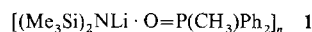


# Ein stabiler Lithiumamid-Methylphosphanoxid-Komplex: Strukturuntersuchungen und MO-Rechnungen zum Mechanismus der Protonenabstraktion durch Alkalimetallreagentien\*\*

David R. Armstrong, Matthew G. Davidson, Robert P. Davies, Helen J. Mitchell, Rachel M. Oakley, Paul R. Raithby, Ronald Snaith\* und Stuart Warren

Alkyl-Lithiumverbindungen ( $\text{RLi}$ ), Lithiumamide ( $\text{R}_2\text{NLi}$ ), und deren Komplexe werden in der organischen Synthese als Standardreagentien zur Deprotonierung von E-H-Einheiten ( $\text{E} = \text{C}, \text{N}, \text{O} \dots$ ) eingesetzt<sup>[1]</sup>. Der Mechanismus derartiger Protonenabstraktionen ist bisher nicht vollständig geklärt. Man nimmt jedoch an, daß der erste Schritt häufig die Koordination der organischen Verbindung (über eine oder mehrere funktionelle Gruppen) an das Lithiumreagens ist<sup>[2]</sup>. Vermutlich befindet sich in einem derartigen Komplex die E-H-Bindung in räumlicher Nähe zum anionischen Zentrum des Reagens und erleichtert somit den Protonentransfer und die Bildung der E-Li-Bindung. Hier stellen wir eine Verbindung vor, anhand derer diese Hypothesen überprüft werden können. Das Methylphosphanoxid  $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_3$ , welches durch  $n\text{BuLi}$  (und auch durch  $t\text{BuLi}$  und  $i\text{Pr}_2\text{NLi}$  (LDA)) in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  lithiiert wird – der erste Schritt der Horner-Wittig-Reaktion<sup>[3]</sup> – wird durch Lithiumbis(trimethylsilyl)amid,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ , nicht metalliert. Stattdessen bildet sich **1**, ein Komplex aus beiden



Reagentien ( $n = 2$  im Festkörper). Die Strukturuntersuchung von **1** zeigt, warum die Deprotonierung in diesem Falle „blockiert“ ist. MO-Rechnungen an einem verwandten Modellsystem,  $\text{H}_2\text{NLi} \cdot \text{O}=\text{P}(\text{CH}_3)_2$ , geben Einsicht in mechanistische und energetische Aspekte der Deprotonierung.

Ein Gemisch aus  $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  löst sich in Toluol/Hexan bei Raumtemperatur. Durch Abkühlen der hellgelben Lösung kristallisiert **1** in hoher Ausbeute. Eine ähnlich hohe Ausbeute erhält man selbst dann, wenn die Lösung zuerst mehrere Stunden auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt wird. Das Addukt **1** wurde mit Elementaranalyse, NMR-Spektroskopie (siehe Experimentelles) und Röntgenstrukturanalyse<sup>[4]</sup> untersucht. Im Festkörper bildet **1** ein dimeres Aggregat (Abb. 1). In Anbetracht der Tatsache, daß  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}]_n$  im Festkörper ein ringförmiges Trimer ( $n = 3$ ), und 1:1-Komplexe mit einzähnigen Lewis-Basen (z.B.  $\text{Et}_2\text{O}$ ) Dimere bildet<sup>[2, 5]</sup>, ist dies nicht besonders überraschend.  $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_3$  fungiert somit als Lewis-Base, obgleich die Verbindung über acide Protonen verfügt, die durch Reagentien wie  $n\text{BuLi}$  bereits bei tiefen Temperaturen abstrahiert werden. Die Projektionsweise von **1** in Abbildung 1 deutet an, warum die Deprotonierung des Liganden blockiert

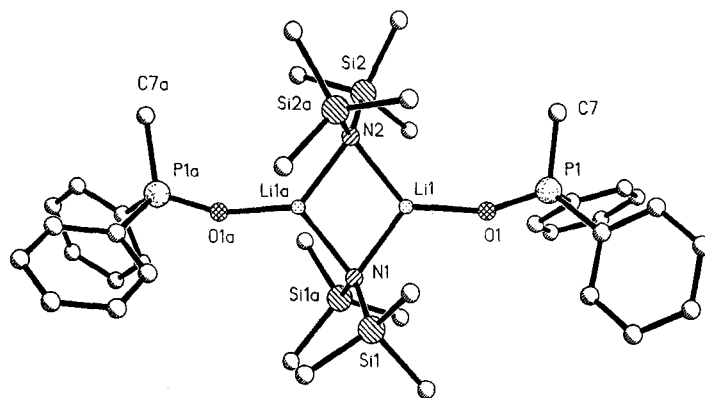


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall mit Blick auf den  $\text{Li}_2\text{N}_2$ -Ring (Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

sein könnte und läßt darüber hinaus die – für uns unerklärliche – *cis*-Anordnung der Methylgruppen des Phosphanoxids erkennen<sup>[6]</sup>.

