

# Komplexe mit P,N-Makrocyclen

## Eine Strategie zur Synthese P-haltiger Makrocyclen: Liganden für ungewöhnliche Koordinationsgeometrien\*\*

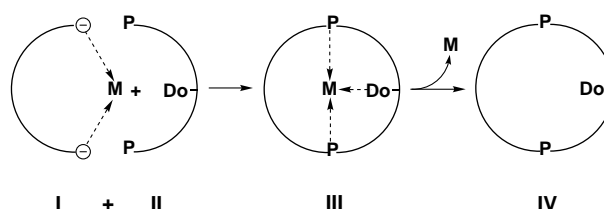
Sahir Ekici, Martin Nieger, Robert Glaum und Edgar Niecke\*

In memoriam Othmar Stelzer

Die templatgesteuerte Synthese ist wegen ihrer einfachen Anwendung und hohen Effizienz von zentraler Bedeutung für den Aufbau makrocyclischer Strukturen.<sup>[1]</sup> Zu den Meilensteinen dieser zwischen der Supramolekularen und Organischen Chemie angesiedelten Disziplin zählt die Synthese von Kronenethern, Cryptanden und Polyazamakrocyclen mit potenziellen Anwendungen in der Katalyse und beim Elektronentransfer.<sup>[2]</sup> Die Makrocyclisierung verläuft über eine Kondensation oder eine oxidative Kupplung, wobei sich Ionen der Alkalimetalle bzw. der späten Übergangsmetalle besonders bewährt haben.<sup>[1]</sup>

Templat-synthesen von Phosphamakrocyclen beruhen in der Regel auf der 1,2-Addition von primären oder sekundären Phosphanen an eine vinyliche bzw. allylische Doppelbindung.<sup>[3]</sup> Ebenfalls beschrieben wurden Ringschlussreaktionen durch Alkylierung *cis*-orientierter PH-Einheiten am Übergangsmetall<sup>[4]</sup> oder durch Umsetzung von dipodalen aliphatischen sekundären Phosphanen mit  $\beta$ -Carbonylverbindungen.<sup>[5]</sup> Der Zugang zu solchen Verbindungen ist allerdings durch die begrenzte Verfügbarkeit von Phosphanen mit PH-Funktion stark eingeschränkt.<sup>[6]</sup> Makrocyclen, die neben Phosphan-P-Atomen weitere Donoratome enthalten (N, O, S), wurden in Einzelfällen durch Anwendung des Verdünnungsprinzips oder durch Kondensationen erhalten. Der templatgesteuerte Ringschluss ist allerdings die Ausnahme.<sup>[7]</sup>

Im Zusammenhang mit der Synthese von dreizähligen Hybridliganden mit niedrigkoordinierten Phosphorzentren mit der Elementsequenz  $PC_2EC_2P$  ( $E = N, O, S$ )<sup>[8,9]</sup> gelang uns die Entwicklung und Anwendung einer neuartigen Strategie zur Synthese von Makrocyclen. Die Strategie beruht auf der Kupplung zwischen zwei Alkalimetall-fixierten carbanionischen Zentren **I** (dem Templat) und zwei spezifisch miteinander verknüpften elektrophilen Phosphorzentren **II** (dem Substrat). Durch zweifache P-C-Knüpfung entsteht zunächst ein Metallamakrocyclus **III** (in Form eines Phosphametha-

