

nacktem F^- , HF , HF_2^- , CCl_3^- und $:CCl_2$ intakt. Die Rolle des Palladiums beschränkt sich in unserem System auf die eines Trägers von F^- , das nach Freisetzung als starkes Nucleophil oder starke Base reagieren kann. Ungewöhnlich hohe Konzentrationen des Fluorids lassen sich leicht erreichen, indem man einfach die beiden nicht hygroskopischen Reaktanten in einem trockenen, wenig polaren Lösungsmittel in Lösung bringt. Darüber hinaus läßt sich die Fluoridkonzentration durch Variation des Stoffmengenverhältnisses von Fluoropalladium-Komplex zu $[PPN]Cl$ sehr genau einstellen.

Aus den Ergebnissen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1) Für die Darstellung hochreaktiver nackter F^- -Ionen wurde ein neues Verfahren entwickelt; 2) Vorsicht ist geboten bei Untersuchungen von Anionen-Austauschreaktionen an Fluorometall-Komplexen in chlorierten aliphatischen Lösungsmitteln; 3) die Reaktivität des nackten Fluorids scheint von der Beschaffenheit seines Gegenions abzuhängen. So fluoriert wasserfreies $[Me_4N]F$ zwar leicht Chloroform, reagiert aber mit CH_2Cl_2 langsamer zu CH_2ClF .^[11] Das HF_2^- -Ion ist in Lösungen von Methylurotropiniumfluorid in Dichlormethan oder Chloroform die einzige ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachweisbare Spezies.^[8] Unser Pd-F/ $[PPN]Cl$ -System fluoriert CH_2Cl_2 glatt zu einer Mischung aus CH_2ClF und CH_2F_2 , während in der langsameren Reaktion mit Chloroform nur geringe Mengen fluorierter Methane entstehen.

Experimentelles

Die chlorierten Lösungsmittel wurden im Vakuum von P_2O_5 in ein 5 mm-NMR-Rohr überführt, das den Fluoropalladium-Komplex und $[PPN]Cl$ enthielt. Das NMR-Rohr wurde unter Stickstoff abgeschmolzen und in den Probenkopf eines Varian VXR-200-NMR-Spektrometers eingebracht. Da der Palladiumkomplex vollständig umgesetzt war, wurde in einem Experiment der reine Chlorokomplex $[(Ph_3P)_2Pd(Cl)Ph]$ aus dem Reaktionsgemisch in einer Ausbeute von 96% isoliert; seine 1H - und ^{31}P -NMR-Daten waren identisch mit denen einer authentischen Probe.

Eingegangen am 13. Oktober 1997 [Z11030]

Stichwörter: Fluorierungen • Fluor • Fluorid-Ionen • Palladium

- [1] K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, R. Bau, J. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7619.
- [2] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1372.
- [3] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 292.
- [4] K. O. Christe, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2850, zit. Lit.
- [5] K. O. Christe, E. C. Kurtis, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, W. W. Wilson in *Inorganic Fluorine Chemistry Toward the 21st Century* (Hrsg.: J. S. Thrasher, S. H. Strauss), ACS Symp. Ser. 555, American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1994**.
- [6] K. M. Harmon, B. A. Southworth, K. E. Wilson, P. K. Keefer, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7294.
- [7] A. R. Mahjoub, X. Zhang, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 261.
- [8] R. Z. Gnann, R. I. Wagner, K. O. Christe, R. Bau, G. A. Olah, W. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 112.
- [9] J. P. Flemming, V. V. Grushin, **1997**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] S. L. Fraser, M. Yu. Antipin, V. N. Khroustalyov, V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4769.

