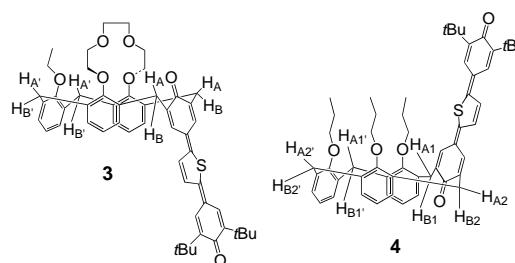
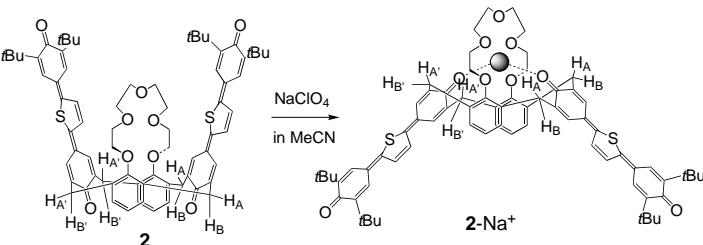
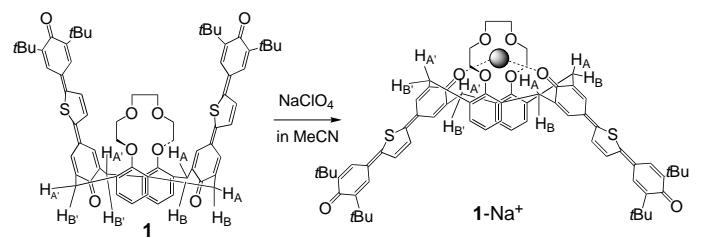


**Calix[4]aren-Kronenether mit dem Thienylenanalogon von *para*-Terphenochinon als Chromophor: Excitonkopplung durch den Raum und multimodale  $\text{Na}^+/\text{K}^+$ -Erkennung\*\***

Kazuko Takahashi,\* Atsushi Gunji,  
Dominique Guillaumont, Fabio Pichierri und  
Shinichiro Nakamura

Calix[4]arene werden in großem Umfang als Grundgerüst oder formgebende Einheit beim Design ionensensitiver molekularer Werte eingesetzt.<sup>[1]</sup> In den neunziger Jahren wurde über Calix[4]arene<sup>[2]</sup> und die elektrochemische Erkennung von Alkalimetallionen durch Chinonderivate von Calix[4]arenen<sup>[3]</sup> berichtet. Dennoch gibt es unseres Wissens bislang keine Veröffentlichungen über Through-Space-Wechselwirkungen zwischen zwei in einem Calixarengerüst eingebauten Chromophoren – obwohl vor kurzem eine Arbeit erschien,<sup>[4]</sup> die sich mit der intramolekularen Elektronenübertragung in Calix[4]arenderivaten befasst –, und multifunktionelle ionensensitive Calixarene, die chromogene und redoxaktive Eigenschaften in einem Molekül vereinigen, sind unbekannt. Die Kombination solcher Eigenschaften könnte einen viel versprechenden Weg zu neuartigen Sensormaterialien eröffnen.

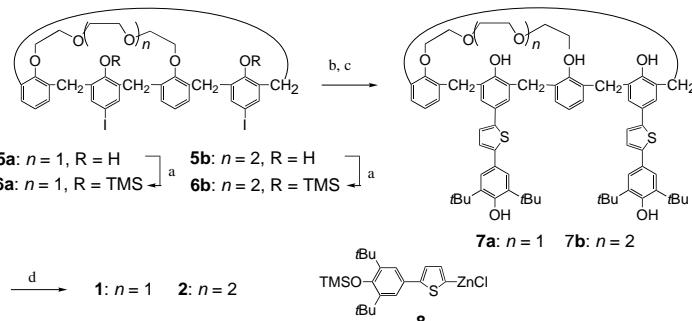
Wir haben die Calix[4]aren-Kronenether **1** und **2** sowie die Referenzverbindungen **3** und **4** hergestellt, da das Thienylenanalogon von *para*-Terphenochinon als Chromophor sehr stark im sichtbaren Bereich absorbiert und in elektrochemischen Reaktionen ein sehr stabiles Radikalanion bzw. -kation liefert.<sup>[5]</sup> Wir fanden, dass die beiden diametral angeordneten Chromophore von **1** und **2** bei der Absorption von sichtbarem Licht eine Through-Space-Excitonkopplung zeigen. Das Übergangsdipolmoment der Excitonkopplung<sup>[6]</sup> wird stark durch eine Konformationsänderung der beiden wechselwirkenden Chromophore beeinflusst. Bei der Komplexierung von  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{K}^+$ -Ionen trat eine bemerkenswerte Konformationsänderung an **1** und **2** auf (Schema 1), die zu einer signifikanten Farbänderung führte. Darüber hinaus können **1**



