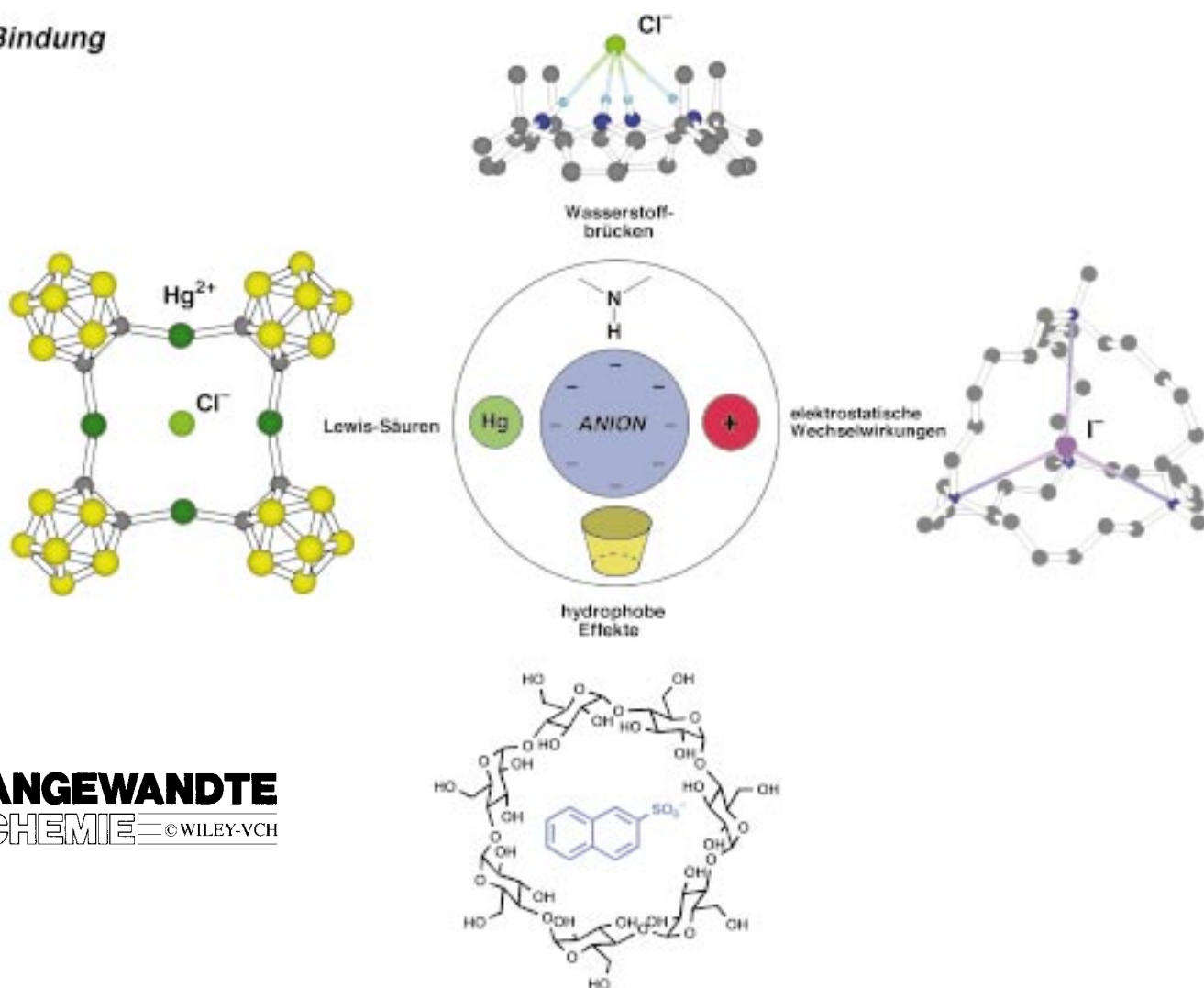
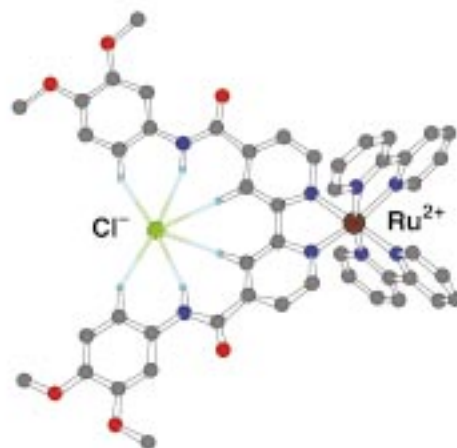
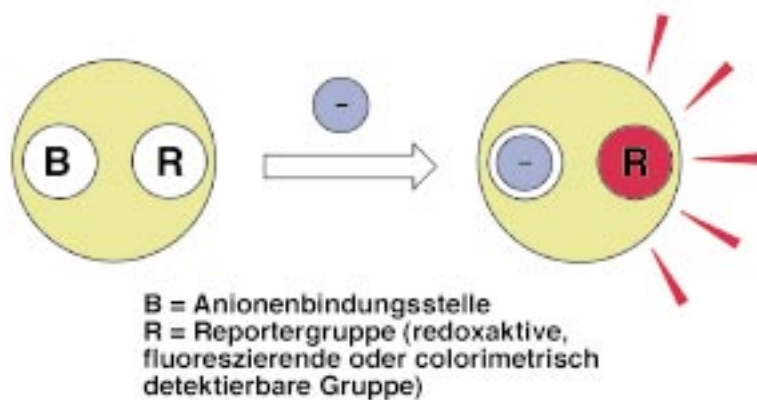


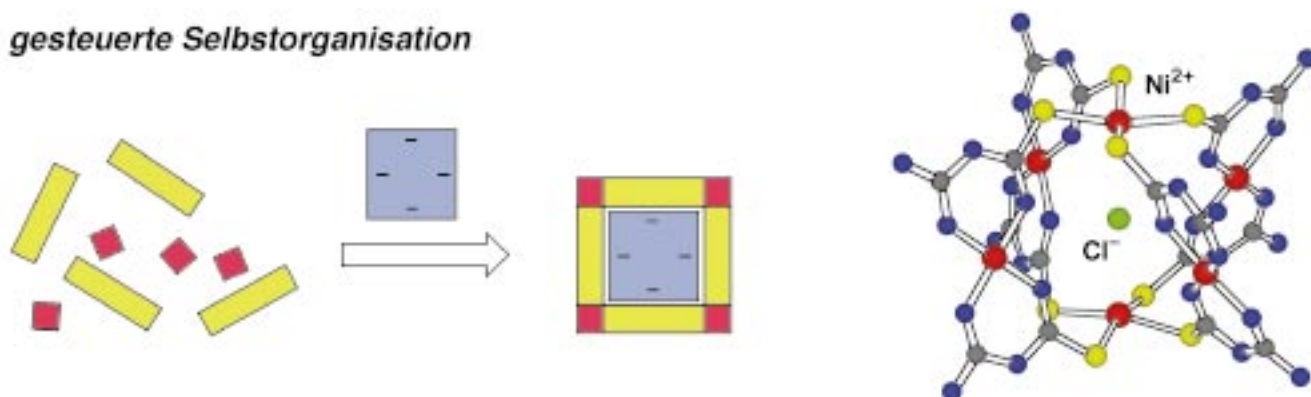
Bindung



Nachweis



gesteuerte Selbstorganisation



Erkennung und Nachweis von Anionen: gegenwärtiger Stand und Perspektiven

Paul D. Beer* und Philip A. Gale*

Die Chemie der Anionenerkennung hat sich seit ihren Anfängen in den späten sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts stark entwickelt. Anfangs waren nur positiv geladene Ammonium-Cryptanden als Rezeptoren für Halogenid-Ionen bekannt. Nun, am Ende des Millenniums, sind eine Vielzahl geladener und neutraler, cyclischer und acyclischer, anorganischer

und organischer supramolekularer Wirte für die selektive Komplexierung, den Nachweis und die Trennung anionischer Gastmoleküle verfügbar. Bei der Anionenerkennung spielen Solvationseffekte und der pH-Wert eine entscheidende Rolle. In jüngerer Zeit wurden wichtige Fortschritte bei Synthesen mit anionischen Templaten, der durch Anionen gesteuerten Selbst-

organisation, der Ionenpaarerkennung und der Funktion von Anionen bei der supramolekularen Katalyse erzielt.

Stichwörter: Anionen • Makrocyclen • Molekulare Erkennung • Selbstorganisation • Sensoren • Supramolekulare Chemie

1. Einleitung

Die Chemie der Anionenerkennung basiert auf Arbeiten, die in den späten sechziger Jahren und damit zu einer Zeit durchgeführt wurden, zu der Pedersen über die Synthese und die Koordinationschemie von Kronenethern und Lehn erstmals über die Koordination von Kationen durch Cryptanden berichteten. In den siebziger Jahren fand die Koordinationschemie von Metallkationen der Gruppen 1 und 2 sowie des Ammonium-Ions die größte Beachtung, daher ist die Kationenerkennung heute ein weit entwickeltes Gebiet der supramolekularen Chemie. Die Koordinationschemie von Anionen wurde dagegen (von wenigen bemerkenswerten Ausnahmen abgesehen) kaum beachtet, und erst in den letzten 20 Jahren widmete man sich dieser Thematik intensiver.^[1] Für die plötzliche Zunahme des Interesses an diesem Gebiet der Koordinationschemie gibt es einige Gründe. So kommen Anionen überall in biologischen Systemen vor, tragen die genetische Information (DNA ist ein Polyanion), und die

Mehrzahl der Enzymsubstrate und Cofaktoren sind anionisch. Ein bekanntes Beispiel ist die Carboxypeptidase A,^[2] ein Enzym, das sich durch die Bildung einer Arginin-Aspartat-Salzbrücke an die C-terminale Carboxylatgruppe von Polypeptiden koordiniert und die Hydrolyse dieses Restes katalysiert. Die Bindung über eine Salzbrücke tritt auch bei Zinkfinger/DNA-Komplexen^[3] und bestimmten RNA-Protein-Wechselwirkungen auf.^[4] Anionen spielen auch eine Rolle in der Medizin und der Katalyse. Darüber hinaus wurden einige Anionen mit der Eutrophierung von Flüssen (durch übermäßigen Einsatz von Phosphatdüngern)^[5] und der Carcinogenese (durch Nitratmetabolite) in Verbindung gebracht.^[6] Ferner ist die Bildung von Pertechnetat bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (und seine anschließende Einleitung in die Weltmeere) aus Umweltschutzgründen bedenklich.

Das Design von Rezeptoren für Anionen ist aus mehreren Gründen besonders schwierig. Anionen sind größer als die jeweils isoelektronischen Kationen (Tabelle 1)^[7] und weisen deshalb ein kleineres Verhältnis von Ladung zu Radius auf. Bindende elektrostatische Wechselwirkungen sind daher weniger stark als bei den kleineren Kationen. Außerdem können Anionen bei niedrigem pH-Wert protoniert werden und so

Tabelle 1. Vergleich der Radien r isoelektronischer Kationen und Anionen in oktaedrischer Umgebung.^[7]

Kation	r [Å]	Anion	r [Å]
Na ⁺	1.16	F ⁻	1.19
K ⁺	1.52	Cl ⁻	1.67
Rb ⁺	1.66	Br ⁻	1.82
Cs ⁺	1.81	I ⁻	2.06

[*] Prof. P. D. Beer
Department of Chemistry
University of Oxford
Inorganic Chemistry Laboratory
South Parks Road, Oxford, OX1 3QR (Großbritannien)
Fax: (+44) 1865-272690
E-mail: paul.beer@chem.ox.ac.uk
Dr. P. A. Gale
Department of Chemistry
University of Southampton
Highfield, Southampton, SO17 1BJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 23-8059-6805
E-mail: philip.gale@soton.ac.uk

ihre negative Ladung verlieren, Rezeptoren müssen daher im pH-Fenster ihres Zielanions aktiv sein. Schließlich weisen Anionen vielfältige Molekülgeometrien auf (Abbildung 1),

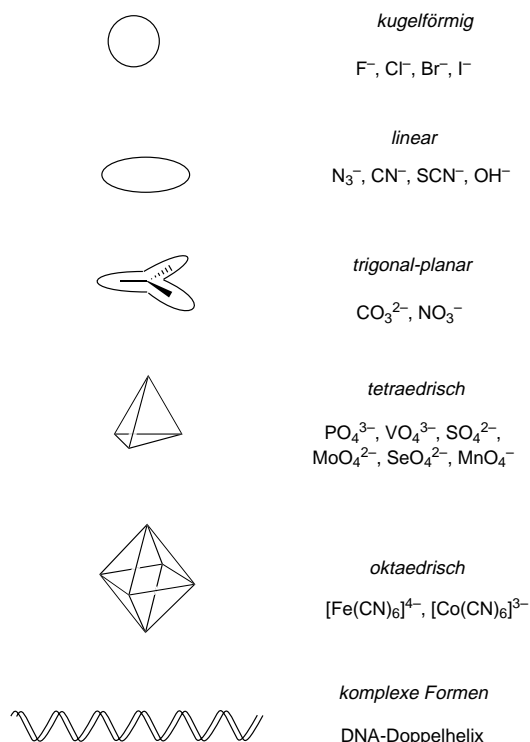


Abbildung 1. Strukturvielfalt bei Anionen.

deshalb ist das Design eines zum anionischen Gast komplementären Rezeptors bisweilen schwieriger.

Lösungsmittelleffekte beeinflussen die Stärke und die Selektivität der Bindung von Anionen entscheidend. Im Allgemeinen steuern vor allem elektrostatische Wechselwirkungen die Solvation von Anionen, und insbesondere Lösungsmittel mit Hydroxygruppen bilden starke Wasserstoffbrückenbindungen zu Anionen. Ein potentieller Rezeptor für Anionen muss sich daher gegenüber der Lösungsumgebung, in der die Anionenerkennung erfolgen soll, behaupten können. Ein neutraler Rezeptor beispielsweise, der Anionen nur durch Ion-Dipol-Wechselwirkungen bindet, ist daher für die Komplexierung von Anionen in aprotischen organischen Lösungsmitteln geeignet, während ein geladener Rezeptor in protischen Lösungsmitteln stark solvatisierte (hydratisierte) Anionen komplexieren kann. Es ist kein Zufall, dass biologische Anionenrezeptorsysteme für eine Reihe sehr spezieller Umgebungen optimiert sind, wobei der Unterschied zwischen der Freien Dehydratisierungsenergie des Anions und der bei der Wechselwirkung zwischen dem Anion und der Bindungsstelle gewonnenen Freien Energie die Ursache für die Anionenselektivität ist.^[8]

Auch die Hydrophobie des Anions kann die Selektivität eines Rezeptors beeinflussen. Die Hofmeister-Serie^[9] (Schema 1), die zunächst auf der Grundlage von Untersuchungen zum Einfluss von Salzen auf die Löslichkeit von Proteinen aufgestellt wurde, ordnet Anionen gemäß ihrer Hydrophobie (und damit nach dem Ausmaß der Hydratation). Im Allgemeinen werden hydrophobe Anionen stärker an hydropho-

Paul D. Beer, geboren in Totnes, Devon (Großbritannien), erhielt 1979 ein First Class Honours Degree in Chemie am King's College in London. 1982 promovierte er dort mit einer unter Anleitung von Dr. C. D. Hall angefertigten Arbeit zur Organophosphorchemie. Danach arbeitete er als Postdoc (Stipendium der Royal Society) bei Professor J.-M. Lehn an der Université Louis Pasteur in Straßburg (Frankreich) auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie. Nach einer Assistententätigkeit an der University of Exeter 1983 nahm er 1984 ein New Blood Lectureship an der University of Birmingham an. 1990 ging er an die University of Oxford und wurde Tutor am Wadham College in Oxford. 1998 wurde er Professor für Chemie. Ihm wurden 1987 die RSC-Meldola-Medaille, 1993 der Javed-Husain-Preis der UNESCO und 1994 die RSC-Corday-Morgan-Medaille verliehen. Sein Forschungsgebiet ist die Koordinationschemie geladener und neutraler Gäste einschließlich der Synthese und der koordinativen Eigenschaften von redox- und photoaktiven Rezeptoren zur selektiven Erkennung und zum Nachweis biologischer und umweltrelevanter Gastspezies.

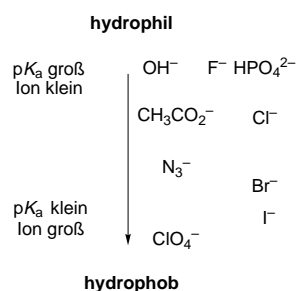


P. D. Beer



P. A. Gale

Philip A. Gale, geboren 1969 in Liverpool (Großbritannien), erhielt 1992 seinen BA-Abschluss und 1995 seinen Masters Degree in Chemie am Wadham College, Oxford. 1992 wechselte er zum Linacre College und promovierte (DPhil) 1995 mit einer unter Anleitung von Professor Paul D. Beer am Inorganic Chemistry Laboratory durchgeführten Arbeit über die Kationen-Koordinationschemie von Calix[4]dichinonen und die Funktionalisierung von Calix[5]arenen. Als Postdoc (Fulbright-Postdoktorandenstipendium) im Arbeitskreis von Professor Jonathan L. Sessler an der University of Texas in Austin beschäftigte er sich anschließend mit der Synthese, den anionenkoordinierenden Eigenschaften und Anwendungen von Calix[4]pyrrolen (meso-Octaalkylporphyrinogenen). 1997 setzte er seine seine Forschungen mit einem Stipendium der Royal Society am Inorganic Chemistry Laboratory in Oxford fort. Seit 1999 ist er Royal Society URF und Lecturer an der University of Southampton. Seine Forschungsinteressen liegen im Bereich der supramolekularen Chemie, insbesondere der Chemie von Anionenrezeptoren.



Schema 1. Hydrophilie/Hydrophobie-Reihe der Anionen.

be Bindungsstellen gebunden.

Dieser Aufsatz wird wichtige Entwicklungen zu Erkennung und Nachweis anionischer Substrate aufzeigen und aktuelle Fortschritte behandeln,^[10–13] die der Anionen-Koordinationschemie im 21. Jahrhundert eine große Zukunft prognostizieren.

2. Anionenerkennung

Beim Design selektiver Wirte für Anionen müssen die Geometrie und die Basizität des Anions sowie die Natur des Lösungsmittels berücksichtigt werden. Die Komplementarität zwischen Rezeptor und Anion bestimmt die Selektivität. Es ist sinnvoll, Anionenrezeptoren anhand der Art der nicht-kovalenten Wechselwirkung mit dem Gast zu klassifizieren. Dies können elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophobe Wechselwirkungen, die Koordination an ein Metallion oder Kombinationen dieser Wechselwirkungen sein. Wir werden hier keine vollständige Literaturübersicht geben, sondern einige Beispiele behandeln, die besondere Aspekte der Anionenerkennung illustrieren.

