

Koordination in zweiter Sphäre – eine neuartige Rolle für Rezeptormoleküle

Von Howard M. Colquhoun, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Seit Beginn dieses Jahrhunderts weiß man, daß viele Übergangsmetallkomplexe mit kovalent gebundenen Liganden in erster Sphäre auch noch nicht-kovalent gebundene Liganden in zweiter Sphäre enthalten können. Die fundamentale Bedeutung dieses Phänomens wurde aber erst in jüngster Zeit erkannt. Der schnelle Fortschritt in diesem Bereich der supramolekularen Chemie ist durch symbiotische Wechselwirkung von Röntgen-Strukturanalyse und präparativer Organischer Chemie ermöglicht worden. Das gesamte Aufgebot an nicht-kovalenten Bindungen – einschließlich elektrostatischer Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, Charge-Transfer- und van-der-Waals-Wechselwirkungen – kann bei der Adduktbildung zwischen Rezeptormolekülen und Übergangsmetallkomplexen genutzt werden. Für den Aufbau von Addukten mit neutralen oder kationischen Komplexen, die protische Liganden (NH_3 , H_2O , CH_3CN etc.) in erster Sphäre enthalten, sind Kronenether die synthetischen Makrocyclen par excellence. Anionische Komplexe mit elektronenreichen Liganden in erster Sphäre (z. B. CN^-) bilden Addukte mit makrocyclischen Polyammonium-Rezeptoren. In beiden Fällen liefern Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatische Wechselwirkungen die dominierenden Beiträge zur Stabilisierung der Supramoleküle. Spektroskopische Studien (UV, IR und NMR) ergeben, daß die strukturelle Integrität der Addukte auch in Lösung erhalten bleibt. Komplexe, die organische Liganden wie 1,5-Cyclooctadien, Norbornadien, Cyclopentadien, 2,2'-Bipyridyl oder Trimethylphosphan enthalten, bieten die Gelegenheit, die sterischen und elektronischen Merkmale mit den Bindungsstellen im Rezeptormolekül abzustimmen. Bei Komplexen mit diesen Liganden spielen die schwächeren nicht-kovalenten Wechselwirkungen, z. B. Charge-Transfer- und van-der-Waals-Wechselwirkungen, eine größere Rolle. Dieses Phänomen kann auch an natürlichen Rezeptormolekülen wie Cyclodextrinen oder den Polyether-Antibiotica beobachtet werden. Es erstreckt sich sogar über das Gebiet der Übergangsmetallkomplexe hinaus auf Komplexe der Hauptgruppenelemente, z. B. Ammoniak-Boran. – Anwendungen des Konzepts der Koordination in zweiter Sphäre finden sich in so verschiedenen Bereichen wie der Trennanalytik und der kontrollierten Freisetzung von Medikamenten.

[*] Dr. J. F. Stoddart

Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (England)

Dr. H. M. Colquhoun

New Science Group, Imperial Chemical Industries PLC
The Heath, Runcorn WA7 4QE (England)

Dr. D. J. Williams

Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (England)

1. Einleitung

Das geschärfte Bewußtsein der heutigen Chemiker für die Bedeutung der nicht-kovalenten Bindung führt auch dazu, ältere Ideen in neuen Zusammenhängen zu sehen. Eines dieser Konzepte, das schon seit Beginn des Jahrhunderts bekannt ist, behandelt die Fähigkeit der Übergangsmetallkomplexe, einen gewissen Grad struktureller Ord-

nung auch über die direkt am Metallatom koordinierten Liganden der ersten Sphäre hinaus aufrecht zu erhalten. Diesen ordnenden Einfluß, der durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen vermittelt wird, bezeichnet man gewöhnlich als Koordination in zweiter Sphäre^[1]. In jüngerer Vergangenheit hat besonders die rasch zunehmende Vielfalt^[2] natürlicher^[3] und synthetischer niedermolekularer Rezeptoren^[4] dazu beigetragen, neue Möglichkeiten für interdisziplinäre Entdeckungen zu schaffen^[5]. Viele der im folgenden mitgeteilten Ergebnisse sind in den letzten fünf Jahren von uns erhalten worden; wichtige Fortschritte wurden aber auch von anderen Gruppen erarbeitet. Vor dem Hintergrund historischer und gegenwärtiger Forschungen berichten wir nun über unsere Beobachtungen und Erfahrungen auf diesem faszinierenden Gebiet.

Dieser Beitrag enthält zahlreiche farbige Abbildungen. Zur Illustration der Kristallstrukturen wurde folgender Farb-Code gewählt:

H (weiß)	B (grün)	C (grau)
N (blau)	O (rot)	F (grün)
P (rosa)	Cl (grün)	Metalle (gelb)

Die Identität der grün abgebildeten Atome geht aus dem Zusammenhang hervor.

2. Historischer Hintergrund

Die Vorstellung, daß Liganden der ersten Koordinationssphäre eines Übergangsmetallkomplexes in geordneter Weise mit Neutramolekülen oder geladenen Spezies unter Bildung von Komplexen mit zweiter Sphäre oder äußeren Komplexen wechselwirken, wurde 1912 von *Alfred Werner*^[6] entwickelt. Er hielt dieses Konzept für notwendig, um einige eigenartige Phänomene zu erklären^[7]. Dazu gehörten die Bildung von Additionsverbindungen zwischen Aminen und koordinativ gesättigten Tris(acetylacetonato)komplexen, die Anwesenheit von Lösungsmitteln (z. B. H₂O) in kristallinen Komplexen wie [Co(en)₃ · 3 H₂O][Cl]₃ (en = Ethylendiamin) und die Beobachtung, daß die molaren optischen Rotationen chiraler Komplexe stark von der Art des Lösungsmittels und – wenn vorhanden – des Gegenions abhängen. Selbstverständlich waren die Solvatationskräfte damals noch nicht zu verstehen.

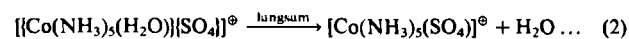
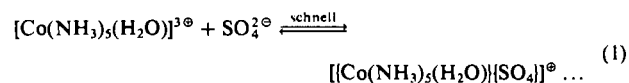
Seit *Werners* erstem Vorschlag wurden optische, spektroskopische, kristallographische und theoretische Methoden entwickelt, mit denen sich eine breite Vielfalt anderer Phänomene identifizieren ließ, die nur durch Koordination in zweiter Sphäre (im festen Zustand, in Lösung oder in beidem) erklärt werden können. Die maßgeblichen Kräfte umfassen die gesamte Breite der nicht-kovalenten Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen – wahrscheinlich liefern sie den wichtigsten stabilisierenden Einzelbeitrag – polare und dipolare Anziehungskräfte, Dispersionskräfte und Charge-Transfer-Wechselwirkungen.

Eine frühe Beobachtung (1931) in der Chemie der Übergangsmetalle, die heute der Koordination in zweiter Sphäre zugeschrieben werden kann, ist der *Pfeiffer-Effekt*^[8]. Eine Äußerung^[9] dieses Effektes besteht darin, daß optisch inaktive Übergangsmetallkomplexe – seien sie achiral oder racemisch – Circular dichroismus in einem oder mehreren Elektronenübergängen (*d* → *d*) zeigen, wenn

sie in einem Medium mit einer optisch aktiven Spezies gelöst werden, die nur zur Wechselwirkung mit den Liganden der ersten Sphäre fähig ist. Während dieser Effekt bei achiralen und optisch stabilen racemischen Übergangsmetallkomplexen zeitunabhängig ist, wird bei optisch labilen Übergangsmetallkomplexen eine zusätzliche zeitabhängige Änderung beobachtet. Der letztgenannte Effekt ist das Ergebnis der Koordination dieser optisch aktiven Spezies in zweiter Sphäre vorzugsweise an *einen* der beiden enantiomeren Komplexe. In einem optisch labilen System kann diese Störung in zweiter Sphäre das Enantiomerengleichgewicht vom ursprünglichen 1:1-Verhältnis so verschieben, daß die optische Aktivität langsam zunimmt („Antiracemisierung“)^[9].

Chiroptische Methoden sind äußerst empfindliche Werkzeuge zur Erforschung der Koordination in zweiter Sphäre in Übergangsmetallkomplexen, doch auch andere Techniken wie Elektronen- und Schwingungsspektroskopie liefern wertvolle Hinweise. Die Elektronenspektroskopie^[10] ist eine direkte Methode, mit der sich Koordination in zweiter Sphäre und Ligandenaustausch unterscheiden lassen. So werden Positionen und/oder Intensitäten von Charge-Transfer-Banden durch Änderungen der ersten wie der zweiten Sphäre tiefgreifend beeinflusst, während *d-d*-Absorptionen gewöhnlich nur durch Addition oder Austausch von Liganden der ersten Sphäre verschoben werden. Durch Schwingungsspektroskopie wiesen *Chatt* et al.^[11,12] Wasserstoffbrückenbindungen der Liganden in erster Sphäre nach, entweder direkt durch die Wirkung^[11] auf N–H-Streck- und Deformationsschwingungen oder indirekt durch die Wirkung^[12] auf Coliganden-Frequenzen wie $\bar{\nu}(\text{C}\equiv\text{O})$ und $\bar{\nu}(\text{N}\equiv\text{N})$.

Kinetische Daten weisen^[13] häufig auf die Koordination in zweiter Sphäre in Lösung hin. Beispielsweise sind die Geschwindigkeiten einiger „anation“-Reaktionen [vgl. (1) und (2)] in einem sehr weiten Bereich unabhängig von der Anionenkonzentration. Dies wird durch schnelle und weitgehende Ionenpaarbildung erklärt [Gl. (1)]. Es entsteht ein Komplex mit zweiter Sphäre, der vermutlich durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert ist. Diese Spezies kann sich dann langsam intramolekular unter Verlust des Aqualiganden umlagern [Gl. (2)].

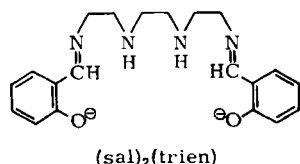


Die NMR-Spektroskopie wurde ausgiebig besonders von *Nekipelov* et al.^[14] zum Studium der Koordination in zweiter Sphäre der Übergangsmetallkomplexe genutzt. Die Untersuchungen beruhten weitgehend auf ¹H-NMR-spektroskopischen Messungen an Lösungen neutraler, *paramagnetischer* Übergangsmetallkomplexe, denn die Änderungen der chemischen Verschiebung und der Relaxationsgeschwindigkeiten der Lösungsmittelmoleküle in zweiter Sphäre sind in diesem Fall groß genug, um verlässlich gemessen werden zu können. Mit dieser Methode konnten Stabilitätskonstanten, Lebensdauern, Koordinationszahlen und mögliche Geometrien der Komplexe mit zweiter Sphäre bestimmt werden. Da diese Ergebnisse jüngst zu-

sammenfassend dargestellt worden sind^[14], werden sie hier nicht weiter behandelt.

Eine alternative ¹H-NMR-spektroskopische Technik nutzt den wohlbekannten Verschiebungseffekt durch aromatische Lösungsmittel (ASIS). Zu niedrigeren Frequenzen (d. h. höherem Feld) verschoben werden die Resonanzen solcher Protonen, die sich innerhalb der Abschirmzone des aromatischen Ringstroms von solvatisierenden Arenmolekülen befinden. Dieser Effekt wurde herangezogen, um z. B. die Orientierung solvatisierender Benzolmoleküle in Bezug auf den diamagnetischen Zinkkomplex [Zn(Me₂NCH₂CH₂NMe₂)Cl₂] zu studieren^[15]. Die Methode hat sich auch bei unseren Untersuchungen (siehe Abschnitte 4 und 5) der Koordination makrocyclischer Polyether mit anellierten aromatischen Ringen in zweiter Sphäre außerordentlich bewährt.

Die Koordination in zweiter Sphäre übt auch einen signifikanten Einfluß auf die Lage des high spin/low spin-Gleichgewichtes im Komplex [Fe(sal)₂(trien)]⁺ und in einigen verwandten Spezies aus^[16]. Im festen Zustand hängt die Lage des Gleichgewichts stark von der Art des Gegenions und der Anwesenheit von Lösungsmittel im Kristall ab, wenn das Solvens Wasserstoffbrückenbindungen zu den beiden NH-Gruppen des sechszähligen Liganden (sal)₂(trien) bilden kann. In Lösung beeinflusst die Art des Lösungsmittels die Lage des Spingleichgewichtes in ähnlicher Weise: Die low-spin-Form wird zunehmend begünstigt, wenn die Fähigkeit des Lösungsmittels zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen (Elektronendonorkarakter) zunimmt.



Früher wurde die Koordination in zweiter Sphäre häufig einfach als ein Aspekt der Solvation angesehen. Deshalb ist es wichtig, an dieser Stelle festzuhalten, daß ein Wirt- oder Rezeptormolekül als „an assembly of solvation sites, tied together by covalent bonds“^[17] definiert wurde. Wir haben uns gefragt^[5]: Kann man Rezeptormoleküle nutzen, um einen Einblick in die Natur der Koordination in zweiter Sphäre zu gewinnen? – und zwar durch Studium der Wechselwirkungen dieser Rezeptoren mit Übergangsmetallkomplexen in Lösung wie auch im festen Zustand.

3. Kronenether vom Typ 3nCn als Rezeptoren in zweiter Sphäre

3.1. Adduktbildung unter Beteiligung von Amminliganden

Seit langem^[18] ist bekannt, daß makrocyclische Polyether wie [18]Krone-6 (18C6) und primäre Alkylammonium-Ionen [RNH₃]⁺ Komplexe mit diskreten Wasserstoffbrückenbindungen bilden können^[4, 17–22]. Die Erkenntnis^[5] der einfachen geometrischen und elektronischen Analogie zwischen einem [RNH₃]⁺-Ion und einem Ammin-Übergangsmetall-Komplex [ML_x(NH₃)_n]⁺ legte es nahe, Kronenether-Rezeptormoleküle als Liganden der zweiten Sphäre zu untersuchen. Bevor nun die Wechselwirkung

der [ML_x(NH₃)_n]⁺-Komplexe mit 18C6 diskutiert wird, soll noch kurz auf die Bindung von 18C6 an Komplexe der Hauptgruppenelemente eingegangen werden.

Die Borankomplexe [BX₃NH₃] (X = H oder Halogen) gehören zu den einfachsten Amminkomplexen. [BH₃NH₃] ist isoelektronisch mit dem Methylammonium-Ion [CH₃NH₃]⁺, und wie [CH₃NH₃][ClO₄]^[23] bildet auch [BH₃NH₃] ein wohldefiniertes^[24] kristallines 1:1-Addukt mit 18C6^[25]. Röntgen-kristallographische Studien belegen^[23, 24] nun die nahe strukturelle Verwandtschaft beider Addukte – und weiter auch der meisten anderen nahe verwandten Komplexe [RNH₃·18C6][X]^[26]. In beiden Fällen nimmt der 18C6-Ring eine all-*gauche*-Konformation mit pseudo-*D*_{3d}-Symmetrie an, die sich beträchtlich von der Konformation im ungebundenen Zustand unterscheidet^[27]. Abbildung 1 zeigt die Kristallstrukturen von freiem 18C6^[27], von [CH₃NH₃·18C6]⁺ als ClO₄[–]-Salz^[23] und von [BF₃NH₃·18C6] als CH₂Cl₂-Solvat^[24]. Sowohl in [CH₃NH₃·18C6]⁺ als auch in [BF₃NH₃·18C6] verbinden drei starke Wasserstoffbrückenbindungen N–H···O ([N···O] ≤ 2.95 Å) das NH₃⁺-Zentrum mit jedem zweiten Sauerstoffatom im 18C6-Ring, das heißt mit den drei Sauerstoffatomen, die der NH₃⁺-Gruppe näher stehen („perching“-Bindungsweise)^[23].

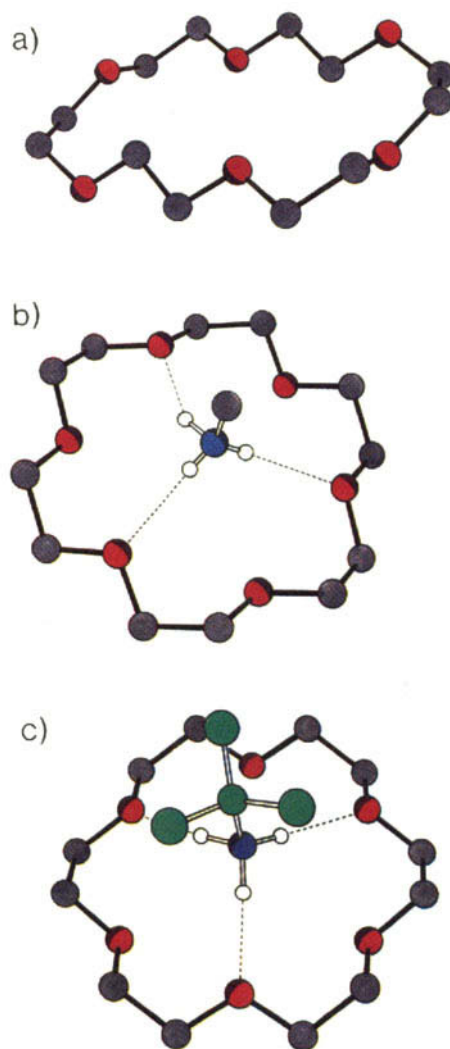


Abb. 1. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von a) 18C6, b) [CH₃NH₃·18C6]⁺ (ClO₄[–]-Salz) und c) [BF₃NH₃·18C6] (CH₂Cl₂-Solvat) im Kristall.