Schema 1. Die hier beschriebenen Calix[4]aren-Kronenether sowie die Bildung von **1-Na<sup>+</sup>** und **2-Na<sup>+</sup>**.

und **2**  $\text{Na}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Ionen auch elektrochemisch erkennen.<sup>[7]</sup> Damit sind dies die ersten ionensensitiven Wirtmoleküle, die sowohl chromogene als auch elektrochemische Erkennungseigenschaften zeigen.

Bei der Synthese von **1** und **2** gingen wir von den Diiodverbindungen **5a**<sup>[8]</sup> bzw. **5b**<sup>[8]</sup> aus (Schema 2). Die Referenz-Monoheterochinone **3** und **4** wurden in ähnlicher Weise synthetisiert.<sup>[9]</sup>



Schema 2. Synthese der Calix[4]aren-Kronenether **1** und **2**. a) BSA, MeCN,  $\text{CHCl}_3$ , Rückfluss, **5a**: 50 %, **5b**: 50 %; b) **8**, kat.  $\text{Pd}^0$ ,  $\text{THF}$ , 25 °C; c) TBAF,  $\text{THF}$ , 25 °C, **7a**: 31 %, **7b**: 28 %; d)  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C, **1**: 92 %, **2**: quantitativ. BSA = *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid, TMS = Trimethylsilyl, TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid.

[\*] Prof. Dr. K. Takahashi  
Center for Interdisciplinary Research  
Tohoku University  
Sendai 980-8578 (Japan)  
Fax: (+81) 22-217-7810  
E-mail: tkazuko@cir.tohoku.ac.jp

Dr. A. Gunji<sup>[+]</sup>  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Tohoku University  
Sendai 980-8578 (Japan)

Dr. D. Guillaumont, Dr. F. Pichierri, Dr. S. Nakamura  
Yokohama Research Center  
Mitsubishi Chemical Corporation  
Yokohama 227-8502 (Japan)

[+] Gegenwärtige Adresse:  
The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN)  
Wako, 350-0112 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

**4** nimmt im Festkörper und in Lösung eine Partial-Cone-Konformation ein, wie durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> bzw. durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[9]</sup> ermittelt wurde (charakteristische Differenzen der chemischen Verschiebungen der Calixaren-Methylenprotonen:  $\Delta\delta(H_{B1}, H_{A1}) = 0.33 - 0.26$ ,  $\Delta\delta(H_{B2}, H_{A2}) = 0.38 - 0.31$  und  $\Delta\delta(H_{B1}, H_{A1}) \approx \Delta\delta(H_{B2}, H_{A2}) = 1.00 - 0.98$ ). **3** nimmt in Lösung eine Cone-Konformation ein, wie durch die großen Unterschiede der chemischen Verschiebungen belegt wird ( $\Delta\delta(H_B, H_A) = 1.54 - 1.48$  und  $\Delta\delta(H_{B'}, H_{A'}) = 1.22 - 1.21$ ). Dagegen liegt **1** in Lösung in einer 1,3-Alternate-Konformation vor, was sich in kleinen Unterschieden bemerkbar macht ( $\Delta\delta(H_B, H_A) \approx \Delta\delta(H_{B'}, H_{A'}) = 0.29 - 0.18$ ). Dies gilt auch für **2** ( $\Delta\delta(H_B, H_A) \approx \Delta\delta(H_{B'}, H_{A'}) = 0.64 - 0.45$ ).<sup>[11]</sup>

