

Molecular Modeling-Studien schwefelhaltiger Wirt/Gast-Systeme

Torsten Rambusch, Kerstin Hollmann-Gloe und Karsten Gloe*

Dresden, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität

Eingegangen am 2. Februar 1999

Herrn Professor Fritz Vögtle (Bonn) zum 60. Geburtstag gewidmet

Molecular Modeling Studies of Sulfur Containing Host/Guest Systems

Keywords: Host-guest chemistry, Mercury, Molecular modeling, Silver, S ligands

Abstract. Molecular modeling calculations represent an important tool to study supramolecular host/guest systems and to deduce structure-reactivity relationships. In order to find optimum computer modeling approaches for describing the structure of both macrocyclic and structure related open-chain thio ethers and their metal complexes with Ag^I and Hg^{II} different modeling methods are tested for 1,4,7-trithiacyclononane **1**, 1,3-dithiol anellated thiacycrown derivatives **2** and bis(phenoxyalkyl)sulfane type **3** compounds. The results are compared among each other and with experimental results

of X-ray structure analysis and complexation studies using liquid-liquid extraction technique. As an aim this report should give general information and hints for the use of molecular modeling calculations in the field of supramolecular chemistry and stimulate further investigations. The studies discussed show clearly the excellent performance of the density functional theory with the gradient corrected Becke-Perdew functional BP86 in the ADF package for the modeling of the investigated systems. The results are in each case as accurate as can be obtained experimentally.

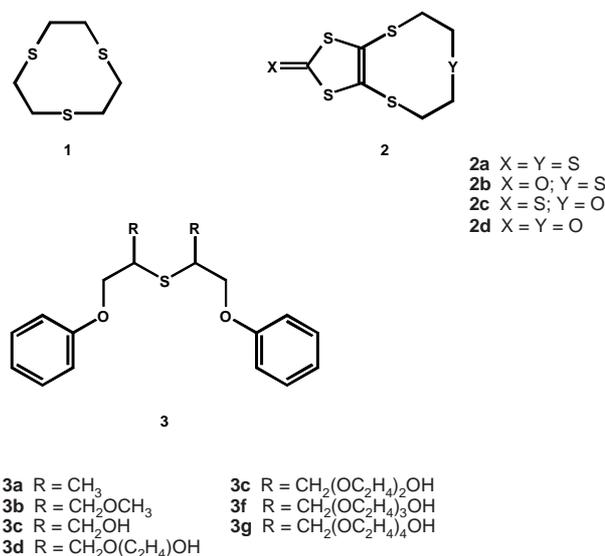
Inhalt

1. Berechnungsmethoden
 - 1.1 Molekülmechanische Methoden
 - 1.2 Quantenmechanische Methoden
 - 1.3 Hard- und Software
2. Diskussion ausgewählter Ligandsysteme und ihrer Komplexe mit Ag^I und Hg^{II}
 - 2.1 1,4,7-Trithiacyclononan
 - 2.2 1,3-Dithiol-anellierte Thiacycrownverbindungen
 - 2.3 Podanden vom Bis(phenoxyalkyl)sulfan-Typ
3. Zusammenfassung und Ausblick

Die Wirt/Gast-Chemie hat sich seit den grundlegenden Arbeiten von C. J. Pedersen zu Kronenethern und ihren Komplexen Ende der sechziger Jahre stürmisch entwickelt und zur Herausbildung einer eigenständigen Forschungsrichtung, der supramolekularen Chemie, geführt. Die Auswirkungen auf verschiedene Bereiche der Chemie, aber auch auf andere Wissenschaftsgebiete, wie Biologie, Medizin, Pharmazie, Materialwissenschaften u. a., sind bedeutsam, und mögliche Anwendungsoptionen erscheinen immer klarer [1, 2]. In diesem Zusammenhang werden ständig Verbindungen mit unterschiedlichen Eigenschaftsmustern synthetisiert und experimentell charakterisiert [3]. Vielfach gelingt es, die Strukturen durch physikochemische Methoden und insbesondere Röntgenkristallstrukturanalysen zu beschreiben sowie relevante Reaktionen zu interpretieren und zielgerichtet zu modifizieren. Unterstützung erfährt man dabei durch Datenbanken, z.B. das Cambridge Crystallographic Data Centre [4], das Strukturen einer Vielzahl von Verbindungen speichert. Trotzdem sind bei allen Betrachtungen, die zur Ableitung von

Struktur-Wirkungsbeziehungen führen sollen, insbesondere aber natürlich dann, wenn die umfassende experimentelle Charakterisierung problematisch ist, Rechenverfahren gefordert, die es ermöglichen, einen theoretischen Zugang zu den Systemen zu finden. Mit der stürmischen Entwicklung der Computertechnik ergeben sich hierbei vielfältige neue Möglichkeiten. Heute stehen Rechner mit anwenderfreundlichen Programmen zur Verfügung, die eine beeindruckende Grafik- und Rechenleistung aufweisen. Damit lassen sich auch große und komplizierte Moleküle allein, aber auch in ihrer Umgebung (Festkörper, Lösung) in vertretbaren Zeiten darstellen, visualisieren und manipulieren sowie hinsichtlich physikalischer und chemischer Eigenschaften charakterisieren [5]. Zunehmend wird der Computer damit neben einem wichtigen Hilfsmittel zur Interpretation experimenteller Ergebnisse außerdem zu einem wesentlichen Werkzeug beim Design neuer Strukturen und bei der Vorhersage molekularer Prozesse [6–8]. Ausdruck des erreichten Standes, der inzwischen weit über die eigentliche theoretische Chemie hinausgeht, ist nicht zuletzt die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 1998 an W. Kohn und J. A. Pople, die durch ihre Arbeiten diese Entwicklung entscheidend beeinflusst haben. Das sich unter dem Namen "Molecular Modeling" etablierte Forschungsgebiet umfaßt heute die computergestützte Berechnung, Darstellung und Bearbeitung von realistischen Molekülstrukturen und deren physikalisch-chemischen Eigenschaften und basiert auf effektiven empirischen und theoretischen Näherungsverfahren [9–12]. Die Anwendbarkeit der einzelnen Methoden wurde für eine Vielzahl von Systemen geprüft und diskutiert. Dabei ist es inzwischen auch unbestritten, daß die für die Gasphase berechneten Konformationsisomeren von isolierten Molekülen sehr weitgehend mit im Kristall und in Lösung beobachteten Konformeren korrespondieren.

Für den synthetisch bzw. physikochemisch orientierten Chemiker ist es oft schwierig, zwischen den prinzipiell möglichen und den im speziellen Fall notwendigen Berechnungsverfahren zu entscheiden. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es deshalb, am Beispiel der multifunktionellen makrocyclischen und offenkettigen Thioether **1–3** sowie ihrer Ag^I - bzw. Hg^{II} -Komplexe verschiedene kommerziell verfügbare Rechenmethoden auf ihre Möglichkeiten zur Beschreibung dieser Systeme zu vergleichen und Entscheidungshilfen bei der Auswahl der Verfahren zu geben. Dabei werden zur Beurteilung der Methoden experimentelle Daten aus Röntgenstrukturuntersuchungen und Komplexbildungsstudien auf Basis von Extraktionsuntersuchungen herangezogen. Auf eine ausführliche theoretische Diskussion der einzelnen Möglichkeiten wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Hier wird auf die umfangreiche Literatur verwiesen. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang die zusammenfassende "Encyclopedia of Computational Chemistry" [5] zu nennen, die sowohl grundsätzliche als auch spezifische Problemen der Computernutzung in der Chemie diskutiert.



Schema 1

Die in dieser Arbeit diskutierten Rechnungen entstanden im Rahmen von umfangreichen Untersuchungen zur Entwicklung und experimentellen Charakterisierung neuer selektiver supramolekularer Kationen- und Anionenrezeptoren [vgl. z.B. 13–16] und hatten das Ziel, optimale Berechnungsverfahren für Ligandsysteme und ihre Komplexe mit Übergangsmetallionen bzw. Anionen zu ermitteln. Gerade bei der Behandlung von Übergangsmetallkomplexen sind die Schwierigkeiten bei der Berechnung infolge großer Elektronenzahlen und spezifischer Elektronenstrukturen ausgeprägt. Die Bemühungen, auf diesem Gebiet wesentliche Fortschritte zu erzielen, sind insbesondere in den letzten Jahren stark forciert worden und haben zu interessanten Entwicklungen bei molekülmechanischen, semiempirischen, *ab initio*- und Dichtefunktional-Methoden geführt [5]. Allerdings ist über vergleichende Betrachtungen auf unterschiedlichen Berech-

nungsniveaus für supramolekulare Systeme bisher nur in wenigen Fällen berichtet worden [17–19].