- [11] K. O. Christe, W. W. Wilson, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *47*, 117.
- [12] Aufgrund der geringeren Affinität von Br^- und insbesondere I^- gegenüber dem Pd-Zentralatom waren die F^- -Konzentrationen in diesen Versuchen geringer, so daß die Reaktionen auch langsamer abließen (1–3 Tage).
- [13] Für ein Beispiel einer S_N2 -Reaktion mit CH_2Cl_2 siehe: S. Bekkevold, I. Svorstøl, H. Hoiland, J. Songstad, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1983**, *37*, 935.
- [14] a) *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II: a Critical Review* (Hrsg.: M. Hudlicky, A. E. Pavlath), American Chemical Society, Washington, DC, USA, **1995**; b) *Organofluorine Chemistry. Principles and Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow), Plenum, New York, USA, **1994**; c) K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2. Aufl. VCH, Weinheim, **1993**.
- [15] a) Die Fluorierung von CH_2Cl_2 mit MF ist seit über 100 Jahren bekannt: C. Chabrie, *Compt. Rend.* **1890**, *110*, 1202. Die Reaktion von KF mit CH_2Cl_2 in Ethylenglykol ergibt CH_2ClF (19%) und CH_2F_2 (17%). Eine Tabelle, die diese und verwandte Reaktionen zusammenfaßt, ist enthalten in: R. D. Chambers, *Fluorine Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1973**, S. 22. Alle diese Prozesse erfordern sehr drastische Bedingungen.
- [16] a) Die Fluorierung von CH_2Cl_2 mit Übergangsmetallfluoriden in *höchster Oxidationsstufe* (W. W. Dukat, J. H. Holloway, E. G. Hope, M. R. Rieland, P. J. Townson, R. L. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1429) und Oxofluoriden (J. H. Holloway, E. G. Hope, P. J. Townson, R. L. Powell, *J. Fluorine Chem.* **1996**, *76*, 105) erfolgt unter milden Bedingungen.
- [17] Ein Triplett bei $\delta = -163$ mit $J_{D,F} = 18.8 \text{ Hz}^{[11]}$ von DF_2^- wurde beobachtet, wenn $CDCl_3$ anstelle von $CHCl_3$ verwendet wurde.
- [18] Die Reaktivität von CH_mCl_n nimmt in S_N2 -Reaktionen in der Reihenfolge CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 ab: in der gleichen Reihenfolge steigt sie in halophilen Prozessen. Siehe N. S. Zefirov, D. A. Makhon'kov, *Chem. Rev.* **1982**, *82*, 615.
- [19] E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1993**.

In verbrückte Calix[5]arenmoleküle verpackte Fullerene**

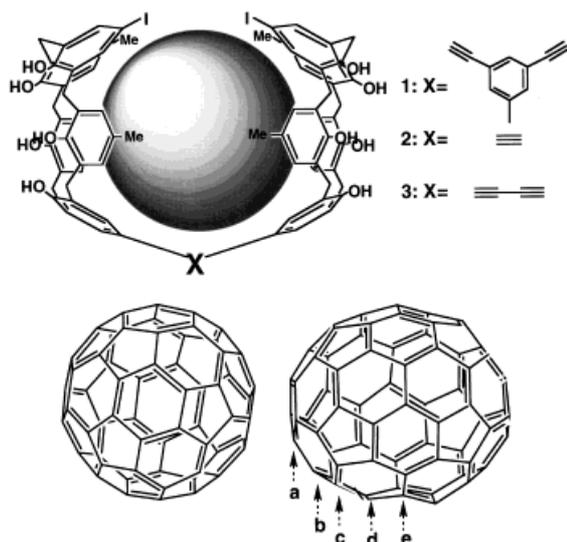
Takeharu Haino, Manabu Yanase und Yoshimasa Fukazawa*

Die Entwicklung von Wirtmolekülen, die Fullerene einschließen, ist für die direkte Reinigung von Fullerenen interessant,^[1] obwohl sie auch chromatographisch getrennt und gereinigt werden können.^[2] Die selektive Bildung eines Clathrates von *p-tert*-Butylcalix[8]aren mit C_{60} wurde bereits erfolgreich bei der Isolierung von C_{60} eingesetzt.^[1a,b] Dieses Clathrat hat eine micellenförmige Struktur, und der Wirt schließt sowohl C_{60} als auch C_{70} ein. Die Selektivität $C_{60}:C_{70}$ ist dabei etwa 5:1.^[1c] Daher ist die Entwicklung und Synthese von Wirtmolekülen mit umgekehrter Selektivität von besonderem Interesse. Wir berichteten, daß Calix[5]arene Rezeptoren sind, die in organischen Lösungsmitteln mit C_{60} eine starke

[*] 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)
Fax: (+81)824-24-0724
E-mail: fukazawa@sci.hiroshima-u.ac.jp

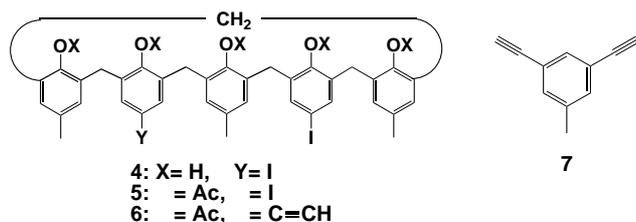
[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area (09238239) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur unterstützt.