2.1. Elektrostatische Wechselwirkungen

In frühen, sehr eleganten Arbeiten synthetisierte Schmidtchen die makrotricyclischen, quartären Ammoniumwirtverbindungen **1** und **2**.^[14, 15] Diese Rezeptoren bilden in Wasser mit einer Vielzahl anionischer Gäste Komplexe.^[16] Der Hohlraum in **1** hat einen Durchmesser von 4.6 Å, dieser Rezeptor bildet einen starken Komplex mit dem Iodid-Ion (Durchmesser 4.12 Å). Die Struktur dieses Komplexes im Kristall (Abbildung 2) zeigt, dass sich das Anion im Hohlraum befindet.^[17] Der größere Rezeptor **2** komplexiert voluminösere Anionen wie *p*-Nitrophenolat, die für eine Komplexbildung mit **1** zu groß sind. **1** und **2** sind positiv geladen, die jeweils assoziierten Gegenionen können daher ebenfalls gebunden werden. Um diese Konkurrenzreaktion auszuschließen, synthetisierte Schmidtchen zwitterionische, neu-

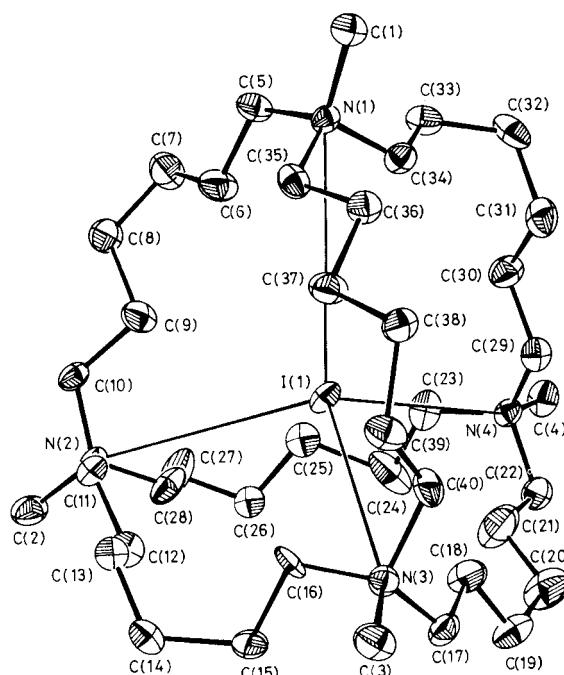
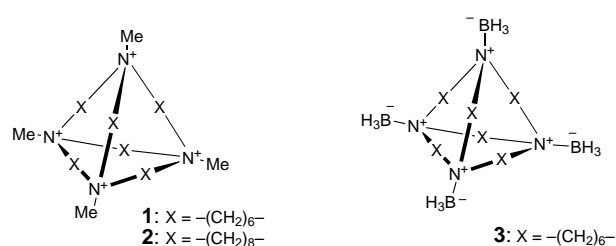
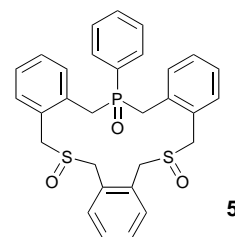


Abbildung 2. Struktur des Iodid-Komplexes des Rezeptors **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Genehmigter Nachdruck aus Lit. [17]. Copyright © The Royal Society of Chemistry 1984.

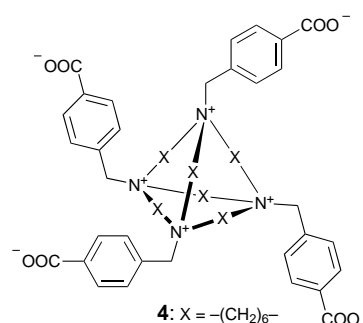
trale Rezeptoren wie **3** und **4**.^[18, 19] NMR-Untersuchungen in Wasser belegen, dass **4** stärkere Komplexe mit Chlorid-, Bromid- und Iodid-Ionen bildet als **1**.

Auch dipolare Bindungen können zur Anionenerkennung eingesetzt werden.^[20, 21] Der Phosphinoxid-Disulfoxid-Makrocyclus **5** enthält drei konvergent angeordnete, dipolare Bindungen, die zusammen eine Anionenbindungsstelle unterhalb des makrocyclischen Rings bilden. NMR-Untersuchungen in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$ (98/2) deuten auf die Bildung schwacher Komplexe mit Chlorid ($K = 65 \text{ M}^{-1}$) und anderen Anionen hin.

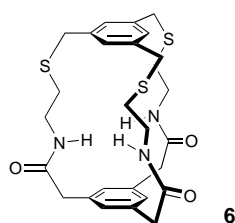


2.2. Wasserstoffbrückenbindungen

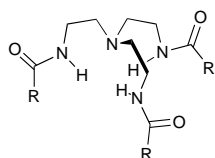
Wasserstoffbrückenbindungen sind gerichtet; dies kann zur Synthese spezieller Rezeptoren genutzt werden, die zwischen Gast-Ionen mit unterschiedlichen Geometrien oder Anforderungen an Wasserstoffbrückenbindungsmuster in unpolaren Lösungsmitteln differenzieren können.



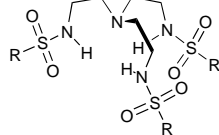
1986 synthetisierte Pascal den ersten Anionenrezeptor aus-



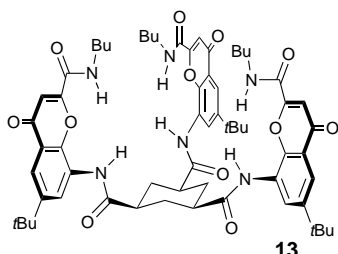
schließlich auf Amidbasis.^[22] Dieser Rezeptor **6** ist in der Lage, Fluorid-Ionen in $[D_6]DMSO$ zu binden. 1993 entwickelten Reinhoudt und Mitarbeiter eine Reihe acyclischer tripodaler Rezeptoren mit Amidgruppen (**7–12**),^[23] und Raposo et al. synthetisierten das präorganisierte, amidfunktionalisierte Cyclohexan **13**.^[24] Die Verbindungen **7–13** sind alle C_3 -symmetrisch und daher geeignet, tetraedrische Anionen zu binden.



7: R = CH_2Cl
8: R = $(CH_2)_4CH_3$
9: R = C_6H_5
10: R = 4-MeOC $_6$ H $_4$

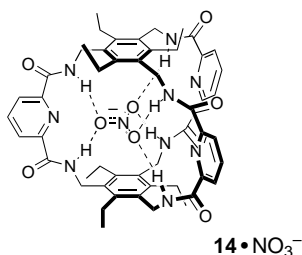


11: R = 4-MeC $_6$ H $_4$
12: R = 2-Naphthyl



13

Anslyn et al. haben über die Synthese eines trigonalen Kastens durch Kondensation von 1,3,5-Tris(aminomethyl)-2,4,6-triethylbenzol mit drei Äquivalenten 2,6-Pyridindicarbonsäurechlorid in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin berichtet.^[25] Das starre Cyclophan **14** wurde dabei in 40 % Ausbeute erhalten. Wegen der trigonal prismatischen



14 • NO $_3^-$

Anordnung der Amid-NH-Gruppen in **14** kann diese Verbindung das π -Elektronensystem planarer Anionen wie Carboxylate und Nitrat koordinieren. Der Struktur des Acetats von **14** im Kristall (Abbildung 3) zufolge ist das Acetat-Ion im Hohlraum des Kastens gebunden. Anslyn folgerte daraus, dass auch das planare und sehr stark gebundene Nitrat-Ion im Hohlraum eingelagert wird (Nitrat ist zwar 10^6 -mal weniger basisch als Acetat, wird in CD_3CN/CD_2Cl_2 (3/1 (v/v)) aber nur

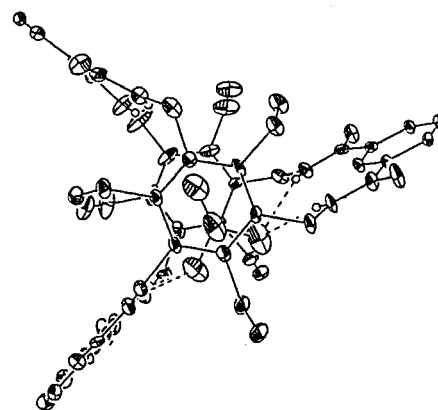
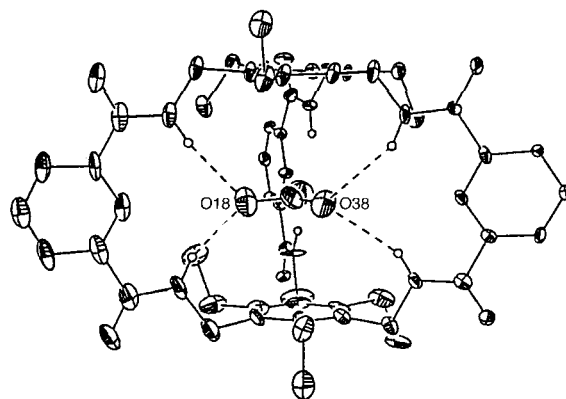
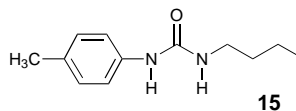


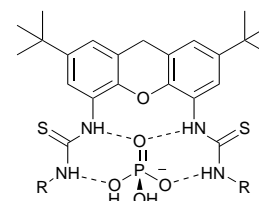
Abbildung 3. Struktur des Acetat-Komplexes des Rezeptors **14** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Genehmigter Nachdruck aus Lit. [25]. Copyright © WILEY-VCH 1997.

2.6-mal schwächer gebunden). Dies war ein deutlicher Fortschritt, da Nitrat-Ionen sonst nur schwach gebunden werden.

Harnstoff und Thioharnstoff sind besonders gute Wasserstoffbrückendonoren und aufgrund der Fähigkeit zur Bildung zweier Brückenbindungen exzellente Rezeptoren für Y-förmige Anionen wie Carboxylate. Der einfache Rezeptor **15** auf Harnstoffbasis bildet umso stabilere Komplexe mit zweizähligen Anionen, je höher geladen und basischer diese sind (Tabelle 2).^[26]



15



16: R = Bu
17: R = Ph

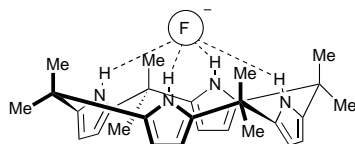
Umezawa et al. haben eine Reihe acyclischer, zangenförmiger Bisthioharnstoffe synthetisiert, von denen einige einen Xanthin-Spacer enthalten und damit stark präorganisiert sind.^[27] **16** und **17** binden Anionen sehr stark mit Stabilitätskonstanten bis zu $195\,000\,M^{-1}$ (**17**/H $_2$ PO $_4^-$ in $[D_6]DMSO$). Die Hauptursache dafür ist die hohe Präorganisation dieser Rezeptoren. Die Selektivität für H $_2$ PO $_4^-$ wurde mit der

Tabelle 2. Basizität einiger zweizähliger Anionen sowie die Stabilitätskonstanten (in DMSO) der jeweiligen Komplexe mit dem Rezeptor **15**.

Gast	pK_b	$K [M^{-1}]$
	13	30
	12	140
	10	150
	7	2500

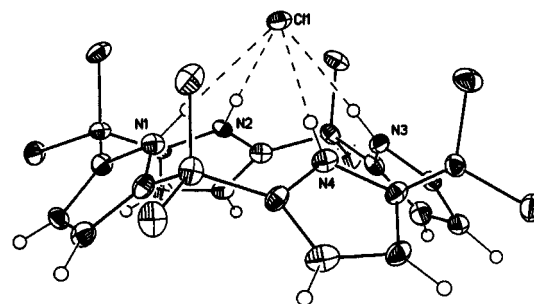
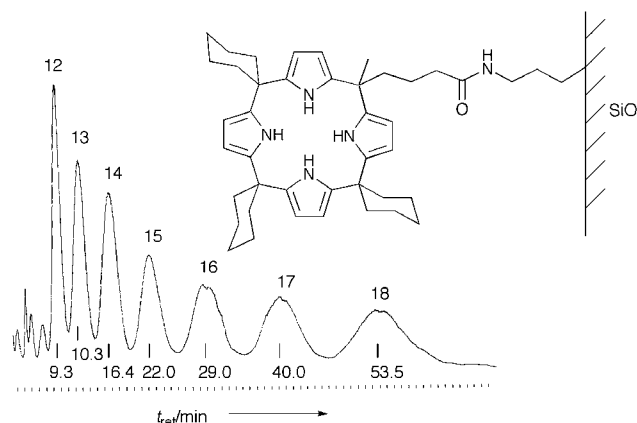
komplementären Anordnung der NH-Gruppen erklärt, wodurch vier Wasserstoffbrückenbindungen zum $H_2PO_4^-$ -Ion gebildet werden können.

Pyrrol-NH-Gruppen können ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen zu Anionen bilden. 1996 berichteten Sessler und Mitarbeiter, dass auch Calix[4]pyrrole (*meso*-Octaalkylporphyrinogene) – Makrocyclen, die erstmals im 19. Jahrhundert von Baeyer synthetisiert worden waren^[28] – Anionen koordinieren.^[29] *meso*-Octamethylcalix[4]pyrrol **18** bildet in CD_2Cl_2 Komplexe mit Fluorid, Chlorid und Dihydrogenphosphat mit Stabilitätskonstanten von 17200, 350 bzw. $100 M^{-1}$. Die Konformation des Makrocyclen im Festkörper

**18**•F⁻

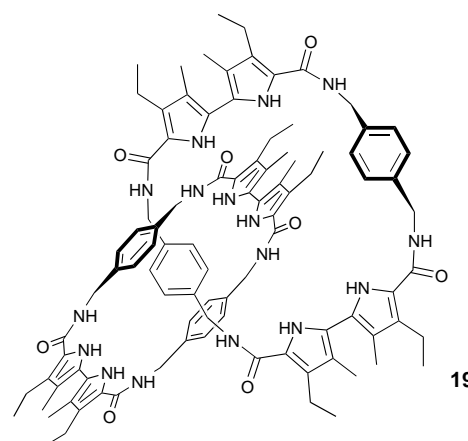
ändert sich durch die Komplexierung des Anions drastisch: Das freie Calixpyrrol nimmt eine 1,3-*alternate*-Konformation ein, bei der benachbarte Ringe in entgegengesetzte Richtungen weisen. Die Kristallstruktur des Chlorid-Komplexes von **18** lässt dagegen eine *cone*-Konformation des Makrocyclen erkennen, in der die vier Pyrrol-NH-Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen zum Chlorid-Ion bilden (Abbildung 4).

Aufgrund ihrer leichten und effizienten Herstellbarkeit sind Calixpyrrole für industrielle Anwendungen geeignet. Sessler et al. haben bereits Calixpyrrol-modifizierte feste Träger (wie Gel M, Abbildung 5) für die HPLC-Trennung von Anionen hergestellt.^[30] Das Chromatogramm einer Trennung von Oligonucleotiden mit 12 bis 18 Basen mit Gel M ist in Abbildung 5 wiedergegeben.^[31] Andere Einsatzgebiete für diese Makrocyclen sind ionenselektive Elektroden,^[32] elektrochemisch aktive, diskrete molekulare Wirte^[33]

Abbildung 4. Struktur des Chlorid-Komplexes des Rezeptors **18** im Kristall. Genehmigter Nachdruck aus Lit. [29]. Copyright© American Chemical Society 1996.Abbildung 5. Trennung von dT₁₂–dT₁₈ auf einer Calixpyrrol-modifizierten Kieselgelsäule. Fließgeschwindigkeit 0.4 mL·min⁻¹, mobile Phase MeCN/[wässr. NaCl (250 mM)/Na₃PO₄ (50 mM)] 1/1 (v/v) (isokratisch), pH 7.0, Säulentemperatur 25 °C, UV-Detektion bei 265 nm. t_{ret} = Retentionszeit. Genehmigter Nachdruck aus Lit. [31]. Copyright© The Royal Society of Chemistry 1998.

zum Nachweis anionischer Gäste sowie optische Sensoren für Anionen.^[34]

Sessler und Vögtle haben über die Synthese des Bipyrrrol[2]catenans **19** berichtet, das extrem stabile Komplexe mit Anionen bildet. Durch NMR-Titration wurde ermittelt, dass



das Catenan Anionen mit sehr hohen Stabilitätskonstanten (bis zu $10^7 M^{-1}$ mit $H_2PO_4^-$ in $[D_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan) bindet.^[35] Dies wird mit der Bildung einer tetraedrischen

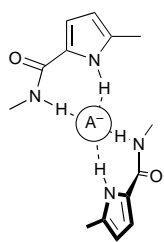


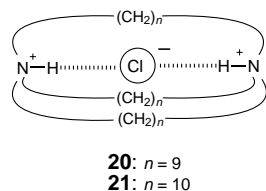
Abbildung 6. Tetragonale Anordnung von Wasserstoffbrücken-Donorbindungen im Catenan **19**.

Bindungsstelle zwischen den Ringen erklärt, die aufgrund ihrer Geometrie für die Koordination tetraedrischer Anionen ideal geeignet ist (Abbildung 6).

2.3. Elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen

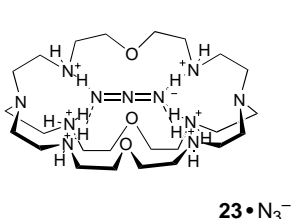
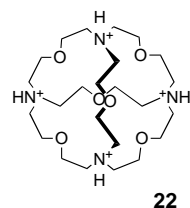
Die Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischen Wechselwirkungen führt zu sehr effizienten Anionenrezeptoren. Schon das erste

Beispiel eines synthetischen makrocyclischen Anionenrezeptors (1968) basierte auf einer solchen Kombination. Park und Simmons entwickelten mehrere makrobicyclische Ammonium-Käfigmoleküle wie **20** und **21**, die durch elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen Halogenid-Ionen koordinieren.^[36]



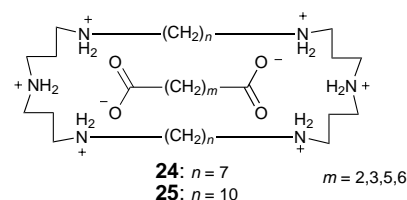
NMR- und kristallographische Analysen belegen, dass die Halogenid-Ionen sich innerhalb des Käfigs zwischen den beiden protonierten Stickstoffatomen aufhalten.

Acht Jahre nach dieser Arbeit beschrieben Lehn et al. die Bindung von Halogenid-Ionen durch den Rezeptor **22**, einen vierfach protonierten makrotricyclischen *größenselektiven* Liganden,^[37] der Chlorid-Ionen in wässriger Lösung mit einer Stabilitätskonstante ($\lg K$) von mehr als 4 bindet.^[38] Das Iodid-Ion passt wegen seiner Größe nicht in den Hohlraum und wird nur schwach gebunden. Der Rezeptor **23**, ein ellipsoider, sechsfach protonierter makrobicyclischer Ligand, bindet selektiv lineare Anionen wie Azid N_3^- ($\lg K = 4.3$ in wässriger Lösung), deren *Gestalt* komplementär zum Hohlraum ist.^[39, 40]

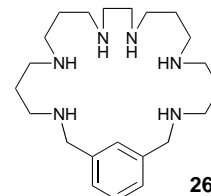


In den achtziger Jahren berichtete Lehn, dass die protonierten Ammonium-Makrocyclen **24** und **25** zwischen Dicarboxylat-Ionen unterschiedlicher Größe unterscheiden können.^[41, 42] Der Rezeptor **24** bindet bevorzugt kürzerkettige Dicarboxylate ($m = 2, 3$), **25** dagegen längerkettige ($m = 5, 6$).

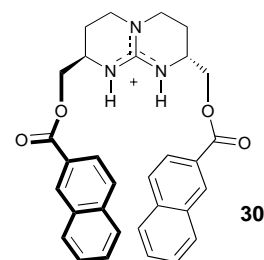
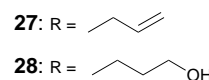
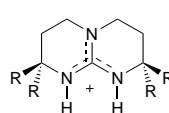
Protoniertes Hexaazametacyclophan **26** komplexiert in wässriger Lösung AMP, ADP und ATP.^[43] Die anionischen Phosphatgruppen der Nucleotide koordinieren den Makrocyclen über elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen. NMR-Untersuchungen deuteten darüber hinaus auf eine π -Stapelwechselwirkung zwischen der Nucleosidbase und dem Benzolring des Makrocyclen hin.