Die in dieser Arbeit ausgewählten Ligandsysteme **1–3** stellen schwefelhaltige Komplexbildner dar, die aufgrund ihrer relativ geringen Atomzahl den nach Qualität und Rechenaufwand sich unterscheidenden Methoden zugänglich sind. Außerdem liegen sowohl von den Liganden als auch von einer Reihe ihrer Metallkomplexe Röntgenstrukturen vor. Das 1,4,7-Trithiacyclononansystem gehört in diesem Zusammenhang zu einer infolge seiner besonderen Komplexbildungseigenschaften interessanten Verbindungsklasse [20–22].

1. Berechnungsmethoden

Die prinzipielle Vorgehensweise beim Molecular Modeling ist für Ligand **3a** in Abb. 1 dargestellt. Zur Erzeugung eines Startmodells wird mittels eines Modellbildners zunächst eine zweidimensionale Struktur erzeugt und diese in eine dreidimensionale konvertiert. Anschließend wird die Geometrie dieser Startkonformation mit einem relevanten Berechnungsverfahren energetisch optimiert und eine Minimumstruktur erstellt. Um zu entscheiden, welche der möglichen Strukturen das "globale" Minimum darstellt, ist eine Konformationsanalyse durchzuführen, die zu ausgewählten Bereichen der Energiehyperfläche des betrachteten Ligandsystems führt. Dazu eignen sich in Abhängigkeit von Art und Größe des Systems wissensbasierte Systeme, systematische Suchmethoden, Moleküldynamik- sowie Monte-Carlo-Simulationen [7, 9–11, 23].

Im vorliegenden Fall erfolgte eine Moleküldynamiksimulation, die zur Bestimmung der für die Flexibilität verantwortlichen SCCO-Torsionswinkel von **3a** führt. Bei ihrer Variation mit Hilfe der semiempirischen Methode AM1 kann man Minimumstrukturen erzeugen und in Form eines Ausschnittes der Energiehyperfläche darstellen. Insgesamt wird für **3a** aufgrund der ausgeprägten Flexibilität eine Vielzahl von unterschiedlichen Konformeren ermittelt, die sich nur geringfügig in ihren Totalenergien unterscheiden. Das Konformer (a) mit der geringsten Totalenergie sowie drei weitere Konformationsisomere (b) – (d) sind in Abb. 1 angegeben. Aufbauend auf dieser Konformationsanalyse lassen sich mit den im folgenden diskutierten Rechenverfahren Struktur und Eigenschaften des Ligandsystems umfassend charakterisieren. Im Bild dargestellt sind die durch DFT-Rechnungen optimierten Minimumstrukturen von Ligand **3a** und seinem 1:1-Komplex mit Ag^I sowie dessen elektrostatisches Potential auf der molekularen Oberfläche.

1.1 Molekülmechanische Methoden

Molekülmechanische oder Kraftfeldmethoden sind empirische Verfahren zur Berechnung von Molekülgeome-

Abb. 1 Vorgehensweise beim Molecular Modeling am Beispiel des Bis(phenoxyalkyl)sulfans **3a**

trien und -energien, die auf einem einfachen klassisch-mechanischen Modell basieren. Die berechnete Energie berücksichtigt dabei Änderungen von Bindungslängen sowie -winkeln, Torsionswinkeln, van der Waals- und elektrostatischen Wechselwirkungen. Charakteristisch ist die Einführung empirischer Parameter zu meist auf Basis experimenteller Untersuchungen aber auch auf Grundlage ausgewählter quantenchemischer Rechnungen. Damit sind derartige Methoden stets von der Qualität des jeweiligen Ansatzes abhängig [9–11, 24]. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Kraftfeldern, die vorzugsweise zur Berechnung von organischen Molekülen (vgl. Tab. 1) geeignet sind. Molekülmechanische Rechnungen stellen insbesondere für sehr große Moleküle sowie Biomoleküle den gegenwärtig wichtigsten Zugang dar. Auch für Koordinationsverbindungen unterschiedlicher Art werden vielfältige Kraftfeldansätze diskutiert [25].

1.2 Quantenmechanische Methoden

Im Gegensatz zur Molekülmechanik werden bei quantenmechanischen Verfahren Atomkerne und Elektronen explizit behandelt. Dabei wird die Berechnung von Molekülstruktur und zugleich Elektronendichteverteilung sowie weiterer molekularer Eigenschaften möglich. Grundlage bildet die Schrödinger-Gleichung, die aber für ein Mehrelektronensystem nicht exakt gelöst werden kann. Je nachdem, ob die Näherungsrechnung auf Basis von Naturkonstanten mit weiteren Näherungen oder mit empirischen Parametern verknüpft ist, unterscheidet man zwischen *ab initio*- und semiempirischen Verfahren, wobei der Rechenaufwand bei letzteren signifikant geringer ist [9–11].

Die am häufigsten eingesetzte Näherung ist das Hartree-Fock-Verfahren, das in vielen Fällen gute Ergebnisse liefert, aber die Elektronenkorrelation vernachlässigt. Diese kann man mit weitergehenden Verfahren (post-Hartree-Fock) in differenzierter Weise einbeziehen. Ein gängiges Verfahren in diesem Zusammenhang ist die sogenannte Störungstheorie, die allerdings mit einer beträchtlichen Erhöhung des Rechenaufwandes verbunden ist. Daneben gibt es viele Möglichkeiten, die Qualität von *ab initio*-Berechnungen mit Hilfe sogenannter Basissätze weiter zu verbessern [26]. Für schwere Atome bietet die Einführung von Pseudopotentialen für die inneren Elektronen eine Reihe von Vorteilen. Trotzdem sind Rechnungen insgesamt für Übergangsmetallverbindungen schwierig und hängen in starkem Maße vom gewählten Basissatz ab [27].

Einen einfacheren Zugang zur theoretischen Behandlung von Molekülen gegenüber dem Weg über die näherungsweise Lösung der Wellenfunktion eröffnet die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die im Unterschied zu den *ab initio*-Verfahren die Gesamtenergie des Mole-

küls aus der Elektronendichte ableitet. Aber auch in diesem Fall sind Näherungsrechnungen notwendig, da der direkte Zusammenhang zwischen Energie und Elektronendichte nicht bekannt ist. Neben der lokalen Dichte-Approximation erweisen sich insbesondere gradientenkorierte Verfahren und Hybridverfahren mit verschiedenen Basissätzen als optimal und im Vergleich zu *ab initio*-Methoden auch als weniger rechenintensiv und anwendbar für größere Systeme [28–30].

1.3 Hard- und Software

Die Anzahl und Vielfalt der gegenwärtig verfügbaren kommerziellen sowie nichtkommerziellen Software ist in den letzten Jahren beträchtlich gestiegen. Neben den traditionellen, rein numerischen Programmen für UNIX-Workstations und Supercomputer werden zunehmend Softwarepakete angeboten, die eine graphische Oberfläche besitzen und damit sowohl eine benutzerfreundliche Vorbereitung der Berechnungen als auch überzeugende Visualisierungen der Ergebnisse ermöglichen. Der exponentiell steigende Rechenaufwand von Kraftfeldrechnungen über semiempirische Verfahren bis hin zu DFT- bzw. *ab initio*-Methoden ist direkt auch mit einer adäquaten Größe an Haupt- und Plattenspeicher verknüpft. Für die im folgenden beschriebene Geometrieoptimierung von 1,4,7-Trithiacyclononan **1** werden beispielsweise auf einer DEC 3000 Modell 800 AXP-Workstation bei einer Kraftfeldrechnung wenige Sekunden, mit einem semiempirischen Verfahren wenige Minuten, mit einer DFT-Rechnung einige Stunden bis Tage und mit *ab initio*-Verfahren in Abhängigkeit von Basissatz und Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mehrere Stunden bis Wochen benötigt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Kraftfeldrechnungen sowie Moleküldynamiksimulationen erfolgten mit den molekülmechanischen Methoden MMFF, CVFF, CFF95, Dreiding und UFF [31]. Für die semiempirischen Berechnungen wurden die Methoden MNDO, MNDO/d, AM1, PM3, PM3(tm) und ZINDO/1 genutzt [32, 33]. Die quantenchemischen *ab initio*-Berechnungen einschließlich der DFT-Variante B3LYP erfolgten mit dem Programm Gaussian 94 [34], wobei die standardmäßig unter Gaussian 94 verfügbaren Methoden und Basissätze verwendet wurden. Die Mehrzahl der DFT-Berechnungen wurde mit Hilfe des Programms ADF [35] unter Einsatz des gradientenkorierten BP86-Funktional durchgeführt. Die Zuordnung der verwendeten Methoden zu entsprechenden Programmen sowie geeigneter Hardware findet sich in Tab. 1. Alle Strukturen wurden auf Grundlage der in den Programmpaketen implementierten Standardeinstellungen berechnet. Die Charakterisierung der gefundenen stationären Punkte (Minima, Sattelpunkte bzw. Übergangstrukturen höherer Ordnung) erfolgte jeweils durch Frequenzanalyse.

