

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

Im Gegensatz dazu ist die Komplexierung kleinerer ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 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<sup>[4]</sup>.

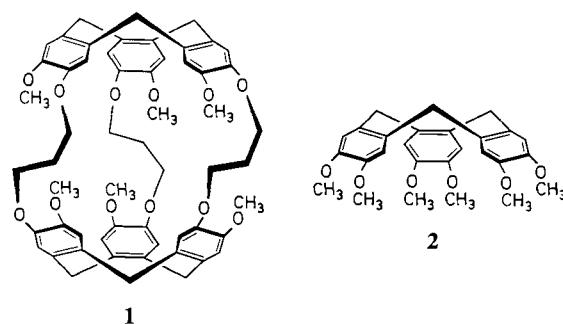
Eingegangen am 14. April 1989 [Z 3294]

- [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 Röntgendiffraktionsdaten diente, wurde aus Chloroform/95% Ethanol erhalten. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem  $1 \cdot \text{CHCl}_3$ -Supramolekül mit zusätzlichem, außerhalb liegenden  $\text{CHCl}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in nicht stöchiometrischen Verhältnissen, entsprechend  $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_1)_2 \cdot \text{CHCl}_3] \cdot 0.2 \text{CHCl}_3 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$ . Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 38.262(14)$ ,  $b = 12.441(5)$ ,  $c = 12.748(5)$  Å,  $\beta = 95.78(6)^\circ$ ,  $V = 6037$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.192$  g cm<sup>-3</sup>. 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 Methylgruppe) wurden bis zu  $R = 13.3\%$  ( $R_w = 11.9\%$ ) mit SHELX-76 [11] ermittelt. Den Wasserstoffatomen an den theoretischen Positionen (C—H 1.08 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 Methylgruppen zeigte 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 (C-Cl = 1.73 Å, Cl-C-Cl = 111°). Die maximale Restelektronendichte beträgt 0.58 eÅ<sup>-3</sup>. 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  $\Delta H_i$  und  $\Delta S_i$  auf  $\pm 1$  kcal mol<sup>-1</sup> bzw.  $\pm 3$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.
- [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<sup>[1]</sup>. Die Verwendung größerer anorganischer Anionen<sup>[2]</sup> oder elektronenreicher Verbindungen, deren Moleküle nicht flach sind (z. B. Paracyclophane)<sup>[3]</sup>, 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<sup>[4]</sup> wie **1**<sup>[5]</sup> 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 Delokalisation 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 ( $\text{1}/\text{1}^\oplus$ ) und 0.85 V ( $\text{1}^\oplus/\text{1}^{2\oplus}$ ) gegen Ag/Ag<sup>+</sup> reversibel oxidiert wird (Abb. 1)<sup>[6]</sup>. Eine weitere, annähernd reversible Oxidation ( $\text{1}^{2\oplus}/\text{1}^{3\oplus}$ ) 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<sup>[4]</sup> extrem reaktive Spezies gebildet würden; eine solche Konformationsänderung ist beim Cryptophan **1** ausgeschlossen.

Gute blaugrüne hexagonale Einkristalle einer Reihe von CT-Salzen  $[(\text{1}^\oplus)(\text{X}^\ominus)(\text{CHCl}_3)]$  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  
Stéreochimie 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.

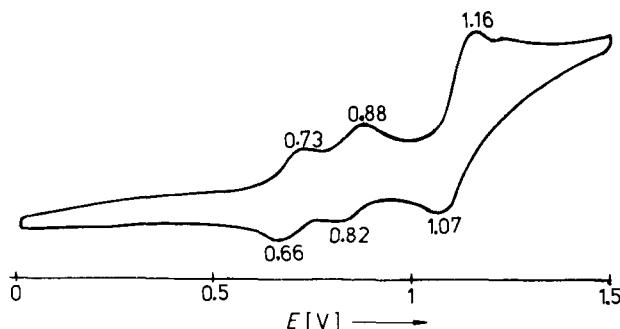


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **1** [6]; 0.1 M  $n$ Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> als Elektrolyt, Ag/AgNO<sub>3</sub> als Referenzelektrode und Acetonitril als Solvens; Scan-Geschwindigkeit 100 mV s<sup>-1</sup>.

