

"Die unterschätzten Dispersionswechselwirkungen in supramolekularen Komplexen"

Der AK-Haberhauer konnte in Zusammenarbeit mit der NMR-Abteilung in zwei Publikationen ([Nature Communications doi:10.1038/ncomms3945](#) und [Nature Communications 10.1038/ncomms4542](#)) experimentell anhand von zwei Wirt-Gast-Systemen zeigen, dass Dispersions-Wechselwirkungen in der Supramolekularen Chemie weiterhin stark unterschätzt sind.

Nicht-kovalente Wechselwirkungen spielen eine zentrale Rolle in der molekularen Erkennung. Diese Wechselwirkungen lassen sich hierbei in Wasserstoffbrücken, Kation- π -Wechselwirkungen, Ionenpaarwechselwirkungen und London-Dispersionskräfte unterteilen. Letztere sind als schwache molekulare Wechselwirkungen bekannt und nehmen mit der Größe der wechselwirkenden Einheiten zu. Prof. Haberhauer *et al.* konnten zeigen, dass auch das kleine Chloroform-Molekül einen sehr stabilen Komplex mit einem modifizierten, marinen Cyclopeptid bildet (siehe Abbildung). Durch quantenchemischen Berechnungen konnte die Größe der Dispersion vorausgesagt werden. Die Wechselwirkungsenergie (ca. 40 kcal mol^{-1}) ist etwa so hoch wie vier starke Wasserstoffbrückenbindungen. Diese starke Bindung von Chloroform zu dem Cyclopeptid erlaubt die Spekulation, dass die Wechselwirkung zwischen azolhaltigen Cyclopeptiden und verschiedenen Haloformen eine biologische Rolle in Meeresorganismen, wie beispielsweise Algen, spielen könnte.

Diese Erkenntnisse warfen allerdings auch die Frage auf, warum der neue Komplex aus Chloroform und dem untersuchten Cyclopeptid um mindestens zwei Größenordnungen bessere Bindungskonstanten aufweist als die vergleichbaren Cryptophane-Komplexe von A. Collet *et al.*

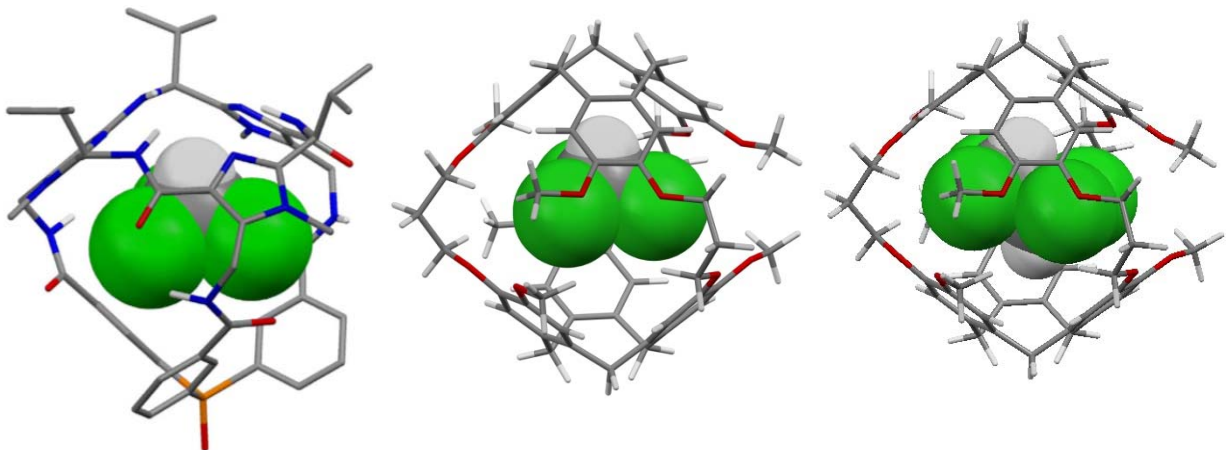


Abbildung: Berechnete molekulare Strukturen (M05-2X/6-31G*,cc-pVTZ) von links nach rechts: CHCl_3 @Cyclopeptid, CHCl_3 @Cryptophan-E und $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ @Cryptophan-E.

Cryptophane sind supramolekulare Moleküle, die aus zwei schalenförmigen Cyclotrimeratrylen-Untereinheiten bestehen und durch drei aliphatische Linker-Gruppen verknüpft sind. Sie sind Prototypen für organische Wirtmoleküle, welche reversibel neutrale kleine Gast-Verbindungen über London-Dispersionskräfte binden können. Die Bindungskonstanten für diese Komplexe werden

üblicherweise in Tetrachlorethan gemessen und liegen im Bereich von 10^2 - 10^3 M^{-1} . G. Haberhauer *et al.* konnten jetzt zeigen, dass Tetrachlorethan – im Gegensatz zur gängigen wissenschaftlichen Meinung – von Cryptophan-E eingeschlossen werden kann. Mittels NMR-Spektroskopie bestimmten sie die Bindungskonstante für CHCl_3 @Cryptophan-E zwei Größenordnungen höher als bisher. *Ab initio* Rechnungen verdeutlichen, dass attraktive Dispersionswechselwirkungen verantwortlich für die hohe Bindungskonstanten sind. Außerdem zeigte die Forschergruppe, dass die so genannten implodierten Cryptophane stabiler sind als Cryptophane mit leerem Hohlraum.