

- [13] R. Demuth, Dissertation, Universität Köln, 1998.
 [14] M. Bröring, Dissertation, Universität Köln, 1996.
 [15] Der bei einfachen Porphyrinen relativ langsame Einbau von Cu^{II}- und Zn^{II}-Ionen wird bei supramolekularen Komplexen von *meso*-Tetraakis(4-N-methylpyridyl)porphyrin (an Polyglutamat) erheblich schneller; E. Bellacchio, S. Gurrieri, R. Lauceri, A. Magri, L. M. Scolaro, R. Purrello, A. Romeo, *Chem. Commun.* **1998**, 1333.
 [16] Die in Lösung nebeneinander vorliegenden (Pyridin)zink-Komplexe von (*E*)- und (*Z*)-Octaethylisoporphycen (**12** bzw. **13**) werden in zwei Arten von Kristallen erhalten, von denen die eine einheitlichen Komplex **13** und die andere ein ca. 1:1 Gemisch der Komplexe **12** und **13** enthält. Wie es bei den entsprechenden Palladiumkomplexen der Fall ist,^[8] unterscheiden sich **12** und **13** nur in den Strukturparametern der C₃-Einheit.

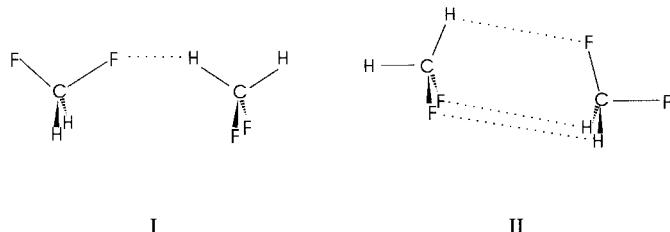
Die C-F...H-C-„Anti-Wasserstoffbrückenbindung“ in der Gasphase: mikrowellenspektroskopisch ermittelte Struktur des Difluormethan-Dimers**

Walther Caminati,* Sonia Melandri, Paolo Moreschini und Paolo G. Favero

Die rotationsaufgelöste Spektroskopie hat sich in Verbindung mit Überschallstrahl-Expansionen^[1] als sehr hilfreich erwiesen, wenn es gilt, genaue Informationen über die Struktur, Dynamik und Energetik von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu erhalten.^[2] Daten dieser Art liegen für die Verknüpfungen O-H···O, O-H···N, O-H···S, O-H···π, N-H···N, N-H···O, X-H···N und X-H···O vor (X=F, Cl, CN).^[3] Vor wenigen Jahren entwickelten wir die Methode der Freistrahlg-Millimeterwellen-Absorptionspektroskopie zur Untersuchung von molekularen Komplexen;^[4] durch Messungen an 1:1-Komplexen mit Wasser durch hochauflösende Spektroskopie gelangten wir damit erstmals zu Daten über die Solvatation von Ethern,^[5] cyclischen Aminen^[6] und Diazinen.^[7]

Bei unseren Untersuchungen an dem Komplex von Difluormethan (DFM) mit Wasser^[8] fiel uns kürzlich neben dem Spektrum von DFM-H₂O eine Gruppe äquidistanter Linien im R-Zweig vom Typ μ_a auf. Diese Linien traten unabhängig davon auf, ob Argon oder Neon als Trägergas verwendet wurde, und sie verschwanden nicht, wenn das Wasser aus dem System entfernt wurde. Ferner erschienen sie nur bei einem Staudruck >300 mbar (siehe *Experimentelles*), was dem

typischen Verhalten von wasserstoffverbrückten Komplexen entspricht. In Anbetracht dieser Befunde ordneten wir das beobachtete Spektrum (DFM)₂ zu, dem Dimer von DFM, in dem möglicherweise aliphatische Wasserstoffatome als Protonendonoren auftreten. Dies ist zwar ungewöhnlich, wird aber verständlich, wenn elektronegative Substituenten wie Halogenatome an das Kohlenstoffatom gebunden sind und die aliphatischen Wasserstoffatome dadurch sauren Charakter erlangen. DFM, in dem jeweils zwei Wasserstoff- und Fluoratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, kann somit als doppelter Protonendonator und -acceptor fungieren; ähnlich wie Wasser^[9] kann DFM ein wasserstoffverbrücktes Dimer bilden. Gleichzeitig ist es klein genug für Ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau. Auf der Geometrie von isoliertem DFM basierende Modellrechnungen^[10] ergaben, daß die Konformationen **I** und **II** von (DFM)₂ Rotationskonstanten haben können, die mit den beobachteten Bandenabständen im Einklang stehen.