Zahlreiche publizierte Kristallstrukturen sind für die Diskussion der Struktur von **1** relevant. Die entsprechenden Verbindungen wurden meist durch Umsetzung der organischen Verbindung (z.B. Amin, Imin, enolisierbares Keton) mit dem Metallierungsreagens im Unterschub erhalten. Das im Überschub vorliegende, intakte Edukt fungiert dann gegenüber der metallierten Verbindung als Lewis-Base, wie in monomerem  $[\text{Ph}(2\text{-Pyr})\text{NLi}] \cdot \text{HMPA} \cdot [\text{HN}(2\text{-Pyr})\text{Ph}]$ <sup>[7a]</sup> ( $2\text{-Pyr} = 2\text{-Pyridyl}$ , HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid), in der tetrameren Leiterstruktur  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NLi} \cdot \text{HNC}_5\text{H}_{10}]_4$  ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH} = \text{Piperidin}$ )<sup>[7b]</sup> und der tetrameren Cubanstruktur  $(t\text{Bu}_2\text{C}=\text{NNa})_4 \cdot 2(\text{HN}=\text{C}t\text{Bu}_2)$ <sup>[7c]</sup> sowie in  $[t\text{BuC}(=\text{CH}_2)\text{ONa} \cdot \text{O}=\text{C}(t\text{Bu})\text{CH}_3]_4$ <sup>[7d]</sup>. Diese Strukturen können als Beispiele einer Reaktionskaskade betrachtet werden: Ein bestimmter Anteil des Eduktes ist metalliert, während der verbleibende Anteil an die metallierte Verbindung koordiniert, um nachfolgend metalliert zu werden. Eine grundlegend andere Situation liegt im Falle von **1** vor, wo die im Verhältnis 1:1 eingesetzten Edukte,  $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{O})\text{CH}_3$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ , nicht miteinander reagieren, sondern ein Addukt bilden. Dies zeigt, daß die Komplexbildung zwischen organischem Edukt und Metallierungsreagens der einleitenden Schritt einer Deprotonierung sein könnte. Mit **1** eng verwandt ist der Komplex aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$  und dem potentiell enolisierbaren *tert*-Butylisobutyrat,  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi} \cdot \text{O}=\text{C}(t\text{Bu})\text{OCHMe}_2]_2$ <sup>[8]</sup>. Daß die beiden Komponenten nicht miteinander reagieren, wurde der ungünstigen Lage des Enol-H-Atoms zugeschrieben, welches direkt auf das basische Stickstoffatom gerichtet ist, und im Falle einer Abstraktion keine Delokalisation der negativen Ladung in die  $\pi$ -Orbitale der benachbarten Carbonylgruppe ermöglichen würde. Eine einfachere (und wahrscheinlich allgemeiner) Erklärung ergibt sich unserer Meinung nach für **1**. Wie Abbildung 2a verdeutlicht, kann sich keine der Methyl-C-H-Bindungen des Phosphanoxids dem negativ polarisierten N-Atom der Lithiumamid-Einheit nähern (Winkel:  $\text{Li-O-P } 157.7(3)^\circ$  und  $\text{O-P-C(H)}_3 \ 112.9(2)^\circ$ ). Eine derartige Annäherung wird durch die sperrigen  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Substituenten verhindert, insbesondere durch eine der Methylgruppen des Silylsubstituenten, die zwischen dem  $\text{N}^{\delta-}$ -Atom und der Phosphanoxid-Methylgruppe positioniert ist (Abb. 2b; Hälfte der dimeren Einheit von **1**).