Die Calixaren-Kronenether **1–3** bilden mit  $\text{Na}^+$ -Ionen unter Sättigungsbedingungen 1:1-Komplexe. Für den Komplex **1-Na**<sup>+</sup> ist die Cone-Konformation am stabilsten ( $\Delta\delta(H_B, H_A) \approx \Delta\delta(H_{B'}, H_{A'}) = 1.07 - 1.03$ ), ebenso für **2-Na**<sup>+</sup> ( $\Delta\delta(H_B, H_A) \approx \Delta\delta(H_{B'}, H_{A'}) = 1.13 - 1.10$ ). Die Liganden **1** und **2** unterliegen also bei der Komplexbildung einer Ringinversion aus der 1,3-Alternate-Konformation heraus zur Cone-Konformation; interessanterweise bewegen sich die sterisch anspruchsvollen Chromophore von der Oberseite der Calixaren-Ringebene zur Unterseite.

Die Strukturen von **1** und **1-Na**<sup>+</sup> wurden durch Molekül-orbital(MO)- und Kraftfeld(MM)-Methoden berechnet. Eine Geometrieeoptimierung auf HF/3-21G-Niveau (Gaussian 94<sup>[12]</sup>) wurde zunächst für die freie Form und dann für den  $\text{Na}^+$ -Komplex des Calix[4]aren-Krone-4-derivats von 1,3-Bis(*para*-benzochinonmethid) durchgeführt.

Daraufhin wurden unter Erhalt der MO-optimierten Struktur die Methidgruppen durch 2-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadien-1-yliden)-2,5-dihydrothiophen-5-ylidengruppen ersetzt und dann die MM-Optimierung durchgeführt.<sup>[13]</sup> Die so ermittelte 1,3-Alternate-Konformation von **1** und die stark abgeflachte Cone-Konformation von **1-Na**<sup>+</sup> sind in Abbildung 1 gezeigt. In der optimierten Cone-Struktur von **1-Na**<sup>+</sup> liegt das  $\text{Na}^+$ -Ion im Mittelpunkt der Kronenetherbrücke, 2.3 Å von den vier Kronen-O-Atomen entfernt und 2.2 Å von den Chinon-O-Atomen.

Während das Monoheterochinon **3** im UV/Vis-Spektrum lediglich eine intensive Absorptionsbande bei 568 nm zeigt (Abbildung 2a), hat das Bis(heterochinon) **1** im sichtbaren

Bereich zwei Absorptionsbanden bei 540 und 579 nm, von denen die erste intensiver ist (Abbildung 2b).<sup>[9]</sup> Nach Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  zu einer Acetonitrillösung von **1** erhöhte sich die Intensität der längerwelligen Bande, und die der kurzweligen verringerte sich; gleichzeitig erschien eine neue, schwache

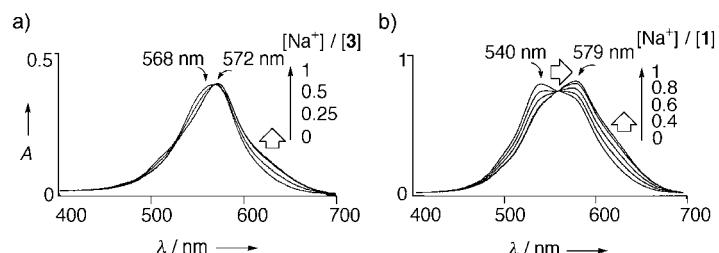


Abbildung 2. Spektroskopische Änderungen bei Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  zu einer Lösung von a) **3** und b) **1** in MeCN.  $A = \text{Absorption}$ .

Banden bei ca. 630 nm (Abbildung 2b). Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von Lila nach Blau. Dies wird durch INDO/s-Rechnungen<sup>[14]</sup> von **1** und **1-Na**<sup>+</sup> auf Grundlage der MO-MM-optimierten Strukturen bestätigt, wobei eine Through-Space-Excitonkopplung zwischen den beiden diametral angeordneten Chromophoren in Betracht gezogen wurde. Es besteht eine recht gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten von  $\lambda 1_{\max}$  und  $\lambda 2_{\max}$  sowie für die Umkehrung der Extinktionskoeffizienten bei der Komplexbildung (Tabelle 1).<sup>[15]</sup>

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete<sup>[a]</sup> spektroskopische Daten der Calix[4]arenchinone **1** und **3** sowie ihrer  $\text{Na}^+$ -Komplexe.

