

Abb. 2. Cyclovoltammogramme der 2a-Elektrode bei verschiedenen pH-Werten: a) 10.82, b) 8.93, c) 7.27, d) 6.48, e) 3.32, f) 1.93.

„trans“-Chinons zwei Elektronen und zwei Protonen erfordert. Weiter zeigt die pH-Abhängigkeit, daß die Chinoneinheiten der Monoschicht in die wäßrige Phase hineinragen.

Abschließend läßt sich feststellen, daß eine mit einer Monoschicht des photoisomerisierbaren Chinons **2a** modifizierte Goldelektrode eine Oberfläche liefert, die optische Signale speichern kann^[19]. Diese Signale lassen sich in amperometrische umwandeln, indem die „ana“-Monoschicht zur „trans“-Monoschicht photoisomerisiert wird. Die Reduktion des „trans“-Chinons zum Hydrochinon ermöglicht es schließlich, das optische Signal zu speichern, und durch die Reoxidation der Monoschicht zur „trans“-Form läßt sich das Interface für die optische Aufzeichnung reaktivieren.

Eingegangen am 31. Januar 1996 [Z 8773]

Stichworte: Elektrochemie · Naphthacenchinone · Optoelektronik · Photoschaltbare Systeme

- [1] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 90; b) *ibid.* **1990**, *102*, 1347 bzw. **1990**, *29*, 1304; c) V. Gouille, A. Harriman, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1034; d) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *ibid.* **1993**, 1439.
- [2] a) T. Iyoda, T. Saika, K. Honda, T. Shimidzu, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5429; b) J. Daub, J. Salbeck, T. Knöchel, C. Fischer, H. Kunkely, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1494; c) J. Daub, C. Fischer, J. Salbeck, K. Ulrich, *Adv. Mater.* **1990**, *3*, 366; d) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5468; e) J. Achatz, C. Fischer, J. Salbeck, J. Daub, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 504.
- [3] a) I. Willner, M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon, E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6581; b) E. Katz, M. Lion-Dagan, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *382*, 25.
- [4] a) M. Lion-Dagan, S. Marx-Tibbon, E. Katz, I. Willner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1730; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1604; b) I. Willner, R. Blonder, E. Katz, A. F. Bückmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, im Druck.
- [5] R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133.
- [6] E. Katz, I. Willner, *Electroanalysis* **1995**, *7*, 417.
- [7] E. Katz, M. Lion-Dagan, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.*, im Druck.
- [8] a) S. Shinkai, T. Ogawa, Y. Kusano, O. Manabe, K. Kikukawa, T. Goto, T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1960; b) S. Shinkai, K. Shigematsu, M. Sato, O. Manabe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1982**, 2735; c) S. Shinkai, T. Kouno, Y. Kusano, O. Manabe, *ibid.* **1982**, 2741; d) M. Blank, L. M. Soo, N. H. Wasserman, B. F. Erlanger, *Science* **1981**, *214*, 70.
- [9] a) S. Shinkai, T. Minami, T. Kusano, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1967; b) J. Winkler, K. Deshayes, B. Shao, *ibid.* **1989**, *111*, 769; c) M. Inouye, M. Ueno, T. Kitao, K. Tsuchiya, *ibid.* **1990**, *112*, 8977.
- [10] I. Willner, S. Marx, Y. Eichen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1243.
- [11] a) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275; b) S. H. Kawai, S. L. Gilat, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *ibid.* **1995**, *1*, 285.

