

Anionenkoordination mit Amidliganden

Sung Ok Kang, Rowshan Ara Begum und Kristin Bowman-James*

Stichwörter:

Amide · Anionen · Koordinationsarten · Rezeptoren ·
Supramolekulare Chemie · Wasserstoffbrücken

Professor Jean-Marie Lehn gewidmet

Die Anionenerkennung ist ein aktives Forschungsgebiet der supramolekularen Chemie. Mittlerweile stehen ausreichend viele Strukturdaten zur Verfügung, um die Anionenkoordination formal nach Koordinationszahl und Koordinationsgeometrie einzuteilen, und zwar auf Basis der Wasserstoffbrücken zwischen Wirt (Ligand) und Gast (Anion). In diesem Kurzaufsatz wird nur eine Anionenrezeptorart behandelt, nämlich Amidliganden. Für fünf Anionenformen werden die Strukturdaten nach der Koordinationszahl aufgelistet und Gemeinsamkeiten innerhalb einer gegebenen Anionentopologie ermittelt. Dabei zeigen sich Ähnlichkeiten zwischen der Koordination von Anionen und der von Übergangsmetallionen.

1. Einleitung

Anionen verhalten sich immer problematisch, wenn es darum geht, selektive Bindungsreagenzien oder, im supramolekularen Wortgebrauch, Wirte oder Rezeptoren für sie zu entwickeln. In den letzten 20 Jahren wurden aber gute Fortschritte erzielt, und unzählige Rezeptoren mit Spezifität für bestimmte Anionen konnten hergestellt werden.^[1-4] Dabei wurden immer mehr Rezeptorklassen entwickelt, darunter auch solche mit Wasserstoffbrücken-Donorfunktion.

Mit zunehmender Kenntnis über die Struktur von Wirt-Gast-Komplexen mit Anionen wurde deutlich, dass viele Anionen Präferenzen für eine bestimmte Zahl an Wasserstoffbrücken und für bestimmte Koordinationsgeometrien haben.^[4] Dieser Kurzaufsatz beschreibt die kristallographischen Befunde für Wirt-Gast-Komplexe mit einfachen anorganischen Anionen folgender fünf Geometrien: kugelförmig, linear, V-förmig, trigonal-planar und tetraedrisch. Wenn vorhanden, werden auch die Bindungsdaten angegeben. Der Schwerpunkt liegt auf den einfachen Amidrezeptoren, und nicht auf Rezeptoren, die z. B. mit Übergangsmetallkomplexen oder mit organischen Templaten wie Calixarenen oder anderen Wirten verknüpft sind. Allgemein beschränken wir uns auf neuere Forschungen; hervorgehoben werden aber auch einige klassische Ammonium- sowie natürlich vorkom-

mende Wirtverbindungen. Die Abschnitte sind jeweils nach der Koordinationszahl gegliedert.

2. Kugelförmige Anionen

Halogenidionen sind ihrer äußeren Gestalt nach die einfachsten Anionen und daher den Metallionen am ähnlichsten. Im Allgemeinen findet man eine vierfache Koordination von tetraedrischer Geometrie. Dies lässt sich einfach aus den vier freien Elektronenpaaren ableiten, die eine sp^3 -hybridisierte Elektronenhülle bilden. Die häufigsten Koordinationszahlen sind zwei, drei und vier; andere Koordinationszahlen von bis zu neun wurden aber ebenfalls beobachtet. Höhere Koordinationszahlen können allerdings nicht nur mit spezifischen Wechselwirkungen mit den freien Elektronenpaaren erklärt werden – solche Koordinationszahlen werden vielmehr durch die geschickte Platzierung von Wasserstoffbrücken bildenden Einheiten im Wirtgerüst erreicht. Dabei zeigt sich interessanterweise, dass es innerhalb der Halogenidgruppe gemeinsame Koordinationspräferenzen gibt. Tabelle 1 gibt eine Liste von Halogenidkomplexen mit dazugehöriger Koordinationszahl und -geometrie und, sofern vorhanden, der Assoziationskonstante K .

Halogenide haben in Umwelt und Biologie eine zentrale Bedeutung. In der Biochemie zum Beispiel finden Ionenkanäle großes Interesse, und 2003 wurde der Nobelpreis für Chemie an MacKinnon für seine Arbeiten zu Ionenkanälen und an Agre für seine Arbeiten zu Wasserkanälen vergeben.^[5] Chloridionen leitende Ionenkanäle kommen in großer Zahl in Prokaryoten und Eukaryoten vor. Ihre Funktionen sind

[*] Dr. S. O. Kang, Dr. R. A. Begum, Prof. K. Bowman-James
University of Kansas
1251 Wescoe Hall Drive, Lawrence, KS 66045 (USA)
Fax: (+1) 785-864-5396
E-Mail: kbjames@ku.edu

Tabelle 1: Koordinationszahlen (KZ), Geometrien und Assoziationskonstanten ($K [M^{-1}]$)^[a] für Halogenidkomplexe mit **CIC** und **1–22**.

Komplex	KZ	Geometrie	K (Solvans)	Lit.
CIC-Cl⁻	4	pseudotetraedrisch	n.v. ^[b]	[7]
H₂1²⁺-Cl⁻	2	linear	4 (H ₂ O)	[8]
2-Br⁻	2	V-förmig	7100 (CD ₂ Cl ₂)	[10]
3-2I⁻	2	V-förmig	160 ([D ₆]DMSO)	[11]
4-Na⁺-Cl⁻	2	V-förmig	50 ([D ₆]DMSO)	[13]
4-K⁺-Cl⁻	2	V-förmig	460 ([D ₆]DMSO)	[13]
5-Cl⁻	3	zinkenförmig	3.8 (0.5 % H ₂ O/[D ₆]DMSO) 590 (CH ₃ CN) ^[c]	[17]
6-2Cl⁻	3	zinkenförmig	n.v. ^[b]	[18]
(H ⁷⁺ -Cl ⁻) ₂	3	Y-förmig	n.v. ^[b]	[20]
8-2Cl⁻·H₂O	3	Y-förmig	40 (25 % CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	[22]
[9-H]-Cl⁻	4	pseudo-quadratisch-planar	n.v. ^[b]	[25]
(10-F ⁻) ₂	4	pseudo-quadratisch-planar	n.v. ^[b]	[26]
11-Cl⁻	4	pyramidal	1930 ([D ₆]DMSO)	[28]
12-Cl⁻·2H₂O	4	tetraedrisch	18 ([D ₆]DMSO)	[28]
13-2Cl⁻·2H₂O	4	quadratisch-planar	n.v. ^[b]	[29]
H₂14-2Cl⁻·H₂O	4	tetraedrisch	180 ([D ₆]DMSO)	[24]
15-2Cl⁻·2H₂O	4	tetraedrisch	3100 ([D ₆]DMSO)	[24]
16-Cl⁻·H₂O	5	quadratisch-pyramidal	45 ([D ₆]DMSO)	[28]
17-F⁻·H₂O	5	quadratisch-pyramidal	830 ([D ₆]DMSO)	[30]
17-Cl⁻·H₂O	5	quadratisch-pyramidal	65 ([D ₆]DMSO)	[30]
18-Cl⁻	5	pentagonal-planar	2148 ([D ₆]DMSO) 555 (5 % H ₂ O/[D ₆]DMSO)	[32]
19₂-I⁻	6	trigonal-prismatisch	$K_{11} = 30$, $K_{21} = 7670^{[d]}$ (50 % D ₂ O/CD ₃ OD) ^[e]	[35]
20-Cl⁻	6	hexagonal-planar	n.v. ^[b]	[36]
21-F⁻	6	trigonal-prismatisch	>10 ⁵ ([D ₆]DMSO)	[37]
21-Cl⁻	6	nicht genau bestimmt	3000 ([D ₆]DMSO)	[37]
22-F⁻	9	dreifach überdachtes trigonales Prisma	32000 ([D ₆]DMSO)	[38]

[a] Durch NMR-Titration mit nBu_4N^+ als Gegenion ermittelt, sofern nicht anders angegeben (Fehler in $K < 15\%$). [b] n.v.: nicht vorhanden. [c] Durch UV/Vis-spektrometrische Titration ermittelt. [d] 2:1-L/A-Komplex (LA + L \rightleftharpoons L₂A). [e] Bindungsstudien mit NaI (Fehler in $K < 40\%$).

noch nicht vollständig aufgeklärt, sie haben aber definitiv eine zentrale Bedeutung bei Krankheiten wie etwa der zystischen Fibrose.^[6] Die 2002 von MacKinnon und Mitarbeitern veröffentlichten Kristallstrukturen von zwei Chloridionenkanälen aus *S. typhimurium* und *E. coli* (Schema 1) lieferten die dringend benötigten Einsichten in den Mechanismus der Ionenselektivität in Ionenkanälen.^[7] Die Strukturen der beiden Ionenporen sind fast identisch, und in beiden wird das Chloridion von vier Wasserstoffbrücken gehalten. Zwei dieser Wasserstoffbrücken stammen von Amidgruppen in der



Sung Ok Kang wurde in Gwangju, Korea, geboren. Sie studierte Chemie an der Chonnam National University und promovierte dort 2002 in supramolekularer Chemie bei Prof. Kye Chun Nam. Seit 2002 arbeitet sie als Postdoc bei Prof. Kristin Bowman-James an der University of Kansas. Ihr Forschungsschwerpunkt ist die Entwicklung von selektiven Anionenrezeptoren.



Kristin Bowman-James wurde in Philadelphia, Pennsylvania, geboren. Bachelor- und PhD-Abschlüsse erhielt sie von der Temple University. Als Postdoc arbeitete sie an der Ohio State University bei Prof. Daryle H. Busch und ist seit 1975 an der University of Kansas angestellt. Sechs Jahre lang war sie Chair am Department of Chemistry und ist derzeit Professorin für Chemie. Sie ist Project Director des Kansas NSF Experimental Program To Stimulate Competitive Research (EPSCoR). Ihre Forschungsinteressen liegen unter anderem in biomimetischer und supramolekularer Chemie sowie der Synthese von selektiven Ionenrezeptoren.

Hauptkette (Phe 357 und Ile 3356) und zwei von Hydroxygruppen von Seitenketten (Ser 107 und Tyr 445).

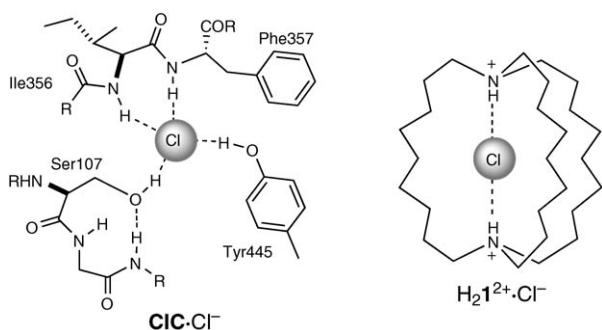
Allgemein gilt der bicyclische Katapinand **1** von Park und Simmons als der erste synthetisch hergestellte Halogenidionen-Rezeptor.^[8] Aus NMR-Daten war zwar schon 1968 der Einschluss von Halogenidionen abgeleitet worden; eine strukturelle Absicherung gelang jedoch erst 1975 durch die Kristallstruktur des Chloridkomplexes von zweifach protoniertem 1,11-Diazabicyclo[9.9.9]nonacosan ($H_2\mathbf{1}^{2+}\cdot Cl^-$; Schema 1).^[9]

2.1. Koordinationszahl 2

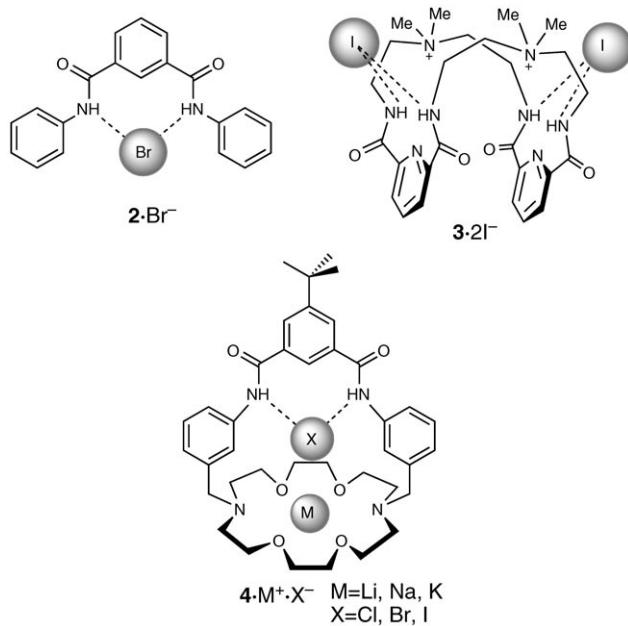
Die meisten Beispiele von Wasserstoffbrücken-gebundenen Anionen beginnen mit der Koordinationszahl 2. Die röntgenkristallographisch ermittelte Struktur des Bromidkomplexes **2-Br⁻** zeigt ein Bromidion, das über Wasserstoffbrücken in zweifach koordinierender, V-förmiger Geometrie gebunden ist. Bei einer *syn,syn*-Koordination haben die beiden Amid-Wasserstoffatome Abstände von 2.39 und 2.68 Å zum Bromidion.^[10] Die Amidgruppen liegen

außerhalb der durch die Phenylringe aufgespannten Ebene, möglicherweise wegen der Größe des Bromidions.