Diese experimentellen Befunde waren der Auslöser für ab-initio-Rechnungen an einer Modellreaktion, der Deprotonierung von  $\text{O}=\text{P}(\text{CH}_3)_2$  durch  $\text{H}_2\text{NLi}$ , die Einblick in den Mecha-

[\*] Dr. R. Snaith, Dr. M. G. Davidson, R. P. Davies, H. J. Mitchell, R. M. Oakley, Dr. P. R. Raithby, Dr. S. Warren  
Department of Chemistry  
University of Cambridge  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1223/336-632

Dr. D. R. Armstrong  
Department of Pure and Applied Chemistry, University of Strathclyde, Glasgow

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom UK Engineering and Physical Sciences Research Council (R.P.D., H.J.M.), vom St. John's College, Cambridge (Forschungsspendium, M.G.D.), von Rhône-Poulenc-Rorer (H.J.M.) und von der Royal Society (Diffraktometer-Tieftemperaturanlage, P.R.R.) gefördert.

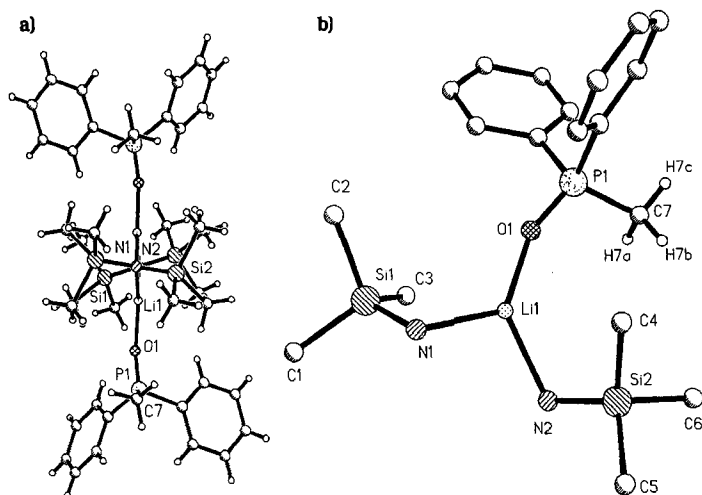


Abb. 2. a) Projektion der Struktur von **1**, welche die Lage der (P)CH<sub>3</sub>-Gruppen bezüglich der N-Atome des Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Rings verdeutlicht. b) Projektion einer Hälfte des dimeren **1**, welche die relativen Positionen der (P)CH<sub>3</sub>- und NSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen zeigt.

nismus und das Energieprofil derartiger Reaktionen gewährt. Die Rechnungen wurden unter Verwendung eines 6-31G-Basissatzes (zusätzlich d-Funktionen auf Phosphor, wenn diese relevant waren)<sup>[9]</sup> mit dem Programmpaket GAMESS durchgeführt<sup>[10]</sup>. Optimierungen wurden ohne Symmetrievorgaben durchgeführt, Energien sind als Gesamtenergien angegeben<sup>[11]</sup>. Zuerst wurden die Edukte – O=P(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>NLi – und die potentiellen Produkte – LiOP(CH<sub>2</sub>)H<sub>2</sub>, ein planarer Ring mit Li-O- und Li-C-Bindungen, sowie NH<sub>3</sub> – optimiert. Eine Komplexbildung zwischen den Edukten, H<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)O · LiNH<sub>2</sub> (Abb. 3a), ist energetisch sehr günstig; der Komplex ist 32.3 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als die separaten Komponenten. Die Rotation der CH<sub>3</sub>-Gruppe ist barriereelos (<0.1 kcal mol<sup>-1</sup>), so Konfiguration beträgt der (C)H ··· N(H<sub>2</sub>)- und der (H<sub>3</sub>)C ··· Li-Abstand 2.368 bzw. 3.383 Å. Abbildung 3b zeigt den berechneten Übergangszustand für die Protonenübertragung. Das zu übertragende Proton der Methylgruppe ist äquidistant (1.376 Å) zwischen C und N in einer nahezu linearen Anordnung (C-H-N 172.1°) positioniert, beträchtlich polarisiert (Ladung: +0.44; +0.17 für die restlichen CH<sub>2</sub>-Protonen), und die Li ··· C-Bindung beginnt sich zu bilden (Li ··· C-Abstand: 3.190 Å). Der Übergang vom Reaktantenkomplex zum Sattelpunkt erfordert lediglich 8.7 kcal mol<sup>-1</sup>. Die Geometrie des Übergangszustandes wird fast ausschließlich durch Verkleinerung des O-Li-N-Winkels erreicht (131.0° im Komplex, 118.2° in der Übergangsstruktur), d. h. größtenteils durch die Orientierung der Li-N-Einheit zum Kohlenstoffatom; der P-O-Li-Winkel verkleinert sich von 127.0° auf 122.1°, der O-P-C-Winkel ändert sich dagegen kaum (115.3° gegenüber 114.0°). Das Produkt der Protonenübertragung ist ein Ammoniak-Komplex des lithiierten Phosphanoxids (Abbildung 3c), der 16.5 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als der Übergangszustand und somit 7.8 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als der Reaktanten-Komplex ist. Die Komplexbildung von NH<sub>3</sub> an das lithiierte Phosphanoxid ist mit einem Energiegewinn von 23.8 kcal mol<sup>-1</sup> verbunden.