- [12] Z. F. Liu, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Nature* **1990**, *347*, 658.
- [13] a) M. Lion-Dagan, E. Katz, I. Willner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2741; b) I. Willner, A. Doron, E. Katz, S. Levi, A. J. Frank, *Langmuir*, **1996**, *12*, 946.
- [14] I. Willner, R. Blonder, A. Dagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9365.
- [15] a) N. P. Gritsan, L. S. Klimenko, *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, *70*, 103; b) A. Zelichenok, F. Buchholz, E. Fischer, J. Ratner, V. Krongauz, H. Annesez, C. Bräuchle, *ibid.* **1993**, *76*, 135; c) M. Tajima, L. E. Keat, K. Matsunaga, T. Yamashita, M. Tokoro, H. Inoue, *ibid.* **1993**, *74*, 211; d) Z. Fang, S. Wang, Z. Yang, B. Chen, F. Li, J. Wang, S. Xu, Z. Jiang, T. Fang, *ibid.* **1995**, *88*, 23; e) F. Buchholtz, A. Zelichenok, V. Krongauz, *Macromolecules* **1993**, *26*, 906.
- [16] M. Sharp, *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 287.
- [17] a) E. Katz, N. Itzhak, I. Willner, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *336*, 357; b) E. Katz, H.-L. Schmidt, *ibid.* **1994**, *368*, 87; c) E. Katz, N. Itzhak, I. Willner, *Langmuir* **1993**, *9*, 1392.
- [18] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 19.
- [19] Siehe auch den Übersichtsartikel I. Willner, S. Rubin, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 367.
- [20] Die Form des Cyclovoltammogramms entspricht nicht exakt der theoretisch für eine oberflächenfixierte Spezies erwarteten mit einem Nullabstand der Peaks. Auch geht der Kathodenstrom nicht auf den Hintergrundwert zurück, weil der Solvens bei diesem Potential kathodisch entladen wird. Für ähnliche Beobachtungen siehe K. Weber, S. E. Creager, *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3164; L.-H. Gao, J. S. Facci, G. McLendon, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 8458.

Chemische Cyclen mit doppelter Strukturvariation zur Bestimmung schwacher intermolekularer Wechselwirkungen: aromatische Kante-auf-Fläche-Wechselwirkungen*

Harry Adams, Fiona J. Carver,
Christopher A. Hunter*, Juan Carlos Morales und
Eileen M. Seward

Schwache nichtkovalente Wechselwirkungen sind für die Bestimmung der räumlichen Struktur und der Funktionen von Molekülen in der Biologie, der Chemie und den Materialwissenschaften von wesentlicher Bedeutung. Will man diese komplexen Eigenschaften vorhersagen und verstehen, so sind gute Modelle zur Beschreibung der maßgeblichen Kräfte erforderlich. Eine Wechselwirkung, die hierbei von besonderem Interesse ist, ist die zwischen zwei aromatischen Ringen (π - π -Wechselwirkung)^[1–4].

Auf der Grundlage einfacher Betrachtungen der elektrostatischen Verhältnisse sind qualitative Modelle entwickelt worden, mit denen die Eigenschaften von π - π -Wechselwirkungen erklärt werden können. Leistungsfähige, quantitativ berechnete Modelle für schwache Wechselwirkungen dieses Typs erfordern aber zuverlässige quantitative experimentelle Daten, anhand derer die Modelle überprüft werden können^[5, 6].

[*] Dr. C. A. Hunter, H. Adams, F. J. Carver
Krebs Institute for Biomolecular Science
Department of Chemistry, University of Sheffield
GB-Sheffield S3 7HF (Großbritannien)
Telefax: Int. +114/273-8673
E-mail: C.Hunter@Sheffield.ac.uk

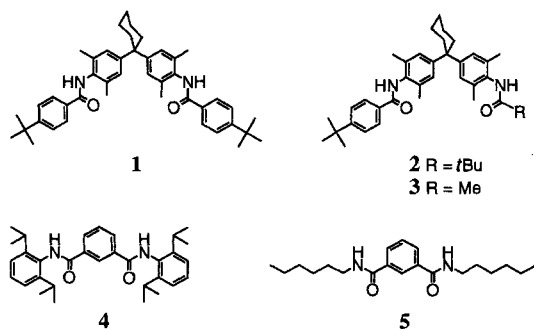
J. C. Morales
Instituto de Química Orgánica, CSIC, Madrid (Spanien)

Dr. E. M. Seward
Merck Sharp & Dohme Research Laboratories (Großbritannien)