Verbindung	Berechnet				Beobachtet (in MeCN)			
	$\lambda 1_{\max}$ <sup>[b]</sup>	$f$	$\lambda 2_{\max}$ <sup>[b]</sup>	$f$	$\lambda 1_{\max}$ <sup>[b]</sup>	$\epsilon$	$\lambda 2_{\max}$ <sup>[b]</sup>	$\epsilon$
<b>1</b>	555	0.68	493	4.78	579	105 758	540	118 856
<b>1-Na</b> <sup>+</sup>	575	3.12	515	1.99	579	124 546	540	97 396
$\lambda_{\max}$ <sup>[b]</sup>	$f$				$\lambda_{\max}$ <sup>[b]</sup>	$\epsilon$		
<b>3</b>	529	2.56			568	81 127		
<b>3-Na</b> <sup>+</sup>	549	2.54			572	83 129		

[a] INDO/s-Berechnung. [b] In nm.

In excitongekoppelten Systemen<sup>[6]</sup> spaltet der angeregte Zustand aufgrund der Wechselwirkung zwischen den beiden Übergangsdipolmomenten auf (gegenphasige ( $\alpha$ -Zustand) und gleichphasige ( $\beta$ -Zustand) Mischung der Übergangsdipolmoment-Vektoren), was an der Aufspaltung der Absorptionsbande sichtbar wird. Nach den Ergebnissen der INDO/s-Rechnung ist die Aufspaltung der Absorptionsbande in der Tat auf die Mischung von zwei einzelnen Übergangsdipolmomenten,  $\mu_{\text{chrom}1}$  und  $\mu_{\text{chrom}2}$ , zurückzuführen, was bedeutet, dass eine Excitonkopplung stattfindet. Die beiden Dipolmomentvektoren liegen nahezu in den Molekülebenen des jeweiligen Chromophors – damit bestimmt der Winkel zwischen den beiden Chromophoren die relative Intensität der Absorptionsbanden. Der Winkel zwischen  $\mu_{\text{chrom}1}$  und  $\mu_{\text{chrom}2}$  kann für die  $\text{Na}^+$ -freie Form von **1** in der 1,3-Alternate-Konformation zu  $43^\circ$  geschätzt werden.

Nach der Theorie der Excitonkopplung wird bei Winkeln kleiner als  $90^\circ$  – wie es hier der Fall ist – die Mischung der  $\alpha$ -

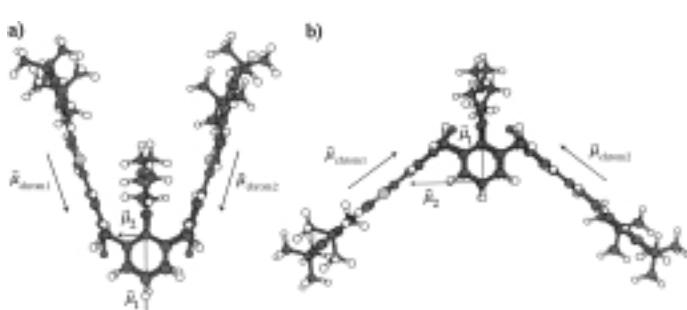


Abbildung 1. Molekülstrukturen von a) **1** und b) **1-Na**<sup>+</sup> (Seitenansicht) mit Darstellung der Übergangsdipolmomente.

Zustände energetisch stabiler als die der  $\beta$ -Zustände. Der Übergang zum  $\beta$ -Zustand bei kürzerer Wellenlänge erlaubt eine intensivere Bande als der zum  $\alpha$ -Zustand bei längerer, da die Intensität dem Quadrat der Vektoren proportional ist. Dagegen beträgt der Winkel zwischen  $\mu_{\text{chrom}1}$  und  $\mu_{\text{chrom}2}$  ungefähr  $106^\circ$  für das konische **1**-Na<sup>+</sup>, mithin also mehr als  $90^\circ$ . In diesem Fall wird der  $\beta$ -Zustand stabiler als der  $\alpha$ -Zustand, und die längerwellige Bande ist intensiver. Dies erklärt die Umkehrung der Intensitäten der beiden Maxima beim Übergang von **1** zu **1**-Na<sup>+</sup> (Abbildung 2 b).