Die Pyridin-Stickstoffatome im Makrocyclus **3** dienen dazu, jeweils ihre beiden benachbarten Amidgruppen für die Chelatisierung in Position zu bringen, wie durch die V-förmige Zweifachkoordination im Iodidkomplex veranschaulicht wird. Mit 3.67 und 3.68 Å sind die N···I-Abstände fast gleich, d.h., die Koordination der Iodidionen bewirkt keine größere Spannung im Komplex.^[11]



Schema 1. Chloridionenkoordination im Chloridionenkanal (CIC-Cl⁻)^[7] und das klassische Beispiel eines Halogenid-Einschlusses in einem Katapinand (H₂I²⁺·Cl⁻).^[8,9]

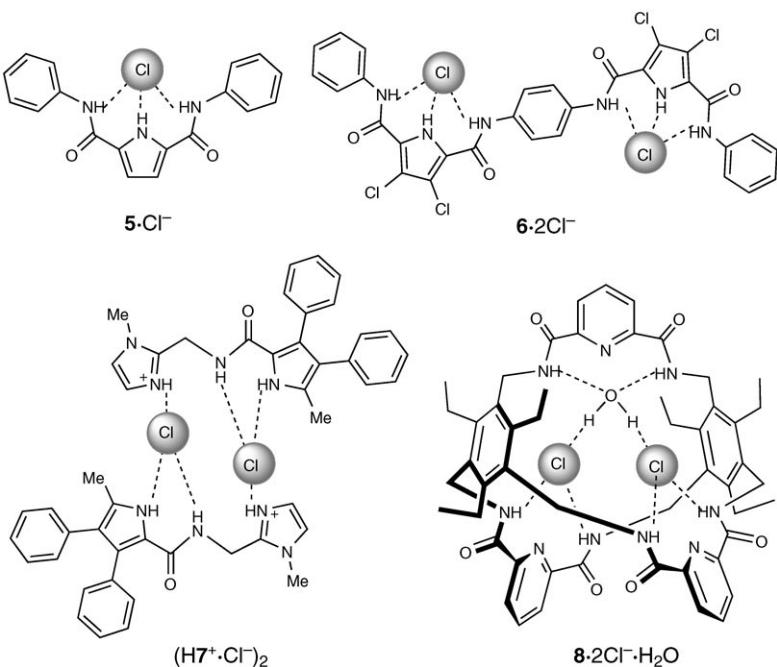


Smith und Mitarbeiter untersuchten ditope, dual aufgebaute Wirtrezeptoren (beispielsweise Rezeptor **4**), die Anionen und Kationen wie Halogenid- bzw. Alkalimetallionen aufnehmen können.^[12–15] Bei diesen Rezeptoren führt die Gestalt des Hohlraums oft zu einer V-förmigen Zweifachkoordination der

Halogenidionen. Elektrostatische Bindungskomponenten, die von einem nahen Kation beigetragen werden, stabilisieren den Komplex zusätzlich. Mit Li⁺ als Gegenion bleibt im Hohlraum Platz für H₂O, das ebenfalls an der Wasserstoffbrücke zum Anion teilnehmen kann.^[14] Analog bildet ein Ammoniumion als Gegenion zusätzliche Wasserstoffbrücken zum Anion.^[15]

2.2. Koordinationszahl 3

Die Koordinationszahl 3 wird häufig bei Chelatliganden vom Pincer-Typ beobachtet, die drei Wasserstoffdonorgruppen zur Verfügung stellen. Pyrroldiamide sind hervorragende Pincer-Liganden für die Bildung von Dreipunkt-Wasserstoffbrücken; erstmals nutzten Gale et al. dieses Gerüst zur Anionenbindung.^[16] Bei dem später von Zieliński und Jurczak vorgestellten Rezeptor auf Pyrroldiamidbasis ist das Chloridion durch drei Wasserstoffbrücken mit den Amid- und Pyrrol-Wasserstoffatomen verbunden (**5**·Cl⁻).^[17] Wäre der Komplex ein Übergangsmetallkomplex, so würde das Metallion wahr-



Rowshan Ara Begum erhielt ihren MSc in Chemie an der University of Dhaka, Bangladesh, und promovierte in metallorganischer Chemie an der Nara Women's University in Japan (2002). Als Postdoc arbeitete sie bei Prof. Paul R. Sharp an der University of Missouri-Columbia (2002–2004) und bei Prof. Kristin Bowman-James an der University of Kansas (2004–2006). Zur Zeit ist sie Research Associate an der York University in Toronto bei Prof. A. B. P. Lever.

scheinlich auf einer Linie mit den zwei Amidgruppen liegen, und die Komplexstruktur wäre T-förmig. Da jedoch das starre Ligandengerüst die Wasserstoffbrücken im Raum fixiert, nimmt der Anionenkomplex eher eine Struktur wie die gespreizten Zinken einer Gabel an. Hierbei ist der Abstand N···Cl zum Pyrrolring relativ klein (3.07 Å), und die beiden Abstände zu den Amidgruppen betragen 3.33 und 3.39 Å. Die Autoren begründen die unterschiedlichen Bindungslängen mit einer nicht ganz perfekten Einpassung des Chloridions in den Pincer-Hohlraum. Dieses Wirtgerüst ähnelt demjenigen des auf Isophthalamidgruppen basierenden Amidrezeptors **2**.^[10]

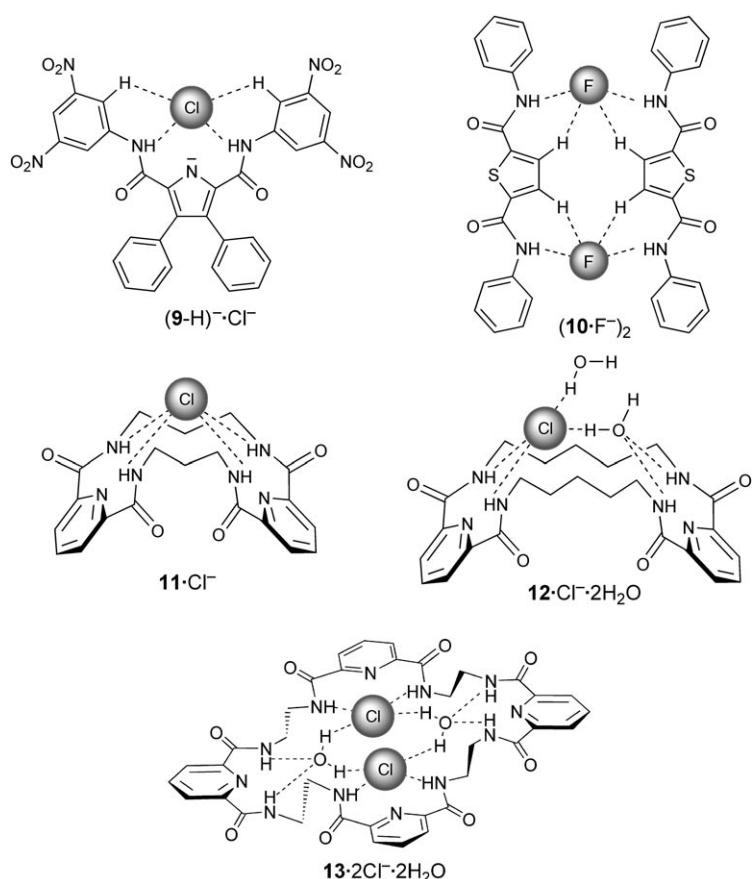
Ein ähnlicher Rezeptor ist der ditope Ligand **6**; er wurde als Chloranalogen von **5** entwickelt, um dessen Kapazität als Wasserstoffbrückendonor zu verbessern. Er hat zwei Bindungsstellen, die leicht jeweils ein Chloridion aufnehmen können. Im Festkörper ist jedes Cl^- -Ion mit drei NH-Gruppen verbunden: Zwei davon sind Amidgruppen ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.27$ und 3.28 \AA), eines ist ein Pyrroldonor ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.07 \text{ \AA}$).^[18] Erfolgt die Kristallisation in Gegenwart von $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$, werden die Pyrrolringe wegen der starken Basizität von F^- in Acetonitril deprotoniert, und es bilden sich Polymerketten.^[19]

Ein ähnlicher, potenziell dreizähniger Ligand ist das gemischte Imidazolium/Pyrrol **7**. Dieser Ligand wurde als Modell für Prodigiosine entwickelt,^[20] Naturstoffe, die drei Pyrroleinheiten enthalten und HCl über die Lipidmembran transportieren können.^[21] Studien zufolge kann **7** die Freisetzung von Chloridionen durch Membran-doppelschichten hindurch induzieren. Der Transport hängt vom pH-Wert ab und verläuft am effizientesten, wenn der pH-Gradient von sauer im Vesikel-Innenraum (pH 4.0) bis neutral außerhalb des Vesikels (pH 6.7) reicht. Die Kristallstrukturanalyse zeigt einen dimeren Komplex, bei dem zu je einem Chloridion Wasserstoffbrücken von der Pyrroleinheit ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.24 \text{ \AA}$) und der Amidgruppe ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.29 \text{ \AA}$) der einen Dimerhälfte sowie von der Imidazolium-NH-Gruppe ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.01 \text{ \AA}$) der anderen Dimerhälfte gebildet werden. Dadurch finden im von beiden Wirten gebildeten Halbkanal zwei Chloridionen Platz. Im Kanal dominieren polar/ionische Wechselwirkungen, den äußeren Rand bilden lipophile CH-Gruppen.