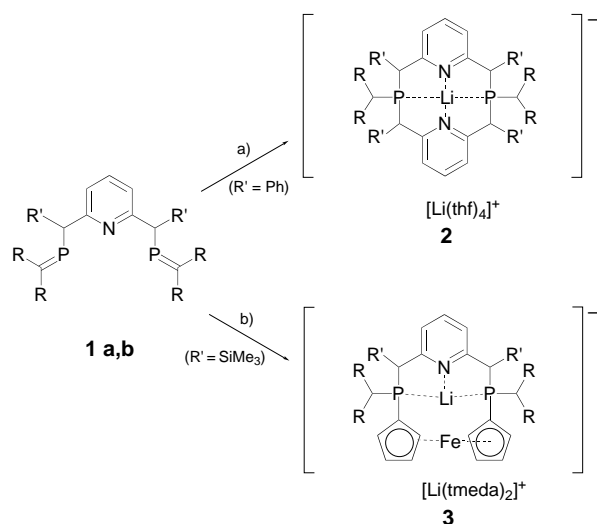


**Scheme 1.** Konzept der Synthese von Makrocyclen mit Phosphan-P-Donorzentren.

nidkomplexes), der durch Protonierung in das neutrale Ringsystem **IV** überführt wird (Schema 1). Die erfolgreiche Umsetzung der Reaktionssequenz  $I + II \rightarrow III \rightarrow IV$  wird anhand zweier Beispiele belegt: a) der Synthese eines 2,11-Diphospha[3.3]-2,6-pyridinophans und b) der Synthese eines 1,10-Diphospha(2)-2,6-pyridino(2)-1,1'-ferrocenophans, die den Einbau eines redoxaktiven Metalls ( $Fe^{II}/Fe^{III}$ ) in das Ligandengerüst einschließt.

Die molare Umsetzung der Bis(methylen)phosphane **1a**<sup>[10]</sup> ( $R = SiMe_3$ ,  $R' = Ph$ ) oder **1b**<sup>[9]</sup> ( $R = R' = SiMe_3$ ) mit den durch Deprotonierung aus 2,6-Dibenzylpyridin bzw. Ferrocen zugänglichen Dilithiumsalzen<sup>[11]</sup> lieferte die at-Komplexe, die als Lithiumsalze **2** und **3** in Form roter Kristalle isoliert wurden (Schema 2). Durch Protonierung ( $Et_3NHCl/THF$ ) wurden die at-Komplexe **2** und **3** in die ebenfalls kristallinen neutralen Makrocyclen **4** und **5** überführt (Schema 3).<sup>[12]</sup> Die zu **4** und **5** analogen Diazapyridinophane sind gut dokumentiert.<sup>[13]</sup> Aus **4** lässt sich mit  $(Cu^+OTf)_2 \cdot C_6H_6$  ( $OTf = CF_3SO_3^-$ ) ein einkerniger kationischer Komplex erhalten, der in Form des gelben kristallinen Salzes **6-OTf** isoliert wird. **5** reagiert mit Nickel-tetracarbonyl unter Verdrängung von drei CO-Liganden zu dem Komplex **7**, der in Form eines roten kristallinen Feststoffs anfällt (Schema 3).

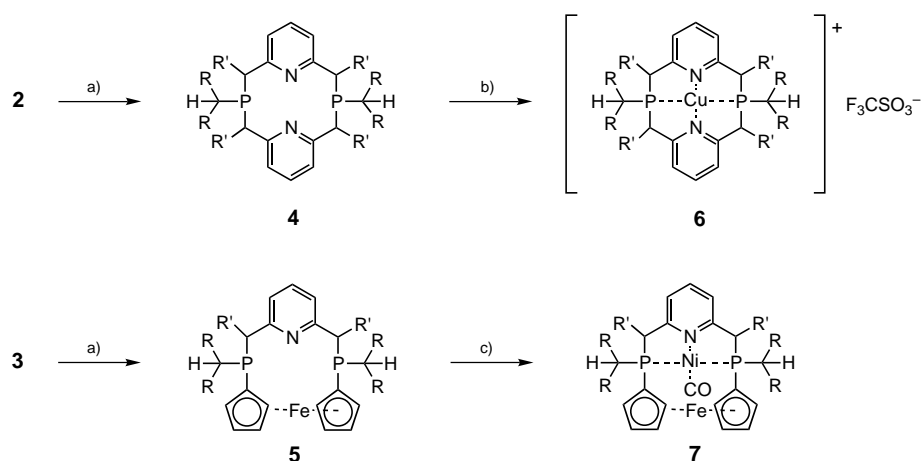
Abbildung 1 zeigt beispielhaft die Molekülstruktur von **3**.<sup>[14,15]</sup> Der Makrocyclus nimmt eine *syn*-Konformation mit Boot/Boot-Anordnung der Phosphoratome ein. Das Lithium



**Scheme 2.** Synthese von **2** (**1a**, **2**:  $R = SiMe_3$ ,  $R' = Ph$ ) und **3** (**1b**, **3**:  $R' = R = SiMe_3$ ). a) 2,6-Di(lithiobenzyl)pyridin, THF,  $-78^\circ C$ ; b) 1,1'-Dilithioferrocen,  $Et_3O/tmeda$ ,  $-78^\circ C$ . tmeda = Tetramethylethylen-diamin.