Das Krone-5-überbrückte Bisheterochinon **2** zeigt ebenso zwei Absorptionsmaxima (bei 542 und 577 nm; Abbildung 3). Obwohl die Umkehrung der relativen Intensitäten beim Übergang von **2** nach **2**-Na<sup>+</sup> nicht so ausgeprägt ist wie bei

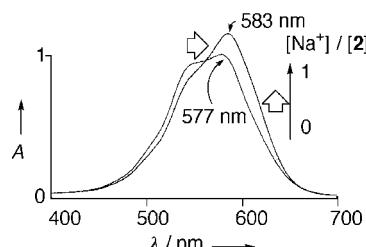


Abbildung 3. Spektroskopische Änderungen bei Zugabe von NaClO<sub>4</sub> zu einer Lösung von **2** in MeCN.  $A$  = Absorption.

**1**, wird doch das Auftreten von Excitonkopplung durch die Form der in Abbildung 3 gezeigten Spektren stark gestützt.

Die INDO/s-Rechnungen für die Monochinone **3** und **3**-Na<sup>+</sup><sup>[16]</sup> ergaben lediglich ein Absorptionsmaximum und spiegelten die experimentellen Werte recht gut wider (Tabelle 1). Das Auftreten von Excitonkopplung bei **1** und **2** zeigt, dass die konformative Fixierung dieser Verbindungen sogar in Lösung recht gut zu sein scheint. Dies ist die erste Beobachtung einer Through-Space-Dipolwechselwirkung zwischen zwei Chromophoren in Calixarensystemen.

Selbst bei einer Zugabe von 18 Äquivalenten KPF<sub>6</sub> wurden keine signifikanten Änderungen der Spektren von **1** und **3** beobachtet. Allerdings gab es deutliche Änderungen im Spektrum, ähnlich wie in Abbildung 3 zu sehen, wenn man ein Äquivalent KPF<sub>6</sub> zu **2** gab. Tatsächlich zeigten die Krone-4-überbrückten Calixarene **1** und **3** eine 100- bis 1000-fach höhere Selektivität für Na<sup>+</sup> gegenüber K<sup>+</sup> als das Krone-5-überbrückte **2** mit seinem größeren ionophoren Hohlraum (Tabelle 2).

Bei Zugabe von NaPF<sub>6</sub> verschob sich das erste Halbwellen-Reduktionspotential  $E_{\text{red}}^1$  von **1**, **3** und **2** anodisch (stabilisierende Verschiebung) um  $\Delta E = 250$ , 250 bzw. 170 mV (Tabelle 3).

Tabelle 2. Assoziationskonstanten  $K$ <sup>[a]</sup> für die 1:1-Komplexe von **1**–**3** mit Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup>, bestimmt durch UV/Vis-Titration in MeCN bei Raumtemperatur.

Verbindung	$K(\text{Na}^+)$	$K(\text{K}^+)$
<b>3</b>	$> 1.2 \times 10^6$	$7.0 \times 10^2$
<b>1</b>	$> 1.2 \times 10^6$	$4.7 \times 10^3$
<b>2</b>	$> 1.2 \times 10^6$	$> 1.2 \times 10^6$

[a] Aus den UV/Vis-Daten durch nichtlineare Regression erhalten.

Tabelle 3. Redoxpotentiale  $E$  [V]<sup>[a]</sup> der Calix[4]arene **1**–**4** und die anodischen Verschiebungen  $\Delta E$  [mV] in Gegenwart von 5 Äquiv. NaPF<sub>6</sub> oder KPF<sub>6</sub> in PhCN.

Verbindung		$E_{\text{1}}^{\text{red}}$	$E_{\text{2}}^{\text{red}}$	$E_{\text{pl}}^{\text{ox}}$
<b>4</b>	$E(\text{frei})$	–0.51	–0.76	+1.23
<b>4</b>	$\Delta E(\text{Na}^+)$ <sup>[b]</sup>	200	240	10
<b>3</b>	$E(\text{frei})$	–0.50	–0.70	+1.21
<b>3</b>	$\Delta E(\text{Na}^+)$ <sup>[b]</sup>	250	170	160
<b>1</b>	$E(\text{frei})$	–0.52	–0.68	+1.21
<b>1</b>	$\Delta E(\text{Na}^+)$ <sup>[b]</sup>	250	170	160
<b>1</b>	$\Delta E(\text{K}^+)$ <sup>[c]</sup>	150	100	130
<b>2</b>	$E(\text{frei})$	–0.51	–0.68	+1.30
<b>2</b>	$\Delta E(\text{Na}^+)$ <sup>[b]</sup>	170	100	30
<b>2</b>	$\Delta E(\text{K}^+)$ <sup>[c]</sup>	140	90	20

