

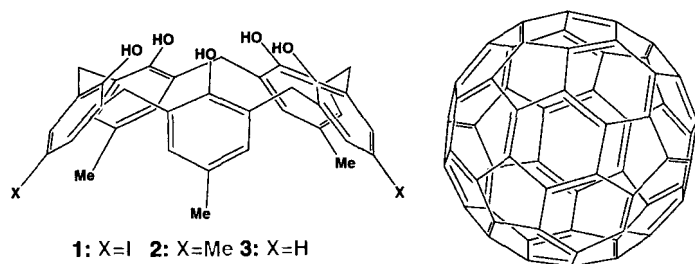
schriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-137“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

- [9] L. R. Sita, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *38*, 189.
 [10] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3.
 [11] M. S. Gordon, K. A. Nguyen, M. T. Carroll, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1247.
 [12] M. Weidenbruch, J. Schlaefke, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1994**, *104*, 1938; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1846.
 [13] R. Taylor, *Electrophilic Aromatic Substitution*, Wiley, Chichester, **1990**, Kap. 5.
 [14] J. Nagy, P. Hencsei, E. Zimonyi-Hegedus, *Hung. Period. Polytech. Chem. Eng.* **1974**, *18*(4), 275.

Ein supramolekularer Komplex von C₆₀ mit Calix[5]aren – Struktur im Kristall und in Lösung

Takeharu Haino, Manabu Yanase und Yoshimasa Fukazawa*

Buckminsterfulleren C₆₀ und verwandte Fullereene haben zu rasch zunehmenden, regen Forschungsaktivitäten geführt.^[1] Wegen seiner käfigartigen, ikosaedrischen Struktur ist C₆₀ ein sehr beeindruckendes Molekül, das als schwacher Elektronen-acceptor im festen Zustand Clathrate bildet.^[2] So konnte die selektive Bildung des Clathrats aus C₆₀ und Calix[8]aren hervorragend für die Trennung von C₆₀ und C₇₀ genutzt werden.^[3] Die Zahl supramolekularer Komplexe von C₆₀ in wässrigen Lösungen ist begrenzt;^[4] in organischen Lösungsmitteln wurden extrem schwache Charge-Transfer(CT)-Komplexe nachgewiesen.^[5] Vor kurzem wurde über die Bildung schwacher Einschlußverbindungen aus C₆₀ und Calix[6]aren berichtet.^[6] Wegen seiner glatten und dichtgepackten Oberfläche kann C₆₀ sogar in organischen Lösungsmitteln über schwache van-der-Waals-Kräfte gebunden werden, wenn ein geeignetes Wirtmolekül vorliegt. Wir berichten hier über das Bindungsverhalten des Calix[5]arens **1**^[7] als Wirtverbindung gegenüber C₆₀ in organischen Lösungsmitteln und stellen die Struktur der Einschlußverbindung im Kristall vor.



Bei Zugabe von **1** zu einer Lösung von C₆₀ wurde eine Farbänderung von violett nach blaßgelb beobachtet; außerdem nahm die Intensität der Schulter zu, die in der Absorptionsbande der Gastverbindung im Bereich 400–470 nm auftritt (Abb. 1). Sowohl der isosbestische Punkt bei 478 nm als auch