**I****II**

Die 37 gemessenen Rotationsfrequenzen (siehe Hintergrundinformationen) wurden in der Darstellung **I** von Watsons reduziertem Hamilton-Operator „S“ approximiert,^[11] wobei die in Tabelle 1 wiedergegebenen spektroskopischen Konstanten erhalten wurden. Ebenfalls angegeben sind die planaren Trägheitsmomente, aus denen sich die Massenausdehnung entlang der Hauptachsen ergibt. Der Wert für P_{bb} entspricht etwa der Summe der P_{aa} - und P_{cc} -Werte von isoliertem DFM. Dies bedeutet, daß die Ausdehnung des Dimers entlang den *b*-Achsen den summierten Beiträgen einer CH₂- und einer CF₂-Gruppe entspricht und daß das Dimer eine Symmetrieebene hat, vereinbar mit beiden Konformeren **I** und **II**.

Tabelle 1. Spektroskopische Konstanten von (DFM)₂ (**I**-Darstellung, „S“-Reduktion).^[a]

<i>A</i> [MHz]	6447.7(22) ^[b]
<i>B</i> [MHz]	1290.238(8)
<i>C</i> [MHz]	1234.614(10)
<i>D_J</i> [kHz] ^[c]	1.796(6)
<i>D_{JK}</i> [kHz]	42.6(2)
<i>H_{JK}</i> [Hz]	-0.86(18)
<i>N</i>	37
σ [MHz]	0.11
<i>P_{aa}</i> [$\mu\text{Å}^2$]	361.327
<i>P_{bb}</i> [$\mu\text{Å}^2$]	48.014 ^[d]
<i>P_{cc}</i> [$\mu\text{Å}^2$]	30.367

[a] *A*, *B*, *C*: Rotationskonstanten; *D_J*, *D_{JK}*, *H_{JK}*: Zentrifugaldehnungskonstanten; *N*: Zahl der Übergänge; σ : Standardabweichung; *P_{aa}*, *P_{bb}*, *P_{cc}* = planare Trägheitsmomente. [b] Standardabweichungen in Klammern. [c] Die verbleibenden Zentrifugaldehnungsparameter vierten und sechsten Grades wurden auf Null gesetzt, da sie aus dem Datenmaterial nicht zu bestimmen waren. [d] Entspricht der Summe von *P_{aa}* (46.037 $\mu\text{Å}^2$) und *P_{cc}* (1.651 $\mu\text{Å}^2$) von isoliertem DFM.

[*] Prof. W. Caminati, Dr. S. Melandri, Dr. P. Moreschini,

Prof. P. G. Favero

Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“ dell’Università

Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)

Fax: (+390) 051-259456

E-mail: caminati@ciam.unibo.it

[**] Wir danken Herrn A. Millemaggi für technische Hilfe und dem Ministero dell’Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica sowie dem C.N.R. für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Unter der Annahme, daß sich die Geometrie von DFM bei der Dimerisierung nicht verändert, versuchten wir, aus den experimentell bestimmten Rotationskonstanten eine plausible r_0 -Struktur für den Schwingungsgrundzustand zu ermitteln. Dies war für die Form **I** nicht möglich, da hierfür ein unrealistisch kurzer Abstand für die C-H···F-C-Bindung erforderlich gewesen wäre (weniger als 1.5 Å). Für die Spezies **II** hingegen konnten vernünftige Werte für die Parameter α , β und r gefunden werden (Abbildung 1). Sie sind in Tabelle 2 zusammen mit den Längen der Wasserstoffbrückenbindung wiedergegeben.

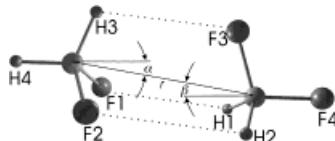


Abbildung 1. Schematische Darstellung des dreifach wasserstoffverbrückten Konformers **II** von $(\text{DFM})_2$ (stabilstes Konformer). α und β sind die Winkel zwischen der C-C-Verbindungslinie und den Verlängerungen der H4-C- bzw. der F4-C-Bindung.

