

(125 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta = 150.4$  (3 C-Me), 143.4 (3 C-Me), 107.1 (3 C<sub>arom.</sub>), 47.1 (d, 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,  $J(C,Rh) = 12$  Hz), 14.4 (3 Me), 12.5 (3 Me).

**3a:** Beim Lösen von 0.6 g (1.3 mmol) **1** in 20 mL Acetonitril bildete sich rasch eine cremeweiße Lösung. Nach 15 min Rühren wurde bis zur Trübung eingeengt und dann über Nacht auf -20 °C gekühlt. **3a** wurde in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 75% erhalten. -  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta = 8.36$ , 6.02, 5.40 (m, 3 H, Rh-CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>H<sub>X</sub>,  $J(A,X) = 17$ ,  $J(A,M) = 9$ ,  $J(M,X) = 2$ ,  $J(A,Rh) = 3$ ,  $J(X,Rh) = 1$ ,  $J(M,Rh) = 2$  Hz), 5.83, 5.76, 5.61 (s, 3 H, H<sub>arom.</sub>), 2.80 (m, 1 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.70 (m, 1 H, CH<sub>3</sub>CH/H), 2.55, 2.43, 2.39, 2.27, 2.26, 2.16 (s, 18 H, 6 Me), 1.09 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>,  $J(H,H) = 7.5$  Hz), 0.69 (s, 3 H, NCMe);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta = 158.8$  (d, CH<sub>2</sub>=CHRh,  $J(C,Rh) = 30$  Hz), 151.8, 149.1, 149.0, 143.3, 142.6, 142.2 (6 C-Me), 118.2 (d, NCMe,  $J(C,Rh) = 12$  Hz), 117.7 (CH<sub>2</sub>=CHRh), 107.5, 106.0, 105.7 (3 C<sub>arom.</sub>-H), 16.8, 14.1, 13.7, 13.1, 13.0, 12.3, 12.1 (6 Me und CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 10.0 (d, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>,  $J(C,Rh) = 25$  Hz), -0.4 (NCMe).

**4:** 0.2 g (0.4 mmol) **3a** wurden in Benzol gelöst und 8 h auf 60 °C erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum konnte der Komplex **4** als farbloses Pulver in einer Ausbeute von 80% erhalten werden. -  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta = 7.64$  (d, 7.42 (t), 7.13 (d), 7.09 (d), 6.94 (t) (5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  $J(H,H) = 7$  Hz), 5.86, 5.77, 5.61 (s, 3 H), 2.96 (m, 1 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 2.70 (m, 1 H, CH<sub>3</sub>CH/H), 2.44, 2.29, 2.28, 2.20, 1.86, 1.69 (s, 18 H, 6 Me), 1.06 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>,  $J(H,H) = 7.5$  Hz), 0.51 (s, 3 H, NCMe);  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125 MHz,  $C_6D_6$ , 25 °C):  $\delta = 159.0$  (d, C<sub>6</sub>Rh,  $J(C,Rh) = 30$  Hz), 152.1, 149.0, 148.9, 143.2, 142.8, 142.0 (6 C-Me), 140.6, 137.8, 126.0, 125.5, 121.2 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 118.4 (d, NCMe,  $J(C,Rh) = 8$  Hz), 107.8, 106.0, 105.9 (3 CH), 16.9, 14.0, 13.5, 13.2, 13.1, 12.4, 12.2 (6 Me und CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 11.7 (d, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>,  $J(C,Rh) = 25$  Hz), 0.8 (NCMe).

Eingegangen am 20. Juni,  
veränderte Fassung am 16. August 1994 [Z 7051]

**Stichworte:** Alkenkomplexe · C-H-Aktivierung · Rhodiumverbindungen

- [1] W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 91; R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 273; W. A. G. Graham, *ibid.* **1986**, *300*, 81; I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1985**, *4*, 177; R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245.
- [2] *Selective Hydrocarbon Activation* (Hrsg.: J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Lieberman, A. Greenberg), VCH, New York, **1990**; *Activation and Functionalization of Alkanes* (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, **1989**.
- [3] O. Boutry, E. Gutiérrez, A. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7288; E. Gutiérrez, A. Monge, M. C. Nicasio, M. L. Poveda, E. Carmona, *ibid.* **1994**, *116*, 791.
- [4] P. Burger, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10462.
- [5] C. K. Ghosh, J. K. Hoyano, R. Kreutz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5480.
- [6] M. D. Curtis, K.-B. Shiu, W. M. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1550.
- [7] P. J. Pérez, M. L. Poveda, E. Carmona, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *8*.
- [8] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 588.
- [9] Verbindung **2a** wurde bereits beschrieben: C. K. Ghosh, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 375.
- [10] Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen assoziativen Prozeß; siehe W. D. Jones, E. T. Hessell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6087.

## Untersuchung durch Selbstorganisation gebildeter supramolekularer Assoziate in Lösung mit IL-ESMS, einer neuen massenspektrometrischen Technik\*\*

Keith C. Russell, Emmanuelle Leize, Alain Van Dorsselaer und Jean-Marie Lehn\*

Die Selbstorganisation komplementärer Komponenten zu strukturell vorher bestimmbaren Assoziaten hat sich zu einem zentralen Thema in der supramolekularen Chemie entwickelt<sup>[1]</sup>. Insbesondere wurde die Wasserstoffbrückenbindung zur Bildung supramolekularer Assoziate in Lösung, in Flüssigkristallen sowie im festen Zustand genutzt<sup>[2-5]</sup>. Während Strukturen im Festkörper durch Röntgenkristallographie bestimmt werden können, besteht ein großer Bedarf an Methoden zur Untersuchung von Assoziaten in Lösung, insbesondere hinsichtlich der Frage, ob ihre Strukturen mit denen im Festkörper identisch sind. Es wurden Gasphasen-Osmometrie, Membran-Osmometrie und Gelpermeations-Chromatographie eingesetzt, die jedoch im allgemeinen Molekulargewichte mit einer Ungenauigkeit bis zur Größe einer Assoziateinheit ergeben; zudem liefern sie nur einen Mittelwert für alle in der Lösung vorhandenen Spezies.