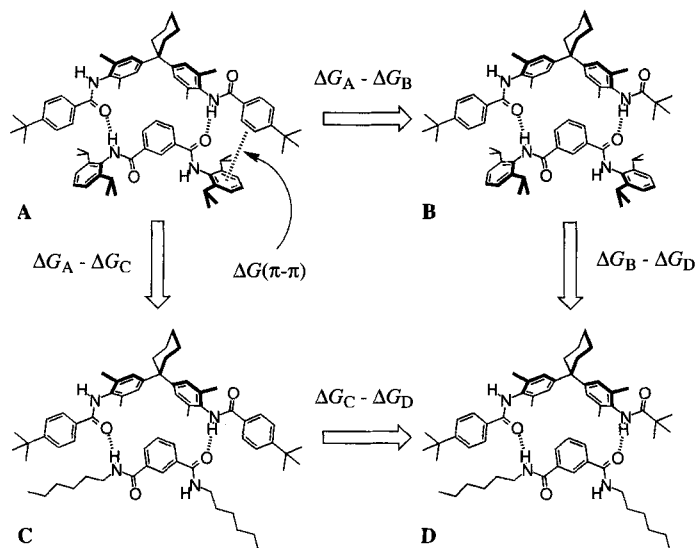
[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC, von Merck Sharp & Dohme (F. J. C.), von der spanischen Regierung (J. C. M.) und vom Lister Institute (C. A. H.) gefördert.

Die quantitative Bestimmung der Energie von schwachen nichtkovalenten Wechselwirkungen ist schwierig. Eine direkte Messung in Lösung bei Raumtemperatur ist nicht möglich, da die Wechselwirkungen zu schwach sind, um eine intermolekulare Komplexierung in eindeutig definierter Orientierung zu bewirken. Sie können daher nur als Störung einer stärkeren Wechselwirkung gemessen werden. Allerdings haben alle Änderungen, die eine Wechselwirkung beeinflussen, wahrscheinlich auch Einfluß auf andere, benachbarte Wechselwirkungen. Eine Lösung des Problems, die zur Messung von Seitenketten-Seitenketten-Wechselwirkungen bei Proteinen genutzt wurde, besteht in der Anwendung von thermodynamischen Cyclen von Verbindungen mit variierten Strukturen (Mutagenese)^[7]. Hier beschreiben wir die Anwendung des Konzepts der doppelten Strukturvariation in einem Cyclus auf ein synthetisches supra-molekulares Aggregat zur Messung einer intermolekularen Kante-auf-Fläche-Wechselwirkung zwischen Arenen.

Der von uns beschriebene molekulare Reißverschluß, ein 1:1-Komplex aus zwei Amidoligomeren, die durch Wasserstoffbrückenbindungen und Kante-auf-Fläche- π - π -Wechselwirkungen zusammengehalten werden^[8], ist ideal zur Bestimmung von nichtkovalenten Wechselwirkungen durch die Methode der doppelten Strukturvariation geeignet^[9]. Die Moleküle 1–5 sind



im wesentlichen starr, so daß die Experimente nicht durch den Verlust an konformativer Beweglichkeit bei der Komplexierung komplizierter werden^[10]. Diese Starrheit garantiert auch, daß die π - π -Wechselwirkungen im Komplex A durch das kovalente Gerüst der Moleküle und die Wasserstoffbrückenbindungen in einer Kante-auf-Fläche-Anordnung fixiert sind (Schema 1). Die



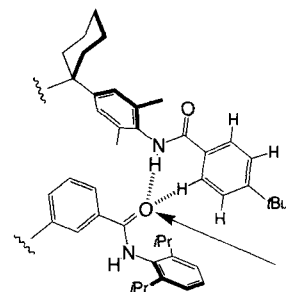
Schema 1. Cyclus mit zweifacher chemischer Strukturvariation zur Bestimmung der π - π -Wechselwirkung in A.

lineare Anordnung der miteinander wechselwirkenden Zentren macht chemische Strukturvariationen an den endständigen funktionellen Gruppen möglich, so daß die Wechselwirkungen an den Enden des Komplexes untersucht werden können, ohne dabei die Struktur des zentralen Bausteins zu stören.