Wechselwirkung eingehen^[3] und kristalline Komplexe mit Wirt:Gast-Stöchiometrien von 1:1 und 2:1 bilden.^[4] Die Struktur des kristallinen 2:1-Komplexes lieferte uns Anregungen, wie geeignete Verknüpfungseinheiten in formselektiven Rezeptoren aus zwei Calix[5]areneinheiten aussehen müssen, um definierte Hohlräume zu erhalten. Wir entwickelten daraufhin Wirtmoleküle für Fullerene, die bevorzugt C₇₀ statt C₆₀ einschließen. Hier berichten wir über die Synthese der Wirtmoleküle **1–3** und ihr Bindungsverhalten gegenüber C₆₀ und C₇₀ (Schema 1).



Schema 1. Strukturen von **1–3**, C₆₀ und C₇₀.

Ausgangsverbindung der Synthese der Rezeptoren war das leicht zugängliche Calix[5]arenderivat **4**,^[3] das in das Pentaacetat **5** überführt wurde. Eine Kupplungsreaktion zwischen **5** und **7** lieferte nach Abspaltung der Acetylgruppen den gewünschten Rezeptor **1** in hoher Ausbeute. Die Pd-kataly-



sierte Reaktion von **5** mit Trimethylsilylacetylen ergab nach Abspaltung der Trimethylsilylgruppe die Verbindung **6**. Der Rezeptor **2** wurde aus **5** und **6** unter Pd⁰-Katalyse hergestellt, wobei ebenfalls im letzten Schritt die Schutzgruppen entfernt wurden. Die oxidative Kupplung von zwei Molekülen **6** mit Kupferacetat lieferte nach Abspaltung der Acetylgruppen den Rezeptor **3**.

Unseres Wissens nach ist die Bindungskonstante des Komplexes aus C₆₀ und dem Wirt **1** in Toluol mit $(76 \pm 5) \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ die größte, die jemals in organischen Lösungsmitteln beobachtet wurde (Tabelle 1). Sie ist mehr als 36mal größer als der entsprechende Wert von C₆₀ und **4** in Toluol

Tabelle 1. Bindungskonstanten [$\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$] der Komplexe von **1–3** mit Fullerenen.

Lösungsmittel	Fulleren	1	2	3
Toluol	C ₆₀	$(76 \pm 5) \times 10^3$	$(83 \pm 2) \times 10^2$	$(27 \pm 1) \times 10^2$
	C ₇₀	$(163 \pm 16) \times 10^3$	$(85 \pm 13) \times 10^3$	$(55 \pm 2) \times 10^2$
Benzol	C ₆₀	$(47 \pm 2) \times 10^3$	$(57 \pm 2) \times 10^2$	$(30 \pm 1) \times 10^2$
	C ₇₀	$(72 \pm 7) \times 10^3$	$(49 \pm 1) \times 10^3$	$(41 \pm 5) \times 10^2$
CS ₂	C ₆₀	$(54 \pm 8) \times 10^2$	$(15 \pm 1) \times 10^2$	$(67 \pm 1) \times 10$
	C ₇₀	$(96 \pm 3) \times 10^2$	$(66 \pm 2) \times 10^2$	$(103 \pm 4) \times 10$
o-Dichlorbenzol	C ₆₀	$(30 \pm 2) \times 10^2$	$(12 \pm 1) \times 10^2$	$(44 \pm 5) \times 10$
	C ₇₀	$(41 \pm 1) \times 10^2$	$(190 \pm 2) \times 10$	$(49 \pm 2) \times 10$

($(2.1 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$),^[3] was eindeutig zeigt, daß die beiden Calix[5]arenhohlräume effektiv miteinander kooperieren. Die Bindungskonstanten der Komplexe aus Wirtmolekül und C₆₀ sind lösungsmittelabhängig und fallen in der Reihenfolge Toluol \geq Benzol $>$ CS₂ $>$ 1,2-Dichlorbenzol.