Die Elektrospray-Massenspektrometrie (ESMS)<sup>[6]</sup> hat sich als sanfte Methode zur Charakterisierung einer großen Vielfalt an Molekülen wie Proteinen<sup>[7]</sup>, Oligonucleotiden<sup>[8]</sup> und Koordinationsverbindungen<sup>[9]</sup> erwiesen. Es wird keine Energie benötigt, um die Probe zu ionisieren, da eine Lösung bereits vorgebildeter Ionen verwendet wird, sondern nur die minimale Energie, die notwendig ist, um die Ionen von der Lösung in die Gasphase zu überführen. Eine Vielzahl nichtkovalerter Assoziate wurde ebenfalls mit ESMS untersucht. Dazu gehören Enzym-Substrat-, Enzym-Produkt-, Rezeptor-Ligand- und Oligonucleotid-Assoziate<sup>[10]</sup>. Darüber hinaus ist es möglich, mit der ESMS die Bildung von Koordinationsverbindungen unter Gleichgewichtsbedingungen zu verfolgen und Informationen über die einzelnen Spezies in Lösung zu erhalten<sup>[11]</sup>.

Wasserstoffbrückengebundene supramolekulare Assoziate sind normalerweise nur in Lösungsmitteln mit geringer Polarität stabil und können, da sie dort ungeladen vorliegen, nicht mit ESMS untersucht werden. Daher ist es unerlässlich, eine allgemeine Methode zum Studium solcher neutralen Assoziate in Lösung zu entwickeln. Die Verwendung ESMS-aktiver Markierungen, die sich Kationen-bindende Kronenether- und protonierbare Dimethylaminol-Einheiten zu Nutzen machen, ermöglichte die Charakterisierung neutraler organischer Moleküle wie Vitamin D und Fullerene-Derivate<sup>[12, 13]</sup>.

Wir beschreiben hier eine mit der Markierung durch Ionen arbeitende Elektrospray-Massenspektrometrie-Methode

[\*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. K. C. Russell  
Laboratoire de Chimie Supramoléculaire, Institut Le Bel  
Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)  
Telefax: Int. + 33 41 10 20  
Dr. E. Leize, Dr. A. Van Dorsselaer  
Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organique  
Centre de Recherche Chimie  
Université Louis Pasteur  
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

[\*\*] Wir danken dem Centre National de la Recherche Scientifique (URA 422 und URA 31) und der Forschungs- und Entwicklungsvereinigung Japans für die Unterstützung dieser Arbeit, dem Collège de France für ein Postdoktoranden-Stipendium an K. C. R., dem Conseil Régional d'Alsace für die finanzielle Unterstützung von E. L. und für die teilweise Finanzierung eines ES-Massenspektrometers sowie Bioavenir (Rhône Poulenç Santé).

(IL-ESMS) zur Charakterisierung selbstorganisierter Assoziate, die aus komplementären, wasserstoffbrückenbildenden Komponenten in organischen Lösungsmitteln gebildet werden.

Die komplementären Partner Barbitursäure und Triaminopyrimidin oder Triaminotriazin bilden über sechs Wasserstoffbrücken Assoziate, die im festen Zustand durch Röntgenkristallographie charakterisiert wurden. In Abhängigkeit von den Komponenten wurden drei Arten von supramolekularen Strukturen gefunden: ein linearer Strang (Band oder Streifen)<sup>[14–16]</sup>, ein wellenförmiges Band (oder gekräuselter Streifen)<sup>[16]</sup> und ein Makrocyclus (oder eine Rosette)<sup>[16]</sup>.

Unser Ziel war es, ESMS-aktive Markierungen zur Untersuchung supramolekularer Assoziate, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden, zu entwickeln, um damit die einzelnen Spezies in einer Lösung der selbstorganisierenden komplementären Komponenten **A** und **B** beobachten zu können.

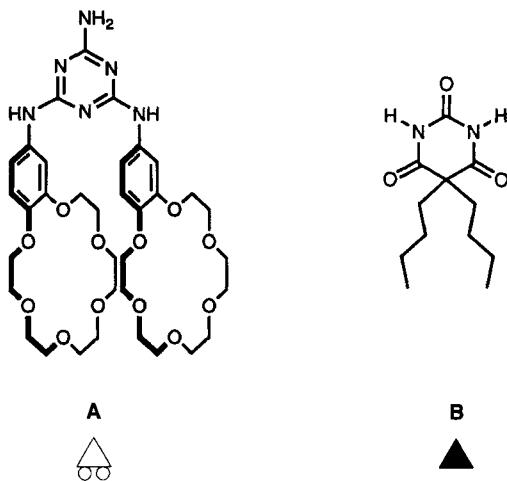


Tabelle 2. Zusammenfassung der  $m/z$ -Werte der Ionen, die mit ESMS für **A** und die Komplexe **M** ( $= \mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$ ,  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_2$  und  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_3$ ) detektiert wurden [a].

	<b>A</b>	$\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$	$\mathbf{A}_3\mathbf{B}_2$	$\mathbf{A}_3\mathbf{B}_3$
<b>M</b> [b]	746.8	2214.5	2721.0	2961.3
<b>M</b> + $\mathbf{K}^+$	785.5	–	–	–
<b>M</b> + $\mathbf{K}^+ + \text{KPF}_6$	969.4	–	–	–
<b>M</b> + $2\mathbf{K}^+$	412.4	–	1399.0	1519.1
<b>M</b> + $2\mathbf{K}^+ + \text{KPF}_6$	–	1237.9	1491.0	1611.0
<b>M</b> + $2\mathbf{K}^+ + 2\text{KPF}_6$	–	1329.8	1582.9	1703.0
<b>M</b> + $2\mathbf{K}^+ + 3\text{KPF}_6$	–	–	1674.9	1794.9
<b>M</b> + $2\mathbf{K}^+ + 4\text{KPF}_6$	–	–	–	1886.9
<b>M</b> + $3\mathbf{K}^+$	–	–	–	1025.7
<b>M</b> + $3\mathbf{K}^+ + \text{KPF}_6$	–	–	–	1087.3
<b>M</b> + $3\mathbf{K}^+ + 2\text{KPF}_6$	–	–	–	1148.5
<b>M</b> + $3\mathbf{K}^+ + 3\text{KPF}_6$	–	–	–	1209.7

[a] Zur graphischen Darstellung der Assoziate siehe Abb. 1–3. Für die 2:3-Assoziate (zweite und dritte Spalte) ist dort nur eine der möglichen Strukturen dargestellt.