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. S. Ekici, Dr. M. Nieger, Prof. Dr. R. Glaum  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
Fax: (+49) 228-73-5327  
E-mail: e.niecke@uni-bonn.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 624) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M.N. dankt dem DAAD für finanzielle Unterstützung. Das Fluoreszenzspektrum wurde dankenswerterweise im Arbeitskreis von Prof. J. Beck, Bonn, vermessen.



**Scheme 3.** Synthesen und Reaktionen von **4** (**2**, **4**, **6**: R = SiMe<sub>3</sub>, R' = Ph) und **5** (**3**, **5**, **7**: R, R' = SiMe<sub>3</sub>). a) 2 Äquiv. Et<sub>3</sub>NHCl, THF, 0°C; b) 1/2 Äquiv. (CuOTf)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Toluol, RT; c) [Ni(CO)<sub>4</sub>], Et<sub>2</sub>O, –30°C.

ist verzerrt trigonal-pyramidal von den drei Donoratomen koordiniert. Die P-C-Bindungslängen der beiden Phosphino-methanideinheiten in **3** (P-C 174 pm) entsprechen denen ähnlich substituierter Verbindungen.<sup>[16]</sup> Das gleiche gilt für die Li-P- und Li-N-Abstände,<sup>[17]</sup> die keine Auffälligkeiten aufweisen. Der makrocyclische Ring des aus **4** zugänglichen Cu<sup>I</sup>-Komplexes **6**-OTf hat erwartungsgemäß die gleiche Konformation wie **3** (Abbildung 2). Das Kupferion bildet indes mit den beiden Phosphor- und Stickstoffatomen eine „Wippe“. Eine solche Koordinationsgeometrie mit einer quasilinearen P-Cu-P- (169°) und einer rechtwinkligen N-Cu-N-Anordnung (86°) ist für Kupfer(I)-Ionen präzedenzlos<sup>[18,19]</sup> und erklärt möglicherweise die Fluoreszenz des Komplexes ( $\lambda_{\text{ex}}$  = 400 nm,  $\lambda$  = 515 nm). Absorptionsbanden im Bereich um  $\lambda$  = 400 nm neben einer Schulter bei  $\lambda$  = 455 nm werden auch in Polarisations-UV/Vis-Einkristallabsorptionsspektren beobachtet (bei Polarisation parallel zur kristallographischen *a*-Achse).<sup>[20]</sup> Bei Polarisation des einfallenden Lichts senkrecht zur kristallographischen *a*-Achse ist die Intensität der 400-nm-Bande deutlich schwächer, und die Schulter bei  $\lambda$  = 455 nm verschwindet nahezu vollständig. Dieses Verhalten beruht auf der starken Richtungsabhängigkeit der Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge. Die UV/Vis-Absorpti-

onsspektren<sup>[20]</sup> von Einkristallen des freien Liganden **4** zeigen zwischen 800 und 350 nm keine Absorption; erst unterhalb 350 nm tritt eine Bande auf, die allerdings nicht aufgelöst werden konnte (Abbildung 3).

Beispiellos ist ebenfalls die nahezu trigonal-monopyramidale Koordinationsgeometrie des Nickelatoms im Komplex **7**, bei der die beiden Phosphoratome und der CO-Ligand die äquatorialen Positionen besetzen (P-Ni-CO 121°, 121°, P-Ni-P 116°; Abbildung 2). Der kleine P-Ni- und große C-O-Abstand (172 bzw. 117 pm) sind in Übereinstimmung mit einer effektiven Ni→CO-Wechselwirkung, die in einer Rotverschiebung der Frequenz der CO-Schwingung resultiert ( $\tilde{\nu}$  = 1867 cm<sup>-1</sup>).<sup>[21]</sup>

