

starre, cyclische Moleküle reichen von ca. 7000 M^{-1} (**7**, **8**) bis zu 70000 M^{-1} (**4**)^[3a, b], obwohl nur vier Wasserstoffbrücken im Komplex vorhanden sind. Im Bindungsschema, das von Still et al. für Dipeptidkomplexe vorgeschlagen wird^[7], sind drei Wasserstoffbrücken vorhanden. Die in CDCl_3 gemessenen Bindungskonstanten liegen allerdings nur in der Größenordnung von 10 bis 100 M^{-1} . Ob die im Hinblick auf starre Substrate niedrigeren Bindungskonstanten solcher linearer (wohl auch sehr flexibler) Moleküle darauf zurückzuführen sind, daß diese weniger optimal in der Bindungsnische passen, oder darauf, daß das Peptid seine Tertiärstruktur während der Komplexierung ändert („induced fit“, möglicherweise Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken), bleibt zu untersuchen. Derzeit studieren wir den Bindungsmodus von Komplex **18** und die Tertiärstruktur der unkomplexierten Peptide NMR-spektroskopisch.

Die Bindung linearer Dipeptide durch **3c** ist empfindlich gegenüber sterischen Effekten. Das (–)-Enantiomer von **3c** bindet N-CBz-L-Leu-Gly-NHBn **11** und N-CBz-L-Ile-Gly-NHBn **12** deutlich besser als N-CBz-L-Ile-L-Ile-NHBn **13** (K_a -Werte: **11** 4736 M^{-1} , **12** 4250 M^{-1} , **13** 62 M^{-1} , siehe Tabelle 1). Mit einer großen Seitenkette am carboxyterminalen Ende (**10**: $K_a = 1672\text{ M}^{-1}$) ist die Bindungskonstante fast dreißigmal höher als mit **13**. Kleine Seitenketten in beiden Aminosäureresten, wie im N-CBz-L-Ala-L-Ala-NHBn **15**, ergaben vergleichsweise niedrige Bindungskonstanten (**15**: $K_a = 320\text{ M}^{-1}$). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß **3c** selektiv für Glycin-haltige Dipeptide ist.

Das Dilactam **1b** erweitert das Spektrum der Rezeptoren für die enantioselektive Komplexierung von Neutalmolekülen. Die Struktureigenschaften dieser Verbindungen ermöglichen ein planvolles Design enantioselektiver Rezeptoren für starre, cyclische Gastmoleküle. Die Enantioselektivität der asymmetrischen chiralen Imidlactame **3c** in den Bindungsstudien mit flexiblen Dipeptiden ist vergleichsweise gering, obwohl relativ hohe Bindungskonstanten erhalten wurden. Zur Zeit entwickeln wir Nischenmoleküle mit chiralen Spacern für die enantioselektive Peptiderkennung.

Eingegangen am 14. Januar 1991 [Z4381]