Eine Dreifachkoordination findet sich auch im amidverknüpften Cyclophan **8** mit trigonaler Symmetrie.^[22] Hier werden zwei Chloridionen durch Wasserstoffbrücken gehalten, die von den Amidgruppen an zwei der Pyridinringe ausgehen. Ein Wassermolekül wird durch die Amidgruppen am dritten Pyridinring gehalten und verbrückt die beiden Chloridionen miteinander. Diese Chlorid-Wasser-Chlorid-Kette kann auch als Anionen-Analogon von Übergangsmetall-Kaskadensystemen betrachtet werden, die Metall-Anion-Metall-Brücken oder -Kaskaden enthalten.^[3] Auch Polyammonium-Anionenkomplexe können eine solche Kette bilden,^[23] ebenso wie ein in Abschnitt 2.3 beschriebener Polyamidrezeptor (**14**).^[24]

2.3. Koordinationszahl 4

Die Koordinationszahl 4 ist wahrscheinlich die häufigste Koordinationszahl für Halogenide. Die Vierfachkoordination im Chloridkomplex des acyclischen Pyrrolliganden **9** ist aber dennoch eher unerwartet. Hier gehen die Wasserstoffbrücken von den beiden Amid-Wasserstoffatomen sowie von zwei Wasserstoffatomen der Dinitrophenytringe aus. Eigentlich wäre eine Koordination vom Pincer-Typ unter Einbeziehung des Pyrrol-Wasserstoffatoms zu erwarten gewesen, allerdings führte das Umsetzen des Liganden mit Fluorid zur Deprotonierung der Pyrrol-NH-Gruppe. Wie schon erwähnt, wurde bei **6** ein ähnliches Verhalten beobachtet.^[19] Gale schlägt für die Bindung der Anionen eine Dreistufen-Komplexierung vor: 1) Koordination des ersten Fluoridäquivalents, die im NMR-Spektrum zu einer Verschiebung der Signale der aro-



matischen CH-Protonen hin zu niedrigem Feld führt; 2) das zweite Fluoridäquivalent führt zur Deprotonierung der Pyrrol-NH-Gruppe, wobei Bifluorid (FHF^-) gebildet wird; 3) Koordination des dritten Fluoridäquivalents. Da das Pyrrol-Wasserstoffatom für Wasserstoffbrücken nicht mehr zur Verfügung steht, nutzt dieses dritte Fluoridion die beiden Phenyl-CH-Gruppen und die Amidgruppen. Die Kristallstruktur des Chloridkomplexes, der eher zufällig aus einer Lösung von Ligand und überschüssigem Fluorid isoliert wurde, bestätigte den Verlust des NH-Wasserstoffatoms und die Wasserstoffbrücken zu den Phenyl-CH-Gruppen.^[25]

Der acyclische, auf Thiophen basierende Amidligand **10** bildet, anders als der monomere Komplex **5**, einen dimeren Fluoridkomplex $[(10\cdot\text{F}^-)_2]$.^[26] Bei sonst gleichem Aufbau wie bei **5** fehlt dem Komplex **10** das Pyrrol-Wasserstoffatom.^[17] In $(10\cdot\text{F}^-)_2$ gehen zwei Wasserstoffbrücken von den Amidgruppen und zwei weitere von den CH-Gruppen des Thiophenrings aus. Die $\text{N}\cdots\text{F}$ -Abstände betragen 2.59 und 2.62 \AA ; wesentlich größer sind die $\text{C}\cdots\text{F}$ -Abstände mit 3.05 und 3.13 \AA . Daher könnte dieser Komplex vielleicht auch als linearer, zweifach-koordinierter, H-verbrückter Komplex betrachtet werden. Eine ähnliche Bindungspräferenz fanden Zieliński und Jurczak bei einem Pyrrolanalogen mit Thioamidgruppen anstelle von Amidgruppen als Wasserstoffbrückendonoren.^[17] In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit versuchten Bryantsev und Hay, die Bedeutung der CH \cdots X-Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen rechnerisch quantitativ zu erfassen. Demzufolge können Arene CH \cdots X-Bindungen bilden, deren Bindungsstärke mehr als 50 % der

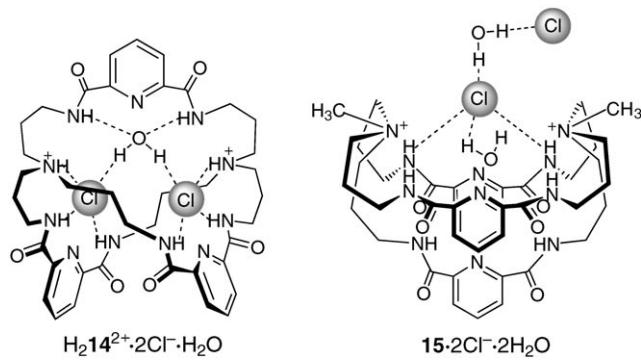
Bindungsstärke von normalen OH- und NH-Bindungen beträgt. Daraus schlossen die Autoren, dass derartige Wechselwirkungen erheblich zur Stabilisierung von Wirt-Gast-Komplexen beitragen können.^[27]

Vierzählige Koordinationsgeometrien sind auch bei Anionenkomplexen einer Reihe makrocyclischer Tetraamid-Wirte zu finden; so etwa beim 20-gliedrigen Ring **11**, der ein Chloridion bindet. Für eine optimale Bindung krümmt sich der Ligand, sodass das Chloridion eine Position auf dem Liganden oberhalb der aus vier Amid-Stickstoffatomen aufgespannten Ebene einnimmt.^[28] Mit dem Wirt ist es durch vier Wasserstoffbrücken zu den NH-Gruppen verbunden ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.24, 3.32, 3.33$ und 3.34 \AA). Die Koordinationsgeometrie ist pyramidal, ähnlich wie die von manchen Übergangsmetallkomplexen, deren makrocyclische Liganden für die Aufnahme eines Metallions zu klein sind.

Auch der etwas größere Makrocyclus **12** bindet ein Chloridion sowie ein Wassermolekül etwas oberhalb des Hohlraums.^[28] Zwei der Koordinationsstellen am Chloridion sind von Amid-NH-Gruppen besetzt ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.22$ und 3.41 \AA), eine dritte vom Wassermolekül ($\text{O}\cdots\text{Cl} = 3.24 \text{ \AA}$). Eine vierte Koordinationsstelle wird von einem Wassermolekül aus einem benachbarten Makrocyclus besetzt ($\text{O}\cdots\text{Cl} = 3.21 \text{ \AA}$). Diese Koordinationsumgebung kann als verzerrtes Tetraeder beschrieben werden.

Eine weiterführende Version von Jurczaks Tetraamid-Makrocyclus ist das 36-gliedrige ringförmige Lactam **13**, das aus einer [4+4]-Kondensation des Methylesters von 2,6-Pyridindicarboxylat und Ethylen diamin hervorgegangen ist.^[29] Der Makrocyclus ist stufenartig angeordnet, wobei sich zwei gegenüberliegende 2,6-Pyridindiamid-Einheiten fast in einer Ebene befinden und von den restlichen Einheiten eine oberhalb und eine unterhalb dieser Ebene liegt. Die Kristallstrukturanalyse dieses großen Makrocyclus ergab, dass auch zwei Gastmoleküle im Hohlraum des Makrocyclus vorhanden sind: zwei Chloridionen, die durch zwei Wassermoleküle verbrückt sind, die sich ebenfalls im Hohlraum befinden (**13**· 2Cl^- · $2\text{H}_2\text{O}$). Jedes Chloridion bildet vier Wasserstoffbrücken, zwei zu den Amidgruppen ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.33$ und 3.37 \AA) und zwei zu den beiden Wassermolekülen ($\text{O}\cdots\text{Cl} = 3.27$ und 3.31 \AA). Die Wassermoleküle wiederum bilden außer den Wasserstoffbrücken zu den beiden Chloridionen relativ lange Wasserstoffbrücken zu den Amidgruppen ($\text{N}\cdots\text{O} = 3.31$ und 3.39 \AA). Daraus ergibt sich sowohl für die Chloridionen als auch die Wassermoleküle eine vierfache Koordination. Jedes Chloridion hat somit eine pseudo-quadratisch-planare Koordinationsumgebung.

Der bicyclische, auf Pyridin basierende Rezeptor **14** und seine methyierte Form **15** mit quartären Ammoniumgruppen wurden von uns synthetisiert.^[24] Beim Chloridkomplex $\text{H}_2\text{14}^{2+}$ · 2Cl^- · $2\text{H}_2\text{O}$ sind die Brückenkopf-Aminogruppen protoniert, und die Amidschleifen sind so gefaltet, dass zwei in die gleiche Richtung weisen und die dritte in die entgegengesetzte Richtung. Der Cryptand beherbergt zwei durch ein Wassermolekül verbrückte Chloridionen. Diese Partnerschaft zwischen Chlorid und Wasser ist für eine ganze Reihe solcher Wirt-Gast-Komplexe typisch (z.B. für die Chloridkomplexe von **8**,^[22] **12**^[28] und **13**^[29]). Auch bei Ammoniumrezeptoren wurde eine solche Partnerschaft beobachtet.^[23] Hier gibt es



eine Wasserstoffbrücke vom Chloridion zum Brückenkopf-Amin-Stickstoffatom ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.17 \text{ \AA}$), zwei weitere zu den Amid-Stickstoffatomen ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.23$ und 3.56 \AA) und eine vierte zum verbrückenden Wassermolekül ($\text{O}\cdots\text{Cl} = 3.15 \text{ \AA}$). Damit ergibt sich für jedes Chloridion eine pseudotetraedrische Koordinationsumgebung.

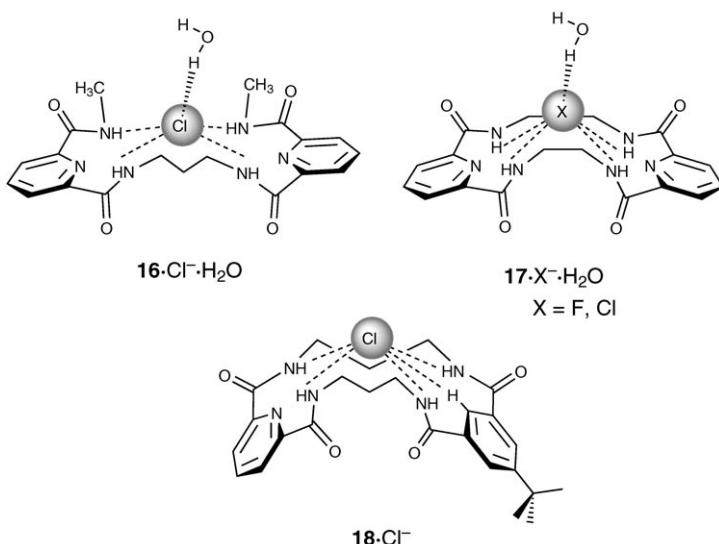
Auch Cryptand **15** bindet Chlorid (**15**· 2Cl^- · $2\text{H}_2\text{O}$).^[24] Hierbei falten sich alle drei Amidschleifen in die gleiche Richtung, sodass eine schüsselartige Struktur entsteht. Von den beiden koordinierten Chloridionen befindet sich eines nicht in der Schüssel, sondern wie ein Deckel oben auf der Schüssel, zentral zwischen den Ammoniumgruppen. Das andere Chloridion ist zu einer Seite des Makrocyclus hin orientiert und durch Wassermoleküle mit dem ersten Chloridion verbunden. Das direkt oberhalb des Wirts befindliche Chloridion ist an zwei Amid-Wasserstoffatome gebunden ($\text{N}\cdots\text{Cl} = 3.34 \text{ \AA}$) und bildet zwei weitere Bindungen zu Wassermolekülen, die über dem Wirt „schwimmen“. Dadurch entsteht eine pseudotetraedrische Koordinationsumgebung.

2.4 Koordinationszahl 5

In der Regel haben fünffach koordinierte Übergangsmetallkomplexe quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal Geometrien. Fünffach koordinierte Halogenidkomplexe finden sich häufig mit einfachen acyclischen und makrocyclischen Tetraamid-Wirtmolekülen.

Das acyclische Wirtmolekül von **16**· Cl^- · $2\text{H}_2\text{O}$ ordnet sich in einer leicht deformierten Ebene an, wobei die planaren 2,6-Pyridindiamid-Einheiten etwas gegeneinander verkantet sind.^[28] Das Chloridion wirkt als Templat und bildet vier Wasserstoffbrücken zu den Amid-Wasserstoffatomen mit $\text{N}\cdots\text{Cl}$ -Abständen von 3.25 bis 3.31 \AA . Es gibt noch eine weitere Wasserstoffbrücke mit einem relativ kleinen $\text{O}\cdots\text{Cl}$ -Abstand von 3.18 \AA zu einem Wassermolekül oberhalb des Makrocyclus. Daraus ergibt sich eine pseudo-quadratisch-pyramidal Koordinationsgeometrie. Auf der anderen Ligandenseite befindet sich in kurzer Entfernung auch ein Tetrabutylammoniumion ($\text{C}\cdots\text{Cl}$ -Abstand von 3.67 \AA). Obwohl dieser Kontakt länger ist als die anderen Wasserstoffbrücken, sollte den Autoren zufolge auch eine pseudooktaedrische Koordinationsgeometrie in Betracht gezogen werden.