Die ersten Übergangsmetallkomplexe, deren Addukte mit 18C6 durch Röntgen-Strukturanalyse erforscht wurden^[28, 29], waren die neutralen Ammin-platin(II)-Komplexe $[\text{trans-Pt}(\text{PR}_3)\text{Cl}_2(\text{NH}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$ oder Et)^[30]. Im Gegensatz zu den Ammin-Boranen bilden die Platinkomplexe jedoch Addukte mit 18C6, in denen sich beide Seiten des Makrocyclus an der Bindung des Amminliganden beteiligen. Dieses Phänomen führt zur Kristallisation von 2:1-Addukten (Komplex:18C6), sogar aus Lösungen, die äquimolare Anteile Komplex und 18C6 enthalten. Die Kristallstruktur^[28, 29] von $[[\text{trans-Pt}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot 18\text{C6}]$ (Abb. 2) beweist, daß der Makrocyclus immer noch die bekannte all-*gauche*-Konformation aufweist, die für die Bindung von $[\text{RNH}_3]^+$ und $[\text{BX}_3\text{NH}_3]$ an 18C6 charakteristisch ist. Alle sechs Sauerstoffatome von 18C6 sind über Wasserstoffbrückenbindungen in dreizähliger Symmetrie an die beiden NH_3 -Liganden des neutralen Platinkomplexes gebunden. Die $[\text{N} \cdots \text{O}]$ -Abstände der $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen (3.31, 3.21 und 3.04 Å) sind signifikant länger – bis zu 0.4 Å – als in $[\text{BF}_3\text{NH}_3 \cdot 18\text{C6}]$. Es wird sich noch deutlich herausstellen, daß lange Wasserstoffbrückenbindungen (3.0–3.4 Å) ein Merkmal vieler Addukte zwischen Ammin-Metall-Komplexen und Kronenethern sind.

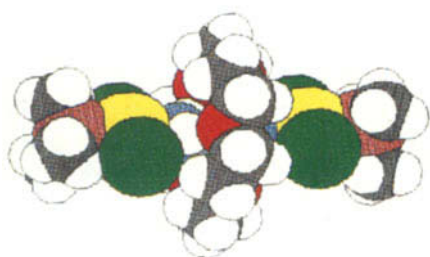


Abb. 2. Kalottenmodell der durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Struktur von $[[\text{trans-Pt}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot 18\text{C6}]$ im Kristall.

Welche Faktoren die Kristallisation eines 1:1- oder eines 2:1-Addukts aus einer Lösung begünstigen, in der die Komponenten zu Beginn im Molverhältnis 1:1 vorliegen, ist noch nicht bekannt. Zwei $[\text{RNH}_3]^+$ -Ionen mit ihren fast lokalisierten positiven Ladungen dürften sich bei Annäherung von gegenüberliegenden Seiten des Makrocyclus gegenseitig abstoßen. Durch diese einfache Erklärung läßt sich die beobachtete Bevorzugung einer diskreten 1:1-Stöchiometrie begründen. Es kann sich aber durchaus auch ein Paar *neutraler* Übergangsmetall-Komplexe mit Ammoniakliganden $[\text{M}-\text{NH}_3^+]$ von jeder Seite des Makrocyclus bis auf Wasserstoffbrückenbindungsabstand nähern^[31]. Darüber hinaus hat 18C6 in Lösung zwar eine ungünstige Konformation^[27] zur Adduktbildung, doch könnte der 1:1-Komplex mit seiner in all-*gauche*-Konformation vorgebildeten, aber unbesetzten Seite eine energetisch bevorzugte Bindungsstelle bieten, die dann zu einem Addukt mit 2:1-Stöchiometrie führt. Allerdings könnten auch die Löslichkeit des Addukts und/oder Kristallkräfte für die Stöchiometrie im festen Zustand ausschlaggebend sein.

Die potentielle Direzeptornatur von 18C6 legt es nahe^[28, 29], daß die Wechselwirkung mit *trans*-Diamminen einen neuartigen Typ linearer Polymere mit Wasserstoffbrückenbindungen ergeben sollte. Dieser Typ wird tatsächlich gefunden. Beim Mischen von Dimethylformamid(DMF)-Lösungen von 18C6 und $[\text{trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

fällt augenblicklich ein 1:1-Addukt aus. Diese Substanz kann nur in dipolaren aprotischen Lösungsmitteln (z. B. DMF) bei hohen Temperaturen (z. B. 120°C) wieder in Lösung gebracht werden. Obwohl die kristallographische Bestätigung der Struktur wegen Zwillingsbildung der Kristalle noch aussteht, stützen doch die Stöchiometrie und die extreme Unlöslichkeit des Adduktes die polymere Struktur, die in Abbildung 3 angedeutet ist.

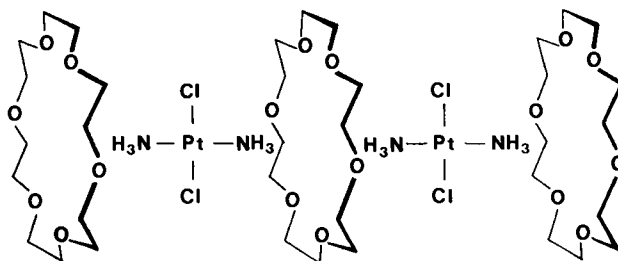


Abb. 3. Strukturvorschlag für $[\text{trans-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 18\text{C6}]_n$.

Im Gegensatz dazu bildet das Isomer $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, das Antitumor-Mittel^[32] Cisplatin, mit 18C6 in Dimethylacetamid (DMA) ein lösliches 2:1-Addukt^[33], dessen Struktur (Abb. 4) der von $[[\text{trans-Pt}(\text{PMe}_3)\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot 18\text{C6}]$ (Abb. 2) sehr ähnelt. Wiederum sind beide Seiten von 18C6 in Bindungen einbezogen, aber diesmal bildet der Amminligand, der sich ja *cis* zu dem normal (durch drei Wasserstoffbrückenbindungen an einer Seite des Makrocyclus) gebundenen Amminliganden befindet, eine zusätzliche $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücke ($[\text{N} \cdots \text{O}] = 3.11 \text{ Å}$). Diese zusätzliche Brücke kippt den Komplex in Bezug auf die Hauptebene des Makrocyclus, so daß die Pt-N-Vektoren der beiden dreifach Wasserstoffbrücken-gebundenen Amminliganden nicht mehr colinear (orthogonal zur Hauptebene) angeordnet sind. Die übrigen Ammin-Wasserstoffatome beteiligen sich ebenfalls an Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. 4) – ein symmetrieverknüpftes Paar zu DMA-Solvatmolekülen, das verbleibende Paar zu Chlorliganden benachbarter Cisplatin-Moleküle (nicht eingezeichnet).

Eine noch kompliziertere Struktur kommt durch Wechselwirkung von 18C6 mit dem kationischen Kupfer(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (PF_6^- -Salz) zustande^[29, 34].

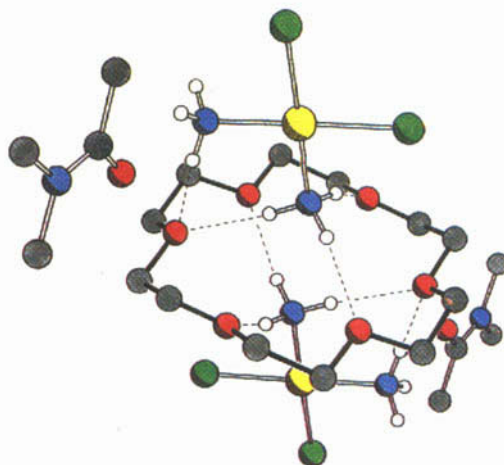


Abb. 4. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{dma})_2 \cdot 18\text{C6}]$ im Kristall.

Das erhaltene polymere 1:1-Addukt kristallisiert schnell aus wäßriger Lösung; die röntgenographische Untersuchung (Abb. 5 und 6) zeigt, daß das Wasserstoffbrückenbindungsmuster als Fortführung des schon für $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_2 \cdot 18\text{C6}$ beschriebenen Musters angesehen werden kann. Im Kupferaddukt bindet ein Makrocyclus nicht nur zwei Amminliganden (einen auf jeder Seite) mit der bekannten Dreipunkt-Bindungsweise, sondern bildet auch einzelne Wasserstoffbrückenbindungen (zwei auf jeder Seite) zu den Amminliganden mit *cis*-Orientierung bezüglich der dreifach gebundenen Amminliganden – das heißt insgesamt nicht weniger als zehn Wasserstoffbrückenbindungen. Wiederum sind sie recht lang (3.06–3.28 Å). Die Sauerstoffatome O1 und O10 bilden jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung mit annähernd trigonaler Geometrie, während O4, O7, O13 und O16 jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen aufnehmen, die eine von N1 mit annähernd trigonaler Geometrie, die andere von N2 mit näherungsweise tetraedrischer Geometrie. Der Aqualigand wechselwirkt nicht mit 18C6, doch könnte er schwach über eine Wasserstoffbrücke an ein PF_6^- -Gegenion gebunden sein.

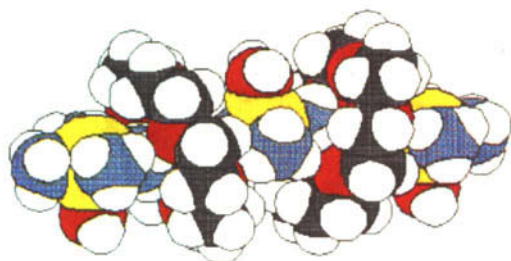


Abb. 5. Kalottenmodell der durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Struktur von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot 18\text{C6}]_n^+$ im Kristall.

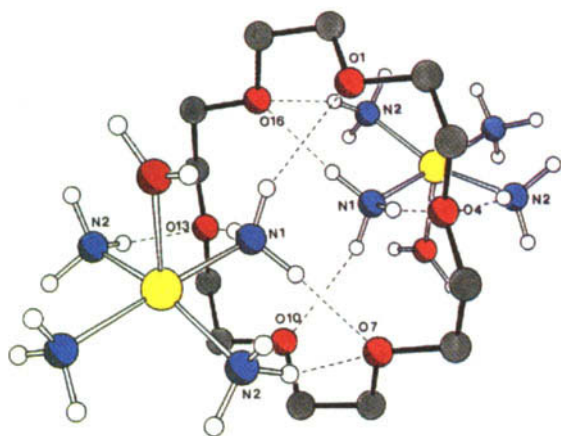


Abb. 6. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O}) \cdot 18\text{C6}]_n^+$ im Kristall unter Hervorhebung der vom 18C6-Ring ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen.

Einfache Metallkomplexe mit Amminliganden haben eine ausgeprägte Affinität zu 18C6. Die in diesem Abschnitt angegebenen Beispiele für die Adduktbildung könnten beinahe unbegrenzt fortgeführt werden. Wegen der begrenzten Zahl der bisher nachgewiesenen Wasserstoffbrückenbindungsmuster scheint es aber unwahrscheinlich, daß in dieser speziellen Klasse von Addukten noch viele neue Bindungsweisen entdeckt werden. So kann man beispielsweise voraussagen, daß das kristalline 1:1-

Addukt^[35] zwischen $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]_2$ (*bpy* = 2,2'-Bipyridyl) und 18C6, das bisher noch nicht strukturell charakterisiert worden ist, ein Vierpunkt-Bindungsmuster (Abb. 7) haben wird, ähnlich dem in $[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]_2 \cdot 18\text{C6}$.

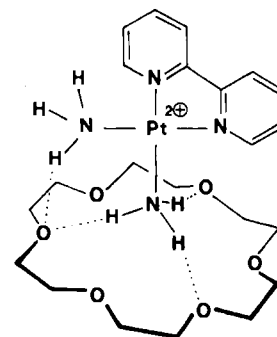


Abb. 7. Strukturvorschlag für $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2 \cdot 18\text{C6}]^{2+}$.

Es bleiben die Möglichkeiten, die Natur der einzähnigen Amminliganden zu ändern (z. B. RNH_2 oder R_2NH statt NH_3) und/oder die homologen Kronenether $3n\text{Cn}$ (mit $n = 4, 5, 7, 8$ etc.) als potentielle Liganden für die zweite Sphäre auszuprobieren, doch haben wir dies bisher nicht versucht. Allerdings haben wir geprüft, ob $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PF}_6]_2$, das einen (zweizähnigen) Diaminliganden enthält, mit 18C6 in wäßriger Lösung wechselwirkt^[29,36]. Dabei wird ein farbloses kristallines 1:1-Addukt erhalten, bei dem die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 8) eine polymere Struktur enthüllt. Nur ein Wasserstoffatom jeder NH_2 -Gruppe und nur vier Kronenether-Sauerstoffatome sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Man findet auch schwache Wechselwirkungen zwischen den en-Liganden und den PF_6^- -Gegenionen.

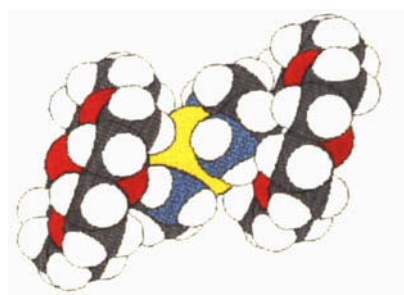


Abb. 8. Kalottenmodell der durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Struktur von $[\text{Pt}(\text{en})_2 \cdot 18\text{C6}]_n^+$ im Kristall.

3.2. Adduktbildung unter Beteiligung von Aqualiganden

Genauso wie Amminliganden an Übergangsmetallen für die Koordination von Kronenethern in zweiter Sphäre aktiviert werden, so erfahren auch Aqualiganden durch die Koordination an elektropositiven Metallatomen $[\text{M}-\text{OH}_2^+]$ eine Verstärkung des Dipols und eine Steigerung der Säurestärke. Zum Ausdruck kommen diese Merkmale in den zahlreichen kristallinen und isolierbaren Addukten^[37–44] von 18C6, anderen Kronenethern vom Typ $3n\text{Cn}$ (z. B. 12C4 und 15C5), Benzo[15]krone-5 und Dibenzo[18]krone-6 mit Aquakomplexen von $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2$, Mn^{III} , Co^{II} , Th^{IV} , U^{IV} , Sn^{IV} etc. Die röntgenographische Charakterisierung vieler dieser polymeren Addukte (Tabelle 1) ging unseren Untersuchungen an Ammin-Übergangsmetall-Kom-

Tabelle 1. Einige Aquakomplexe, deren Aufbau durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelt wurde.

Struktur	Repetiereinheit des Polymers	Lit.
1	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 18\text{C6}][\text{H}_2\text{O}]_2$	[37]
2	$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 18\text{C6}][\text{a}]$	[38]
3	$[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 18\text{C6}][\text{NO}_3][\text{H}_2\text{O}]$	[39]
4	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 18\text{C6}][\text{ClO}_4]$	[40]
5	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 18\text{C6}][\text{CoCl}_4][\text{b}]$	[41]
6	$[\text{U}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (18\text{C6})_{1,5}][\text{H}_2\text{O}]_3[\text{c}]$	[42]
7	$[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 18\text{C6}][\text{H}_2\text{O}]_2[\text{d}, \text{e}]$	[43]
8	$[\text{SnMe}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 18\text{C6}]$	[44]

[a] Strukturbefunde werden auch durch IR- und ^1H -NMR-Ergebnisse gestützt. [b] Me_2CO -Solvat. [c] Solvatisiert durch Methylisobutylketon. [d] CHCl_3 -Solvat. [e] Interpretation von Struktur und Bindungsverhältnissen in diesem Addukt und verwandten Addukten unter Verwendung von IR- und ^{119}Sn -Mößbauer-Daten.

plexen voraus, doch scheint die Einsicht in die Allgemeingültigkeit dieses Phänomens nicht sehr verbreitet gewesen zu sein. Die Makrocyclen in allen Strukturen außer 8 nehmen die bekannte all-*gauche*-Konformation mit pseudo- D_{3d} -Symmetrie an. Mit Ausnahme von 7 werden *trans*-Diaqualiganden stets so durch Wasserstoffbrückenbindungen an den Makrocyclen gebunden, daß lineare polymere alternierende Folgen von Metallkomplex und 18C6 entstehen. Ein Beispiel (Struktur 4) ist in Abbildung 9 illustriert. Struktur 7 (Abb. 10) ist insofern einzigartig, als die *cis* zueinander angeordneten Wassermoleküle innerhalb der oktaedrischen $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Einheiten trotzdem eine poly-

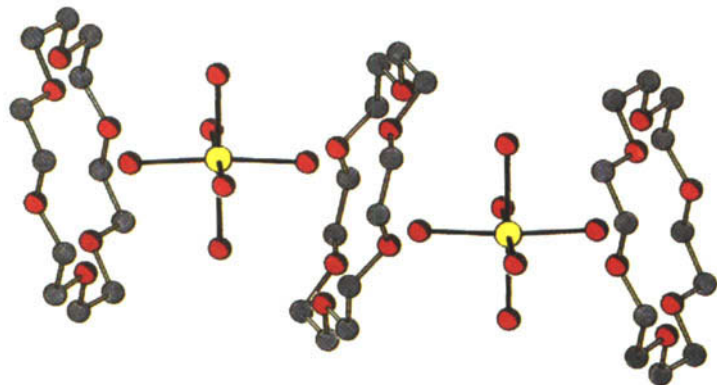


Abb. 9. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 18\text{C6}]_n^+ (\text{ClO}_4^-)_n^-$ (4) im Kristall.

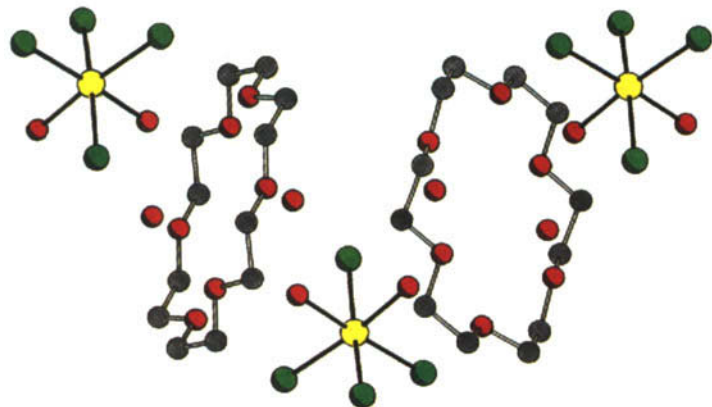


Abb. 10. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 18\text{C6}][\text{H}_2\text{O}]_2$ (7) im Kristall.

mere Struktur mit Wasserstoffbrückenbindungen aufrecht erhalten, und zwar durch Beteiligung von nicht am Metall koordinierten, sondern an jeder Seite des 18C6-Rings gebundenen Wassermolekülen.