[a] 0.1M TBAP,  $E$  gegen SCE, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV s<sup>–1</sup>.  $E_{\text{1}}^{\text{red}}$  und  $E_{\text{2}}^{\text{red}}$  ist das erste bzw. zweite Halbwellen-Reduktionspotential;  $E_{\text{pl}}^{\text{ox}}$  ist das erste Oxidationspeakpotential. [b] In Gegenwart von 5 Äquiv. NaPF<sub>6</sub>. [c] In Gegenwart von 5 Äquiv. KPF<sub>6</sub> in PhCN/MeCN 5:1.

Abbildung 3). Interessanterweise wurde eine ähnliche anodische Verschiebung bei **4** beobachtet, obwohl die Assoziationskonstante des nicht kronenüberbrückten **4** mit Na<sup>+</sup> mehr als 10<sup>4</sup>-fach kleiner ist als die des Krone-4-überbrückten **3**. Dies deutet darauf hin, dass eine signifikante Verstärkung der Bindung von Na<sup>+</sup> auftritt, wenn die Chromophore zu den entsprechenden Radikal-anionen reduziert wurden – mit anderen Worten: Die Komplexe mit den Alkalimetallionen sind im Radikal-anionischen Zustand thermodynamisch viel stabiler als im Neutralzustand. Daher kann **4** aufgrund des signifikanten Unterschieds der Bindung im Neutralzustand und Radikal-anionischen Zustand als ein redoxschaltbarer Na<sup>+</sup>-Transport-vermittler wirken. Bezüglich der  $\Delta E$ -Werte ihres Reduktionspotentials ist die elektrochemische Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-Selektivität von **1** trotzdem höher als die von **2**.

Falls eine unvorteilhafte Wechselwirkung zwischen einem eingeschlossenen, positiv geladenen Na<sup>+</sup>- oder K<sup>+</sup>-Ion und den Heterochinoneinheiten in ihrer Radikalkationenform vorliegt, kann eine deutlich erschwerende Bindung der Alkalimetallionen erwartet werden, wenn die Chromophore oxidiert sind. Wie allerdings Tabelle 3 erkennen lässt, werden große anodische Verschiebungen (Destabilisierungsverschiebungen) der Oxidationspotentiale  $E_{\text{pl}}^{\text{ox}}$  um  $\Delta E = 160$  mV für **3** und **1** beobachtet, wenn ein Na<sup>+</sup>-Ion gebunden wird. Dies deutet darauf hin, dass die Bindungsfähigkeiten der Krone-4-Brücken in **3** und **1** für Na<sup>+</sup>-Ionen so stark sind, dass die benachteiligte Wechselwirkung leicht überspielt werden kann. Die relativ kleinen anodischen Verschiebungen von  $E_{\text{pl}}^{\text{ox}}$  von **2** können einer schwachen destabilisierenden Wechselwirkung zugeschrieben werden, die auf einen lockeren Kontakt zwischen dem eingeschlossenen Na<sup>+</sup>- oder K<sup>+</sup>-Ion und den Carbonyl-Sauerstoffatomen des Radikalkations der Heterochinoneinheiten von **2** zurückzuführen ist. Somit ist das Krone-4-überbrückte **1** ein neuartiges Wirtmolekül, das Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup> über die Induktion einer ausgeprägten anodischen Verschiebung nicht nur des Reduktions- sondern auch des Oxidationspotentials unterscheidet.