[b] Berechnete Molekulargewichte der Komplexe **M**.

nen. Dies sollte es auch ermöglichen, die Fähigkeit von ESMS abzuschätzen, labile, polyassoziierte Spezies zu charakterisieren. Verwandte Systeme sind Oligonucleotid-Duplexe, die beträchtlich stabiler sind, da die kleinsten mit ESMS bisher untersuchten Duplexe 8 Basenpaare enthielten, die insgesamt 18–24 Wasserstoffbrückenbindungen sowie Stapelwechselwirkungen aufweisen<sup>[10]</sup>.

Die Triazine **A** und **C** wurden aus 4'-Aminobenzo[18]krone-6 (2 Äquiv., Janssen Chemicals) oder (*R*)- und dann (*S*)- $\alpha$ -Methylbenzylamin (jeweils 1 Äquiv.) sowie 6-Amino-2,4-dichlor-1,3,5-triazin<sup>[17]</sup> erhalten (76 bzw. 85% Ausbeute). Das

Barbiturat **B** wurde wie beschrieben<sup>[18]</sup> synthetisiert. Alle Substanzen lieferten die erwarteten spektroskopischen Daten<sup>[19]</sup>.

Da von wasserstoffbrückengebundenen Assoziaten wie denen, die das **A/B**-Paar bildet, angenommen wird, daß sie durch Protonierung zerstört werden, wurde die Ionisierung über die Komplexierung von Kalium-Ionen durch die Kronenether-Einheiten der Komponente **A** erreicht. Äquimolare Mischungen der Partner **A** und **B** ( $10^{-2}$  M) in Dichlormethan wurden mit  $\text{KPF}_6$  ( $M = 184.1$ ) versetzt (Lösung  $S_1$ , Tabelle 1) und danach mit ESMS untersucht. Die Zusammensetzung der beobachteten Ionen ist in Tabelle 2 aufgelistet.

Das ES-Massenspektrum von  $S_1$  (Abb. 1) wurde bei  $V_c = 10$  V gemessen, um eine Fragmentierung der Assoziate möglichst unwahrscheinlich zu machen. Aufgrund ihrer relativ schwachen Assoziation begannen wasserstoffbrückengebundene Komplexe bei  $V_c > 20$  V in der Tat zu fragmentieren<sup>[20]</sup>. Peaks bei  $m/z$  412.4 und 969.4 entsprechen unterschiedlich geladenen Molekülen **A**, die häufigere Spezies ist dabei [**A**,  $2\mathbf{K}^+$ ,  $\text{PF}_6^-$ ]. Da die assozierte Spezies **B** nicht ionisiert war, wurde sie nicht detektiert. Peaks bei  $m/z$  1209.7 und 1886.9 gehören zu

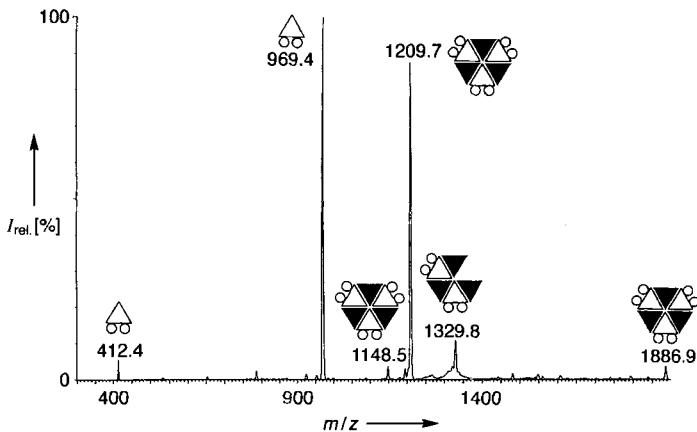


Abb. 1. ES-Massenspektrum von  $S_1$  (Tabelle 1). Die beobachteten Ionen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die schematische Darstellung der Komplexe aus **A** und **B** berücksichtigt nicht, inwieweit  $\mathbf{K}^+$ -Ionen und  $\text{KPF}_6$ -Moleküle zum  $m/z$ -Wert beitragen.

Tabelle 1. Zusammensetzung der mit ESMS untersuchten Lösungen.

Lösung	Komponenten, Stöchiometrie	Lösungsmittel	Konzentration [a]	Salz [b]
$S_1$	<b>A</b> + <b>B</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$10^{-2}$	$\text{KPF}_6$
$S_2$	<b>A</b> + <b>B</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$10^{-3}$	$\text{KPF}_6$
$S_3$	<b>A</b> + <b>B</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$10^{-2}$	$\text{KPF}_6$ [c]
$S_4$	<b>A</b> + <b>B</b>	Benzol	$10^{-2}$	$\text{KPF}_6$
$S_5$	<b>A</b> + <b>B</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ (1/1)	$10^{-2}$	$\text{KPF}_6$
$S_6$	<b>B</b> + <b>C</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$10^{-2}$	–
$S_{5a}$	<b>A</b> + <b>B</b> + <b>C</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$10^{-2}$	$\text{KPF}_6$
$S_{5b}$	<b>A</b> + $20\mathbf{B}$ + $20\mathbf{C}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$10^{-2}$	$\text{KPF}_6$
$S_{5c}$	<b>A</b> + $20\mathbf{B}$ + $20\mathbf{C}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$10^{-3}$	$\text{KPF}_6$
$S_7$	<b>A</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$10^{-2}$	–

