

- [13] a) H. Gregorius, W. Heitz, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 279–281; b) R. Schenk, H. Gregorius, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 492–493.
- [14] Dies ist in Einklang mit früheren Arbeiten, denen zufolge Isomerisierung nur bei arylierten 1,2-Diethinylethenen und Tetraethinylethenen sowie den entsprechenden oligomeren Poly(triacetylenen) beobachtet wird: a) R. E. Martin, J. Bartek, R. R. Tykwiński, V. Gramlich, F. Diederich, E. Meister, A. Hilger, H. P. Lüthi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 233–241; b) J. Wytko, R. R. Tykwiński, R. E. Martin, L. Gobbi, F. Diederich, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] a) A. M. Boldi, J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1240–1242; b) J. Anthony, C. Boudon, F. Diederich, J.-P. Gisselbrecht, V. Gramlich, M. Gross, M. Hobi, P. Seiler, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 794–708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 763–766.
- [16] Die eigentlichen längstweltigen Übergänge sind unter einer durch die molekulare Schwingungsfeinstruktur inhomogen verbreiterten Absorptionsbande verborgen. Daher wurden die UV/Vis-Spektren unter Annahme einer Summe aus Gauß-Funktionen im Energieraum entfaltet, wodurch die exakte Reproduktion aller Spektren gelang. Die Kurvenanpassung erfolgte mit der Software *pro Fit*, Ver. 5.0.0 für Power Macintosh, Quantum Soft Zürich, 1990–1996, unter Verwendung eines selbst erstellten „plug-in“-Moduls.
- [17] Raman-Spektren wurden auf einem Series-2000R-NIR-FT-Raman-Spektrometer (Perkin-Elmer) gemessen. Anregung erfolgte bei 1064 nm (Nd:YAG-Laser) und einer Laserleistung von 700–900 mW.

stoffe.^[1, 2] Die Prinzipien der thermodynamischen Enantioselektivität finden zwar auf vielen Gebieten wichtige Anwendungen, doch wurden bisher nur sehr wenige Versuche unternommen, um die Natur und die Energieverhältnisse der unterschiedlichen Wechselwirkungen bei diastereomeren MC-Komplexen auf mikroskopischer Ebene zu ermitteln.

Thermometrische Messungen der Energieverhältnisse bei der Aggregation chiraler Ionen in Lösung unter Bildung diastereomerer Ionenpaare wurden zuerst von Arnett und Zingg durchgeführt.^[3] Diese Autoren zeigten, daß die mittlere Differenz zwischen den thermodynamischen Stabilitäten diastereomerer Kombinationen aus chiralen Aminen und Mandelsäure-Enantiomeren je nach der Struktur des Amins und der Natur des Lösungsmittels im Bereich von 0 bis 200–350 cal mol^{-1} liegt.

Ein Weg, um die unterschiedlichen Wechselwirkungen in diastereomeren MC-Komplexen zu bewerten und die ausgleichende Wirkung des Lösungsmittels auf die Energieverhältnisse zu beseitigen, besteht darin, die Eigenschaften im isolierten Zustand zu untersuchen. Wir berichten hier über die erstmalige spektroskopische Bestimmung der Bindungsenergie in isolierten diastereomeren MC-Komplexen unter besonderer Berücksichtigung der Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Konfiguration des chiralen Lösungsmittels.