Tab. 1 Übersicht über die verwendeten Programme und Methoden

Programm	Methoden	Bemerkung
Cerius ² [31] ^{a)}	<i>molekülmechanisch</i>	
	CFF95 1.01 Dreiding 2.21 UFF 1.01 CVFF 1.01 MMFF	Consistent Force Field Dreiding Universal Force Field Consistent Valence Force Field Merck Molecular Force Field
Spartan [32] ^{b)}	<i>semiempirisch</i>	
	MNDO MNDO/d AM1 PM3 PM3(tm) ZINDO/1	Modified Neglect of Differential Overlap Modified Neglect of Differential Overlap (d-orbitals) Austin Model 1 Parametrized Model 3 Parametrized Model 3 (transition metal) Zerner Intermediate Neglect of Differential Overlap
HyperChem [33] ^{c)}		
Gaussian 94 [34] ^{a-e)}	<i>ab initio</i>	
	HF MP2	Hartree-Fock Møller-Plesset
ADF [35] ^{d)}	<i>DFT</i>	
	B3LYP BP86	Austauschfunktional Becke3 , Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr Austauschfunktional Becke88 , Korrelationsfunktional Perdew86

^{a)} DEC 3000 Modell 800 AXP; ^{b)} IBM RS/600 Modell 591; ^{c)} Intel PentiumII 400 MHz; ^{d)} SGI CRAY Origin2000;

^{e)} IBM RS/6000 Modell 3CT

2. Diskussion ausgewählter Ligandsysteme und ihrer Komplexe mit Ag^I und Hg^{II}

Im folgenden wird an Hand der drei Strukturbeispiele 1–3 die Eignung der in Tab. 1 angeführten Kraftfeld-, semiempirischen-, *ab initio*- und DFT-Methoden getestet und vergleichend diskutiert. Die Einschätzung der Qualität der Rechnungen erfolgte auf Grundlage der RMS-Werte, die die Abweichung der Geometrieparameter der berechneten Struktur von denen der jeweiligen Kristallstruktur ausdrücken [36].

2.1 1,4,7-Trithiacyclononan 1

1,4,7-Trithiacyclononan **1** ist infolge seiner ungewöhnlichen kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften als Komplexbildner für Übergangsmetalle ausgesprochen interessant. Seine Struktur sowie die einer Vielzahl von Metallkomplexen ist durch Elektronenbeugung, Mikrowellen-, IR-, Raman- und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie durch Röntgenkristallstrukturanalyse umfangreich charakterisiert [20–22, 37–42]. Die Kristallstruktur des freien Makrocyclus zeigt eine für die Komplexbildung präorganisierte *endo*-Konformation mit C₃-Symmetrie [37].

Abb. 2 gibt einen Überblick über die mittleren Abweichungen bei der Geometrieoptimierung von **1** mit den getesteten Rechenverfahren. Wie man erkennen kann, ergibt die Mehrzahl der eingesetzten Methoden auf unterschiedlichem Niveau einen RMS-Wert von ≤ 0.08 Å, was die weitgehende Übereinstimmung der Gesamtgeometrie mit der Röntgenkristallstruktur doku-

mentiert. Ausgewählte Ergebnisse dieser Rechnungen zu Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkeln sind in Tab. 2 mit den Daten aus der Röntgenkristallstrukturanalyse zusammengefaßt. Von den eingesetzten Verfahren wird die Struktur von **1** am besten durch *ab initio*-Rechnungen auf dem MP2-Niveau [Basissatz 6-311G(2d, p)] beschrieben. Vergleichbare Werte erhält man mit dem Kraftfeld MMFF und dem gradientenkorrigierten DFT-Funktional BP86 [Basissatz V(TZ+P)]. Zu den für **1** möglichen Konformationsisomeren liegen in der Literatur unterschiedliche experimentelle und rechnerische Ergebnisse vor [39–42]. In einer kürzlich publizierten Arbeit von Dronin u.a. kommen die Autoren aufgrund von mikrowellen- und photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen sowie MP2-Rechnungen (Basissatz 6-31G*) zu dem Ergebnis, daß in der Gasphase nur zwei Konformere mit C₁- bzw. C₂-Symmetrie vorliegen, wobei die Energieunterschiede gering sind [40]. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte systematische Konformationsanalyse an Hand des MMFF-Kraftfeldes führte zur Identifizierung von 11 Isomeren unterschiedlicher Symmetrie, die in Abb. 3 dargestellt sind. Dabei konnten sieben Konformere mit C₁-, zwei mit C₂- und je eine mit C₃- bzw. D₃-Symmetrie ermittelt werden. Diese Isomeren wurden anschließend auf semiempirischem, *ab initio*- und DFT-Niveau geometrieoptimiert, um die energetische Abstufung zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt und durch die jeweiligen Energieunterschiede gegenüber dem stabilsten Zustand charakterisiert. Dabei erweisen sich die *ab initio*-Rechnungen auf MP2-

Abb. 3 Konformere (a)–(k) von 1,4,7-Trithiacyclononan **1** nach systematischer Konformationsanalyse

vergiert. Auch die semiempirischen Verfahren AM1 und PM3 finden ein Energieminimum für Konformer (b), während mit dem Kraftfeld MMFF Konformer (a) mit C_1 -Symmetrie favorisiert wird. Deutliche Differenzen ergeben sich aber mit diesen Verfahren hinsichtlich Anzahl und energetischer Abstufung der Konformere. Ursache für die beobachtete Stabilität des Konformeren (b) sowie für die nur wenig geringere des Konformeren (a) ist offensichtlich die in Abb. 3 angezeigte Ausbildung von zwei intramolekularen CH...S-Wasserstoffbrücken für (b) bzw. einer für (a). Auf die Mög-

lichkeit derartiger Wasserstoffbrückenbindungen im Falle von **1** wurde bereits von Blom u.a. hingewiesen [41].

Moleküldynamik-Simulationen unter Verwendung des Kraftfeldes MMFF bei Temperaturen oberhalb 450 K und Simulationszeiten von 5000 ps bestätigen die diskutierten Ergebnisse der systematischen Konformationsanalyse und unterstreichen außerdem, daß aufgrund kleiner Ringinversionsbarrieren ein rascher Wechsel zwischen den einzelnen Konformeren möglich ist. Diese Tatsache ergibt sich ebenfalls aus NMR-spektro-

Tab. 3 Relative Energien der Konformere von **1**

Konformer	Symmetrie	Kraftfeld MMFF	semiempirisch AM1	Relative Energie [kcal·mol ⁻¹]			DFT BP86 V(TZ+PP)
				semiempirisch PM3 (tm)	ab initio HF 6-31G (2df)	ab initio MP2 6-31G (2df)	
(a)	C_1	0.00	0.54	1.24	0.00	0.31	0.53
(b)	C_2	1.29	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
(c)	C_1	1.98	– ^{a)}	– ^{a)}	– ^{a)}	– ^{a)}	– ^{a)}
(d)	C_3	2.88	6.84	8.25	4.75	4.35	4.49
(e)	D_3	3.57	1.85	1.47	2.54	1.92	2.17
(f)	C_1	4.04	2.30	2.62	1.86	1.86	1.83
(g)	C_2	4.21	1.05	0.43	3.58	3.71	3.01
(h)	C_1	4.64	– ^{b)}	– ^{b)}	3.83	4.01	3.85
(i)	C_1	5.11	– ^{c)}	– ^{c)}	5.47	5.07	4.98
(j)	C_1	6.48	3.22	3.76	5.28	5.03	5.03
(k)	C_1	6.81	– ^{d)}	– ^{d)}	7.28	7.01	6.53

^{a)} Konformer (c) konvergiert zum Spiegelbild von (a); ^{b)} Konformer (h) konvergiert zu (g)

^{c)} Konformer (i) konvergiert zu (j); ^{d)} Konformer (k) konvergiert zum Spiegelbild von (f)

Tab. 4 Experimentelle und ausgewählte mit DFT auf BP86-Niveau mit den angegebenen Basissätzen berechnete M...S-Bindungsabstände für die Komplexe [Ag(1)Cl], [Ag(1)₂]⁺, [Hg(1)₂]²⁺