- [1] a) P.D. Castro, T.M. Georgiadis, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 5835; b) W.C. Still in S. M. Roberts (Hrsg.): *Molecular Recognition—Chemical and Biochemical Problems*, Royal Soc. Chem., London 1989, S. 197; c) P.E.J. Sanderson, J.D. Kilburn, W.C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8314; d) Ein allgemeinerer Beitrag findet sich bei: Y. Dobashi, A. Dobashi, H. Ochiai, S. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6121, zit. Lit.
- [2] a) J.P. Walther, D.H. Williams, D.J.M. Stone, N.J. Skelton, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5638; b) N. Pant, A.D. Hamilton, *ibid.* **110** (1988) 2002; c) Y. Suzuki, S. Nishiyama, S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 6043.
- [3] a) K.-S. Jeong, A.V. Muehldorf, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6144; b) K.-S. Jeong, T. Tjivikua, A.V. Muehldorf, G. Deslongchamps, M. Famulok, J. Rebek, Jr., *ibid.* **112** (1990) 201.
- [4] W.H. Pirkle, T. Pochapsky, *Chem. Rev.* **89** (1989) 347. Trennbedingungen für **3c**: isokratische Eluierung an einer „Pirkle Pilot Prep“-Säule (L-3,5-Dinitrophenylglycin) mit Ethylacetat/Hexan (70/30). (+)-Enantiomer $[\alpha]_D^{20} = +37.8^\circ$; (–)-Enantiomer $[\alpha]_D^{20} = -37.0^\circ$. **1b**: isokratische Eluierung mit Chloroform/Isopropylalkohol (95/5). (+)-Enantiomer $[\alpha]_D^{23} = +64^\circ$; (–)-Enantiomer $[\alpha]_D^{23} = -63^\circ$.
- [5] Die Assoziationskonstanten wurden in CDCl_3 aus den Daten der ^1H -NMR-Titrationen durch nichtlineare Anpassung der kleinsten Fehlerquadrate der Sättigungskurven bestimmt; der angenommene Fehler beträgt $\pm 10\%$. Beobachtete ^1H -NMR-Signale waren die der Lactam-NH-Gruppe in **1b**, der Imid-NH-Gruppe in **2** und der aromatischen Protonen in **3c**. Die Titrationen wurden bei 295 K ($\pm 1\text{ K}$) durchgeführt. In den Untersuchungen über Peptidkomplexierung mit **2** erhielten wir die höchsten Bindungskonstanten in Verbindung mit dem *p*-Phenylendiamin-Spacer **c**. Deshalb war **3c** der einzige Imidlactam-Rezeptor, den wir für diese Studie synthetisierten. Wir stellten zusätzlich den (racemischen) Dilactam-Rezeptor **1c** her, der jedoch in CDCl_3 unlöslich war.
- [6] Die Synthese von **3c** wird in einer ausführlichen Publikation beschrieben werden.

[7] R. Liu, P.E.J. Sanderson, W.C. Still, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 5189.

[8] **14** bindet an das Diimid **2b** mit einem fünfmal höheren K_a -Wert als an das entsprechende Dilactam **1b** (siehe Tabelle 1). Das weist darauf hin, daß alle drei Bindungsstellen von mindestens einer Imidfunktion im Rezeptor für starke Bindung der Aminobenzyl-geschützten Dipeptide nötig sind. N-CBz-Gly-Gly-methylester, ein Dipeptid, dem die zusätzliche Amidgruppe fehlt, die durch die Aminobenzylgruppe in **14** erhalten wird, bindet die Diimide **2b** und **2c** mit einem zehn- bis fünfzehnmal schlechteren K_a -Wert als **14**. Diese Ergebnisse stützen das Bindungsschema **19**, in dem die carboxyterminale NH-Gruppe in **14** eine Wasserstoffbrücke mit der Imidgruppe im Rezeptor **3c** bildet.

Über die elektrochemische Oxidation von Cs^\oplus und anderen Alkalimetall-Ionen in flüssigem Schwefeldioxid und in Acetonitril**

Von Christophe Jehoulet und Allen J. Bard*

In einer kürzlich erschienen Arbeit^[1] wurde behauptet, daß Cs^\oplus (als OTeF_5^- -Salz) in Acetonitril in Gegenwart von Et_4NPF_6 an einer Pt-Elektrode bei etwa $+3\text{ V}$ (Bezug: gesättigte Kalomelektrode (SCE)), d. h. nahe der Oxidationsgrenze von MeCN, elektrochemisch oxidiert werden kann. Die Zugabe eines Cryptanden senkte das Potential für die Oxidation auf 2.7 V gegen SCE. Ähnliche Oxidationswellen wurden mit den OTeF_5^- -Salzen von K^\oplus , Rb^\oplus und $n\text{Bu}_4\text{N}^\oplus$ nicht beobachtet. Die Oxidation von Cs^\oplus bei einem so relativ niedrigen Potential widerspricht jedoch unseren Ergebnissen zur elektrochemischen Oxidation in flüssigem SO_2 ^[2–4], dessen Oxidationsgrenze mit $> +5\text{ V}$ gegen SCE bei wesentlich positiverem Potential liegt als die von MeCN. Kürzlich konnten wir zeigen^[4], daß mit CsAsF_6 als Leitsalz in flüssigem SO_2 Untersuchungen bis $+5\text{ V}$ ohne erkennbare Oxidation von Cs^\oplus möglich sind.