Das {<sup>1</sup>H}<sup>31</sup>P- und das {<sup>1</sup>H}<sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum (25°C) belegen die Koordination

eines Lithiumatoms an zwei Phosphoratome (**2**:  $\delta(^{31}\text{P})$  = 41.7 ppm (q),  $\delta(^7\text{Li})$  = 4.2 ppm (t),  $^1J(\text{P,Li})$  = 90 Hz; **3**:  $\delta(^{31}\text{P})$  = 11.8 ppm (q),  $\delta(^7\text{Li})$  = 3.1 ppm (t),  $^1J(\text{P,Li})$  = 107 Hz) und damit die Erhaltung der at-Komplexstruktur in Lösung. Intermolekulare Li-Platzwechselvorgänge, die zu einem Verlust der <sup>31</sup>P-<sup>7</sup>Li-Wechselwirkung führen sollten, wurden zwischen 25 und 60°C nicht detektiert.

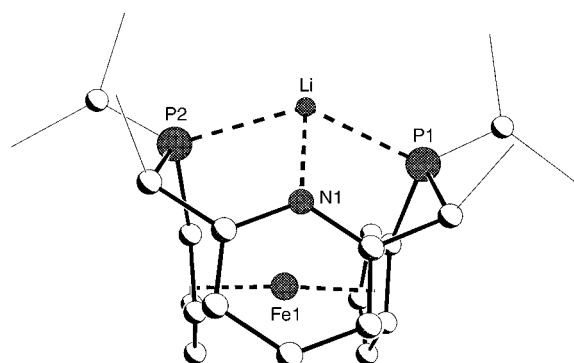
## Experimentelles

**Synthese von 2, 3:** Eine Lösung von 1.0 g (1.6 mmol) **1a** oder **1b** in 20 mL Diethylether wird bei –78°C tropfenweise mit einer Suspension von entweder 0.80 g (1.6 mmol) 2,6-Di(lithiobenzyl)pyridin in 20 mL THF oder 0.50 g (1.6 mmol) 1,1'-Dilithioferrocen in 20 mL Et<sub>2</sub>O/tmeda (10:1) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei –78°C gerührt und anschließend 2 d bei –30°C aufbewahrt, wobei das Produkt kristallisiert. Ausb.: 1.72 g (85%) (**2**), 1.26 g (65%) (**3**); reversibler Elektronenübergang von **3** bei  $E^{\text{P}}$  = 338 mV (233 K).<sup>[22]</sup>

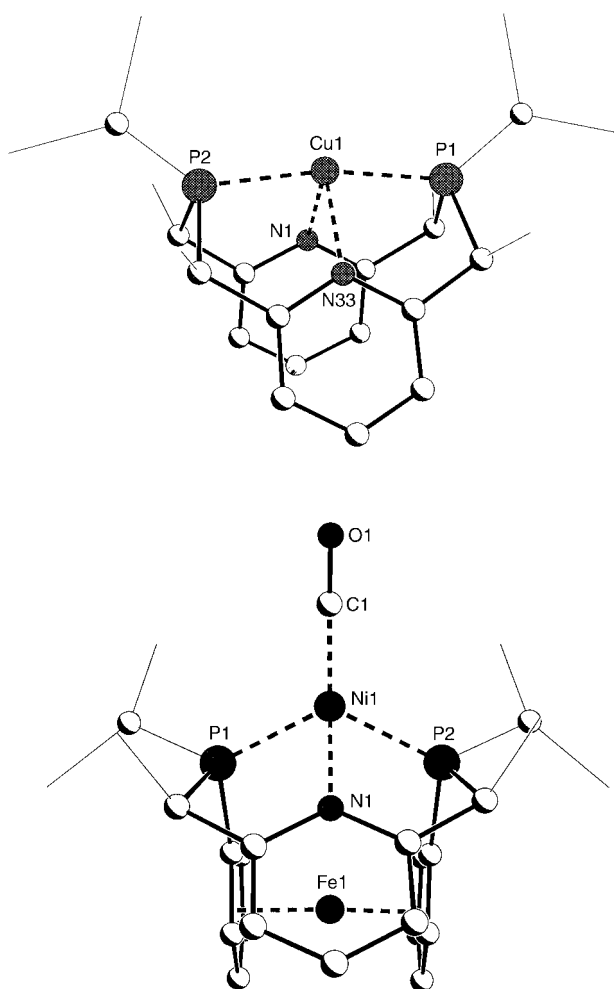
**4, 5:** Eine Lösung von 1.0 g (0.8 mmol) **2** oder 1.0 g (0.9 mmol) **3** in 20 mL THF wird bei 0°C tropfenweise zu einer Suspension von 0.10 g (1.8 mmol) Et<sub>3</sub>NHCl in 30 mL Dichlormethan gegeben. Die Reaktionslösung wird unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und weitere 2 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der verbleibende Rückstand in 30 mL Diethylether aufgenommen, das entstandene Lithiumchlorid abfiltriert und das Filtrat leicht eingedunstet. Nach 2–3 d bei 0°C werden die Produkte in Form farbloser (**4**) oder orangefarbener Kristalle (**5**) erhalten. Ausb. (%): 0.66 g (92) (**4**), 0.52 g (71) (**5**). {<sup>1</sup>H}<sup>31</sup>P-NMR (THF, 25°C):  $\delta$  = 37.7 (**4**), –15.6 ppm (**5**). MS (16 eV): *m/z* (%): 894 (9.4) [*M*]<sup>+</sup>, 636 (100) [*M* – 2,6-Dibenzylpyridin] (**4**); 813 (53) [*M*]<sup>+</sup>, 654 (100) [*M* – CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (**5**); reversibler Elektronenübergang von **5** bei  $E^{\text{P}}$  = 393 mV (298 K).<sup>[22]</sup>