Alle verbrückten Wirtmoleküle schließen C₇₀ gegenüber C₆₀ bevorzugt ein (Tabelle 1). Die Bindungskonstante des Komplexes aus **1** und C₇₀ ist mit $(163 \pm 16) \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ in Toluol am größten. Die Selektivität C₇₀:C₆₀ des Wirtes **2** ist mit einem Wert von 10.2 in Toluol am größten, nimmt jedoch in Abhängigkeit vom Lösungsmittel ab (Benzol: 8.6; CS₂: 3.6; 1,2-Dichlorbenzol: 1.6). Die gleiche Tendenz wird auch für die anderen Wirte (**1** und **3**) beobachtet, obwohl die Selektivitäten hier kleiner waren als bei **2**.

Um Informationen über die Orientierung der eingeschlossenen Gastmoleküle im Hohlraum zu erhalten, wurden ¹³C-NMR-Spektren von C₇₀ in Gegenwart und in Abwesenheit von **1** aufgenommen. Die durch die Komplexbildung verursachten Verschiebungen der Signale der fünf Gruppen von äquivalenten C-Atomen von C₇₀ wurden experimentell aus den Differenzen ($\Delta\delta$) der chemischen Verschiebungen erhalten. Der größte $\Delta\delta$ -Wert in Richtung Hochfeld wird dabei für die C-Atome an den Polen von C₇₀ beobachtet ($\Delta\delta = 1.77$ (a); vgl. Schema 1). Für die anderen C-Atome werden in Richtung der äquatorialen Positionen immer kleinere Verschiebungen der Signale erhalten ($\Delta\delta = 1.55$ (b); 1.16 (c); 0.81 (d); 0.69 (e); vgl. Schema 1). Dies deutet darauf hin, daß die C-Atome an den Polen am tiefsten im Hohlraum lokalisiert sind. Allgemein hängen die durch Komplexbildung induzierten Verschiebungen $\Delta\delta$ für jede Gruppe von äquivalenten C-Atomen von der Orientierung des Gastmoleküls innerhalb des Hohlraums ab. Sie wurden durch Molekülmechanik-Rechnungen mit Hilfe des AMBER*-Kraftfeldmodells bestimmt,^[5] indem die lokalen, anisotropen magnetischen Beiträge der elf Arenringe des Wirtes aufsummiert wurden. Dabei verwendeten wir unser Programm, mit dem Beiträge des Ringstroms zur chemischen Verschiebung ermittelt werden.^[6] Für die Struktur mit der niedrigsten Energie (A, Abb. 1) ist die berechnete induzierte Verschiebung für die äquatorialen C-Atome am geringsten. In der Struktur mit der zweitniedrigsten Energie (B, Abb. 1) ist der entsprechende Wert ($\Delta\delta = 1.202$) jedoch größer als der für die C-Atome an den Positionen d ($\Delta\delta = 1.119$) und c ($\Delta\delta = 1.185$). Offensichtlich ist es nicht möglich, die Struktur B in Einklang mit der beobachteten Tendenz der induzierten Verschiebungen $\Delta\delta$ zu bringen. Da Molekülmechanik-Rechnungen lediglich die

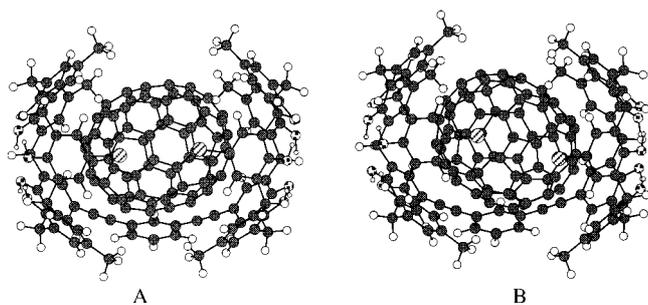


Abb. 1. Für die Berechnung der chemischen Verschiebungen angenommene Strukturen des supramolekularen Komplexes von **1** mit C₇₀.