Die Ergebnisse der MO-Rechnungen geben – unseres Wissens nach erstmals – einen quantitativen Einblick in das Energieprofil des Protonentransfers zwischen einer aciden organischen Verbindung und einem Lithiumreagens und sind in vielerlei Hinsicht relevant: 1) Für organische Verbindungen, die eine funktionelle Gruppe mit einem elektronegativen Element enthalten, scheint die Koordination an das Lithiumreagens ein

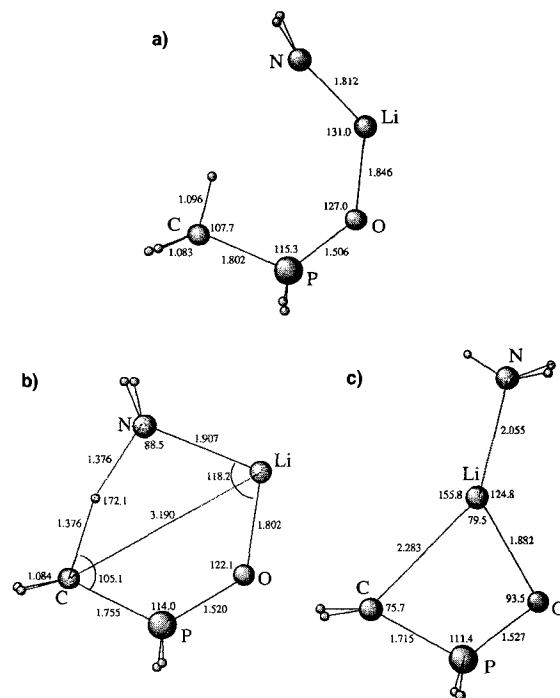


Abb. 3. Mit ab-initio-Methoden optimierte Geometrien der Modellsysteme (Bindungslängen in Å, Winkel in °): a) Reaktanten-Komplex H<sub>2</sub>P(CH<sub>3</sub>)O · LiNH<sub>2</sub>; b) Übergangszustand für den Protonentransfer von CH<sub>3</sub> zu NH<sub>2</sub>; c) Produkt-Komplex H<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)OLi · NH<sub>3</sub>.

wahrscheinlicher, erster Schritt der Reaktionssequenz. 2) Die Aktivierungsenergie für den Protonentransfer der hier untersuchten Modellreaktion ist relativ niedrig, allerdings ist der sterische Anspruch dieses Systems auch minimal. Der Sattelpunkt scheint hauptsächlich durch die Bewegung des anionischen Zentrums des Lithiumreagens zum aciden Proton der organischen Verbindung erreicht zu werden. Man kann sich leicht vorstellen, daß die Aktivierungsenergie im Falle sehr sperriger Gruppen an beiden Zentren (vgl. **1**) enorm hoch ist. 3) Für Lithiumamid-Reagentien wird das primäre Deprotonierungsprodukt sehr wahrscheinlich ein Amin-Komplex sein (MO-Rechnungen zufolge ist die Komplexbildung von NH<sub>3</sub> an das lithiierte Phosphanoxid energetisch stark favorisiert). Beispielsweise wurden mehrere Amin-Lithiumenolat-Komplexe experimentell nachgewiesen<sup>[12]</sup>. Dieser „sekundäre Amin-Effekt“ kann sich einerseits auf die Reaktivität des Lithiumenolats auswirken<sup>[13]</sup> und andererseits zu einer Reprotonierung des Enolats durch das koordinierte Amin und somit zu einer Verminderung der Ausbeute führen<sup>[12a, 13a, c, 14]</sup>. Nach unseren Modellrechnungen ist das durch Ammoniak komplexierte Produkt um lediglich 7.8 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als der anfängliche Reaktant-Amid-Komplex. Die hohe NH<sub>3</sub>-Komplexbildungsenergie (23.8 kcal mol<sup>-1</sup>) spielt für diese Reaktion eine wesentliche Rolle. Schwach komplexierende Amine wie (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH<sup>[13, 14]</sup> könnten somit durchaus die Lage des Gleichgewichtes Reaktant-Amid-Komplex ⇌ Amin-komplexiertes Produkt beeinflussen. In stärkerem Maße als die stereochemischen Charakteristika des isolierten Produktes **1** könnte dies die Ursache dafür sein, daß Ph<sub>2</sub>P(=O)CH<sub>3</sub> durch (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NLi nicht lithiiert wird.