Der 18-gliedrige Makrocyclus **17** bildet sowohl Fluorid- als auch Chloridkomplexe (**17**· X^- · $2\text{H}_2\text{O}$). Eigentlich sollte der



18-gliedrige Ring für das relativ kleine Fluoridion die ideale Größe haben, dennoch werden bei der Fluoridaufnahme die vier Amidgruppen leicht tetraedrisch verzerrt. Da noch eine fünfte Wasserstoffbrücke zu einem Wassermolekül gebildet wird, liegt letztlich eine pseudo-quadratisch-planare Koordinationsgeometrie vor.^[30] Die N···F-Abstände reichen von 2.74 bis 2.88 Å, und das Wassermolekül befindet sich 2.54 Å oberhalb des Fluoridions. Ein ähnlicher Aufbau wird für die Chloridstruktur beobachtet, wobei sich das größere Chloridion 1.9 Å oberhalb der aus den vier Amid-Stickstoffatomen aufgespannten Ausgleichsebene befindet. Auch ist die Bindung zum Anion nicht symmetrisch: Zwei der vier Amid-Wasserstoffbrücken fallen deutlich kürzer aus (N···Cl = 3.21 Å) als die anderen beiden (N···Cl = 3.42 und 3.52 Å). Weiterhin liegen drei der Abstände zum Gegenkation, einem Tetraphenylphosphoniumion, innerhalb des Van-der-Waals-Radius, was womöglich auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken hinweist (C···Cl = 3.76–3.84 Å) und die Koordinationszahl formal auf 8 erhöhen könnte. Dies zeigt, dass die Zuordnung zu einer bestimmten Koordinationszahl nicht immer einfach ist. Eine ähnliche Chloridbindung findet sich auch beim Thioamidanalogen von **17**.^[31]

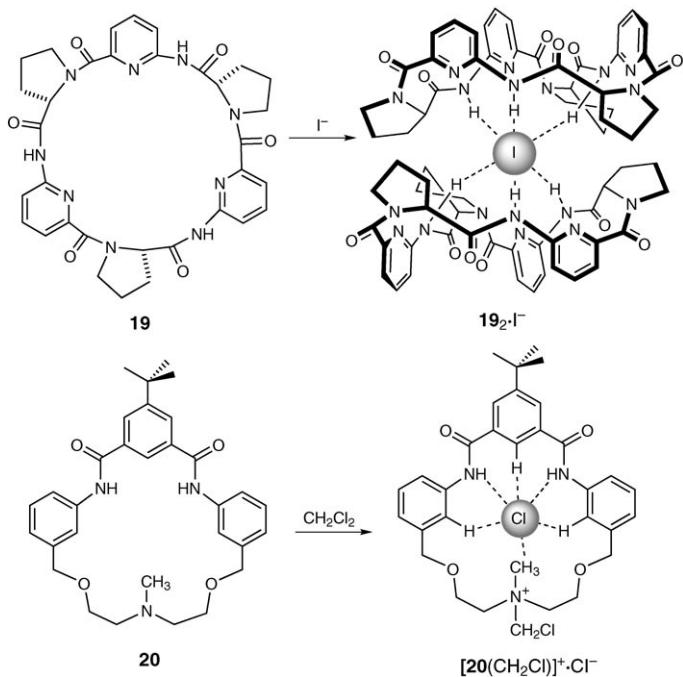
Das Tetraamid-Rezeptorhybrid **18** enthält sowohl eine 2,6-Pyridindiamid- als auch eine 1,3-Benzoldiamidgruppe und bindet ebenfalls ein Chloridion. In der Festkörperstruktur des Chloridkomplexes (**18·Cl⁻**) wird das Chloridion durch fünf Wasserstoffbrücken im Hohlraum des Makrocyclus gehalten.^[32] Vier Wasserstoffbrücken gehen von den NH-Gruppen aus, die fünfte von einer CH-Gruppe des aromatischen Rings. Die entsprechende Isophthalamid-Einheit ist etwas gekippt, sodass die CH-Wasserstoffbrücke (C···Cl = 3.56 Å) von einer Position ausgeht, die sich ein wenig oberhalb des makrocyclischen Rings befindet. Auf der Pyridinseite ist der Abstand zwischen Chloridion und Amid-Stickstoffatom etwas kleiner (N···Cl = 3.27 Å) als auf der Isophthalamidseite (N···Cl = 3.34 Å). Die Autoren erklären dies mit einer starreren Struktur der Pyridinseite, die durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen und dem freien

Elektronenpaar des Pyridin-Stickstoffatoms bedingt ist. Die „ausgespreizten“ Arme der Isophthalamid-Einheit sind dagegen beweglicher.

2.5 Koordinationszahl 6

Die Koordinationszahl 6 kommt bei Übergangsmetallkomplexen sehr häufig vor, meist in Form von Oktaedern, seltener als perfektes trigonales Prisma. Oft variiert der L-M-L-Diederwinkel (in Blickrichtung der dreizähligen Achse), und zwar von 0° (perfektes trigonales Prisma) bis 60° (perfektes Oktaeder). Die tatsächliche Koordinationsgeometrie liegt dann zwischen diesen beiden Formen. Ein solches Verhalten wird trigonale Verdrillung genannt und findet sich besonders bei Tris(catecholato)-Übergangsmetallkomplexen von Cryptanden auf Amidbasis.^[33] Auch bei Halogenidkomplexen scheint die Sechsachskoordination relativ häufig vorzukommen.

Das cyclische Hexapeptid **19** hat drei Amidgruppen und bindet Halogenidionen selbst in wässriger

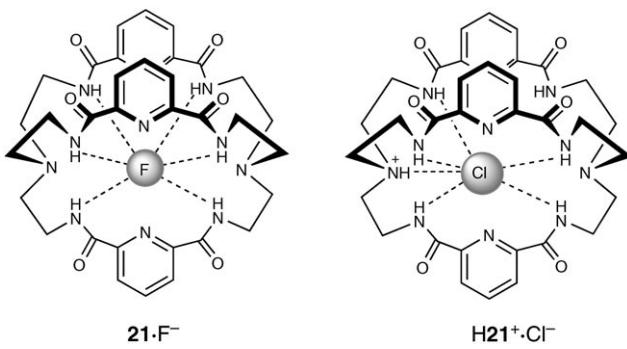


Lösung.^[34] Aus der Struktur des Iodidkomplexes im Kristall geht hervor, dass das Iodidion so zwischen den beiden Cyclopeptiden eingebaut wird, dass der Komplex **19₂·I⁻** die Form eines 2:1-Sandwichs erhält. In der Elementarzelle sind dabei zwei kristallographisch unabhängige Iodidkomplexe enthalten, deren Struktur aber nahezu identisch ist. Das bedeutet, dass der Sandwich in dieser Umgebung der bevorzugte Koordinationsmodus sein dürfte. In beiden Iodidkomplexen sind die zwei Cyclopeptide nahezu perfekt aneinander ausgerichtet, und die Abweichung von der trigonal-prismatischen Anordnung ist minimal. Das Iodidion ist mit den sechs in den Hohlraum zeigenden Amid-Wasserstoffatomen assoziiert,

und die I···N-Abstände liegen zwischen 3.65 und 3.94 Å. Aus Elektrospray-Ionisations-Massenspektren lässt sich ableiten, dass die Stabilität des Halogenidkomplexes von **19** mit seiner Größe zunimmt: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.^[34,35]

Kürzlich berichteten Smith und Mitarbeiter über ein Beispiel von Lösungsmittelfixierung durch den potenziell ditopen Rezeptor **20**. Aus der Kristallstrukturanalyse des aus CH_2Cl_2 isolierten Komplexes ging hervor, dass das freie Elektronenpaar des Amin-Stickstoffatoms nucleophil CH_2Cl_2 angegriffen hatte. Das dadurch freigesetzte Chloridion wurde anschließend im Hohlraum gebunden, wobei Komplex $[\mathbf{20}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^+\cdot\text{Cl}^-$ entstand.^[36] Wasserstoffbrücken verbinden das Cl^- -Ion mit zwei Amid-Wasserstoffatomen ($\text{N} \cdots \text{Cl} = 3.29$ und 3.32 Å), drei *m*-Xylol-CH-Gruppen ($\text{C} \cdots \text{Cl} = 3.36$, 3.64 und 3.74 Å) sowie einer Methyl-CH-Gruppe ($\text{C} \cdots \text{Cl} = 3.26$ Å); die daraus folgende Anordnung ist hexagonal-planar.

Der von uns beschriebene bicyclische Rezeptor **21** ist offensichtlich selektiv für Fluoridionen. Alle sechs NH-Grup-



pen befinden sich in einem Abstand zum eingeschlossenen Fluoridion, der sich zur Bildung von Wasserstoffbrücken eignet ($\text{N} \cdots \text{F} = 2.84$ – 2.89 Å).^[37] Der Abstand zwischen den beiden Brückenkopf-Aminogruppen beträgt 7.39 Å, und die Koordinationsumgebung am Fluoridion ist ungefähr in der Mitte zwischen trigonal-prismatisch und oktaedrisch bei einem Verdrillungswinkel von 37° . Das ^{19}F -NMR-Spektrum des Komplexes in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zeigt ein Septett für die $\text{I} = 1/2$ -Kopplung des Fluoridkerns mit den sechs Amid-Wasserstoffatomen, woraus folgt, dass das Ion auch in Lösung im Komplex eingeschlossen ist. In Lösung zeigt sich außerdem zwischen $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ und den Amid-Wasserstoffatomen am Cryptanden ein Deuteriumaustausch, der durch die starke Basizität des Fluoridions in DMSO begünstigt wird. Wegen dieses Austauschs ändert sich das Multiplett muster im ^{19}F -NMR-Spektrum vom Septett zum Singulett, was wiederum eine vollständige Amid-Deuterierung bedeutet.^[38]

Eine Komplexierung kann die Protonierung der Brückenkopf-Aminogruppen mit sich bringen. Die Kristallstrukturanalyse von **21** mit Chlorid weist auf die Bildung eines einfach protonierten Komplexes $\text{H21}^+\cdot\text{Cl}^-$ hin. Tatsächlich wirkt **21** wie ein Fänger für sämtliches in Chloroform vorhandene HCl ; sowohl 1:1- ($\text{H21}^+\cdot\text{Cl}^-$) als auch 1:2-Komplexe ($\text{H}_2\mathbf{21}^{2+}\cdot 2\text{Cl}^-$) wurden nachgewiesen.^[37] In der Kristallstruktur des Chloridkomplexes $\text{H21}^+\cdot\text{Cl}^-$ befindet sich ein Chloridion auf einer Cryptandenseite und bildet Wasserstoffbrücken zu fünf Amid-Wasserstoffatomen und einer protonierten Brückenkopf-Aminogruppe. Der Abstand zwischen den beiden Brückenkopf-Aminogruppen beträgt 7.07 Å, was weniger ist als der entsprechende Abstand in $\mathbf{21}\cdot\text{F}^-$.^[37] Die Wasserstoffbrücken zu den Amidgruppen ($\text{N} \cdots \text{Cl}$) sind 3.33–3.60 Å lang, und der Abstand zum Stickstoffatom in der Brückenkopf-Aminogruppe beträgt 3.20 Å.

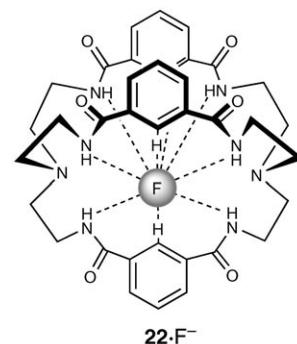
cken zu fünf Amid-Wasserstoffatomen und einer protonierten Brückenkopf-Aminogruppe. Der Abstand zwischen den beiden Brückenkopf-Aminogruppen beträgt 7.07 Å, was weniger ist als der entsprechende Abstand in $\mathbf{21}\cdot\text{F}^-$.^[37] Die Wasserstoffbrücken zu den Amidgruppen ($\text{N} \cdots \text{Cl}$) sind 3.33–3.60 Å lang, und der Abstand zum Stickstoffatom in der Brückenkopf-Aminogruppe beträgt 3.20 Å.