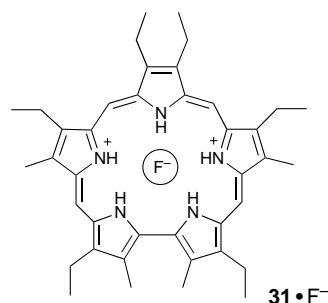
Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, muss bei protonierten Polyammonium-Rezeptoren dafür Sorge getragen werden, dass das Medium hinreichend sauer für den Rezeptor ist, potentielle anionische Gastmoleküle aber nicht protoniert werden. Guanidin wird leicht zum Guanidinium-Ion protoniert, das durch Resonanz und Ladungsdelokalisierung stabilisiert ist. Mit einem pK_a -Wert von 13.6 ist das Guanidinium-Ion etwa drei Größenordnungen stabiler als ein protoniertes sekundäres Amin ($pK_a \approx 10.5$). Es gibt bis zu hohen pH-Werten kein Proton ab und ist damit ideal geeignet für eine Erweiterung des pH-Einsatzbereichs von Anionenrezeptoren.



Schmidtchen et al. bauten die Guanidiniumgruppe in einen bicyclischen Ring ein und erhielten so die Rezeptoren **27–29** mit einem Wasserstoffbrückenbindungsmuster ähnlich dem von Harnstoffen. Rezeptoren mit einer Guanidiniumgruppe wurden daher vielfach zur Bindung komplementärer Carboxylate oder Phosphate eingesetzt. Beispielsweise bildet **27** in Chloroform mit *p*-Nitrobenzoat einen sehr stabilen Komplex ($K = 1.4 \times 10^5 M^{-1}$).^[44] Der von de Mendoza, Lehn et al. synthetisierte chirale Rezeptor **30** extrahiert bevorzugt *tert*-Butoxycarbonyl(Boc)-geschütztes L-Tryptophan in Chloroform aus einer Lösung des Racemats in Wasser.^[45] In diesem Fall wird die Guanidinium-Carboxylat-Wechselwirkung durch π - π -Stapelung noch verstärkt.



Rezeptoren mit zum Teil protonierten Pyrrol-NH-Gruppen, die elektrostatische Wechselwirkungen eingehen, weisen eine extrem hohe Affinität für Anionen auf. In frühen Beiträgen demonstrierten Sessler et al., dass Sapphyrine (auf fünf Pyrrolringe erweiterte, zuerst von Woodward et al. synthetisierte Porphyrine^[46]) Anionen koordinieren. Der Kern des Sapphyrin-Makrocyclen kann zweifach protoniert werden, wodurch der positiv geladene Rezeptor **31** mit fünf NH-Gruppen entsteht, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden können. Experimente in Lösung ergaben, dass Fluorid



über 10^3 -mal stärker an diprotonierte Sapphyrine gebunden wird als Bromid oder Chlorid.^[47, 48] Nach röntgenographischen Ergebnissen wird das Fluorid-Ion durch fünf N–H...F⁻-Wasserstoffbrückenbindungen in der Ebene des Sapphyrins gehalten (Abbildung 7).^[49]

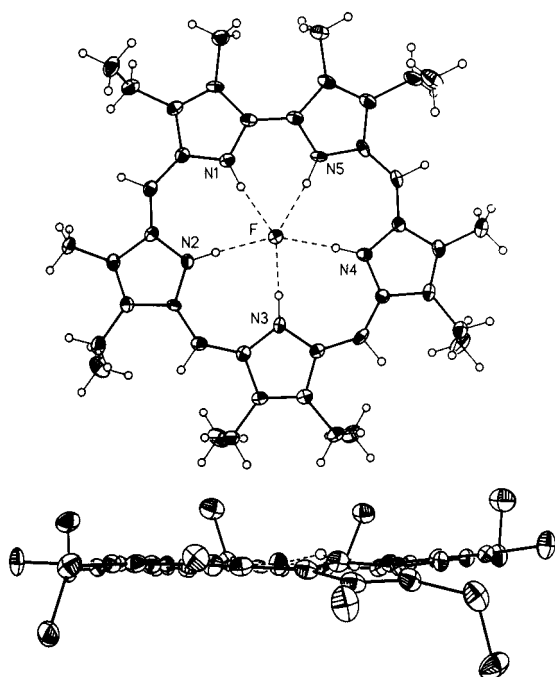


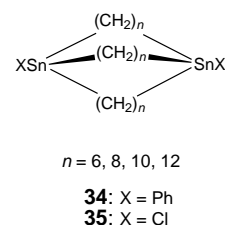
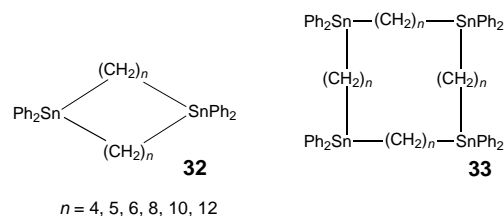
Abbildung 7. Struktur des Fluorid-Komplexes von diprotoniertem Sapphyrin **31** im Kristall. Genehmigter Nachdruck aus Lit. [49]. Copyright© American Chemical Society 1992.

2.4. Koordination durch Metalle oder Lewis-Säuren

Lewis-Säuren, also Verbindungen mit Elektronenmangelzentren, können durch Orbitalüberlappung eine bindende Wechselwirkung mit Anionen eingehen. Daher sind viele chelatisierende, makrocyclische Wirte für Anionen synthetisiert worden, die z. B. Bor, Quecksilber, Silicium, Germanium oder Zinn enthalten.

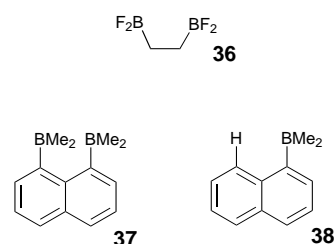
1984 berichteten Azuma und Newcomb über die Synthese einer Reihe von Makrocyclen **32** und **33** auf Zinnbasis.^[50] Die Rezeptoren des Typs **32** bilden in Acetonitril mit Chlorid-Ionen Wirt-Gast-Komplexe im Verhältnis 1:1 und 1:2^[51] mit Stabilitätskonstanten zwischen 400 und 850 M⁻¹.

Newcomb et al. synthetisierten die cryptandartigen zinnhaltigen Makrobicyclen **34** und **35**.^[52] Diese Käfigverbindun-

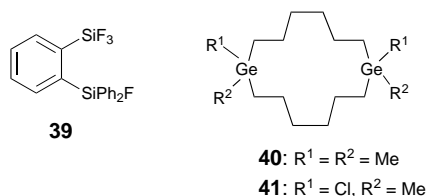


gen komplexieren Anionen langsamer als **32** und **33**, es wurden ausschließlich 1:1-Komplexe nachgewiesen.^[53] ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren zufolge werden in Chloroform Fluorid-Ionen fünf Größenordnungen fester gebunden als Chlorid-Ionen.^[54] Kristallstrukturuntersuchungen ergaben später, dass beide Anionen innerhalb des Hohlraums gebunden werden. Fluorid koordiniert allerdings beide Zinnatome ($r_{\text{Sn-F}} = 2.12, 2.28 \text{ \AA}$), während Chlorid sich näher an einem der beiden Zinnatome befindet.^[55]

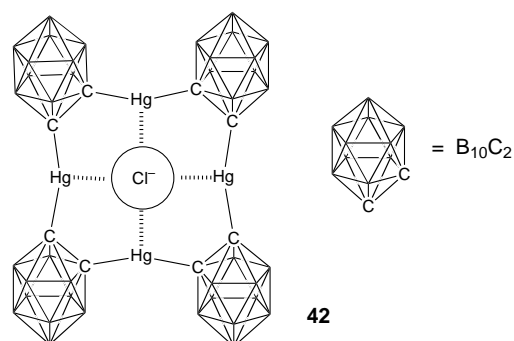
1967 beschrieben Shriver und Biallas eines der ersten Beispiele für die Koordination von Anionen mit synthetisch hergestellten Verbindungen.^[56] Der chelatisierende, borhaltige Rezeptor **36** bildet stärkere Komplexe mit Methoxid-Ionen als einzähnig koordinierendes Bortrifluorid. Andere chelatisierende Anionenrezeptoren auf Borbasis stammen von Katz.^[57, 58] Die Koordinationsfähigkeit von **37** für Anionen (Hydrid, Fluorid und Hydroxid) wurde mit der des einzähnigen Analogons **38** verglichen. Man fand, dass mit **37** an **38** gebundene Hydrid- oder Fluorid-Ionen extrahiert werden konnten. Den Kristallstrukturen der Komplexe von **37** mit Hydrid und Chlorid zufolge befinden sich die Anionen zwischen den Boratomen.^[59]



Auch eine Vielzahl silicium- und germaniumhaltiger Rezeptoren, darunter **39–41**, wurden synthetisiert. **39** koordiniert Fluorid-Ionen in [D₆]Aceton mit einer Stabilitätskonstante $\lg K > 9$.^[60] Von den germaniumhaltigen Makrocyclen wie **40** und **41**^[61, 62] transportiert **40** Chlorid-Ionen effizienter durch organische Phasen als Bromid.^[63]



Auch Quecksilber wurde in einigen Anionenrezeptoren als Lewis-saures Zentrum eingesetzt.^[64, 65] Einige der elegantesten Beispiele sind die von Hawthorne et al. synthetisierten Mercuracarborane.^[66] Bei diesen handelt es sich um Carboranränge, die über ihre Kohlenstoffatome durch Quecksilberatome verknüpft sind. Beispielsweise enthält der Rezeptor **42** vier Carboraneinheiten. Die Kristallstrukturanalyse zeigt,



dass sich ein Chlorid-Ion in der Ebene des Makrocyclus befindet, die Abstände zu den vier Quecksilberatomen sind gleich groß und betragen 2.94 Å (Abbildung 8a). Hawthorne vermutete, dass bei der Synthese anwesende Chlorid-Ionen als Templat wirken, um das sich der Rezeptor bildet. In der Tat ist die Ausbeute an **42** bei völligem Ausschluss von Chlorid niedriger. Iodid-Ionen passen wegen ihrer Größe nicht in den Hohlraum und werden daher oberhalb dessen gebunden (Abbildung 8b).^[67] Weitere Beispiele für Prozesse mit einem Anion als Templat sind in Abschnitt 4.2 aufgeführt.

2.5. Der hydrophobe Effekt

Inoue et al. untersuchten den Einschluss von Naphthalinsulfonaten in Wasser durch β -Cyclodextrin **43**.^[68] In diesen Komplexen beruht die bindende Wechselwirkung hauptsächlich auf dem hydrophoben Effekt, bei dem der Naphthalinrest Wassermoleküle aus dem Hohlraum des Cyclodextrins verdrängt. Die anionische Sulfonatgruppe bleibt außerhalb des Hohlraums und in Kontakt mit dem Lösungsmittel und definiert so die Orientierung des Naphthalinrests im Hohlraum.

Atwood und Steed koordinierten Übergangsmetalle an die Außenseite von Calixarenen, um die Elektronendichte innerhalb des Calixaren-Bechers zu verringern und so den Hohlraum für hydrophobe anionische Gäste zugänglicher zu machen.^[13, 69, 70] Die Kristallstrukturen einiger Komplexe aus Calixarenen als Rezeptor und im Hohlraum gebundenen Anionen wurden aufgeklärt, dazu gehört auch der HSO_4^- -

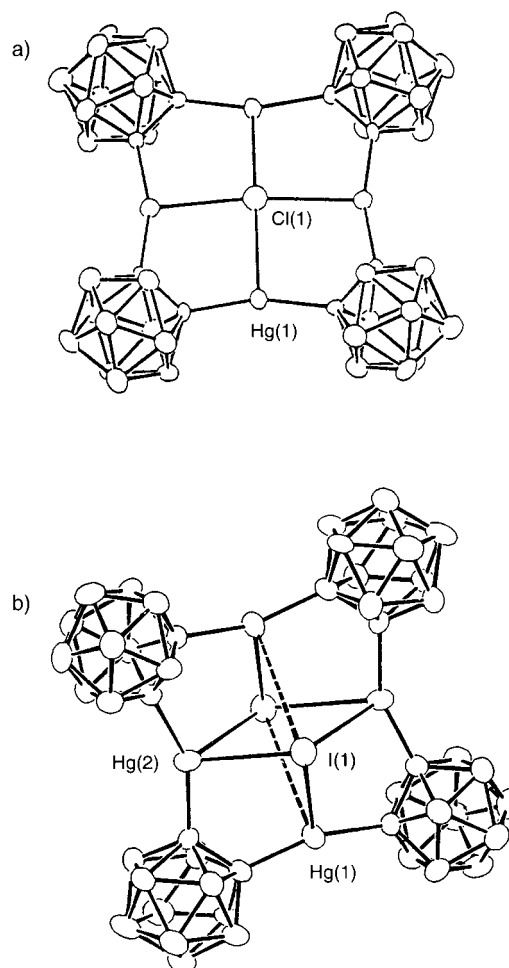
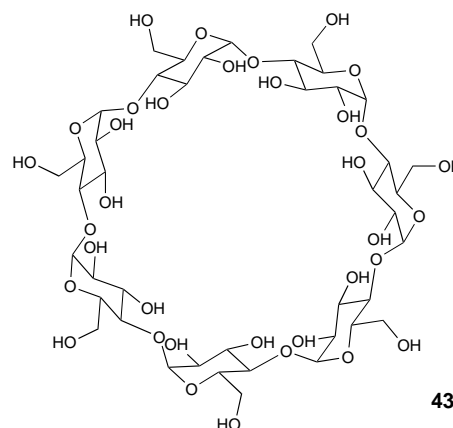


Abbildung 8. Strukturen des Chlorid- (a) und des Iodid-Komplexes (b) des Rezeptors **42** im Kristall. a) Genehmigter Nachdruck aus Lit. [66]. Copyright© VCH 1991. b) Genehmigter Nachdruck aus Lit. [67]. Copyright© American Chemical Society 1992.



Komplex von **44** (Abbildung 9). Stabilitätskonstanten von bis zu 550M^{-1} wurden für die Komplexbildung von Chlorid in wässriger Lösung ermittelt.^[71]

3. Anionensensoren

Im Hinblick auf chemische Sensoren wurde intensiv am Entwurf von Rezeptoren gearbeitet, die Anionen selektiv

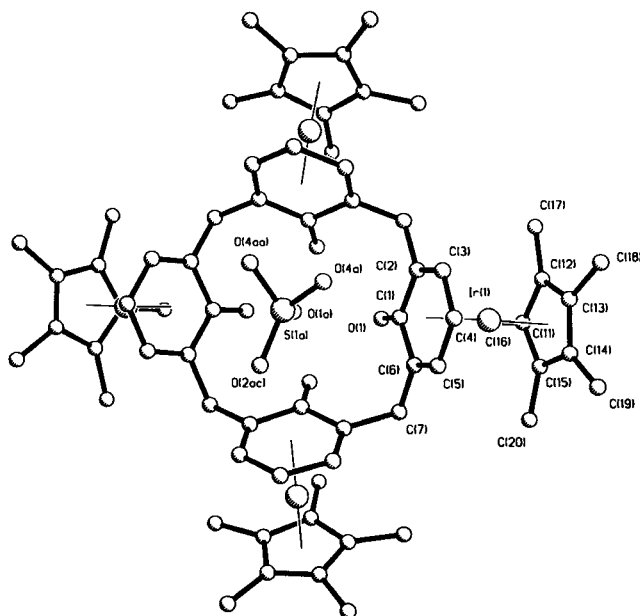
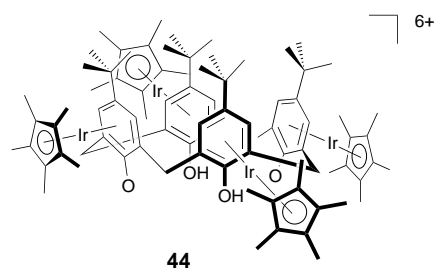


Abbildung 9. Struktur des HSO_4^- -Komplexes des Rezeptors **44** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Genehmigter Nachdruck aus Lit. [71]. Copyright© American Chemical Society 1997.

binden können und diese Erkennung durch ein makroskopisches elektrochemisches oder optisches Signal anzeigen.^[11, 72, 73]

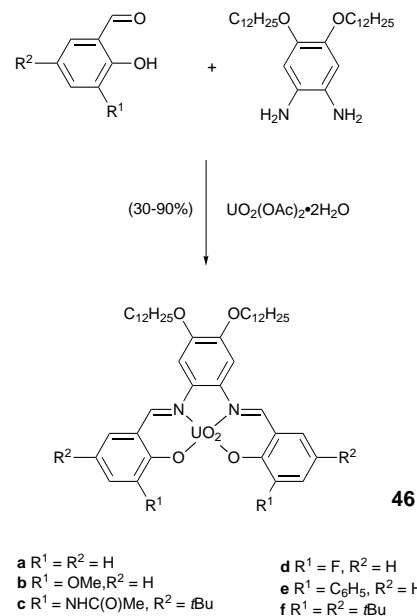
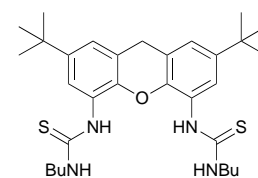
3.1. Elektrochemische Erkennung von Anionen

Die elektrochemische molekulare Erkennung ist ein expandierender Forschungsbereich an der Schnittstelle von Elektro- und supramolekularer Chemie.^[74, 75] Drei Strategien wurden auf die elektrochemische Detektion der Rezeptor-Anion-Komplexbildung angewendet: 1) die Extraktion eines geladenen Gastmoleküls in eine Membran durch einen nicht elektroaktiven Wirt und Messung des resultierenden Membranpotentials (mit ionenselektiven Elektroden (ISEs), chemisch modifizierten Feldeffekttransistoren (CHEMFETs) oder potentiometrischen Sensoren), 2) die Messung der Änderung der Strom/Spannungs-Charakteristika eines redoxaktiven Wirts bei der Komplexbildung (mit voltammetrischen/ampereometrischen Sensoren) und 3) die Herstellung chemisch modifizierter Elektroden (CMEs), bestehend aus einer redoxaktiven Matrix und einer anionenselektiven Bindungsstelle.

Viele der neutralen lipophilen harnstoff- und thioharnstoffhaltigen Rezeptoren, die bereits diskutiert wurden, wurden inzwischen in ISEs eingebaut, mit denen Anionen

selektiv nachgewiesen werden können. So stellten Umazawa und Mitarbeiter Chlorid-selektive Membranen auf der Basis von Bisharnstoffen wie **45** her.^[76]

Reinhoudt und Mitarbeiter bauten lipophile Uranylsalophan-Derivate wie **46a–i** (Schema 2) in CHEMFET-Membranen ein und zeigten, dass mit diesen verschiedene Anionen



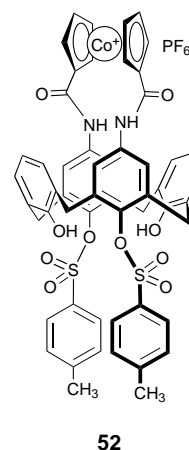
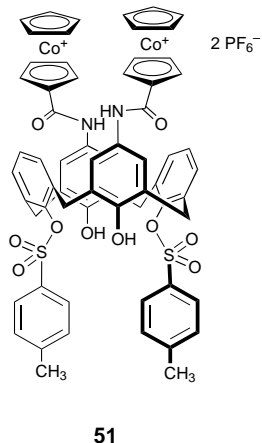
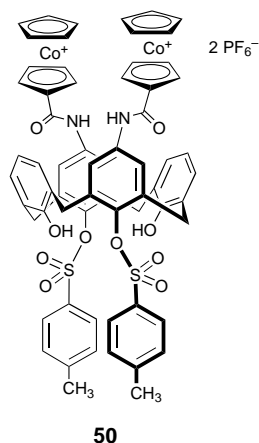
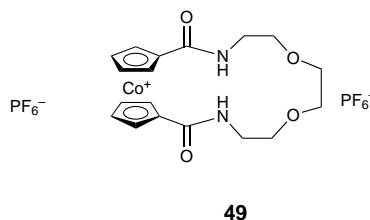
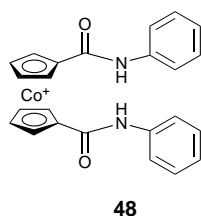
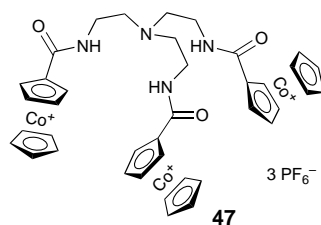
Schema 2. Synthese der Uranylsalophankomplexe **46**.