„eingefrorenen“ Strukturen liefern, muß der Effekt der thermischen Bewegung mit einbezogen werden. Um sowohl die Dynamik der Wirts- als auch der Gastmoleküle zu berücksichtigen, wurden Moleküldynamik-Simulationen mit Hilfe des stochastischen dynamischen Modells bei 300 K durchgeführt.^[5] Die Berechnung einer 2000 ps-Simulation offenbarte eine schnelle Bewegung des Gastmoleküls innerhalb des Wirthohlraumes. Die gemittelten induzierten Verschiebungen der C-Atome des Gastmoleküls wurden anhand von 500 Strukturen bestimmt, die alle 4 ps während der Simulationsperiode beobachtet wurden. Die berechneten induzierten Verschiebungen^[7] ($\Delta\delta = 1.651$ (a); 1.376 (b); 1.159 (c); 0.920 (d); 0.834 (e)) stimmen hervorragend mit den beobachteten Werten überein (Korrelationskoeffizient: $R^2 = 0.984$). Somit erwiesen sich die Moleküldynamik-Simulationen als sehr effizient, um Struktur und Bewegung des supramolekularen Komplexes mit unpolaren Gastmolekülen wie Fullerenen wiederzugeben.

Eingegangen am 28. Oktober 1997 [Z11096]

Stichwörter: Calixarene · Fullerene · Moleküldynamik · Ringstrommethode · Wirt-Gast-Chemie

[1] a) J. L. Atwood, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Nature* **1994**, 368, 229–231; b) T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1994**, 699–702; c) C. L. Raston, J. L. Atwood, P. J. Nichols, I. B. N. Sudria, *Chem. Commun.* **1996**, 2615–2616; d) A. Ikeda, M. Yoshimura, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2107–2110; e) K. Araki, A. Akao,

A. Ikeda, T. Suzuki, S. Shinkai, *ibid.* **1996**, 37, 73–76; f) R. M. Williams, J. W. Verhoeven, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, 111, 531–532; g) T. Andersson, K. Nilsson, M. Sundahl, G. Westman, O. Wennerström, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 604–606; h) Z. Yoshida, H. Takekuma, S. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1658–1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1597–1660; i) T. Suzuki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 249–252; j) A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5455–5457; k) T. Andersson, G. Westman, G. Stenhagen, M. Sundahl, O. Wennerström, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 597–600; l) F. Diederich, J. Effing, U. Jonas, L. Jullien, T. Plesniviy, H. Ringsdorf, C. Thilgen, D. Weinstein, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1683–1686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1599–1602; m) A. Izuoka, T. Tachikawa, T. Sugawara, Y. Saito, H. Shinohara, *Chem. Lett.* **1992**, 1049–1052; n) J. W. Steed, P. C. Junk, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10346–10347; o) J. L. Atwood, M. J. Barnes, M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **1996**, 1449–1450.

[2] a) R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1423–1425; b) J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shibata, R. J. Saykally, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 6250–6252; c) K. Jinno, T. Uemura, H. Ohta, H. Nagashima, K. Itoh, *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2650–2654; d) H. Nagashima, H. Terasaki, Y. Saito, K. Jinno, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 4966–4967.

[3] T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 288–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 259–260.

[4] T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 3739–3743.

[5] AMBER* wurde in MacroModel V.5.5 implementiert: F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Cauffield, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 440–467.

[6] 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.

[7] Unser Programm, mit dem Beiträge des Ringstroms zur chemischen Verschiebung ermittelt werden, wurde ursprünglich entwickelt, um eine induzierte Verschiebung von Protonensignalen ($\Delta\delta^1\text{H}$) berechnen zu können. Durch Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Werten von Benzol ermittelten wir, daß die induzierten Verschiebungen für die ¹³C-Signale durch Multiplikation von $\Delta\delta^1\text{H}$ mit 0.6 ($\Delta\delta^{13}\text{C} = 0.6\Delta\delta^1\text{H}$) erhalten werden können. Den Grund für die niedrigeren $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Werte liefert der paramagnetische Term, der bei der chemischen Verschiebung von ¹H vernachlässigt werden kann, jedoch signifikant zur chemischen Verschiebung von ¹³C beiträgt.^[8] Die unkorrigierten Werte der fünf Gruppen äquivalenter C-Atome im C₇₀ in Anwesenheit von **1** sind: $\Delta\delta = 2.74(26)$ (a); 2.29(21) (b); 1.93(11) (c); 1.53(16) (d); 1.39(26) (e).

[8] a) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **1950**, 78, 699–703; b) F. A. Bovey, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1988**, S. 88–93.