Tabelle 2. Parameter der Wasserstoffbrückenbindungen in $(\text{DFM})_2$ (siehe Abbildung 1).

	$r_0^{[a]}$	ab initio ^[b]
r [Å]	3.55(1)	3.524
α [°]	8.3(5)	10.6
β [°]	10.5(7)	12.4
H1-F1 [Å]	2.759	2.734 ^[c]
H3-F3 [Å]	2.628	2.588

[a] C_s -Symmetrie. [b] Geringfügig verzerrt gegenüber der C_s -Symmetrie ($C_a\text{F}_3\text{-C}_b\text{H}_3 = 2.1^\circ$). [c] Mittelwert der geringfügig verschiedenen Werte für H1-F1 und H2-F2.

Diese Ergebnisse konnten durch Ab-initio-Rechnungen auf dem MP2/6-31 + G(d,p)-Niveau bestätigt werden.^[12] In Übereinstimmung mit dem Konformer **II** wurde nur ein Energiedreieck gefunden. Die berechneten Strukturparameter der Wasserstoffbrückenbindung sind zum Vergleich ebenfalls in Tabelle 2 angegeben.

In „normalen“ Wasserstoffbrückenbindungen wird die A-H-Bindung verlängert (A-H ist der Protonendonator), und die $\nu_{\text{A}-\text{H}}$ -Bande erfährt bei der Bildung einer gewöhnlichen Wasserstoffbrücke A-H···B eine Rotverschiebung; Hobza et al. beobachteten jedoch kürzlich, daß in einigen Fällen das Gegenteil passiert, wobei es zur Bildung von „Anti-Wasserstoffbrückenbindungen“ kommt.^[13] Ab-initio-Rechnungen deuten für $(\text{DFM})_2$ darauf hin, daß die C-H-Bindungslänge

bei der Bildung der C-H···F-C-Brücke abnimmt und die C-H-Streckschwingungsfrequenzen ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$) einer Blauverschiebung unterliegen. Auf der Grundlage dieser Befunde, die in Tabelle 3 zusammengefaßt sind, können wir die C-H···F-C-Bindung in $(\text{DFM})_2$ als eine Anti-Wasserstoffbrückenbindung klassifizieren.

Betrachtet man die Geometrie und die Symmetrie des Komplexes, so ist anzunehmen, daß die Streckbewegung, die zu seiner Dissoziation führt, weitgehend parallel zur a -Achse erfolgt. Das ermöglicht eine Abschätzung der Kraftkonstante k_s der Streckschwingung mit der Näherungsgleichung (1),^[14]

$$k_s = 16\pi^4 (\mu_D R_{\text{CM}})^2 [4B_D^4 + 4C_D^4 - (B_D - C_D)^2(B_D + C_D)^2]/(h D_J) \quad (1)$$

in der μ_D , R_{CM} und D_J die reduzierte Masse, der Abstand zwischen den Massenzentren bzw. die Zentrifugaldehnungskonstante erster Ordnung sind. So wurde der Wert $k_s = 6.25 \text{ N m}^{-1}$ erhalten, der der Frequenz einer harmonischen Streckschwingung von 64 cm^{-1} entspricht. Mit der Annahme einer Lennard-Jones-Potentialfunktion und der Näherungsgleichung (2) wurde die Dissoziationsenergie zu 6.6 kJ mol^{-1} berechnet.^[15]

$$E_D = 1/72 k_s R_{\text{CM}}^2 \quad (2)$$

Diese Dissoziationsenergie entspricht einer Bindungsenergie von 2.2 kJ mol^{-1} für jede C-H···F-C-Brücke. Dieser Wert ist wesentlich kleiner als die Bindungsenergie (8.7 kJ mol^{-1}) der O-H···F-C-Bindung in $\text{DFM}\text{-H}_2\text{O}$,^[8] aber durch den „kooperativen Effekt“ der drei schwachen C-H···F-C-Brücken wird der Komplex so stabil, daß er mit unserer Methode detektiert werden kann.