draht-Anode durch Konstantstrom-Elektrolyse ( $20^{-5}$   $\mu$ A  $\text{cm}^{-2}$ ) einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ (4:1)-Lösung von **1** ( $10^{-3}$  M) und den Tetrabutylammoniumsalzen ( $10^{-1}$  M) verschiedener  $\text{X}^\ominus$ -Ionen ( $\text{BF}_4^\ominus$ ,  $\text{ClO}_4^\ominus$ ,  $\text{PF}_6^\ominus$  und  $\text{ReO}_4^\ominus$ ) als Leitsalzen erhalten. Die Parameter ihrer Einheitszellen sind vergleichbar (Tabelle 1), was zeigt, daß sie ähnliche Strukturen haben.

Tabelle 1. Einkristall-Gitterparameter für Charge-Transfer-Komplexe von  $1^{\oplus}$  mit anorganischen Anionen [a].

Anion	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]
PF <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	12.692(7)	12.692(6)	30.467(11)	4209
ClO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	12.595(7)	12.595(6)	29.783(11)	4104
ReO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	12.617(7)	12.617(6)	30.011(11)	4137
BF <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	14.805(7)	14.805(7)	25.878(9)	4881

[a] Rhomboedrisches Gitter mit hexagonalen Zellparametern,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  für alle Komplexe.

Die Zusammensetzung der Salze ergibt sich aus der Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> von  $[(\mathbf{1}^{+})(\text{PF}_6^{-})(\text{CHCl}_3)]$  (Abb. 2). In der Tat handelt es sich dabei um einen 1:1-Komplex mit vollständiger Ladungsübertragung, denn die asymmetrische Einheit besteht aus einem oxidierten Käfig  $\mathbf{1}^{+}$ , einem  $\text{PF}_6^{-}$ -Ion und darüber hinaus einem Chloroform-Molekül im

Cryptophan-Hohlraum wie im Komplex  $[1 \cdot \text{CHCl}_3]^{[8]}$ . Die kubisch-flächenzentrierte Packung der großen, sphärischen Kationen enthält die ca. 1/13 so großen Anionen in allen Oktaederlücken (an den Kantenmitten und den Würfelmitten der kubischen Einheitszelle)<sup>[9]</sup>.

ESR-Spektren von Einkristallen von  $[(\text{I}^{\bullet+})(\text{PF}_6^{\ominus})](\text{CHCl}_3)$  bei Raumtemperatur zeigten eine einzige Linie mit  $g = 2.0030$  und einer Linienbreite von ca. 1.8–2 Gauss, was für die Anwesenheit von quasi-freien, delokalisierten  $\pi$ -Elektronen spricht. Der Paramagnetismus war auch nach Auflösung der Kristalle in Dichlormethan noch vorhanden, d. h.  $\text{I}^{\bullet+}$  ist eine stabile Spezies.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wurde für einige Einkristalle von  $[(\mathbf{1}^{(1)})\text{PF}_6^{\ominus}](\text{CHCl}_3)$  direkt mit einem SQUID-Magnetometer im Bereich von 4–300 K gemessen. Sie folgte dem Curie-Weiss-Gesetz und zeigte schwache antiferromagnetische Kopplung an. Das korrigierte magnetische Moment beträgt  $1.7 \mu_B$ , entsprechend einem, im wesentlichen nicht wechselwirkenden Spin ( $S = 1/2$ ) pro Molekül von **1**. Der Isolator-Charakter des Komplexes ist eine Konsequenz der rein ionischen Natur des Salzes und zeigt, daß keine Stabilisierung eines intermolekularen, gemischt-valenten Zustandes im Festkörper wirksam wird, wohl wegen der sehr schlechten Überlappung zwischen den Radikal-Kationen.