(z.B. Fluorid in Gegenwart eines 150fachen Überschusses an SCN^-) selektiv nachgewiesen werden konnten. Entscheidenden Einfluss haben dabei die lipophilen sowie die Wasserstoffbrückenbindungsdonor- und -acceptor-Substituenten an der Uranyl-Bindungsstelle des Rezeptors.^[77–79]

Kürzlich haben Kral et al. Calixpyrrol-Makrocyclen wie **18** in ISEs eingebaut und gezeigt, dass die Membran bei niedrigen pH-Werten als Anionensensor fungiert.^[32]

Eine Vielzahl organischer, organometallischer und anorganischer redoxaktiver Zentren wurde inzwischen in unterschiedliche Wirtmoleküle eingebaut, womit dann geladene und neutrale Gäste elektrochemisch nachgewiesen werden konnten.^[80, 81]

Der erste redoxaktive Anionenrezeptor mit einer Cobaltocenium-Einheit wurde 1989 von Beer et al. beschrieben.^[82] Seitdem wurde eine Fülle an weiteren acyclischen, makrocyclischen und Calixaren-Cobaltocenium-Rezeptoren (z.B. **47–52**) synthetisiert.^[83–87] Durch cyclovoltammetrische Untersuchungen wurde gezeigt, dass mit all diesen Rezeptoren elektrochemisch Anionen nachgewiesen werden können. Die Zugabe von Anionen zu Lösungen in Acetonitril führte zu deutlichen kathodischen Verschiebungen des Signals des



reversiblen Redoxpaars $\text{Cp}_2\text{Co}^+/\text{Cp}_2\text{Co}$. Der komplexierte anionische Gast stabilisiert effizient das positiv geladene Cobaltzentrum und erschwert so dessen Reduktion. Beispielsweise resultierten aus der Komplexbildung von **47** und **48** mit Chlorid kathodische Verschiebungen von 30 bzw. 85 mV, mit Dihydrogenphosphat sogar von 200 und 240 mV. Diese elektrochemischen Befunde stehen in Einklang mit ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmten Stabilitätskonstanten, die mit dem H_2PO_4^- -Ion am größten waren.

Die anionenkoordinierenden Eigenschaften von Cobaltocenium-verbrückten Calix[4]arenen hängen vom Ausmaß der Präorganisation an deren oberem Rand ab.^[88–90] Den Stabilitätskonstanten für die isomeren Rezeptoren **50** und **51** zufolge hat ein Austausch der Tosylsubstituenten am unteren Rand des Calix[4]arens einen sehr großen Einfluss auf die Koordinationseigenschaften der Anionenbindungsstelle am oberen Rand. Beispielsweise bindet **50** Acetat sehr viel besser als H_2PO_4^- , während bei **51** die umgekehrte Reihenfolge gilt. Das Cobaltocenium-verbrückte Calix[4]aren **52** bildet mit Carboxylat- und H_2PO_4^- -Ionen thermodynamisch stabilere Komplexe als **50** oder **51** und weist eine bemerkenswerte Acetat-Selektivität auf. Die Struktur des Chlorid-Komplexes von **52** im Kristall (Abbildung 10) deutet darauf hin, dass der Grund für diese Selektivität in der Anordnung der beiden Amidgruppen in der Bindungsstelle besteht: Die Wasserstoffbrückenbindungsdonoren sind topologisch komplementär zu komplexierten zweizähligen Anionen wie Carboxylaten.

Elektrochemische Untersuchungen ergaben, dass bei diesen Rezeptoren große kathodische Verschiebungen des $\text{Cp}_2\text{Co}^+/\text{Cp}_2\text{Co}$ -Redoxsignals von bis zu $\Delta E = 120$ mV bei **50** und 155 mV bei **52** nach Zugabe von Acetat auftreten, sie sind

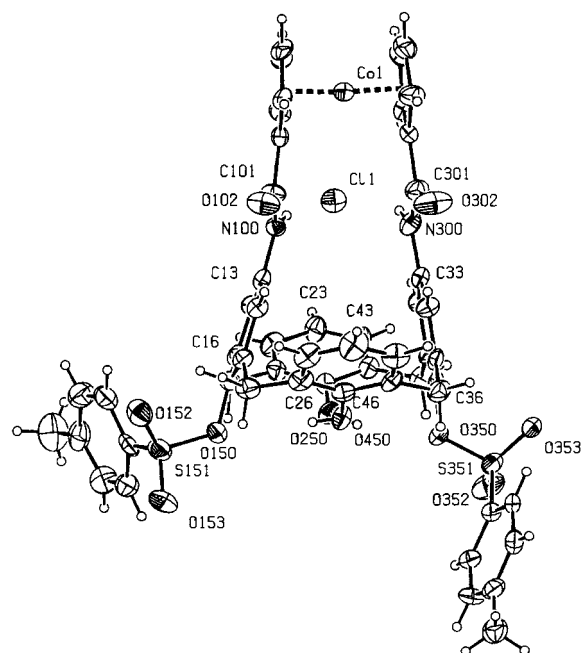
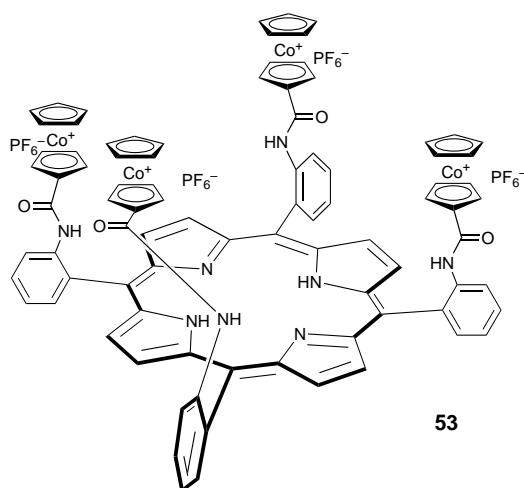


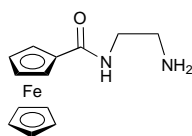
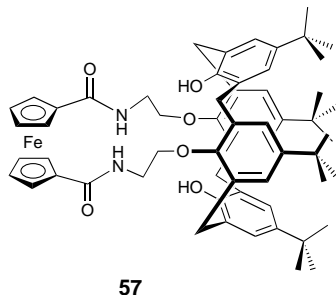
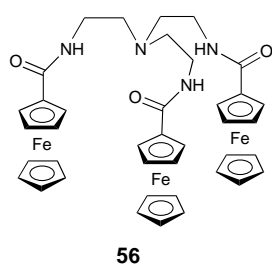
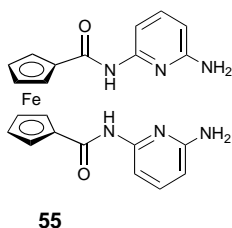
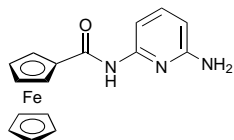
Abbildung 10. Struktur des Chlorid-Komplexes des Rezeptors **52** im Kristall. Genehmigter Nachdruck aus Lit. [90]. Copyright© American Chemical Society 1999.

deshalb zum Nachweis einer Vielzahl von Anionen geeignet. Beim Rezeptor **53** treten bei Komplexbildung eines Anions, wie voltammetrisch nachgewiesen wurde, kathodische Verschiebungen sowohl für das Redoxpaar $\text{Cp}_2\text{Co}^+/\text{Cp}_2\text{Co}$ als auch für den oxidierten Porphyrinring auf.^[91]

Die redoxaktive Ferroceneinheit wurde ebenfalls für den elektrochemischen Nachweis von Anionen in organischen

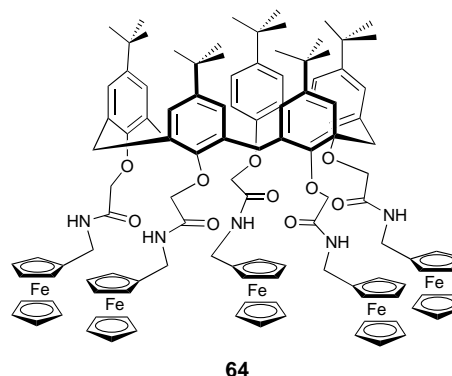
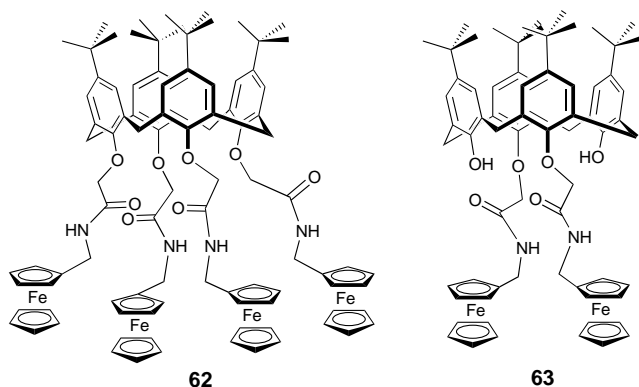


und wässrigen Medien eingesetzt.^[80, 81] Auch Ferrocene mit sekundären Amidgruppen wurden zur Anionenerkennung genutzt.^[92, 93] Da elektrostatische Anziehungskräfte fehlen, sind die NMR-spektroskopisch bestimmten Stabilitätskonstanten der Komplexe aus diesen neutralen Rezeptoren und Anionen niedriger als die der analogen Cobaltocenium-Systeme. Durch die Oxidation der Ferrocengruppe zum Ferrocenium-Ion können elektrostatische Wechselwirkungen allerdings „angeschaltet“ werden. Bei diesen Verbindungen treten daher interessante elektrochemische Anionenerkennungseffekte auf. Mit **54–57** können H_2PO_4^- -Ionen in Acetonitril in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an HSO_4^- und Cl^- durch kathodische Verschiebungen von bis zu

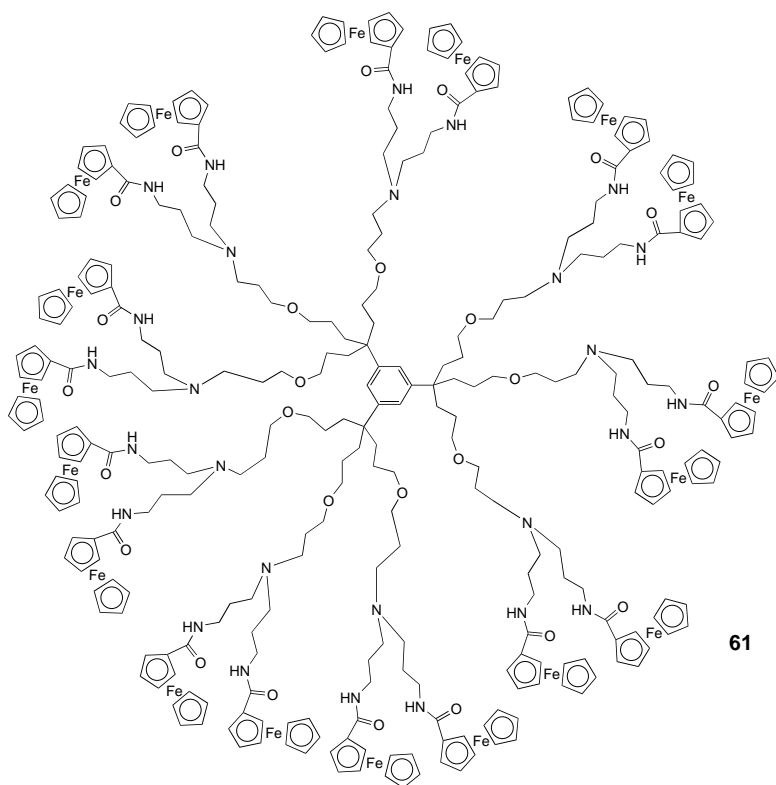
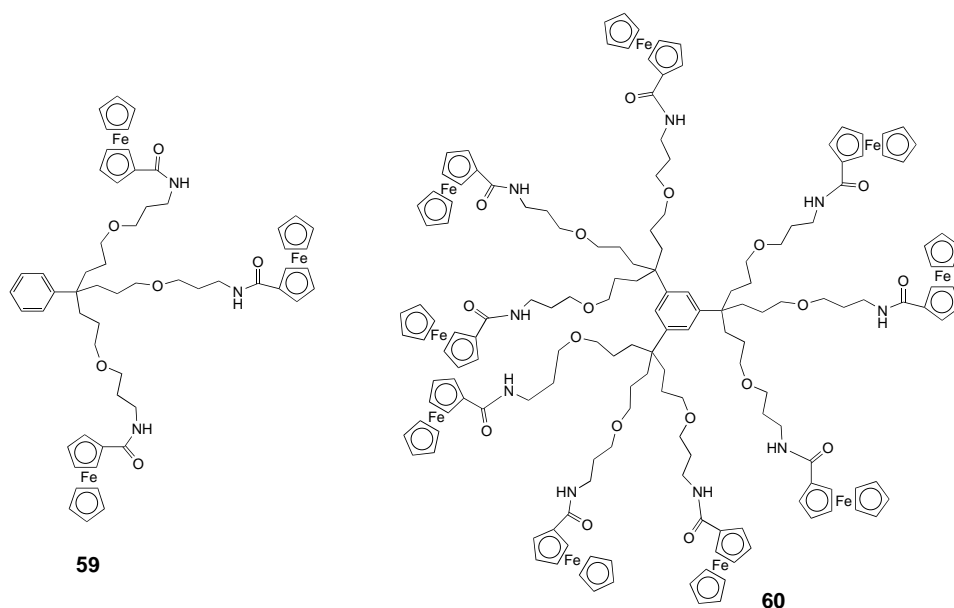


240 mV nachgewiesen werden. Dagegen bindet der Rezeptor **58** HSO_4^- selektiv neben H_2PO_4^- . Die basische Aminogruppe in **58** wird durch das saure Hydrogensulfat-Ion protoniert, und der positiv geladene Rezeptor bindet das entstehende SO_4^{2-} -Ion, wie aus der deutlichen elektrochemischen Antwort bei reduktivem „Stripping“ ersichtlich wird.

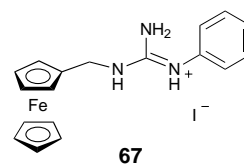
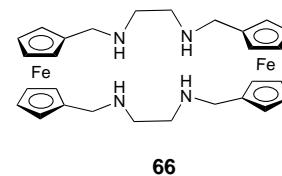
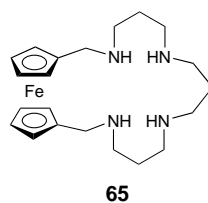
Astruc et al. synthetisierten die Dendrimere **59–61** mit 3, 9 bzw. 18 Ferrocen-Einheiten^[94] und fanden Hinweise auf einen dendritischen Effekt im Anionenerkennungsprozess. Die größte induzierte kathodische Verschiebung wurde bei Zugabe von H_2PO_4^- beobachtet. Interessanterweise nimmt die durch das jeweilige Anion hervorgerufene Verschiebung mit der Dendrimergröße zu. Dieselbe Gruppe berichtete kürzlich über die Erkennung von Chlorid- und Bromid-Ionen durch ein kationisches Metallo dendrimer mit 24 $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-N-alkylanilin})]^+$ -Termini.^[95] Auch die Calixarene **62–64**, die mehrere Ferrocenreste am unteren Rand aufweisen, binden Anionen. Beim elektrochemischen Nachweis von H_2PO_4^- wurden kathodische Verschiebungen von bis zu 160 mV gemessen.^[96]



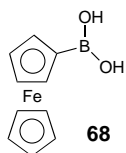
Beer et al. synthetisierten eine Reihe acyclischer und makrocyclischer Ferrocenamin-Liganden (z. B. **65** und **66**), die in Wasser selektiv Phosphat und Sulfat (in unterschiedlichen Protonierungszuständen) sowie Nucleotid-Ionen binden, was elektrochemisch nachgewiesen wurde.^[97–99] Beispielsweise zeigt **65** bei pH 7 das Vorliegen von Phosphat durch eine kathodische Verschiebung von 50 mV an, während Sulfat keine Redoxantwort auslöst. Dagegen kann mit **66** in wässrigen THF-Lösungen bei pH 4 anhand einer kathodi-



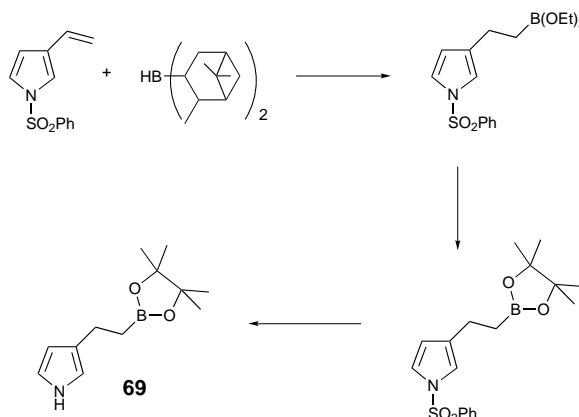
schen Verschiebung von 54 mV Sulfat neben Phosphat nachgewiesen werden. Unter Verwendung einer Kalibrierungskurve, bei der die Änderung des Halbwellenpotentials, ΔE , gegen das Verhältnis $[A^-]/[L]$ bei einem bestimmten pH-Wert aufgetragen ist, können mit **65** und **66** Phosphat und Sulfat in Gegenwart störender Anionen quantitativ bestimmt werden. Dies macht sehr schön das Potential dieser Rezeptorprototypen als Anionensensoren deutlich.^[99] Mit dem Ferrocen-Guanidinium-Rezeptor **67** kann Pyrophosphat in Methanol/Wasser anhand kathodischer Verschiebungen von 70 mV nachgewiesen werden.^[100]



Nach Shinkai et al. ist auch Ferrocenboronsäure **68** als elektrochemischer Sensor geeignet.^[101] Dieses einfache Molekül bindet hochselektiv Fluorid-Ionen in Gegenwart von anderen Anionen wie Halogeniden, SCN^- , SO_4^{2-} oder H_2PO_4^- . Der Wert von K_{ox} beträgt 1000 M^{-1} in $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/9) für Fluorid, aber weniger als 2 M^{-1} für Chlorid und Bromid. Die Bindung zwischen der Boronsäuregruppe und dem Fluorid-Ion wird der Härte des Boratoms zugeschrieben, das stark mit der harten Base Fluorid wechselwirkt. Durch die Oxidation wird die elektronenziehende Wirkung des Ferrocenrests erhöht, sodass die Elektronendichte am Boratom ab- und die B-F-Bindungsstärke zunimmt.