Im folgenden berichten wir über cyclovoltammetrische Untersuchungen an Cs^\oplus und anderen Alkalimetall-Ionen in flüssigem SO_2 , nach denen diese Ionen, allerdings nur bei beträchtlich positiveren Potentialen als den in der MeCN-Arbeit^[1] genannten, oxidiert werden können. Wir verwendeten dazu eine Ultramikroelektrode (UME)^[5] mit 10 oder $25\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser, um den Lösungswiderstand zu minimieren und ohne Leitsalz arbeiten zu können^[3, 4]. Inwieweit die Salze hydratisiert werden können und wie sich eine solche Hydratisierung auf die elektrochemische Reaktion auswirkt, wurde ebenfalls untersucht. Zudem haben wir die Verbindungen auch in MeCN versucht zu oxidieren.

Bei diesen neuen Untersuchungen konnten wir einige unserer früheren Ergebnisse mit CsAsF_6 als Leitsalz in SO_2 ^[4] nicht reproduzieren. Zum Beispiel fanden wir jetzt als maximale Löslichkeit von CsAsF_6 bei -70°C einen Wert von etwa 4 mM und eine Oxidation von Cs^\oplus bei weniger positiven Potentialen. Abbildung 1 A zeigt das Cyclovoltammogramm (CV) einer gesättigten (4 mM) Lösung an einer $10\text{-}\mu\text{m}$ -UME in SO_2 ohne Zusatz eines Leitsalzes. (Die Löslichkeit von CsAsF_6 und den anderen Alkalimetallsalzen in flüssigem SO_2 ist sehr niedrig.) Auch bei größeren Scangeschwindigkeiten (bis zu 20 Vs^{-1}) zeigte das mit einer UME (10 oder $25\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser) aufgezeichnete CV keine kathodische Umkehrwelle, was auf eine geringe Stabilität des Oxidationsprodukts hinweist. Das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ betrug für

[*] Prof. A.J. Bard, Dr. C. Jehoulet
Department of Chemistry
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Electrochemistry in Liquid SO_2 , 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unter der Nummer CHE 8901450 gefördert. – 9. Mitteilung: [4].

CsAsF₆ 4.75 V gegen SCE. Die anderen Alkalimetallsalze, KAsF₆ und RbAsF₆, wurden ebenfalls ohne Leitsalz untersucht und zeigten ein ähnliches elektrochemisches Verhalten (die Werte für $E_{1/2}$ lagen bei 4.64 und 4.66 V gegen SCE für K⁺ bzw. Rb⁺).

SO₂ ist ein Lösungsmittel mit relativ hohem elektrischem Widerstand. Um genauere Informationen zu erhalten, war es notwendig, den Effekt des ohmschen Abfalls und der Ionenwanderung zu kompensieren. Deshalb wurden auch Experimente mit *n*Bu₄NAsF₆ als Leitsalz durchgeführt. Sie ergaben, daß dieser Elektrolyt bei etwas positiverem Potential als Cs⁺ oxidiert wird ($E_{1/2}$ = 4.9(1) V gegen SCE). Elektrolyte mit kürzeren Alkylketten werden bei noch positiveren Potentialen oxidiert^[4], aber ihre geringeren Löslichkeiten und Lösungsgeschwindigkeiten machen sie weniger brauchbar als *n*Bu₄NAsF₆. Ein CV der Oxidation von Cs⁺ in Gegenwart von *n*Bu₄NAsF₆ ist in Abbildung 1 B gezeigt. Die Oxidation