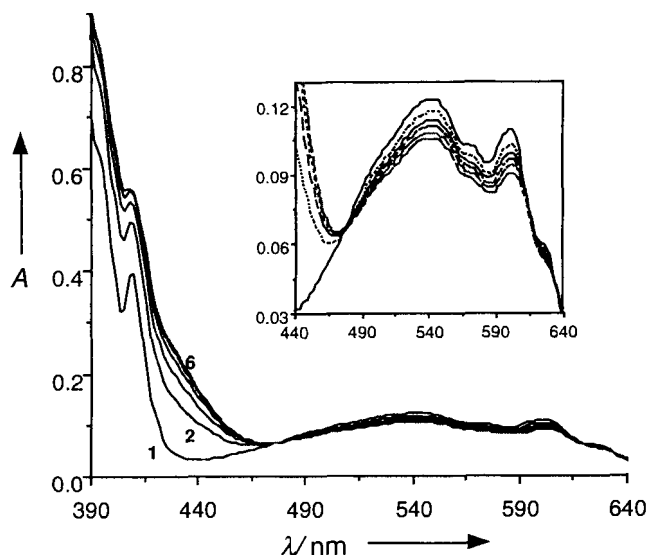


Abb. 1. Absorptionsspektren von C₆₀ (1.07×10^{-4} mol dm⁻³) in Gegenwart von **1** in CS₂; Konzentrationen von **1** für die Kurven (1)–(6) von unten nach oben: 0.0, 1.12, 2.23, 3.35, 4.46, 5.58×10^{-3} mol dm⁻³.

die Job-Auftragung sprachen für einen 1:1-Komplex in Lösung.^[8] Laut Assoziationskonstante des Komplexes (Tabelle 1), die nach der Benesi-Hildebrand-Methode ermittelt wurde, lag in allen Lösungsmitteln der 1:1-Wirt-Gast-Komplex vor. Unseres Wissens ist die Assoziationskonstante des Komplexes C₆₀ · **1** mit $2.1 \pm 0.1 \times 10^3$ dm³ mol⁻¹ die größte bekannte in organischen Solventien.

Tabelle 1. Assoziationskonstanten (in dm³ mol⁻¹), erhalten aus Titrationen von **1**–**3** mit C₆₀ bei 298 K ($\lambda = 430$ – 440 nm).

	Toluol	Benzol	CS ₂	<i>o</i> -Dichlorbenzol
1	2120 ± 110	1840 ± 130	660 ± 30	308 ± 41
2	1673 ± 70	1507 ± 84	600 ± 3	277 ± 14
3	588 ± 70	459 ± 74	284 ± 70	207 ± 11

Die Assoziationskonstanten sind lösungsmittelabhängig: Die Löslichkeit der Gastverbindung steigt in der Reihenfolge Benzol, Toluol, CS₂ und *o*-Dichlorbenzol. Die schwach solvatisierte Gastverbindung wird von der Wirtverbindung stark gebunden. Die Gibbs-Energien der Komplexbildung wurden gegen die logarithmierten Werte der Löslichkeit [mg mL⁻¹] der Gastverbindung^[1a] aufgetragen, wobei sich lineare Abhängigkeiten ergaben (Korrelationskoeffizienten R^2 : **1** 0.943, **2** 0.952, **3** 0.845). Demnach konkurriert in diesen unpolaren Solventien die Komplexbildung mit der Solvatisierung der Gastverbindung.

Die Assoziationskonstanten sind außerdem abhängig von den Substituenten der Wirtverbindungen und nehmen in jedem Lösungsmittel in der Reihenfolge **1** > **2** > **3** ab. Da das Gastmolekül ein schwacher Elektronenacceptor ist, spielen bei der Komplexbildung möglicherweise CT-Wechselwirkungen eine Rolle. Um dies zu prüfen, wurden die HOMO-Energien der Wirtmoleküle durch PM3-MO-Rechnungen ermittelt (**1** –8.819 eV, **2** –8.843 eV, **3** –8.875 eV). Die Auftragung der HOMO-Energien gegen die Gibbs-Energien ergab lineare Beziehungen für jedes Lösungsmittel (gemittelter Korrelationskoeffizient für die vier Lösungsmittel: $R^2 = 0.925 \pm 0.0032$).

[*] Prof. Dr. Y. Fukazawa, Dr. T. Haino, M. Yanase
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Hiroshima University
 1-3-1 Kagamiyama Higashi, Hiroshima-City 739 (Japan)
 E-mail: fukazawa@sci.hiroshima-u.ac.jp

Zwischen Wirt- und Gastmolekül sind auch van-der-Waals-Kräfte wirksam, zumal der Wirt mit dem am stärksten polarisierbaren Substituenten ($X = I$) den Gast am stärksten bindet. Durch Molekülmechanik-Rechnungen mit dem AMBER*-Programm (implementiert in MacroModel V.5.0)^[9] konnten die van-der-Waals-Wechselwirkungen abgeschätzt werden. Die relativen sterischen Assoziationsenergien sind für **1** –3.51, für **2** –2.33 und für **3** 0.0 kcal. Die Auftragung der Gibbs-Energien der Komplexbildung gegen die relativen sterischen Energien ergab sehr gute Korrelationen für jedes Lösungsmittel (R^2 : 0.951 für Toluol, 0.961 für Benzol, 0.975 für CS_2 und 0.998 für *o*-Dichlorbenzol). Somit spielen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastverbindung eine wichtige Rolle bei diesen Komplexbildungen.

