

Komplexe mit P,N-Makrocyclen

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

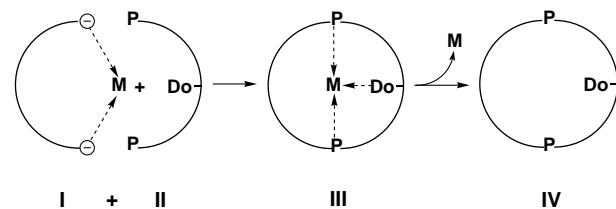
Sahir Ekici, Martin Nieger, Robert Glaum und
Edgar Niecke*

In memoriam Othmar Stelzer

Die templatgesteuerte Synthese ist wegen ihrer einfachen Anwendung und hohen Effizienz von zentraler Bedeutung für den Aufbau makrocyclischer Strukturen.^[1] 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.^[2] Die Makrocyclisierung verläuft über eine Kondensation oder eine oxidative Kupplung, wobei sich Ionen der Alkalimetalle bzw. der späten Übergangsmetalle besonders bewährt haben.^[1]

Templatsynthesen von Phosphamakrocyclen beruhen in der Regel auf der 1,2-Addition von primären oder sekundären Phosphanen an eine vinyatische bzw. allyatische Doppelbindung.^[3] Ebenfalls beschrieben wurden Ringschlussreaktionen durch Alkylierung *cis*-orientierter PH-Einheiten am Übergangsmetall^[4] oder durch Umsetzung von dipodalen aliphatischen sekundären Phosphanen mit β -Carbonylverbindungen.^[5] Der Zugang zu solchen Verbindungen ist allerdings durch die begrenzte Verfügbarkeit von Phosphanen mit PH-Funktion stark eingeschränkt.^[6] 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.^[7]

Im Zusammenhang mit der Synthese von dreizähnigen Hybridliganden mit niedrigkoordinierten Phosphorzentren mit der Elementsequenz PC_2EC_2P ($E = N, O, S$)^[8,9] 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-

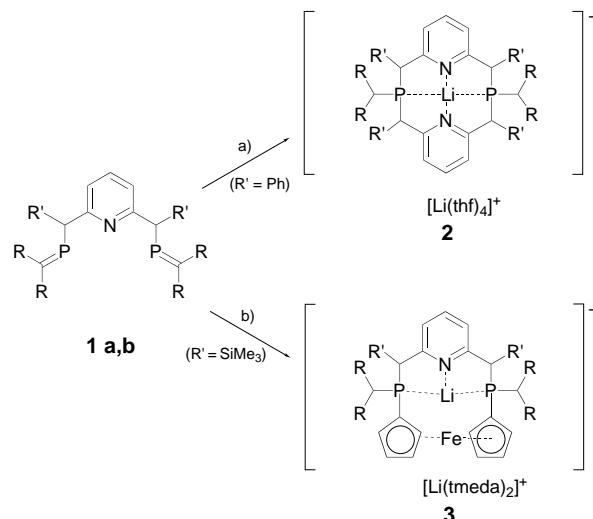


Schema 1. Konzept der Synthese von Makrocyclen mit Phosphan-P-Donorzentren.

nidkomplexes), der durch Protonierung in das neutrale Ringsystem **IV** überführt wird (Schema 1). Die erfolgreiche Umsetzung der Reaktionssequenz **I** + **II** → **III** → **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**^[10] ($R = SiMe_3$, $R' = Ph$) oder **1b**^[9] ($R = R' = SiMe_3$) mit den durch Deprotonierung aus 2,6-Dibenzylpyridin bzw. Ferrocen zugänglichen Dilithiumsalzen^[11] 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).^[12] Die zu **4** und **5** analogen Diazapyridinophane sind gut dokumentiert.^[13] Aus **4** lässt sich mit $(Cu^IOTf)_2 \cdot C_6H_6$ ($OTf = CF_3SO_3^-$) 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**.^[14,15] Der Makrocyclus nimmt eine *syn*-Konformation mit Boot/Boot-Anordnung der Phosphoratome ein. Das Lithium



Schema 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, $Et_2O/tmeda$, $-78^\circ C$. tmeda = Tetramethylethylendiamin.

