

metrische Untersuchungen des optisch aktiven Dikations von **1** in Ethanol/HCl ergaben  $112.8 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei  $86.9^\circ\text{C}$ . Da die Energiebarriere mit den beiden Methoden bei vergleichbaren Temperaturen und in ähnlichen Lösungsmittelsystemen bestimmt worden ist, könnte die Differenz von  $2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabilisierenden Wechselwirkungen mit dem Cyclodextrin zuzuschreiben sein.

Das hier vorgestellte Verfahren ermöglicht die Bestimmung der Rotationsbarriere von Verbindungen, die sich mit dynamischer GC, HPLC und NMR-Spektroskopie nicht untersuchen lassen. Die Methode ist einfach durchzuführen und erfordert nur geringe Probemengen. Es bedarf keiner vorherigen Trennung der Racemate in die Enantiomere, wie sie bei Anwendung chiroptischer Verfahren notwendig ist. Die erhaltenen Meßwerte geben direkt die enantiomeresierte Substanzmenge an. Somit ist, im Gegensatz zu den dynamischen Verfahren, eine Computersimulation überflüssig.

## Experimentelles

Alle Versuche wurden mit einem Kapillarelektrophorese-System 100 der Firma Grom, Herrenberg, durchgeführt. Die Kapillare wurde durch eine aktive Wasserthermostatisierung unter Verwendung eines Julabo-Paratherm-FT-20B-electronic-Thermostaten und eines mgw-Lauda-RC20-Kryostaten temperiert. Die Probenaufgabe wurde zur Verwendung von Probenvials modifiziert. Das Detektorsignal (UV bei 210 nm) wurde von einem Atari-ST-Computer mit einem Datenauswertesystem von F & A Gibau (Hamburg) aufgezeichnet.

Die Trennkapillare wurde nach der Installation 10 min mit 1 M NaOH, 10 min mit 0.1 M NaOH, 10 min mit vollentsalztem Wasser (Millipore – R0<sub>10</sub>Plus) sowie vor jeder Messung 5 min mit dem verwendeten Trennpuffer gespült.

Alle Lösungen wurden vor der Benutzung mit einem 0.45-µm-Spritzenfilter (Sartorius RC 15 und Lida 0.45 µm Nylon) filtriert. Um die Gasblasenentwicklung in der Kapillare während der Heizperiode zu vermeiden, wurde der Trennpuffer direkt vor den Messungen mit Helium entgast.

Eingegangen am 1. Februar 1995 [Z 7680]

**Stichworte:** Atropisomerie · Biphenyle · Chiralität · Cyclodextrine · Kapillarzonenelektrophorese

- [1] a) G. Bott, L. D. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5618–5626; b) A. Mannschreck, L. Kießl, *Chromatographia* **1989**, *28*, 263–266; c) M. Jung, M. Fluck, V. Schurig, *Chirality* **1994**, *6*, 510–512.  
 [2] H. Engelhardt, W. Beck, J. Kahr, T. Schmitt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 659–680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *105*, 629–649.  
 [3] X. Huang, W. F. Coleman, R. N. Zare, *J. Chromatogr.* **1989**, *480*, 95–110.

sen sich in  $\text{IF}_5$  und  $\text{XeOF}_4$ . Die dabei entstehenden Assoziate  $\text{F}^- \cdot 3\text{IF}_5$  und  $\text{F}^- \cdot 3\text{XeOF}_4$  weisen ebenfalls fast identische Strukturen auf, wobei die drei in ihrer Struktur weitgehend unbeeinflußten quadratisch-pyramidalen  $\text{IF}_5^-$ - bzw.  $\text{XeOF}_4^-$ -Einheiten das  $\text{F}^-$ -Ion solvatisieren<sup>[5, 6]</sup>. Aus diesen Assoziaten bilden sich durch Entfernen von  $\text{IF}_5$  bzw.  $\text{XeOF}_4$  im Vakuum die Anionen  $\text{IF}_6^-$  und  $\text{XeOF}_5^-$ . Da die Salze hierbei stets in Pulverform anfallen, waren Strukturuntersuchungen schwierig.  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{IF}_6^-$  konnte dagegen in Form von Einkristallen erhalten werden. Das Anion  $\text{IF}_6^-$  hat die Struktur eines stark in Richtung  $C_{3v}$ -Symmetrie verzerrten Oktaeders mit dem sterisch anspruchsvollen nichtbindenden Elektronenpaar auf der dreizähligen Achse. Mit dem kleinen Kation  $\text{NO}^+$  als Gegenion wird der Cluster  $\text{I}_4\text{F}_{24}^{4-}$  erhalten<sup>[7]</sup>, der dem Tetramer in festem und gelöstem  $\text{XeF}_6$  ähnelt<sup>[8, 9]</sup>.