[a] Einzelkomponentenlösungen; in m. [b] Gesättigte Salzlösung, sofern nicht anders angegeben. [c] Halbgesättigte Salzlösung.

einem  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_3$ -Komplex. Bei dem Ion, das den Peak bei  $m/z$  1209.7 verursacht, handelt es sich nicht um ein unspezifisches Aggregat aus  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$ , da es kein einfach geladenes Ion ist (Isotopenmuster bei einer Auflösung von 1500 bei  $m/z$  1300 nicht aufgelöst). Einen intensitätsärmeren Peak bei  $m/z$  1329.8 liefert das zweifach geladene Ion von  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$ . Dieselben Signale wurden mit der  $10^{-3}$  M  $\mathbf{A}/\mathbf{B}$ -Mischung erhalten; allerdings waren die Peaks weniger intensiv.

Der Ladungszustand dieser drei Ionen wurde durch die ESMS-Studie von  $S_3$  (Abb. 2) bestätigt.  $S_3$  enthält halb so viel

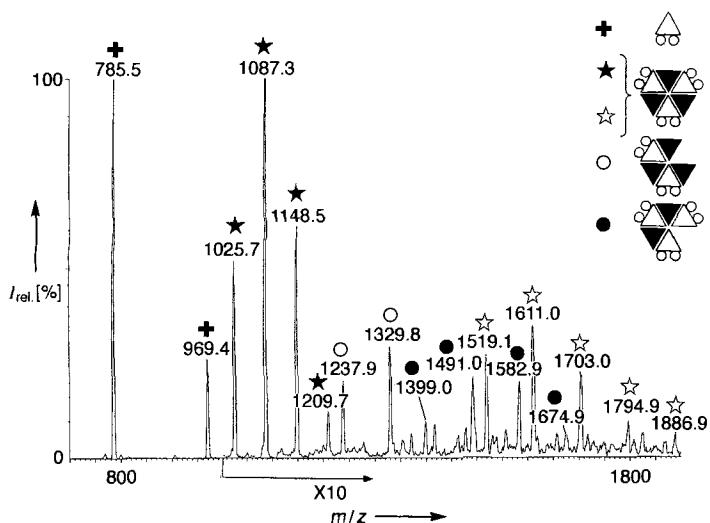


Abb. 2. ES-Massenspektrum von  $S_3$  (Tabelle 1). Die beobachteten Ionen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

$\text{KPF}_6$  wie  $S_1$  und somit treten mehr Peaks auf, die den Komplexen mit der Zusammensetzung  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_3$  und  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$  entsprechen, wenn diese eine oder mehrere  $\text{KPF}_6$ -Einheiten weniger enthalten ( $m/z$  1148.5, 1087.3, 1025.7 bzw. 1237.9). Die Detektion des Ions  $[\mathbf{A} + \mathbf{K}^+](m/z 785.5)$  als Basispeak deutet auf eine Umverteilung von Ladungszuständen in  $\mathbf{A}$  durch den Verlust von  $\text{KPF}_6$  hin. Der  $m/z$ -Unterschied von 61.2 ( $= M(\text{KPF}_6)/3$ ) zwischen den vier Peaks bei  $m/z$  1025.7, 1087.3, 1148.5 und 1209.7 (Tabelle 2) entspricht dem Verlust von drei, zwei bzw. einem  $\text{KPF}_6$  vom Ion bei  $m/z$  1209.7, was darauf hinweist, daß diese Peaks dreifach geladene Ionen repräsentieren. Ein  $m/z$ -Unterschied von 92.5 ( $= M(\text{KPF}_6)/2$ ) zwischen den Peaks  $m/z$  1519.1, 1611.0, 1703.0, 1794.9 und 1886.9 (Tabelle 2), der dem Verlust von vier, drei, zwei bzw. einem  $\text{KPF}_6$  vom Ion bei  $m/z$  1886.9 entspricht, sowie zwischen den Peaks  $m/z$  1237.9 und 1329.8 (Tabelle 2), der dem Verlust von einem  $\text{KPF}_6$  vom Ion bei  $m/z$  1329.8 entspricht, bestätigte die zweifache Ladung dieser Ionen. Die Peaks bei  $m/z$  1399.0, 1491.0, 1582.9 und 1674.9 (Tabelle 2) stammen von den zweifach geladenen Ionen des Komplexes  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_2$ , die im Spektrum von  $S_1$  nicht vorhanden waren.

Die Zugabe von 10% MeOH (ein Lösungsmittel, das wasserstoffbrückengebundene Assoziate zerstört) zu  $S_1$  eliminierte alle Peaks aus dem Massenspektrum, die zu Assoziaten aus  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{B}$  gehören; nur ein einziger intensiver Peak bei  $m/z$  969.7 für  $[\mathbf{A} + 2\mathbf{K}^+ + \text{PF}_6^-]$  blieb übrig. Die erhaltenen Resultate belegen, daß es sich bei den beobachteten Assoziaten tatsächlich um die in Lösung vorhandenen handelte (keine zusätzliche Assoziationsbildung in der Gasphase) und daß keine Ion-Molekül-Reaktionen stattfanden<sup>[21]</sup>.