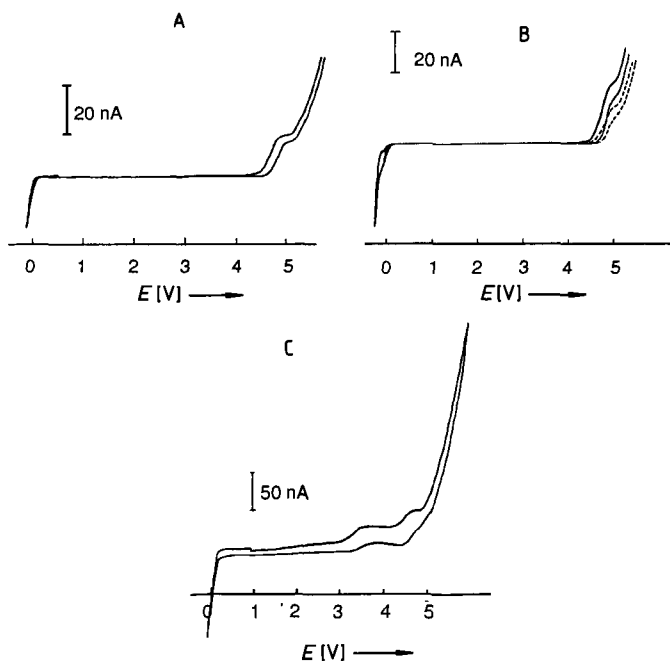


Abb. 1. Cyclovoltammogramme der Oxidation von Cs⁺ bei 203 K in flüssigem SO₂, Scangeschwindigkeit: 1 Vs⁻¹; Arbeitselektrode: Platinscheibe, bei A) und B) 10 µm Durchmesser, bei C) 50 µm Durchmesser. A) Gesättigte Lösung von CsAsF₆ (ca. 4 mM) ohne Leitsalz. B) Durchgezogene Kurve: CsAsF₆ (3.5 mM) mit *n*Bu₄NAsF₆ (5.2 mM) als Leitsalz; gestrichelte Kurve: nur Leitsalz. C) Gesättigte Lösung von CsClO₄ ohne Leitsalz.

war nicht reversibel und fand bei etwa dem gleichen Potential wie die von *n*Bu₄N⁺ statt. Dies wurde auch aufgrund der $E_{1/2}$ -Werte der Alkalimetallsalze aus den früheren Messungen erwartet. Die anderen Alkalimetallsalze zeigten das gleiche elektrochemische Verhalten. Die $E_{1/2}$ -Werte für die Oxidation mehrerer Alkalimetall-Ionen ohne Leitsalz sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Der Wert für Cs⁺ ist wesentlich positiver als der in der Arbeit von Mook und Seppelt^[11].

Tabelle 1. Elektrochemische Parameter für Alkalimetallsalze.

Salz	$E_{1/2}$ [V] gegen SCE	D [10 ⁻⁵ cm ² s ⁻¹]		d [Å] [a]		r [Å] [9]
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 1$	$n = 2$	
CsAsF ₆	4.73 ± 0.07	1.68	0.84	5.9	11	1.65
RbAsF ₆	4.67 ± 0.07	2.10	1.05	4.75	9.5	1.49
KAsF ₆	4.64 ± 0.1	2.38	1.19	4.1	8	1.33
NaPF ₆	4.8	—	—	—	—	—

[a] Berechnet nach der Stokes-Einstein-Beziehung.

Weitere Experimente wurden als Funktion der Konzentration der Alkalimetallsalze durchgeführt. Sie zeigten, daß der Grenzstrom i , sowohl mit als auch ohne Leitsalz von der Salzkonzentration abhängt (Abb. 2). Der bei jedem Salz lineare Zusammenhang deutet darauf hin, daß die Oxidationswelle im wesentlichen auf die Oxidation dieses Salzes zurück-