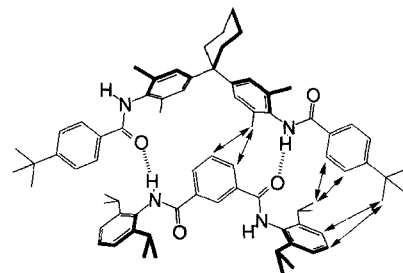
Die Größe der endständigen π - π -Wechselwirkung in A könnte durch Entfernen einer der miteinander wechselwirkenden aromatischen Gruppen (siehe Komplexe B und C) abgeschätzt werden, doch werden durch diese einfachen Strukturvariationen nicht nur die untersuchte Wechselwirkung, sondern auch andere sekundäre Wechselwirkungen, z.B. die zwischen den Amid- und den endständigen aromatischen Ringen, unterbunden (Schema 2). Die Änderung der sekundären Wechselwirkungen kann aber anhand des zweifach strukturvariierten Komplexes D quantifiziert werden. Aus dem Vergleich der Komplexe C und D kann die Änderung in den sekundären Wechselwirkungen bei der Mutation A \rightarrow B quantitativ bestimmt werden. Somit gibt die Differenz $(\Delta G_A - \Delta G_B) - (\Delta G_C - \Delta G_D)$ für die beiden in Schema 1 horizontal dargestellten Strukturvariationen die Größe der π - π -Wechselwirkung ohne die sekundären Effekte wieder^[11, 12]. Der Vergleich der beiden in Schema 1 vertikal dargestellten Strukturvariationen führt zum selben Ergebnis [Gl. (a)].

$$\Delta G(\pi-\pi) = \Delta G_A - \Delta G_B - \Delta G_C + \Delta G_D \quad (a)$$

Die Verbindungen 1–5 wurden in guten Ausbeuten durch einfache Amidkupplung hergestellt^[13]. Die Struktur von A in Chloroform wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Nach den durch Jobs Methode der kontinuierlichen Variation erhaltenen Ergebnissen handelt es sich bei A um einen 1:1-Komplex^[14]. Durch ROESY-Experiment mit einer 1:1-Mischung aus 1 und 4 wurden die in Schema 3 dargestellten intermolekularen NOE-Effekte bestimmt, die darauf hindeuten, daß die Isophthaloylgruppe von 4 in der aromatischen Tasche von 1 gebunden ist und daß die endständigen Benzoyl- und Anilingroupen unmittelbar benachbart sind. Verdünnungsexperimente ergaben, daß keine der Verbindungen nennenswert in Chloroform dimerisiert ($K < 1 \text{ M}^{-1}$), so daß die im folgenden beschriebenen Titrations auf der Grundlage einer einfachen 1:1-Bindungsisotherme analysiert werden konnten. Die Titrations wurden sowohl mit 1 als auch mit 4 als vorgelegter Wirtverbindung mit konstanter Konzentration durchgeführt, um genaue Grenzwerte für die durch

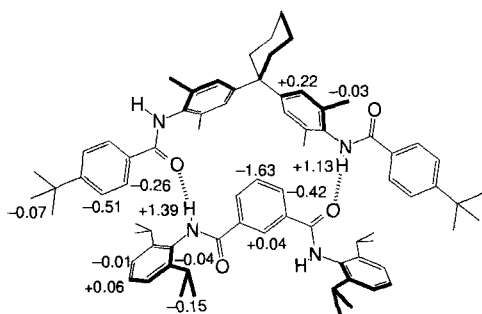


Schema 2. Eine mögliche sekundäre Wechselwirkung zwischen der endständigen aromatischen Gruppe und dem Amidkern des Komplexes A (Pfeil). Gezeigt ist eine C-H...O-Wasserstoffbrückenbindung, aber auch andere sekundäre Wechselwirkungen sind möglich.



Schema 3. Intermolekulare NOE-Effekte (ROESY-NMR-Experiment) einer 1:1-Mischung aus 1 und 4.