**68**

Ein anderer Ansatz zum elektrochemischen Anionennachweis besteht in der Synthese eines elektropolymerisierbaren Monomers mit einer Anionenbindungsstelle. Durch die Polymerisation auf der Oberfläche einer Elektrode erhält man eine anionenselektive chemisch modifizierte Elektrode (CME). Fabre et al. stellten so Boronat-funktionalisierte Polypyrrolmembranen her (Poly-**69**, Schema 3), die selektiv Fluorid neben anderen anionischen Gästen binden.^[102]

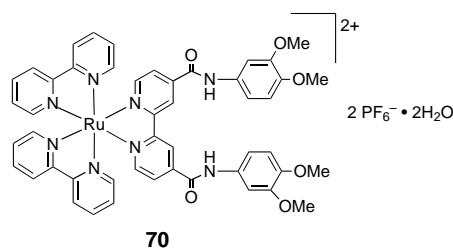
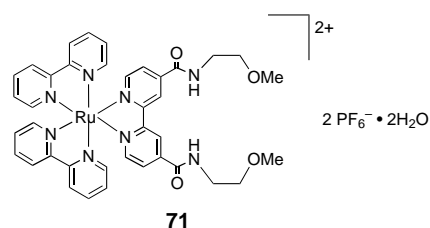
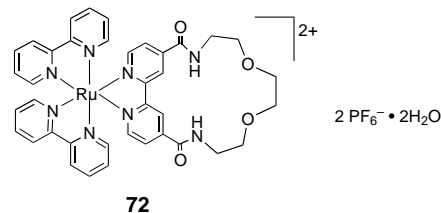
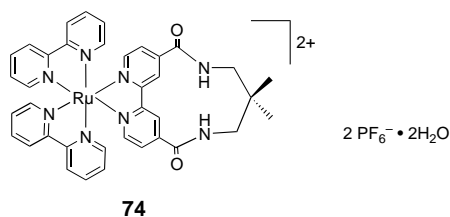
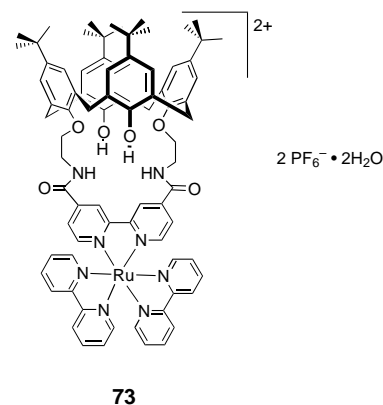
**69**Schema 3. Synthese von **69**.

wiesen werden können. Beispiele hierfür sind die Verbindungen **70–74**.^[72, 111, 112] Die an Einkristallen des Chlorid-Komplexes von **70** (Abbildung 11) und des Dihydrogenphosphat-Komplexes von **73** erhaltenen Daten verdeutlichen die Bedeutung von Wasserstoffbrückenbindungen für die Anionenkomplexierung. Die Bestimmung der Stabilitätskonstanten in DMSO ergab, dass die acyclischen Rezeptoren starke Komplexe mit Cl^- und H_2PO_4^- bilden. Die makrocyclischen und die Calix[4]aren-Rezeptoren **72–74** geben mit H_2PO_4^- hochselektiv die entsprechenden thermodynamisch stabilen Komplexe. Elektrochemisch wurden deutliche anioneninduzierte kathodische Verschiebungen des Redoxsignals des amidsubstituierten 2,2'-Bipyridinliganden festgestellt. Diese Verschiebungen stehen in Einklang mit Stabilitätskonstanten, wie sie beispielsweise mit **73** beim elektrochemischen Nachweis von H_2PO_4^- neben einem zehnfachen Überschuss an

3.2. Optischer Nachweis von Anionen: Lumineszenzsensoren

Durch Fluoreszenzverfahren können Gastmoleküle sehr empfindlich nachgewiesen werden. Daher besteht ein außerordentlich großes Interesse an der kovalenten Anknüpfung von organischen und anorganischen Luminophoren in der Nachbarschaft von geladenen Bindungsstellen.^[103] Beispielsweise wurde das Anthracenfluorophor mit Anionenerkennungsstellen auf Polyammonium-,^[104] Guanidinium-,^[105] Zink(II)-amin-^[106] und jüngst auch Calixpyrrol-Basis^[34] zu lumineszierenden Anionendetektoren kombiniert. Cyclen-substituierte Phenanthridinium-Europium- und -Terbiumkomplexe eignen sich zum Nachweis von Halogenid- und Hydroxid-Ionen in Wasser.^[107, 108]

Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$) ist wegen seiner chemischen Stabilität, Redox Eigenschaften, der Reaktivität im angeregten Zustand und der Lumineszenz einer der am besten untersuchten Komplexe.^[109, 110] Beer et al. bauten ihn in acyclische und makrocyclische Verbindungen sowie Calix[4]arene ein und erhielten eine neue Klasse von Rezeptoren, mit denen Anionen optisch und elektrochemisch nachge-

**70****71****72****74****73**

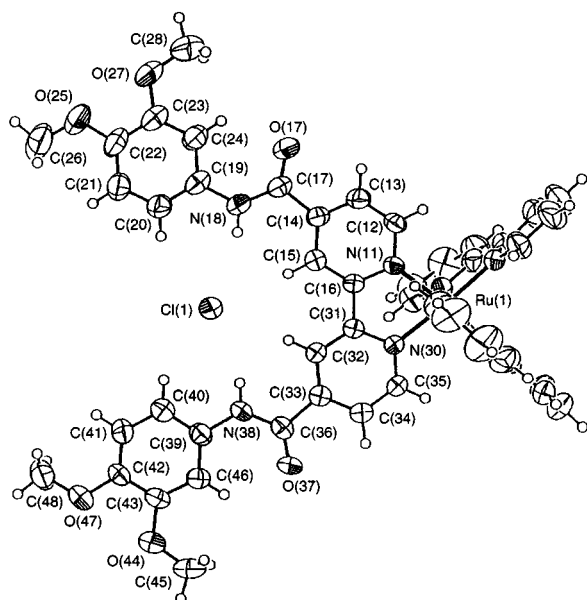
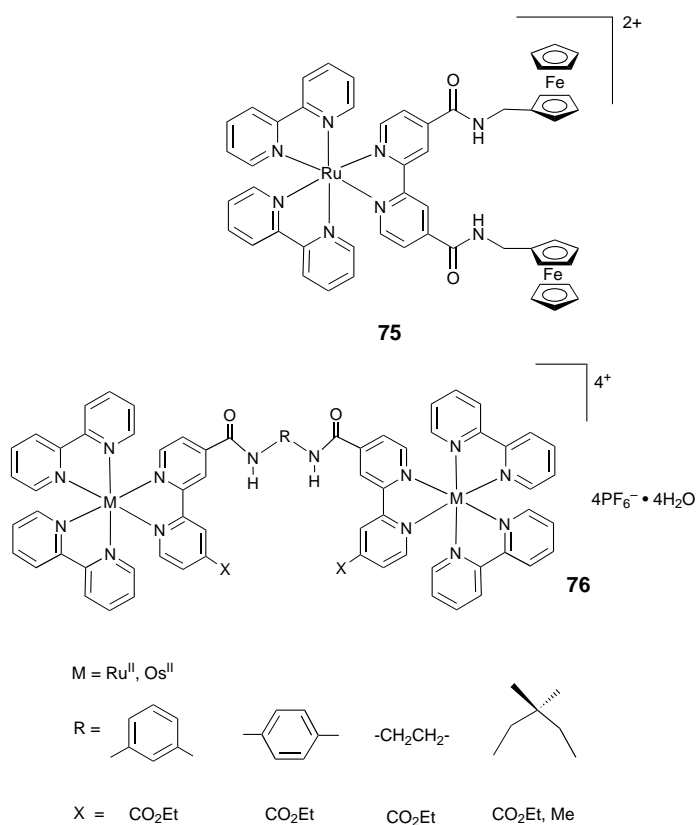


Abbildung 11. Struktur des Chlorid-Komplexes des Rezeptors **70** im Kristall. Genehmigter Nachdruck aus Lit. [111]. Copyright© American Chemical Society 1996.

HSO_4^- und Cl^- erhalten wurden. Die Anionenbindung führt auch zu einer Veränderung der Lumineszenzeigenschaften. Bei allen Rezeptoren traten bei Zugabe von Cl^- und H_2PO_4^- signifikante Blauverschiebungen der Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Emissionsbande λ_{max} auf, wobei die Verschiebung bei **73** am größten war (16 nm). Diese Verschiebungen, die bei nichtfunktionalisiertem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ nicht auftreten, wurden von einer starken Zunahme der Emissionsintensität (einer höheren Quantenausbeute) begleitet. Ursache hierfür könnte sein, dass das gebundene Anion den Rezeptor starrer macht und dadurch die Relaxation durch strahlungslose Schwingungs- und Rotationsübergänge verhindert wird.

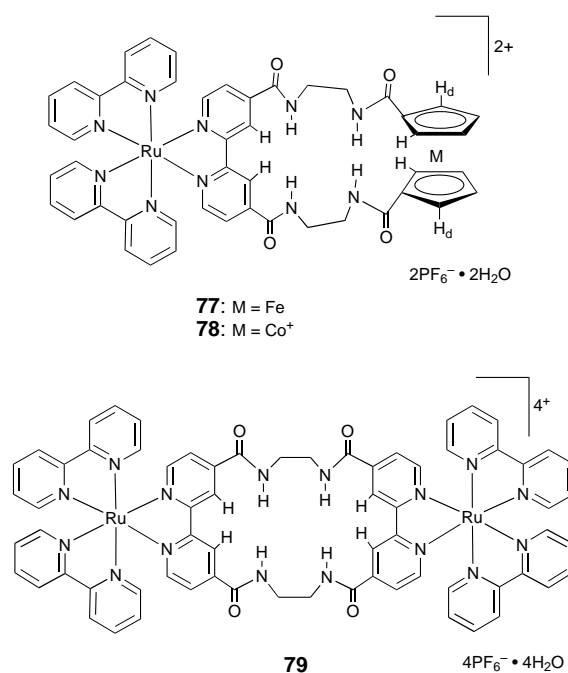
Beer et al. synthetisierten weiterhin den gemischten, acyclischen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Ferrocen-Rezeptor **75**, bei dem die Emission des Rutheniumzentrums im freien Rezeptor durch die Ferroceneinheiten gelöscht wird.^[113] Bei Zugabe von H_2PO_4^- , nicht aber von Cl^- oder HSO_4^- , steigt die Emissionsintensität auf das 20fache. Auch in einem Konkurrenzexperiment in Gegenwart von jeweils 5 Äquivalenten Cl^- und HSO_4^- wurde diese Zunahme bei H_2PO_4^- -Zusatz gefunden. Es handelt sich bei **75** also in der Tat um einen selektiven Anionenlumineszenzsensor.

Andere Beispiele für Rezeptoren mit mehreren unterschiedlichen Metallen sind die zangenförmigen Verbindungen vom Typ **76**, bei denen die d^6 -Metalle Ru^{II} , Os^{II} und Re^{I} mit unterschiedlichen verbrückenden Gruppen R kombiniert wurden.^[114] Auch mit diesen Verbindungen kann Dihydrogenphosphat selektiv neben Chlorid nachgewiesen werden, wobei die Bindungsstärke durch die Wahl der Brücke in sehr großem Ausmaß beeinflusst werden kann. So beträgt die Stabilitätskonstante K mit dem *m*-Phenylen-verbrückten Liganden für Dihydrogenphosphat in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ 55 M^{-1} , mit dem *para*-Analogon dagegen 4320 M^{-1} . Auch Ethyl- und 2,2'-Dimethylpropylgruppen wurden als Brückenelemente verwendet. Die



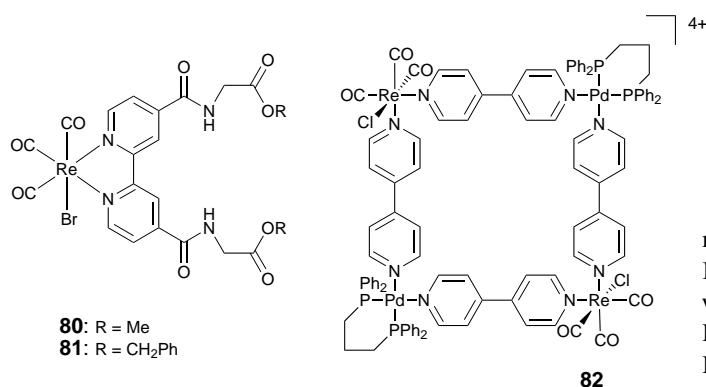
entsprechenden Os^{II} -Rezeptoren gaben stabilere Komplexe, was auf den ausgeprägteren Lewis-Säure-Charakter der $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Gruppe zurückzuführen ist.

Nur wenige der bisher erwähnten Rezeptoren eignen sich zur spezifischen Bindung und zum Nachweis von Chlorid. Beer et al. synthetisierten die makrocyclischen Rezeptoren **77–79**, die mit Chlorid in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ extrem stabile 1:1-Komplexe mit Stabilitätskonstanten von bis zu $4 \times 10^4\text{ M}^{-1}$



bilden.^[115] Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **79** lieferten bei der Reaktion in Gegenwart von H_2PO_4^- keinen Hinweis auf dessen Bindung. Die Ursache für diese bemerkenswerte Selektivität könnte in der starren Struktur des Makrocyclus liegen, da acyclische Analoga H_2PO_4^- fester binden als Cl^- . Aufgrund seiner Größe und seiner tetraedrischen Form ist das H_2PO_4^- -Ion nicht komplementär zum Hohlraum des Rezeptors. In Lumineszenzuntersuchungen trat bei Zugabe von Chlorid, nicht aber von H_2PO_4^- , eine Blauverschiebung der MLCT-Emissionsbande mit deutlicher Intensitätssteigerung auf. Erweitert man den makrocyclischen Hohlraum um zwei oder vier Methylenheiten, kehrt sich die Anionenselektivität erstaunlicherweise völlig um.

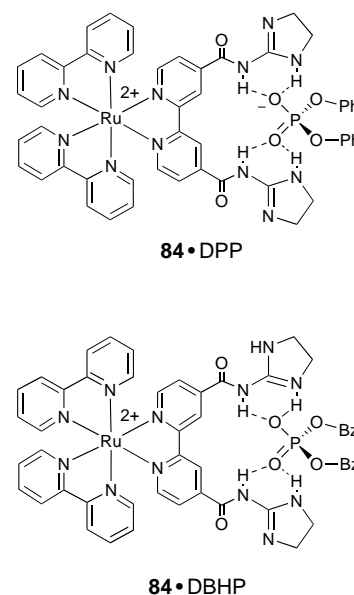
Die neutralen isoelektronischen Rhenium(i)-bipyridylamid-Rezeptoren **80** und **81** binden in DMSO selektiv Acetat-Ionen, wie anhand der Verstärkung der MLCT-Bande nachgewiesen wurde.^[116] **82**, ein gemischter Re^{I} - Pd^{II} -Makrocyclus, komplexiert in Aceton Perchlorat-Ionen, eine deutliche Verstärkung der MLCT-Bande wurde auch hier beobachtet.^[117]



Deetz und Smith synthetisierten die analoge Verbindung **83** mit Saccharid-bindenden Boronsäuregruppen. Mit dieser Verbindung können in wässriger Lösung phosphorylierte Zucker anhand von Änderungen der Lumineszenzeigenschaften des Komplexes nachgewiesen werden.^[118] Vermutlich wird die Phosphatgruppe des Zuckers von den Amid-NH-Protonen gebunden, während die Boronsäuregruppen den Zucker koordinieren. Das Rheniumanalogon war zuvor bereits zur Bindung einfacher Zucker eingesetzt worden.^[119]

Die von Watanabe et al. synthetisierten Imidazol-funktionalisierten Rutheniumbipyridyl-Komplexe wie **84** erkennen anionische und neutrale Phosphodiester, bei anionischen

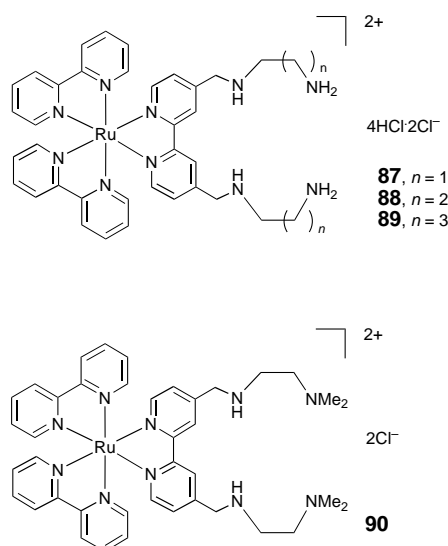
Phosphodiestern tritt in Aceton eine Lumineszenzverstärkung auf.^[120] Mit Tetraethylammoniumdiphenylphosphat (TDPP) und Dibenzylhydrogenphosphat (DBHP; Bz = Benzyl) bildet **84** die entsprechenden 1:1-Komplexe **84**·DPP bzw. **84**·DBHP.



Die Ruthenium(II)- und Rhenium(I)-bipyridylcalix[4]dichinon-Rezeptoren **85** bzw. **86** komplexieren selektiv Acetat-Ionen, wobei sich die Lumineszenzintensität in bemerkenswerter Weise ändert.^[121] So führt die Zugabe von Acetat zu Lösungen von **85** in Acetonitril zu einer Zunahme der Emissionsintensität um 500 %. Dies deutet darauf hin, dass die Bindung des Anions die intramolekulare Lumineszenzlöschung durch oxidativen Elektronentransfer zwischen dem Ruthenium(II)-bipyridyl- und dem Calix[4]dichinon-Zentrum verhindert.

Auch wasserlösliche Ruthenium(II)-bipyridyl-Polyamin-Rezeptoren wie **87**–**90** wurden jüngst hergestellt; sie binden in wässrigen Medien Phosphat-Ionen, was eine MLCT-Lumineszenzlöschung zur Folge hat.^[122]





Anslyn und Mitarbeiter veröffentlichten mehrere Beiträge zur Erkennung von Tricarboxylat- und Triphosphat-Polyanionen durch Trisguanidinium-Rezeptoren wie **91** (Schema 4).^[123] Dieses Molekül enthält drei Guanidiniumgruppen und ist deshalb komplementär zu Gastmolekülen mit drei Carboxylatgruppen. Den Stabilitätskonstanten zufolge werden Gäste mit drei anionischen Gruppen wie Citrat fester gebunden als solche mit weniger anionischen Gruppen (z. B. Acetat). Die Struktur des Tricarballyat-Komplexes (Tricarballyat = 1,2,3-Propantricarboxylat) von **91** im Kristall ist in Abbildung 12 wiedergegeben. Dieser Rezeptor wurde von Metzger und Anslyn als Verdrängungs-Chemosensor für Citrat in Getränken eingesetzt.^[123] 5-Carboxyfluorescein **92** ist eine kommerziell erhältliche Fluoreszenzsonde, die zwei Carboxylatgruppen enthält und deren Fluoreszenz außerordentlich stark vom pH-Wert abhängt. Die beiden Carboxylatgruppen in **92** koordinieren an **91**. Der pK_a -Wert der Phenoleinheit von **92** nimmt dabei aufgrund der Bildung einer

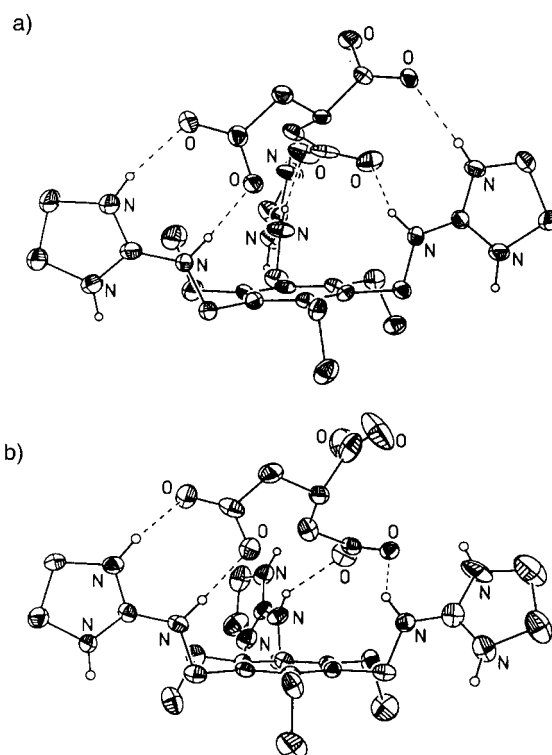
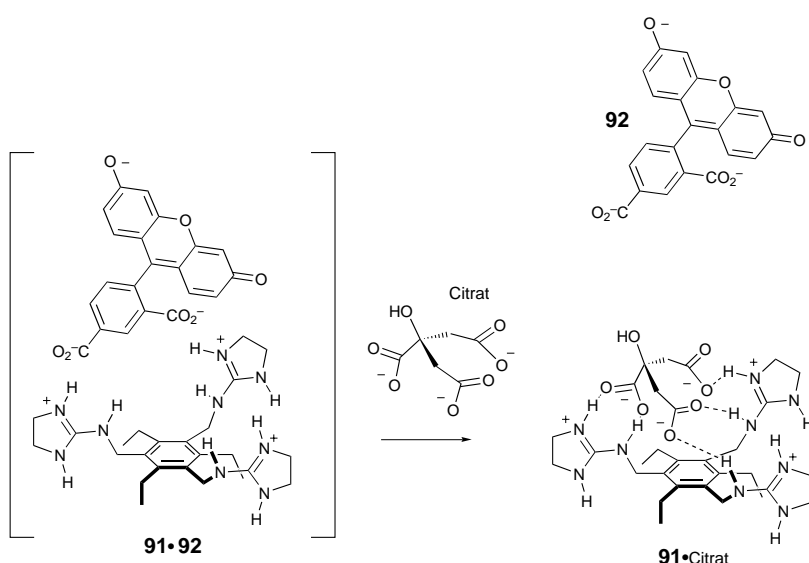


Abbildung 12. Struktur des Tricarballyat-Komplexes des Rezeptors **91** im Kristall (ohne C-gebundene Wasserstoffatome). Die Elementarzelle enthält zwei unterschiedliche Wirt-Gast-Komplexe (a und b). Genehmigter Nachdruck aus Lit. [123]. Copyright© WILEY-VCH 1997.

positiv geladenen Mikroumgebung ab. Ein Citrat-Ion verdrängt dann das Carboxyfluorescein aus dem Komplex, wodurch sich der pK_a -Wert des Phenolrestes ändert, sodass **92** nach seiner Freisetzung stärker protoniert vorliegt (Schema 4).^[124] Die Fluoreszenz und die Absorption von **92** nehmen mit zunehmendem Protonierungsgrad ab. Diese Abhängigkeit kann gegen Standardlösungen von Citrat kalibriert und dann zum quantitativen Nachweis genutzt werden.