**6-[OTf]:** Eine Suspension von 0.08 g (0.17 mmol) (CuOTf)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in 20 mL Toluol wird unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.30 g (0.34 mmol) **4** in 15 mL Toluol versetzt. Anschließend wird 2 h gerührt, wobei das Produkt ausfällt. Umkristallisieren aus Acetonitril liefert **6** in Form von gelb-grünen Kristallen. Ausb.: 0.32 g (85%). {<sup>1</sup>H}<sup>31</sup>P-NMR (THF, 25°C):  $\delta$  = 20.7 ppm; reversibler Elektronenübergang bei  $E^{\text{P}}$  = 970 mV (298 K).<sup>[22]</sup>

**7:** Eine Lösung von 0.50 g (0.61 mmol) **5** in 30 mL Diethylether wird bei –30°C tropfenweise mit 0.20 g (1.17 mmol) [Ni(CO)<sub>4</sub>] versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das nichtumgesetzte [Ni(CO)<sub>4</sub>] und das Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in wenig Diethylether aufgenommen.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur des Anions von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und periphere Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Li-N1 203.9(4), Li-P1 236.5(4), Li-P2 237.8(4), Li...Fe1 397.4(4); P1-Li-P2 128.9(2), N1-Li-P1 84.7(2), N1-Li-P2 83.8(2).