3.3. Adduktbildung unter Beteiligung anderer Liganden

Neben NH- und OH-aciden Spezies bilden auch CH-acide organische Verbindungen kristalline Komplexe mit 18C6. Da sich 18C6 vorteilhaft über einen solchen Komplex mit CH_3CN reinigen läßt^[45], nahmen wir an, daß die Koordination von Acetonitril $[\text{M} \leftarrow \text{N} \equiv \text{C} - \text{CH}_3]$ an ein Übergangsmetall die CH_3 -Gruppe saurer und deshalb einer Wasserstoffbrückenbindung mit 18C6 leichter zugänglich machen sollte. Im prägnanten Gegensatz zu $[\text{trans-Ir}(\text{CO})(\text{NH}_3)(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$, in welchem der Amminligand gegen 18C6 sterisch recht gut abgeschirmt ist, bildet $[\text{trans-Ir}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ einen kristallinen 2:1-Komplex^[46] mit 18C6. Die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 11)

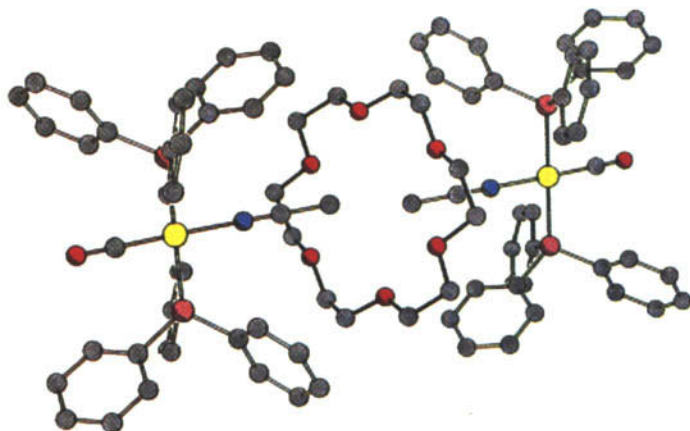


Abb. 11. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{trans-Ir}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]_2 \cdot 18\text{C6}]^{2+}$ im Kristall.

bestätigte die erwartete Struktur, wobei $\text{C} - \text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen ($[\text{C} \cdots \text{O}] = 3.24, 3.26$ und 3.38 \AA) zwischen dem etwas gestreckten CH_3CN -Liganden und dem Makrocyclen in seiner üblichen Konformation gebildet werden. Zugabe von NaCl im Überschuß zu äquivalenten Mengen $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$ und 18C6 in CH_2Cl_2 ergab ausschließlich $[\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$. Diese Förderung des Austauschs von CH_3CN durch Cl erinnert an die Reaktion^[47] von $[\text{trans-Co}(\text{en})_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO}_2)][\text{ClO}_4]_2$ mit D_2O bei $\text{pD} = 4.4$ in Gegenwart von 18C6 oder 15C5. Die kleinen beobachtbaren Geschwindigkeitserhöhungen wurden dort einer Adduktbildung zwischen dem Kronenether und der aciden CH_3 -Gruppe des CH_3CN -Liganden zugeschrieben. Hier muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die Kronenether wahrscheinlich eher durch $\text{N} - \text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung mit den en-Liganden in diesem Cobaltkomplex wechselwirken. Spektroskopische Befunde deuten ebenfalls auf eine Wechselwirkung von CH_3CN -Liganden und Kronenethern. Kupferiodid reagiert^[48] in Acetonitril mit Dibenzof[18]krone-6 (DB18C6) zu einem kristallinen Addukt $[(\text{CuI})_4(\text{CH}_3\text{CN})_4 \cdot \text{DB18C6}]$: Das Lumineszenzspektrum dieses Adduktes ist bathochrom verschoben und zeigt damit eine Wechselwirkung zwischen dem Kronenether und dem Acetonitril-Kupferiodid an.

An der Koordination von Kronenethern des Typs $3n\text{Cn}$ in zweiter Sphäre von Übergangsmetallkomplexen kann offenbar eine breite Vielfalt von Liganden der ersten Sphäre beteiligt sein (z. B. PH_3 , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, $(\text{H}_2\text{NCS})_2$, H_2NCS_2 , $\text{CH}_3\text{N}^+\equiv\text{C}^-$, CH_3 und sogar H), und zwar solche Liganden, die potentiell aufgrund ihres sauren Charakters Wasserstoffbrückenbindungen bilden können.

4. Dibenzokronenether vom Typ $\text{DB}3n\text{Cn}$ als Rezeptoren in zweiter Sphäre

4.1. Adduktbildung unter Beteiligung von Monoammin-Übergangsmetallkomplexen

Der erste Anhaltspunkt für die Wechselwirkung zwischen Kronenethern und Ammin-Metallkomplexen in Lösung^[5, 29] war die Verschiebung zweier $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden im IR-Spektrum von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)][\text{BPh}_4]$ zu kleineren Frequenzen, wenn man der Lösung des Komplexes in Dichlormethan ein Äquivalent Dibenzo[18]kronen-6 (DB18C6) zufügte. Diese Verschiebung konnte bei $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})][\text{PF}_6]$ nicht beobachtet werden, so daß die Änderung der Carbonylfrequenz offenbar von Wasserstoffbrückenbindungen zum Amminliganden herrührt. Da die Wasserstoffbrückenbindung eine Zufuhr negativer Ladung zum Metallkomplex bedeutet, spiegelt die Frequenzverschiebung eine verstärkte Elektronenverlagerung im Sinne von $d \rightarrow (\text{C}\equiv\text{O})\pi^*$ als Folge höherer Elektronendichte am Metallzentrum wider.

Dynamische ^1H -NMR-Studien lassen auf eine freie Aktivierungsenergie für die Dissoziation von $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NH}_3)\cdot\text{DB18C6}][\text{BPh}_4]$ von ca. 45 kJ mol^{-1} schließen, doch konnte kein kristallines Addukt aus der Lösung isoliert werden. Die neutralen Monoammine $[\text{trans-Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)]$ ($\text{R} = \text{Me}$ oder Et) und $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NH}_3)]$ ergeben dagegen mit DB18C6 isolierbare 1:1-Addukte. Das Wolframderivat ist IR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert worden, während vom Platinkomplex (mit $\text{R} = \text{Me}$) Röntgen-Strukturanalysen vorliegen (Abb. 12 und 13). In $[\text{trans-Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)\cdot\text{DB18C6}]$ sind die Benzolringe am Makrocyclus vom Pt-N-Vektor weggefaltet, und die sechs Sauerstoffatome bilden drei gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen zum Amminliganden (Abb. 13). Die Aryl-Sauerstoffatome erlangen dabei annähernd trigonale Geometrie, während bei den aliphatischen Sauerstoffatomen einer der Winkel $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ beinahe 90° beträgt. Die temperaturabhängige

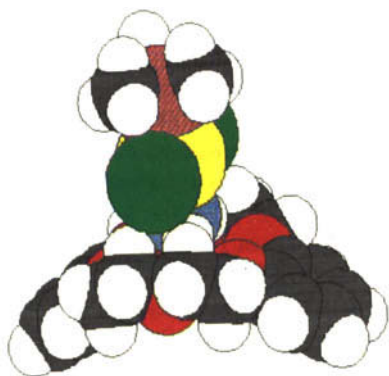


Abb. 12. Kalottenmodell der durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Struktur von $[\text{trans-Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)\cdot\text{DB18C6}]$ im Kristall.

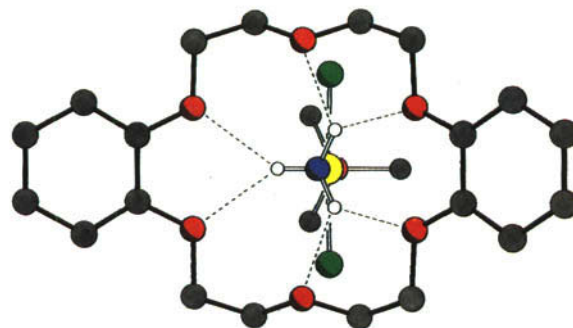
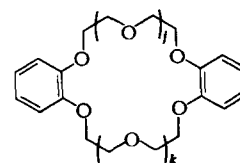


Abb. 13. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{trans-Pt}(\text{PMe}_3)_2\text{Cl}_2(\text{NH}_3)\cdot\text{DB18C6}]$ im Kristall. Die Abbildung verdeutlicht die drei gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen.

^1H -NMR-Spektroskopie in CD_2Cl_2 -Lösung ergibt für die Dissoziation dieses neutralen Adduktes mit zweiter Sphäre eine freie Energie von 33 kJ mol^{-1} ; es ist somit beträchtlich schwächer als das Addukt, das sich in Lösung mit dem kationischen Eisenderivat bildet.

4.2. Adduktbildung unter Beteiligung von Rhodiumkomplexen

Bisher haben wir hier nur Ergebnisse erörtert, die mit käuflichen Kronenethern mit einer Ringgröße von höchstens 18 Gliedern erhalten wurden. Wenn aber ein Übergangsmetallkomplex mehr als einen protischen Liganden enthält, werden auch größere Kronenether mit 21 bis 36 Ringgliedern attraktive Liganden für die zweite Sphäre. Man kann sich beispielsweise vorstellen, daß mehrere Amminliganden zugleich in den aufgeweiteten Höhlen der größeren Ringe gebunden werden. Insbesondere sind Rezeptormoleküle vom Typ Dibenzo[3n]kronen-n ($\text{DB}3n\text{Cn}$; $n = 6-12$) attraktive Kandidaten für eine Untersuchung^[49], denn sie lassen sich einigermaßen einfach synthetisieren. Darüber hinaus können sie auch Verschiebungen von ^1H -NMR-Signalen durch aromatische Ringstromeffekte induzieren und bieten so eine empfindliche Sonde zum Ausloten stereochemischer Aspekte der Koordination in zweiter Sphäre in Lösung.



$\text{DB}3n\text{Cn}$	n	j	k
DB18C6	6	1	1
DB21C7	7	2	1
DB24C8	8	2	2
DB27C9	9	3	2
DB30C10	10	3	3
DB33C11	11	4	3
DB36C12	12	4	4

Wir haben die beiden kationischen Rhodium(I)-Komplexe $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\text{nbd} = \text{Norbornadien}$) in diesem Zu-

sammenhang eingehend untersucht^[50], denn sie bieten zwei *cis*-Amminliganden, die sich an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligen können, und einen organischen Liganden mit jeweils drei Sorten Protonen in heterotopen Umgebungen (Abb. 14). Jede Resonanzverschiebung aufgrund eines Ringstromeffekts, die das Rezeptormolekül bewirkt, kann deshalb mit den Positionen der abschirmenden Areneinheiten relativ zu den heterotopen Protonen im organischen Liganden in Beziehung gesetzt werden.

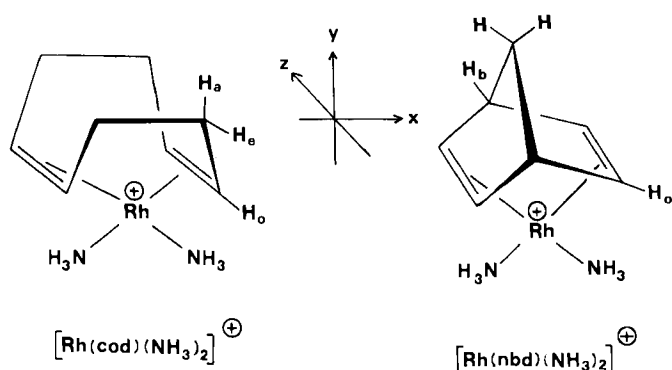


Abb. 14. Strukturformeln von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2]^+$.

Die Organometall-Kationen werden als kristalline Hexafluorophosphate leicht aus wäßriger Lösung isoliert. Beide Salze sind zunächst in Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen unlöslich, gehen aber in Halogenkohlenwasserstoffen nach Zugabe von Kronenethern wie 18C6 oder DB3nCn ($n=6-12$) leicht in Lösung. Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe in CD_2Cl_2 zeigen bei Anwesenheit mancher DB3nCn-Ether im Molverhältnis 1:1 – besonders DB21C7 und DB24C8 – drastische Hochfeldverschiebungen der Dienresonanzen, wenn man sie mit den Signallagen in Gegenwart von 18C6 als solubilisierenden Agens vergleicht. Aus Abbildung 15 geht hervor, daß die größten Verschiebungen für die äquatorialen Methylenprotonen des cod-Liganden und die Brückenkopf-Methinprotonen des nbd-Liganden zu verzeichnen sind. Die olefinischen Protonen werden in beiden Fällen ebenfalls signifikant hochfeldverschoben, doch werden die restli-

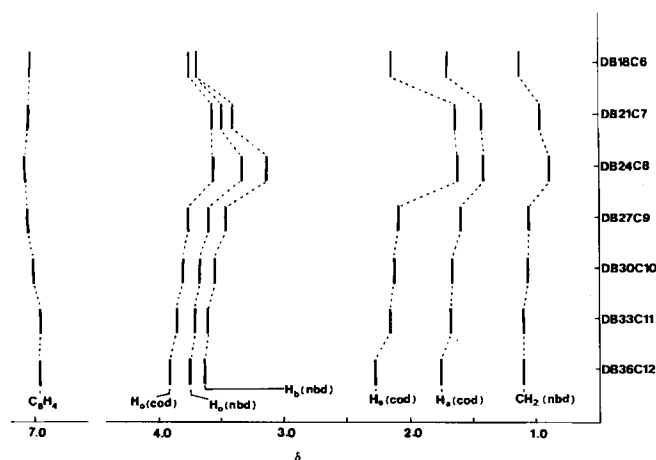


Abb. 15. Teile der ^1H -NMR-Linienspektren der Komplexe $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{DB3nCn}[\text{PF}_6]$ und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{DB3nCn}[\text{PF}_6]$. Die Signale (Singulets) der Benzolprotonen beziehen sich nur auf $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{DB3nCn}[\text{PF}_6]$.

chen Signale weit weniger beeinflusst. Dieser Größenunterschied der Ringstrom-induzierten Signalverschiebung macht eine Adduktgeometrie sehr wahrscheinlich, in der ein aromatischer Ring oder beide aromatischen Ringe des Rezeptormoleküls sich mit der Breitseite („face on“) dem Rhodiumkomplex sterisch ungehindert in Richtung der z-Achse nähern (Abb. 14). In einer derartigen Struktur liegen die olefinischen Protonen, die äquatorialen Methylenprotonen (cod) und die Brückenkopf-Methinprotonen (nbd), nicht aber die übrigen Protonen des Liganden im Abschirmbereich des Ringstroms der anellierten Benzolringe der Rezeptormoleküle (Abb. 16).

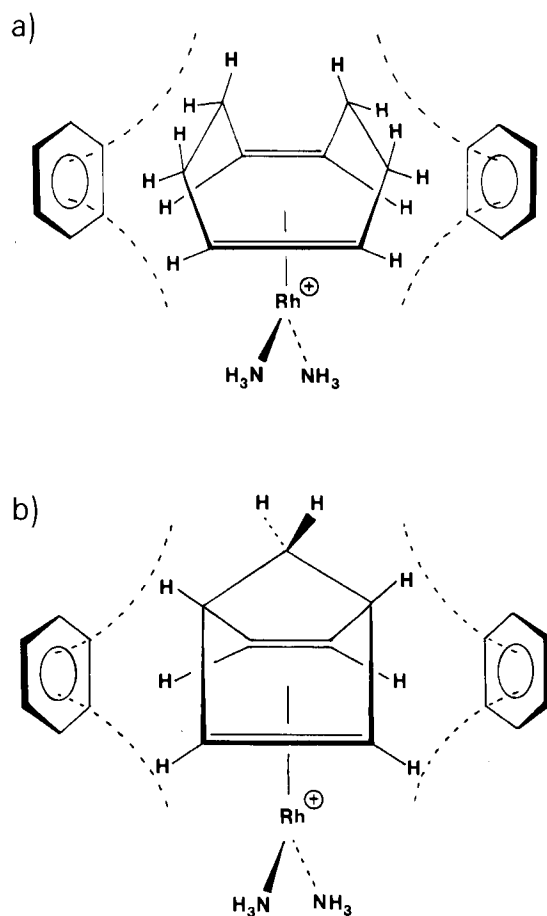


Abb. 16. Abschirmende Wirkung der anellierten Benzolringe der Dibenzo-kronenether DB3nCn ($n=7-10$) auf a) den cod-Liganden und b) den nbd-Liganden der Rhodiumkomplexe aus Abb. 14, schematisch.

Die enge Assoziation zwischen den Benzolringen von DB24C8 und dem cod-Liganden von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{DB24C8}^+$ wird auch durch die Beobachtung intermolekularer Kern-Overhauser-Effekte (NOE) zwischen den aromatischen Protonen des Rezeptors und den äquatorialen Methylenprotonen und olefinischen Protonen des cod-Liganden belegt. In Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur (Abb. 16) werden intermolekulare NOEs für die axialen Methylenprotonen des cod-Liganden *nicht* beobachtet. Dies bedeutet, daß diese Protonen von den Benzolringen des Kronenethers weiter entfernt sind als die äquatorialen Methylen- und Olefinprotonen des cod-Liganden.

Die durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen herausgeschälten Merkmale der supramolekularen Struktur sind durch Röntgen-Strukturanalysen von Addukten bestätigt worden, die aus Halogenkohlenwasserstoffen (CH_2Cl_2 oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) kristallin erhalten worden waren. Vier der fünf Addukte, die im festen Zustand charakterisiert wurden, haben 1 : 1-Stöchiometrie. Sie stimmen in vielen Merkmalen überein, auch in der typischen V-förmigen Konformation des Rezeptors, in welchem der Rhodiumkomplex gebunden wird. Kalottenmodelle der supramolekularen Strukturen von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB21C7}]^\oplus$ und $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}]^\oplus$ sind in Abbildung 17 gezeigt.

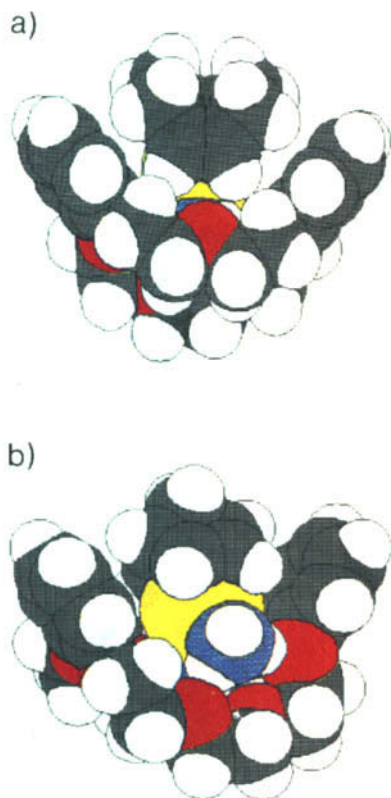


Abb. 17. Kalottenmodelle der durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Strukturen von a) $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB21C7}]^\oplus$ und b) $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}]^\oplus$ im Kristall.