2.6. Koordinationszahlen 7 und 8

Diese Koordinationszahlen sind für Halogenide bereits relativ hoch, und wir konnten dementsprechend kein Beispiel eines strukturell charakterisierten Anionenkomplexes mit Amidrezeptoren ausfindig machen. Eine mögliche Ausnahme bildet Komplex $\mathbf{17}\cdot\text{Cl}^-$, der vielleicht achtfach koordiniert ist, wenn die eher langen $\text{CH} \cdots \text{Cl}$ -Bindungen zum Tetraphenylphosphonium-Gegenion mitgezählt werden. Wir möchten allerdings diesen Komplex lieber als Beispiel für eine Fünf-fachkoordination belassen.^[30] Koordinationszahlen von 7 und 8 werden jedoch bei Liganden beobachtet, die andere Wasserstoffbrücken-Donorgruppen enthalten, so zum Beispiel beim Bromidkomplex eines makrobicyclischen Azaphans^[39] und beim Chloridkomplex eines Calix[4]bipyrrols.^[40]

2.7. Koordinationszahl 9

Wahrscheinlich die höchste bisher gefundene Koordinationszahl für Halogenidionen an Amidrezeptoren hat das *m*-Xylylanalogon **22** des Pyridincryptanden **21**.^[38] Aus der Kristallstrukturanalyse des Fluoridkomplexes erschließt sich

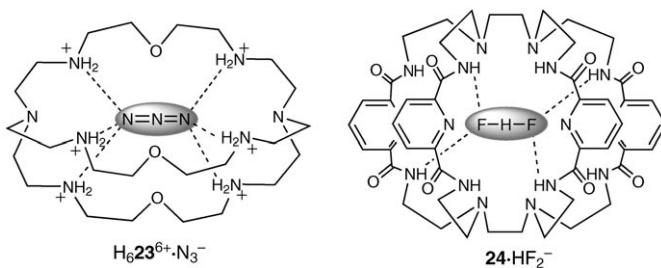


eine neunfache Koordination: sechs Bindungen zu den Amid-Wasserstoffatomen und drei weitere zu den CH-Gruppen der *m*-Xylolringe. Die $\text{N} \cdots \text{F}$ - und $\text{C} \cdots \text{F}$ -Abstände liegen durchschnittlich bei 3.05 Å und variieren von 3.04 bis 3.08 Å für $\text{C} \cdots \text{F}$ und von 2.94 bis 3.11 für $\text{N} \cdots \text{F}$. ^{19}F -NMR-Spektren stützen das Vorhandensein von allen neun Wasserstoffbrücken. In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ findet wiederum, so wie bei **21** mit Fluoridionen, Deuteriumaustausch statt, nur dass diesmal das endgültige Kopplungsmuster ein Quartett ist. Daher kann eine Kopplung des $\text{I} = 1/2$ -Fluorids mit den drei nichttauschbaren CH-Gruppen der *m*-Xylolringe angenommen werden.

3. Lineare Anionen

Lineare Anionen sind beispielsweise das Azid-, Thiocyanat-, Cyanid- und Bifluoridion. Nach unserer Kenntnis ist bis zum jetzigen Zeitpunkt nur ein einziger Komplex mit linearem Anion und einem Amidwirt beschrieben worden.^[41] Der erste bekannte Einschluskomplex mit einem linearen Anion besteht aus einem Azidion, das in einen Octaazacryptanden eingeschlossen ist, und wurde von Lehn et al. beschrieben.^[42] Schon länger war man davon ausgegangen, dass auch Bifluorid in solchen Azacryptanden binden würde; ein selektiver Rezeptor für Bifluorid zusammen mit einer Kristallstruktur wurde jedoch erst kürzlich beschrieben.^[41]

In der Kristallstruktur des Azidkomplexes von **23**, der für Komplexe mit linearen Anionen repräsentativ ist, sind alle sechs sekundären Aminogruppen protoniert und bilden in C_3 -



trigonal-prismatischer Symmetrie Wasserstoffbrücken zum linearen N_3^- -Ion. Dabei ist der Abstand der terminalen N-Atome im Azidion sehr klein (2.32 Å), und die Wasserstoffbrücken vom Azid-Terminus zu den sekundären Aminogruppen sind 2.94 Å lang.^[42]

Nachdem dieser Azid-Einschluskomplex isoliert und strukturell charakterisiert worden war, sollte ein weiteres lineares Anion, nämlich das Bifluoridion (FHF^-), in den Hohlraum des Rezeptors eingebracht werden. Für bicyclische Wirtverbindungen ist dies bis heute zwar nicht gelungen – kürzlich fanden wir aber, dass der tricyclische Amidrezeptor **24** in der Lage ist, Bifluoridionen zu binden.^[41] Der strukturell charakterisierte FHF^- -Komplex des tricyclischen Rezeptors **24** enthält ein lineares FHF^- -Ion, das die Enden des zylindrischen Makrocycles miteinander verbrückt. Obwohl in **24** acht Amidgruppen für Wasserstoffbrücken zur Verfügung stehen, sind nur vier beteiligt. Die durch die vier NH-Wasserstoffbrücken vorgegebene Topologie verleiht dem Anion eine tetraedrische Koordinationsumgebung. Die anderen vier Amid-Wasserstoffatome sind Bestandteil von Wasserstoffbrücken-Netzwerken zwischen drei Atomen: Amid-Wasserstoffatom, Pyridin-Stickstoffatom und tertiäres Amin-Stickstoffatom. Der F···F-Abstand in **24** beträgt 2.47 Å. Bindungsstudien zufolge ist die FHF^- -Bindung selektiv gegenüber der Bindung von anderen Anionen und hat in $[D_6]DMSO$ und $CDCl_3$ Assoziationskonstanten von $K = 5500$ bzw. $> 10^5$ (Tabelle 2).

Tabelle 2: Koordinationszahlen (KZ), Geometrien und Assoziationskonstanten ($K [M^{-1}]$)^[a] von **23** und **24** mit linearen Anionen.

Komplex	KZ	Geometrie	K (Solvens)	Lit.
$H_6-23^{6+} \cdot N_3^-$	6	trigonal-prismatisch	40 000 (H_2O , pH 5) ^[b]	[42]
24 · HF_2^-	4	tetraedrisch	5500 ($[D_6]DMSO$) $> 10^5$ ($CDCl_3$) ^[c]	[41]

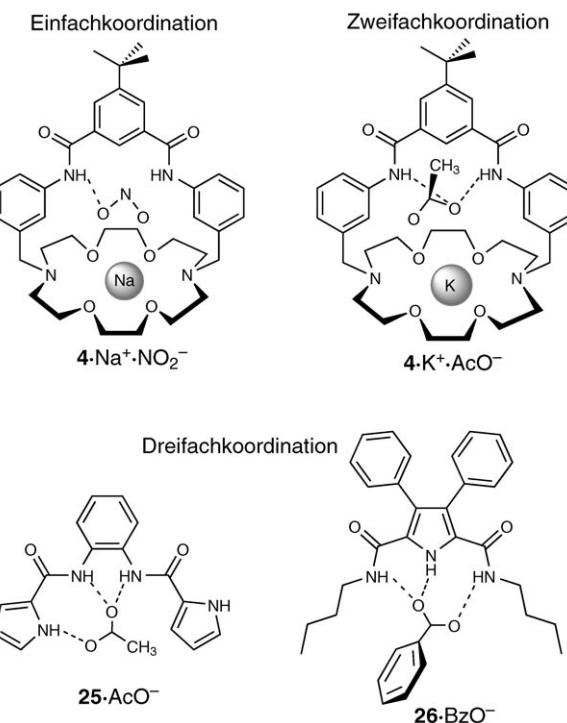
[a] Durch NMR-Titration ermittelt (Fehler in $K < 15\%$). [b] Bindungsstudien mit NaN_3 , [c] Bindungsstudien mit $nBu_4N(FHF)$.

4. V-förmige Anionen

Wegen der Geometrie ihrer beiden Bindungsstellen wollen wir in diesem Kurzaufsatz Carboxylationen als V-förmig ansehen. Deshalb werden in diesem Abschnitt außer den echten V-förmigen Anionen wie dem Nitrition auch einfache Carboxylate wie das Acetation und das Benzoation behandelt.

4.1. Koordinationszahl 1

Wenn Kronenether an Henkel mit Amidgruppen geknüpft sind, können sie als duale Wirtse fungieren (z.B. Rezeptor **4**). Sie binden, wie bereits in Abschnitt 2.1 dargestellt, Halogenidionen zusammen mit ihrem zugehörigen Kation. Dieser Bindungstyp tritt auch mit anders geformten Anionen auf, etwa mit Nitritionen. Bei $4 \cdot Na^+ \cdot NO_2^-$, einem relativ seltenen Beispiel einer Struktur im Kristall mit einem Nitrition, sieht es allerdings eher so aus, als ob die Haupttriebskraft für die Assoziation die Bildung eines Chelatkomplexes zwischen Nitrit-Sauerstoffatomen und dem Na^+ -Gegenion wäre. Eines der Nitrit-Sauerstoffatome ist mit einer Amidgruppen verknüpft ($N \cdots O = 2.90$ Å), und der Ab-



stand von Nitrit-Stickstoffatom zum Amid-Stickstoffatom beträgt 3.33 Å.^[43] Wegen dieses eher großen Abstands kann das Nitrition als einfach koordiniert betrachtet werden.

4.2. Koordinationszahl 2

Der Acetatkomplex von **4** ist ein Beispiel für eine Zweifachkoordination, bei der das Anion zugleich sein Gegenion (K^+) chelatisiert und sich das Acetation etwas außerhalb des Rezeptorhohlraums befindet. Wiederum geht eines der Sauerstoffatome mit dem Amidanteil des Rezeptors Wasserstoffbrücken ein, in diesem Fall aber mit beiden Amidgruppen ($\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände von 2.93 und 3.01 Å).^[43] Die Geometrie ist daher V-förmig zweifach koordiniert.

4.3. Koordinationszahl 3

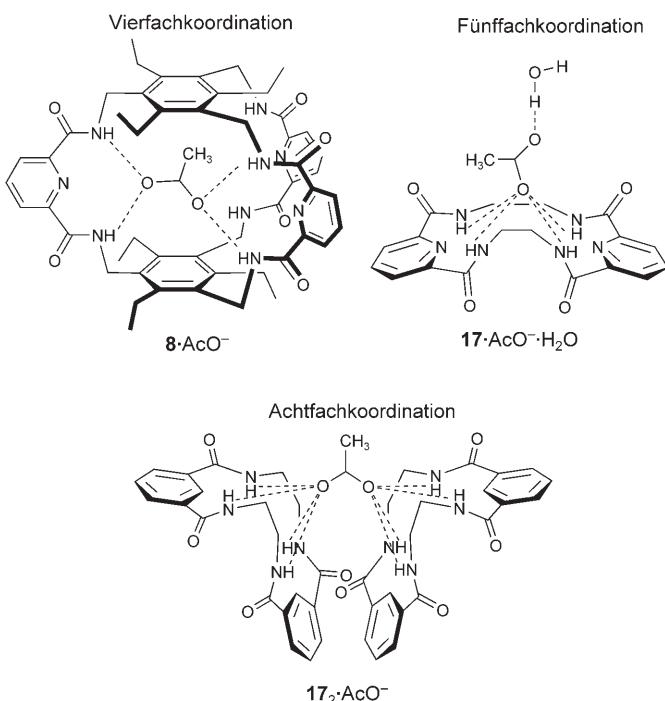
Cheng und Mitarbeiter waren die ersten, die **25** als Anionenrezeptor beschrieben.^[44] Kurze Zeit später berichteten Gale und Mitarbeiter von Kristallstrukturen des Acetatkomplexes von **25**^[45] sowie des Benzoatkomplexes von **26**.^[46] Diese beiden Komplexe enthalten drei Wasserstoffbrücken zwischen dem Anion und den Amidgruppen sowie einer Pyrroleinheit. Beim Acetatkomplex von **25** sind die Wasserstoffbrücken zu den Amidgruppen ($\text{N}\cdots\text{O}$) 2.73 und 2.75 Å lang, die Wasserstoffbrücke zu einer Pyrrol-NH-Gruppe ist etwas länger ($\text{N}\cdots\text{O}$ = 2.78 Å). Der andere Pyrrolring steht *exo* zur Anionenbindungsstelle und bindet an ein Amid-Sauerstoffatom eines benachbarten Komplexes. Die Geometrie einer solchen Koordination ist nicht so leicht einzurichten, berücksichtigt man aber nur die Ausrichtung der Wasserstoffbrücken, kommt sie der zinkenartigen Bindungsstruktur bei den dreifach koordinierten Halogenkomplexen sehr nahe.