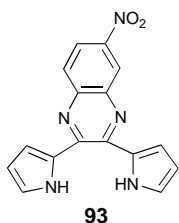


Schema 4. Erkennung von Citrat-Ionen durch den Trisguanidinium-Rezeptor **91**. Ein zunächst gebundenes Molekül **92** wird durch das Citrat-Ion verdrängt.

3.3. Optischer Nachweis von Anionen: kolorimetrische Sensoren

Kolorimetrische Sensoren kommen ohne Potentiometer oder Spektrometer zum Nachweis von Änderungen der Redox- oder der optischen Eigenschaften aus (Farbänderungen sind mit dem bloßen Auge erkennbar) und weisen daher gegenüber anderen molekularen Sensoren einige Vorteile auf.

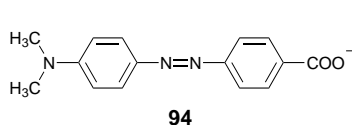
Sessler et al. fanden mit 2,3-Dipyrrol-2'-ylchinoxalinen wie **93** eine einfache, neuartige Klasse von Anionenrezeptoren, mit denen Fluorid-Ionen in Dichlormethan und DMSO sowohl visuell (d. h. mit bloßem Auge) als auch fluoreszenzspektroskopisch nachgewiesen werden können.^[125] So ändert sich die Farbe von **93** bei Zugabe von Fluorid von Gelb zu Purpur, mit anderen Anionen bleibt die Farbe



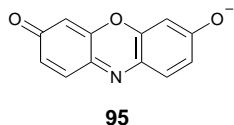
93

unverändert. Die Farbänderung tritt auch in DMSO auf, kehrt sich bei Wasserzugabe aber wieder um. Vermutlich konkurrieren die Wassermoleküle mit Fluorid um die Pyrrol-NH-Wasserstoffbrückenbindungsdonoren. **93** bindet Fluorid-Ionen erstaunlich selektiv ($K_a(\text{F})/K_a(\text{Cl}) > 1800$; $K_a(\text{F})/K_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) > 1400$).

Anslyn et al. erweiterten ihr Verdrängungskonzept auf Aggregate aus der Nitrat-selektiven trigonalen Amidekäfverbindung^[25] **14** und einer Vielzahl zur Kolorimetrie geeigneter Farbstoffe wie Resorufin **94** oder Methylrot **95**.^[126] Das Absorptionsverhalten der entstehenden Molekülaggregate ändert sich bei Zugabe von Nitrat stark.



94

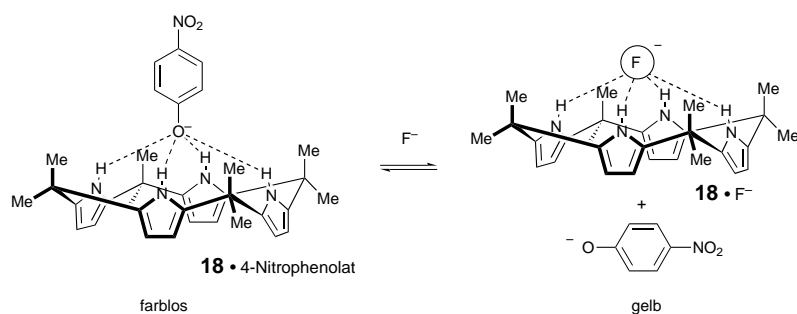


95

Die Allgemeingültigkeit des Ansatzes von Anslyn wurde von Gale et al. bestätigt.^[127] Die intensiv gelbe Farbe des 4-Nitrophenolat-Anions in Dichlormethan oder Acetonitril verschwindet bei Zugabe von Calix[4]pyrrol infolge der Bildung eines Calix[4]pyrrol-4-Nitrophenolat-Komplexes. Bei anschließender Zugabe anderer Anionen tritt die intensiv gelbe Farbe wieder auf, weil das jeweilige Anion das Phenolat-Ion vom Calix[4]pyrrol verdrängt (Schema 5). Die Farbintensität hängt von der Affinität des Calixpyrrols für das jeweilige Anion und von dessen Konzentration ab.

4. Auf dem Weg ins neue Jahrtausend: Templatprozesse, anionengesteuerte Selbstorganisation, Katalyse und Erkennung von Ionenpaaren

In den Abschnitten 2 und 3 haben wir die Erkennung und den Nachweis anionischer Gastmoleküle in organischen und wässrigen Lösungsmitteln durch künstliche Rezeptoren dargestellt. In letzter Zeit ist die Koordinationschemie der Anionen auch auf Gebiete ausgedehnt worden, für

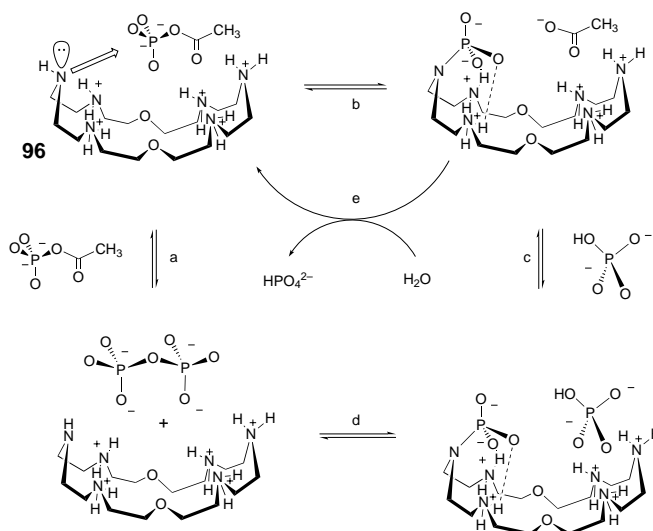


Schema 5. F^- -abhängiges Gleichgewicht zwischen **18** · 4-Nitrophenolat und **18** · F^- .

die bei Kationen schon viele Erkenntnisse vorliegen: die supramolekulare Katalyse, Templateffekte und die gesteuerte Selbstorganisation. An der Schnittstelle der Koordinationschemie von Anionen und Kationen ist ferner über neuartige, heteroditope Liganden mit mehreren Bindungsstellen zur gleichzeitigen Komplexierung von anionischen und kationischen Gästen berichtet worden (Ionenpaarerkennung).

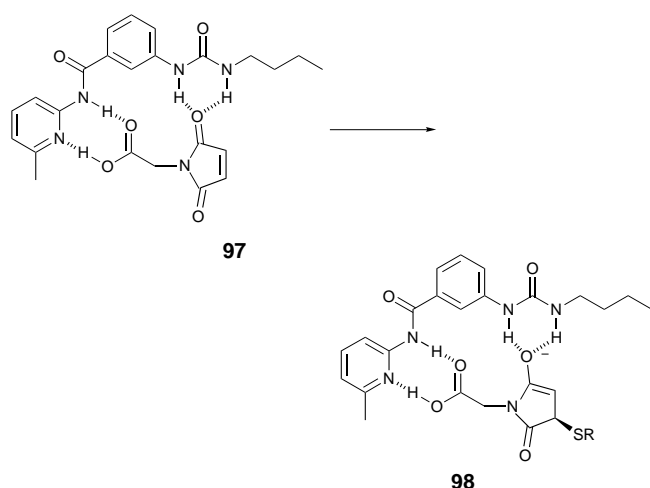
4.1. Katalyse

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Hosseini und Lehn, den beiden Pionieren auf dem Gebiet der supramolekularen Katalyse durch anionische Substrate, sind zu einem Buchkapitel zusammengefasst worden, das dem interessierten Leser empfohlen sei.^[128] Ein Beispiel, ein vorgeschlagener Katalysezyklus zur Acetylphosphat-Hydrolyse und Pyrophosphat-Synthese in Gegenwart des Makrocyclus **96** bei pH 7, ist in Schema 6 dargestellt. Der Reaktionsmechanismus hängt außerordentlich stark vom pH-Wert ab, wobei der Anteil an gebildetem Pyrophosphat bei pH 7 am größten ist. Der Grund hierfür besteht darin, dass die Reaktion nur beim richtigen Protonierungsgrad des Makrocyclus abläuft.



Schema 6. Vorgeschlagener Katalysezyklus zur Acetylphosphat-Hydrolyse und Pyrophosphat-Synthese in Gegenwart des Makrocyclus **96**.

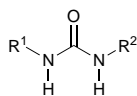
Hamilton hat die Bindung eines Anions zur Stabilisierung eines oxoanionischen Übergangszustands genutzt und so die 1,4-Addition eines Thiois an ein Maleinsäureimid beschleunigt (Schema 7).^[129] Die negative Ladung am Carbonylsauerstoffatom im enolischen Übergangszustand der Reaktion wird durch eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Harnstoffrest stabilisiert. Die Wasserstoffbrückenbindungen zum Enolsauerstoffatom sind in **98** stärker als die zum Carbonylsauerstoffatom in der Ausgangsverbindung



Schema 7. Durch Anionenbindung beschleunigte 1,4-Addition eines Thiols an ein Maleinsäureimid.

97. Daher wird der Übergangszustand relativ zur Ausgangsverbindung energetisch günstiger und die Reaktion somit katalysiert.

Wie Reinhoudt fand, begünstigen anionenbindende Rezeptoren auf Harnstoffbasis bei der Palladium(II)-katalysierten Hydrocarbonylierung von Cyclopenten die Hydroacylierung deutlich gegenüber der Hydroformylierung.^[130] Die N,N'-disubstituierten Harnstoffderivate **99**–**103** beeinflussen



- 99:** R¹ = R² = Ph
100: R¹ = *p*-F₃CC₆H₄, R² = Ph
101: R¹ = R² = *p*-F₃CC₆H₄
102: R¹ = *n*Bu, R² = Ph
103: R¹ = R² = *n*Bu

die Effizienz des Hydrocarbonylierungskatalysators [PdX₂(dppp)] (dppp = Bis(diphenylphosphanyl)propan) deutlich, indem sie die Gegenionen (X = OSO₂C₆H₄CH₃ (OTs), OCOF₃, OAc) koordinieren und so deren Metallbindungsstärke herabsetzen. Schwächer koordinierende Anionen X vergrößern die Elektrophilie des Pd^{II}-Ions und werden leichter aus dem

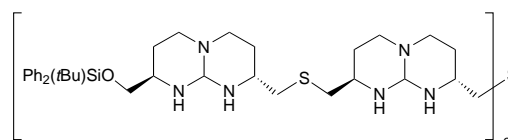
Komplex verdrängt, wodurch die Bildung von **107** (größerer Umsatz) und **109** (höhere Selektivität für Ketone) erleichtert wird (siehe Mechanismus der Hydrocarbonylierung in Schema 8). Der größte Effekt trat bei der Zugabe von **101** auf.

4.2. Anionen-Template und gesteuerte Selbstorganisation

Zahlreiche Beispiele sind beschrieben, in denen Metallionen und andere Kationen als Template bei der Bildung cyclischer Moleküle oder anderer molekularer Systeme fungieren.^[131] Anionen, die als Template fungieren, waren bis vor wenigen Jahren kaum bekannt. In der Zwischenzeit hat sich das allerdings erheblich geändert, und über die Templatwirkung von Anionen wird nun zunehmend häufiger berichtet. Der Anionen-Templateeffekt bei der Synthese des Mercuracarborand-Rezeptors **42** durch Hawthorne wurde bereits erwähnt. Andere frühe Beispiele für Anionen-Template (oder die anionengesteuerte Selbstorganisation) sind

der Templateffekt von Nitrat bei der Synthese von erweiterten Porphyrinen durch Sessler et al.,^[132] die Organisation von Organophosphatoxovanadiumclustern um Chlorid-Ionen^[133] und der Aufbau von Polyoxovanadat-Käfigen durch Müller.^[134, 135] Kürzlich hat Müller H₂PO₂⁻-Liganden zur Synthese von Nanoringen der Formel Na₂₁[Mo₁₂₆^{VI}Mo₂₈^VO₄₆₂H₁₄(H₂O)₅₄⁻(H₂PO₂)₇] · *x* H₂O (*x* ≈ 300) eingesetzt.^[136]

de Mendoza et al. synthetisierten den Tetraguanidinium-Strang **113**, der sich um Sulfat-Ionen herum zu einer Doppelhelix organisiert,^[137] wie anhand von ROESY-NMR-Spektren festgestellt wurde. Die Komplexbildung α -helicaler Peptide, die negativ geladene Aspartatreste enthalten, durch diese und andere Tetraguanidiniumverbindungen wurde von Hamilton und de Mendoza beschrieben.^[138]

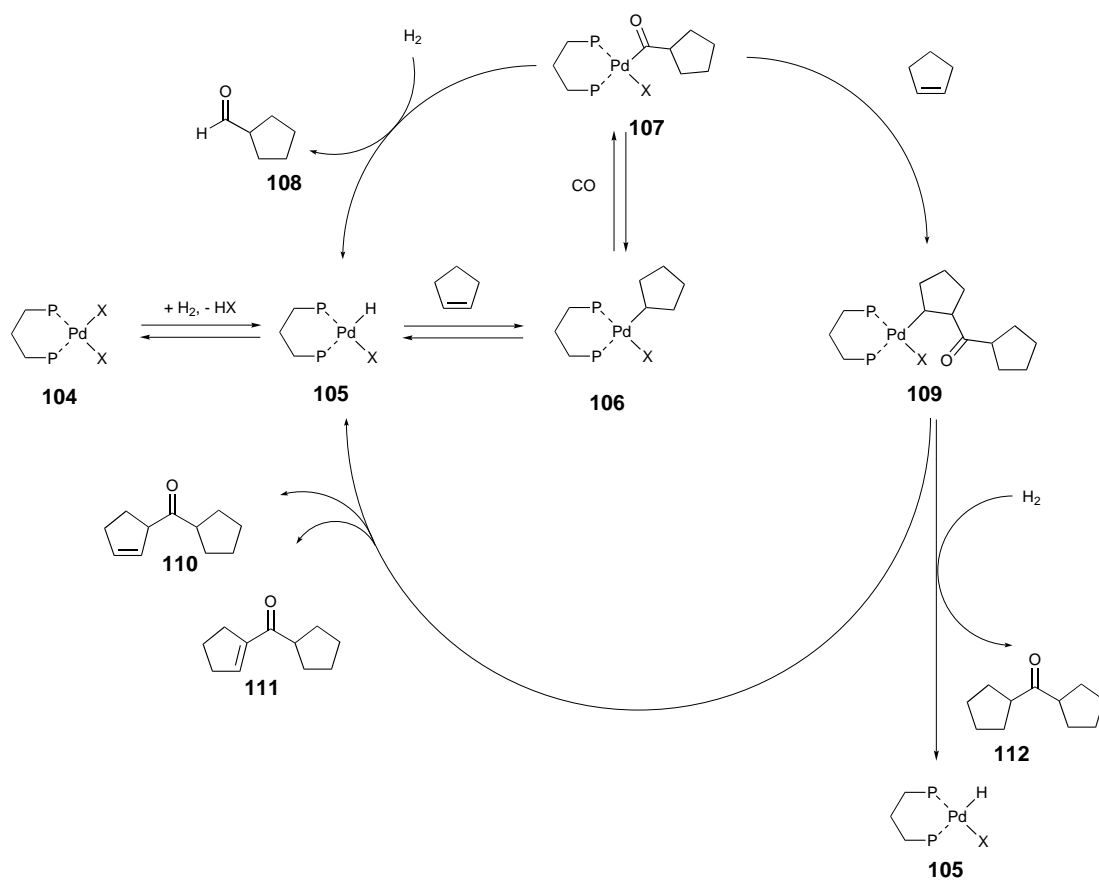


113

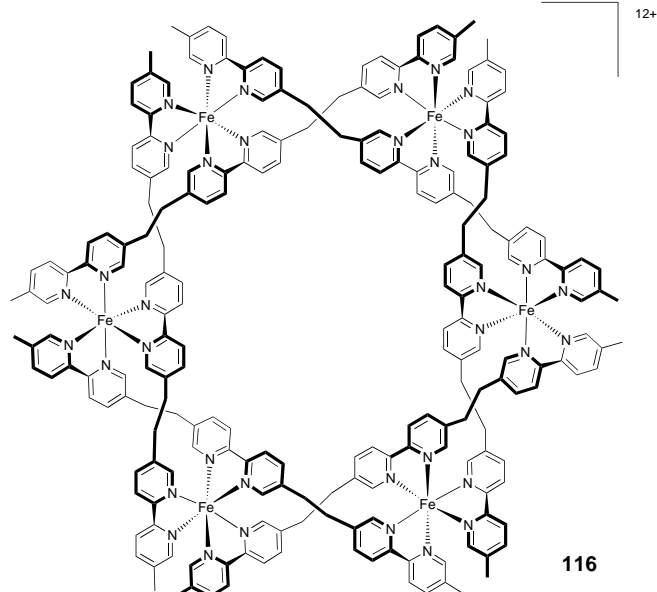
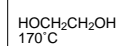
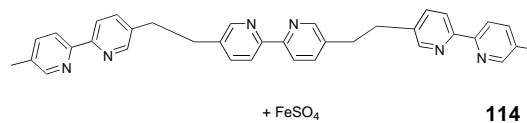
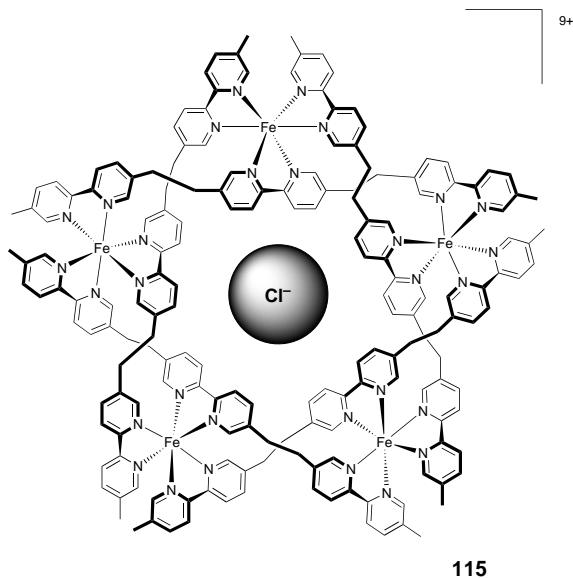
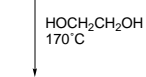
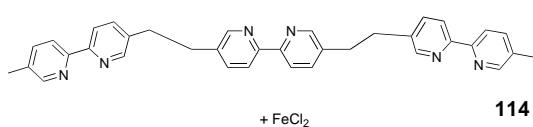
Ein eindrucksvolles Beispiel einer anionengesteuerten Komplexbildungsreaktion stammt von Lehn et al. (Schema 9).^[139, 140] Das fünfkernige, kreisförmige Helicat **115** bildet sich nur in Gegenwart von Chlorid-Ionen. Es entsteht beim Mischen des Tris(bipyridin)-Liganden **114** mit einer äquimolaren Menge FeCl₂ in Ethylenglycol bei 170 °C. Das in der Mitte des Helicats gebundene Chlorid-Ion ist eingeschlossen und kann nicht gegen andere Anionen wie Hexafluorophosphat oder Trifluoracetat (Triflat) ausgetauscht werden. Setzt man statt des Chlorids andere Eisen(II)-Salze wie das Tetrafluoroborat oder das Sulfat ein, wird der hexamere Komplex **116** gebildet (Schema 9). Das Chlorid-Ion muss daher beim Aufbau des auch ästhetisch anprechen- den Komplexes **115** (Abbildung 13) eine entscheidende Rolle spielen.

