 \sigma(I)$] verwendet. Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden durchgeführt, jedoch keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden [10] gelöst; die Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturparameter für schwere Atome (mit Ausnahme von Lösungsmittelmolekülen und einer fehlgeordneten Methygruppe) wurden bis zu $R = 13.3\%$ ($R_w = 11.9\%$) mit SHELX-76 [11] ermittelt. Den Wasserstoffatomen an den theoretischen Positionen ($\text{C}-\text{H} 1.08 \text{ Å}$) wurden die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der C-Atome zugeordnet, an denen sie gebunden sind. Die Elektronendichteanalyse des inneren Bereichs des Hohlraums zeigte das Chloroform-Molekül in zwei gleichmäßig besetzten Orientierungen. Eine der sechs Methygruppen zeigt an drei Positionen Rotationsfehlordnung mit Besetzungsfaktoren von 0.6, 0.2 und 0.2. Fourier-Differenz-Reihen ergaben die Anwesenheit zusätzlicher Moleküle in den Gitterleerstellen: Chloroform-Moleküle in zwei einander ausschließenden Positionen (Besetzungsfaktor = 0.09 und 0.11) und ein Wasser-Molekül (Besetzungsfaktor = 0.02). Die Verfeinerung der Koordinaten der internen und externen Chloroform-Moleküle wurde für starre Gruppen mit einem theoretischen Modell durchgeführt ($\text{C}-\text{Cl} = 1.73 \text{ Å}$, $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} = 111^\circ$). Die maximale Restelektronendichte beträgt 0.58 eÅ^{-3} . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (UK) unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] A. Bondi: *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley, New York 1968; A. I. Kitaigorodsky: *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, London 1973.
- [7] Aufgrund von linearen Regressionen kleinster Fehlerquadrate für $\ln K$ gegen T^{-1} in mehreren unabhängigen Experimenten schätzen wir den Fehlerbereich von ΔH_i und ΔS_i auf $\pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ bzw. $\pm 3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- [8] Diese Frage wird hier nicht näher erörtert. Für relevante Diskussionen siehe J. J. Moura Ramos, L. Dumont, M. L. Stien, J. Reisse, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4150; G. Michaux, J. Reisse, *ibid.* **104** (1982) 6895; M. Claessens, O. Fabre, D. Zimmermann, J. Reisse, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 983; M. Ohba, K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 3068.
- [9] Für eine ähnliche Feststellung siehe [3] und F. Diederich, K. Dick, D. Griebel, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3588.
- [10] C. Riche, *Abstr. 7th Eur. Crystallogr. Mtg.*, Jerusalem 1982, S. 25.
- [11] D. Sheldrick, *SHELX-76, a Program for Crystal Structure Determination*, University of Cambridge (England) 1976.

Cryptophan-Radikalkationen als Komponenten dreidimensionaler Charge-Transfer-Salze**

Von Anne Renault, Daniel Talham, Josette Caneill, Patrick Batail, André Collet und Janine Lajzerowicz*

Fast alle bisher bekannten organischen Donoren sind flache Moleküle, z. B. Tetrathiofulvalen (TTF), die durch Assoziation mit Elektronenacceptoren Charge-Transfer-(CT)-Salze niedriger Dimensionalität bilden^[1]. Die Verwendung größerer anorganischer Anionen^[2] oder elektronenreicher Verbindungen, deren Moleküle nicht flach sind (z. B. Paracyclophane)^[3], wurde kürzlich als ein Weg vorgeschlagen, die Dimensionalität dieser Materialien zu erhöhen. Wir berichten hier über eine Reihe *dreidimensionaler* CT-Komplexe, in denen große, im wesentlichen sphärische Cryptophan-Moleküle (Durchmesser 10 Å) als Donor verwendet werden. Ein Cryptophan^[4] wie **1**^[5] besteht aus zwei elektronenreichen Cyclotrimeratrylen-Einheiten **2**, die durch drei $(\text{CH}_2)_3$ -Ketten starr verknüpft sind. Wir vermuteten, daß durch Oxidation von **1** Radikalkationen entstünden, die durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte Molekül stabilisiert sein könnten.



In der Tat fanden wir, daß Cryptophan-E **1** in Acetonitril in zwei Stufen bei 0.69 V ($1/\text{I}^{1+}$) und 0.85 V ($\text{I}^{1+}/\text{I}^{2+}$) gegen Ag/Ag⁺ reversibel oxidiert wird (Abb. 1)^[6]. Eine weitere, annähernd reversible Oxidation ($\text{I}^{2+}/\text{I}^{3+}$) findet bei 1.11 V statt. **1** verhält sich also ganz anders als Cyclotrimeratrylen **2**, das unter gleichen Bedingungen zwei nicht-reversible Oxidationsstufen bei 0.87 V und 1.03 V zeigt. Diese Irreversibilität bei **2** könnte auf einer Konformationsänderung (Krone → Sattel) während der Oxidation beruhen, wodurch wie im Fall des Cyclotrimeratrylen-Kations^[4] extrem reaktive Spezies gebildet würden; eine solche Konformationsänderung ist beim Cryptophan **1** ausgeschlossen.

Gute blaugrüne hexagonale Einkristalle einer Reihe von CT-Salzen $[(\text{I}^{1+})(\text{X}^{\ominus})(\text{CHCl}_3)]$ wurden auf einer Platin-

[*] Prof. Dr. J. Lajzerowicz, Dr. A. Renault
Laboratoire de Spectrométrie Physique
Université Joseph Fourier-Grenoble I
B.P.87, F-38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex (Frankreich)
Dr. J. Caneill
Chimie des Interactions Moléculaires, E.R. C.N.R.S. 285
Collège de France
F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)
Dr. D. Talham, Dr. P. Batail
Laboratoire de Physique des Solides, L.P. C.N.R.S. 02
Université Paris-Sud
Bât. 510, F-91405 Orsay Cedex (Frankreich)
Prof. Dr. A. Collet
U.M.R. C.N.R.S.-E.N.S.L. 117
Stérochimie et Interactions Moléculaires
Ecole Normale Supérieure de Lyon
F-69364 Lyon Cedex 07 (Frankreich)
[**] Wir danken Dr. P. Rey (D.R.F.-C.E.N.G.) für die Suszeptibilitäts-Messungen.