Komplexierung bedingten Änderungen der chemischen Verschiebungen beider Komplexkomponenten zu erhalten (Schema 4). Diese Änderungen bestätigen, daß im Komplex Kante-auf-Fläche- π - π -Wechselwirkungen vorliegen: Die Signale der Benzoyl- und der Isophthaloylprotonen (mit Ausnahme des Protons an C-2) sind wegen des Ringstroms stark hochfeldverschoben, weil sie über den Seitenflächen der benachbarten aromatischen Ringe liegen. Die Signale der anderen aromatischen Protonen sind entweder nur schwach zu hohem oder zu tiefem Feld verschoben, was für deren Anordnung an den Kanten der benachbarten aromatischen Ringe spricht. Das Signal der Isopropyl-Methylgruppen von **4** ist hochfeldverschoben, weil diese über die Ebene des Benzoylrings von **1** ragen. Ein Beweis für die Wasserstoffbrückenbindungen ist die starke Tieffeldverschiebung der Signale der Amidprotonen.



Schema 4. Grenzwerte für die durch Komplexierung hervorgerufenen Änderungen der Signallagen im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **A**.

Diesen Komplex aus **1** und **4** haben wir nicht kristallisieren können. Allerdings spricht die Kristallstrukturanalyse der verwandten Modellverbindung **6** für die angegebene Struktur des Komplexes **A**^[15]: Ein Dimer von **6** entspricht einer Hälfte des Komplexes **A**, und die für **A** vorgeschlagenen Wasserstoffbrückenbindungen und Kante-auf-Fläche- π - π -Wechselwirkungen sind in der Kristallstruktur von **6** vorhanden (Abb. 1). In dieser Struktur treten zwei unterschiedliche Kante-auf-Fläche- π - π -Wechselwirkungen auf, wobei sich die Benzoyl- und Anilinderivate jeweils im van-der-Waals-Abstand mit einem Winkel zwischen den Ringebenen von 86° befinden. Die Abstände der Ringmitten betragen 5.02 bzw. 4.94 Å und die kürzesten Abstände zwischen zwei Kohlenstoffatomen in beiden Fällen 3.79 Å^[16].

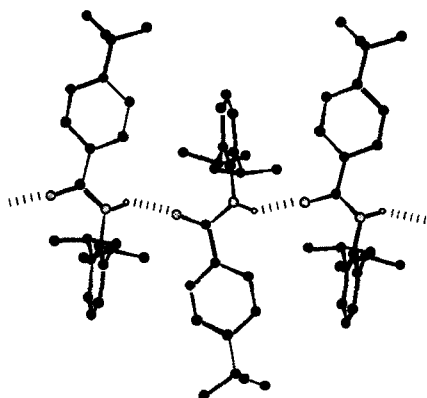


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall. Die N-O-Abstände der über Wasserstoffbrücken gebundenen Amide betragen 2.83 Å.

Auch mit anderen Kombinationen aus **1–4** wurden Titrations durchgeföhrt (Tabelle 1). Die durch die Komplexierung bedingten Änderungen der chemischen Verschiebungen waren ähnlich denen von Komplex **A** (Schema 4), was darauf hindeutet, daß alle vier Komplexe **A–D** in Lösung im wesentlichen die gleiche Struktur haben, d. h. die chemischen Strukturvariationen stören nicht die Kernstruktur des Komplexes. Tabelle 1 zeigt die aus der Anpassung einer 1:1-Bindungsisotherme an die

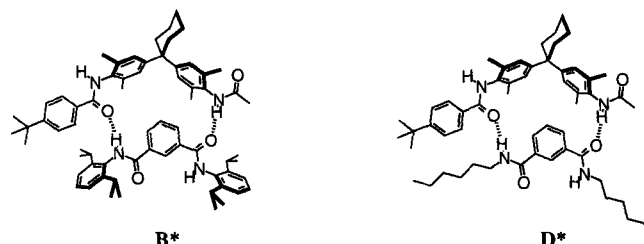
Tabelle 1. Assoziationskonstanten K_a in Chloroform bei 298 K [a].