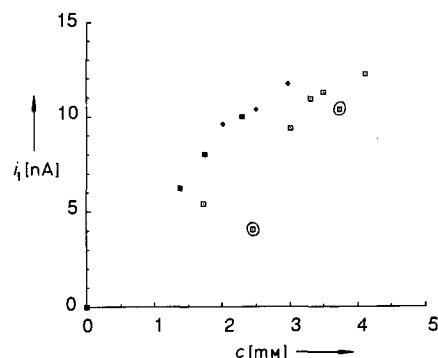


Abb. 2. Stationärer Strom i als Funktion der Salzkonzentration c für mehrere Salze. ● = RbAsF₆; ■ = KAsF₆; ▲ = CsAsF₆. Die eingekreisten Werte wurden ohne Leitsalz gemessen; sie sind wegen des Einflusses von Elektrorepulsion (Wanderung) auf das Kation bei diesen sehr positiven Potentialen kleiner als die mit Leitsalz bestimmten. Der Strom wurde nach Subtraktion des *n*Bu₄N⁺-Hintergrundes bestimmt. Die Reduktion des Lösungsmittels wurde als Referenzpotential gewählt. Bei diesem Verfahren können keine größeren Mengen Leitsalz (1–10 mM) eingesetzt werden, und deshalb mußten UMEs verwendet werden (Arbeitselektrode: Platinscheibe, 10 µm Durchmesser).

zuführen ist. Leider konnten wir die Zahl der Elektronen, n , die an der Elektrodenreaktion beteiligt sind, nicht durch Coulometrie ermitteln. Es wurde jedoch sowohl für eine Ein- als auch für eine Zwei-Elektronen-Charge-Transfer-Reaktion unter Verwendung des Ausdrucks für stationären Strom an einer Mikroelektrode eine grobe Abschätzung des Diffusionskoeffizienten D vorgenommen^[5]. Die bei –70 °C erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 zu finden. Unter Verwendung der Stokes-Einstein-Gleichung können sie zur Abschätzung des Durchmessers d der solvatisierten Ionen benutzt werden. Die Werte für den Ein-Elektronen-Transfer scheinen auch bei Annahme einer Solvathülle besser mit den Radien r der Ionen im Kristall übereinzustimmen (Tabelle 1).

Es wurden einige weitere Experimente durchgeführt, die belegen sollten, daß der Oxidationsprozeß dem Alkalimetall-Ion und nicht dem Anion AsF₆[–] oder eventuell noch vorhandenem Wasser zuzuordnen ist. (Alkalimetallsalze werden leicht hydratisiert, was ihr elektrochemisches Verhalten beeinflussen könnte.) Deshalb wurden die Alkalimetallsalze bei 150 °C im Vakuum zwei Tage getrocknet und in einer Trockenkammer unter Helium aufbewahrt. Zur Bestimmung ihres Wassergehalts wurden die Salze nach der Karl-Fischer-Methode titriert. Das Reagens (Fluka) wurde mit Natriumtartrat-Dihydrat nach Neuss et al.^[6] geeicht. Das Titrationsende wurde sowohl visuell als auch amperometrisch bestimmt. Um jegliche Verunreinigung der Reagentien zu vermeiden, wurden alle Titrationen in der Trockenkammer unter Helium durchgeführt^[7] mit allen Reagentien nur in der Trockenkammer hantiert. Damit sollte jede Aufnahme von Wasser aus der Luft vermieden worden sein. Nach der Eichung des Reagens wurden die Salze, in MeOH gelöst, zugegeben. Auch nach mehr als 30 min Rühren wurde keine Änderung der Farbe der Lösung oder des amperometrischen Stroms festgestellt. Damit beträgt der Wassergehalt der Salze weniger als 0.05 %. Daraus folgt, daß bei jedem Experiment die von der Verbindung herrührende Wasser-Konzentration in der Zelle weniger als 10 µM betrug. Diese geringe Konzentration ist nicht mit den gemessenen CV-Wellen vereinbar.