Fujita et al. untersuchten eine Vielzahl von Carboxylat-Gastanionen hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Templat für die Bildung von Metallkomplexen^[141] und synthetisierten die Koordinationsnanoröhren **118**–**120** (Schema 10).^[142] Beispielsweise entsteht aus Pentakis(3,5-pyridin) **117** mit [Pd(en)-(NO₃)₂] (en = Ethylendiamin) in Gegenwart eines linearen Templats wie 4,4'-Biphenylendicarboxylat quantitativ die Koordinationsnanoröhre **118**. Neutrale lineare Template wie Biphenyl und *p*-Terphenyl sind ebenfalls geeignet, ohne Templat werden keine Nanoröhren gebildet. Wie die Kristallstruktur von [120(4,4'-Biphenylendicarboxylat)₂(NO₃⁻)₁₀] nahelegt, wird das anionische Templat in der Röhre durch π - π - und CH- π -Wechselwirkungen fixiert.

Mingos et al. entdeckten ein anderes Beispiel für eine anionengesteuerte Komplexbildung.^[143] Die Umsetzung von NiCl₂ mit Amidinothioharnstoff (atu) in Methanol liefert die Käfigverbindung **121**. Der Komplex besteht aus acht Amidinothioharnstoffgruppen, die über ihre Stickstoff- und Schwefeldonoratome sechs Nickel-Ionen koordinieren. Ein Chlorid-



Schema 8. Mechanismus der Pd^{II}-katalysierten Hydrocarboxylierung von Cyclopenten.



Schema 9. Synthese der Helicate **115** und **116**.

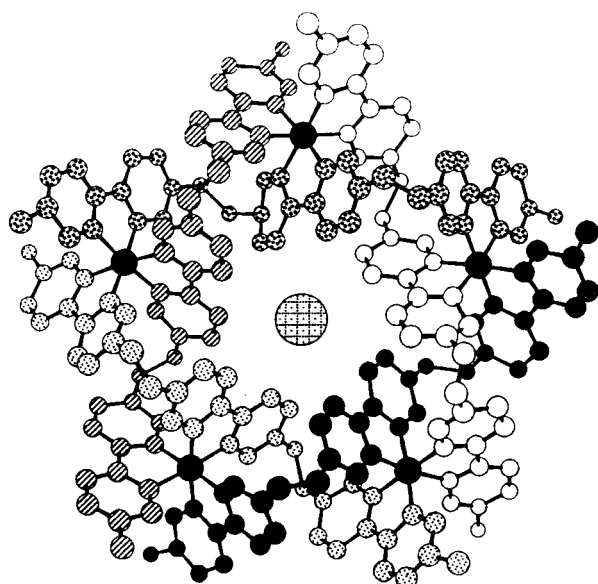
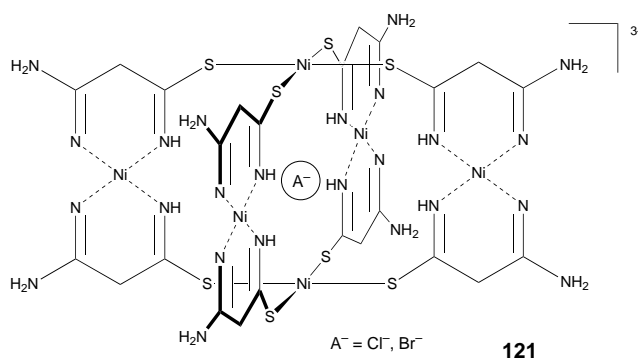
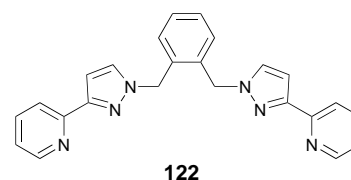


Abbildung 13. Struktur des kreisförmigen Doppelhelix **115** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Das als Templat fungierende Chlorid-Ion ist klar im Zentrum des Komplexes zu erkennen. Genehmigter Nachdruck aus Lit. [139]. Copyright © VCH 1996.



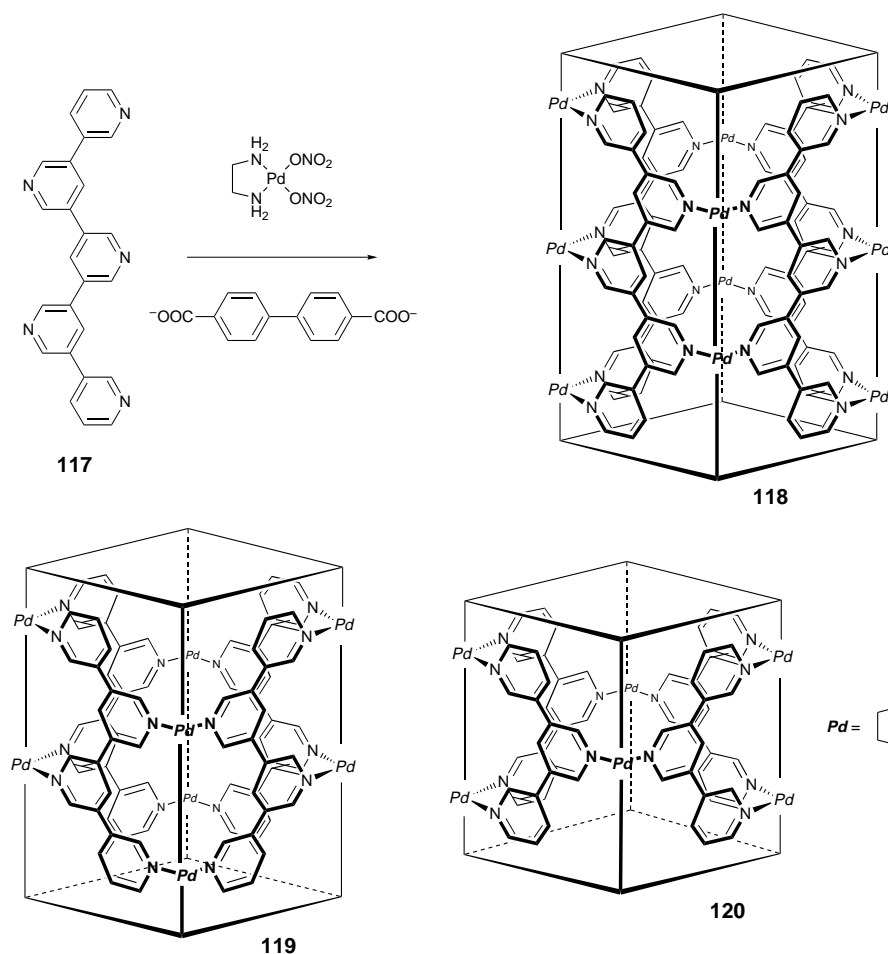
Ion wird durch acht $N-H \cdots Cl$ -Wasserstoffbrückenbindungen im Zentrum festgehalten (Abbildung 14). Setzt man anstelle von $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ein, entsteht ebenfalls ein Käfigkomplex, mit Nickelacetat, -nitrat oder -perchlorat dagegen ein einfaches monomeres $[Ni(atu)_2]^{2+}$ -Komplexkation. Bei anschließender Zugabe eines Chlorids wie KCl bildet sich auch in diesen Fällen um das Halogenid-Ion spontan der Käfigkomplex.

McCleverty, Ward und Mitarbeiter haben gezeigt, dass BF_4^- -Ionen als Templat für die Bildung tetraedrischer Komplexe aus vier Cobalt(II)-Ionen und sechs Liganden **122** wirken.^[144] Die treibende Kraft für den Templateffekt schei-



nen hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkungen zu sein, da sich die Fluoratome nicht zu den Cobaltzentren an den Tetraederecken, sondern zu den Flächenmitten hin orientieren (Abbildung 15). Vermutlich liegt dies daran, dass sich die Anionen so drehen, dass sie in dieser Lage optimal zur inneren Form des Hohlraums passen. Tetraedrische Komplexe ohne ein eingeschlossenes Anion konnten nicht isoliert werden. Der Anionenaustausch zwischen dem Hohlraum und dem Lösungsmittel verläuft (zumindest auf der NMR-Zeitskala) langsam. Das Anion scheint also essentiell für die Komplexbildung zu sein.

Zheng et al. nutzten Chlorid-Ionen zur Steuerung der Bildung von Europium(III)-Tyrosin-Clustern^[145] wie dem Komplex $[Eu_{15}(Cl)(\mu_3\text{-tyr})_{10}(\mu_3\text{-OH})_{20}(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_5(OH)_{12}(H_2O)_8][ClO_4]_2 \cdot$



Schema 10. Synthese der Koordinationsnanoröhren **118–120**.

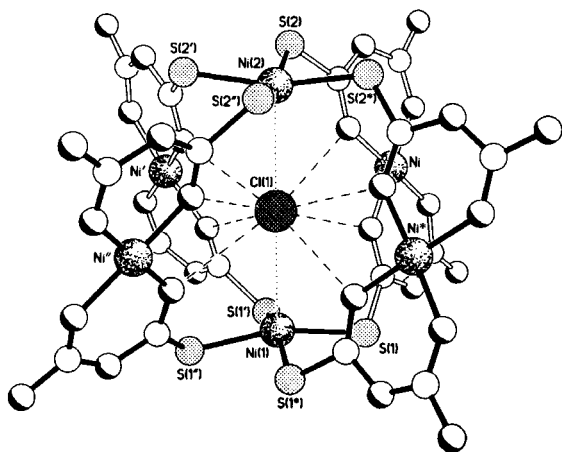


Abbildung 14. Struktur des Käfigkomplexes **121** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Genehmigter Nachdruck aus Lit. [143]. Copyright© WILEY-VCH 1998.

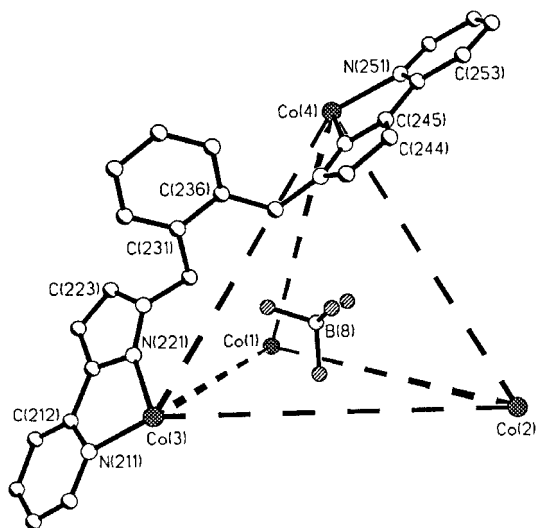


Abbildung 15. Teil der Struktur des Käfigkomplexes **122** mit BF_4^- als Templat (ohne Wasserstoffatome). Genehmigter Nachdruck aus Lit. [144]. Copyright© WILEY-VCH 1998.

$56\text{H}_2\text{O}$ **123** (Abbildung 16). Die Metallionen sind zu drei Schichten mit jeweils fünf Ionen angeordnet. Der Käfig bildet sich um ein Chlorid-Ion im Zentrum des Clusters, um das fünf Europiumatome koordiniert sind, der mittlere Eu-Cl-Abstand beträgt 3.31 Å.

Chen et al. synthetisierten cyclische Sechskernkomplexe, in denen vierfach gebundene Mo_2 -Einheiten um Carbonat-Ionen angeordnet sind.^[146] Der cyclische Komplex $\text{trans}-[\{\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\mu\text{-dppa})\}_3(\mu_6\text{-CO}_3)(\mu_3\text{-Cl})_3]\text{F}$ **124** (Abbildung 17) wurde durch Umsetzung von $\text{trans}-[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ mit K_2CO_3 und N,N' -Bis(diphenylphosphanyl)amin (dppa) in Dichlormethan erhalten. Die Chlorid-Ionen in **124** stammen vermutlich aus dem Lösungsmittel. Die Durchführung der Reaktion in Acetonitril lieferte nach Zugabe von ZnX_2 ($\text{X} = \text{Br}$ oder I) die analogen Halogenid-Komplexe **125** bzw. **126**.

Auch Stoddart et al. setzten Anionen zur Selbstorganisation ein.^[147] Das Pseudorotaxan **127** entsteht aus Tetrakis-*p*-phenylen[68]krone-20 und vier Dibenzylammonium-Ionen. Die Struktur des PF_6^- -Komplexes von **127** im Kristall zeigt ein

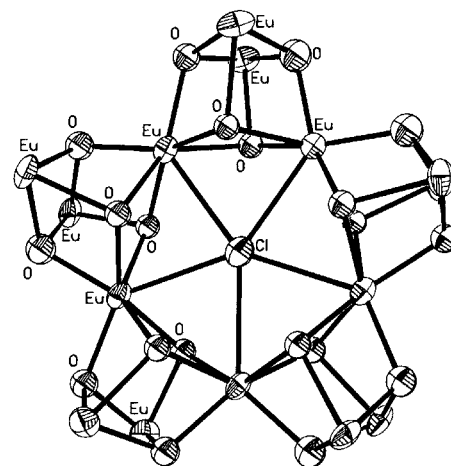


Abbildung 16. Struktur des Kations von **123** (nur die Eu- und die O-Atome wurden dargestellt) mit dem als Templat fungierenden Chlorid-Ion im Kristall. Genehmigter Nachdruck aus Lit. [145]. Copyright© WILEY-VCH 1999.

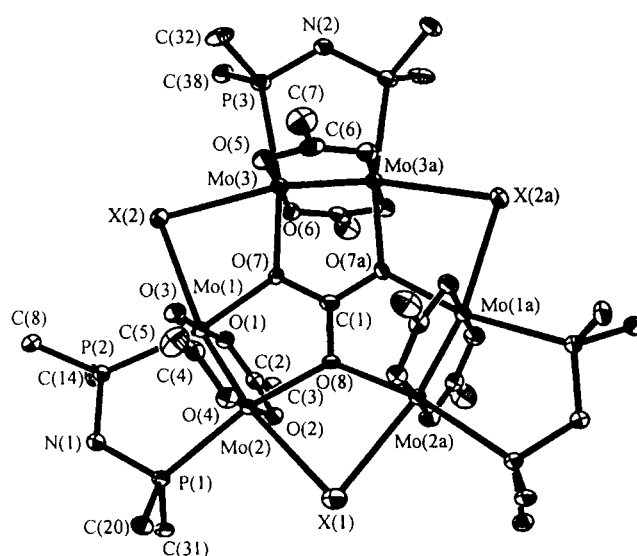
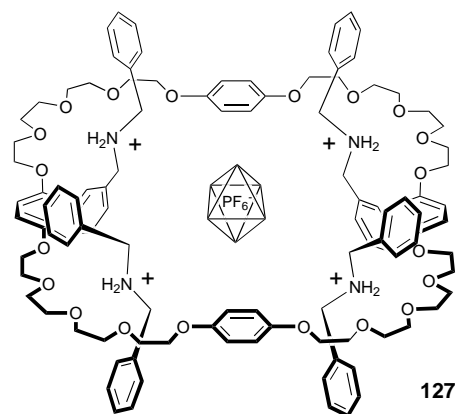


Abbildung 17. Struktur der Komplexe **124–126** ($\text{X} = \text{Cl}$, Br bzw. I) im Kristall (die CF_3 -Gruppen sind nicht dargestellt, von den Phenylgruppen nur das *ipso*-Atom). Genehmigter Nachdruck aus Lit. [146]. Copyright© The Royal Society of Chemistry 1999.



127

geordnetes PF_6^- -Ion im Zentrum des Rotaxans. Nicht gebundene Hexafluorophosphat-Ionen sind fehlgeordnet, d. h., die das Phosphoratom oktaedrisch umgebenden Fluor-Atome sind in ihrer Orientierung völlig frei. Im vorliegenden Fall weist die beobachtete Ordnung aber auf die Bildung von $\text{C-H}\cdots\text{F}$ -Wasserstoffbrückenbindungen hin, durch die das Anion in einer Orientierung fixiert wird. Das Anion verringert damit wahrscheinlich die elektrostatische Abstoßung zwischen den Dibenzylammoniumgruppen im Pseudorotaxan und erleichtert so die Produktbildung.

Montalti und Prodi fanden, dass Chlorid-Ionen das Ein- und Ausfädeln des Pseudorotaxans aus (9-Anthrylmethyl)-methylammonium-hexafluorophosphat **128** und Dibenzo[24]-krone-8 **129** steuern können (Schema 11).^[148] Die Chlorid-Ionen bilden ein festes Ionenpaar mit der Ammoniumgruppe von **128**, verhindern so das Auffädeln und begünstigen damit den Abbau der in der Lösung bereits vorhandenen Pseudorotaxanmoleküle. Die anschließende Zugabe von Bu_3NH^+ -Ionen (die um die Chlorid-Ionen aus dem Ionenpaar konkurrieren) verschiebt das Gleichgewicht wieder zugunsten des Pseudorotaxans.