ES-Massenspektren, die in weniger polaren Lösungsmitteln wie Benzol ( $S_4$ , Abb. 3) oder Pentan/Dichlormethan 1/1 ( $S_5$ ) aufgenommen wurden, zeigten die für den Komplex  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_3$  cha-

rakteristischen zweifach ( $m/z$  1519.1 und 1611.0) und dreifach geladenen Ionen ( $m/z$  1025.7 und 1087.3) sowie das für  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_2$  charakteristische zweifach geladene Ion ( $m/z$  1399.0) (Tabel-

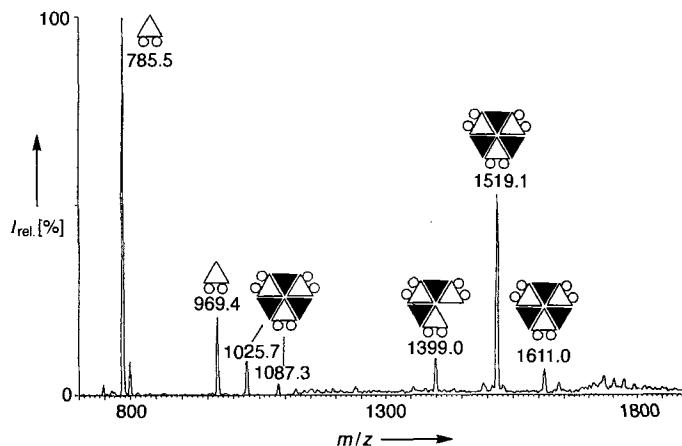
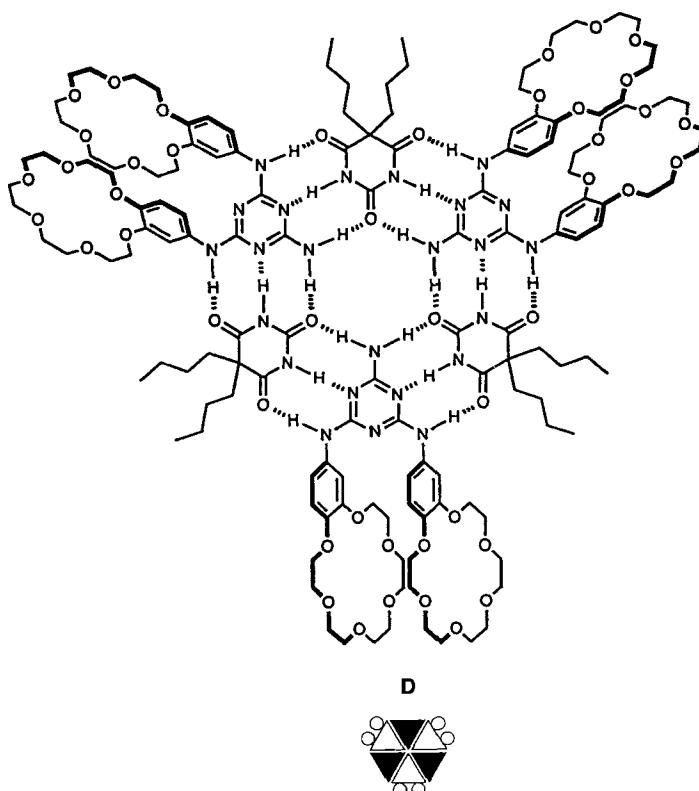


Abb. 3. ES-Massenspektrum von  $S_4$  (Tabelle 1). Die beobachteten Ionen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

le 2). Anders als in Dichlormethan wurden keine Addukte mit  $\text{KPF}_6$  gefunden, und der zweifach geladene Zustand war der häufigste. Dieser Unterschied kann durch die schlechtere Solvation von  $\text{KPF}_6$  durch diese Lösungsmittel im Vergleich zu Dichlormethan erklärt werden<sup>[22]</sup>.

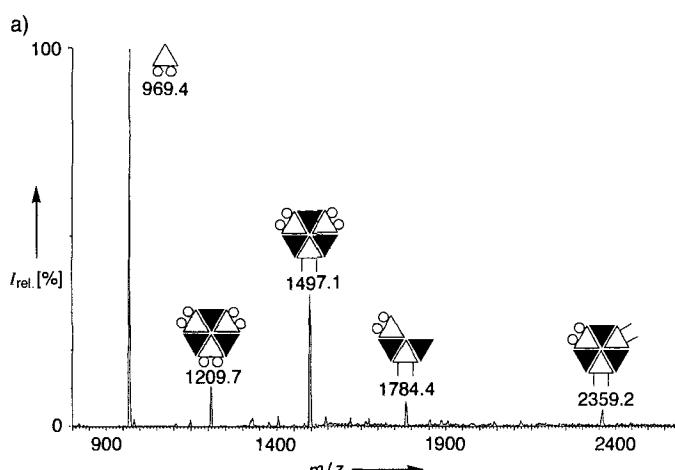
Die hier vorgestellten ESMS-Untersuchungen ermöglichten somit die Charakterisierung dreier Komplexe in Lösung:  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_3$ ,  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3$  und  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_2$ . Das Assoziat  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_3$  trat dabei am häufigsten auf. Da keine größeren Komplexe nachgewiesen wurden, können wir  $\mathbf{A}_3\mathbf{B}_3$  die geschlossene Struktur eines supramolekularen Makrocyclus (**D**) zuordnen, ähnlich der, die im Kristall bei ver-



wandten Systemen beobachtet wurde<sup>[16]</sup>. Eine solche Struktur könnte die höhere Stabilität von  $A_3B_3$  im Vergleich zu der von  $A_3B_2$  und  $A_2B_3$  erklären. Tatsächlich wurde die Spezies  $A_3B_3$  anders als  $A_3B_2$  und  $A_2B_3$  nicht durch die Menge an Salz, die zur Ionisierung zugegeben wurde, beeinflußt<sup>[23]</sup>. Drei mögliche Strukturen von  $A_3B_2$  und  $A_2B_3$  in Lösung könnten wieder ein lineares Band, ein wellenförmiges Band oder eine partielle Rosette sein (Abb. 4).



Abb. 4. Mögliche Anordnungen von Assoziaten aus  $2 \times 3$  Einheiten: supramolekularer Makrocyclus oder Rosette (links), Band oder Streifen (Mitte), wellenförmiges Band (rechts). Weiße und schwarze Dreiecke stellen die Komponenten A und C bzw. B dar.