Durch langsames Eindampfen einer Lösung aus **1** und einer äquimolaren Menge der Gastverbindung in CS_2 wurden violette Prismen der Einschlussverbindung erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse^[10] lieferte ein unerwartetes Ergebnis: Im Festkörper beträgt das Verhältnis von Wirtverbindung zu C_{60} 2:1! Das Gastmolekül ist in einem Hohlraum eingeschlossen, der von zwei Wirtmolekülen gebildet wird (Abb. 2). Wegen der Fehlorder-

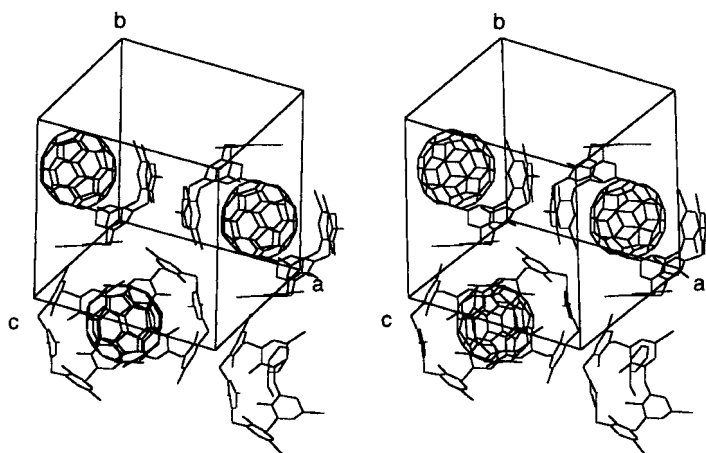


Abb. 2. Stereodarstellung der Kristallstruktur des 2:1-Komplexes von **1** mit C_{60} .

nung der beiden Iodatome, die im Mittel alle *para*-Positionen der fünf Phenylreste besetzen, resultiert für den Komplex $C_{60} \cdot (1)_2$ im Festkörper pseudo- D_{5d} -Symmetrie. Daher weist das Gastmolekül nur vier kristallographisch nicht-äquivalente C-Atome auf. Zwischen den sp^2 -hybridisierten C-Atomen des Gastmoleküls und den beiden Wirtmolekülen gibt es insgesamt 144 kurze interatomare Abstände, die kleiner als 4.0 Å sind. Dies läßt auf starke Bindungen im Komplex schließen.^[11]

Wenn die Struktur des 1:1-Komplexes in Lösung ähnlich ist wie die im Festkörper, wenn eines der beiden Wirtmoleküle fehlt, sollte eine durch die Komplexbildung induzierte Hochfeldverschiebung für die ^{13}C -Atome^[12] des Gastmoleküls auftreten. Mit unserer Ringstrom-Methode,^[13] basierend auf der röntgenographisch ermittelten Struktur, leiteten wir die lokalen anisotropen Beiträge der fünf Benzolringe der Calix[5]arene zu den ^{13}C -Verschiebungen für das eingeschlossene C_{60} ab. Wenn eines der beiden Wirtmoleküle weggelassen wird, reduziert sich die Symmetrie der Einschlussverbindung auf C_{5v} , und die Zahl der nichtäquivalenten C-Atome in C_{60} steigt von vier auf acht. Die durch die Komplexbildung verursachte Hochfeldverschiebung der Signale dieser acht kristallographisch verschiedenen

C-Atome wurde abgeschätzt; die berechneten Verschiebungen δ für die C-Atome sind (Zahl der C-Atome in Klammern): 2.83 (5), 2.61 (5), 1.56 (10), 0.79 (10), 0.50 (10), 0.38 (10), 0.33 (5), 0.31 (5); der Mittelwert für alle 60 C-Atome beträgt 1.044.