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dipl.-Chem. S. Ekici, Dr. M. Nieger, Prof. Dr. R. Glaum

Institut für Anorganische Chemie

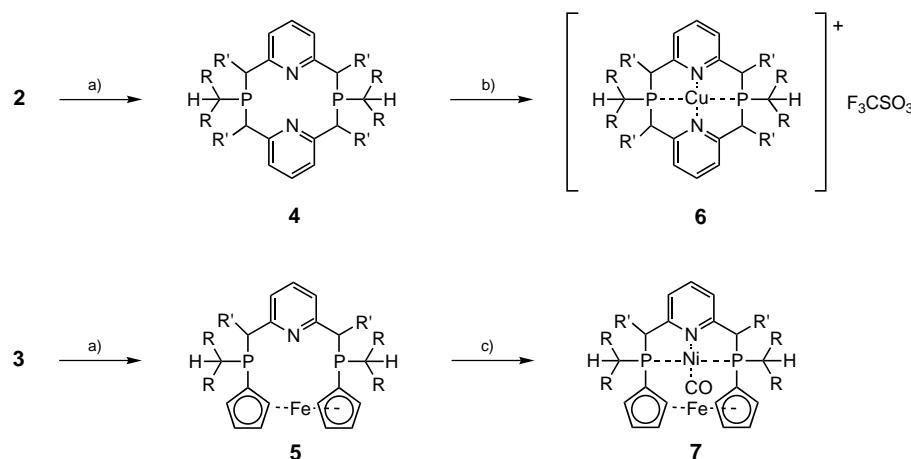
Universität Bonn

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.



Schema 3. Synthesen und Reaktionen von **4** (**2**, **4**, **6**: R = SiMe₃, R' = Ph) und **5** (**3**, **5**, **7**: R, R' = SiMe₃).
a) 2 Äquiv. Et₃NHCl, THF, 0 °C; b) 1/2 Äquiv. (CuOTf)₂, C₆H₆, Toluol, RT; c) [Ni(CO)₄], Et₂O, -30 °C.

ist verzerrt trigonal-pyramidal von den drei Donoratomen koordiniert. Die P-C-Bindungslängen der beiden Phosphor-methanideinheiten in **3** (P-C 174 pm) entsprechen denen ähnlich substituierter Verbindungen.^[16] Das gleiche gilt für die Li-P- und Li-N-Abstände,^[17] die keine Auffälligkeiten aufweisen. Der makrocyclische Ring des aus **4** zugänglichen Cu^I-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^[18,19] und erklärt möglicherweise die Fluoreszenz des Komplexes ($\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$). Absorptionsbanden im Bereich um $\lambda = 400 \text{ nm}$ neben einer Schulter bei $\lambda = 455 \text{ nm}$ werden auch in Polarisations-UV/Vis-Einkristallabsorptionspektren beobachtet (bei Polarisation parallel zur kristallographischen *a*-Achse).^[20] Bei Polarisation des einfallenden Lichts senkrecht zur kristallographischen *a*-Achse ist die Intensität der 400-nm-Bande deutlich schwächer, und die Schulter bei $\lambda = 455 \text{ nm}$ verschwindet nahezu vollständig. Dieses Verhalten beruht auf der starken Richtungsabhängigkeit der Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge. Die UV/Vis-Absorpti-

onsspektren^[20] 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-monopyramidalen 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 ($\tilde{\nu} = 1867 \text{ cm}^{-1}$).^[21]

Das ¹H-³¹P- und das ¹H-⁷Li-NMR-Spektrum (25 °C) belegen die Koordination

eines Lithiumatoms an zwei Phosphoratome (**2**: $\delta^{(31)\text{P}} = 41.7 \text{ ppm}$ (q), $\delta^{(7)\text{Li}} = 4.2 \text{ ppm}$ (t), ${}^1\text{J}(\text{P},\text{Li}) = 90 \text{ Hz}$; **3**: $\delta^{(31)\text{P}} = 11.8 \text{ ppm}$ (q), $\delta^{(7)\text{Li}} = 3.1 \text{ ppm}$ (t), ${}^1\text{J}(\text{P},\text{Li}) = 107 \text{ Hz}$) und damit die Erhaltung der at-Komplexstruktur in Lösung. Intermolekulare Li-Platzwechselvorgänge, die zu einem Verlust der ³¹P-⁷Li-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 Et₂O/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 $E^\text{p} = 338 \text{ mV}$ (233 K).^[22]

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) Et₃NHCl 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 eingeeignet. 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**). ¹H-³¹P-NMR (THF, 25 °C): $\delta = 37.7$ (**4**), -15.6 ppm (**5**). MS (16 eV): m/z (%): 894 (9.4) [M]⁺, 636 (100) [M⁺-2,6-Dibenzylpyridin] (**4**); 813 (53) [M]⁺, 654 (100) [M-CH(SiMe₃)₂]⁺ (**5**); reversibler Elektronenübergang von **5** bei $E^\text{p} = 393 \text{ mV}$ (298 K).^[22]

6-[OTf]: Eine Suspension von 0.08 g (0.17 mmol) (CuOTf)₂, C₆H₆ 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%). ¹H-³¹P-NMR (THF, 25 °C): $\delta = 20.7 \text{ ppm}$; reversibler Elektronenübergang bei $E^\text{p} = 970 \text{ mV}$ (298 K).^[22]

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)₄] versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das nichtumgesetzte [Ni(CO)₄] und das Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in wenig Diethylether aufgenommen.