ESMS hat seine Eignung zur Charakterisierung wasserstoffbrückengebundener Komplexe bereits bewiesen, aber bisher wurden nur Spezies, die unter annähernd physiologischen Bedingungen geladene Gruppen enthalten, untersucht. Für neutrale Assoziate, die durch Protonierung zerstört werden, bedeuten die hier vorgestellten Resultate, daß die Ladung durch die Bindung eines Ions an eine passend gebaute Komponente eingeführt werden kann. So ermöglicht es Komponente A in Gegenwart eines komplexierbaren Salzes, neutrale Spezies, die ansonsten nicht sichtbar wären, durch ESMS zu charakterisieren. Dies führt hin zu einer Methode der Markierung mit Ionen, die sich zur Untersuchung jeder durch Selbstorganisation gebildeten Struktur in Lösung eignet, wenn diese in Spuren zugegebenes markierendes Molekül A einlagern kann. Ohne Zusatz von Salz ist der Marker A sowie jedes Assoziat, an dem er beteiligt ist, in der ESMS unsichtbar, da sie keine Ladung tragen („Ionen-Marker“ auf AUS). Ist jedoch Salz vorhanden, koordiniert A ein Kation, und die den „Ionen-Marker“ enthaltenden Spezies werden durch ESMS erkennbar („Ionen-Marker“ auf AN). Dies wurde durch die Zugabe von A zu einem schon gebildeten Assoziat B · C geprüft.

Die ESMS-Untersuchung der Spezies, die in einer äquimolaren Mischung aus B und C ( $10^{-2}$  M in Dichlormethan;  $S_6$ ) vorliegen, wurde nach Mischen mit dem Marker A ( $10^{-2}$  M in Dichlormethan;  $S_7$ ) in den beiden Verhältnissen  $S_6:S_7 = 1:1$  ( $S_{6a}$  und 20:1 ( $S_{6b}$ )) durchgeführt. Vor der Zugabe von Salz wurden keine Peaks im Spektrum von  $S_{6a}$  beobachtet (Marker auf AUS). Nach der Zugabe von  $KPF_6$  zur Lösung (Marker auf AN) wies das Spektrum (Abb. 5a) zwei Hauptspezies auf, den Ionen-Marker A ( $m/z$  969.4) und den Komplex  $A_2B_3C$  ( $m/z$  1497.1), sowie drei weitere Komplexe:  $A_3B_3$  ( $m/z$  1209.7),  $AB_2C$  ( $m/z$  1784.4) und  $AB_3C_2$  ( $m/z$  2359.2). Im Spektrum von  $S_{6b}$  (Abb. 5b) wurden als Hauptspezies A und  $AB_3C_2$  beobachtet; wie erwartet war die Intensität des Peaks, der  $A_2B_3C$  entsprach, sehr gering; die Peaks für die Assoziate  $A_3B_3$  und  $AB_2C$  fehlten, dafür waren die zweier neuer Spezies vorhanden: ABC ( $m/z$  1544.3) und  $AB_2C_2$  ( $m/z$  2119.0).

Wurde eine große Menge Ionen-Marker zugegeben, war die Hauptspezies somit  $A_2B_3C$ , während, wenn der Anteil an A gering war, der  $AB_3C_2$ -Komplex überwog. Diese Beobachtungen stimmen mit einer statistischen Einlagerung des Ionen-Markers A in das neutrale Assoziat überein. Wieder wurden keine Assoziate mit einem Molekulargewicht, das größer als das einer Sechs-Komponenten-Spezies ist, beobachtet, was darauf hinweist, daß diese Verbindung ebenfalls eine makrocyclische Rosettenbauweise (Abb. 4) bevorzugt. Die gleichen Spezies wurden in der 1/20/20-A/B/C-Mischung bei  $10^{-3}$  M ( $S_{6c}$ ) gefunden.

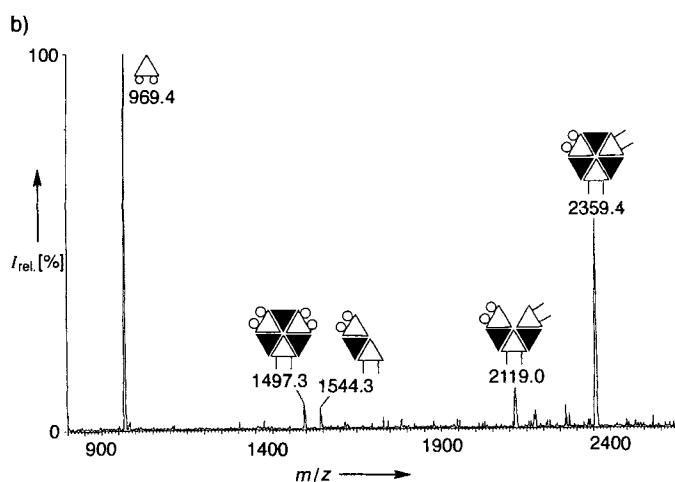


Abb. 5. ES-Massenspektren der Lösungen  $S_{6a}$  (a) und  $S_{6b}$  (b). A ( $M = 746.8$ ) wird charakterisiert durch den Peak  $m/z$  969.4 [ $A + 2K^+ + PF_6^-$ ],  $A_3B_3$  ( $M = 2961.3$ ) durch  $m/z$  1209.7 [ $A_3B_3 + 6K^+ + 3PF_6^-$ ],  $A_2B_3C$  ( $M = 2548.9$ ) durch  $m/z$  1497.1 [ $A_2B_3C + 4K^+ + 2PF_6^-$ ],  $AB_2C$  ( $M = 1561.8$ ) durch  $m/z$  1784.4 [ $AB_2C + 2K^+ + PF_6^-$ ],  $AB_3C_2$  ( $M = 2136.5$ ) durch  $m/z$  2359.2 [ $AB_3C_2 + 2K^+ + PF_6^-$ ], ABC ( $M = 1321.5$ ) durch  $m/z$  1544.3 [ $ABC + 2K^+ + PF_6^-$ ] und  $AB_2C_2$  ( $M = 1896.2$ ) durch  $m/z$  2119.0 [ $AB_2C_2 + 2K^+ + PF_6^-$ ].