Abstände	RKSA	I(SZ)	II(DZ)	III(DZ+P)	IV(TZ+P)	V(TZ+PP)
[Ag(1)Cl]	[43]					
Ag-S(1)	2.600 Å	2.621 Å	2.646 Å	2.598 Å	2.603 Å	2.605 Å
Ag-S(2)	2.598 Å	2.631 Å	2.658 Å	2.607 Å	2.614 Å	2.615 Å
Ag-S(3)	2.618 Å	2.642 Å	2.667 Å	2.615 Å	2.621 Å	2.623 Å
Ag-Cl	2.390 Å	2.324 Å	2.406 Å	2.358 Å	2.336 Å	2.326 Å
RMS-Wert (korrigiert ^{a)})		0.065 Å (0.051 Å)	0.084 Å (0.059 Å)	0.079 Å (0.041 Å)	0.084 Å (0.040 Å)	0.088 Å (0.041 Å)
[Ag(1) ₂] ⁺	[44]					
Ag-S(1)	2.696 Å	2.704 Å	2.728 Å	2.719 Å	2.691 Å	2.726 Å
Ag-S(2)	2.727 Å	2.709 Å	2.731 Å	2.720 Å	2.690 Å	2.727 Å
Ag-S(3)	2.752 Å	2.711 Å	2.730 Å	2.719 Å	2.692 Å	2.728 Å
Ag-S(4)	2.752 Å	2.711 Å	2.731 Å	2.720 Å	2.692 Å	2.729 Å
Ag-S(5)	2.727 Å	2.709 Å	2.730 Å	2.720 Å	2.692 Å	2.725 Å
Ag-S(6)	2.696 Å	2.710 Å	2.732 Å	2.721 Å	2.692 Å	2.729 Å
RMS-Wert		0.086 Å	0.071 Å	0.046 Å	0.064 Å	0.027 Å
[Hg(1) ₂] ²⁺	[47]					
Hg-S(1)	2.669 Å	2.673 Å	2.678 Å	2.674 Å	2.671 Å	2.681 Å
Hg-S(2)	2.679 Å	2.677 Å	2.680 Å	2.673 Å	2.670 Å	2.681 Å
Hg-S(3)	2.694 Å	2.681 Å	2.681 Å	2.674 Å	2.671 Å	2.682 Å
Hg-S(4)	2.694 Å	2.682 Å	2.681 Å	2.673 Å	2.672 Å	2.682 Å
Hg-S(5)	2.679 Å	2.676 Å	2.679 Å	2.674 Å	2.671 Å	2.681 Å
Hg-S(6)	2.669 Å	2.674 Å	2.681 Å	2.675 Å	2.671 Å	2.682 Å
RMS-Wert		0.052 Å	0.043 Å	0.034 Å	0.041 Å	0.021 Å

^{a)} RMS-Werte in Klammern sind unter Vernachlässigung der Chloridposition berechnet

skopischen Untersuchungen von Lösungen [42]. Interessant für eine Anwendung von **1** als selektiver Komplexbildner für Metallionen in Lösung sind auch quantitative Aussagen zur Ladungsverteilung und zum Dipolmoment des makrocyclischen Moleküls, was Rückschlüsse hinsichtlich eines möglichen Lösungsmittel einflusses auf die Konformationsgleichgewichte erlaubt. Erwartungsgemäß sind die Dipolmomente der verschiedenen Konformere gering; am Beispiel von Acetonitril durchgeführte Rechnungen ergeben nur eine geringe Wechselwirkungswahrscheinlichkeit.

Die Strukturen kristalliner Ag^I- und Hg^{II}-Komplexe des 1,4,7-Trithiacyclononans **1** sind experimentell umfangreich charakterisiert und stellen somit geeignete Systeme zur Überprüfung der Anwendbarkeit von Molecular Modeling-Rechnungen auf unterschiedlichem Niveau dar. In Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen konnten für Silber(I) und Quecksilber(II) Komplexe der Zusammensetzung [Ag(**1**)Cl] [43], [Ag(**1**)₂]CF₃SO₃ [44], [Ag₃(**1**)₃][Ag(**1**)₂](ClO₄)₄ [45] bzw. [Hg(**1**)₂](PF₆)₂ [46], [Hg(**1**)₂](ClO₄)₂ · (CH₃NO₂)₂ [47] und [Hg(**1**)₂][HgI₄] [48] isoliert werden. Zunächst erfolgten Rechnungen mit ausgewählten Methoden auf unterschiedlichem Niveau zum Komplex [Ag(**1**)Cl]. Dabei konnten allerdings nur solche Verfahren eingesetzt werden, die für die Behandlung von Ag^I geeignet sind. Für das Kraftfeld UFF, die semiempirische Methode ZINDO/1, die *ab initio*-Verfahren HF/LANL2MB sowie HF/LANL2DZ und die DFT-Methoden B3LYP/LANL2MB sowie B3LYP/LANL2DZ unterscheiden sich die berechneten Geometrieparameter signifikant von den experimentellen Werten. Die RMS-Werte liegen zwischen 0.21 und 0.61 Å. Insbesondere mit ZINDO/1 erhält man vergleichsweise lange Ag...S-Bindungen. Demgegenüber wird die Genauigkeit durch DFT-Rechnungen auf BP86-Niveau wesentlich erhöht. Tab. 4 gibt eine Zusammenstellung der experimentellen und mit dem BP86-Funktional berechneten Ag...S-Bindungslängen für unterschiedliche Basissätze. Die RMS-Werte liegen in allen Fällen unter 0.09 Å. Die Kristallstruktur des Komplexes [Ag(**1**)Cl] sowie die auf BP86/V(TZ+PP)-Niveau berechnete Anordnung sind in Abb. 4 dargestellt. Ein Vergleich beider Strukturen zeigt, daß die im Kristall beobachtete Abweichung der Ag...Cl-Bindung von der Senkrechten zur Donoratomebene von **1** [43] in der berechneten Struktur nicht erscheint. Eine Analyse der experimentellen Daten ergibt, daß die Verzerrung offensichtlich durch intermolekulare CH...Cl-Wasserstoffbrücken (Bindungslängen 2.61 Å) in der Kristallpackung bedingt ist. Das bestätigen die geringeren RMS-Werte bei Vernachlässigung der Chloridposition im Molekül (vgl. Tab. 4).

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden die 2:1-Sandwichkomplexe von Ag^I und Hg^{II} mit **1** ausschließlich unter Einsatz der DFT-Methode BP86 mit unterschiedlichen Basissätzen berechnet. Ausgewählte ex-

perimentelle und berechnete Bindungslängen M...S für diese Komplexe sind ebenfalls in Tab. 4 zusammengestellt. In beiden Fällen wird die verzerrt-oktaedrische Geometrie (vgl. Abb. 4) auf BP86/V(TZ+PP)-Niveau exakt beschrieben, was sich in den kleinen RMS-Werten von 0.027 Å für [Ag(**1**)₂]⁺ und von 0.021 Å für [Hg(**1**)₂]²⁺ dokumentiert.

2.2 1,3-Dithiol-anellierte Thiakronenverbindungen 2

In diesem Abschnitt sollen die Aussagemöglichkeiten der Rechenverfahren sowohl für die Strukturbeschreibung als auch für die Interpretation von experimentellen Komplexbildungsstudien diskutiert werden. Als Modellbeispiele wurden dazu vier Derivate des Strukturtyps **2** ausgewählt, die ein 1,3-dithiol-anelliertes 9-Ringsystem mit wechselnder *S,O*-Donoratomkombination im Ring sowie an der Ligandperipherie enthalten. Die Kristallstrukturen von **2a** [49], **2c** [50] sowie zum Vergleich von **1** [37] sind in Abb. 5 dargestellt. Sie zeigen deutlich, daß die C–C-Doppelbindung in **2** die Konformation des makrocyclischen Rings beeinflusst. Im Falle von **2c** wird außerdem durch die Einführung des Ethersauerstoffs in den Ring die typische *endo*-Konformation mit optimaler Donoratomstellung für eine Komplexbildung in **1** bzw. **2a** verändert. Diese Tatsachen spiegeln sich folgerichtig entsprechend Abb. 6 in den Ergebnissen von Extraktionsuntersuchungen [51] für Ag^I wider. In Abhängigkeit von der Struktur wird ein abgestuftes Extraktionsverhalten beobachtet. Zum Vergleich ist auch die Extraktionsausbeute [51] für 1,4,7-Trithiacyclononan **1** angegeben. Die Reihenfolge abnehmender Extrahierbarkeit **1** > **2a**, **2b** > **2c** > **2d** ist dadurch charakterisiert, daß die Verbindungen, die über ein Trithiacyclononangerüst verfügen, mit deutlich höherer Effektivität extrahieren. Die im Vergleich zu **1** etwas geringeren Extraktionsausbeuten für die anellierten Systeme **2a** und **2b** sind offensichtlich durch die verminderte Flexibilität und eine daraus resultierende Einschränkung der Ag^I-Ligandwechselwirkung bedingt. Der Ersatz von Thioetherschwefel durch Ethersauerstoff in **2c** und **2d** wirkt sich demgegenüber ausgesprochen negativ auf die Extraktion aus. Unterschiede gibt es auch in der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe. Während **1** und **2d** mit Ag^I ausschließlich 1:1-Komplexe der Zusammensetzung [Ag(**1**)]Pic bilden, wurden für **2a-c** vorzugsweise 2:1-Komplexe [AgL₂]⁺Pic ermittelt [50].