Soweit wir wissen, ist dies der erste Bericht über ein so kleines dreifach wasserstoffverbrücktes Dimer und über die C-H···F-C-Wasserstoff- (oder Anti-Wasserstoff-) -brückenbindung. Genaue Daten über die Konformation, die Geometrie und die Dissoziationsenergie konnten aus dem Rotationsspektrum erhalten werden. Ab-initio-Rechnungen liefern Anhaltspunkte dafür, daß die Wasserstoffbrücken-Eigenschaften von Anti-Wasserstoffbrückenbindungen haben.

Experimentelles

Das Stark- und pulsmodulierte Freistrahl-Absorptions-Millimeterwellenspektrometer (60–78 GHz) wurde bereits beschrieben.^[4, 16] Das Dimer wurde erzeugt, indem ein Gemisch aus etwa 5 Mol-% DFM in Argon (oder Neon) bei Raumtemperatur und einem Staudruck von 0.8 mbar durch eine Düse mit einem Durchmesser von 0.35 mm gepulst auf ca. 5×10^{-3} mbar expandiert wurde (Pulsfrequenz 5 Hz); dabei wurde eine geschätzte „Rotations“-Temperatur von ca. 10 K erreicht. Die Substanzproben waren

Tabelle 3. Ab-initio-Belege für das Vorliegen von Anti-Wasserstoffbrückenbindungen in $(\text{DFM})_2$.

	Verkürzung von C-H-Bindungen ^[a]			Blauverschiebung von C-H-Streckschwingungsfrequenzen ^[a]			
	DFM	$(\text{DFM})_2$	Δl	DFM	$(\text{DFM})_2$	$\Delta\nu$	
C-H ₁ [Å] ^[b]	1.0859	1.0847	−0.0012	$\nu_{\text{symm.}}$ [cm ^{−1}]	3185	3198	+ 13
C-H ₃ [Å] ^[b]		1.0842	−0.0017	$\nu_{\text{antisymm.}}$ [cm ^{−1}]	3201 3282 3303	+ 16 3302 + 21	+ 20

[a] Beim Übergang von DFM zu $(\text{DFM})_2$. [b] Siehe Abbildung 1.

durchweg käuflich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Genauigkeit der Frequenzmessungen betrug etwa 0.05 MHz.

Eingegangen am 25. März 1999 [Z13211]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2924–2925

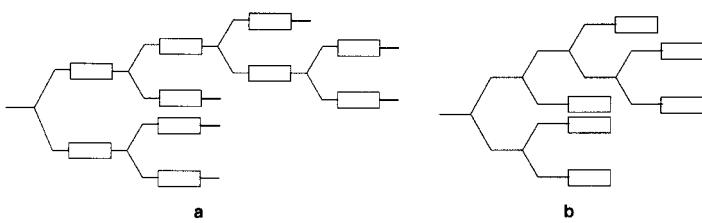
Stichwörter: Moleküldynamik • Rotationsspektroskopie • Wasserstoffbrücken

- [1] *Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. I, II* (Hrsg.: G. Scoles), Oxford University Press, Oxford, **1988**.
- [2] T. S. Zwier, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 205–241.
- [3] S. Novick, „Bibliography of Rotational Spectra of Weakly Bound Complexes“, zu finden unter <http://www.wesleyan.edu/chem/bios/vdw.html>, **1999**.
- [4] S. Melandri, G. Maccaferri, A. Maris, A. Millemaggi, W. Caminati, P. G. Favero, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 267–271.
- [5] a) W. Caminati, A. Dell'Erba, S. Melandri, P. G. Favero, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5555–5558; b) U. Spoerel, W. Stahl, W. Caminati, P. G. Favero, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1974–1981; c) W. Caminati, P. Moreschini, I. Rossi, P. G. Favero, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11144–11148.
- [6] W. Caminati, A. Dell'Erba, G. Maccaferri, P. G. Favero, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2616–2621.
- [7] a) W. Caminati, L. B. Favero, P. G. Favero, A. Maris, S. Melandri, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 852–856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 792–795; b) W. Caminati, P. Moreschini, P. G. Favero, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 8097–8100; c) S. Melandri, M. E. Sanz, W. Caminati, P. G. Favero, Z. Kisiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11504–11509.
- [8] W. Caminati, S. Melandri, I. Rossi, P. G. Favero, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [9] a) T. R. Dyke, K. M. Mack, J. S. Muenter, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 498–510; b) G. T. Fraser, R. D. Suenram, L. H. Coudert, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 6077–6085.
- [10] E. Hirota, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *71*, 145–159.
- [11] J. K. G. Watson in *Vibrational Spectra and Structure, Vol. 6* (Hrsg.: J. R. Durig), Elsevier, New York, **1977**, S. 1–89.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 94, Revision D.3, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.
- [13] P. Hobza, V. Spirko, H. L. Selzle, E. W. Schlag, *J. Phys. Chem. A* **1994**, *98*, 2501–2504; P. Hobza, V. Spirko, Z. Havlas, K. Buchhold, B. Reimann, H.-D. Barth, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 180–186.
- [14] a) D. J. Millen, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 1477–1479; b) W. G. Read, E. J. Campbell, G. Henderson, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 3501–3508.
- [15] R. P. A. Bettens, R. M. Spycher, A. Bauder, *Mol. Phys.* **1995**, *86*, 487–511.
- [16] S. Melandri, W. Caminati, L. B. Favero, A. Millemaggi, P. G. Favero, *J. Mol. Struct.* **1995**, *352/353*, 253–258.