Schwach gebundene MC-Komplexe sind bei Raumtemperatur nicht zu beobachten, können jedoch ohne weiteres im isolierten Zustand durch Ultraschallexpansion ihrer Komponenten erhalten werden. Unter diesen Bedingungen bilden sie sich bei einer mittleren Temperatur von einigen wenigen Kelvin^[4] und sind spektroskopisch unterscheidbar. Die spektrale Analyse wird durch die Tatsache erleichtert, daß bei niedrigen Temperaturen nur die niedrigsten Rotations- und Schwingungsniveaus besetzt sind. Lahmani und Mitarbeiter charakterisierten vor kurzem strahlgekühlte diastereomere MC-Komplexe durch unterschiedliche laserinduzierte Fluoreszenzspektren.^[5–7] Wir erreichten eine Unterscheidung zwischen diasteromeren MC-Komplexen^[8] durch resonanzverstärkte Multiphotonenionisations(REMPI)-Spektroskopie in Kombination mit Flugzeit(TOF)-Massenspektrometrie.^[4, 9] Danach zeigen die REMPI-TOF-Spektren der diastereomeren Molekülkomplexe **Rr** und **Rs** aus dem chiralen Chromophor (*R*)-(+)1-Phenyl-1-propanol (**R**) und (*R*)-(–)2-Butanol (**r**) bzw. (*S*)-(+)2-Butanol (**s**) unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften. Insbesondere ist die dem elektronischen Bandenursprung zugeordnete intensivste Bande relativ zum $S_1 \leftarrow S_0$ -Bandenursprung des isolierten **R**-Moleküls rotverschoben ($\Delta\tilde{\nu} = -79 \text{ cm}^{-1}$ (**Rr**); -92 cm^{-1} (**Rs**)), was eine Erhöhung der Bindungsenergie sowohl des Addukts **Rr** als auch des Addukts **Rs** im S_1 -Zustand relativ zum S_0 -Zustand anzeigt. Die Differenz der Rotverschiebungen ($\Delta\tilde{\nu}[\mathbf{Rr}] - \Delta\tilde{\nu}[\mathbf{Rs}] = 13 \text{ cm}^{-1}$) spiegelt eine $S_1 \leftarrow S_0$ -Energiedifferenz wider, die für **Rs** kleiner als für **Rr** ist.

Die Bindungsenergie der diasteromeren **Rr**- und **Rs**-Addukte wurde durch Zweifarbenresonanz-Zweiphotonenionisations(2cR2PI)-Experimente gemessen. Der zu untersuchende Komplex wird selektiv durch Absorption eines Photons mit einer festen Frequenz ν_1 ($h\nu_1$ in Abbildung 1) in den S_1 -Zustand angeregt und dann durch ein zweites Photon mit

Die Energieverhältnisse von Molekülkomplexen im Ultraschallstrahl: ein spektroskopisches Werkzeug zur Unterscheidung von Enantiomeren**

Andrea Latini, Daniela Toja, Anna Giardini-Guidoni, Susanna Piccirillo und Maurizio Speranza*

Enantiomere können unterschieden werden, wenn ein chiraler Selektor (C) mit einem Paar von Enantiomeren (M) zwei diastereomere Molekülkomplexe (MC) unterschiedlicher Stabilität bildet (thermodynamische Enantioselektivität). Hierauf beruhen die Chromatographie an chiralen Phasen, enzymatische Trennungen, asymmetrische Synthesen und die NMR-Diskriminierung unter Einsatz chiraler Hilfs-

[*] Prof. M. Speranza
Facoltà di Farmacia, Dipartimento No. 64
(Chimica e Tecnologia delle Sostanze Biologicamente Attive)
Università di Roma „La Sapienza“
P.le A. Moro 5, I-00185 Rom (Italien)
Fax: (+39) 6-49913602
E-mail: speranza@axrma.uniroma1.it

Dr. A. Latini, Dr. D. Toja, Prof. A. Giardini-Guidoni
Dipartimento di Chimica, Università di Roma „La Sapienza“,
Rom (Italien)

Dr. S. Piccirillo
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche
Università di Roma „Tor Vergata“, Rom (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und dem Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) unterstützt. Wir danken Professor F. Cacace für hilfreiche Diskussionen.