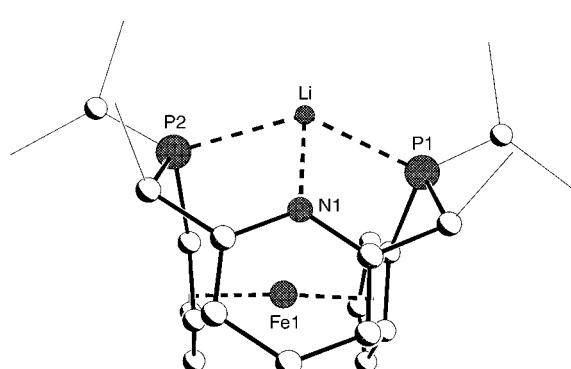


Abbildung 1. Molekülstruktur des Anions von **3** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und peripherie Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Li-N1 203.9(4), Li1-P1 236.5(4), Li-P2 237.8(4), Li-Fe1 397.4(4), P1-Li-P2 128.9(2), N1-Li-P1 84.7(2), N1-Li-P2 83.8(2).

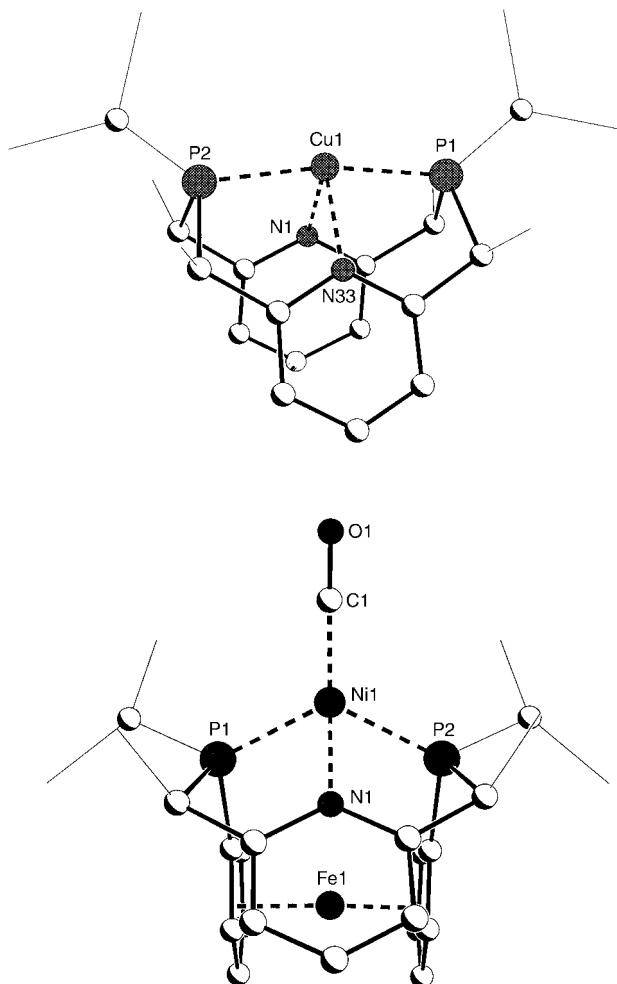


Abbildung 2. Oben: Molekülstruktur von **6** im Kristall (ohne Wasserstoffatome und periphere Gruppen). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]. Cu1-N1 214.6(6), Cu1-N33 212.5(6), Cu1-P1 223.8(2), Cu1-P2 223.6(3); N1-Cu1-N33 85.9(2), N1-Cu1-P1 85.6(2), N1-Cu1-P2 85.9(2), N33-Cu1-P1 85.8(2), 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 [$^{\circ}$]. 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) [$M-\text{CO}$] $^{+}$, 73 (100) [SiMe_3]. ^{31}P -NMR (Et_2O , 25°C): δ = 32.4 ppm. $\tilde{\nu}$ (CO) = 1878.6 cm $^{-1}$; reversible Elektronenübergänge bei $E^{\text{p}} = -556$ und 192 mV (298 K).^[22]