Der Wirt **26** ist sehr selektiv für das Benzoation in CD_3CN ($K = 2500$, Tabelle 3).^[46] In der Struktur im Kristall ist eines der Benzoat-Sauerstoffatome über zwei Wasserstoffbrücken mit der Pyrrol-NH- und der Amidgruppe verknüpft. Das andere Benzoat-Sauerstoffatom bindet über nur eine Brücke an die andere Amidgruppe. Die $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände reichen von 2.77 bis 2.84 Å, und eine der Amidgruppen ist aus der durch

den Pyrrolring und die andere Amidgruppe aufgespannten Ebene herausgedreht.

4.4. Koordinationszahl 4

Das Amid-Cyclophan **8** mit trigonaler Symmetrie wurde ursprünglich entwickelt, um selektiv Anionen mit C_3 -Symmetrie zu binden. Wie erwartet ist dieser Rezeptor selektiv für trigonal-planare Nitrat- und Acetationen (Assoziationskonstanten $K = 300$ bzw. 770 in 25 % $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$).^[22] In der Struktur des Acetatkomplexes im Kristall sind vier Wasserstoffbrücken vorhanden (jedes Sauerstoffatom ist durch



zwei Wasserstoffbrücken mit den Amidgruppen des 2,6-Pyridindiamid-Verbindungsstücks verbunden), sodass eine pyramidal oder auch ungefähr quadratisch-planare Koordinationsgeometrie vorliegt.

4.5. Koordinationszahl 5

Aus der Struktur des Acetatkomplexes des Tetraamid-Makrocyclus **17** im Kristall folgt, dass das Ligand/Anionen-Verhältnis sowohl 1:1 als auch 2:1 betragen kann. Dann liegt eine fünffache bzw. achtfache Koordination vor. Wird der Kristall aus Tetramethylammoniumacetat-Lösung isoliert, entsteht der 1:1-Komplex; dabei geht eines der Acetat-Sauerstoffatome vier Wasserstoffbrücken mit allen vier Amid-Stickstoffatomen ein. Die $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände liegen dann bei 2.89–3.03 Å. Das zweite Acetat-Sauerstoffatom bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem axialen Wassermolekül ($\text{O}\cdots\text{O}$ -Abstand: 2.70 Å). Daraus folgt eine quadratisch-pyramidalen

Tabelle 3: Koordinationszahlen (KZ), Geometrien und Assoziationskonstanten ($K [\text{M}^{-1}]$)^[a] der Liganden **4**, **8**, **17**, **25** und **26** mit V-förmigen Anionen.

Komplex	KZ	Geometrie	K (Solvans)	Lit.
4 - $\text{Na}^+\text{-NO}_2^-$	1	linear	n.v. ^[b]	[43]
4 - $\text{K}^+\text{-AcO}^-$	2	V-förmig	n.v. ^[b]	[43]
25 - AcO^-	3	zinkenförmig	251 ([D_6]DMSO)	[45]
26 - BzO^-	3	zinkenförmig	2500 (CD_3CN)	[46]
8 - AcO^-	4	pyramidal/quadratisch-planar	770 (25 % $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	[22]
17 - $\text{AcO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	quadratisch-pyramidal	2640 ([D_6]DMSO)	[30]
17 ₂ - AcO^-	8	gekippt-quadratisch-prismatisch	2640 ([D_6]DMSO)	[30]

[a] Durch NMR-Titration mit $n\text{Bu}_4\text{N}^+$ als Gegenion ermittelt (Fehler in $K < 15\%$). [b] n.v. nicht vorhanden.

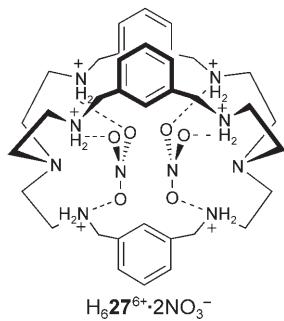
Struktur, so wie beim Halogenidkomplex dieses Liganden (siehe Abschnitt 2.4).^[30]

4.6. Koordinationszahl 8

Werden die Kristalle dagegen in Tetrabutylammoniumacetat gezogen, erhält man einen Acetatkomplex von **17** mit einer Sandwichstruktur. Hierbei bildet jedes Acetat-Sauerstoffatom zu allen vier Amid-Wasserstoffatomen des benachbarten Makrocyclus Wasserstoffbrücken ($N\cdots O = 2.99\text{--}3.06\text{ \AA}$).^[30] Diese achtfache Koordination führt zu einer (gekippten) pseudo-quadratisch-prismatischen Konfiguration.

5. Trigonal-planare Anionen

Ein klassisches Beispiel für eine Wirt-Gast-Bindung mit trigonal-planaren Anionen ist der Nitratkomplex des aus Tris(aminoethyl)amin(tren)-Liganden aufgebauten Amin-Cryptandenystems **27**. Zwei Nitrationen werden im Cryptanden in ekliptischer Anordnung eingeschlossen, mit Ab-

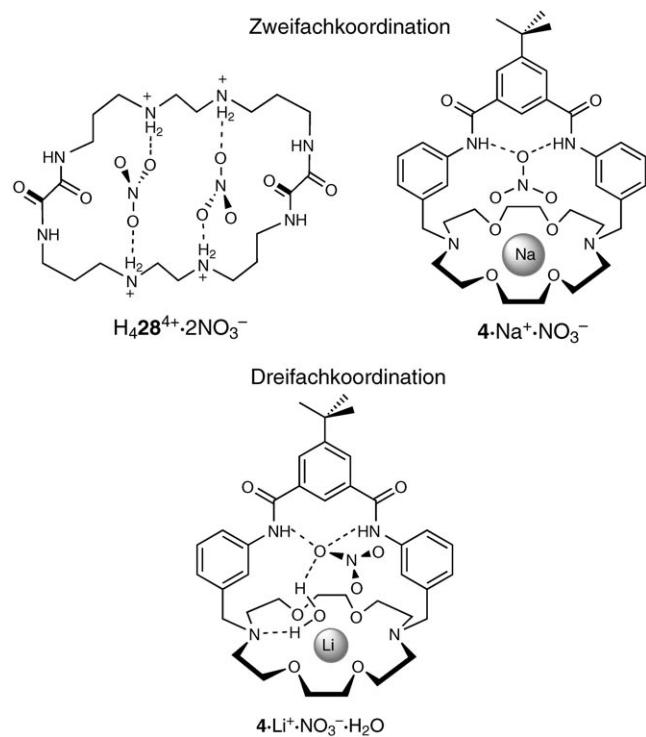


ständen $N_{\text{Nitrat}}\cdots N_{\text{Nitrat}} = 3.34\text{ \AA}$ und $N_{\text{Nitrat}}\cdots N_{\text{Brückenkopf}} = 3.07\text{ \AA}$ (dieser Abstand ist nur wenig kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien: 3.10 \AA).^[48] Der Abstand zwischen den Brückenkopf-Aminogruppen beläuft sich auf 9.48 \AA . Alle sechs sekundären Aminogruppen in **27** sind protoniert, und jede der trigonal-symmetrisch ausgerichteten Gruppen bildet gegabelte Wasserstoffbrücken zu zwei Nitrat-Sauerstoffatomen. Diese beiden Kontakte sind unterschiedlich lang ($N\cdots O \approx 2.9\text{ \AA}$ und $N\cdots O \approx 3.0\text{ \AA}$). (Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in der Abbildung nur eine Wasserstoffbrücke pro Nitrat-Sauerstoffatom gezeigt.) Die Bindung des trigonal-planaren Nitrationen hängt wiederum von der strukturellen Komplementarität des Wirts ab, die bei Wirt-Gast-Komplexen generell sehr wichtig ist. Erst kürzlich untersuchten Hay et al. anhand von kristallographischen Daten durch Berechnungen der elektronischen Struktur, was die beste geometrische Voraussetzung für Wasserstoffbrücken von Nitrationen mit Wirtmolekülen ist.^[49] Ergebnis war, wie bei **27** festgestellt, die sechsfache Koordination.

5.1. Koordinationszahl 2

Der Oxamid- und Aminogruppen enthaltende Makrocyclus **28** vermag Anionen oder Metallionen zu binden. Die

Kristallstrukturanalyse des Dinitratkomplexes ergab interessante Gemeinsamkeiten mit der Struktur des Dinitratkomplexes von **27**. In $H_4\mathbf{28}^{4+}\cdot 2NO_3^-$ liegt der Makrocyclus vierfach protoniert vor, hat aber pro Nitration nur zwei Wasser-



stoffbrücken. Wie in **27** binden die Nitrationen in ekliptischer Anordnung, wobei der $N_{\text{Nitrat}}\cdots N_{\text{Nitrat}}$ -Abstand 3.5 \AA beträgt und die Abstände zu den Oxamidgruppen bei jeweils 4 \AA liegen.^[50]

Auch **4** bindet Nitrationen, und es sind mehrere Kristallstrukturen mit Nitration sowie drei verschiedenen Kationen (Li^+ , Na^+ und K^+) bekannt. In der Na^+ - und K^+ -Struktur chelatisieren zwei der Nitrat-Sauerstoffatome das Kation. Das dritte Nitrat-Sauerstoffatom bildet Wasserstoffbrücken zum Amidanteil des Liganden, die im Na^+ -Komplex mit 3.14 und 3.24 \AA Abstand zu den Amid-Stickstoffatomen eher lang sind. Im Komplex mit dem größeren K^+ -Ion befindet sich das Nitration etwas weiter außerhalb des Hohlraums. Wegen der asymmetrischen Orientierung zu den beiden Amid-Wasserstoffatomen und der strukturellen Fehlordnung ist dann eine der potenziellen Wasserstoffbrücken praktisch nicht mehr vorhanden ($N\cdots O = 2.90$ und 3.84 \AA).^[43] Bezuglich der Wasserstoffbrücken sollte daher eher von einer Einfachkoordination gesprochen werden.

5.2. Koordinationszahl 3

Das kleinere Li^+ -Ion im Li^+ -Komplex mit **4** lässt noch Platz für ein weiteres Gastmolekül. In diesem Fall ist dies Wasser, sodass das Nitration mit dem Li^+ -Ion weniger durch Chelatisierung als über die H_2O -Brücke verbunden ist. In

dieser Struktur ist das Nitration fast coplanar zum Kronenether, und nur eines seiner Sauerstoffatome zeigt in den Hohlraum hinein und geht dort Wasserstoffbrücken mit den beiden Amid-Wasserstoffatomen ein (N···O-Abstände: 3.07 und 3.03 Å). Die etwas ungewöhnliche Wasserstoffbrücke ausgehend vom verbrückenden Wassermolekül scheint nicht auf eines der restlichen freien Elektronenpaare am Nitrat-Sauerstoffatom gerichtet zu sein, sondern auf dessen π -Elektronenwolke.^[43]

Das Carbonation ist ebenfalls ein trigonal-planares Anion. Carbonatstrukturen mit Amidliganden sind nach unserem Kenntnisstand noch nicht beschrieben worden, es gibt jedoch einige Carbonatstrukturen mit anderen Wirtstypen, zum Beispiel mit Rezeptoren auf Basis von Naphthalimid,^[51] Harnstoff^[52] und Calixpyrrol.^[53]

Tabelle 4 listet einige Koordinationsparameter für Wirt-Gast-Komplexe mit trigonal-planaren Anionen auf.

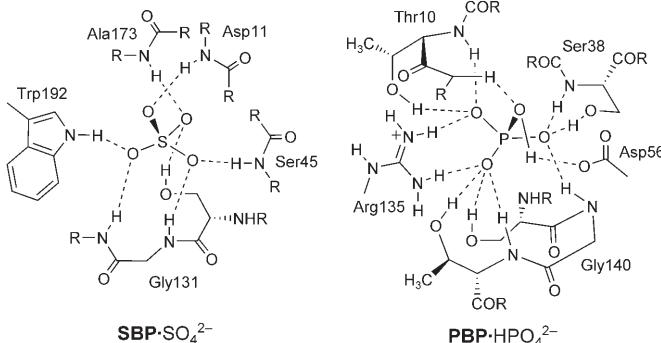
Tabelle 4: Koordinationszahlen (KZ), Geometrien und Assoziationskonstanten ($K [M^{-1}]$)^[a] von 4, 27 und 28 mit Nitrationen.