Wenn äquimolare Mengen der Gast- ($1.74 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) und der Wirtverbindung ($1.75 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) in CS_2 gelöst sind, beträgt die durch die Komplexbildung induzierte Verschiebung für C_{60} $\Delta\delta = 0.35$. Aus der Assoziationskonstanten kann abgeleitet werden, daß in Lösung 41 % der Gastmoleküle von Wirtmolekülen gebunden werden. Somit sollte die berechnete induzierte Verschiebung des Gastes $\delta = 0.43$ betragen. Die gute Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten induzierten Verschiebungen und den berechneten Werten stützt die angenommene Struktur der Einschlussverbindung in Lösung. Selbstverständlich sind hier alle C-Atome des Moleküls durch das schnelle Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht äquivalent.

Die Struktur des Komplexes aus **1** und C_{60} in Lösung wurde mit der Ringstrom-Methode, basierend auf Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse, abgeleitet. Bei der Komplexbildung in Lösung spielen van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekülen eine wichtige Rolle.

Eingegangen am 6. August 1996 [Z 9429]

Stichworte: Calixarene · Fullerene · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] a) A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, 1994; b) H. W. Kroto, *Science* **1988**, 242, 1139–1145; c) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354–358; d) W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 113–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 111–129.
- [2] a) O. Ermer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1339–1351; b) A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Lett.* **1992**, 1049–1052; c) M. F. Meidine, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1534–1537; d) J. W. Steed, P. C. Junk, J. L. Atwood, M. J. Barnes, C. L. Raston, R. S. Burkhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10346–10347.
- [3] a) T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1994**, 699–702; b) J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, 368, 229–231.
- [4] a) R. M. Williams, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, 111, 531–532; b) T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 604–606; c) Z. Yoshida, H. Takekuma, S. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1658–1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1597–1559.
- [5] a) R. J. Sension, A. Z. Szarka, G. R. Smith, R. M. Hochstrasser, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 185, 179–183; b) D. K. Palit, H. N. Ghosh, H. Pal, A. V. Sapre, J. P. Mittal, R. Seshadri, C. N. R. Rao, *ibid.* **1992**, 198, 113–117; c) Y.-P. Sun, C. E. Bunker, B. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9692–9699.
- [6] a) J. Averding, T. Budwach, W. Iwanek, I. Schlachter, G. Torres-Garcia, J. Mattay in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Hrsg.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapore, **1995**, S. 137–141; b) K. Araki, K. Akao, A. Ikeda, T. Suzuki, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 73–76.
- [7] a) C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; b) T. Haino, T. Harano, K. Matsumura, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5793–5796.
- [8] K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley, New York, **1987**, S. 142.
- [9] F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 440–467.
- [10] Kristallstrukturanalyse von $C_{60} \cdot (1)_2 \cdot 8H_2O$: $C_{136}H_{84}O_{18}I_4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 18.172(11)$, $b = 18.473(13)$, $c = 16.292(17)$ Å, $\beta = 89.98(7)^\circ$, $V = 5469(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.526 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(Cu_{K\alpha}) = 9.53 \text{ cm}^{-1}$; Datensammlung auf einem Rigaku-AFC6-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 1.54178$ Å bei 293(2) K im Scanmodus $\omega/2\theta$; 7732 gemessene Reflexe ($3.4 < \theta < 60.12^\circ$), davon 7511 unabhängig und 4601 gemessen mit $I_0 > 2\sigma(I_0)$; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR92), Verfeinerung bezüglich F_o^2 (SHELXL93), Wasserstoffatome isotrop und starr, 719 Parameter, $wR^2 = 0.416$ (beobachtete Reflexe), entsprechender Wert für Reflexe mit $|F_o| > 4.0\sigma(F_o)$ $R_1 = 0.168$; max./min. Restelektronendichte der letzten Differenz-Fourier-Synthese: 2.51 bzw. -1.08 e Å^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-162“ beim Cambridge Crystallographic Data

Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chem-crys.cam.ac.uk).