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

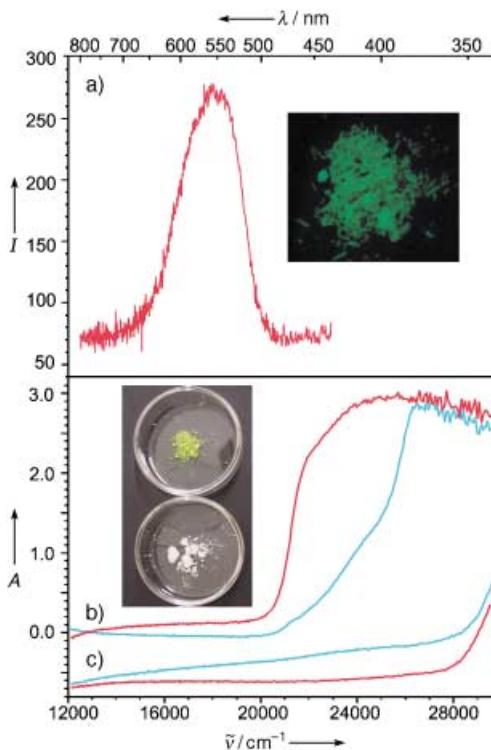


Abbildung 3. a) Fluoreszenzspektrum von **6**-OTf und Fotografie des fluoreszierenden Salzes. Polarisations-UV/Vis-Spektren von Einkristallen von **6** (b; gelbe Kristalle) und des freien Liganden **4** (c; weiße Kristalle) bei Polarisation parallel (rote Spektren) und senkrecht (blaue Spektren) zur *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]-Cycloadditionen/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) tmdea 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(SiMe₃)₂ in 30 mL Diethylether gegeben. Es wird 1 h gerührt, das Lösungsmittel nach Erwärmen auf Raumtemperatur im

[1] a) N. V. Gerbeleu, 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**.

- 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*]⁺, 562 (66) [*M*–SiMe₃]⁺, 73 (100) [SiMe₃]⁺. ³¹P-NMR(CH₂Cl₂, 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.^[8] 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.^[9]
- [15] Röntgenstrukturuntersuchungen (123 K): **3**: C₅₅H₁₁₅ClFe-Li₃N₇P₂Si₆, *M* = 1217.14, triklin, Raumgruppe *P*1 (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) Å³, *Z* = 2, μ (Mo_{Kα}) = 0.422 mm⁻¹, *F*(000) = 1320, 43173 Reflexe ($2\theta_{\max}$ = 50°), 12849 unabhängige, *wR*2(*F*²) = 0.1142, *R*(*F*) = 0.0406, 670 Parameter, 309 Restraints. **2**: C₇₂H₁₀₆Li₂N₂O₃Si₄, *M* = 1267.77, orthorhombisch, Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ (Nr. 19), *a* = 16.8587(2), *b* = 20.3906(3), *c* = 21.2944(3) Å, *V* = 7320.1(2) Å³, *Z* = 4, μ (Mo_{Kα}) = 0.173 mm⁻¹, *F*(000) = 2736, 70978 Reflexe ($2\theta_{\max}$ = 50°), 12972 unabhängige, *wR*2(*F*²) = 0.2342, *R*(*F*) = 0.0766, 759 Parameter, 505 Restraints. Die absolute Struktur kann nicht zuverlässig bestimmt werden (*x* = 0.40(14)). **6**: C₅₂H₆₈CuN₂P₂Si₄⁺CF₃SO₃⁻, *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) Å³, *Z* = 2, μ (Mo_{Kα}) = 0.619 mm⁻¹, *F*(000) = 1164, 13085 Reflexe ($2\theta_{\max}$ = 50°), 9316 unabhängige, *wR*2(*F*²) = 0.2148, *R*(*F*) = 0.0802, 606 Parameter, 581 Restraints (Fehlordnung in den CH(SiMe₃)₂-Gruppen). **7**: C₃₈H₆₉NOP₂Si₆FeNi-Et₂O, *M* = 975.10, triklin, Raumgruppe *P*1 (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) Å³, *Z* = 4, μ (Mo_{Kα}) = 0.891 mm⁻¹, *F*(000) = 2088, 65240 Reflexe ($2\theta_{\max}$ = 50°), 17943 unabhängige, *wR*2(*F*²) = 0.1170, *R*(*F*) = 0.0424, 986 Parameter, 92 Restraints (Fehlordnung im Lösungsmittel Et₂O). Alle Verbindungen wurden auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer mit Mo_{Kα}-Strahlung gemessen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden (SHELXS-97) gelöst und auf *F*² 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 erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder 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. Saspe, 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-Cu¹-Komplexen ähnelt der von **6** nicht (H. J. Krüger, persönliche Mitteilung).
- [20] Die Polarisations-UV/Vis-Absorptionsspektren wurden mit einem Mikroenkristall-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 mm² und eine Dicke von 0.05 mm. Der Kristall von **4** war deutlich kleiner (Querschnitt 0.10 × 0.05 mm², 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 mVs⁻¹, CH₂Cl₂/nBu₄NBF₄ (0.1M), Kalomel/GCE/Pt. MeCN/nBu₄NPF₆, 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-¹H-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 Trennmethoden 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 maßgeschneidelter 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).^[1] Der NOE kann Abstandsinformationen über Protonen in enger räumlicher Nachbarschaft^[1] 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

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.