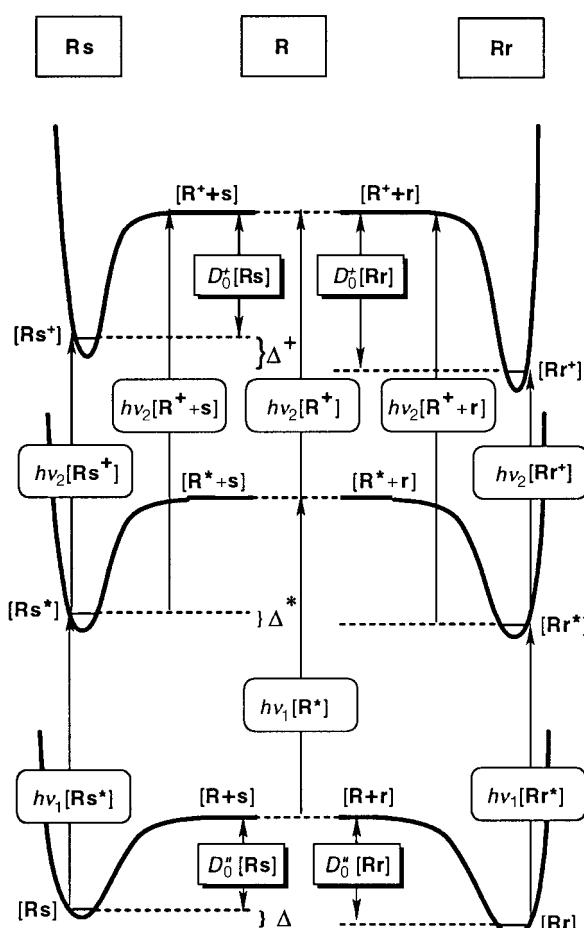


Abbildung 1. Schematische Darstellung der potentiellen Energie für den heterochiralen Komplex **Rs** (links) und den homochiralen Komplex **Rr** (rechts). Die Pfeile in der Mitte des Diagramms beziehen sich auf den Chromophor **R**. Anregungs- ($[Rs^*]$ und $[Rr^*]$), Ionisations- ($[Rs^+]$ und $[Rr^+]$) und Dissoziationsionisationsenergien ($[R^+ + s]$ und $[R^+ + r]$) sind in Tabelle 1 angegeben. Die Ausdrücke Δ , Δ^* und Δ^+ beziehen sich auf die experimentelle Energielücke zwischen **Rr** und **Rs** im Grundzustand, im ersten angeregten Zustand bzw. im ionisierten Zustand.

variabler Frequenz ν_2 ($h\nu_2$ in Abbildung 1) ionisiert. Das Experiment wird folgendermaßen durchgeführt: Mit den zu untersuchenden Komplexen werden zunächst Einfarbenresonanz-Zweiphotonenionisations(1cR2PI)-Experimente durchgeführt,^[8] bei denen der Komplex durch Absorption eines Photons der Frequenz ν_1 zu einem diskreten S_1 -Zustand und durch Absorption eines weiteren Photons derselben Frequenz ν_1 zum Ionisationskontinuum angeregt wird. Sobald das 1cR2PI-TOF-Massenspektrum des ausgewählten Komplexes mit der Resonanzfrequenz ν_1 aufgenommen ist, wird die Intensität des bei ν_1 emittierenden Lasers verringert, so daß das TOF-Ionendiagramm auf weniger als 10% vermindert wird. Anschließend wird ein zweiter Laserstrahl mit variabler Frequenz ν_2 , durch den allein kein signifikantes Signal im interessierenden Spektralbereich erzeugt wird, überlagert. Dieser trägt zu einer deutlichen Zunahme der Intensität des TOF-Signals eines charakteristischen Ions nur dann bei, wenn der 2cR2PI-Prozeß stattfindet. Der dem Einsetzen des Signals entsprechende Wert für ν_2 ist ein Maß für den Ionisationsschwellenwert des Komplexes.