Eingegangen am 11. November 1999,  
ergänzte Fassung am 13. April 2000 [Z 14276]

- [1] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745; S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8933–8968.
- [2] Y. Kubo, S. Tokita, Y. Kojima, Y. T. Osano, T. Matsuzaki, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3758–3765; A. M. King, C. P. Moore, K. R. S. A. Sandanayake, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 582–584; S. Shinkai, K. Araki, J. Shibata, D. Tsugawa, O. Manabe, *Chem. Lett.* **1989**, 931–934.
- [3] a) M. G. Kaifer, P. A. Reddy, C. D. Gutsche, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3580–3587; b) P. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew, P. A. Gale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2207–2208; c) H. Yamamoto, K. Ueda, H. Suenaga, T. Sakaki, S. Shinkai, *Chem. Lett.* **1996**, 39–40.
- [4] A. Harriman, M. Hissler, P. Jost, G. Wipff, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 14–27.
- [5] K. Takahashi, T. Suzuki, K. Akiyama, Y. Ikegami, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4576–4583; K. Takahashi, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 127–134.
- [6] N. Harada, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 230–232; N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy—Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1983**, S. 88–91, 309–318.
- [7] Die selektive Erkennung von  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  ist in der biologischen Chemie eine sehr wichtige Fähigkeit von Ionophoren; siehe z. B. A. Casnai, A. Pochini, R. Ungaro, C. Bocchi, F. Ugozzoli, R. J. M. Egberink, H. Struijk, R. Lugtenberg, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 436–445.
- [8] A. Gunji, K. Takahashi, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 3933–3941.
- [9] Die Verbindungen **1–4** wurden als 1:1-Gemische von Isomeren mit unterschiedlicher Orientierung der S-Atome des Chromophors synthetisiert; es wurden vier unterscheidbare *tBu*-Signale, vier unterscheidbare Signale der chinoiden Ringprotonen  $\alpha$ -ständig zu  $\text{CH}_2$  für **1** und vier unterscheidbare Signale von Thienylringprotonen für **2** in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren beobachtet (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS). Alle spektroskopischen Daten wurden von den Mischungen erhalten. **1**: Schmp. 128–129 °C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.340, 1.342, 1.36, 1.37 (4  $\times$  s, jeweils 9H, *tBu*), vier Paare von Dubletts bei 3.58, 3.59, 3.61, 3.63 ( $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{A}'$ ) und bei 3.81, 3.84, 3.84, 3.87 ( $\text{H}_\text{B}$ ,  $\text{H}_\text{B}'$ ,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 14 Hz); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1590  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 579 (5.02), 540 (5.08), 496 sh (4.59), 349 (4.24), 332 (4.09), 284 (4.18), 273 (4.20), 262 (4.18); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1129 (100) [ $\text{M}^+ + \text{Na}^+$ ], 1108 (61) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 1106 (23) [ $\text{M}^+$ ]. **2**: Schmp. 223–225 °C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.37, 1.38, (zwei Singulets, jeweils 18H, *tBu*), 3.36 und 3.40 ( $\text{H}_\text{A}$ ,  $\text{H}_\text{A}'$ ,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 14 Hz), 3.85–4.00 ( $\text{H}_\text{B}$ ,  $\text{H}_\text{B}'$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1593  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 577 (5.06), 542 (5.05), 499 sh (4.63), 350 (4.26), 336 sh (4.19), 298 (4.06), 283 (4.09), 274 (4.11); FAB-MS:  $m/z$  (%): 1154 (100) [ $\text{M}^+ + 4$ ], 1153 (54) [ $\text{M}^+ + 3$ ], 1150 (5) [ $\text{M}^+$ ]. **3**: Schmp. 240–241 °C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.32, (s, 9H, *tBu*), 1.37, (s, 9H, *tBu*), zwei Paare von Dubletts bei 2.93 oder 2.96 ( $\text{H}_\text{A}$ ) und 4.44 oder 4.47 ( $\text{H}_\text{B}$ ,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 16 Hz), zwei Paare von Dubletts bei 3.24 und 3.24 ( $\text{H}_\text{A}'$ ) und 4.45 oder 4.46 ( $\text{H}_\text{B}'$ ,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 14 Hz); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1589  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 568 (4.91), 488 sh (4.07), 347 (3.97), 334 sh (3.89), 281 sh (3.83), 273 (3.86), 263 (3.84); FAB-MS:  $m/z$  (%): 873 (39) [ $\text{M}^+ + \text{Na}^+$ ], 852 (100) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 850 (8) [ $\text{M}^+$ ]. **4**: Schmp. 252–253 °C;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  = 1.37 (s, 9H, *tBu*), 1.39 (s, 9H, *tBu*), vier Paare von Dubletts der Methylenprotonen bei 3.48 ( $\text{H}_\text{A1}$ ), 3.43 ( $\text{H}_\text{A2}$ ,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 12 Hz), 3.74–3.81 ( $\text{H}_\text{B1}$ ,  $\text{H}_\text{B2}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.09 und 3.10 ( $\text{H}_\text{A1}'$ ,  $\text{H}_\text{A2}'$ ), 4.08 oder 4.09 ( $\text{H}_\text{B1}'$ ,  $\text{H}_\text{B2}'$ ,  $^2J(\text{H},\text{H})$  = 13 Hz); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1591  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 566 (4.74), 509 sh (4.28), 350 (3.73), 334 (3.65), 294 (3.66), 277 (3.77), 272 (3.78); FAB-MS:  $m/z$  (%): 836 (100) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 834 (7) [ $\text{M}^+$ ].
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **4**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z$  = 4,  $a$  = 15.684(4),  $b$  = 10.589(4),  $c$  = 29.278(4) Å,  $\beta$  = 96.52(2)°,  $V$  = 4830(2) Å<sup>3</sup> ( $R$  = 0.114 und  $R_w$  = 0.140 für 2393 beobachtete Reflexe mit  $I > 3.00\sigma(I)$ ). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-137583“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Die Verbindungen **1–4** liegen nicht als Gemische unterschiedlicher Konformere vor. Dies wurde durch NMR-spektroskopische Analysen nachgewiesen (DEPT-, HMQC-, HMBC-,  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY- und  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -COSY-Experimente).
- [12] Gaussian 94, Revision C.3: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [13] Die MM-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Cerius 2 Graphics unter Verwendung des Universalkraftfelds (UFF) durchgeführt.
- [14] J. E. Ridley, M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *32*, 111; A. D. Bacon, M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta* **1979**, *53*, 21. Das  $\text{Na}^+$ -Ion wurde bei der Berechnung der komplexierten Formen berücksichtigt. Die CI-Rechnung basiert auf allen Anregungen von den 29 höchsten besetzten Molekülorbitalen bis zu den 29 niedrigsten unbesetzten Orbitalen zusammen.
- [15] Zusätzlich zu den in Tabelle 1 aufgeführten Absorptionsbanden ergab sich ein neuer verbotener Übergang, der der schwachen Absorptionsbande bei 630 nm (Abbildung 2) zugeordnet werden konnte, für **1**- $\text{Na}^+$  und **3**- $\text{Na}^+$ , allerdings nur dann, wenn das  $\text{Na}^+$ -Ion bei der INDO/s-Rechnung berücksichtigt wurde. Diese schwache Bande könnte auf die Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem eingeschlossenen Alkalimetallion und den Carbonylgruppen der Heterochinone zurückzuführen sein.
- [16] Stabile Cone-Konformationen wurden sowohl für **3** als auch für **3**- $\text{Na}^+$  mit der gleichen Methode wie für **1** und **1**- $\text{Na}^+$  optimiert.