Über die Struktur von  $\text{XeOF}_5^-$  gibt es bislang keine exakten Daten. Holloway, Schrobilgen et al. gaben nach Analyse der IR- und Raman-Daten eine niedersymmetrische  $C_s$ -Struktur an<sup>[10]</sup>. Christe et al. berichteten, daß ab-initio-Rechnungen sowie eine neue Analyse der IR- und Raman-Daten eine pentagonal-pyramidal Struktur mit  $C_{5v}$ -Symmetrie ergeben<sup>[10]</sup>.

Wir haben zunächst bei Untersuchungen der Anionen  $\text{XeF}_7^-$  und  $\text{XeF}_8^-$  durch Zufall Einkristalle von  $\text{NO}^+\text{XeOF}_5^-$  erhalten, die offenbar durch Hydrolyse entstanden waren. Aus  $\text{NOF}$  und  $\text{XeOF}_4$  wird  $\text{NO}^+\text{XeOF}_5^-$  direkt gebildet, wobei es aus der flüssigen Phase unterhalb von Raumtemperatur in millimetergroßen farblosen Kristallen kristallisiert. Das System  $\text{NOF}/\text{XeOF}_4$  ist bereits vor langer Zeit untersucht worden, wobei die Existenz einer 1:1-Verbindung festgestellt worden war<sup>[11]</sup>.

Unsere präzise Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von  $\text{NO}^+\text{XeOF}_5^-$  ergab eine Struktur (Abb. 1a), die weder der  $C_{3v}$ -symmetrischen Struktur von  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{IF}_6^-$  noch der Clusterstruktur von  $(\text{NO}^+\text{IF}_6^-)_4$  ähnelt. Das  $\text{XeOF}_5^-$ -Ion hat eine pentagonal-bipyramidale Struktur mit dem Sauerstoffatom in apikaler Position. Diese Struktur ist nicht nur außerordentlich ästhetisch und in der Fluorchemie einmalig, sie ist auch sehr regelmäßig im Kristall. Alle Xe-Fe-Bindungen sind zwischen 195.6(2) und 203.2(2) pm lang. Die kleinen Variationen können durch intermolekulare Wechselwirkungen erklärt werden (Abb. 1b). Die Xe-O-Bindung ist mit 171.0(2) pm wegen der apikalen Position des Sauerstoffatoms erwartungsgemäß kurz.

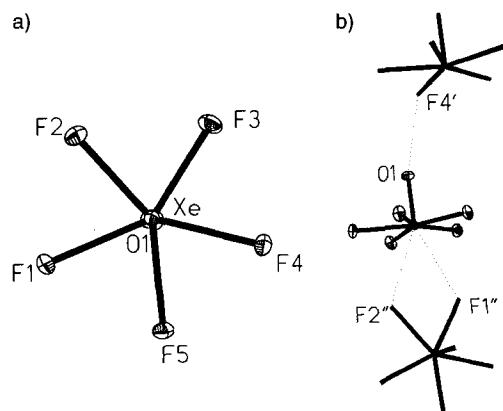


Abb. 1. a) Struktur des  $\text{XeOF}_5^-$ -Ions in Kristallen von  $\text{NO}^+\text{XeOF}_5^-$  (Ortep-Darstellung, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ansicht auf die gemittelte Ebene der fünf Fluoratome. Abstände [pm]: Xe-O 171.0(2), Xe-F1 203.2(2), Xe-F2 197.8(2), Xe-F3 195.6(2), Xe-F4 199.9(2), Xe-F5 201.1(2). Das Sauerstoffatom liegt geringfügig neben der idealen fünfzähligen Achse. b) Ansicht etwa senkrecht zur fünfzähligen Achse. Interanionische Wechselwirkungen sind gestrichelt dargestellt. Abstände [pm]: Xe ··· F1'' 278, Xe ··· F2'' 299, O(1) ··· F4' 285.

## $\text{XeOF}_5^-$ , ein Anion mit pentagonal-pyramidaler Struktur\*\*

Arkady Ellern und Konrad Seppelt\*

$\text{XeOF}_4$  und  $\text{IF}_5$  haben auffallend ähnliche physikalische, chemische und Struktureigenschaften. Beide haben eine quadratisch-pyramidalen Struktur<sup>[1, 2]</sup> und weisen in kondensierter Phase deutliche intermolekulare Wechselwirkungen auf. Mit Fluoridacceptoren werden die Kationen  $\text{IF}_4^+$  und  $\text{XeOF}_3^+$  gebildet, die ähnliche Strukturen haben<sup>[3, 4]</sup>. Alkalimetallfluoride lö-

[\*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dr. A. Ellern

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424  
E-mail: seppelt@blume.chemie.fu-berlin.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium für A. E.