Komplex	KZ	Geometrie	K (Solvans)	Lit.
$H_6\mathbf{27}^{6+} \cdot 2NO_3^-$	3	trigonal-planar	$K_{11}=1050$ (H_2O), $K_{12}=240$ (H_2O) ^[b]	[47]
$H_4\mathbf{28}^{4+} \cdot 2NO_3^-$	2	V-förmig	n.v. ^[c]	[50]
$4 \cdot Na^+ \cdot NO_3^-$	2	V-förmig	n.v. ^[c]	[43]
$4 \cdot Li^+ \cdot NO_3^- \cdot H_2O$	3	T-förmig	n.v. ^[c]	[43]

[a] Durch potentiometrische Titration ermittelt. [b] 1:2-L/A-Komplex ($LA + L \rightleftharpoons L_2A$). [c] n.v. nicht vorhanden.

6. Tetraedrische Anionen

Phosphat- und Sulfationen sind Schlüsselanionen in biologischen Systemen. Phosphatbindende (**PBP**) und sulfatbindende Proteine (**SBP**) sind klassische Beispiele für Rezeptoren, die für diese tetraedrischen Anionen selektiv sind. Beide Proteine sind hochselektiv für Monohydrogenphosphat- bzw. Sulfationen ($K \approx 10^6$; Tabelle 5). Aus den Kris-



© 2006 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Tabelle 5: Koordinationszahlen (KZ), Geometrien und Assoziationskonstanten ($K [M^{-1}]$)^[a] von **PBP**, **14**, **21** und **29–31** mit Sulfat.

Komplex	KZ	Geometrie	K (Solvans)	Lit.
SBP $\cdot SO_4^{2-}$	7	einfach überdachtes trigonales Prisma	ca. 10^6 (H_2O , pH 5–8.1)	[55]
PBP $\cdot HPO_4^{2-}$	12	nicht genau bestimmt	10^6 (H_2O , pH 8.3)	[54]
$H_2\mathbf{29}^{2+} \cdot SO_4^{2-} \cdot H_2O$	6	pseudoooktaedrisch	108 000 (CH_3CN) ^[b]	[57]
$H_2\mathbf{14}^{2+} \cdot SO_4^{2-} \cdot 3H_2O$	7	einfach überdachtes trigonales Prisma	2700 ($[D_6]DMSO$)	[24]
$3\mathbf{0}_2 \cdot SO_4^{2-}$	8	pseudo-quadratisch-prismatisch	794 ($[D_6]DMSO$) 31600 ($CDCl_3$)	[58]
$H_2\mathbf{21}^{2+} \cdot SO_4^{2-}$	8	zweifach überdachtes trigonales Prisma	68 ($[D_6]DMSO$) 91200 ($CDCl_3$)	[59]
$H_2\mathbf{31}^{2+} \cdot SO_4^{2-}$	8	unsicher	n.v. ^[c]	[60]

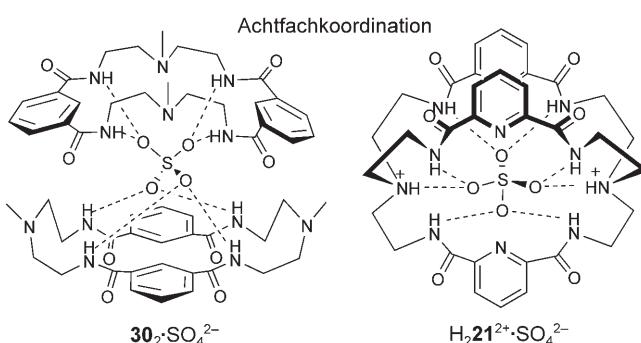
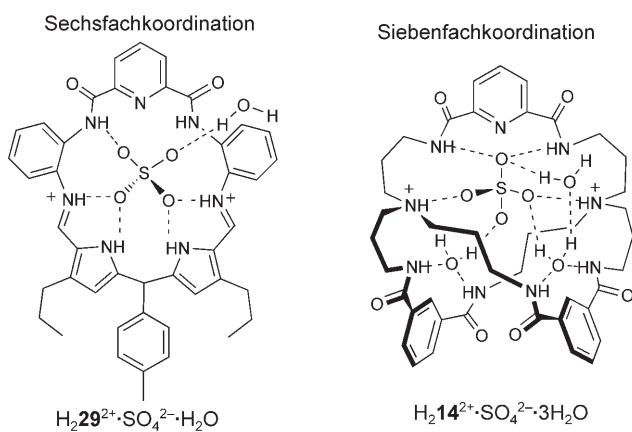
[a] Durch NMR-Titration mit nBu_4N^+ als Gegenion ermittelt (Fehler in $K < 15\%$). [b] Durch UV/Vis-spektrometrische Titration ermittelt. [c] n.v. nicht vorhanden.

tallstrukturanalysen folgt, dass beide Proteine mehrfache, starke Wasserstoffbrücken bilden können. An diesen ist eine Vielzahl von funktionellen Gruppen beteiligt, wie Amid- und Pyrrolgruppen (Tryptophan) sowie Carboxylat- und Guanidiniumgruppen (Arginin). Insgesamt zwölf Wasserstoffbrücken halten das Monohydrogenphosphat in **PBP** an seinem Platz, nur sieben dagegen das Sulfation in **SBP**.^[54,55] Diese Erkenntnisse, die aus den von Quiocho und Mitarbeitern kristallisierten **PBP**- und **SBP**-Komplexen mit gebundenem Anion gewonnen wurden, sparten andere Arbeitsgruppen dazu an, in Anlehnung an diese natürlichen Wirte selektive Rezeptoren mit hoher Affinität für Oxoanionen zu entwickeln.

Fünf Strukturen von Sulfatrezzeptoren auf Amidbasis mit den Koordinationszahlen 6–8 sollen helfen, das Bindungsmuster für Sulfationen zu erklären. Drei dieser fünf Strukturen haben eine achtfache Koordination. Hay und Mitarbeiter postulierten für das Sulfation eine maximale Koordinationszahl von 12,^[49] allerdings konnte eine solche Dodekaakoordination erst kürzlich für einen dreifach verzweigten Wirt auf Harnstoffbasis verwirklicht werden.^[56] Da dieser Wirt keine Amidgruppen enthält, soll er hier nicht weiter behandelt werden.

6.1. Koordinationszahl 6

Die niedrigste Koordinationszahl für tetraedrische Anionen (KZ 6) wurde im Fall des cyclischen Amid/Pyrrol-Rezeptorhybrids **29** beobachtet.^[57] Isoliert wurde ein neutraler Komplex, bei dem beide Imin-Stickstoffatome protoniert sind. Das Sulfation ist etwas oberhalb des Rings positioniert, und zwei der Sulfat-Sauerstoffatome sind jeweils über zwei Wasserstoffbrücken an eine Pyrrol-Einheit ($N \cdots O = 2.79$ und 2.75 Å) und eine protonierte Iminogruppe gebunden ($N \cdots O = 2.71$ und 2.72 Å). Ein weiteres Sulfat-Sauerstoffatom bindet an eines der Amid-Wasserstoffatome. Das vierte Sulfat-Sauerstoffatom geht eine Wasserstoffbrücke mit einem Wassermolekül ein. Auf Basis der Positionierung der Donor-Wasserstoffatome kann eine pseudoooktaedrische Struktur angenommen werden.



6.2. Koordinationszahl 7

Eine siebenfache Koordination wurde bei Komplexen mit **14** gefunden, das groß genug ist, um Bindungen zu mehr als einem Gastmolekül zu bilden.^[24] Im Hohlraum finden ein Sulfation und zwei Wassermoleküle Platz; das Sulfation nimmt eine Brückenfunktion zwischen den beiden gebundenen Wassermolekülen ein, genau umgekehrt wie bei der Konfiguration der Chloridkomplexe von **8** und **14**, wo ein Wassermolekül zwei Chloridionen verbrückt (Abschnitte 2.2 bzw. 2.3). Das Sulfation wird durch sieben Wasserstoffbrücken innerhalb des Hohlraums gehalten: zwei Brücken zu Amid-Wasserstoffatomen in einer der drei Schleifen ($\text{N}\cdots\text{O} = 2.94$ und 2.88 \AA), zwei zu den protonierten Aminogruppen ($\text{N}\cdots\text{O} = 2.69$ und 2.79 \AA), zwei zu den gebundenen Wassermolekülen ($\text{O}\cdots\text{O} = 2.78$ und 2.79 \AA) und eine zu einem Wassermolekül außerhalb des Hohlraums ($\text{O}\cdots\text{O} = 2.84 \text{ \AA}$).

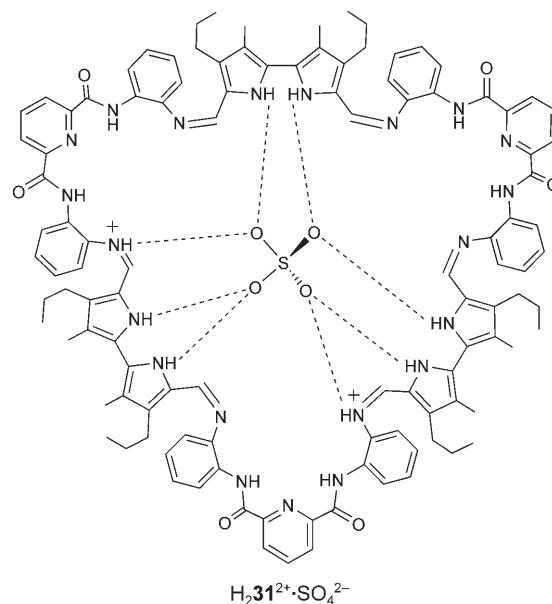
6.3. Koordinationszahl 8

Der einfache Tetraamid-Makrocyclus **30** erwies sich als selektiv für tetraedrische Oxosäuren.^[58] In der Struktur von **30** mit Sulfat im Kristall ist ein zweifach negativ geladenes Sulfation sandwichartig zwischen zwei Makrocyclen positioniert. Jedes der Sulfat-Sauerstoffatome wird durch zwei Amidbindungen mit $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abständen von 2.86 bis 2.98 \AA gehalten. Die beiden Makrocyclen sind gegeneinander um 90° verdreht, was für beide die gleiche Koordinationsart ergibt und der S_4 -Symmetrieachse des Sulfations entgegen-

kommt. Diese Anordnung, bei der das Sulfation durch insgesamt acht Amid-Wasserstoffatome gebunden ist, ist pseudotetraedrisch-prismatisch.

Eine Achtfachkoordination zeigt auch der Sulfatkomplex des bicyclischen Amidcryptanden **21**. Alle sechs Amid-Wasserstoffatome und zwei weitere Wasserstoffatome der protonierten Brückenkopf-Aminogruppen bilden Wasserstoffbrücken. Die Geometrie des neutralen Komplexes wird am besten als ein verzerrtes zweifach überdachtes trigonales Prisma beschrieben. Zu den Amidgruppen betragen die $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände 2.74 – 2.97 \AA , die Abstände zu den Aminogruppen sind etwas kleiner (beide $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstände sind 2.66 \AA).^[59]

Ein weiterer Hybridrezeptor, der Sulfatkomplex $\text{H}_2\mathbf{31}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$, wurde als [3+3]-Kondensationsprodukt von Bipyrrrol und Pyridindiamid bei der Kristallisation des [2+2]-



Kondensats mit Sulfationen isoliert.^[60] Dass das höhere Analogon des Komplexes isoliert werden konnte, weist auf die besondere Templatfunktion des Anions hin, das die Bildung des Kondensates höherer Ordnung fördert. In der Kristallstruktur ist dieser große Makrocyclus zweifach protoniert und in sich verdreht, um das Sulfation beherbergen zu können. Acht Wasserstoffbrücken halten das Sulfation: sechs ausgehend von den drei Bipyrrrol-Einheiten und zwei von den protonierten Iminogruppen. Trotz Fehlordnung des Sulfations lässt sich mit Sicherheit sagen, dass keine Amidgruppen an Wasserstoffbrücken zum Sulfation beteiligt sind.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Nun, da ausreichend Strukturdaten von Anionenrezeptoren auf Amidbasis vorliegen, findet man Trends bei Koordinationszahlen und -geometrien, wie sie auch bei Übergangsmetallkomplexen beobachtet werden. Wie erwartet bilden Halogenidionen mit ihren freien, sp^3 -hybridisierten

Elektronenpaaren häufig tetraedrische, vierfach koordinierte Komplexe. Mit Wirtmolekülen vom Pincer-Typ treten jedoch wegen der drei Koordinationsstellen am Chelatliganden auch dreifach koordinierte Komplexe auf. Höhere Koordinationszahlen werden ebenfalls beobachtet. Bei Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen zum Beispiel kommt auch eine quadratisch-planare Fünffachkoordination vor, insbesondere mit makrocyclischen Liganden. Hier ordnet sich der Makrocyclus meist quadratisch-planar an, während eine oder beide axialen Koordinationsstellen freigelassen werden. Gleiches gilt für die Halogenidkoordination: Halogenidionen können mit Makrocyclen einfache quadratisch-planare oder pyramidale (z.B. **11**·Cl⁻) oder pseudo-quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrien (**16**·Cl⁻·H₂O und **17**·Cl⁻·H₂O) bilden. Sind weitere geeignete Bindungsstellen vorhanden, können Halogenide auch höhere Koordinationszahlen (bis KZ 9) annehmen.