Die Energieverhältnisse für die Diastereomere **Rr** und **Rs** werden wie folgt bestimmt. Die Dissoziationsenergie D_0'' von **Rr** im Grundzustand wird nach Gleichung (1) berechnet, also aus der Differenz zwischen dem Dissoziationsionisationsschwellenwert ($h\nu_1[Rr^*] + h\nu_2[R^+ + r]$; Abbildung 1) und dem Ionisationsschwellenwert von **R** ($IP[R] = h\nu_1[R^*] + h\nu_2[R^+]$). Die Dissoziationsenergie D_0^+ des Ionoclusters **Rr**⁺ wird nach Gleichung (2) berechnet, also aus der Differenz zwischen dem Dissoziationsionisationsschwellenwert ($h\nu_1[Rr^*] + h\nu_2[R^+ + r]$; Abbildung 1) und dem Ionisationsschwellenwert ($IP[Rr] = h\nu_1[Rr^*] + h\nu_2[Rr^+]$). Analoge Gleichungen lassen sich für den heterochiralen Komplex **Rs** aufstellen.

$$D_0'' = h\nu_1[Rr^*] + h\nu_2[R^+ + r] - IP[R] \quad (1)$$

$$D_0^+ = h\nu_1[Rr^*] + h\nu_2[R^+ + r] - IP[Rr] = h\nu_2[R^+ + r] - h\nu_2[Rr^+] \quad (2)$$

Der Bandenursprungsbereich des massenaufgelösten 2cR2PI-Anregungsspektrums von **R** ist durch einen Peak bei 37577 cm^{-1} und zwei weitere Hauptpeaks bei 37618 und 37624 cm^{-1} charakterisiert. Analog zu den spektralen Eigenschaften ähnlicher Moleküle^[10, 11] kann dieses Bandentriplett entweder als durch unterschiedliche stabile Konformere oder durch Schwingungsübergänge verursacht interpretiert werden. Wir neigen zur ersten Annahme, da die Analyse des Anregungsspektrums bei 530 cm^{-1} oberhalb des elektronischen $S_0 \leftarrow S_1$ -Ursprungs das Vorhandensein eines gespiegelten Triplets bei 38106 , 38148 und 38155 cm^{-1} ergibt. Diese Schwingungsbanden bei 530 cm^{-1} oberhalb des $S_0 \leftarrow S_1$ -Ursprungs ($6b_0^1$) sind für das Spektrum vieler substituierter Benzole charakteristisch und unabhängig vom Substituenten.^[11]

Das 2cR2PI-Ionisationsspektrum von **R** wird aufgenommen, indem ν_1 auf einen Wert, der einer der Banden von 37577 bis 37624 cm^{-1} entspricht, eingestellt und ν_2 variiert wird. Alle diese Messungen ergaben im Rahmen der experimentellen Ungenauigkeit ($\pm 0.01\text{ eV}$) den gleichen Wert für das Auftrittspotential von **R**⁺ (8.84 eV).

Die 2cR2PI-Ionisations- und die Dissoziationsionisationspektren des Diastereomerpaars **Rr** und **Rs** werden auf die gleiche Weise aufgenommen, indem ν_1 auf einen ihrem Bandenursprung entsprechenden Wert eingestellt wird. Abbildung 2 zeigt die Spektren von **Rr**. Ähnliche Spektren werden für **Rs** erhalten. Das Auftrittspotential und das Dissoziationsauftrittspotential von **Rr** und **Rs** sind in Tabelle 1 zusammen mit den abgeleiteten D_0'' - und D_0^+ -Dissoziationsenergien angegeben. Die D_0'' -Werte zeigen, daß der homochirale **Rr**-Komplex gegenüber einer Dissoziation deutlich stabiler als das heterochirale **Rs**-Addukt ist. Diese Tendenz gilt auch für die zu S_1 angeregten Komplexe, d.h. $\Delta^* = D_0''[Rr^*] - D_0''[Rs^*] = \Delta - 13\text{ cm}^{-1} = 1.1 \pm 0.4\text{ kcal mol}^{-1}$ (Abbildung 1).