Abbildung 18 gibt das Gerüst des 1 : 1-Addukts zwischen $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^\oplus$ und den Rezeptoren DB24C8 und DB30C10 wieder. Diese Röntgen-Strukturanalysen legen nun offen, daß ohne Ausnahme die beiden *cis*-Amminliganden der Komplexe eine Kette des Makrocyclus dehnen – im Falle von DB21C7 die längere Kette – mit der Folge, daß nur *ein* Amminligand über Wasserstoffbrücken innerhalb der Molekülhöhle gebunden wird, der andere dagegen mit den Sauerstoffatomen der gedehnten Kette wechselwirkt. In beiden DB24C8-Addukten ist eine der vier Aryloxymethyleinheiten aus ihrer gewöhnlich coplanaren Anordnung zur Benzolringebene so herausgedreht^[51], daß das Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung zum Amminliganden mit annähernd trigonaler Geometrie am Sauerstoff bilden kann. Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen $\text{N} \cdots \text{O}$ ($[\text{N} \cdots \text{O}]$) umfassen bei die-

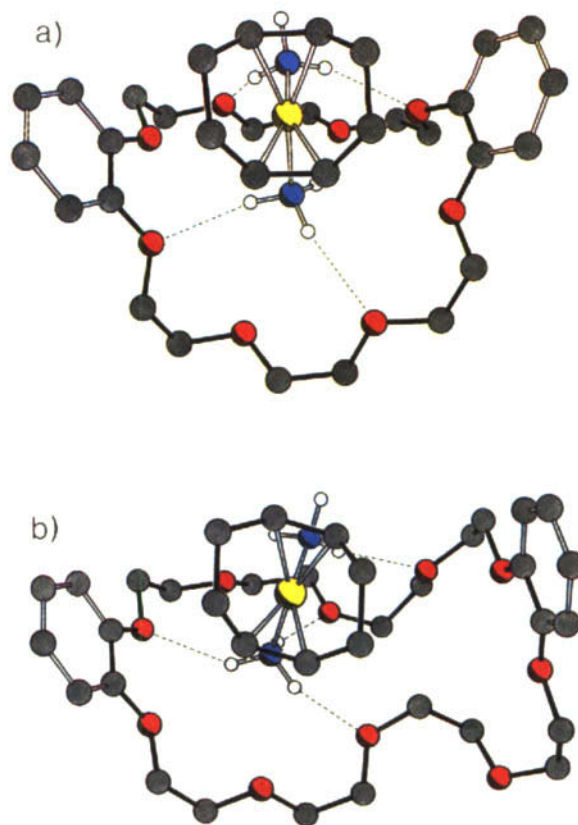


Abb. 18. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von a) $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB24C8}]^\oplus$ und b) $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB30C10}]^\oplus$ im Kristall.

sen Addukten den Bereich von 2.95–3.38 Å, wobei Werte zwischen 3.10 und 3.23 Å überwiegen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Ausgewählte Wasserstoffbrückenbindungs-längen ($[\text{N} \cdots \text{O}]$) in den 1 : 1-Addukten von $[\text{Rh}(\text{L})(\text{NH}_3)_2]^\oplus$ ($\text{L} = \text{cod}$ oder nbd) und DB3nCn ($n = 7, 8$ und 10).

$[\text{Rh}(\text{L})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCn}]^\oplus$	n	$R [\text{N} \cdots \text{O}] [\text{\AA}]$
L		
cod	7	3.04, 3.12, 3.12, 3.17, 3.19, 3.19, 3.20, 3.22, 3.23, 3.31
cod	8	3.03, 3.13, 3.21, 3.34
nbd	8	2.95, 3.01, 3.27, 3.38
cod	10	2.96, 3.16, 3.18, 3.19

Die Rhodiumkomplexe und die Kronenether DB3nCn ($n = 7$ – 10) werden im Supramolekül primär von Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten, doch kommen auch zahlreiche $[\text{Rh} \cdots \text{O}]$ - und $[\text{Rh} \cdots \text{C}]$ -Kontakte in angenähertem van-der-Waals-Abstand vor (Tabelle 3), die zusätzliche schwache Bindungsbeiträge durch Coulomb- und Dispersionskräfte liefern könnten. Diese Kräfte würden nicht nur zur Gesamtstabilisierung der Addukte beitragen, sondern auch vor allem die Anordnung in den Suprastrukturen bestimmen. Besonders bemerkenswert ist der Befund, daß die Dienliganden in allen vier Addukten sandwichartig von den beiden aromatischen Ringen des Kronenethers umschlossen werden, so daß einige der ally-

Tabelle 3. Ausgewählte Kontaktabstände zu Rhodium ($[\text{Rh}\cdots\text{O}]$ und $[\text{Rh}\cdots\text{C}]$) in den 1:1-Addukten von $[\text{Rh}(\text{L})(\text{NH}_3)_2]^+$ ($\text{L} = \text{cod}$ oder nbd) und den aromatischen $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ -Einheiten von DB3nCn ($n = 7$ und 8) [a].

$[\text{Rh}(\text{L})(\text{NH}_3)_2]^+ \cdot \text{DB3nCn}]^+$ L	n	$R[\text{Rh}\cdots\text{O}][\text{\AA}]$	$R[\text{Rh}\cdots\text{C}][\text{\AA}]$
cod	7	3.80, 3.87	4.04, 4.06
cod	8	3.59, 3.65, 4.01, 4.07	3.87, 3.87, 4.06, 4.12
nbd	8	3.50, 3.74, 3.78, 4.08	3.68, 3.86, 3.86, 4.06

[a] Wegen des größeren Makrocyclus gibt es in $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{DB30C10}]^+$ keine Kontaktabstände von weniger als 4 Å zwischen dem Rh-Atom und den aromatischen $\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ -Einheiten.

lischen und vinylischen CH-Gruppen mit den Aren- π -Systemen des Rezeptors in nahen Kontakt treten. Allerdings gibt es bisher noch keinen direkten Nachweis, daß diese Kontakte $[\text{H}\cdots\text{Benzolringebene}] = 2.6\text{--}3.3$ Å die Stabilität der Addukte signifikant verstärken. Für anziehende $[\text{CH}\cdots\text{Aren}]$ -Wechselwirkungen mit Abständen von 2.5–3.5 Å liegen aber gute Analogiebeispiele vor. So bildet sich in der Gasphase ein T-förmiges Benzoldimer^[52], dessen Bindungsenergie von 14.7 kJ mol^{-1} fast ausschließlich von Dispersionskräften zwischen den CH-Gruppen des einen Ringes und dem π -Elektronensystem des anderen Ringes herrührt. Diese Art der Wechselwirkung wurde auch kürzlich in Kristallen gefunden^[53]. Anziehende CH-Aren-Wechselwirkungen ließen sich in einer Vielfalt von Systemen mit aromatischen und aliphatischen Einheiten nachweisen, und zwar durch konformationsanalytische Untersuchungen^[54], Gaschromatographie^[55], molekülmechanische Rechnungen^[56] und Bestimmung von Assoziationskonstanten^[57]. Wie immer die Art und relative Stärke der schwachen Anziehungskräfte zwischen den Benzolringen der Dibenzokronenether DB3nCn und den Rhodium(I)-Komplexen geartet sein mag – es besteht kein Zweifel, daß sowohl DB24C8 ^[58] als auch DB30C10 ^[59] beträchtlich von ihrer ziemlich ebenen, gestreckten Struktur (Abb. 19) im

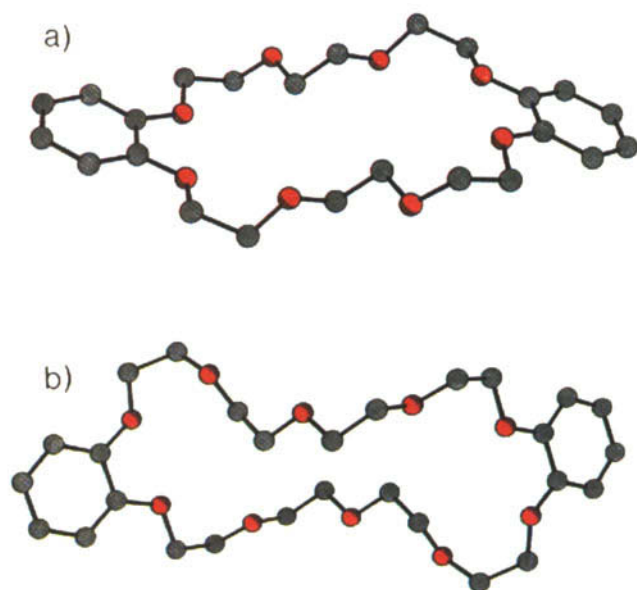


Abb. 19. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von a) DB24C8 und b) DB30C10 im Kristall.

freien Zustand^[58, 59] zu V-förmigen Konformationen im 1:1-Addukt deformiert werden.

Nur eines der Rhodiumkomplex-Addukte zeigt im festen Zustand eine deutlich andere Struktur. DB36C12 bildet ein 2:1-Addukt (Komplex:Rezeptor), bei dem der Makrocyclus eine recht ebene, gestreckte Konformation einnimmt (Abb. 20) und zwei $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Ionen zentrosymmetrisch über Wasserstoffbrückenbindungen an gegenüberliegende Seiten des Rezeptors gebunden sind. Wiederum wird die charakteristische Dehnung der Polyetherketten durch die *cis*-Amminliganden hervorgerufen. In Einklang mit dem vollständigen Fehlen (Abb. 15) von Ringstrom-induzierten Verschiebungen im 1:1-Addukt ist der Befund, daß im kristallinen 2:1-Addukt eine Annäherung der Benzolringe des Rezeptors an den Dienliganden nicht einmal im Ansatz zu bemerken ist. Recht charakteristisch scheint die ziemlich eingeebnete Konformation des 36gliedrigen Ringes von DB36C12 in diesem Addukt zu sein, wie der Vergleich mit seinen 2:1-Komplexen mit Natriumhexafluorophosphat^[60] und Lithiumpikrat^[61] lehrt.

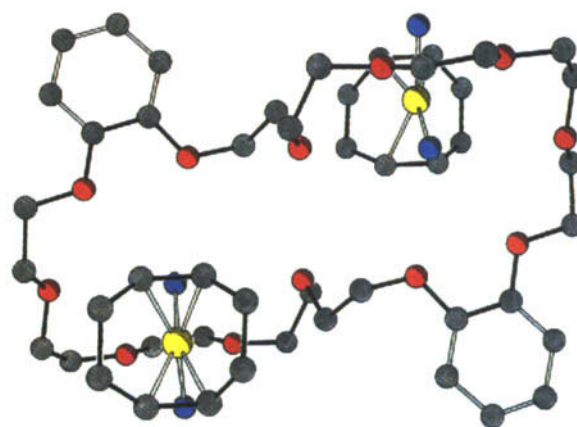


Abb. 20. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot \text{DB36C12}]^{2+}$ im Kristall.

4.3. Adduktbildung unter Beteiligung eines Platinkomplexes

In Anbetracht der herausragenden Rolle von Wasserstoffbrückenbindungen bei der Koordination in zweiter Sphäre versuchten wir, die Bereitschaft von Amminliganden an Übergangsmetallen zur Bildung von Wasserstoffbrücken noch dadurch zu verstärken, daß wir π -Acceptor-Coliganden wie Bipyridyl zusätzlich in die erste Koordinationssphäre des Amminkomplexes einbauten. Es ist bekannt^[62], daß π -Acceptorgruppen die Säurestärke protischer Liganden dann signifikant erhöhen, wenn sie am selben Metallzentrum gebunden sind. Der Grund hierfür wird in der partiellen Delokalisation der durch Deprotonierung hervorgerufenen höheren Elektronendichte gesehen. In diesem Zusammenhang sehen wir die Wasserstoffbrückenbindung als eine Art beginnender Deprotonierung an.

Der quadratisch-planare Platin(II)-Komplex $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]_2$ ist in Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen unlöslich, geht aber mit schwach gelber Farbe in Lösung, wenn 18C6 im Molverhältnis 1:1 zugefügt wird. Ähnliches beobachtet man ebenfalls bei Zugabe

der Kronenether DB3*n*C*n* (*n*=6–12) zum Komplex. Wir stellten jedoch (hinterher!) fest, daß die erhaltenen DB3*n*C*n*-Lösungen (besonders bei *n*=7–11) merklich tieffarbiger waren als die 18C6-Lösungen bei derselben Konzentration. Kristalline, dunkelgelbe 1:1-Addukte können aus DB3*n*C*n*-Lösungen (mit *n*=8, 10 und 11) isoliert werden. Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen^[35] von zweien (*n*=8 und 10) dieser Addukte mit zweiter Sphäre enthüllten nun die Ursache für die verstärkte Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Die Gerüststrukturen der Addukte sind in Abbildung 21 dargestellt, während Abbildung 22 ein Kalottenmodell von [Pt(bpy)(NH₃)₂·DB30C10]²⁺ zeigt.

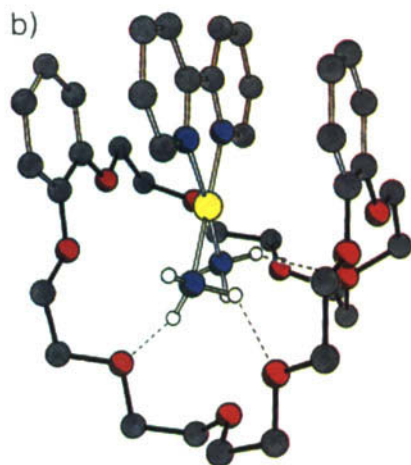
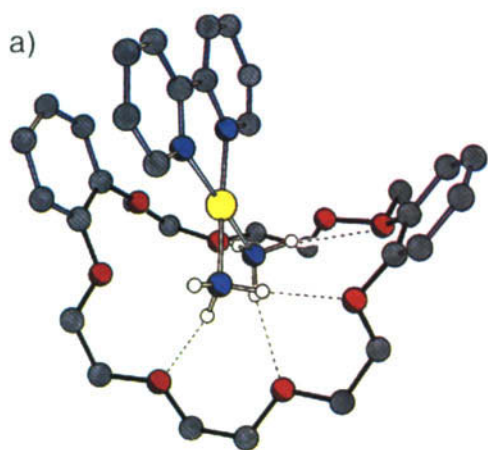


Abb. 21. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von a) [Pt(bpy)(NH₃)₂·DB24C8]²⁺ und b) [Pt(bpy)(NH₃)₂·DB30C10]²⁺ im Kristall.

Drei Hauptmerkmale der Koordination dieses Platin-komplexes mit zweiter Sphäre sind unmittelbar zu erkennen: Erstens liegen die Amminliganden wie erwartet in der Höhlung des V-förmig gefalteten Rezeptors und bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu einigen der Kronenether-Sauerstoffatome. Auch hier wird wiederum die charakteristische Spreizstellung der *cis*-Amminliganden bezogen auf eine der Polyetherketten deutlich. Zweitens muß das Addukt durch anziehende elektrostatische Wechsel-

wirkungen vom Ladungs-Dipol-Typ zwischen dem dikationischen Komplex und den Sauerstoffatomen im Makrocyclus etwas stabilisiert werden. Drittens weisen die parallele Anordnung und der enge Kontakt (3.48–3.52 Å) zwischen dem recht π -elektronenarmen bpy-Liganden und einer oder beiden π -elektronenreichen Brenzcatechineinheiten des Rezeptors auf eine $\pi \rightarrow \pi$ -Charge-Transfer-Wechselwirkung hin. Die zugehörige Charge-Transfer-Elektronenabsorption tritt in Acetonitril um 350 nm auf und bewirkt somit die Farbvertiefung.

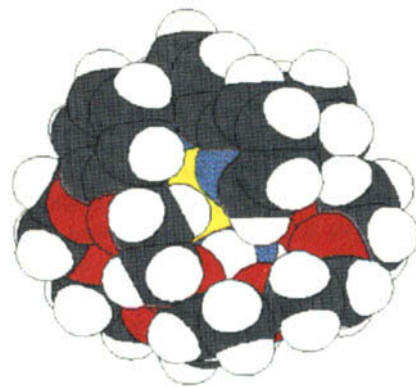


Abb. 22. Kalottenmodell der durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Struktur von [Pt(bpy)(NH₃)₂·DB30C10]²⁺ im Kristall.

Weiterhin liefert diese Charge-Transfer-Absorption ein gutes Argument dafür, daß die Stereochemie des Addukts im festen Zustand auch in Lösung erhalten bleibt. Darüber hinaus beweisen die deutlichen Hochfeldverschiebungen (bis zu 0.7 ppm) der ¹H-NMR-Signale für die aromatischen Protonen sowohl im Komplex als auch im Rezeptor die enge Assoziation der Kronenether an den Platinkomplex in Lösung. Wie bei den entsprechenden Addukten von Dienrhodium-Komplexen können die Verschiebungen der bpy-Resonanzen der diamagnetischen Abschirmung durch den Ringstrom der Benzolringe des Makrocyclus zu-

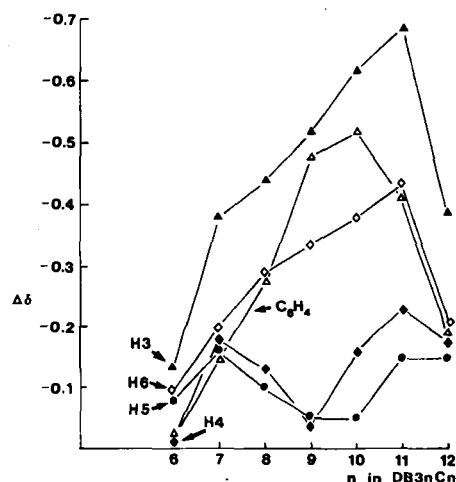


Abb. 23. Veränderungen der ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen ($\Delta\delta$) von Kronenethern des Typs DB3*n*C*n* bei der Bildung von 1:1-Addukten mit [Pt(bpy)(NH₃)₂][PF₆]₂ in CD₂Cl₂ gegen die Ringgröße (*n*=6–12) von DB3*n*C*n*. Ein negativer $\Delta\delta$ -Wert entspricht einer Hochfeldverschiebung.

geschrieben werden. Hier findet man aber auch den umgekehrten Effekt, daß nämlich die aromatischen Protonen des Rezeptors ebenfalls durch den Ringstrom des am Komplex gebundenen bpy-Liganden abgeschirmt werden. Abbildung 23 zeigt, daß diese Hochfeldverschiebungen zunächst mit der Ringgröße des Makrocyclus zunehmen und ein Maximum bei $n=10$ oder 11 erreichen, dann aber bei $n=12$ stark abfallen. Die Intensität der Charge-Transfer-Bande bei 350 nm folgt demselben allgemeinen Trend. Diese Übereinstimmung ist auch zu erwarten, denn sowohl die Ringstrom-induzierte Abschirmung als auch der Charge-Transfer sollten dann ein Optimum erreichen, wenn die geometrische Überlappung der π -Systeme am größten und der Abstand zwischen den Ringen am kleinsten ist.