Komplex	Zusammensetzung	K_a [M^{-1}]	ΔG [kJ mol^{-1}]
A	1 + 4	48 ± 2	-9.6 ± 0.1
B	2 + 4	17 ± 2	-7.1 ± 0.3
C	1 + 5	15 ± 3	-6.8 ± 0.5
D	2 + 5	10 ± 2	-5.7 ± 0.5
B*	3 + 4	14 ± 2	-6.6 ± 0.4
D*	3 + 5	8 ± 2	-5.2 ± 0.5

[a] Mittelwerte aus mindestens drei Experimenten. Titrationsergebnisse von vier bis sechs unterschiedlichen Signalen wurden zur Bestimmung der Assoziationskonstanten K_a in jedem Experiment verwendet. Die Fehler sind als das Doppelte der Standardabweichung vom gewichteten Mittel angegeben. (Die Wichtung basiert auf den gemessenen Änderungen der chemischen Verschiebung.)

experimentellen Daten erhaltenen Assoziationskonstanten. Die Komplexe **B–D**, die keine π - π -Wechselwirkungen an den Enden aufweisen, sind instabiler als **A**, womit deutlich wird, daß die π - π -Wechselwirkung anziehend ist und in Chloroform einen wichtigen Beitrag zur Gesamtbindungsenergie liefert. Die Ergebnisse zeigen auch, daß in diesen Komplexen sekundäre Wechselwirkungen auftreten, die in **D** fehlen, weshalb dieser Komplex weniger stabil ist als die anderen. Durch den Cyclus der zweifachen Strukturvariation wurde die Kante-auf-Fläche- π - π -Wechselwirkung nach Gleichung (a) zu $-1.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt^[17]. Da das Lösungsmittel Chloroform bei dieser unpolaren Wechselwirkung eine konkurrierende Gastverbindung ist, sind die van-der-Waals- und solvophoben Beiträge zur Bindung wahrscheinlich gering und die gemessene Wechselwirkung wohlmöglich elektrostatischen Ursprungs.

Wilcox et al. benutzten eine „molekulare Drehwaage“ zur Messung einer intramolekularen Kante-auf-Fläche- π - π -Wechselwirkung in Chloroform, und ihr abgeschätzter Wert (1.0 kJ mol^{-1}) ist ähnlich groß wie unserer^[18]. Sie zeigten allerdings auch, daß eine *tert*-Butylgruppe stärker mit der Fläche eines π -Elektronensystems wechselwirkt als ein aromatischer Ring. Dies stimmt eindeutig nicht mit unseren Ergebnissen überein: Komplex **B** ist deutlich instabiler als **A**. Um den Einfluß der *tert*-Butylgruppe auf unsere Ergebnisse zu messen, konstruierten wir einen anderen Cyclus mit doppelter Strukturvariation unter Verwendung der Methylverbindung **3** statt der *tert*-Butylverbindung **2**, d. h. mit den Komplexen **B*** und **D*** statt **B** und **D** (Schema 5, Tabelle 1). Über diesen Cyclus wurde



Schema 5. Die Komplexe **B*** und **D*** mit dem Methylderivat **3** statt des *tert*-Butylderivates **2**.

die π - π -Wechselwirkungsenergie mit $-1.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt. Dieses Ergebnis ist mit dem des ersten Cyclus identisch, und wir können keine signifikante *tert*-Butyl- π -Wechselwirkung in diesen Komplexen nachweisen. Die π - π -Wechselwirkung ist also elektrostatischen Ursprungs, da aromatische Protonen eine größere positive Partialladung haben als Alkylprotonen^[2]. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen mit der molekularen Drehwaage und mit dem molekularen Reißverschluß könnte in geringfügigen Unterschieden in Geometrie oder Solvation begründet sein.