Aus der gemessenen Rotverschiebungsdifferenz von $\Delta - \Delta^* = 13\text{ cm}^{-1}$ für **Rr** und **Rs** ergibt sich, daß die Wechselwirkungsenergien in diesen MC-Komplexen einem komplizierten Wechselspiel zwischen sterischen Effekten und Dispersionskräften unterliegen. Tatsächlich spiegeln die Rotverschiebungen die Verstärkung der Dispersionskräfte (Polarisation und Ladungtransfer) in den entsprechenden ange-

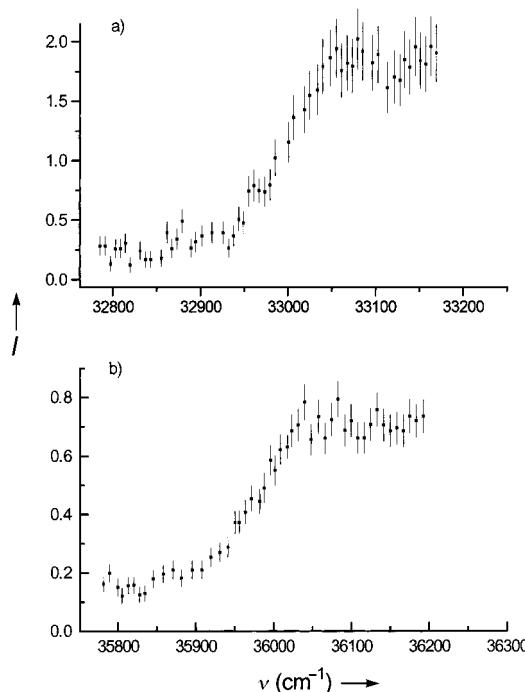


Abbildung 2. 2cR2PI-Ionisationsschwellenwert (a) und Dissoziationsionisationsschwellenwert (b) von **Rr** bei m/z 210 und einem Gesamtstagnationsdruck von 4×10^5 Pa. Die Intensität ist in willkürliche Einheiten angegeben.

Tabelle 1. Photonenergien für die Anregung, Ionisationsschwellen und Dissoziationsionisationsschwellen von **Ra** (**a** = s oder r) und ihre abgeleiteten Bindungsenergien im neutralen (D_0'') und im kationischen Grundzustand (D_0^+), siehe auch Abbildung 1.

	$h\nu_1[\mathbf{Ra}^*]$ [cm $^{-1}$]	$h\nu_2[\mathbf{Ra}^*]$ [cm $^{-1}$]	$h\nu_2[\mathbf{R}^+ + \mathbf{a}]$ [cm $^{-1}$]	$D_0''^{[a]}$ [kcal mol $^{-1}$]	$D_0^+^{[b]}$ [kcal mol $^{-1}$]
Rr	$37\,498 \pm 1$	$32\,950 \pm 40$	$35\,890 \pm 40$	5.9 ± 0.2	8.4 ± 0.2
Rs	$37\,485 \pm 1$	$33\,160 \pm 40$	$35\,540 \pm 40$	4.8 ± 0.2	6.8 ± 0.2

[a] D_0'' , abgeleitet nach Gleichung (1) ($\text{IP}(\mathbf{R}) = 8.84 \pm 0.01$ eV). [b] D_0^+ , abgeleitet nach Gleichung (2).

regten Addukten wider. Aus dem Befund, daß die größere Rotverschiebung beim weniger stabilen Komplex **Rs** auftritt (Tabelle 1), ergibt sich eine zweifache Wirkung des HOMO → LUMO-Elektronenübergangs in der chromophoren Einheit von **Rr** und **Rs**, indem nicht nur die Dispersionsanziehungskräfte verstärkt, sondern auch die von einer sterischen Überlastung in den Komplexen herrührenden Abstoßungskräfte in unterschiedlichem Ausmaß verändert werden.

Die D_0^+ -Werte in Tabelle 1 verlaufen qualitativ parallel zu den entsprechenden D_0'' -Energien. Der homochirale Komplex **Rr** $^+$ ist gegenüber Dissoziation stabiler als das heterochirale Addukt **Rs** $^+$. Ein Vergleich zwischen $\Delta = 1.1 \pm 0.4$ kcal mol $^{-1}$ und $\Delta^+ = 1.6 \pm 0.4$ kcal mol $^{-1}$ ergibt jedoch, daß die zusätzliche Stabilisierung aufgrund der Ionisation für den stabileren homochiralen Komplex **Rr** größer ist (Tabelle 1). Diese Erkenntnisse sind in Einklang mit der Hypothese eines homochiralen Komplexes **Rr**, bei dem die sterische Hindernis der beiden Einheiten weniger ausgeprägt ist und daher ein Aneinanderheften nach der Ionisation des Chromophors leichter erfolgt.