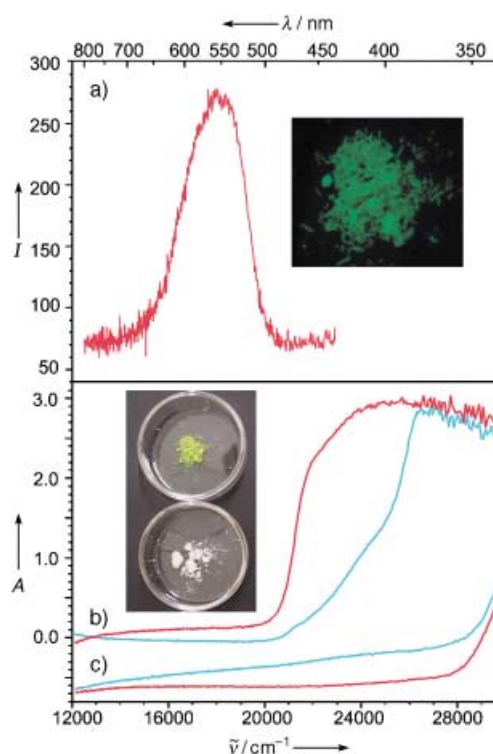


**Abbildung 2.** Oben: Molekülstruktur von **6** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und periphere Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Cu1–N1 214.6(6), Cu1–N33 212.5(6), Cu1–P1 223.8(2), Cu1–P2 223.6(3); N1–Cu1–N33 85.9(2), N1–Cu1–P1 85.6(2), N1–Cu1–P2 85.9(2), N33–Cu1–P1 85.8(2), N33–Cu1–P2 86.4(2), P1–Cu1–P2 168.9(1). Unten: Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **7** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und periphere Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Ni1–P1 220.6(1) [220.2(1)], Ni1–P2 221.7(1) [221.1(1)], Ni1–N1 203.1(2) [204.1(2)], Ni1–C1 172.2(3) [172.6(3)], C1–O1 116.6(4) [116.6(4)], Ni1...Fe1 418.9(1) [416.5(1)]; N1–Ni1–P1 81.7(1) [82.3(1)], N1–Ni1–P2 81.6(1) [80.9(1)], N1–Ni1–C1 120.7(1) [121.6(1)], C1–Ni1–P1 121.1(1) [116.0(1)], C1–Ni1–P2 120.8(1) [124.8(1)], P1–Ni1–P2 115.7(1) [116.7(1)].

Bei 0°C kristallisiert **7** innerhalb von 2 d in Form roter Kristalle. Ausb. 0.45 g (83%). MS (16 eV):  $m/z$  (%): 872 (10) [ $M-CO$ ]<sup>+</sup>, 73 (100) [ $SiMe_3$ ]. <sup>1</sup>H/<sup>31</sup>P-NMR (Et<sub>2</sub>O, 25°C):  $\delta$  = 32.4 ppm.  $\nu(CO)$  = 1878.6 cm<sup>-1</sup>; reversible Elektronenübergänge bei  $E^p$  = –556 und 192 mV (298 K).<sup>[22]</sup>

Eingegangen am 7. März 2002,  
veränderte Fassung am 11. November 2002 [Z18847]

- [1] a) N. V. Gerbelevu, V. B. Arion, J. Burgess, *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; b) F. Diederich, P. J. Stang, *Templated Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.



**Abbildung 3.** a) Fluoreszenzspektrum von **6-OTf** und Fotografie des fluoreszierenden Salzes. Polarisations-UV/Vis-Spektren von Einkristallen von **6** (b; gelbe Kristalle) und des freien Liganden **4** (c; weiße Kristalle) bei Polarisation parallel (rote Spektren) und senkrecht (blaue Spektren) zur *a*-Achse.

- [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.  
[3] a) B. N. Diel, P. F. Brandt, R. C. Haltiwanger, A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4700–4701; b) P. G. Edwards, P. D. Newman, D. E. Hibbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2834–2836; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2722–2724; P. G. Edwards, P. D. Newman, K. M. A. Malik, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3044–3046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2922–2924.  
[4] T. A. DelDonno, W. Rosen, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8051–8052.  
[5] R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 367–368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 375.  
[6] Die templatfreie Synthese von Makrocyclen mit planar koordinierten Phosphorzentren gelang ausgehend von 1,3,2-Diazaphosphaninen über eine Folge von [4+2]-Cycloaditionen/Cycloreversionen: N. Avarvari, N. Mézailles, L. Ricard, P. Le Floch, F. Mathey, *Science* **1998**, *280*, 1587–1589.  
[7] „Metal Template Synthesis“: *Phosphorus-Carbon Heterocyclic Chemistry: The Rise of a New Domain* (Hrsg.: F. Mathey), Pergamon, Oxford, **2001**, S. 652–655.  
[8] S. Ekici, M. Bozkurt, M. Nieger, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[9] S. Ekici, D. Gudat, M. Nieger, L. Nyulaszi, E. Niecke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3515–3519; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3367–3371.  
[10] Synthese von **1a**: Eine Lösung von 1.0 g (3.86 mmol) 2,6-Dibenzylpyridin in 30 mL THF und 1.2 mL (7.7 mmol) tmeda wird bei –78°C mit 4.8 mL (7.7 mmol) einer 1.6 M *n*BuLi-Lösung in *n*-Hexan versetzt und 0.5 h bei –78°C und dann 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Diese Lösung wird bei –78°C tropfenweise zu einer Lösung von 1.74 g (7.7 mmol) CIP=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 30 mL Diethylether gegeben. Es wird 1 h gerührt, das Lösungsmittel nach Erwärmen auf Raumtemperatur im

- Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in *n*-Hexan aufgenommen. Nach Filtration und Einengen der Reaktionslösung wird **1a** in kristalliner Form als Isomerengemisch *rac/meso-1a* (4:1) erhalten. MS (16 eV): *m/z* (%): 636 (8) [*M*]<sup>+</sup>, 562 (66) [*M*-SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 73 (100) [SiMe<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. <sup>31</sup>P-NMR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): δ = 386.2, 388.1 ppm (*rac/meso-1a*).
- [11] a) D. Jerchel, S. Noetzel, K. Thomas, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2966–2970; b) M. D. Rausch, D. J. Ciapenelli, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 127–136.
- [12] Der freie Ligand **4** nimmt im Festkörper bevorzugt eine *syn*-Sessel-Sessel-Konformation ein.<sup>[8]</sup> Der Ligand **5** weist die Konformation des at-Komplexes **3** auf (S. Ekici, M. Nieger, E. Niecke, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [13] H. J. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 531–539.
- [14] Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2**: Li1-N1 209.7(8), Li1-N33 211.8(7), Li1-P1 244.5(7), Li1-P2 250.1(7); N1-Li1-N33 86.9(3), N1-Li1-P1 87.3(3), N1-Li1-P2 86.9(3), N33-Li1-P1 86.2(3), N33-Li1-P2 87.4(2), P1-Li1-P2 171.6(3). Eine ähnliche Struktur weist der entsprechende Phosphamethanidkomplex auf, bei dem die vier Phenylreste in **2** durch vier Trimethylsilylgruppen ersetzt sind.<sup>[9]</sup>
- [15] Röntgenstrukturuntersuchungen (123 K): **3**: C<sub>55</sub>H<sub>115</sub>ClFe-Li<sub>3</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>, *M* = 1217.14, triklin, Raumgruppe *P*1̄ (Nr. 2), *a* = 13.6549(1), *b* = 14.6901(2), *c* = 19.2675(2) Å, α = 102.043(1)°, β = 92.848(1)°, γ = 103.988(1)°, *V* = 3647.28(7) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, μ(MoKα) = 0.422 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1320, 43 173 Reflexe (2θ<sub>max</sub> = 50°), 12 849 unabhängige, *wR2*(*F*<sup>2</sup>) = 0.1142, *R*(*F*) = 0.0406, 670 Parameter, 309 Restraints. **2**: C<sub>72</sub>H<sub>106</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>, *M* = 1267.77, orthorhombisch, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19), *a* = 16.8587(2), *b* = 20.3906(3), *c* = 21.2944(3) Å, *V* = 7320.1(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, μ(MoKα) = 0.173 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 2736, 70 978 Reflexe (2θ<sub>max</sub> = 50°), 12 972 unabhängige, *wR2*(*F*<sup>2</sup>) = 0.2342, *R*(*F*) = 0.0766, 759 Parameter, 505 Restraints. Die absolute Struktur kann nicht zuverlässig bestimmt werden (*x* = 0.40(14)). **6**: C<sub>52</sub>H<sub>68</sub>CuN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>+CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, *M* = 1107.99, triklin, Raumgruppe *P*1 (Nr. 2), *a* = 11.2089(5), *b* = 15.2256(7), *c* = 18.0123(10) Å, α = 99.324(2)°, β = 91.194(2)°, γ = 111.352(2)°, *V* = 2814.5(2) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, μ(MoKα) = 0.619 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 1164, 13 085 Reflexe (2θ<sub>max</sub> = 50°), 9316 unabhängige, *wR2*(*F*<sup>2</sup>) = 0.2148, *R*(*F*) = 0.0802, 606 Parameter, 581 Restraints (Fehlordnung in den CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppen). **7**: C<sub>38</sub>H<sub>69</sub>NOP<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>FeNi·Et<sub>2</sub>O, *M* = 975.10, triklin, Raumgruppe *P*1̄ (Nr. 2), *a* = 15.0304(1), *b* = 18.0995(2), *c* = 20.0055(2) Å, α = 85.709(1)°, β = 88.418(1)°, γ = 69.915(1)°, *V* = 5097.0(1) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, μ(MoKα) = 0.891 mm<sup>-1</sup>, *F*(000) = 2088, 65 240 Reflexe (2θ<sub>max</sub> = 50°), 17 943 unabhängige, *wR2*(*F*<sup>2</sup>) = 0.1170, *R*(*F*) = 0.0424, 986 Parameter, 92 Restraints (Fehlordnung im Lösungsmittel Et<sub>2</sub>O). Alle Verbindungen wurden auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer mit MoKα-Strahlung gemessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-97) gelöst und auf *F*<sup>2</sup> anisotrop, die H-Atome mit einem Reiter-Modell verfeinert (Programm: SHELXL-97). CCDC-181615 (**2**), -181616 (**3**), -190910 (**6**) und -190911 (**7**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)). SHELXS-97: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473; SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] a) H. H. Karsch, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 569–570; b) W. Clegg, S. Doherty, K. Izod, P. O'Shaughnessy, *Chem. Commun.* **1998**, 1129–1130, zit. Lit.
- [17] „Structures of Lithium Salts of Heteroatom Compounds“: F. Pauer, P. P. Power in *Lithium Chemistry* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley-Interscience, New York, **1995**, S. 295.
- [18] M. Melnik, L. Macaskova, C. E. Holloway, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 71–92.
- [19] Die geometrische Anordnung von Diazapyridinophan-Cu<sup>I</sup>-Komplexen ähnelt der von **6** nicht (H. J. Krüger, persönliche Mitteilung).
- [20] Die Polarisations-UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem Mikroinkristall-UV/Vis-Spektrometer gemessen, dessen Details in der Literatur beschrieben sind: E. Krausz, *Aust. J. Chem.* **1993**, *46*, 1041–1054. Der untersuchte Kristall von **6** hatte einen durchstrahlten Querschnitt von 0.20 × 0.08 mm<sup>2</sup> und eine Dicke von 0.05 mm. Der Kristall von **4** war deutlich kleiner (Querschnitt 0.10 × 0.05 mm<sup>2</sup>, Dicke 0.05 mm).
- [21] J. Grobe, N. Krummen, R. Wehmschulte, B. Krebs, M. Läge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1645–1658.
- [22] CV: *v* = 200 mV s<sup>-1</sup>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/nBu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> (0.1M), Kalomel/GCE/Pt. MeCN/nBu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, Referenzelektrode: Kalomel *E* = 0.24 V; IR-Kompensation [kΩ]: 2.5 (**3**), 0.2 (**5**, **6**), 4.5 (**7**).