Das Verfahren der doppelten Strukturvariation in einem Cyclus ist eine leistungsfähige Methode zur quantitativen Bestimmung von kleinen Wechselwirkungsenergien, und die molekularen Reißverschlüsse haben für diesen Zweck eine ideale Struktur. Im Prinzip kann die Methode auf die Untersuchung jeder nichtkovalenten Wechselwirkung angewendet werden, vorausgesetzt, daß zwei wechselwirkende funktionelle Gruppen an den Enden des Reißverschlusses in geeigneter Orientierung fixiert werden können. Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß mit dieser Methode sehr schwache Wechselwirkungen gemessen werden können: Die Kante-auf-Fläche- π - π -Wechselwirkungsenergie im hier untersuchten Komplex beträgt $-1.4 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dies ist kein universell anwendbarer Wert für Kante-auf-Fläche- π - π -Wechselwirkungen, sondern ist nur für den vorliegenden Fall gültig. Er ist aber ein Richtwert für die wahrscheinliche Stärke solcher Wechselwirkungen in ähnlichen Komplexen, wobei die festgestellte nichtkovalente Wechselwirkung immer auch durch sekundäre Wechselwirkungen beeinflusst wird und vom Lösungsmittel sowie von der relativen Orientierung und dem Substitutionsmuster der beiden wechselwirkenden aromatischen Ringe abhängt.

Eingegangen am 15. Januar 1996 [Z 8725]

Stichworte: Molekulare Erkennung · Wasserstoffbrücken · π - π -Wechselwirkungen

- [1] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, 229, 23–28.
- [2] C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 101–109.
- [3] S. F. Ferguson, E. M. Sanford, E. M. Seward, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5410–5419; F. Cozzi, M. Cinquini, R. Annunziata, J. S. Siegel, *ibid.* **1993**, 115, 5330–5331; D. B. Amabilino, P. R. Ashton, C. L. Brown, E. Cordova, L. A. Godinez, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, S. P. Newton, M. Pietraszkiewicz, D. Philp, F. M. Raymo, A. S. Reder, M. T. Rutland, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1995**, 117, 1271–1293.
- [4] C. A. Hunter, *J. Mol. Biol.* **1993**, 230, 1025–1054.
- [5] W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4768–4774.
- [6] J. G. Vinter, *J. Comp. Mol. Des.* **1994**, 8, 653–668.
- [7] L. Serrano, M. Bycroft, A. R. Fersht, *J. Mol. Biol.* **1991**, 218, 465–475.
- [8] A. P. Bisson, F. J. Carver, C. A. Hunter, J. P. Waltho, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10292–10293.
- [9] Weitere Beispiele zur Anwendung von thermodynamischen Cyclen zur Bestimmung von schwachen Wechselwirkungen: Y. Kato, M. M. Conn, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3279–3284; Y. Aoyama, M. Asakawa, A. Yamagishi, H. Toi, H. Ogoshi, *ibid.* **1990**, 112, 3145–3151; Y. Aoyama, M. Asakawa, Y. Matsui, H. Ogoshi, *ibid.* **1991**, 113, 6233–6240.
- [10] M. S. Searle, D. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10690–10697.
- [11] Eine Beschränkung dieses Ansatzes besteht darin, daß bei intermolekularen Komplexen die Komplexierungsentropie teilweise die Komplexierungsenthalpie kompensiert, und das Ausmaß dieser Kompensation kann bei jedem der vier Komplexe unterschiedlich sein. Es ist unklar, wie bedeutend dieser Effekt ist, aber dies heißt für unsere Versuche, daß der mit Gleichung (a) bestimmte Wert für die π - π -Wechselwirkung eine untere Grenze der maximal möglichen Wechselwirkung ist, die in einem System auftreten würde, in dem alle intermolekularen Freiheitsgrade aufgehoben sind. Siehe Lit. [12] und M. S. Searle, M. S. Westwell, D. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 141–151.
- [12] A. E. Mark, W. F. Vangunsteren, *J. Mol. Biol.* **1994**, 240, 167–176.
- [13] Alle neuen Verbindungen gaben zufriedenstellende spektroskopische Daten.
- [14] K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley, New York **1987**, S. 21–101.
- [15] Kristallstrukturdaten von 6 ($\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}$): $M_r = 337.49$; blockförmige Kristalle aus Dichlormethan; Kristallabmessungen $0.54 \times 0.33 \times 0.20 \text{ mm}^3$; mono-