Die 2cR2PI/TOF-Technik wurde damit zum ersten Mal angewendet, um die Energieverhältnisse neutraler und ionischer diastereomerer Komplexe aus einem chiralen aromatischen und einem chiralen aliphatischen Alkohol in einem Ultraschallstrahl zu messen. Es zeigte sich, daß der homochirale **Rr**-Komplex sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand stabiler als das heterochirale **Rs**-Diastereomer ist. Das gleiche gilt für die entsprechenden ionischen Addukte. Der Stabilitätsunterschied bei den neutralen Addukten wird auf die unterschiedlichen sterischen Anforderungen zurückgeführt.

Experimentelles

Die experimentelle Anordnung zur Herstellung der MC-Komplexe und die spektrale Analyse wurden bereits beschrieben.^[8] Die Ultraschallstrahlerzeugung der MC-Komplexe erfolgte durch adiabatische Expansion eines Trägergases (Ar), das mit den entsprechenden Alkoholen **R** und **r** oder **s** beimpft war (Aldrich Chemical Co.), durch eine gepulste 400-μm-Düse bei 85 °C. Der Molekülstrahl gelangte über einen 1-mm-Skimmer in eine zweite mit einem TOF-Spektrometer ausgestattete Kammer. Das Lasersystem bestand aus Nd:YAG mit Frequenzverdopplung ($\lambda = 532$ nm), das zwei Farbstofflaser pumpt. Die Farbstofffrequenzen wurden verdoppelt und bei Bedarf die restliche 1064-nm-Strahlung dazugemischt. Die durch 2cR2PI-Ionisation in der TOF-Quelle gebildeten Ionen wurden durch ein Vielkanalmeßgerät nach einem Flugweg von 50 cm massengetrennt und nachgewiesen. Die Photoionisationsergebnisse wurden bezüglich der Wirkung des durch die Extraktionsplatten des TOF-Spektrometers erzeugten elektrischen Feldes (200 V cm $^{-1}$) korrigiert.

Eingegangen am 17. September 1998 [Z 12426]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 815–817

Stichwörter: Chiralität • Cluster • Enantiomerenunterscheidung • Ionisationsenergien

- [1] W. H. Pirkle, T. G. Pochapsky, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 347.
- [2] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441.
- [3] E. M. Arnett, S. P. Zingg, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1221.
- [4] a) N. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford Clarendon, Oxford, **1956**; b) R. E. Smalley, B. L. Ramakrishna, D. H. Levy, L. Wharton, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 4363; c) S. Piccirillo, M. Coreno, A. Giardini-Guidoni, G. Pizzella, M. Snels, R. Teghil, *J. Mol. Struct.* **1993**, *293*, 197; d) M. Coreno, S. Piccirillo, A. Giardini Guidoni, A. Mele, A. Palleschi, P. Brechinac, P. Parneix, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 580; e) T. M. Di Palma, A. Latini, M. Satta, M. Varvesi, A. Giardini Guidoni, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *284*, 184.
- [5] R. R. Al-Rabaa, E. Bréhét, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237*, 480.
- [6] R. R. Al-Rabaa, K. Le Barbu, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3273.
- [7] K. Le Barbu, V. Brenner, P. Millié, F. Lahmani, A. Zehnacker-Rentien, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 128.
- [8] S. Piccirillo, C. Bosman, D. Toja, A. Giardini-Guidoni, M. Pierini, A. Troiani, M. Speranza, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1729.
- [9] a) W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150; b) B. Brutschy, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1567.
- [10] a) S. Sun, E. R. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5086; b) S. Li, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7383.
- [11] a) J. B. Hopkins, D. E. Powers, S. Mukamel, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5049; b) J. B. Hopkins, B. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5039.