Die fünf Fluoratome sind nahezu in einer Ebene angeordnet, und das Xenonatom befindet sich nur 2.5(1) pm oberhalb der besten Ebene durch die Fluoratome, d.h. die O-Xe-F-Winkel sind mit einer Ausnahme (89.1(1) $^\circ$ ) geringfügig größer als 90 $^\circ$  (90.6–91.8(1) $^\circ$ ). Allerdings weichen die Fluoratome bis zu 2.9(2) pm von dieser besten Ebene ab. Auch diese geringfügigen Abweichungen von der  $C_{5v}$ -Symmetrie können durch intermolekulare Wechselwirkungen erklärt werden. Die F-Xe-F-Winkel liegen zwischen 71.2(1) und 74.0(1) $^\circ$  und streuen damit nur geringfügig um den idealen Wert von 72 $^\circ$ , der bei einem planaren  $\text{XeF}_5$ -Molekülteil vorläge.

Warum nun verhält sich  $\text{XeOF}_5^-$  so anders als  $\text{IF}_6^-$ ? Zunächst muß angeommen werden, daß die Sauerstoff-Xenon-Bindung wegen ihres partiellen Doppelbindungscharakters erheblich mehr Platz beansprucht als die Fluoratome; die apikale Position der pentagonalen Pyramide ist für einen solchen besonders großen Liganden sehr gut geeignet; das nichtbindende Elektronenpaar ist in der gegenüberliegenden apikalen Position zu vermuten.  $\text{XeOF}_5^-$  ist anders als  $\text{BrF}_6^-$  und  $\text{XeF}_8^{2-}$ <sup>[12, 13]</sup> koordinativ nicht vollständig gesättigt, wie die intermolekularen Xe-F-Abstände zu zwei weiteren Fluoratomen von 278.4 und 298.5 pm zeigen, so daß auch das nichtbindende Elektronenpaar Platz hat. Andererseits sind diese intermolekularen Wechselwirkungen schwach, so daß sie keinen starken strukturbestimmenden Einfluß haben. Bislang ist uns ein für die Messung hochaufgelöster Kernresonanzspektren geeignetes Lösungsmittel für  $\text{NO}^+\text{XeOF}_5^-$  nicht bekannt. In Acetonitril löst sich  $\text{NO}^+\text{XeOF}_5^-$ ; im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird bei –40 $^\circ$  ein breites Signal (600 Hz) bei  $\delta$  = 141 beobachtet, das mit einem intermolekularen Fluoraustausch erklärt wird.

### Experimentelles

$\text{XeOF}_4$  und  $\text{NOF}$  werden im Vakuum (Edelstahlvakuumapparatur) in ein Perfluorethen-propen-(Teflon FEP)-Rohr im ungefähren Molverhältnis 1:1 einkondensiert und das Rohr abgeschmolzen. Die flüssige Phase verfestigt sich etwas unterhalb von Raumtemperatur zu großen Kristallen, die zum Teil auch durch Sublimation gebildet werden.

Kristallstrukturanalyse: Ein geeigneter Kristall mit Abmessungen von 0.4 × 0.4 × 0.4 mm wird unter Kühlung auf ein Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer montiert und bei –153 $^\circ\text{C}$  vermessen.  $a = 669.8(1)$ ,  $b = 551.0(1)$ ,  $c = 1425.1(2)$  pm,  $\beta = 101.21(2)$  $^\circ$ ,  $V = 515.9(1) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $P_2/n$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $2\theta_{\max} = 90^\circ$ ,  $M_{\text{eff}} = 71.069$  pm,  $\omega$ -Scan, 4275 gemessene, 4169 unabhängige, 4150 benutzte Reflexe, Lorentz-Polarisations-Korrektur, Difabs-Absorptionskorrektur [14],  $\mu = 68.3$  mm $^{-1}$ , min./max. Korrektur 0.73/1.10, Strukturlösungen mit dem Programm SHELSX 86 [15], Strukturverfeinerung mit SHEXL 93 [16], 83 Parameter,  $R_1 = 0.0296$ ,  $wR_2 = 0.0806$ , Extinktionskoeffizient 0.0114(9), Restelektrodenichte 2.7 e $^- \times 10^6$  pm $^{-3}$  (80 pm vom Xenonatom). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggental-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58969 angefordert werden.