Die Analyse der Konzentrationsabhängigkeit von Charge-Transfer-Absorptionen kann zur Bestimmung^[63] von Assoziationskonstanten (K_a) und freien Energien für die Bindung (ΔG^0) in den Addukten herangezogen werden. Die Werte für $n=9, 10$ und 11 betragen $K_a=66\,000, 191\,000$ bzw. $69\,000\text{ M}^{-1}$ und entsprechen damit $-\Delta G^0=27.7, 30.2$ bzw. 27.7 kJ mol^{-1} . Demnach bildet DB30C10 das stabilste Addukt in zweiter Sphäre in Lösung. Offenbar sind Wasserstoffbrückenbindung und Charge-Transfer in diesem Rezeptor-Komplex-Paar optimal kombiniert.

Welche Bedeutung Charge-Transfer-Wechselwirkungen bei der Koordination in zweiter Sphäre haben, wird wohl am besten durch die Struktur eines Adduktes aus $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]_2$ und einem Dinaphtho[30]krone-10-Derivat veranschaulicht (Abb. 24)^[64]. Die Kristallstruktur macht deutlich, daß der Platinkomplex signifikant gegenüber seiner Lage im entsprechenden DB30C10-Komplex gekippt ist. Anscheinend wird dadurch die Überlappung der π -Systeme des Liganden bpy und der der beiden Naphthalineinheiten maximiert. Hier hat sich offensichtlich gerade ein Gleichgewicht zwischen N—H...O-Wasserstoffbrückenbindungen, Pol-Dipol-Wechselwirkungen und Dispersionskräften eingespielt, die ja ein wesentlicher Teil aller Charge-Transfer-Wechselwirkungen sind.

Schließlich sei noch erwähnt, daß diese Untersuchungen der Koordination in zweiter Sphäre zwischen

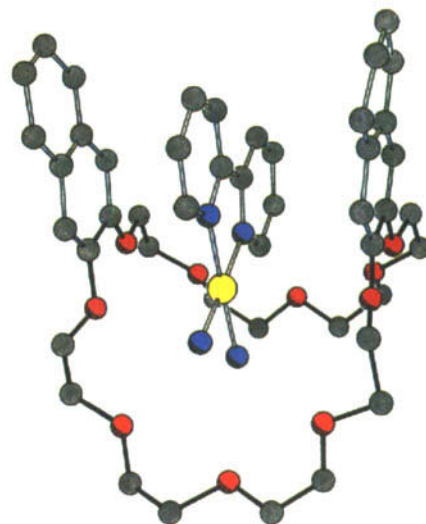


Abb. 24. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst des 1:1-Addukts von $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ und Dinaphtho[30]krone-10 im Kristall.

$[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ und Dibenzokronenethern DB3nCn den direkten Anstoß für unser Forschungsprogramm über die Komplexierung der Bipyridinium-Herbicide Diquat^[49,65] und Paraquat^[66] durch diese und ähnliche Rezeptormoleküle gaben.

5. Makrobicyclische und makropolycyclische Polyether als Rezeptoren in zweiter Sphäre

Im vorigen Abschnitt haben wir erfahren, wie die Aminliganden in *cis*-Diammin-Übergangsmetall-Komplexen ohne Ausnahme eine der Polyetherketten der Rezeptormoleküle DB3nCn dehnen. Die Fähigkeit der Aminliganden zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen läßt sich also bei diesen Rezeptoren nicht voll nutzen. Deshalb entschlossen wir uns, makrobicyclische Polyether mit aromatischen Ringen zu synthetisieren. Zwei Kronenether sollten darin Seite an Seite so verknüpft sein, daß jeder Ring einen Aminliganden binden kann. Das Konzept und seine Übertragung in chemische Strukturen sind in Abbildung 25 zusammengefaßt.

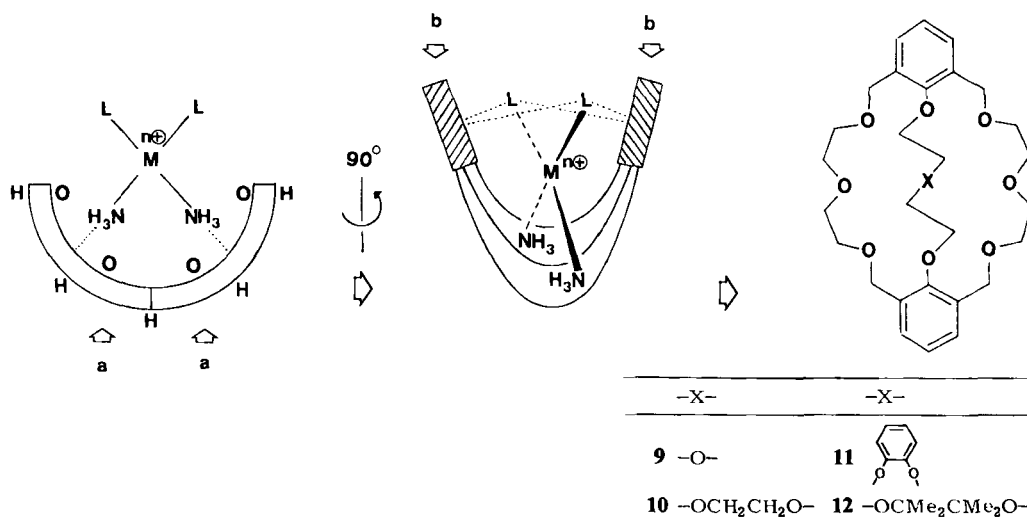


Abb. 25. Illustration des Konzeptes zur Bindung von *cis*-Diammin-Übergangsmetallkomplexen an makrobicyclische Polyether als Rezeptoren. a: Rezeptor-Bindungszentrum; b: aromatischer Ring.

5.1. Adduktbildung unter Beteiligung eines Rhodiumkomplexes

Aus der Struktur des Makrobicyclus **10** (Abb. 26)^[67] kann man unmittelbar ablesen, daß dieser Rezeptor eine besser vorgebildete Höhlung zur Bindung von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ bietet als die Kronenether DB3nCrn. Obwohl die drei Polyetherketten ihre Konformation vor einer Adduktbildung noch beträchtlich ändern müssen, ist doch die benötigte V-förmige Konformation des Rezeptors schon vorhanden. Die Brauchbarkeit des Makrobicyclus **10** – ebenso die des nahe verwandten Derivates **11** – zur

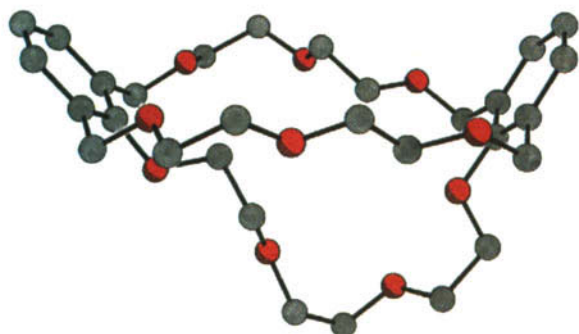


Abb. 26. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst des Makrobicyclus **10** im Kristall.

Adduktbildung wird durch die Strukturen der 1:1-Addukte mit dem Rhodiumkomplex voll bestätigt (Abb. 27 und 28). Der 24gliedrige (äußere) Ring ist geradezu optimal für Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei *cis*-Aminliganden. Er umhüllt sie durch *gauche*-Konformationen mit alternierendem Drehsinn an den C–C-Bindungen; beide Strukturen werden durch N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert: In jedem Fall findet man acht [N...O]-Abstände im Bereich von 3.00–3.26 Å. Die N-Atome der Aminliganden befinden sich sogar unterhalb (0.53–0.63 Å) der Hauptebene der sechs peripheren Sauerstoffatome. Für die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Aminliganden sind die beiden mittleren Sauerstoffatome der zentralen Polyetherkette überflüssig. Trotzdem war es nicht möglich, ein kristallines 1:1-Addukt von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ und dem Makrobicyclus **9** zu erhalten.

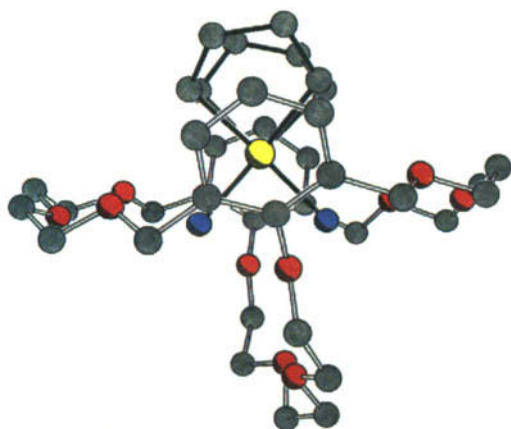


Abb. 27. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2] \cdot \mathbf{10}^+$ im Kristall.

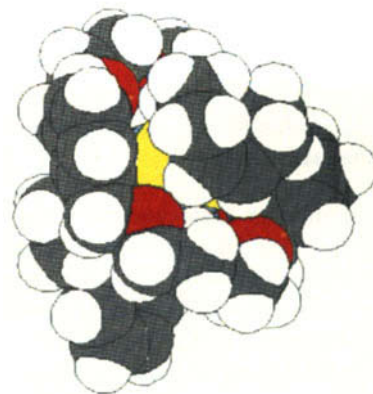


Abb. 28. Kalottenmodell der durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2] \cdot \mathbf{11}^+$ im Kristall.

Die chemischen Verschiebungen in den ^1H -NMR-Spektren aller 1:1-Addukte in CH_2Cl_2 (Tabelle 4) stützen den Befund, daß die Assoziation in diesem Fall etwas schwächer ist als bei den Addukten von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ mit

Tabelle 4. Ausgewählte Signallagen (δ - und $\Delta\delta$ -Werte) im ^1H -NMR-Spektrum der 1:1-Addukte von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$ und den makrobicyclischen Rezeptoren **9**–**12** in CD_2Cl_2 .

Resonanz	9	10	11	12
NH_3 [a]	2.00 (–0.39)	2.22 (–0.17)	2.22 (–0.17)	2.20 (–0.19)
(cod)- H_e [a]	2.00 (–0.39)	1.32 (–1.07)	1.52 (–0.87)	1.48 (–0.91)
(cod)- H_a [a]	1.59 (–0.26)	1.13 (–0.72)	1.27 (–0.58)	1.24 (–0.61)
(cod)- H_o [a]	3.54 (–0.53)	3.60 (–0.47)	[c]	[c]
<i>p</i> -H [b]	7.18 (+0.17)	7.27 (+0.27)	7.20 (+0.15)	7.28 (+0.26)
<i>m</i> -H [b]	7.39 (+0.14)	7.50 (+0.25)	7.51 (+0.23)	7.50 (+0.22)

[a] Die Werte in Klammern geben an, wie weit die cod-H-Signale (H_e = äquatoriale Methylenprotonen; H_a = axiale Methylenprotonen, H_o = olefinische Protonen) relativ zu den entsprechenden Signalen in $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot 18\text{C}6][\text{PF}_6]$ verschoben sind. Die δ -Werte für NH_3 , (cod)- H_e , (cod)- H_a und (cod)- H_o betragen dort 2.39, 2.39, 1.85 bzw. 4.07. [b] Die Werte in Klammern geben an, wie weit die *p*-H- und *m*-H-Signale relativ zu den entsprechenden Signalen von **9** (δ = 7.01 bzw. 7.25), **10** (δ = 7.00 bzw. 7.25), **11** (δ = 7.05 bzw. 7.28) und **12** (δ = 7.02 bzw. 7.28) verschoben sind. [c] Die Signale sind von den OCH_2 -Signalen verdeckt.

10, **11** oder **12**. Wie bei den $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{DB3nCrn}]^+$ -Addukten gehen hier Hochfeldverschiebungen der Signale der cod-Protonen einher mit Verschiebungen der Arensignale des Rezeptors zu niedrigerem Feld. Die dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie an den konformativ beweglichen Rezeptoren **9** und **10** ermöglicht die Aussage, daß die Inversion der Rezeptoren (d. h. das Durchschwingen der zentralen Polyetherkette durch den 24gliedrigen Ring) durch die Bildung des 1:1-Addukts mit $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$ verhindert wird. Die Temperaturabhängigkeit der Signale – in beiden Fällen bei tiefer Temperatur ein AB-System, das beim Aufwärmen zu einem Singulett koalesziert – liefert die Inversionsbarrieren für die Benzylmethylenprotonen des Rezeptors. Man findet bei der Adduktbildung mit **9** bzw. **10** einen Zuwachs um 12.1 kJ mol^{–1} (von 32.6 nach 44.7 kJ mol^{–1}) bzw. um 13.4 kJ mol^{–1} (von 43.5 nach 56.9 kJ mol^{–1}). Diese Werte markieren nur die untere Grenze der freien Bindungsenergien in den Addukten, doch wird

daraus klar, daß 9 ein schlechterer Rezeptor für $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ ist als 10.

5.2. Adduktbildung unter Beteiligung eines Platinkomplexes

Eines der Ziele unserer Untersuchungen ist der Ein-schluß des Antitumormittels Cisplatin ($[\text{cis-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) in ein Rezeptormolekül. Wenn dieses Ziel auch noch nicht erreicht wurde, so haben wir doch gefunden^[68], daß 10 ein kristallines 1:1-Addukt mit $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PF}_6]_2$ bildet. Nach der Röntgen-Strukturanalyse liegen zwei unabhängige Ad-dukte vor, die sich ein wenig in der Konformation der zen-tralen Polyetherkette und in der Orientierung der Ammin-liganden am Platin unterscheiden. Eins der beiden unab-hängigen Addukte ist in Abbildung 29 gezeigt. Im Ver-gleich zum monokationischen $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2]^+$ -Komplex taucht der dikationische $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Komplex tiefer in die Höhlung des Rezeptors ein, wobei alle vier Amminli-ganden an Wasserstoffbrückenbindungen zu den Poly-etherketten beteiligt sind. Als Folge davon werden auch die mittleren beiden Sauerstoffatome der zentralen Poly-etherkette als Acceptoren der Wasserstoffbrückenbindun-gen benötigt.

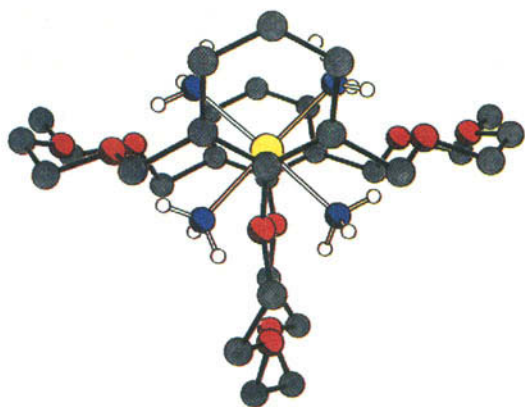
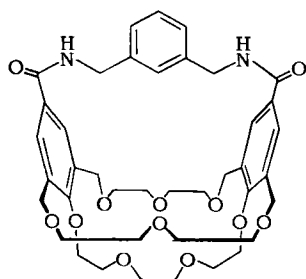


Abb. 29. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ im Kristall.

Im festen Zustand bilden benachbarte Cisplatin-Mole-küle $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen^[69]; um das Potential der Cl-Liganden in Cisplatin zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu nutzen, versuchten wir, geeignete makropolycyclische Rezeptormoleküle zu ent-werfen. Eines davon ist das tricyclische Bisamid 13. Der freie Rezeptor enthält laut Röntgen-Strukturanalyse^[70] (Abb. 30) tatsächlich eine Spalte im Molekül, in die Cis-platin hineinpassen würde. Leider löst sich Cisplatin in



13

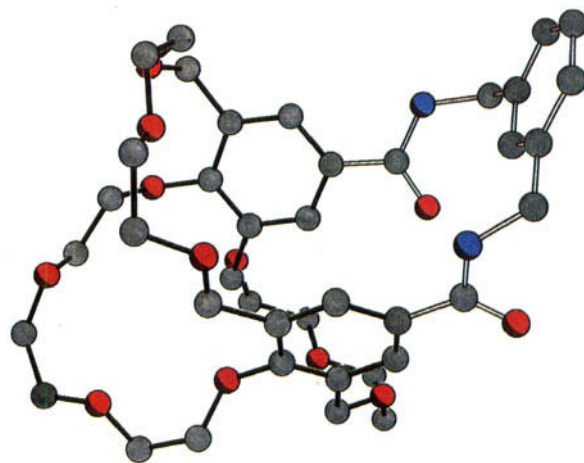


Abb. 30. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst des Ma-krotricyclus 13 im Kristall.