klin, $a = 10.360(3)$, $b = 9.983(3)$, $c = 21.152(5) \text{ Å}$, $\beta = 94.670(10)^\circ$, $V = 2180.4(10) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.028 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $P2_1/n$ (eine Variante von $P2_1/c$, C_{2h}^2 , Nr. 14), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.062 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 736$. Die Daten wurden im Bereich $3.5 < 2\theta < 45^\circ$ bei Raumtemperatur auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit der Ω -Scanmethode gesammelt. 3875 gemessene und Lorentz- sowie Polarisations-, aber nicht Absorptions-korrigierte Reflexe, 1564 unabhängige Reflexe mit $|F|/\sigma(|F|) > 4.0$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate für die volle Matrix gegen F^2 verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen einbezogen und im „Riding“-Modus verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte gegen $R = 0.087$ ($wR_2 = 0.2971$, für alle 2853 Daten, 226 Parameter, Mittelwert und Maximum δ/σ 0.000/0.000), alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die minimale und maximale Restelektronendichte waren -0.226 bzw. 0.181 e Å^{-3} . Ein Gewichtungsschema $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1473 P)^2 + 1.4184 P]$ mit $P = (F_o^2 + 2 F_c^2)/3$ wurde in den späteren Stufen der Verfeinerung verwendet. Komplexe Streufaktoren wurden dem Programmpaket SHELXL93 entnommen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-47“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [16] G. Klebe, F. Diederich, *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1993**, 345, 37–48.
- [17] Der Fehler berücksichtigt keine systematischen Fehler, die für Messungen solcher kleiner Bindungsenergien typisch sind. Unterschiedliche Titrationsmethoden ergeben kleine, aber signifikante Änderungen in den gemessenen Assoziationskonstanten, aber systematische Fehler dieser Art werden in einem thermodynamischen Cyclus dadurch ausgeschlossen, daß alle Experimente im Cyclus unter identischen Bedingungen durchgeführt werden.
- [18] S. Paliwal, S. Geib, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4497–4498.

μ_3 -Imidofunktionalisierte Molekülcluster vom Chevrel-Sergent-Typ, eine neue Klasse von anorganisch-organischen Hybridverbindungen: Herstellung und Alkylierungsreaktionen**

Santiago Uriel, Kamal Boubekeur, Patrick Batail* und Jesús Orduna

1995 berichteten wir über die Synthese von mit Chalkogenen angereicherten, μ_3 -Heteroatom-substituierten sechskernigen chalkogen- und halogenhaltigen Clusterdianionen $(\text{nBu}_4\text{N})_2\text{-[Re}_6\text{Q}_5(\text{E})\text{Cl}_2(\text{Cl})_2\text{]}^-$ ($\text{Q} = \text{S, Se; E} = \text{O, S, Se, Te}$), die durch Reaktion der Clustermonoanionen $[\text{Re}_6\text{Q}_5\text{Cl}_2(\text{Cl})_2]^-$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}$ bei Raumtemperatur erhalten werden können^[1] (i bezeichnet einen Liganden, der eine Fläche des Re_6 -Oktaeders überdacht, a einen apicalen, terminalen Liganden, der nur an ein einziges Rheniumatom gebunden ist). Wir berichten nun über effiziente Reaktionen, in denen ein flächenüberdachender μ_3 -Chloroligand (Cl^i) durch Behandeln des Clustermonoanions mit Bis(trimethylsilyl)amin-Derivaten von Aminosubstituenten ersetzt wird. Außerdem – und das ist besonders wichtig – wird gezeigt, daß die μ_3 -imidofunktionalisierten Clusterkerne,

[*] Prof. Dr. P. Batail, Dr. S. Uriel, Dr. K. Boubekeur
Institut des Matériaux de Nantes
UMR 110 CNRS-Université de Nantes
2, rue de la Houssinière, F-44072 Nantes (Frankreich)
Telefax: Int. + 40373995
E-mail: batail@cnrs-imn.fr

Dr. J. Orduna
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza, E-50009 Zaragoza (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde von der CNRS, der Région Pays de Loire, vom Conseil Général de Loire Atlantique und von der Stadt Nantes gefördert. Wir danken der Siemens AG für die CCD-Röntgendiffraktionsdaten einer Verbindung.