Als bewußt Wasser der Lösung zugesetzt wurde, um dessen Einfluß auf deren elektrochemisches Verhalten zu klären, ergab sich folgendes: Wasser katalysiert den limitierenden Oxidationsprozeß und führt dabei zu scharfen Peaks, die sich vollständig von den Wellen unterscheiden, die den Alkalimetall-Ionen zugeschrieben wurden. Das gleiche Verhalten wurde bei ungenügend getrockneten Verbindungen registriert. Bei manchen Messungen wurde eine kleine Welle bei etwa 3.8 V gegen SCE erhalten, die der Oxidation des Wassers im Salz zugeordnet werden kann. Diese Welle konnte durch die Zugabe einer kleinen Menge Wasser zur Lösung reproduziert werden. Diese Beobachtungen legen nahe, daß die dem jeweiligen Alkalimetall-Ion zugeordnete CV-Welle weder vom freien noch vom an das Ion gebundenen Wasser stammen kann.

Um zu überprüfen, ob die Welle durch die Oxidation von AsF_6^- zustande kam, wurde CsClO_4 in SO_2 ohne Leitsalz untersucht. Das CV (Abb. 1 C) zeigte zwei Oxidationswellen. Die erste rührt von der Oxidation des Perchlorat-Ions her, wie schon an anderer Stelle berichtet wurde^[2, 8]; die zweite tritt beim gleichen $E_{1/2}$ -Wert auf wie die der CsAsF_6 -Lösung.

Unsere Untersuchungen legen nahe, daß Alkalimetall-Ionen oxidiert werden können, allerdings nur bei so hohen Potentialen in SO_2 , daß diese Oxidation in MeCN nicht möglich ist. Das elektrochemische Verhalten von CsAsF_6 in MeCN wurde daher von uns nochmals untersucht, und Abbildung 3 zeigt ein Voltammogramm ohne Oxidationswelle bis zur beginnenden Hintergrundoxidation. Auch nach Zugabe eines Cryptanden, der die oxidierte Form des Alkalimetall-Ions stabilisieren sollte^[1], ergab sich kein anderer Befund.

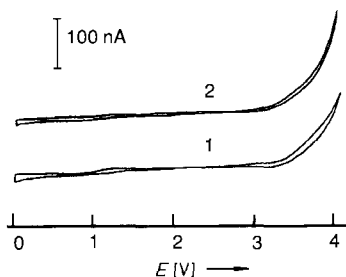


Abb. 3. Cyclovoltammogramme von $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0.1 M) und [2.2.2]Cryptand (5.9 mM) in Acetonitril bei 298 K. 1) Ohne CsAsF_6 , 2) mit CsAsF_6 (6 mM). Acetonitril wurde vor seiner Verwendung über neutralem aktiviertem Al_2O_3 getrocknet. Scangeschwindigkeit: 0.2 V s^{-1} ; Arbeitselektrode: Platinscheibe, $25 \mu\text{m}$ Durchmesser.

Die Oxidation von Cs^\oplus und den anderen Alkalimetall-Ionen in SO_2 ist noch immer mit Unklarheiten behaftet. Es überrascht, daß Cs^\oplus , Na^\oplus und K^\oplus beim gleichen Potential oxidiert werden, obwohl ihre Ionisierungspotentiale in der Gasphase sehr unterschiedlich sind. Da jedoch Salze verschiedenen Ursprungs gleiches Verhalten zeigen, ist eine gemeinsame Verunreinigung als Ursache unwahrscheinlich. Wasser, der wahrscheinlichste Verunreinigungskandidat, zeigt nicht das CV-Verhalten der Salzlösungen, und der Effekt eines Leitsalzes legt die Zuordnung der Oxidationswelle zu einer positiven Spezies nahe.

Experimentelles

Die Messungen, die Reinigung von SO_2 und die Präparation des Leitsalzes $n\text{Bu}_4\text{NAsF}_6$ sowie der Alkalimetallsalze (CsAsF_6 , RbAsF_6 , KAsF_6) wurden wie früher beschrieben [3, 4] durchgeführt. NaPF_6 (Aldrich) wurde aus $\text{Me}_2\text{SO}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ umkristallisiert und im Vakuum wie für die anderen Salze beschrieben getrocknet.