## NMR-Spektroskopie

### Anwendung der HR-MAS-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Liganden und synthetischen Rezeptoren\*\*

Heidi Händel, Elke Gesele, Klaus Gottschall und Klaus Albert\*

Professor Günther Jung zum 65. Geburtstag gewidmet

Molekulare Erkennungsprozesse werden für moderne Trennmethode immer wichtiger. Die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen in der „Interphase“ eines Trägers und eines in der mobilen Phase gelösten Substrats ist die Voraussetzung für ein tieferes Verständnis chromatographischer Trennprozesse sowie für die Entwicklung maßgeschneiderter stationärer Phasen. Sowohl in Lösung als auch in Suspension können Ligand-Rezeptor-Wechselwirkungen durch hochauflösende (HR-)NMR-Spektroskopie untersucht werden, beispielsweise mithilfe des Kern-Overhauser-Effekts (NOE) wie bei der zweidimensionalen NOE-Spektroskopie (NOESY).<sup>[1]</sup> Der NOE kann Abstandsinformationen über Protonen in enger räumlicher Nachbarschaft<sup>[1]</sup> innerhalb

[\*] Prof. Dr. K. Albert, Dr. H. Händel, Dr. E. Gesele  
Institut für Organische Chemie  
Universität Tübingen  
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 7071-295-875  
E-mail: [klaus.albert@uni-tuebingen.de](mailto:klaus.albert@uni-tuebingen.de)  
Dr. K. Gottschall  
Dr. Gottschall INSTRUCTION  
Gesellschaft für Technische Chromatographie mbH  
Donnersbergweg 1, 67059 Ludwigshafen (Deutschland)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Fa. Dr. Gottschall INSTRUCTION, Ludwigshafen, gefördert.