MO-Rechnungen wurden auch für dimere Modellverbindungen, [H<sub>2</sub>NLi · O=P(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, durchgeführt, die eine größere Ähnlichkeit mit **1** aufweisen. Die Resultate sind in Einklang mit jenen für das Monomer und werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

## Experimentelles

Synthese von **1**: Methylphenylphosphanoxid (0.54 g, 2.5 mmol) und Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (0.42 g, 2.5 mmol) wurden in kaltem Hexan/Toluol (5 mL/5 mL) aufgenommen. Nach kurzem Erwärmen der weißen Suspension bildet sich eine hellgelbe Lösung, aus der nach Abkühlen (5 °C, 2 d) **1** in Form farbloser Blöcke kristallisiert. Rohausbeute: 0.68 g, 71 %; Schmp. 148–152 °C; korrekte Elementaranalyse für  $C_{19}H_{31}LiNOPSi_2$ :  $^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 250 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 7.58 (m, 4H), 7.09 (m, 6H), 1.62 (d,  $J$  = 13.2 Hz, 3H,  $Ph_2P(O)CH_3$ ), 0.56 (s, 18H,  $LiN[Si(CH_3)_3]_2$ ).

Eingegangen am 25. Januar 1996 [Z 8753]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Amide · Festkörperstrukturen · Lithiumverbindungen · Phosphorverbindungen

- [1] a) B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, New York, **1988**; b) M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 15, Wiley-Interscience, New York, **1990**; c) L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Springer, Berlin, **1990**; d) P. G. Williard in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**.
- [2] a) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142; b) A. Sekigushi, Y. Sugai, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1144–1146.
- [3] a) A. D. Buss, S. Warren, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 2307–2325; b) A. D. Buss, N. Greeves, R. Mason, S. Warren, *ibid.* **1987**, 2569–2577; c) J. Clayden, S. Warren, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 261–291; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 241–270; d) D. R. Armstrong, D. Barr, M. G. Davidson, G. Hutton, P. O'Brien, R. Snaith, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1996**, eingereicht.
- [4] Kristallstrukturdaten für **1**:  $C_{38}H_{62}Li_2N_2O_2P_2Si_4$ ,  $M$  = 767.08, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a$  = 23.217(5),  $b$  = 11.181(2),  $c$  = 18.351(4) Å,  $\beta$  = 105.98(3)°,  $V$  = 4580(2) Å<sup>3</sup>,  $F(000)$  = 1648,  $\lambda(MoK_{\alpha})$  = 0.71073 Å,  $\mu(MoK_{\alpha})$  = 0.231 mm<sup>-1</sup>,  $T$  = 153(2) K,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.113 Mg m<sup>-3</sup>. Die Datensammlung wurde auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer durchgeführt;  $3.56^\circ \leq \theta \leq 22.50^\circ$ ; 3330 gemessene Reflexe, 2969 unabhängige ( $R_{\text{int}}$  = 0.0556). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen  $F^2$  verfeinert (SHELXL93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert;  $R1$  = 0.0517 für 2320 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $R2$  = 0.181 (alle Daten). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-42“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [5] a) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209; b) D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 398–399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 378–379; c) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302–304; d) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1337–1345.
- [6] In der eng verwandten Struktur von  $[(Me_2Si)_2NLi \cdot O=PPh_3]_2$  weisen zwei der Phenylgruppen die erwartete *trans*-Konfiguration bezüglich des  $(NLi)_2$ -Rings auf: M. G. Davidson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 469–470; b) G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, K. Harms, N. E. S. Nudelman, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1239–1240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1205–1207; c) W. Clegg, M. MacGregor, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *ibid.* **1992**, *104*, 74 bzw. **1992**, *31*, 93–95; d) P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *108*, 462–468.
- [8] P. G. Williard, Q.-L. Liu, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 348–350.
- [9] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261; b) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222; c) J. D. Dill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921–2923.
- [10] a) M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wendoloski, GAMESS NRCC Software-Katalog, Programm-Nr. 2 GOI, Vol. 1, **1980**. b) M. F. Guest, J. Kendrick, S. A. Pope, GAMESS Documentation, Daresbury Laboratory, Warrington, **1983**; c) M. F. Guest, P. Fantucci, R. J. Harrison, J. Kendrick, J. H. van Lenthe, K. Schoeffel, P. Sherwood, GAMESS-UK Daresbury (CFS Ltd, **1993**).
- [11] Absolute Energien [a.u.] der optimierten Verbindungen:  $O=P(CH_3)_2$ , –456.326246;  $H_2NLi$ , –63.030536; Reaktanten-Komplex  $H_2P(CH_3)O \cdot LiNH_2$ , –519.408105; Übergangszustand des Protonentransfers, –519.394259; lithiiertes Phosphanoxid  $LiOP(CH_2)_2H_2$ , –463.217090;  $NH_3$ , –56.165521;  $NH_3$ -Komplex des lithiierten Phosphanoxids, –519.420488.