Halogenkohlenwasserstoffen auch in Gegenwart des Re-zeptors nicht, obwohl äquimolare Mengen des Bisamidre-zeptors 13 durchaus genügen, um $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$ in CD_2Cl_2 zu lösen. Der Rhodiumkomplex dringt auf jeden Fall aber nicht in die Spalte des Rezeptors ein, denn die ^1H -NMR-Signale des Komplexes und des Rezeptors verschieben sich nicht nennenswert. In der Annahme, daß einfache sterische Gründe dafür maßgebend sind, er-forschten wir zunächst die Neigung von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PF}_6]_2$, ein kristallines Addukt mit dem Bisamid 13 zu bilden. In Methanol/Aceton fielen fast augenblicklich Kristalle aus. Wie die Röntgen-Strukturanalyse jedoch ergab (Abb. 31), war unerwarteterweise ein 2:1-Addukt (Rezeptor:Kom-plex) im festen Zustand als Acetonsolvat entstanden. Die-ses zentrosymmetrische Addukt wird sicherlich durch elek-trostatische Wechselwirkungen stabilisiert, doch auch

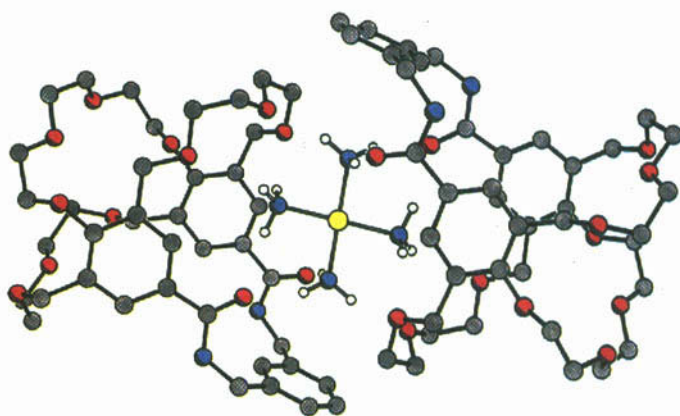
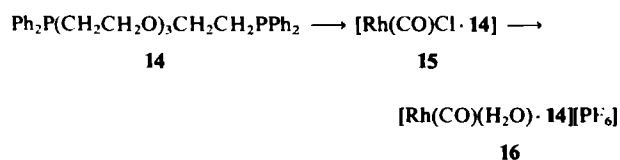


Abb. 31. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ im Kristall.

$\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen *trans*-gebundenen Amminliganden und den Aminsauerstoffato-men ($[\text{N}\cdots\text{O}]=2.90$ und 3.01 Å) tragen offenbar sehr we-sentlich zur Stabilisierung bei. Die vier Amminliganden sind ebenfalls an Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen in einer der Polyetherketten des Re-zeptors beteiligt. Dies ist unseres Wissens das erste Beispi-el, in welchem zwei diskrete Rezeptormoleküle einen Über-gangsmetallkomplex in zweiter Sphäre koordinieren.

6. Koordination in erster und zugleich in zweiter Sphäre

Bis jetzt kennen wir nur zwei gut charakterisierte Systeme, in denen ein Rezeptor-artiges Molekül mit einem Metallkomplex sowohl in erster als auch in zweiter Sphäre in Beziehung tritt. Der erste dieser kristallinen Komplexe wurde 1974 beschrieben^[71]. Es handelt sich um das Produkt der Reaktion zwischen dem Phosphinoether **14** und Tetracarbonyldirhodiumdichlorid, die zunächst den neutralen Komplex **15** liefert. Anschließend Umsetzungen mit Silbertetrafluoroborat in Dichlormethan in Gegenwart von wenig Wasser ergibt dann das Salz **16**. Die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 32) bezeugt die Existenz eines makrocyclischen Aquakomplexes. Die Molekülhöhle, die durch *trans*-Koordination des Phosphinoethers entsteht, ist sterisch und elektronisch nahezu perfekt zur Bindung eines Wassermoleküls geeignet: Die Koordination des Aqua-Sauerstoffatoms am kationischen Metallzentrum steigert die Polarität der O–H-Bindungen, die dann zwei starke lineare O–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Ethersauerstoffatomen ($[O\cdots O]=2.68\text{ \AA}$) in der sowieso schon fast ideal angeordneten Chelatketten bilden können.



Obwohl nach Molekülmodellen die *direkte* Koordination eines Sauerstoffatoms an das Rhodiumatom möglich sein sollte, wird das Wassermolekül durch kooperative Effekte der ersten und zweiten Sphäre so fest gebunden, daß es auch durch mehrmaliges Auflösen in Chloroform und Wiedereindampfen bei 10^{-3} Torr nicht entfernt werden kann.

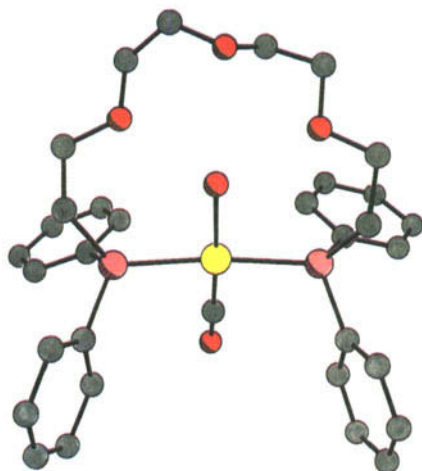


Abb. 32. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})][\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]^+$ im Kristall.

Das zweite Beispiel^[72] wurde ebenfalls etwas unerwartet bei einer Untersuchung der Koordination von 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan (Diaza-18C6) in zweiter Sphäre an $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2][\text{PF}_6]$ gefunden. Der Rhodiumkomplex wird durch 18C6 leicht in Halogenkohlenwas-

serstoffen gelöst, und wir vermuteten, daß Diaza-18C6 ein noch stärker durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiertes Addukt mit zweiter Sphäre bilden würde. Tatsächlich beobachtet man die schnelle Auflösung des Metallkomplexes in Dichlormethan, wenn man äquimolare Anteile Diaza-18C6 zufügt. Zu Anfang sprachen die ^1H -NMR-Daten für die Bildung eines 1:1-Adduktes. Bei der langsamen Kristallisation über 36 Stunden erhielten wir jedoch eine Verbindung, die offensichtlich *nicht* das erwartete Addukt war. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 33) bestätigte dann, daß sich das zunächst gebildete

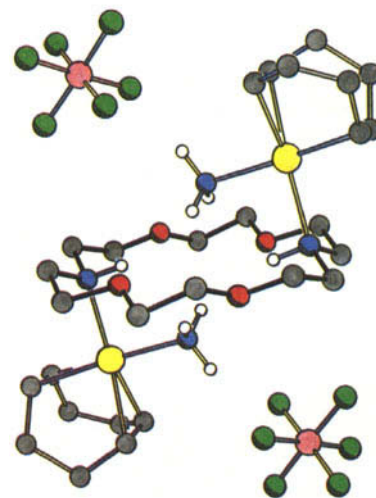
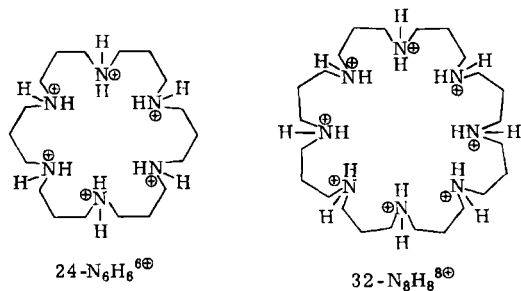


Abb. 33. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von Diammin-bis(1,5-cyclooctadien)(μ -1,4,10,13-tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecan- N' , N'')dirhodium-bis(hexafluorophosphat).

Addukt mit zweiter Sphäre unter Verlust von Ammoniak in einen neuartigen Komplex umgewandelt hatte, in welchem die Aminogruppen von Diaza-18C6 direkt am Rhodium koordiniert sind. Der makrocyclische Ligand ist nicht nur in erster Sphäre an Rhodium gebunden, sondern auch über N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen mit dem am Metall verbliebenen Amminliganden verknüpft. Die $[N\cdots O]$ -Abstände sind zwar relativ lang (3.22, 3.45 und 3.50 \AA), doch belegen die Anordnung des Amminliganden direkt über den Breitseiten des Makrocyclus sowie das deutliche Kippen der Rh–N-Bindung in derselben Richtung (die Rh–N–C-Winkel von 116 und 117° entsprechen nicht dem erwarteten Tetraederwinkel) eine signifikante Wechselwirkung in zweiter Sphäre.

7. Andere synthetische Verbindungen als Rezeptoren in zweiter Sphäre

Auch die Bindung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ und ähnlichen Komplex-Anionen an makrocyclische Polyammonium-Rezeptoren wie 24- $\text{N}_6\text{H}_6^{6+}$ und 32- $\text{N}_8\text{H}_8^{8+}$ ^[73, 74] kann als Beispiel einer Koordination in zweiter Sphäre gelten. Das zentrale Übergangsmetall-Ion wird dabei durch Cyanid-Ionen komplexiert, die aber ihrerseits durch mehrfache N $^{\ominus}$ –H...NC–M $^{\ominus}$ -Wasserstoffbrückenbindungen an den Rezeptor geknüpft sind. Die Adduktbildung beeinflusst allerdings die UV-spektroskopi-

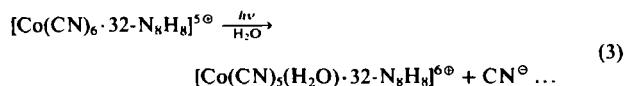


schen Eigenschaften der Anionen $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ nicht (vgl. Abschnitt 2). Dagegen werden die elektrochemischen Eigenschaften der Anionen sehr wohl geändert: Die höhergeladene Spezies, das heißt das tiefere Oxidationsniveau des Metalls, wird bevorzugt stabilisiert. Elektrochemische Messungen^[75] zeigen, daß $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ mit $24\text{-N}_6\text{H}_6^{6+}$ und $32\text{-N}_8\text{H}_8^{8+}$ 1:1-Addukte bilden und daß die Anionen in Gegenwart der Polyammonium-Makrocyclen schwerer zu oxidieren sind als in ihrer Abwesenheit. Die beobachteten Änderungen des Redoxpotentials von $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Paaren beweisen, daß das Addukt ein Elektron reversibel austauschen kann, *ohne zu dissoziieren*. Die geringere Stabilität (Tabelle 5) der Addukte der oxidierten Anionen in wäßriger Lösung rührt

Tabelle 5. Assoziationskonstanten $\lg K_a (\pm 0.2)$ für die Bindung von Komplexanionen durch Polyammonium-Makrocyclen in wäßriger 0.1 M $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ -Lösung.

	$24\text{-N}_6\text{H}_6^{6+}$	$32\text{-N}_8\text{H}_8^{8+}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	6.9	8.9
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	4.2	5.0
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	3.9	6.0

wahrscheinlich daher, daß die Wechselwirkungen zwischen Anion und protoniertem Rezeptor elektrostatischer Natur sind. Obwohl die Koordination der Anionen $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ in zweiter Sphäre ihre spektroskopischen Energieniveaus nicht berührt, so modifiziert sie doch ihre photochemischen Eigenschaften durch die Behinderung von Schwingungen (z. B. Metall-Ligand-Streckschwingungen), die für chemische Umwandlungen notwendig sind. Die Bestrahlung von $[\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 32\text{-N}_8\text{H}_8]^{5-}$ bei 313 nm in wäßriger Lösung ergibt den gleichen lichtinduzierten $\text{CN}^\ominus/\text{H}_2\text{O}$ -Austausch wie beim freien $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ^[76-78], allerdings beträgt die Quantenausbeute von Reaktion (3)



nur ein Drittel derjenigen für die entsprechende Reaktion mit freiem $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Dieses Ergebnis macht es wahrscheinlich, daß zwei Drittel der Cyanidgruppen in der ersten Koordinationssphäre im Addukt (d. h. vier von den sechs) nicht dissoziieren können. Man kann daraus eine Adduktstruktur (Abb. 34) herleiten, bei der vier coplanare äquatoriale Cyanidliganden über Wasserstoffbrückenbindungen an alternierende NH_2^\oplus -Zentren des Makrorings gebunden sind, so daß nur die verbleibenden axialen Cyanidliganden reagieren können. Die Bedeutung dieses Befundes für die Praxis wird kurz in Abschnitt 11 behan-

delt. Uns ist keine Röntgen-Strukturanalyse bekannt, die diesen Strukturvorschlag stützen könnte; ein kristallines 1:1-Addukt von $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $32\text{-N}_8\text{H}_8^{8+}$ wurde schon isoliert^[73].

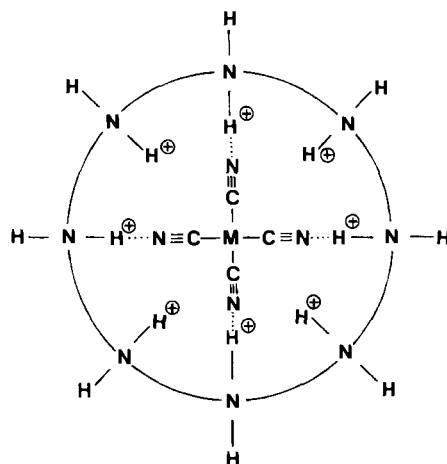
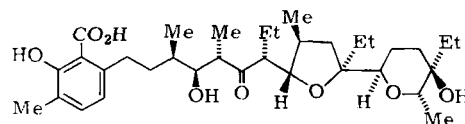


Abb. 34. Strukturvorschlag für das Addukt $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} \cdot 32\text{-N}_8\text{H}_8^{8+}$. Die beiden senkrecht zur Ebene des Makrocyclen angeordneten CN^\ominus -Liganden sind hier weggelassen.

Genauso wie anionische Übergangsmetallkomplexe durch positiv geladene Makrocyclen in wäßriger Lösung gebunden werden können, so müßte es auch möglich sein, kationische Übergangsmetallkomplexe an negativ geladene Makrocyclen in Wasser anzulagern. Dies wurde in der Tat von einem makrocyclischen Hexacarboxylat-Rezeptor behauptet^[79, 80].

8. Koordination natürlicher Ionophore an Ammin-Übergangsmetallkomplexe in zweiter Sphäre

Der acyclische Carbonsäure-Ionophor Lasalocid A hat nicht nur die Fähigkeit zum Transport ein-, zwei- und dreiwertiger Metall-Ionen durch natürliche und künstliche Membranen, sondern bindet und transportiert auch substituierte Ammonium-Ionen^[3]. Anhand der Röntgen-Strukturanalyse des Lasalocid-A-Komplexes von (*R*)-1-(4-Bromphenyl)ethylamin^[81] ergibt sich, daß das NH_3^\oplus -Zentrum über drei $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen an das Lasalocid-A-Anion gebunden ist.



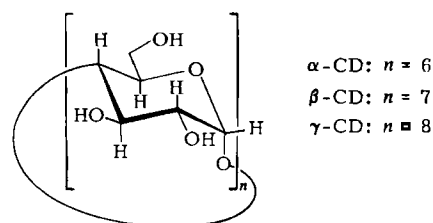
Lasalocid A

Erst kürzlich wurden nun kristalline Addukte mit einigen anorganischen Kationen wie $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ sowie Δ - und Λ - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ isoliert und charakterisiert^[82], alle mit der Stöchiometrie $[\text{Kation}^{n+}]_n[\text{Lasalocid A}^\ominus]_n$. Diese Addukte sind in Chloroform und Dichlormethan sehr gut löslich. Alle spektroskopischen Befunde (UV/VIS- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, bei den $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ -Addukten auch der Circular dichroismus) weisen darauf hin, daß die struktu-

relle Integrität in Lösung erhalten bleibt, was auch durch Dampfdruck-Osmometrie in Chloroform gestützt wird. Bei der Adduktbildung mit dem Lasalocid-A-Anion beobachtet man keinerlei Aufbrechen oder Umordnung der M–N-Bindungen in der ersten Koordinationssphäre des Kations. Zur Wechselwirkung zwischen dem Kation und dem Anion tragen wahrscheinlich N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem oder zwei Amminliganden des Metalls und Sauerstoffatomen des Anions bei. Auch hier sind vermutlich Coulomb-Wechselwirkungen für die Adduktstabilität maßgebend. Ohne Zweifel harren noch weitere Addukte aus Übergangsmetallkomplexen und natürlichen Ionophoren der Entdeckung und Erforschung.

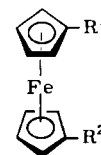
9. Cyclodextrine als Rezeptoren in zweiter Sphäre

α -, β - und γ -Cyclodextrin (CD) sind gegenüber einer großen Zahl chemischer Spezies sehr vielseitige Rezeptoren^[3], doch wurden nur wenige Beispiele einer Adduktbildung mit Organometallverbindungen bekannt. Seit der ersten kurzen Notiz^[83] (1975), daß Ferrocen (FcH) ein 1:1-Addukt mit β -CD sowohl in Dimethylformamid (DMF) ($K_a = 67 \text{ M}^{-1}$) als auch in Dimethylsulfoxid (DMSO)



($K_a = 50 \text{ M}^{-1}$) bildet, waren zunächst keine weiteren Untersuchungen erschienen. Erst kürzlich konnten kristalline Addukte charakterisiert werden^[84], in denen FcH, Acetylferrocen (FcAc) und 1,1'-Diacetylferrocen [Fc(Ac)₂] in den Höhlen der Cyclodextrine eingeschlossen sein sollen. Bei der Reaktion von β - oder γ -CD mit FcH, FcAc oder Fc(Ac)₂ werden nur 1:1-Addukte erhalten, während das kleine α -CD 2:1-Addukte (CD:FcR) mit FcH und FcAc bildet. Interessanterweise sind [α -CD·FcH] und [β -CD·FcH] thermisch stabil und setzen Ferrocen selbst beim Erhitzen im Vakuum auf 100°C nicht frei. Auch können [α -CD·FcH] und [β -CD·FcH] aus Wasser umkristallisiert werden (gelbe Kristalle). Man kann vermuten, daß FcH und FcAc in den Höhlen zweier gegenüberliegender α -Cyclodextrin-Moleküle eingelagert werden, denn für den Einschluß in eine α -CD-Höhle sind sie zu groß. Darüber hinaus spricht auch der Circular dichroismus dafür, daß sich die Orientierungen von FcH in β -CD und γ -CD unterscheiden. Die Summe dieser Beobachtungen ermöglichte Strukturvorschläge für die Addukte (Abb. 35).