Die durchgeführten Rechnungen unter Einsatz der Dichtefunktionaltheorie auf BP86-Niveau erlauben auch für diese Liganden eine optimale Strukturbeschreibung. Die Geometrieparameter sind mit den Werten der Röntgenkristallstrukturanalysen [49, 50, 52] nahezu identisch, was die kleinen RMS-Werte von ca. 0.02 Å unterstreichen. Eine Konformationsanalyse durch Moleküldynamik-Simulation bzw. systematische Suche mit

Abb. 4 Röntgenkristallstruktur von [Ag(**1**)Cl] sowie auf DFT-Basis [BP86/V(TZ+PP)] berechnete Strukturen von [Ag(**1**)Cl], [Ag(**1**)₂]⁺, [Ag(**2a**)₂]⁺ und [Ag(**2c**)₂]⁺

Abb. 5 Röntgenkristallstrukturen des 1,4,7-Trithiacyclononans **1** [37] und der 1,3-dithiol – anellierten Thiakronenverbindungen **2a** [49] und **2c** [50]

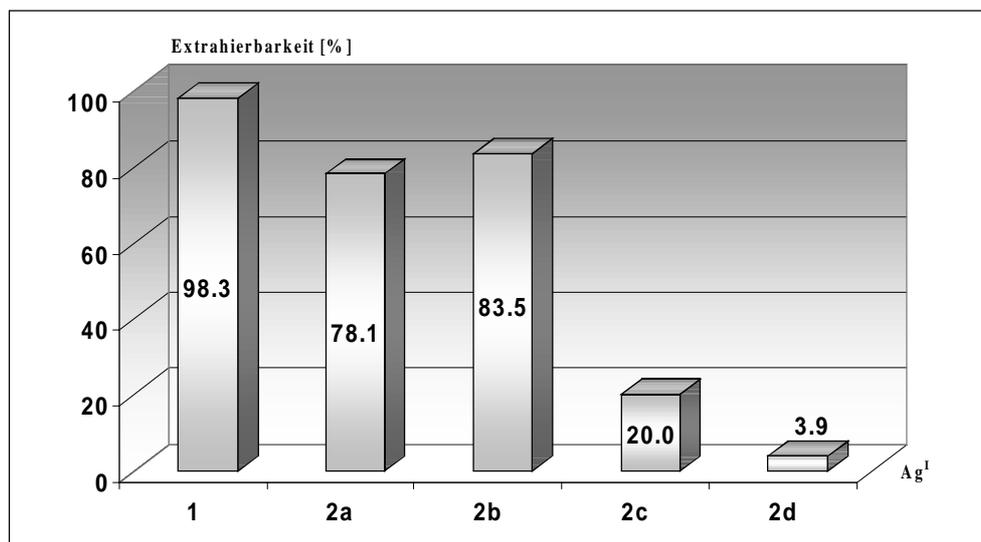


Abb. 6 Extraktion von Ag^{I} mit 1,4,7-Trithiacyclononan **1** sowie den 1,3-dithiol-anellierten Thiakronenverbindungen **2a–d**;
 wäßrige Phase: $c_{\text{AgNO}_3} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $c_{\text{HPic}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$
 organische Phase: $c_{\text{Ligand}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M/CH}_2\text{Cl}_2$

dem Kraftfeld MMFF ergibt außerdem für **2a** und **2c** infolge der veränderten Flexibilität eine geringere Zahl von Konformeren im Vergleich zu **1**. So konnten für **2a**

sieben, für **2c** fünf Konformere erzeugt werden, die sich in ihren Totalenergien nur wenig (max. 3–4 kcal·mol⁻¹) unterscheiden. Die gleichfalls ermittelten Energiebar-

rieren für den jeweiligen Konformerübergang liegen in Übereinstimmung mit NMR-spektroskopischen Daten unter $9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ [53]. Damit ist die für die Komplexbildung notwendige Form im Gleichgewicht zugänglich.

Die auf vergleichbarem DFT-Niveau wie die Liganden berechneten Minimumstrukturen der $[\text{AgL}_2]^+$ -Komplexe mit **2a** und **2c** sind in Abb. 4 dargestellt. **2b** ergibt für den entsprechenden Silberkomplex eine zu **2a** praktisch identische Struktur. In diesen beiden Fällen erweist sich eine Sandwichanordnung für Ag^I als energetisch günstig, wie das auch für die Ag^I -Komplexe mit **1** und **2b** im kristallinen Zustand beobachtet wurde [44, 52]. Dabei sind die beiden Ligandmoleküle **2a** bzw. **2b** im Komplex jeweils um ca. 90° verdreht und umschließen das Silberion in einer verzerrt-oktaedrischen Geometrie. Die äquatorialen $\text{Ag}\cdots\text{S}$ -Bindungsabstände liegen zwischen 2.70 und 2.75 Å. Sie entsprechen damit weitgehend den analogen Bindungslängen im gleichfalls verzerrt-oktaedrischen 2:1-Komplex des 1,4,7-Trithia-cyclononans **1** [44]. Im Gegensatz dazu sind die beiden axialen $\text{Ag}\cdots\text{S}$ -Bindungsabstände mit 2.80 Å länger als im 2:1-Komplex von **1**. Im Falle des 2:1-Komplexes von Ag^I mit **2a** ist die Einbeziehung des Thionschwefels des zweiten Liganden an Stelle der Ringschwefelatome in die Koordinationssphäre, wie das bei einem röntgenographisch charakterisierten polymeren 1:1-Silberkomplex experimentell gefunden wurde [52], energetisch ungünstiger. Der berechnete Energiegewinn, bezogen auf die Totalenergie gegenüber der dann resultierenden tetraedrischen Anordnung für Ag^I , beträgt $23.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die geringere Komplexbildungstendenz von **2c** und **2d** gegenüber Ag^I im Vergleich zu **2a** und **2b** läßt sich darauf zurückführen, daß die Donorwirkung beim Übergang vom Thioetherschwefel zum Ethersauerstoff geringer wird und zusätzlich die konformative Änderung des Moleküls von der für die *S,O*-Donorkombination charakteristischen *exo*- in die für die Komplexbildung notwendige *endo*-Orientierung einen Energieaufwand erfordert. Die höhere Extrahierbarkeit von **2c** gegenüber **2d** kann aufgrund der durchgeführten Rechnungen dadurch erklärt werden, daß in **2c** der Thionschwefel an der Koordination beteiligt ist. Damit ist für **2c** bei der Komplexbildung entweder eine tetraedrische Anordnung des Ag^I mit Bindungen zur Oxathiakrone des ersten Moleküls und zum Thionschwefel des zweiten oder aber eine lineare Anordnung des Ag^I zu den Thionschwefelatomen zweier Ligandmoleküle zu erwarten. Die durchgeführten Rechnungen favorisieren die erste Möglichkeit mit einem Energiegewinn von $15,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ gegenüber der zweiten (vgl. Abb. 4).

2.3 Podanden vom Bis(phenoxyalkyl)sulfan-Typ **3**

Um die Anwendbarkeit der diskutierten unterschiedlichen Rechenverfahren auch für offenkettige schwefel-

haltige Wirt/Gast-Systeme einschätzen zu können, wurde eine Reihe von Podanden des Typs **3** mit gemischtem *S,O*-Donorsatz in die Studien einbezogen. Diese Liganden sind entsprechend des Vögtle'schen Endgruppenkonzeptes [54] funktionalisierte Sulfane mit spezifischen Komplexbildungseigenschaften gegenüber Ag^I [55]. Als Berechnungsverfahren im Rahmen der Geometrieoptimierung der Ligandsysteme und ihrer Komplexe wurden in diesem Fall die semiempirischen Methode AM1 sowie das gradientenkorierte DFT-Verfahren BP86 eingesetzt.