lische Rosettenbauweise (Abb. 4) bevorzugt. Die gleichen Spezies wurden in der 1/20/20-A/B/C-Mischung bei  $10^{-3}$  M ( $S_{6c}$ ) gefunden.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, daß die Elektrospray-Massenspektrometrie dazu verwendet werden kann, wasserstoffbrückengebundene selbstorganisierte Systeme zu untersuchen, und haben eine Methode entwickelt, für die wir die Bezeichnung *ion-labelling electrospray mass spectrometry (IL-ESMS)* vorschlagen und die dazu verwendet werden kann, einzelne neutrale Assoziate in Lösung zu beobachten. Die vorliegenden Ergebnisse deuten an, daß der Bereich an Spezies, die durch ESMS untersucht werden können, auf labile supramolekulare Spezies, die durch Selbstorganisation gebildet werden, ausgedehnt werden kann. In den untersuchten Fällen ist die Spezies mit dem höchsten Molekulargewicht, die nachgewiesen wurde, eine Sechs-Komponenten-Spezies, die wahrscheinlich die geschlossene Struktur eines supramolekularen Makrocyclus D hat. Durch die Entwicklung von Komponenten, die eine Ionen-Bindungsstelle (z.B. einen Kronenether oder einen Cryptanden) mit spezifischen Erkennungsgruppen kombinieren, sollte es möglich werden, diese IL-ESMS-Methode auf die

Untersuchung einer Vielzahl von supramolekularen Assoziaten, seien sie durch Wasserstoffbrücken oder durch andere intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten, auszudehnen. Arbeiten dazu sind zur Zeit in unserem Labor im Gange.

## Experimentelles

Positiv-Ionen-ES-Massenspektren wurden an einem VG-BioQ-Drei-Quadrupol-Gerät in einem Masse-Ladungs( $m/z$ )-Bereich bis 4000 erhalten (VG Bio Tech, Altrincham, Großbritannien). Das Electrospray-Element wurde auf 50 °C aufgeheizt. Die Spannung am Probenkegel ( $V_p$ ) [6] lag bei 10 V, um Fragmentierungen zu vermeiden. Die Probenlösungen wurden in die Massenspektrometer-Quelle mit einer Spritzenpumpe eingebracht (Harvard-Typ 55 1111; Harvard Apparatus, South Natick, MA, USA; Fließgeschwindigkeit 6  $\mu\text{L min}^{-1}$ ). Zur Kalibrierung wurde protiniertes Pferde-Myoglobin verwendet. Die Auflösung betrug meist etwa 500 bei  $m/z$  1000 (10 % Höhe). Es wurde von  $m/z$  200 bis 2200 in 15 Sekunden gescannt. Das Datensystem wurde als Mehrkanal-Analysator betrieben, und mehrere Scans wurden aufsummiert, um das endgültige Spektrum zu erhalten. Für die ESMS-Proben wurden äquimolare Mengen der assoziierenden Moleküle im jeweiligen Lösungsmittel (Dichlormethan, Benzol, Pentan) so gelöst, daß die in Tabelle 1 genannten Konzentrationen resultierten. Die salzigen Lösungen wurden durch Zugabe von 0,5 mg Salz (KPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub> oder CsCl) in 0,5 mL Lösungsmittel und kurzes Be schallen erhalten. Anschließend wurde die Lösung vom überschüssigen Salz mit einer Pipette entfernt und direkt analysiert. Für die Markierungsexperimente wurden im gewünschten Verhältnis äquimolare Lösungen des inaktiven Markers (A ohne KPF<sub>6</sub>) und des interessierenden Assoziats gemischt und danach KPF<sub>6</sub> wie zuvor beschrieben zugegeben.

Eingegangen 9. Juli,  
veränderte Fassung am 21. September 1994 [Z 7116]

**Stichworte:** Kronenether · Massenspektrometrie · Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304.
- [2] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *254*, 1312.
- [3] C. Fouquey, J.-M. Lehn, A. M. Levelut, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 254.
- [4] T. Gulik-Krzywicki, C. Fouquey, J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 163.
- [5] J.-M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, *69*, 1.
- [6] a) A. P. Bruins, T. R. Covey, J. D. Henion, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2642; b) J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 37; c) A. P. Bruins, *ibid.* **1991**, *10*, 53.
- [7] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64.
- [8] J. T. Stults, J. C. Marsters, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, *5*, 359.
- [9] a) V. Katta, S. K. Chowdhury, B. T. Chait, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5348; b) F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A. K. Khemiss, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaer, *ibid.* **1991**, *113*, 4023; c) F. Bitsch, G. Hegy, C. O. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J.-P. Sauvage, A. Van Dorsselaer, *New J. Chem.* **1994**, im Druck.
- [10] a) B. Ganem, Y. T. Li, J. D. Henion, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6294; b) *ibid.* **1991**, *113*, 7818; c) V. Katta, B. T. Chait, *ibid.* **1991**, *113*, 8534; d) M. Baca, S. B. H. Kent, *ibid.* **1992**, *114*, 3992; e) A. K. Ganguly, B. N. Pramanik, A. Tsarbopoulos, T. R. Covey, E. Huang, S. A. Fuhrman, *ibid.* **1992**, *114*, 6559; f) B. Ganem, Y. T. Li, J. D. Henion, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1445; g) M. Jaquinod, E. Leize, N. Potier, A. M. Albrecht, A. Shanzler, A. Van Dorsselaer, *ibid.* **1993**, *34*, 2771; h) M. Przybylski, M. O. Glocker, *Angew. Chem.* **1995**, im Druck.
- [11] E. Leize, A. Van Dorsselaer, R. Krämer, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 990.
- [12] S. R. Wilson, Q. Lu, M. L. Tulchinsky, Y. Wu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 664.
- [13] S. R. Wilson, M. L. Tulchinsky, Y. Wu, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1993**, *3*, 1805.
- [14] J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 479.
- [15] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9025.
- [16] J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5473.
- [17] O. Diels, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 691.
- [18] E. Fischer, A. Dilthey, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *335*, 334.
- [19] B lieferte zudem befriedigende mikroanalytische Daten. Die Triazine A und C waren nicht kristallin, und es war nicht möglich, befriedigende Mikroanalysen zu erhalten.
- [20] R. D. Smith, J. A. Loo, C. J. Barinaga, C. G. Edmonds, H. R. Udseth, *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.* **1990**, *1*, 53; V. Katta, S. K. Chowdhury, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 174.