Die recht starke Bindung des Ferrocengerüsts durch β -CD in DMSO/H₂O (3:2) hat dazu ermutigt^[85], die *p*-Nitrophenylester **21** und **22** von Ferrocenylacrylsäure bzw. -propionsäure als optimierte Kandidaten zur Untersuchung der Acylierung von β -CD durch gebundene Substrate auszuprobieren. Die Acylierung von β -CD wird weitaus stärker als die Hydrolyse beschleunigt. Weitere Versuche zur Optimierung von Metallocenderivaten für die Acylierung



	FcR	R ¹	R ²
17	FcH	H	H
18	FcAc	COMe	H
19	Fc(Ac) ₂	COMe	COMe
20		CO ₂ H	H
21		CH=CHCO ₂ C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂	H
22		C≡CCO ₂ C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NO ₂	H

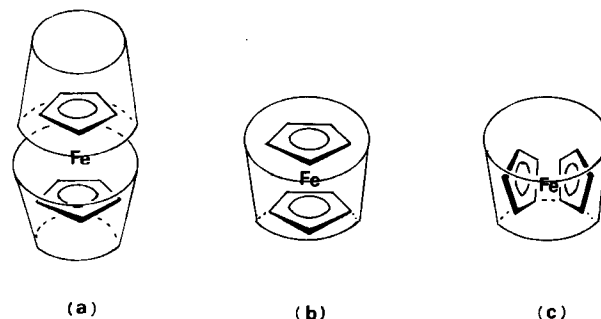


Abb. 35. Strukturvorschläge für die Addukte a) [FcH·(α -CD)₂], b) [FcH· β -CD] und c) [FcH· γ -CD].

von β -CD führten zum Ruthenocen-Analogon von **21**, doch erwies es sich als schlechteres Substrat dieser Reaktion (Ruthenocen ist ca. 10% dicker als Ferrocen). Die Oxidation von Ferrocencarbonsäure **20** in wäßrigem Puffer bei pH=9.2 in Gegenwart von β -CD wurde cyclovoltammetrisch untersucht^[86]. Daraus folgt: Die Oxidation der Carbonsäure **20** verläuft über die Dissoziation des Komplexes mit anschließendem Elektronentransfer vom freien FcH; außerdem gibt es im zugänglichen Potentialbereich keinen direkten Elektronentransfer vom komplexierten FcH.

Mit α - und mit β -CD wurden mehrere Rotaxane hergestellt^[87]. In diesen Addukten ist ein Cyclodextrinring von einem α,ω -Diaminoalkan durchstoßen, an dessen beiden Aminogruppen Cobalt(III)-Komplexe koordiniert sind. Diese Endgruppen sind so groß, daß der Ring nicht abgestreift werden kann. Die Rotaxane bilden sich mit überraschend hoher Ausbeute (1.9–19%) aus dem Diaminoalkan, dem Cyclodextrin und anschließend dem Cobaltkomplex; dies liefert ein gutes Argument für die intermediäre Bindung der α,ω -Diaminoalkane durch die Cyclodextrine.

Erst 1985 konnte ein kristallines 1:1-Addukt zwischen einem kationischen Übergangsmetallkomplex und einem Cyclodextrin durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert werden. Obwohl die Amminliganden von [Rh(cod)(NH₃)₂][PF₆] in wäßriger Lösung von α -CD langsam hydrolysieren, war es möglich^[88], gute Einkristalle des 1:1-Adduktes zu erhalten. Das Kalottenmodell von [Rh(cod)(NH₃)₂· α -CD]⁺ ist in Abbildung 36 zu sehen. Der cod-Ligand taucht zum Teil in die Höhle von α -CD ein, und der Komplex ist etwas gekippt, so daß die beiden Amminliganden N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen ([N...O]=3.24, 3.25, 3.31, 3.46 Å) zu vier der sekundären

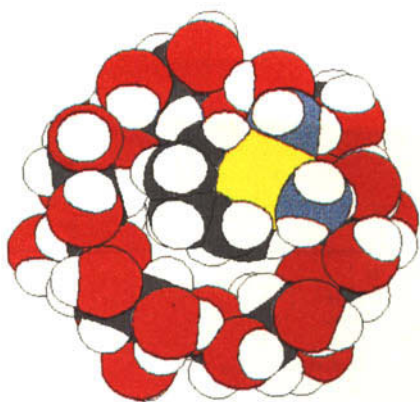


Abb. 36. Kalottenmodell der durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Struktur von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{NH}_3)_2 \cdot \alpha\text{-CD}]$ im Kristall.

Hydroxygruppen an zwei der sechs α -D-Glucopyranosideinheiten des Rezeptors bilden können. Laut ^1H -NMR-Spektrum existiert das Addukt auch in D_2O -Lösung, zerfällt sich aber langsam unter Abspaltung von Ammoniak aus der ersten Koordinationssphäre. Wenn man die beiden Amminliganden durch den zweizähligen en-Liganden ersetzt, erhält man einen Rhodiumkomplex, der in Wasser auch in Anwesenheit von α -CD stabil ist. Die quantitative ^1H -NMR-Analyse der Konzentrationsabhängigkeit von $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{en}) \cdot \alpha\text{-CD}][\text{PF}_6]$ ergab einen K_a -Wert von $520 \pm 80 \text{ M}^{-1}$ in D_2O -Lösung. Mikrokalorimetrie und ^1H -NMR-Spektroskopie haben ebenfalls bestätigt^[89], daß der neutrale Antitumorstoff Diammin-1,1-cyclobutandicarboxylatoplatin(II) und α -CD miteinander ein 1:1-Addukt in Wasser bilden; die freie Standardreaktionsenergie ($-\Delta G^0$) liegt bei 22–25°C im Bereich von 10.4–13.0 kJ mol⁻¹. Langsames Abkühlen einer 80°C warmen gesättigten Lösung des Platinkomplexes in Wasser ergab in Gegenwart von α -CD für röntgenographische Untersuchungen taugliche Einkristalle^[90]. Wie die Seitenansicht des Adduktes zeigt (Abb. 37), wird es durch das Eindringen des Cyclobutanrings in die Höhle von α -CD stabilisiert. Die beiden Amminliganden können dann zwei N–H...O-Wasserstoffbrückenbindungen ($[\text{N} \cdots \text{O}] = 2.94, 3.14 \text{ \AA}$) zu

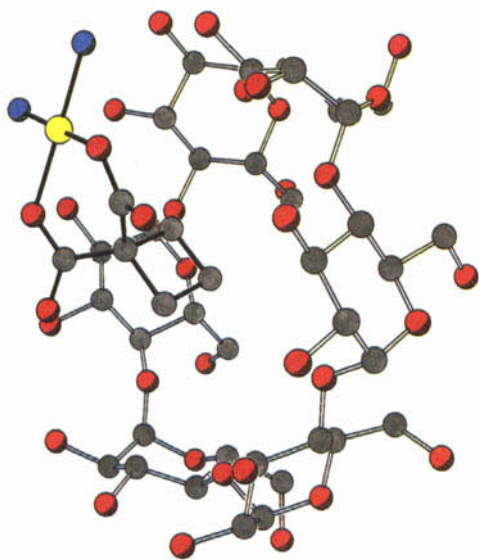


Abb. 37. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermitteltes Molekülgerüst von $[\text{Diammin-1,1-cyclobutandicarboxylatoplatin(II)} \cdot \alpha\text{-CD}]$ im Kristall.

sekundären Hydroxygruppen von benachbarten α -D-Glucopyranosideinheiten von α -CD bilden.

Die Bindung von Organometallverbindungen an chemisch modifizierte Cyclodextrine muß noch im Detail erforscht werden^[91]. Immerhin zeigen Messungen des Circular dichroismus^[92], daß 6-Desoxy-6-(2-methoxyethylamino)- β -CD stark zur Bindung von Ferrocencarbonsäure **20** in DMSO neigt ($K_a = 600 \pm 44 \text{ M}^{-1}$), wohl aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen vom Typ $-\text{CO}_2^- \cdots ^+\text{H}_2\text{N} <$.

10. Adduktbildung unter Beteiligung von Ammoniak-Boran

Wir haben schon in Abschnitt 3.1 gesehen, daß die Boran Komplexe $[\text{BX}_3\text{NH}_3]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}$) kristalline 1:1-Addukte mit 18C6 bilden^[24]. Wegen der positiven Formalladung am Stickstoff schlossen wir, daß die Bildung von 2:1-Addukten durch Anlagerung von zwei neutralen $[\text{BX}_3\text{NH}_3]$ -Molekülen an gegenüberliegenden Seiten des Kronenethers nur durch Coulomb-Abstoßung verhindert wird. Dies muß allerdings nicht notwendigerweise gelten, wenn der 18C6-Ring Substituenten enthält. Sowohl das Octamethyl[18]kronen-6-Derivat^[93] $\text{Me}_8\text{-18C6}$ als auch das *trans-syn-trans*-Tetraphenyl[18]kronen-6-Derivat^[94] (*R,R,S,S*)- $\text{Ph}_4\text{-18C6}$ bilden kristalline 2:1-Addukte. Aus ihren Röntgen-Strukturanalysen kann man ersehen, daß in jedem Fall die beiden $[\text{BH}_3\text{NH}_3]$ -Moleküle zentrosymmetrisch über Wasserstoffbrückenbindungen an gegenüberliegende Seiten des Makrocyclus gebunden werden, der dabei seine charakteristische *all-gauche*-Konformation annimmt (Abb. 38).

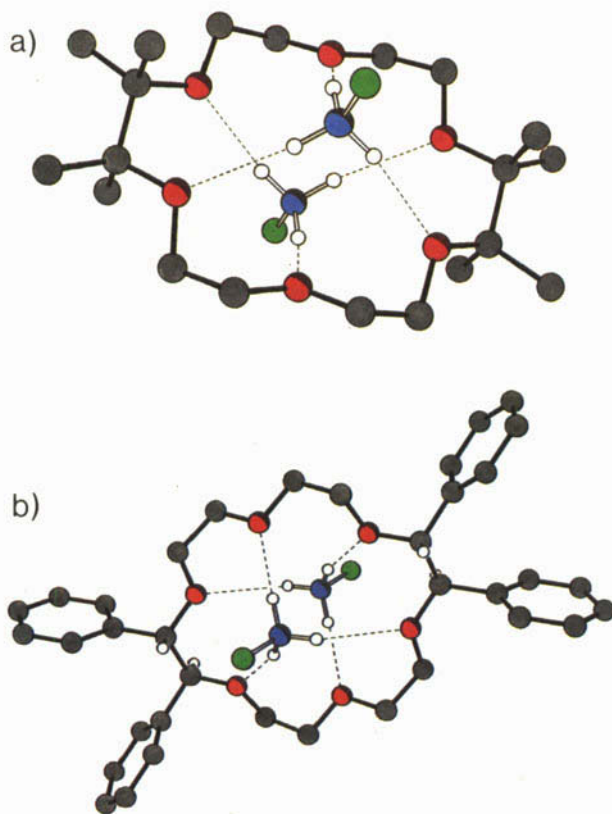
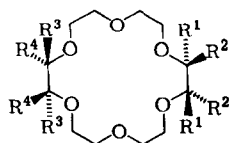


Abb. 38. Durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelte Molekülgerüste von a) $[(\text{BH}_3\text{NH}_3)_2 \cdot \text{Me}_8\text{-18C6}]$ und b) $[(\text{BH}_3\text{NH}_3)_2 \cdot (\text{R,R,S,S})\text{-Ph}_4\text{-18C6}]$ im Kristall.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
Me ₆ -18C6	Me	Me	Me	Me
(<i>R,R,S,S</i>)-Ph ₄ -18C6	H	Ph	Ph	H
(<i>R,R,R,R</i>)-Ph ₄ -18C6	Ph	H	Ph	H
(<i>R,R,R,R</i>)- <i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄ -18C6	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	H	<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	H

In [(*R,R,S,S*)-Ph₄-18C6·(BH₃NH₃)₂] sind die vier Phenylsubstituenten äquatorial orientiert. Das chirale *trans-anti-trans*-Derivat (*R,R,R,R*)-[*p*-MeO-C₆H₄]₄-18C6^[95] bindet dagegen interessanterweise nur ein [BH₃NH₃]-Molekül im kristallinen Addukt (Abb. 39), obwohl auch hier die charakteristische all-*gauche*-Konformation – diesmal mit zwei axialen und zwei äquatorialen aromatischen Substituenten – erhalten bleibt. Die unterschiedliche Stöchiometrie im festen Zustand spiegelt möglicherweise Kristallgittereffekte wider. Dessen ungeachtet lassen sich alle Addukte aus [BH₃NH₃] und Kronenethern, die wir bisher dargestellt und charakterisiert haben, leicht kristallisieren^[95,96].



Abb. 39. Kalottenmodell der durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelten Struktur von [(BH₃NH₃)·(*R,R,R,R*)-*p*-MeO-C₆H₄]-18C6] im Kristall.

11. Anwendungen

Die hier zusammengefaßten Erkenntnisse werden bereits angewendet; die Zukunftsaussichten sind überaus günstig.

Die Reinigung von Rezeptormolekülen, die gelegentlich als Öle anfallen, kann zu einer einfachen Aufgabe werden, wenn die Rezeptormoleküle hochkristalline Addukte bilden. In diesem Sinn ist [BH₃NH₃] genutzt worden^[96], um eine große Zahl chiraler Kronenether zu reinigen. Eine andere *selektive* Kristallisationsmethode (Abb. 40) bietet eine neue Möglichkeit^[29] zur Abtrennung von *Kupfer* und *Cobalt*. Das polymere 1:1-Addukt aus [Cu(NH₃)₄(H₂O)][PF₆]₂ und 18C6 ist so stabil, daß es fast quantitativ aus wäßriger Lösung ausfällt, selbst in Gegenwart konkurrierender Ionen wie NH₄⁺ und [Co(NH₃)₆]³⁺.

Selektivität kann auch bei anderen Reaktionstypen beobachtet werden. Enantioselektive Reduktionen prochiraler Phenylketone PhCOR (R = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, etc.) sind beispielsweise mit dem chiralen Addukt (vgl. Abb. 39) aus

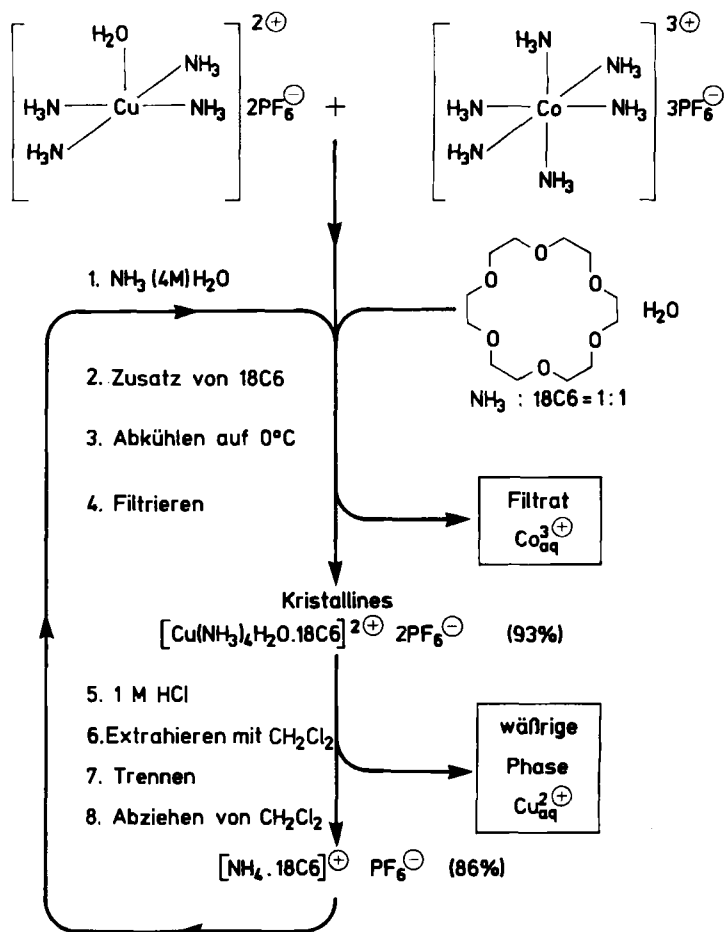


Abb. 40. Kreisprozeß zur Trennung von Kupfer(II) und Cobalt(III).

[BH₃NH₃] und (*R,R,R,R*)-Ph₄-18C6 in Toluol bei –78 bis –40°C durchgeführt worden, wobei die sekundären Benzylalkohole mit 22–67% Überschuß erhalten wurden. Die Ergebnisse konnten durch geänderte Reaktionsbedingungen noch verbessert werden^[97]. In völlig anderem Zusammenhang steht die Möglichkeit, Anionen vom Typ [M(CN)₆]ⁿ⁻ durch geeignete makrocyclische Polyammonium-Rezeptoren gegen Photodissoziation der Liganden zu schützen^[76–78]. Diese Kombination von neuartiger Schutzgruppentechnik und Photochemie könnte neue Synthesewege zu substituierten Cyanokomplexen der Übergangsmetalle eröffnen.

Cyclodextrine finden vielfältige Anwendung. Bei α-Diminruthenium(II)-Komplexen, die phenylsubstituierte Phenanthroline enthalten, wird der angeregte Metall-Ligand-Charge-Transfer-Zustand durch Wechselwirkung mit β-CD vor dem Quenchen mit Sauerstoff geschützt^[98]; dadurch lassen sich die Eigenschaften der Komplexe als Photosensibilisatoren modifizieren. Am wichtigsten dürfte vielleicht die Bildung eines 1:1-Addukts von α-CD und dem Wirkstoff Carboplatin^[99] sein; möglicherweise kann auf dieser Basis ein System zur dosierten Freisetzung dieses vielversprechenden Antikrebsmittels entwickelt werden.

12. Ausblick

Wie in den meisten interdisziplinären Forschungsgebieten sind unvorhersehbare und aufregende Ergebnisse auch

hier nicht schwer zu erhalten, und oft warten angenehme Überraschungen schon hinter der nächsten Biegung des Weges. Die Koordination von Übergangsmetallkomplexen durch Rezeptormoleküle in zweiter Sphäre zu untersuchen, hat sich als lohnend und befriedigend erwiesen. Wir zweifeln nicht daran, daß die Zukunft auf diesem Teilgebiet der Chemie neben gedanklichen und praktischen Herausforderungen auch technisch anwendbare Entdeckungen bringen wird. In einer kürzlich erschienenen Übersicht^[100] blickt Chitt auf *A Half Century of Platinum Metal Chemistry* zurück – auf die Entwicklung einer rein akademischen Domäne zu einem industriell interessanten Gebiet – und stellt schließlich fest:

“Scientific discovery is not yet predictable. If you have an exciting road to follow do not be put off by those who say there is nothing at the end of it; they do not know. Persevere, and enjoy the excitement of exploring the unknown.”