## In-situ- $^1\text{H}$ -MAS-NMR-spektroskopische Beobachtung von Protonenspezies auf einem molybdänmodifizierten H-ZSM-5-Katalysator zur „Dehydroaromatisierung“ von Methan\*\*

Ding Ma, Yuying Shu, Weiping Zhang, Xiuwen Han, Yide Xu und Xinhe Bao\*

Zeolithe und oxidmodifizierte Zeolithe finden breite Anwendung als Katalysatoren für die Aromatisierung leichter Paraffine.<sup>[1, 2]</sup> Es wird allgemein angenommen, dass saure Zentren des Zeoliths sowie Dehydrierungsstellen der Metall-oxidkomponente eine wichtige Rolle bei der Aktivierung des Paraffins und der folgenden Aromatisierung spielen. 1993 haben wir erstmals darüber berichtet, dass das sehr stabile

[\*] Prof. Dr. X. Bao, D. Ma, Y. Shu, W. Zhang,  
Prof. X. Han, Y. Xu  
State Key Laboratory of Catalysis  
Dalian Institute of Chemical Physics  
Dalian 116023 (China)  
Fax: (+86) 411-4694447  
E-mail: xhba@ms.dicp.ac.cn

[\*\*] Wir bedanken uns für die Unterstützung des chinesischen Ministeriums für Wissenschaft und Technik und der chinesischen Stiftung für Naturwissenschaften.