- [21] Bei Untersuchungen mit so relativ hohen Konzentrationen wie in dieser Arbeit ( $10^{-2} \text{ M}$ ) könnten Ion-Molekül-Reaktionen in der Gasphase der ES-Quelle ablaufen. Um sicher zu sein, daß die Peaks, die für die Verbindungen  $\text{A}_3\text{B}_3$ ,  $\text{A}_2\text{B}_3$  und  $\text{A}_3\text{B}_2$  beobachtet wurden, kein Artefakt der ESMS sind, entschieden wir uns, auch eine Lösung zu untersuchen, in der A durch Benzo[18]kronen-6, eine Verbindung, die keine Wasserstoffbrücken bilden kann, ersetzt wurde. Die einzigen Peaks, die im ES-Massenspektrum dieser Lösung aufraten, entsprachen den Ionen  $18\text{C}_6/\text{K}^+$ ,  $(18\text{C}_6)_2/\text{K}^+$  und  $(18\text{C}_6)_3/\text{K}^+$ . Es wurden keine Peaks möglicher Assoziate aus B und dem Makrocyclus beobachtet.
- [22] Die Ionisierung der gebildeten Komplexe in  $S_1$  wurde auch mit  $\text{NaClO}_4$  und  $\text{CsCl}$  anstelle von  $\text{KPF}_6$  untersucht. Mit  $\text{NaClO}_4$  wurden ähnliche Ergebnisse wie mit  $\text{KPF}_6$  erhalten: Addukte mit  $\text{KPF}_6/\text{K}^+$  waren durch Addukte mit  $\text{NaClO}_4/\text{Na}^+$  ersetzt. Mit  $\text{CsCl}$  dagegen wurde  $\text{A}_3\text{B}_3$  als einziger Komplex nachgewiesen, und zwar in zwei Ladungszuständen:  $[\text{A}_3\text{B}_3 + 3\text{Cs}^+]$  und  $[\text{A}_3\text{B}_3 + 2\text{Cs}^+]$ . Die Unterschiede in der Ionisierung können durch die spezifische Komplexierung der Alkalimetall-Ionen durch den Kronenether erklärt werden:  $\text{Cs}^+$  bildet bekanntlich den Sandwichkomplex  $(18\text{C}_6)_2/\text{Cs}^+$ , während  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  die Komplexe  $18\text{C}_6/\text{Na}^+$  bzw.  $18\text{C}_6/\text{K}^+$  ergeben.
- [23]  $\text{A}_2\text{B}_3$  trat nur in Gegenwart einer großen Menge und  $\text{A}_3\text{B}_2$  nur in Gegenwart einer kleineren Menge Salz auf.

## Verringerung der Dimensionalität von $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ : Schichten, Ketten und isolierte Cluster von $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) mit terminalen Cl-Atomen\*\*

Jeffrey R. Long, Andrew S. Williamson und Richard H. Holm\*

Da nicht alle Übergangsmetallhalogenid- und -chalkogenidhalogenid-Cluster durch Selbstorganisation synthetisiert werden können, hat das Interesse an der Methode der „Clusterexzision“ zugenommen. Bei diesem Verfahren wird der gewünschte Cluster bei relativ geringer Temperatur unversehrt in molekularer Form aus dem Raumgitter eines Feststoffs „herausgeschnitten“, in dem er kovalent gebunden ist<sup>[1]</sup>. Wie für die  $n$ -dimensionalen Phasen  $\text{Re}_6\text{Se}_{4+n}\text{Cl}_{10-2n}$  ( $n = 1-3$ ) gezeigt wurde<sup>[2]</sup>, ist es für eine effiziente Clusterexzision notwendig, daß die Cluster in einer oder zwei Dimensionen locker gebunden sind<sup>[3]</sup>. Dies ist aber nicht immer der Fall; viele Cluster liegen in einem dreidimensionalen und/oder stark gebundenen Raumgitter vor. Wir haben darum in letzter Zeit versucht, eine allgemein einsetzbare Hochtemperaturtechnik zu entwickeln, um die Dimensionalität von Festkörpergerüsten zu verringern; wir erhofften uns, damit einen Zugang zu vielen bisher nicht herstellbaren Clusterverbindungen zu gewinnen. Hier beschreiben wir ein solches Verfahren bei Verwendung von  $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$  als Ausgangsverbindung.

Die Grundidee unseres Ansatzes, das schrittweise Auseinandernehmen eines dreidimensionalen Cluster-Raumgitters, ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Ausgangsstruktur besteht aus  $[\text{M}_m\text{Q}_n]$ -Clustern, die in drei Dimensionen durch Anionen X verknüpft sind. Der schrittweise Einbau von zusätzlichen Äquivalenten X verringert die Dimensionalität des Festkörpergerüstes, indem Brücken zwischen Clustern aufgebrochen werden;

[\*] Prof. R. H. Holm, J. R. Long, A. S. Williamson  
Department of Chemistry, Harvard University  
Cambridge, MA 02138 (USA)  
Telefax: Int. +617/496-9289

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 92-08387) gefördert. Die Geräte zur Röntgenstrukturanalyse wurden mit Mitteln der National Institutes of Health beschafft (Grant 1 S10 RR 02247). Wir danken dem Office of Naval Research für das Doktorandenstipendium von J. R. L. (1991-1994) sowie M. J. Scott, D. Lange und B. Souza für Hilfe bei den Experimenten.