Eingegangen am 15. März 1995 [Z 7798]

### Stichworte:

Fluorverbindungen · Xenonverbindungen

- [1] J. F. Martins, E. B. Wilson, Jr., *J. Mol. Spectr.* **1968**, *26*, 410–417; *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 570–571; E. J. Jacob, H. B. Thompson, L. S. Bartlett, *J. Mol. Struct.* **1971**, *8*, 383–394.
- [2] A. G. Robiette, R. H. Bradley, P. N. Brier, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1567–1568.
- [3] A. J. Edwards, P. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2174–2177.
- [4] H. Selig, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 183–186; D. E. McKee, C. J. Adams, A. Zalkin, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 26–28; D. E. McKee, C. J. Adams, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1722–1725; R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, *ibid.* **1974**, *13*, 2370–2374.
- [5] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1215–1219; A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1528–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1526–1527.
- [6] J. H. Holloway, V. Kaucic, D. Martin-Rovet, D. R. Russell, G. J. Schrobilgen, H. Selig, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 678–683; G. J. Schrobilgen, D. Martin-Rovet, P. Charpin, M. Lance, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 894–897.

- [7] A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 309–311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 323–324.
- [8] R. D. Burbank, G. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 43–48.
- [9] H. H. Rupp, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 669–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 612–613; K. Seppelt, H. H. Rupp, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *409*, 331–337; K. Seppelt, N. Bartlett, *ibid.* **1977**, *436*, 122–126; G. J. Schrobilgen, J. H. Holloway, P. Granger, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 980–987.
- [10] K. O. Christe, D. A. Dixon, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, S. S. Tsai, W. W. Wilson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1868.
- [11] G. J. Moody, H. Selig, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 319–320.
- [12] A. R. Mahjoub, A. Hoser, J. Fuchs, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1528–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1526–1527; A. R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, Nr. 4.
- [13] S. W. Peterson, J. H. Holloway, B. A. Coyle, J. M. Williams, *Science* **1971**, *173*, 1238–1239.
- [14] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.
- [15] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1986.
- [16] G. M. Sheldrick, SHEXL 93, Universität Göttingen, 1993.

### Neuartige Kupferproteine durch Zugabe von Anionen zur Mutante Met121Gly von *Pseudomonas-aeruginosa*-Azurin\*\*

Momcilo Vidakovic und Juris P. Germanas\*

Blaue Kupferproteine sind in der Natur weit verbreitet und fungieren als Elektronenüberträger in wichtigen biologischen Prozessen wie der Photosynthese oder dem Stoffwechsel<sup>[1]</sup>. Die einzigartigen spektrochemischen Eigenschaften dieser Proteine sind schon lange Gegenstand der Bioanorganischen Chemie<sup>[2]</sup>. Proteine im oxidierten Zustand (Kupfer(II)) haben eine intensive Absorptionsbande um etwa 600 nm ( $\epsilon = 2000$  bis 6000  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ), ein EPR-Spektrum mit ungewöhnlich kleiner Kupfer-Hyperfeinaufspaltung ( $I = 3/2$ ,  $A_{\parallel} \leq 70 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) und anomal hohe Redoxpotentiale für das  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ -Paar (180 bis 680 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)). Eine kristallographische Analyse ergab, daß das Kupfer(II)-Ion in diesen Proteinen mit einem Satz Liganden, der aus zwei Histidinresten und einem Cysteinrest besteht, in etwa trigonal-planar koordiniert ist<sup>[3]</sup>. Neben diesen drei starken Wechselwirkungen treten normalerweise noch schwächere axiale Wechselwirkungen mit dem Kupfer-Ion durch andere Liganden auf. In Azurin und Plastocyanin zum Beispiel steht das Thioether-Schwefelatom eines Methioninrests mit dem Kupferzentrum in Wechselwirkung, in Stellacyanin dagegen ist wahrscheinlich ein Carboxamid-Sauerstoffatom eines Glutaminrests am Metall koordiniert<sup>[4]</sup>. Die Art der axialen Wechselwirkung soll die spektrochemischen Eigenschaften blauer Kupferzentren deutlich beeinflussen<sup>[5]</sup>. Um die Wirkung axialer Liganden auf die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften blauer Kupferproteine zu überprüfen, stellten wir mit ortsspezifischer Mutagenese eine Variante von *Pseudomonas-aeruginosa*-Azurin her, Met121Gly-Azurin<sup>[6]</sup>, in der die schwach koordinierte

[\*] Prof. J. P. Germanas, M. Vidakovic  
Department of Chemistry, University of Houston  
Houston, TX 77204-5641 (USA)  
Telefax: 713/743-2709  
E-mail: germanas@uh-edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der University of Houston und von American Cyanamid (Forschungsstipendium der Fakultät an J. P. G.) gefördert. Die Autoren danken Prof. R. S. Czernuszewicz und G. Fraczkiewicz (University of Houston) für die Aufnahme der Resonanz-Raman-Spektren und Mr. V. Kurchev für seine Hilfe bei der Aufnahme der EPR-Spektren.