Koordinationsgeometrien für die anderen Topologien weisen ebenfalls manche Gemeinsamkeiten bei gegebener Anionenform auf. Zum Beispiel können V-förmige Ionen von ein- bis fünffach koordiniert sein, obwohl man für einfache Carboxylate als Regel eine Vierfachkoordination erwarten würde (zwei Brücken zu jedem Sauerstoffatom). Zwar trifft dies für den Acetatkomplex von **8** zu, die Carboxylat-Sauerstoffatome können aber tatsächlich jeweils bis zu vier Wasserstoffbrücken eingehen, wie die monomeren und dimeren Acetatkomplexe von **17** belegen. Für das Nitration sollten trigonal-planare Geometrien wie bei H₆**27**⁶⁺·2NO₃⁻ zu erwarten sein. Andere Strukturen zeigen allerdings, dass nicht sämtliche Nitrat-Sauerstoffatome durch Wasserstoffbrücken gebunden sind. Das Sulfation bevorzugt deutlich die höheren Koordinationszahlen, und zwar bei den hier beschriebenen amidbasierenden Rezeptoren KZ 6–8 (und möglicherweise 12 mit anderen Wirten, wie in Abschnitt 6 beschrieben).

Ein weiteres Schlüsselmerkmal der oben beschriebenen Anionenkomplexe ist das häufige Vorkommen von einem oder mehreren Wassermolekülen in der Koordinationsphäre. Dies ist eine weitere Gemeinsamkeit zwischen Anionen- und Übergangsmetallkomplexen, insbesondere, wenn auf diese Weise leere Koordinationsstellen besetzt werden, und kann bei den Wirten **8** und **12–17** mit dem Chloridion, dem monomeren **17** mit dem Acetation, **4** mit LiNO₃ und **14** und **29** mit dem Sulfation beobachtet werden.

Auch wenn es nahe liegt, können für diese Komplexe keinesfalls die Anionenaffinitäten mit den Koordinationszahlen korreliert werden. Das schließt schon ein kurzer Blick auf die Assoziationskonstanten in den Tabellen 1–5 aus. Die Bindungsaffinitäten werden durch viele Faktoren wie Ligandengröße, -flexibilität und -dimension (z.B. acyclisch, monocyclisch, bicyclisch etc.) sowie durch die Positionierung von Wasserstoffbrücken-Donorgruppen bestimmt. Erheblichen Einfluss auf die Bestimmung von Anionenaffinitäten haben auch externe Faktoren wie Solvatisierung und Desolvatisierung von Ligand und Anion und die Art des Lösungsmittels.

Mittlerweile erhält die Koordinationschemie der Anionen die Aufmerksamkeit, die ihr gebührt, und noch nie waren die Perspektiven für dieses spannende Arbeitsgebiet besser. In den letzten vierzig Jahren wurde viel Wissen darüber hinzugewonnen, welche Antriebskräfte der Anionenbindung zu-

grunde liegen und wie diese Kräfte mit dem beobachteten Selektivitätsmuster zusammenhängen. Als Resultat gibt es mittlerweile eine Vielzahl elegant entworfener, spezifischer Rezeptoren für Anionen aller Formen und Größen. Die Bedeutung der Anionenkoordinationschemie wird vom Nobelpreisträger Jean-Marie Lehn so gewürdigt: „*In harmony with the important role played by anionic species both in chemistry and in biology, anion coordination chemistry has become an established new domain of a generalized coordination chemistry.*“^[1]

Wir danken der National Science Foundation, CHE-0316623, und dem Environmental Management Science Program des U. S. Department of Energy, DE-FG02-04ER63745, für die Unterstützung unserer hier vorgestellten Arbeiten.

Eingegangen am 19. Mai 2006

Online veröffentlicht am 30. Oktober 2006

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Krefeld

- [1] *Supramolecular Chemistry of Anions* (Hrsg.: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España), Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [2] a) F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1600–1646; b) P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502–532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486–516; c) P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 191–221; d) J. M. Llinares, D. Powell, K. Bowman-James, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 57–75; e) C. R. Bondy, S. J. Loeb, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 77–99; f) J. L. Sessler, S. Camiolo, P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *240*, 17–55; g) S. Kubik, C. Reyheller, S. Stüwe, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2005**, *52*, 137–187; h) P. D. Beer, S. R. Bayly, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *255*, 125–162; i) R. J. T. Houk, S. L. Tobey, E. V. Anslyn, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *255*, 199–229.
- [3] V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Poggi, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*–221, 821–837.
- [4] K. Bowman-James, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 671–678.
- [5] a) R. MacKinnon, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4363–4376; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4265–4277; b) P. Agre, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4377–4390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4278–4290.
- [6] F. M. Ashcroft, *Ion Channels and Disease*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- [7] R. Dutzler, E. B. Campbell, M. Cadene, B. T. Chait, R. MacKinnon, *Nature* **2002**, *415*, 287–294.
- [8] C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2431–2432.
- [9] R. A. Bell, G. G. Christoph, F. R. Fronczek, R. E. Marsh, *Science* **1975**, *190*, 151–152.
- [10] K. Kavallieratos, S. R. de Gala, D. J. Austin, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2325–2326.
- [11] M. A. Hossain, S. O. Kang, D. Powell, K. Bowman-James, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1397–1399.
- [12] a) M. J. Deetz, M. Shang, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6201–6207; b) J. M. Mahoney, G. U. Nawaratna, A. M. Beatty, P. J. Duggan, B. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5902–5907.
- [13] J. M. Mahoney, A. M. Beatty, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5847–5848.
- [14] J. M. Mahoney, A. M. Beatty, B. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7617–7621.
- [15] J. M. Mahoney, J. P. Davis, A. M. Beatty, B. D. Smith, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9819–9820.

- [16] a) P. A. Gale, S. Camiolo, G. J. Tizzard, C. P. Chapman, M. E. Light, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7849–7853; b) P. A. Gale, S. Camiolo, C. P. Chapman, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5095–5097.
- [17] T. Zieliński, J. Jurczak, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4081–4089.
- [18] M. E. Light, P. A. Gale, K. Navakhun, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2005**, *61*, o1300–o1301.
- [19] P. A. Gale, K. Navakhun, S. Camiolo, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11228–11229.
- [20] P. A. Gale, *Chem. Commun.* **2005**, 3761–3772.
- [21] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3706–3728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3582–3603.
- [22] A. P. Bisson, V. M. Lynch, M.-K. C. Monahan, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2435–2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2340–2342.
- [23] a) M. A. Hossain, J. M. Llinares, S. Mason, P. Morehouse, D. Powell, K. Bowman-James, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2441–2444; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2335–2338; b) M. A. Hossain, P. Morehouse, D. Powell, K. Bowman-James, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2143–2149.
- [24] S. O. Kang, D. Powell, K. Bowman-James, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13478–13479.
- [25] S. Camiolo, P. A. Gale, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 741–744.
- [26] S. J. Coles, P. A. Gale, M. B. Hursthouse, M. E. Light, C. N. Warriner, *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 469–486.
- [27] V. S. Bryantsev, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8282–8283.
- [28] M. J. Chmielewski, J. Jurczak, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6080–6094.
- [29] A. Szumna, J. Jurczak, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3760–3765.
- [30] A. Szumna, J. Jurczak, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4031–4039.
- [31] Y. Inoue, T. Kanbara, T. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5167–5169.
- [32] M. J. Chmielewski, J. Jurczak, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3085–3088.
- [33] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 182–192.
- [34] S. Kubik, R. Goddard, R. Kirchner, D. Nolting, J. Seidel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2722–2725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2648–2651.
- [35] S. Kubik, R. Kirchner, D. Nolting, J. Seidel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12752–12760.
- [36] J. J. Lee, K. J. Stanger, B. C. Noll, C. Gonzalez, M. Marquez, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4184–4185.
- [37] S. O. Kang, J. M. Llinares, D. Powell, D. VanderVelde, K. Bowman-James, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10152–10153.
- [38] S. O. Kang, D. VanderVelde, D. Powell, K. Bowman-James, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12272–12273.
- [39] C. A. Ilioudis, D. A. Tocher, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12395–12402.
- [40] J. L. Sessler, D. An, W.-S Cho, V. Lynch, M. Marquez, *Chem. Commun.* **2005**, 540–542.
- [41] S. O. Kang, D. Powell, V. W. Day, K. Bowman-James, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1955–1959; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1921–1925.
- [42] J.-M. Lehn, E. Sonveaux, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4914–4916.
- [43] J. M. Mahoney, K. A. Stucker, J. Jiang, I. Carmichael, N. R. Brinkmann, A. M. Beatty, B. C. Noll, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2922–2928.
- [44] Z. Yin, Z. Li, A. Yu, J. He, J. -P. Cheng, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6803–6806.
- [45] S. J. Brooks, P. A. Gale, M. E. Light, *Chem. Commun.* **2005**, 4696–4698.
- [46] a) S. Camiolo, P. A. Gale, M. B. Hursthouse, M. E. Light, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6995–6996; b) P. A. Gale, S. Camiolo, C. P. Chapman, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5095–5097.
- [47] S. Mason, T. Clifford, L. Seib, K. Kuczera, K. Bowman-James, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8899–8900.
- [48] N. W. Alcock, *Bonding and Structure*, Ellis Horwood Limited, New York, **1990**.
- [49] B. P. Hay, M. Gutowski, D. A. Dixon, J. Garza, R. Vargas, B. A. Moyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7925–7934.
- [50] L. Cronin, P. A. McGregor, S. Parsons, S. Teat, R. O. Gould, V. A. White, N. J. Long, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8023–8029.
- [51] T. Gunnlaugsson, P. E. Kruger, P. Jensen, F. M. Pfeffer, G. M. Hussey, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8909–8913.
- [52] M. Boiocchi, L. D. Boca, D. E. Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16507–16514.
- [53] R. Custelcean, L. H. Delmau, B. A. Moyer, J. L. Sessler, W.-S. Cho, D. Gross, G. W. Bates, S. J. Brooks, M. E. Light, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2593–2598; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2537–2542.
- [54] H. Luecke, F. A. Quirocho, *Nature* **1990**, *347*, 402–406.
- [55] a) J. W. Pflugrath, F. A. Quirocho, *Nature* **1985**, *314*, 257–260; b) B. L. Jacobson, F. A. Quirocho, *J. Mol. Biol.* **1988**, *204*, 783–787.
- [56] R. Custelcean, B. A. Moyer, B. P. Hay, *Chem. Commun.* **2005**, 5971–5973.
- [57] J. L. Sessler, E. Katayev, G. D. Pantos, P. Scherbakov, M. D. Reshetova, V. N. Khrustalev, V. M. Lynch, Y. A. Ustynyuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11442–11446.
- [58] M. A. Hossain, J. M. Llinares, D. Powell, K. Bowman-James, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2936–2937.
- [59] S. O. Kang, M. A. Hossain, D. Powell, K. Bowman-James, *Chem. Commun.* **2005**, 328–330.
- [60] E. A. Katayev, G. D. Pantos, M. D. Reshetova, V. N. Khrustalev, V. M. Lynch, Y. A. Ustynyuk, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7552–7556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7386–7390.