Die erhaltenen Ergebnisse einer Moleküldynamik-Simulation von **3a** unter Verwendung des Kraftfeldes MMFF zeigen, daß bei einer Simulationstemperatur von 450 K, einer Simulationszeit von 5000 ps und einem Integrationsschritt von 1 fs der Konformationsraum effektiv abgesucht werden kann. Dabei stellt man eine ausgeprägte Flexibilität der beiden Torsionswinkel $\text{SCCO}(1)$ und $\text{SCCO}(2)$ fest. Durch ihre systematische Variation mit Hilfe der semiempirischen Methode AM1 erhält man die energetisch bevorzugten Konformeren für **3a** innerhalb des in Abb. 1 dargestellten Ausschnittes aus der Energiehyperfläche. Erwartungsgemäß ist infolge der großen Flexibilität der Verbindung die Anzahl der Konformeren mit geringen Energieunterschieden (zwischen $0,25$ und $3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) groß. Auch die Barrieren für einen Konformationswechsel differieren in diesen Fällen nur zwischen 3 und $7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Werte zeigen somit, daß ein rascher Wechsel zwischen den einzelnen Konformationsisomeren möglich ist. In Abb. 1 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die vier Konformere (a)–(d) als Beispiele aufgeführt.

Alle erzeugten Minimumkonformationen wurden anschließend auf DFT-Niveau geometrieoptimiert. Die energetisch günstigste Konformation (a) (vgl. Abb. 1) weist dabei eine parallele Anordnung der beiden Phenoxysubstituenten, offensichtlich bedingt durch einen "π-stacking"-Effekt [56], auf, so daß eine für die Komplexbildung präorganisierte Nische entsteht. Das Kalottenmodell der berechneten Konformation (a) ist in Abb. 1 ebenfalls dargestellt. Neben dieser Pinzettenform konnte außerdem eine gestreckte Konformation (c) mit ähnlicher Totalenergie ermittelt werden (vgl. Abb. 1). Diese beiden Anordnungen wurden auch experimentell durch röntgenographische Strukturbestimmungen an zwei Strukturanaloga zu **3a** gefunden [55, 57]. Abb. 7 zeigt die Kristallstruktur der Pinzettenform dieses Verbindungstyps [57].

Zur Einschätzung der Komplexbildungseigenschaften der betrachteten Podanden **3** erfolgten Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimente [51] im System Metallsalz (AgNO_3 bzw. HgCl_2) – Pikrinsäure – H_2O /Podand – CHCl_3 . Abb. 8 zeigt die ermittelten Extrahierbarkeiten der eingesetzten Podanden für Ag^I und Hg^{II} [55]. Während für Hg^{II} unter den gewählten Bedingungen stets nur eine geringe Extraktion ohne typische Abstufung

beobachtet wird – lediglich **3b** gibt ca. 11% Extraktionsausbeute – ist für die Extraktion von Ag^{I} ein ausgeprägter Struktureinfluss charakteristisch. So steigt die Extraktion von Ag^{I} signifikant in der Reihe **3g**, **3c** < **3f**, **3d** < **3a** < **3b** < **3e**. Auch die Komplexzusammensetzung ändert sich in abgestufter Weise. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen bilden **3f**, **3g** ausschließlich 1:1-Komplexe (L:M), während bei **3a**, **3b** sowie **3d**, **3e** sowohl 1:1- als auch 2:1-Komplexe nebeneinander vorliegen. Für Verbindung **3c** führt die Komplexbildung nur zu 2:1-Komplexen (L:M).

Die Berechnung der Wechselwirkung zwischen **3a** und Ag^{I} auf DFT-Niveau führt zu einem 1:1-Silberkomplex mit Sandwichstruktur, in der Ag^{I} innerhalb der Ligandnische durch Sulfanschwefel ($\text{Ag}\cdots\text{S}$: 2.62 Å) und die beiden Phenoxyreste ($\text{Ag}\cdots\pi\text{-Aren}$: 2.50 Å) gebunden wird (vgl. Abb. 7). Eine derartige Anordnung ermöglicht eine weitgehende hydrophobe Umhüllung des Silberions und bietet damit gute Voraussetzungen für einen Phasenübergang wässrig-organisch. Vergleichbare $\text{Ag}\cdots\pi\text{-Aren}$ -Wechselwirkungen wurden bereits für Calixarene [58] und sphärische Kohlenwasserstoffe [59] experimentell nachgewiesen. Für die Verbindungen **3b–g** ergeben Experiment und Theorie ebenfalls ein konsistentes Bild. So korreliert die Reihe abgestufter Bindungsenergien für die entsprechenden 1:1-Silberkomplexe unter Berücksichtigung der Dehydratation des Silberions **3g** (–15,5 kcal·mol^{–1}) < **3f** (–19,4 kcal·mol^{–1}), **3d** (–20,8 kcal·mol^{–1}) < **3b** (–49,5 kcal·mol^{–1}) < **3e** (–56,4 kcal·mol^{–1}) mit dem Gang der Extrahierbarkeiten in Abb. 8. Im gleichen Maße vergrößern sich die $\text{Ag}\cdots\text{S}$ -Bindungsabstände von **3e** (2.58 Å) über **3b** (2.59 Å), **3f** (2.67 Å) bis zu **3g** (2.71 Å). Damit können die differenzierten Extraktionseigenschaften gemäß Abb. 8 direkt zur Stärke der $\text{Ag}\cdots\text{S}$ -Bindung in Beziehung gesetzt werden. Im Vergleich zu **3a** wird bei den Verbindungen **3b–g** das Koordinationsmuster im Kom-

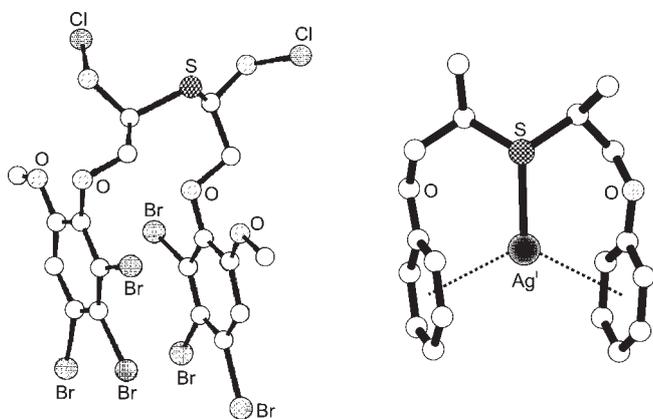


Abb. 7 Röntgenkristallstruktur von Bis[1-chloro-3-(1',2',3'-tribromo-5'-methoxy-phenoxy)prop-2-yl]sulfan [57] sowie mittels DFT [BP86/V(TZ+PP)] berechnete Struktur des Komplexes $[\text{Ag}(\mathbf{3a})]^+$

plex geändert, wobei die Sauerstoff-Donoratome der Seitenarme als Bindungspartner an die Stelle der aromatischen Funktionen im Molekül treten. Das bestätigen die in Abb. 9 dargestellten berechneten Strukturen der Komplexe von Ag^{I} und HgCl_2 mit **3b**. Im Falle des Silberkomplexes resultiert daraus ein Energiegewinn gegenüber der alternativen Variante, die mit **3a** beobachtet wurde. Eine für die betrachteten Verbindungen optimale Anordnung erfolgt für Ag^{I} im Komplex mit **3e**. In diesem Fall können neben der $\text{Ag}\cdots\text{S}$ - drei $\text{Ag}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen nachgewiesen werden ($\text{Ag}\cdots\text{O}$: 2.49–2.69 Å). Diese Tatsache wird durch die für den Strukturtyp **3** höchste Extraktionsausbeute bestätigt (vgl. Abb. 8). Eine Verlängerung der Podandarme in **3f**, **3g** führt dann offensichtlich aus sterischen Gründen wieder zu einem Absinken der Extraktionsausbeuten. Eine analoge Interpretation gilt sicherlich auch für die Abstufung der HgCl_2 -Extraktion (vgl. Abb. 8), wo lediglich **3b** eine, wenn auch im Vergleich zu Ag^{I} eingeschränkte Koordination gestattet. Das drückt sich in den größeren Bindungsabständen im Komplex $[\text{Hg}(\mathbf{3b})\text{Cl}_2]$ ($\text{Hg}\cdots\text{O}$: 2.64 Å; $\text{Hg}\cdots\text{S}$: 2.71 Å) aus (vgl. Abb. 9).

3. Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Studien belegen, daß Rechnungen auf unterschiedlichem Niveau einerseits wesentlich zur Aufklärung von Struktur-Wirkungsbeziehungen in supramolekularen Systemen beitragen, zum anderen aber auch wichtige Hinweise zu einer zielgerichteten Modifizierung von Eigenschaftsprofilen liefern können. Dabei hängt die Genauigkeit der erzielten Ergebnisse von der Qualität des verwendeten Rechenverfahrens sowie von der verfügbaren Rechnerkapazität ab.