- [12] a) T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1373–1393; b) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. Van Duyne, J. Clardy, R. T. DePue, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3415–3422; c) S. Buchholz, K. Harms, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 57–58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 72–73.
- [13] a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624–1654; b) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 227–234; c) R. Polt, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2622–2632; d) F. E. Romesberg, M. P. Bernstein, J. H. Gilchrist, A. T. Harrison, D. J. Fuller, D. B. Collum, *ibid.* **1993**, *115*, 3475–3483.
- [14] P. A. Magriotis, K. D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2972–2973.

## Regioisomerie-Einflüsse auf Prozesse im angeregten Zustand eines Cyclodextrins mit gebundenem Luminophor\*\*

Mark A. Mortellaro, Wanda K. Hartmann und Daniel G. Nocera\*

Supramolekulare Topologien können genutzt werden, um neuartige physikalische und chemische Prozesse hervorzurufen. Unter der Vielzahl an Architekturen von Übermolekülen<sup>[1]</sup> sind besonders die zylindrischen Hohlräume von Cyclodextrinen (CDs) eingehend untersucht worden. Die sechs, sieben oder acht  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften D-Glucose-Einheiten ( $\alpha$ -,  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -CD) dieser cyclischen Oligosaccharide bewirken deren Wasserlöslichkeit, während die Innenseite des Zylinders hydrophob und somit zur Substratbindung befähigt ist. Die Hydroxygruppen am äußeren CD-Rand können so derivatisiert werden, daß biomimetische Transformationen an im Hohlraum eingeschlossenen Substraten erleichtert werden<sup>[2]</sup>. Wegen der geringeren Reaktivität der sekundären OH-Gruppen werden meist die primären OH-Gruppen für die Modifizierung eines Cyclodextrins genutzt. Werden jedoch primäre und sekundäre OH-Gruppen mit der gleichen funktionellen Gruppe derivatisiert<sup>[3–5]</sup>, treten substantielle Unterschiede in den thermischen Reaktivitäten auf.

In der jüngeren Vergangenheit wurde die Fähigkeit der CDs zur Steuerung molekularer Prozesse zunehmend auch für Reaktionspfade genutzt, die über angeregte Zustände verlaufen. In Ergänzung zu makromolekularen fluoreszierenden Nachweis-systemen für Ionen<sup>[6]</sup> haben wir<sup>[7]</sup> und andere<sup>[8]</sup> Luminophore an Cyclodextrine angehängt, um Übermoleküle zu erhalten, die bei der Anlagerung neutraler Substrate ein Lumineszenzsignal aussenden. Ein besonders wichtiger Aspekt beim Design photoaktiver CD-Übermoleküle ist die Beantwortung der Frage, ob die in Grundzustandsprozessen so deutlich zutage tretenden Regioisomerie-Einflüsse auf die Reaktivität auch bei Prozessen im angeregten Zustand eine Rolle spielen. Es gibt nur wenige regioisomere, photoaktive Cyclodextrine<sup>[9]</sup>, und bislang sind bei ihnen keine signifikanten Unterschiede in der Photophysik oder Photochemie beobachtet worden. Wir berichten hier über einen ungewöhnlichen Regioisomerie-Einfluß auf die Eigenschaften

[\*] Prof. D. G. Nocera, Dr. M. A. Mortellaro, W. K. Hartmann  
Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)  
Telefax: Int. + 517/353-1793  
E-mail: nocera@slater.cem.msu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research (F49620-94-1-0170) und vom Center for Sensor Materials, einem von der National Science Foundation geförderten material- und ingenieurwissenschaftlichen Zentrum, gefördert.