Wir lassen uns vom Lebenswerk dieses Mannes ermutigen und inspirieren, der neben seinen vielen bahnbrechenden Beiträgen zur Koordinationschemie auch die Saat für die Entwicklung der Koordination von kationischen Metallkomplexen der Platingruppe durch Rezeptormoleküle in zweiter Sphäre ausgelegt hat.

Wir möchten unseren zahlreichen Studenten und Mitarbeitern, deren Namen in vielen der Literaturzitate aufgeführt sind, für ihre Beiträge zu diesem Forschungsprogramm danken. Ohne ihre engagierte und enthusiastische Mitarbeit wäre nur ein Bruchteil der hier zusammengefaßten Ergebnisse erzielt worden. Wir danken außerdem ICI plc, Johnson Matthey plc und dem Agricultural and Food sowie dem Science and Engineering Research Council von Großbritannien für Unterstützung. Zu besonderem Dank sind wir Dr. John Kendrick von der New Science Group bei ICI Runcorn für die computergestützte Anfertigung der farbigen Zeichnungen von Kalottenmodellen verpflichtet.

Eingegangen am 28. Oktober 1985 [A 577]
Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Franz P. Schmidchen, Garching

- [1] J. Bjerrum, *Adv. Chem. Ser.* 62 (1967) 178.
- [2] J. F. Stoddart, *Annu. Rep. Prog. Chem. B* 1983 (1984) 353.
- [3] M. L. Bender, M. Komiya: *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin 1978; W. Saenger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 344; J. Szejtli: *Cyclodextrins and their Inclusion Complexes*, Akademiai Kiado, Budapest 1982; R. Breslow, *Chem. Br.* 19 (1983) 126; J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol (Hrsg.): *Inclusion Compounds*, Vol. 1–3, Academic Press, London 1984; M. Dobler: *Ionophores and their Structures*, Wiley, New York 1981; J. W. Westley: *Polyether Antibiotics: Naturally Occurring Acid Ionophores*, Vol. 1, 11, Marcel Dekker, Basel 1982; D. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 364.
- [4] R. M. Izatt, J. J. Christensen (Hrsg.): *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, Academic Press, New York 1978; R. M. Izatt, J. J. Christensen (Hrsg.): *Progress in Macrocyclic Chemistry*, Wiley, New York, Vol. 1 1979; Vol. 2 1981; S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Functional Groups. Supplement E. The Chemistry of Ethers, Crown Ethers, Hydroxyl Groups, and their Sulphur Analogues, Part 1*, Wiley, Chichester 1980; M. Hiraoka: *Crown Compounds*, Elsevier, New York 1982; G. W. Gokel, S. H. Korzeiowski: *Macrocyclic Polyether Synthesis*, Springer, Berlin 1982; F. Vögtle, E. Weber (Hrsg.): *Host-Guest Complex Chemistry. Macrocycles*, Springer, Berlin 1985; P. M. Kechn, S. M. Rosenfield (Hrsg.): *Cyclophanes I and II*, Academic Press, New York 1983; F. Vögtle (Hrsg.): *Cyclophanes I and II (Top. Curr. Chem. 113, 115)*, Springer, Berlin 1983.
- [5] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 612.
- [6] A. Werner, *Ann. Chem.* 386 (1912) 1; *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Vieweg, Braunschweig 1913.
- [7] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45 (1912) 121.
- [8] P. Pfeiffer, K. Quehl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 64 (1931) 2667; 65 (1932) 560.
- [9] S. Kirschner, N. Ahmad, C. Munir, R. J. Pollock, *Pure Appl. Chem.* 51 (1972) 913; A. F. Drake, J. R. Levey, S. F. Mason, T. Prosperi, *Inorg. Chim. Acta* 57 (1982) 151.
- [10] J. M. Smithson, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* 1958, 457.
- [11] J. Chatt, L. A. Duncanson, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1956, 2712.
- [12] J. Chatt, G. J. Leigh, N. Thakkarajan, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3168.
- [13] H. Taube, F. A. Posey, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1463.
- [14] V. M. Nekipelov, K. I. Zamaraev, *Coord. Chem. Rev.* 61 (1985) 185, zit. Lit.
- [15] R. S. Armstrong, M. J. Aroney, R. K. Duffin, H. J. Stootman, R. J. W. Le Fevre, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1973, 1272.
- [16] M. F. Tweedle, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4824; E. Sinn, G. Sim, E. V. Dose, M. F. Tweedle, L. J. Wilson, *ibid.* 100 (1978) 3375.
- [17] D. J. Cram, R. C. Helgeson, L. R. Sousa, J. M. Timko, M. Newcomb, F. de Jong, G. W. Gokel, D. H. Hoffman, L. A. Domeier, S. C. Peacock, K. Madan, L. Kaplan, *Pure Appl. Chem.* 43 (1975) 327.
- [18] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017.
- [19] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* 183 (1974) 803; *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 8.
- [20] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 49; *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 979; 52 (1980) 2303, 2441; in K. J. Laidler (Hrsg.): *IUPAC Frontiers of Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 265.
- [21] J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* 8 (1979) 85; in M. I. Page (Hrsg.): *The Chemistry of Enzyme Action*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 529.
- [22] F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Adv. Phys. Org. Chem.* 17 (1980) 279.
- [23] K. N. Trueblood, C. B. Knobler, D. S. Lawrence, R. V. Stevens, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1355.
- [24] H. M. Colquhoun, G. Jones, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 63.
- [25] Die Koordination von Übergangsmetallkomplexen in zweiter Sphäre ergibt Komplexe von Komplexen. Wir finden es zweckmäßig, diese Komplexe von Komplexen als *Addukte* zu bezeichnen.
- [26] Aus der Röntgen-Strukturanalyse von $[\text{PhCH}_2\text{NH}_2 \cdot 18\text{C}6][\text{SCN}]$ (M. J. Bovill, D. J. Chadwick, I. O. Sutherland, D. Watkin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1980, 1529) und $[\text{PhCOCH}_2\text{NH}_2 \cdot 18\text{C}6][\text{PF}_6]$ (J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Acta Crystallogr. C* 41 (1985) 137) geht hervor, daß das $[\text{RNH}_2]^+$ -Ion sich über dem 18C6-Ring befindet und mit jedem zweiten O-Atom durch Wasserstoffbrücken verbunden ist; der Makrocyclen nimmt die all-*gauche*-Konformation mit pseudo- D_{3d} -Symmetrie an. Diskussion der Struktur des kristallinen Komplexes aus NH_4^+ -Ionen und 18C6 siehe O. Nagano, A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 790; D. A. Pears, J. F. Stoddart, M. E. Fakley, B. L. Allwood, D. J. Williams, noch unveröffentlicht.
- [27] J. D. Dunitz, P. Seiler, *Acta Crystallogr. B* 30 (1974) 2739.
- [28] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 847.
- [29] H. M. Colquhoun, D. F. Lewis, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 607.
- [30] Am Rande sei notiert, daß diese Komplexe 1980 am ICI Corporate Laboratory aus Proben von $[\text{Pt}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2]$ dargestellt wurden, die von Chitts Arbeitsgruppe in The Frythe (ICI) etwa 25 Jahre vorher synthetisiert worden waren.
- [31] In Abschnitt 7 werden wir sehen, daß $[\text{BH}_3\text{NH}_2]$ auch 2:1-Komplexe mit 18C6-Derivaten bilden kann. Man kennt zahlreiche Beispiele (z. B. $[\text{CH}_2(\text{CN})_2 \cdot 18\text{C}6]$ und $[\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot 18\text{C}6]$) für 2:1-Komplexe von 18C6 unter Beteiligung von *Neutral*liganden (J. A. A. de Boer, D. N. Reinhoudt, S. Harkema, G. J. Hummel, F. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4073; A. Elbasouny, H. J. Brügge, K. von Deuten, M. Dikkel, A. Knöchel, K. U. Koch, J. Kopf, D. Melzer, G. Rudolph, *ibid.* 105 (1983) 6568; W. H. Watson, J. Galloy, D. A. Grossie, F. Vögtle, W. M. Müller, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 347). Die bekannte all-*gauche*-Konformation des Makrocyclen mit pseudo- D_{3d} -Symmetrie überwiegt (Ausnahme z. B. $[(\text{PhSO}_2\text{NH}_2)_2 \cdot 18\text{C}6]$). Organische Kationen können ebenfalls 2:1-Komplexe bilden, sofern die positive Formalladung nicht direkt mit der bindenden Gruppe verknüpft ist (z. B. $[(\text{Ph}_2\text{PMe})_2 \cdot 18\text{C}6][\text{PF}_6]$, $[(\text{Ph}_2\text{SMe})_2 \cdot 18\text{C}6][\text{Hg}_2\text{I}_6]$ und $[(\text{PhCOCHPhSMe})_2 \cdot 18\text{C}6][\text{PF}_6]$) (B. L. Allwood, H. M. Colquhoun, J. Crosby, D. A. Pears, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 824; B. L. Allwood, J. Crosby, D. A. Pears, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* 96 (1984) 987 bzw. 23 (1984) 977; D. A. Pears, J. F. Stoddart, J. Crosby, B. L. Allwood, D. J. Williams, noch unveröffentlicht). Die Fähigkeit von 18C6 als zweifacher Rezeptor zeigt sich auch noch anders: Neutrale (z. B. $\text{MeO}_2\text{CC}=\text{CCO}_2\text{Me}$) und kationische (z. B. $[\text{PhCOCH}_2\text{SMe}_2]^+$) organische Moleküle mit zwei bindenden Gruppen können polymere, über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Strukturen mit alternierenden 18C6-Einheiten aufbauen.
- [32] A. W. Prestayko, S. T. Crooke, S. K. Carter (Hrsg.): *Cisplatin. Current Status and New Developments*, Academic Press, New York 1980; P. J. Sadler, *Chem. Br.* 18 (1982) 182; S. J. Lippard, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 209 (1983); K. R. Harrup, *Platinum Met. Rev.* 28 (1984) 14.

- [33] D. R. Alston, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 532.
- [34] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 849.
- [35] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, R. Zarzycki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1051; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. M. Maud, J. F. Stoddart, D. J. Williams, J. B. Wolstenholme, *Isr. J. Chem.* 25 (1985) 15.
- [36] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 851.
- [37] R. M. Costes, G. Folcher, N. Keller, P. Plurien, P. Rigny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11 (1975) 469; P. G. Eller, R. A. Penneman, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2439.
- [38] B. Bombieri, G. de Paoli, A. Cassol, A. Immirzi, *Inorg. Chim. Acta* 18 (1976) L23; R. M. Costes, G. Folcher, P. Plurien, P. Rigny, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12 (1976) 13; J. Klimes, A. Knöchel, G. Rudolph, *ibid.* 13 (1977) 45; G. Bombieri, G. de Paoli, A. Immirzi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (1978) 799.
- [39] A. Knöchel, J. Klimes, J. Oehler, G. Rudolph, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 11 (1975) 787; A. Knöchel, J. Kopf, J. Oehler, G. Rudolph, *ibid.* 14 (1978) 61.
- [40] T. B. Vance, Jr., E. M. Holt, D. L. Varie, S. L. Holt, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 153.
- [41] T. B. Vance, Jr., E. M. Holt, C. G. Pierpont, S. L. Holt, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 150.
- [42] P. Charpin, R. M. Costes, G. Folcher, P. Plurien, A. Navaza, C. de Rango, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 13 (1977) 341.
- [43] U. Russo, A. Cassol, A. Silvestri, *J. Organomet. Chem.* 260 (1984) 69; G. Valle, A. Cassol, U. Russo, *Inorg. Chim. Acta* 82 (1984) 81; P. A. Cusack, B. N. Patel, P. J. Smith, D. W. Allen, I. W. Nowell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1239.
- [44] M. M. Amini, A. L. Rheingold, R. W. Taylor, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7289.
- [45] G. W. Gokel, D. J. Cram, C. L. Liotta, H. P. Harris, F. L. Cook, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2445.
- [46] H. M. Colquhoun, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1426.
- [47] G. L. Blacker, M. D. Nurdyke, T. M. Vickrey, R. A. Bartsch, R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 3310.
- [48] H. D. von Hardt, H.-J. Stoll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 442 (1978) 221.
- [49] H. M. Colquhoun, E. P. Goodings, J. M. Maud, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1140; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 607.
- [50] H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 235; J. F. Stoddart, S. E. Fuller, S. M. Doughty, P. C. Y. K. Ning, D. J. Williams, B. L. Allwood, A. M. Z. Slawin, H. M. Colquhoun in J. Streith, H. Prinzbach, G. Schill (Hrsg.): *Organic Synthesis: an Interdisciplinary Challenge*, Blackwell, Oxford 1985, S. 529; H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [51] G. M. Anderson III, P. A. Kollman, L. N. Dommelsmith, N. K. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2344; L. N. Dommelsmith, T. A. Eaton, N. K. Houk, G. M. Anderson III, R. A. Glennon, A. T. Shulgin, N. Castagnoli, Jr., P. A. Kollman, *J. Med. Chem.* 24 (1981) 114; A. Makriyannis, S. Fesik, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6462; L. I. Kruse, J. K. Cha, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1329; J. D. Mersh, J. K. M. Saunders, S. A. Matlin, *ibid.* 1983, 306.
- [52] J. Pawliszyn, M. M. Szczesniak, S. Scheiner, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 1726.
- [53] E. Dubler, U. K. Haring, K. H. Scheller, P. Baltzer, H. Sigel, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3785.
- [54] J. Uzawa, S. Zushi, Y. Kodama, Y. Fukuda, K. Nishihata, K. Umemura, M. Nishio, M. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 3623.
- [55] T. Endo, M. M. Ito, Y. Yamada, H. Saito, K. Miyazawa, M. Nishio, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1430.
- [56] Y. Kodama, K. Nishihata, M. Nishio, N. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2105.
- [57] H. Sigel, B. E. Fischer, E. Farkas, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 925.
- [58] I. R. Hanson, D. L. Hughes, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 972.
- [59] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 345.
- [60] J. M. Maud, J. F. Stoddart, H. M. Colquhoun, D. J. Williams, *Polyhedron* 3 (1984) 675.
- [61] S. M. Doughty, J. F. Stoddart, H. M. Colquhoun, D. J. Williams, *Polyhedron* 4 (1985) 567.
- [62] G. W. Watt, D. G. Upchurch, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 914.
- [63] R. Foster: *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, London 1969, S. 128; A. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7146.
- [64] B. L. Allwood, H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, R. Zarzycki, noch unveröffentlicht.
- [65] F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, B. L. Allwood, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1681; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, *ibid.* 26 (1985) 1685; B. L. Allwood, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 311; F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, *ibid.* 1985, 314; B. L. Allwood, F. H. Kohnke, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 97 (1985) 584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 581.
- [66] B. L. Allwood, H. M. Colquhoun, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, noch unveröffentlicht.
- [67] D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 821.
- [68] D. R. Alston, J. F. Stoddart, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, noch unveröffentlicht.
- [69] G. H. W. Milburn, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1609.
- [70] D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, noch unveröffentlicht.
- [71] N. W. Alcock, J. M. Brown, J. C. Jeffrey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 829; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 583.
- [72] H. M. Colquhoun, S. M. Doughty, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 97 (1985) 124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 135.
- [73] B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1282.
- [74] B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Sessions, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1262.
- [75] F. Peter, M. Gross, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1067; F. Peter, M. Gross, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J. Electroanal. Chem.* 144 (1983) 279.
- [76] M. F. Manfrin, N. Sabbatini, L. Moggi, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 555.
- [77] M. F. Manfrin, L. Moggi, V. Caselvetro, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [78] V. Balzani, N. Sabbatini, F. Scandola, unveröffentlicht.
- [79] J. M. Lehn, P. Vierling, R. Hayward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 296.
- [80] J. M. Lehn, persönliche Mitteilung.
- [81] J. W. Westley, R. H. Evans, Jr., J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6057.
- [82] J. Shaw, G. W. Everett, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1917.
- [83] B. Siegel, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6869.
- [84] A. Harada, S. Takahashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 645.
- [85] M. F. Czarniecki, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7771; R. Breslow, M. F. Czarniecki, J. Emert, H. Hamaguchi, *ibid.* 102 (1980) 762; R. Breslow, G. Trainor, A. Ueno, *ibid.* 105 (1983) 2739; W. J. le Noble, S. Srivastava, R. Breslow, G. Trainor, *ibid.* 105 (1983) 2739, 2745.
- [86] T. Matsue, D. H. Evans, T. Osa, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3411.
- [87] H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1303; H. Ogino, K. Ohata, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3312.
- [88] D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 97 (1985) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 786.
- [89] D. R. Alston, T. H. Lilley, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1600.
- [90] D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1602.
- [91] Sollte die vorgeschlagene Struktur eines zweikernigen Kupfer(II)-Komplexes von α -CD, bei der benachbarte Glucoseeinheiten in CD durch eine Cu(OH)₂-Cu-Brücke überspannt werden (Y. Matsui, T. Kurita, Y. Date, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 3229; Y. Matsui, T. Kurita, M. Yagi, T. Okayama, K. Mochida, Y. Date, *ibid.* 48 (1975) 2187; Y. Matsui, D. Suemitsu, *ibid.* 58 (1985) 1658), noch durch weitere Strukturbeobachtungen gestützt werden, so wäre dies ein interessantes Beispiel für die Koordination von Kupfer(II) durch α -CD in erster und zugleich in zweiter Sphäre.
- [92] A. Ueno, F. Moriwaki, T. Osa, F. Hamada, K. Murai, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 899.
- [93] D. R. Alston, J. F. Stoddart, J. B. Wolstenholme, B. L. Allwood, D. J. Williams, *Tetrahedron* 41 (1985) 2923.
- [94] B. L. Allwood, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1461.
- [95] J. Crosby, D. A. Pears, J. F. Stoddart, B. L. Allwood, D. J. Williams, noch unveröffentlicht.
- [96] H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, M. K. Williams, B. L. Allwood, D. J. Williams, *J. Inclusion Phenom.* 3 (1985) 355.
- [97] J. Crosby, D. A. Pears, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, B. L. Allwood, D. J. Williams, B. Koppenhöfer, unveröffentlicht.
- [98] J. I. Cline III, W. J. Dressick, J. N. Demas, B. A. DeGraff, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 94.
- [99] D. R. Alston, J. F. Stoddart, Br. Pat.-Anm. 8427747 (2. Nov. 1984).
- [100] J. Chatt, *Platinum Met. Rev.* 29 (1985) 126.