- [11] D. J. Cram, H.-J. Choi, J. A. Bryant, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7748–7765.
 [12] R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6965–6966.
 [13] a) Y. Fukazawa, K. Ogata, S. Usui, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8692–8693; b) Y. Fukazawa, K. Deyama, S. Usui, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5803–5806; c) Y. Fukazawa, S. Usui, K. Tanimoto, Y. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8169–8175; d) Y. Fukazawa, T. Hayashibara, Y. Yang, S. Usui, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3349–3352.

Spezifische Phenyl-Perfluorphenyl-Stapelwechselwirkungen: eine neue Strategie zum Aufbau supramolekularer Strukturen**

Geoffrey W. Coates, Alex R. Dunn,
 Lawrence M. Henling, Dennis A. Dougherty*
 und Robert H. Grubbs*

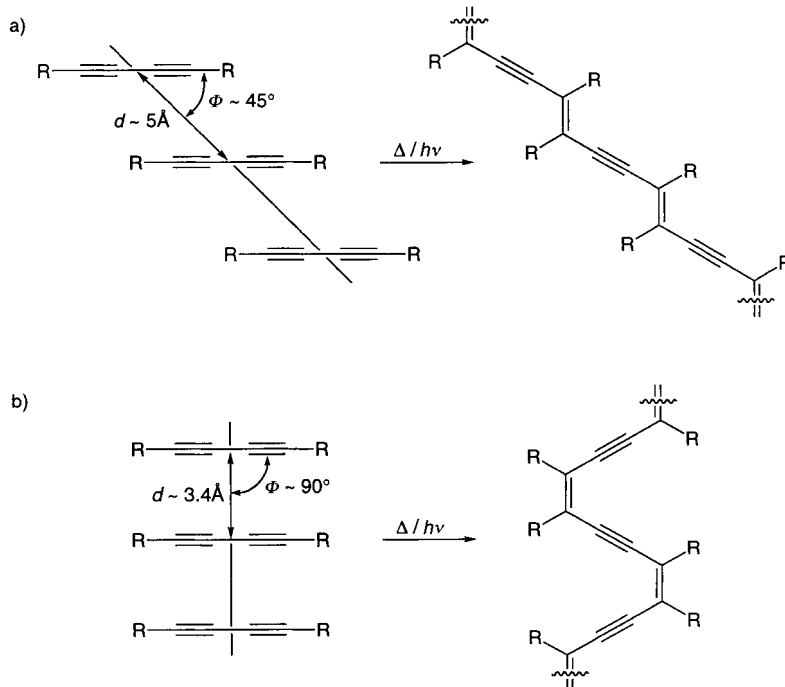
Nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen aromatischen Gruppen sind verantwortlich für unterschiedlichste Phänomene in Chemie und Biologie.^[1] Sie tragen zur Stabilisierung der DNA bei^[2,3] und spielen eine wichtige Rolle beim Erkennen von Proteinen und beim Aufbau ihrer Tertiärstruktur.^[4,5] Auch die Aggregation von Porphyrinen und aromatischen Makrocyclen in Lösung^[6,7] sowie die flüssigkristallinen Eigenschaften einiger arenhaltiger Moleküle können diesen Wechselwirkungen zugeschrieben werden.^[8] Darüber hinaus sind Aren-Aren-Wechselwirkungen am molekularen Erkennungsprozeß^[9–11] beteiligt und beeinflussen dessen Selektivität in flüssiger^[12,13] und fester^[14] Phase.