Abschließend möchten wir folgende Punkte betonen: 1. Die Resultate legen nahe, daß **1** und vermutlich auch andere Cryptophane leicht zu Radikalkationen oxidiert werden und daher eine neue Familie organischer Donoren repräsentieren. 2. Die Kristalle dieser großen, sphärischen Moleküle sind dreidimensional dichtest gepackt, im Gegensatz zu Kristallen aus flachen Donormolekülen, die häufig eindimensionale Stapel enthalten. 3. Der Cryptophan-Hohlraum bietet Platz für relativ große Gast-Spezies<sup>[4]</sup> (im vorliegenden Fall ein Chloroform-Molekül); diese Eigenschaft könnte für das Design organischer Materialien von Vorteil sein. 4. Schließlich weisen wir darauf hin, daß die zweite, chemisch ebenfalls reversible Oxidationsstufe von **1** (bisher nicht weiter untersucht) ein Dikation mit möglicherweise Triplett-Grundzustand ( $D_{3h}$ -Symmetrie) erzeugt<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 14. April 1989 [Z 3293]

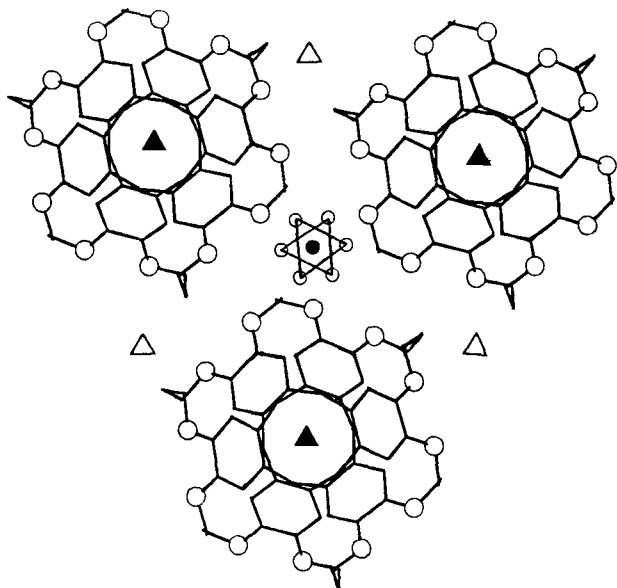


Abb. 2. Projektion der Struktur von  $[(I^{\oplus})(PF_6^{\ominus})](CHCl_3)$  auf eine Ebene senkrecht zur dreizähligen Achse;  $\blacktriangle$  und  $\triangle$ : Zentren von I bei  $z = 0$  bzw.  $z = 1/3$ ;  $\bullet$  Zentrum von  $PF_6^{\ominus}$  bei  $z = 1/6$ .

- [1] J. B. Torrance in D. Jérôme, L. G. Caron (Hrsg.): *Low-Dimensional Conductors and Superconductors (NATO ASI Ser. B: Physics, Vol. 155)*, Plenum Press, New York 1987, S. 113.
- [2] B. Batail, L. Ouahab, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 125 (1985) 205; P. Batail, L. Ouahab, J. B. Torrance, M. L. Pylman, S. S. P. Parkin, *Solid State Commun.* 55 (1985) 597.
- [3] A. Renault, C. Cohen Addad, J. Lajzerowicz, E. Canadell, O. Eisenstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 164 (1988) 179.
- [4] A. Collet, *Tetrahedron* 43 (1987) 5725, zit. Lit.
- [5] Eine kurze Synthese von **1** (Cryptophan-E) ist beschrieben in J. Cancéll, A. Collet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 582.
- [6] Alle elektrochemischen Kriterien für Reversibilität sind für Scan-Geschwindigkeiten unter  $200 \text{ mV s}^{-1}$  erfüllt; siehe A. J. Bard, L. P. Faulkner: *Electrochemical Methods*, Wiley, New York 1980, S. 224.
- [7] Details dieser Röntgenstrukturanalyse werden in einer vollständigen Veröffentlichung präsentiert.
- [8] J. Cancéll, M. Cesario, A. Collet, J. Guilhem, L. Lacombe, B. Lozach, C. Pascard, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1249; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 9.
- [9] Da die Kationen kubisch-flächenzentriert vorliegen, handelt es sich formal um eine Antikohsalzstruktur. Für ein weiteres Beispiel eines extrem großen CT-Salzes mit NaCl-Struktur, siehe: A. Pénicaud, P. Batail, S. Tomic, D. Jérôme, C. Coulon und A. Perrin, unveröffentlicht.
- [10] T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6412–6421; J. Thomaides, P. Maslak, R. Breslow, *ibid.* 110 (1988) 3970–3979; J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 114–120; J. B. Torrance, P. S. Bagus, I. Johannsen, A. I. Nazzal, S. S. P. Parkin, P. Batail, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 2962.