Die gute Übereinstimmung experimentell ermittelter (Kristall) und berechneter (Gasphase) Strukturparameter (Bindungslängen und -winkel, Torsionswinkel) demonstriert die Anwendbarkeit der eingesetzten Verfahren für die betrachteten Strukturtypen und weist darauf hin, daß die wesentlichen Faktoren, die die Struktur beeinflussen, berücksichtigt werden. Die Abweichungen sind im Falle der Liganden für eine ganze Reihe von Rechenverfahren unabhängig vom Niveau signifikant geringer als bei den entsprechenden Metallkomplexen. Die Ligandstruktur von **1** wird beispielsweise mit dem Kraftfeld MMFF umfassend beschrieben. Moleküldynamiksimulationen auf Kraftfeldbasis stellen deshalb eine zuverlässige Möglichkeit zur Konformationsanalyse in den betrachteten Systemen dar. Für die genaue energetische Abstufung der generierten Konformere sind dann aber weiterführende quantenchemische Rechnungen notwendig. Dabei erweist sich sowohl für **1** als auch für **2** und **3** das gradientenkorrigierte DFT-Verfahren BP86 mit dem Basissatz V(TZ+PP) im Programm ADF als günstig.

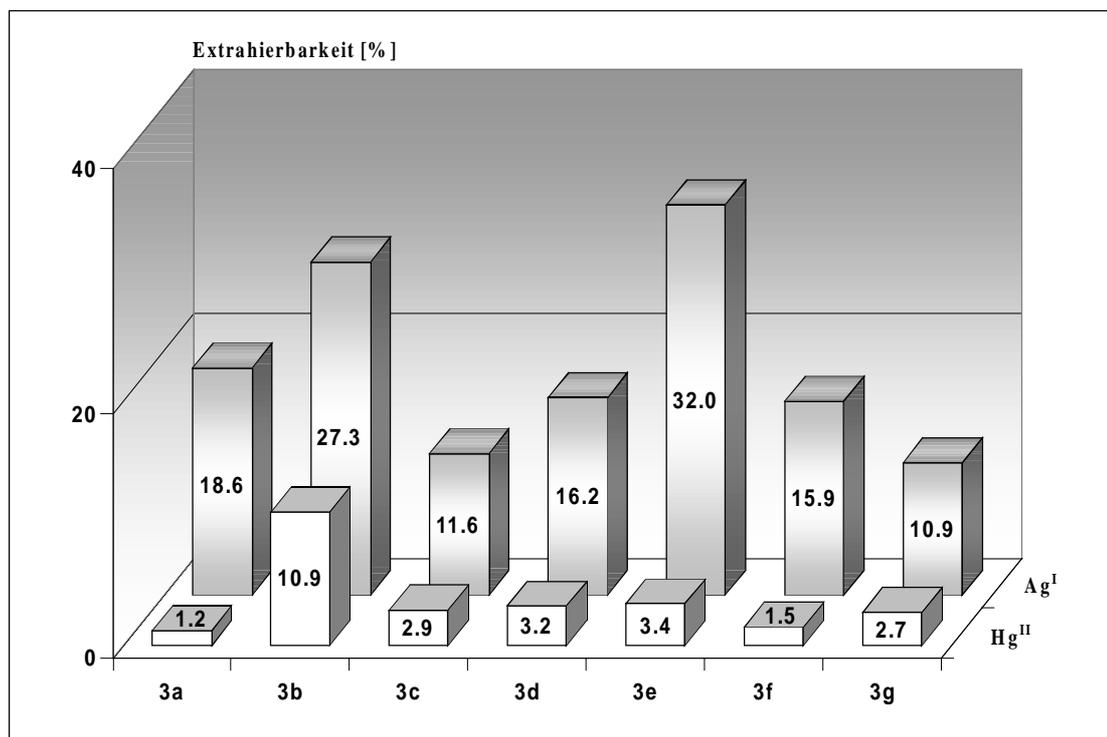


Abb. 8 Extraktion von Ag^I und Hg^{II} mit Verbindungen des Bis(phenoxyalkyl)sulfan-Typs **3**;
 wäßrige Phase: $c_{\text{AgNO}_3, \text{HgCl}_2} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $c_{\text{HPic}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$
 organische Phase: $c_{\text{Ligand}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M/CHCl}_3$

Abb. 9 Mittels DFT [BP86/V(TZ+PP)]berechnete Strukturen der Komplexe [Ag(**3b**)]⁺ sowie [Hg(**3b**)]Cl₂ (**3**= Bis(phenoxyalkyl)sulfan-Typ)

Im Gegensatz zu den Liganden sollte eine exakte Beschreibung der Komplexstrukturen, insbesondere wenn diese mit experimentellen Studien zur Komplexbildung korreliert werden, möglichst mit einem quantenmechanischen Verfahren auf höherem Niveau erfolgen. Sowohl das UFF-Kraftfeld als auch die semiempirischen Methoden [PM3(tm), ZINDO/I], die ab initio- (HF/LANL2MB bzw. LANL2DZ) sowie DFT-Hybrid-Verfahren (B3LYP/LANL2MB bzw. LANL2DZ) ergeben hier nur grobe Näherungen. Die besten Ergebnisse konnten für die Ag^I- und Hg^{II}-Komplexe auf DFT-Basis mit dem gradientenkoriigierten Funktional BP86 [Basissatz V(TZ+PP)] erzielt werden. Dieses Funktional wurde auch benutzt, um Bindungsenergien für die Ag^I-Komplexe mit den offenkettigen Verbindungen **3** zu bestimmen. Die erhaltene Abstufung korreliert exakt mit der experimentell durch Extraktionsuntersuchungen ermittelten.

Generell läßt sich feststellen, daß das Becke-Perdew-Funktional BP86 bei Berücksichtigung von Polarisationsfunktionen sowohl für die Liganden als auch für die jeweiligen Komplexe die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Struktur- und Komplexbildungsparametern ergibt. Damit kann man mit einer Methode das Wirt/Gast-System insgesamt beschreiben, was beispielsweise Vorteile bei vergleichenden elektronischen und energetischen Betrachtungen eröffnet. Allerdings steigt der Rechenaufwand beim Übergang von molekül- zu quantenmechanischen Verfahren exponentiell. Auf *ab initio*- bzw. DFT-Niveau gibt es deshalb Einschränkungen bei der Anwendung durch die Größe des zu berechnenden Moleküls, wobei durch DFT Moleküle mit bis zu 100 Atomen, durch *ab initio* solche mit bis zu 50 Atomen noch vernünftig berechenbar sind.

Beim gegenwärtigen Entwicklungstempo von Rechentech-nik und -methoden sind in den nächsten Jahren weitere Fortschritte auf dem Gebiet der Computer-Modellierung chemischer Wechselwirkungen mit vielfältigen Anwendungsoptionen zu erwarten. Insbesondere werden größere Systeme mit unterschiedlichen Wechselwirkungen, wie sie für supramolekulare Strukturen typisch sind, sowie Wechselwirkungen in Lösung besser zugänglich sein. Molekülmechanische Ansätze haben in diesem Zusammenhang bereits vielfältige Einsichten in komplexe Reaktionsabläufe, wie beispielsweise bei Phasentransferprozessen [60], ermöglicht. Ihre Kombination mit quantenmechanischen Methoden in sogenannten Hybridverfahren, die auch schon an einzelnen Beispielen mit Erfolg getestet wurden, versprechen weitere interessante Perspektiven [61], weil man die eigentlichen Reaktionszentren auf quantenmechanischem Niveau exakt in eine auf molekülmechanischer Basis beschriebene Umgebung einpaßt. Zweifellos werden die DFT-Methoden auch in dieser Hinsicht wesentliche Beiträge leisten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, den Herrn Prof. J. Fabian, TU Dresden, Prof. E. Hoyer, Universität Leipzig, Prof. F. Vögtle, Universität Bonn, sowie Prof. E. Weber, TU Bergakademie Freiberg, für stimulierende Diskussionen.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart 1992
- [2] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim 1995
- [3] *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. E. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, Eds., Vol. 1–10, Elsevier, Oxford 1996
- [4] Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ/UK
- [5] *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. Schleyer, Ed., Vol. 1–5, Wiley, Chichester 1998
- [6] G. Barnickel, *Chem. unserer Zeit* **1995**, 29, 176
- [7] H.-J. Böhm, G. Klebe, H. Kubinyi, *Wirkstoffdesign*, Spektrum, Heidelberg/Berlin/Oxford 1996
- [8] H. Frühbeis, R. Klein, H. Wollmeier, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 413
- [9] R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, 2. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart 1997
- [10] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Longman, Harlow 1996
- [11] H.-D. Hoeltje, G. Folkerts, *Molecular Modeling: Basic Principles and Applications*, VCH, Weinheim/New York/Basel/Cambridge/Tokyo 1997
- [12] W. F. v. Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1020
- [13] T. Krüger, K. Gloe, H. Stephan, B. Habermann, K. Hollmann, E. Weber, *J. Mol. Model.* **1996**, 2, 386
- [14] H. Graubaum, F. Tittelbach, G. Lutze, K. Gloe, M. Mackrodt, T. Krüger, N. Krauß, A. Deege, H. Hinrichs, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1719
- [15] F. Vögtle, S. Ibach, M. Nieger, C. Chartroux, T. Krüger, H. Stephan, K. Gloe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1809
- [16] H. Stephan, T. Krüger, K. Gloe, W. Hasse, B. Ahlers, K. Cammann, K. Rissanen, G. Brodesser, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 430
- [17] M. G. B. Drew, in *Spectroscopic and Computational Studies of Supramolecular Systems*, J. E. D. Davies, Ed., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht/Boston/ London 1992, S. 207–237
- [18] K. R. Adam, I. M. Atkinson, L. F. Lindoy, in *Crown Compounds: Toward Future Applications*, S. R. Cooper, Ed., VCH, Weinheim 1992, S. 69–79
- [19] K. R. Adam, I. M. Atkinson, L. F. Lindoy, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 480
- [20] S. R. Cooper, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 141
- [21] S. R. Cooper, S. C. Rawle, *Structure and Bonding*, Vol. 72, Springer, Berlin 1990, S. 1–72
- [22] S. R. Cooper, in *Crown Compounds - Towards Future Applications*, S. R. Cooper, Ed., VCH, Weinheim 1992, S. 285–302
- [23] W. B. Smith, *Introduction to Theoretical Organic Chemistry and Molecular Modeling*, VCH, New York/Weinheim 1996
- [24] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J.-H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8551; S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897; W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14508; T. A. Halgren, *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 490