Die Experimente in MeCN wurden in einer Trockenkammer (Vacuum Atmospheres) unter Helium mit hochreinem MeCN (Wassergehalt 0.003%, Burdick

& Jackson) durchgeführt. Der Cryptand Kryptofix (Aldrich) und neutrales aktiviertes Aluminiumoxid (Woelm, ICN Biomedicals) wurden direkt eingesetzt. Das Leitsalz $n\text{Bu}_4\text{NAsF}_6$ wurde dreimal aus EtOH/THF (1/1) umkristallisiert, im Vakuum getrocknet und in der Trockenkammer aufbewahrt.

Eingegangen am 11. Dezember 1990 [Z4318]

- [1] K. Moock, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1676.
- [2] L. A. Tinker, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2316.
- [3] E. Garcia, J. Kwak, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4377.
- [4] E. Garcia, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2752.
- [5] R. M. Wightman, D. O. Wipf in A. J. Bard (Hrsg.): *Electroanalytical Chemistry*, Dekker, New York 1989, S. 267, zit. Lit.
- [6] J. D. Neuss, M. G. O'Brien, H. A. Frediani, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1332.
- [7] J. Mitchell, Jr., D. M. Smith: *Aquametry*, Vol. 3, Wiley, New York 1980.
- [8] P. Castellonese, G. Launay, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 7–8 (1978) I-317.
- [9] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Auflage, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960; *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim 1976.

Cryptatium: eine Verbindung vom Typ „Expandiertes Atom“/Radikationenpaar, erhalten durch elektroreduktive Kristallisation von Natrium-tris(bipyridyl)cryptat **

Von Luis Echegoyen, André DeCian, Jean Fischer und Jean-Marie Lehn *

Durch Komplexierung eines Metall-Ions mit einem makropolycyclischen Liganden entsteht ein sehr großes Cryptat-Kation mit diffuser Ladung^[1, 2]. Die sphärischen Cryptate der Alkalimetall-Ionen^[1] sollten eine sehr geringe Ladungsdichte auf der Oberfläche aufweisen und deshalb nur außerordentlich schwache Wechselwirkungen mit Anionen oder Lösungsmittel-Molekülen eingehen. Sie entsprechen mit einem Radius von etwa 5 \AA einem stark vergrößerten Cs^\oplus -Ion (Radius: 1.65 \AA) und können formal als „überschwere Alkalimetall-Ionen“^[2] betrachtet werden. Fungiert ein Elektron als Anion, so könnte entweder ein sehr großes „Alkalimetall-Atom“ mit extrem niedrigem Ionisationspotential (im isolierten Zustand entspräche dies einer Art Rydberg-Atom) oder ein Salz mit einem Elektron als Anion, ein Elektrid^[3, 4], vorliegen. Ein Beispiel für ein Elektrid ist $\{\text{K}^\oplus = [\text{2.2.2}]\text{Cryptand}, e^\ominus\}$. Zwischen diesen beiden Extrema, dem „Atom“ und dem Salz, kann man sich (wie bereits früher von einem von uns vorgeschlagen^[7]) ein eigenständiges Teilchen vorstellen, bei dem das Elektron an Acceptorpositionen in der Ligandensphäre des kugelförmigen Cryptats lokalisiert ist. Damit hätte man durch Stabilisierung des Elektrons in einem Liganden- statt in einem Metall-Orbital gleichsam eine Vergrößerung des Atoms erreicht. Ein solches Teilchen könnte man als Radikal-Kontaktenpaar

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Prof. Dr. L. Echegoyen^[+]
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)
Dr. A. DeCian, Prof. Dr. J. Fischer
Laboratoire de Cristalochimie, Institut Le Bel
Université Louis Pasteur

[+] Ständige Adresse: Chemistry Department, University of Miami, Coral Gables, FL 33124 (USA)

[**] Diese Arbeit, die während einer Freistellung von L. E. von der University of Miami durchgeführt wurde, wurde vom CNRS (URA 422 und URA 424) gefördert. L. E. dankt dem Fogarty International Center der National Institutes of Health für ein Senior International Stipendium (1FO6TW01551-01).