Zwar haben sich die Arbeiten über Stapelwechselwirkungen bei aromatischen Ringen hauptsächlich auf Phenylgruppen konzentriert, doch hat in letzter Zeit das Interesse an Wechselwirkungen zwischen Phenyl- und Perfluorphenylgruppen zugenommen.^[15–17] Patrick und Prosser stellten erstmals fest, daß eine 1:1-Mischung aus Benzol (Schmp. 5.5°C) und Hexafluorbenzol (Schmp. 4°C) einen Komplex bildet, der bei 24°C schmilzt.^[18] Während reines Benzol im Kristall in einer Edge-to-face-Struktur vorliegt,^[19] wurde für die Tiefsttemperaturphase von Benzol/Hexafluorbenzol eine Stapelstruktur mit alternierender Abfolge der Moleküle festgestellt.^[15,20,21] Diese ergibt sich vermutlich aus der Minimierung der elektrostatischen Abstoßung und der Maximierung der elektrostatischen Anziehung zwischen den Molekülen und nicht

aus Charge-Transfer-Wechselwirkungen.^[15,22,23] Aus der Ladungsverteilung des Benzols^[24] wird deutlich, daß ein negatives Potential unterhalb und oberhalb der Molekülebene vorliegt sowie ein positives in der Ringebene, welches an den Wasserstoffatomen konzentriert ist; Hexafluorbenzol weist dagegen eine umgekehrte Ladungsverteilung auf, d. h. sowohl Benzol als auch Hexafluorbenzol haben ähnlich große molekulare Quadrupolmomente, aber mit umgekehrtem Vorzeichen.^[15] Die Bedeutung der Elektrostatik bei diesen Wechselwirkungen wurde kürzlich durch die Arbeiten von Cozzi, Siegel et al. über die Rotationsbarriere in 1,8-Diarylnaphthalinen^[25,26] sowie durch theoretische Studien^[27,28] belegt.

Die Identifizierung und das detaillierte Verständnis von Wechselwirkungen in molekularen Kristallen ist eine Voraussetzung für die Weiterentwicklung des Kristall-Engineering.^[29,30] Solche Wechselwirkungen führen zu Strukturen, die auch als „supramolekulare Synthons“ beschrieben wurden.^[31] Besondere Bedeutung kommt ihnen in der topochemischen Reaktivität von Molekülen im Kristall zu. So ist die Kristallstruktur essentiell für die Festkörperpolymerisation von Butadiinen,^[32–34] bei denen schon geringfügige Änderungen in der Substitution des jeweiligen Monomers dramatische Folgen für deren Stapelung und damit auch deren Reaktivität haben können. Hier werden spezifische Phenyl-Perfluorphenyl-Wechselwirkungen beschrieben, die eine spezifische Anordnung der Diinmoleküle zur Folge haben, so daß eine Reaktion im Kristall möglich wird.

Eine Voraussetzung für eine effiziente topochemische Reaktion von 1,3-Dialkinen sind die geeigneten Monomerenstapel im Kristall mit einem Abstand d zwischen den Diinzentren von ca. 4.7–5.2 Å und einem Winkel ϕ zwischen Molekül- und Stapelachsen von ca. 45° (Schema 1 a).^[35,36] Wasserstoffbrücken und/oder die stufenförmige Anordnung von aromatischen Gruppen treten häufig in Kristallen auf, bei denen eine Polymerisation möglich ist; allerdings können schon geringfügige Strukturänderungen im Monomer zu nichtpolymerisierbaren Verbindungen führen. Eine Polymerisation, die normalerweise an einer Farbänderung erkennbar ist, kann durch Wärme, UV- oder



Schema 1. Diinpolymerisation zur Herstellung a) eines *trans*-Polybutadiäns und b) eines *cis*-Polybutadiäns.

[*] Prof. Dr. D. A. Dougherty, Prof. Dr. R. H. Grubbs
 Dr. G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling
 The Arnold and Mabel Beckman Laboratory of Chemical Synthesis
 Division of Chemistry and Chemical Engineering
 California Institute of Technology Pasadena
 CA 91125 (USA)
 Telefax: Int. + 818/564-9297
 E-mail: rhg@starbase1.caltech.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (N. S. F.) gefördert. G. W. C. dankt der N. S. F. für ein Postdoktorandenstipendium und A. R. D. dem California Institute of Technology für ein Summer-Undergraduate-Research-Fellowship (SURF). Wir danken Dr. J. Greaves für die Aufnahme der Massenspektren und Prof. Dr. D. J. Sandman für hilfreiche Diskussionen.