- [25] P. Comba, T. W. Hambley, *Molecular Modeling of Inorganic Compounds*, VCH, Weinheim 1995; P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 1; B. P. Hay, O. Clement, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. Schleyer, Ed., Vol. 3, Wiley, Chichester 1998, S. 1580–1587; B. P. Hay, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *126*, 177; R. D. Hancock, *Progr. Inorg. Chem.* **1989**, *37*, 187; M. G. B. Drew, P. C. Yates, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 835; A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024; T. R. Cundari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2771
- [26] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, 1. Aufl., Teubner-Verlag, Stuttgart **1994**; J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian*, Gaussian Inc., Pittsburgh 1993
- [27] G. Frenking, T. Wagener, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. Schleyer, Ed., Vol. 5, Wiley, Chichester 1998, S. 3073–3084
- [28] H. Chermette, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 699
- [29] T. Ziegler, *Chem Rev.* **1991**, *91*, 651
- [30] W. Koch, R. H. Hertwig, in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. Schleyer, Ed., Vol. 1, Wiley, Chichester 1998, S. 689–700; J. Labonowski, J. Andzelm, *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg 1991; R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York 1989
- [31] Cerius² Version 3.5, Molecular Simulations Inc., 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121 U.S.A.
- [32] Spartan Version 5.0.3, Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612 U.S.A.
- [33] HyperChem Version 5.02, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, U.S.A.
- [34] Gaussian 94 (Revision E.2), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**
- [35] ADF Version 2.3, Scientific Computing & Modelling, Chemistry Department, Vrije Universiteit, De Boelelaan 1083, 1081 HV Amsterdam
- [36] Als Qualitätsmerkmal für die Güte der Übereinstimmung wurde der RMS-Wert (Root Mean Square) herangezogen, der sich entsprechend der folgenden Gleichung aus der Quadratwurzel der mittleren Fehlerquadrate ausgewählter Atomkoordinaten von Experiment und Berechnung errechnen läßt. Je besser die beiden Strukturen übereinstimmen, desto kleiner ist der RMS-Wert.
- $$\text{RMS}[\text{\AA}] = \sqrt{\frac{(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2}{N}}$$
- x, y und z bezeichnen die kartesische Atomkoordinaten, a den experimentell bestimmten Wert, b den berechneten Wert und N die Anzahl der Atome.
- [37] R. S. Glass, G. S. Wilson, W. N. Setzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5068
- [38] A. J. Blake, M. Schröder, *Adv. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 1
- [39] T. Novak, A. W. Potts, *Spectrochim. Acta* **1994**, *50A*, 335; M. C. Durrant, R. L. Richards, S. Firth, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 445; W. N. Setzer, B. R. Coleman, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 2743; R. J. Smith, S. N. Salek, M. J. Went, P. J. Blower, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3165; J. Beech, P. J. Cragg, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 719; Y. S. Park, H. F. Shurvell, *J. Mol. Struct.* **1996**, 355, 165
- [40] B. J. Dronin, N. E. Gruhn, J. F. Madden, S. G. Kukolich, M. Barfield, R. S. Glass, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9180
- [41] R. Blom, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, M. Schröder, A. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, 773
- [42] J. C. Lockhart, N. Tomkinson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 533
- [43] P. J. Blower, J. A. Clarkson, S. C. Rawle, J. A. R. Hartman, R. E. Wolf, R. Yagbasan, S. G. Bott, S. R. Cooper, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4040
- [44] J. Clarkson, R. Yagbasan, P. J. Blower, S. C. Rawle, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 950
- [45] H.-J. Küppers, K. Wiegardt, Y. Tsay, C. Krüger, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 583
- [46] A. J. Blake, A. J. Holder, T. I. Hyde, G. Reid, M. Schröder, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2041
- [47] W. N. Setzer, Q. Guo, G. J. Grant, J. L. Hubbard, R. S. Glass, D. G. VanDerveer, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 317
- [48] J. Pickardt, J. Shen, *Z. Naturforsch., Teil B* **1993**, *48*, 969
- [49] T. Jørgensen, B. Girmay, T. K. Hansen, J. Becher, A. E. Underhill, M. B. Hursthouse, M. E. Harman, J. D. Kilburn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 2907
- [50] K. Gloe, T. Krüger, H. Stephan, M. Wagner, U. Drutkowski, R.-M. Olk, U. Leckelt, R. Richter, E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 152
- [51] Die Extraktionsversuche erfolgten durch Schütteln von wäßriger Metallsalzlösung und organischer Ligandlösung bis zur Gleichgewichtseinstellung. Die Extraktion der Metallionen wird durch das Verteilungsverhältnis $D_M = c_{M(\text{org})}/c_{M(\text{w})}$ bzw. die Extrahierbarkeit $E [\%] = D/(D+1) \cdot 100$ charakterisiert.
- [52] M. Wagner, U. Drutkowski, P. Jörchel, R. Kempe, E. Hoyer, R.-M. Olk, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 425
- [53] M. Wagner, Dissertation, Univ. Leipzig 1995
- [54] F. Vögtle, E. Weber, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 813
- [55] T. Krüger, K. Gloe, B. Habermann, M. Mühlstädt, K. Hollmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 340
- [56] S. C. Zimmermann, in *Bioorganic Chemistry Frontiers*, H. Dugas, Ed., Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg 1991, S. 33–71
- [57] T. Rambusch, Dissertation, TU Dresden 1998
- [58] X. Wu, R. J. Puddephatt, K. W. Muir, A. A. Torabi, *Organometallics* **1994**, *13*, 3054; A. Ikeda, H. Tsuzuki, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 2073
- [59] J. Groß, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 523
- [60] G. Wipff, E. Engler, P. Guilbaud, M. Lauterbach, L. Troxler, A. Varnek, *New J. Chem.* **1996**, *20*, 403; A. Varnek, G. Wipff, *J. Comp. Chem.* **1996**, *13*, 1520; A. Varnek, S. Helissen, G. Wipff, *J. Comp. Chem.* **1998**, *19*, 820
- [61] I. Maseras, K. Morokuma, *J. Comp. Chem.* **1995**, *16*, 1170; T. Matsubara, F. Maseras, N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2573; J. Gao, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 298; U. Eichler, C. M. Köhnel, J. Sauer, *J. Comp. Chem.* **1996**, *18*, 463; T. K. Woo, P. M. Margl, P. E. Blöchl, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* **1997**, *B101*, 7877

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. K. Gloe
 Technische Universität Dresden
 Institut für Anorganische Chemie
 Mommsenstr. 6
 D-01062 Dresden
 Fax: Internat. code (0) 351-4637287
 e-mail: karsten.gloe@chemie.tu-dresden.de