Hyperverzweigte Polyetherpolyole mit flüssigkristallinen Eigenschaften

Alexander Sunder, Marie-France Quincy,
Rolf Mühlaupt und Holger Frey*

Stark verzweigte Moleküle bilden in der Regel keine kristallinen Strukturen, sind jedoch in Kombination mit mesogenen Einheiten zur Bildung flüssigkristalliner (LC) Phasen in der Lage.^[1] In diesem Zusammenhang wurden in jüngster Zeit insbesondere kaskadenartig verzweigte Moleküle, d.h. flexible Dendrimere,^[2] aber auch ihre weniger perfekten Strukturanaloga, die hyperverzweigten Polymere,^[3] untersucht. Grundsätzlich wurden zwei Strategien zur Einbindung von mesogenen Strukturelementen in kaskadenartig verzweigte Molekülarchitekturen verfolgt (Schema 1). Die Mesogene können entweder Bestandteil jeder verzweigten Monomereinheit sein (**a**) oder an den Endgruppen der Gerüststruktur angebunden sein (**b**). Der Strukturtyp **a** wurde



Schema 1. Strukturtypen verzweigter LC-Architekturen. Die Stäbchen symbolisieren rigide Strukturelemente (Mesogene) und die Verbindungslien flexible Gerüstbestandteile, z.B. Alkylketten. **a:** Mesogene in jeder verzweigten Monomereinheit als Gerüstbestandteil, **b:** strukturisotropes hyperverzweigtes Gerüst mit mesogenen Endgruppen.

von Percec et al. sowie von Ringsdorf et al. für flüssigkristalline Dendrimere sowie hyperverzweigte Polymere realisiert.^[4] Der Strukturtyp **b** mit mesogenen Endgruppen wurde bereits in einer Reihe von Arbeiten zu flexiblen Dendrimergerüsten von uns und anderen Arbeitsgruppen untersucht, wobei in fast allen Fällen smektische Phasen auftraten.^[5] Bislang sind jedoch keine derartigen hyperverzweigten thermotrop flüssigkristallinen Polymere mit mesogenen Endgruppen bekannt, da die Grundproblematik in der Auswahl eines geeigneten, flexiblen und wohldefinierten hyperverzweigten Gerüstes liegt.

In jüngster Zeit ist es uns gelungen, eine Synthesestrategie zu entwickeln, die – basierend auf der anionischen ringöffnenden Verzweigungspolymerisation (ROMBP)^[6] von Glycidol (2,3-Epoxy-1-propanol) – zu engverteilten hyperverzweigten Polyglycerinen führt ($M_w/M_n < 1.5$, meist < 1.3).^[7] Mit dieser Strategie ließen sich bislang Molekulargewichte bis zu 8000 g mol^{-1} realisieren, was einer Endgruppenzahl von etwa

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Frey, Dipl.-Chem. A. Sunder,
Dipl.-Chem. M.-F. Quincy, Prof. Dr. R. Mühlaupt
Institut für Makromolekulare Chemie
Hermann-Staudinger-Haus und Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) der Universität
Stefan-Meier-Straße 21/31, D-79104 Freiburg
Fax: (+49) 761-203-4709
E-mail: hofrey@fmf.uni-freiburg.de