Vögtle et al. setzten die Anionenkoordination in einer äußerst effizienten Rotaxansynthese ein. Phenolate, Thiophenolate und Sulfonamid-Ionen werden von den Tetralactam-Makrocyclen stark gebunden. Das gebundene organische Anion wirkt als Nucleophil und begünstigt daher die Rotaxanbildung. Beispielsweise reagiert der Komplex **130 a**·**131** (Schema 12) in 95% Ausbeute mit **133** zum Rotaxan **134**

(wahrscheinlich eine der höchsten bekannten Ausbeuten für diesen Synthesetyp).^[149, 150]

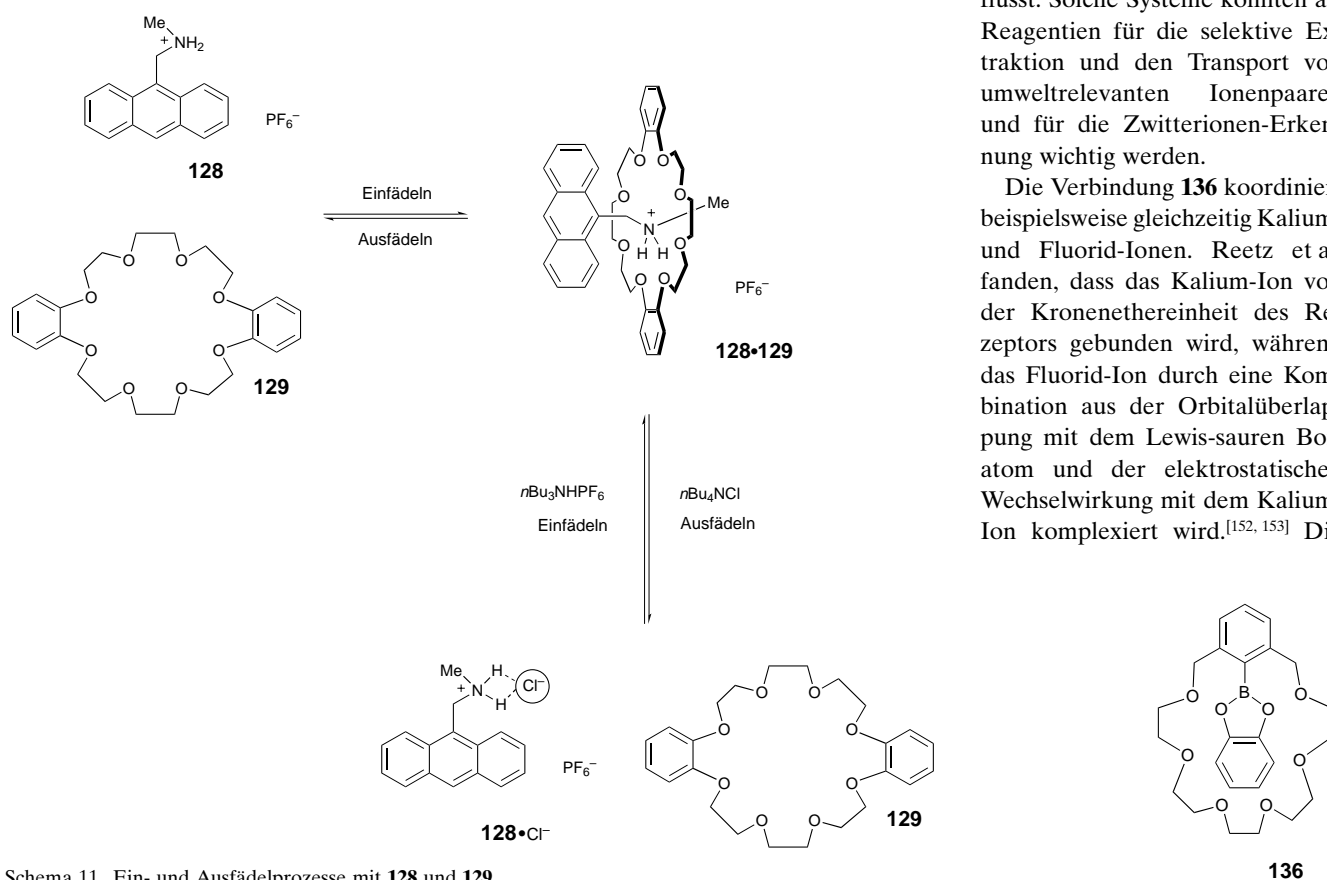
Lippert et al. synthetisierten einen Anionenkanal im Festkörper.^[151] Die Reaktion von $[\text{Pt}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ -Ionen mit 2,2-Bipyrazin (bpz) liefert den dreieckigen Komplex $[\{\text{Pt}(\text{en})-(2,2'\text{-bpz-}N^4, N^{4'})\}_3]^{6+}$. Die Folgereaktion mit $[\text{Pd}(\text{en})]^{2+}$ führt zum ebenfalls dreieckigen Sechskernkomplex $[\{(\text{en})\text{Pd}\}_{2,5}-(2,2'\text{-bpz})_3\{(\text{NH}_3)_2\text{Pt}\}_3][\text{ClO}_4]_6[\text{NO}_3]_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} **135** (Abbildung 18), in dem eines der Pd-Atome an den Ecken nur eine Besetzung von 50% aufweist. Ein einzelnes Perchlorat-Ion wird im Zentrum des Komplexes gebunden. Mehrere Dreiecke werden durch verbrückende Nitrat-Ionen und Wassermoleküle zu Kanälen verknüpft (Abbildung 18c, das Perchlorat-Ion wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Dieser Feststoff enthält also nicht zur Anionen, sondern wird sogar durch Anionen zusammengehalten. Eine Seitenansicht ist in Abbildung 18d dargestellt.$

4.3. Ionenpaarerkenennung

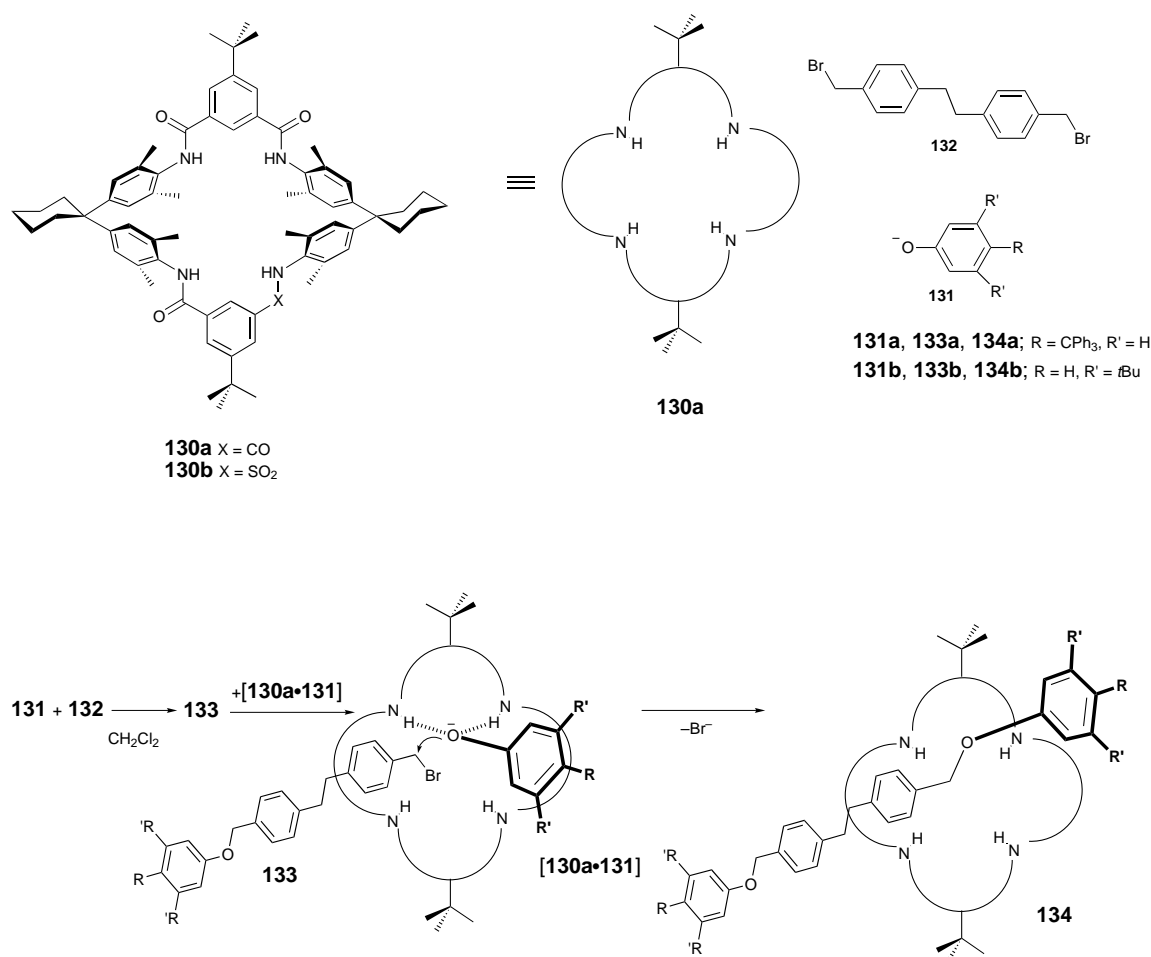
Die Ionenpaarerkenennung, die gleichzeitige Komplexierung von kationischen und anionischen Gästen durch Rezeptoren mit mehreren Bindungsstellen, ist ein neuartiges, interessantes und aufstrebendes Gebiet der Koordinationschemie. Die heteroditopen Liganden können so konstruiert werden, dass sie ein neuartiges kooperatives und allosterisches Verhalten aufweisen, bei dem die Bindung eines ersten Ions durch elektrostatische und Konformationseffekte die nachfolgende

Koordination des zweiten beeinflusst. Solche Systeme könnten als Reagentien für die selektive Extraktion und den Transport von umweltrelevanten Ionenpaaren und für die Zwitterionen-Erkennung wichtig werden.

Die Verbindung **136** koordiniert beispielsweise gleichzeitig Kalium- und Fluorid-Ionen. Reetz et al. fanden, dass das Kalium-Ion von der Kronenethereinheit des Rezeptors gebunden wird, während das Fluorid-Ion durch eine Kombination aus der Orbitalüberlappung mit dem Lewis-sauren Boratom und der elektrostatischen Wechselwirkung mit dem Kalium-Ion komplexiert wird.^[152, 153] Die



Schema 11. Ein- und Ausfädelprozesse mit **128** und **129**.



Schema 12. Effiziente Rotaxanbildung durch Präkoordination des nucleophilen Anions.

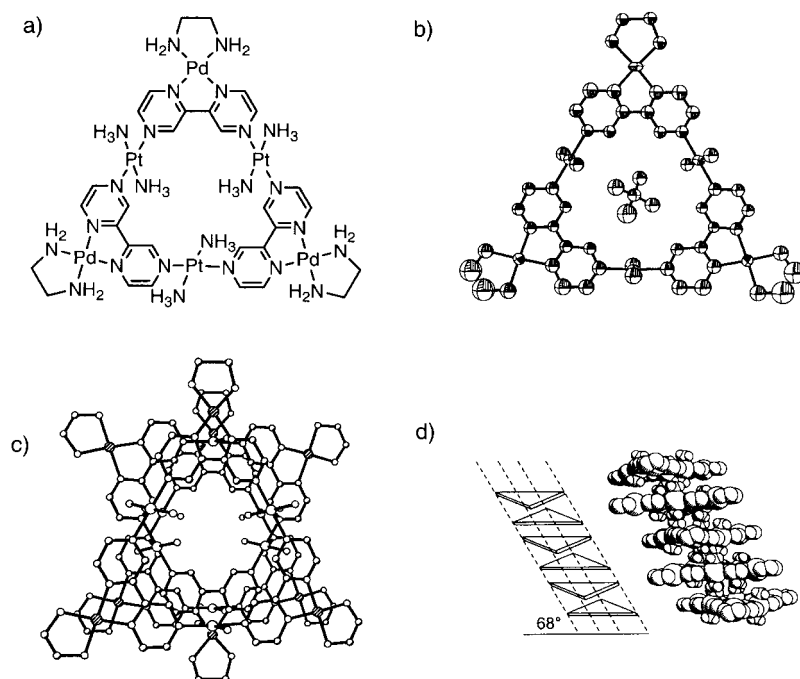


Abbildung 18. Das kationische molekulare Dreieck des Komplexes **135**. a) Struktur. b) Struktur des Kations im Kristall mit eingeschlossenem Perchlorat-Ion (ohne Wasserstoffatome). c) Blick in Richtung des durch die Kationen gebildeten Kanals (die Perchlorat-Ionen wurden der Klarheit halber weggelassen). d) Seitenansicht des Kanals. b)–d) Genehmigter Nachdruck aus Lit. [151]. Copyright© The Royal Society of Chemistry 1999.

Struktur des Kaliumfluorid-Komplexes im Kristall ist in Abbildung 19 wiedergegeben.

Eine Reihe ditorer Rezeptoren auf Calixarenbasis wurde von Beer et al. synthetisiert. Beispielsweise besteht **137** aus zwei Benzo[15]-krone-5-Einheiten, die über Amidbrücken mit dem unteren Rand von Calix[4]aren verknüpft sind. Bei Abwesenheit von Alkalimetallkationen bestehen in CD₃CN kaum Wechselwirkungen zwischen **137** und Anionen. Bei Zugabe von Kalium-Ionen entsteht ein Sandwichkomplex mit den beiden Benzokronenether-Einheiten. Dadurch kommen sich die Amidgruppen nahe, sodass **137** auch wegen der elektrostatischen Anziehung durch das Alkalimetallkation nun für die Komplexierung von Anionen präorganisiert ist. Dihydrogenphosphat wird in CD₃CN besonders stark gebunden ($\lg K > 4$).^[154]

Der Biscalixarenrhenium(II)-Rezeptor **138** komplexiert gleichzeitig Alkalimetallkationen und Iodid-Ionen mit positiver Kooperativität. Aufgrund elektrostatischer Gründe und weil das über die Estergruppen an den Unterseiten der Calixarenringe gebundene Metallkation nach seiner Komplexierung mit **138** das Calixarengerüst versteift, bildet sich ein zentraler

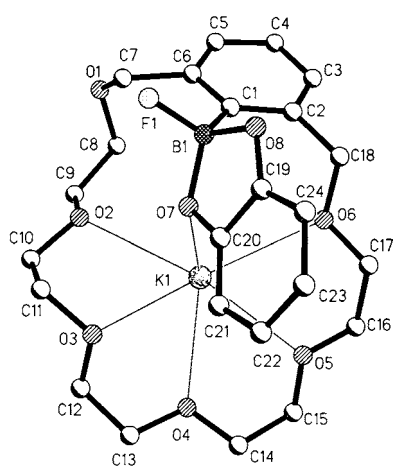
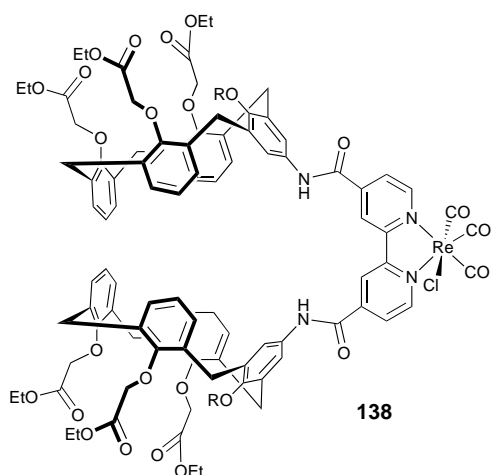
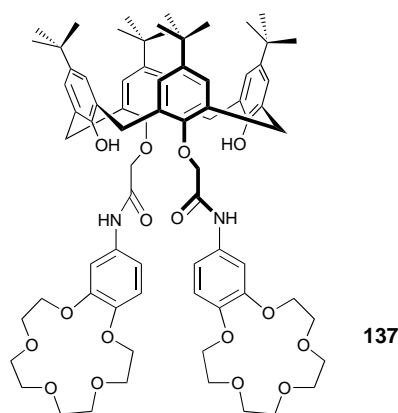
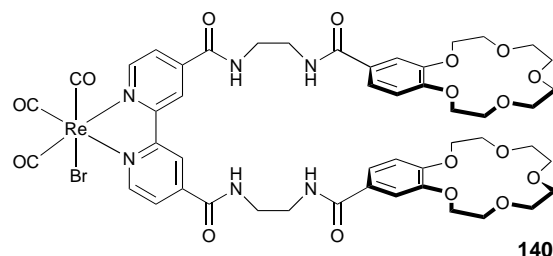
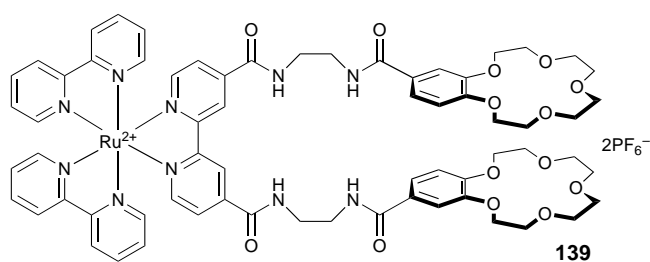


Abbildung 19. Struktur des Kaliumfluorid-Komplexes des Rezeptors **136** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Genehmigter Nachdruck aus Lit. [152]. Copyright© VCH 1991.



Hohlraum, der für die Bindung von Iodid-Ionen gut geeignet ist und so für die erhöhte Iodid-Affinität des Komplexes sorgt.^[155]

Beer et al. berichteten auch über die Synthese neuartiger heteroditoper Ruthenium(II)- und Rhenium(I)-bipyridyl-Bisbenzokronenether-Rezeptoren. Der Stabilitätskonstanten zufolge werden KCl-Ionenpaaren kooperativ komplexiert.^[156] Die Anionenselektivität der Bisbenzo[15]krone-5-Rezeptoren **139** und **140** ändert sich drastisch bei der Bindung von



K^+ -Ionen. Bei Abwesenheit von K^+ , aber in Gegenwart von Cl^- , binden die Rezeptoren selektiv $H_2PO_4^-$ neben Cl^- . Nach der Bildung des intramolekularen K^+ -Biskronenether-Sandwichkomplexes gilt dagegen die umgekehrte Selektivitätsreihenfolge: Cl^- wird besser gebunden als $H_2PO_4^-$. Die K^+ -induzierte Kooperativität bei der Bindung von Cl^- ist möglicherweise eine Folge von günstigen elektrostatischen Anziehungskräften und Konformationseffekten im Sandwichkomplex, der eine pseudomakrocyclische, präorganisierte Struktur aufweist und aufgrund dessen in der Lage ist Chlorid-Ionen zu binden (Abbildung 20).

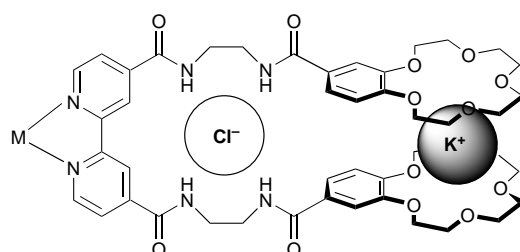
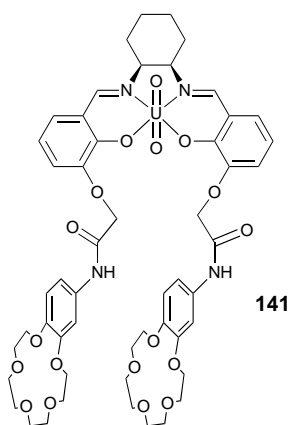


Abbildung 20. Die Zugabe von Kaliumkationen zu **139** oder **140** führt zur Bildung eines pseudomakrocyclischen Hohlraums und „schaltet“ damit deren Fähigkeit, als Rezeptoren für Chlorid-Ionen zu fungieren, an.

Mit einer ähnlichen Strategie erhielten Reinhoudt et al. einen Rezeptor, der sowohl anionenbindende, Lewis-saure UO_2^{2+} - und Amidgruppen als auch kationenbindende Kronenetherreste enthält.^[157] In vielen Komplexbildungsexperimenten zeigten sie, dass **141** gleichzeitig Kalium- und Dihydrogenphosphat-Ionen bindet.

Durch eine Erweiterung des Konzepts des ditopen Rezeptors hat derselbe Arbeitskreis einen schaltbaren Anionenrezeptor synthetisiert. **142** besteht aus einem Calix[4]aren mit kationenbindenden Estergruppen am unteren und anionenbindenden Harnstoffresten am oberen Rand (Schema 13).^[158] In Chloroform besteht zwischen den beiden Harnstoffresten



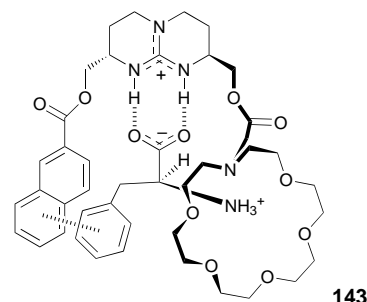
141

eine Wasserstoffbrückenbindung, eine Bindung zu potentiellen anionischen Gästen ist dann nicht möglich. Werden Natrium-Ionen zugegeben, werden diese von den Estergruppen gebunden. Dadurch wird das Calixaren am unteren Rand verengt und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Harnstoffresten am oberen Rand brechen auf, so dass diese für die Komplexierung von Anionen zur Verfügung stehen.

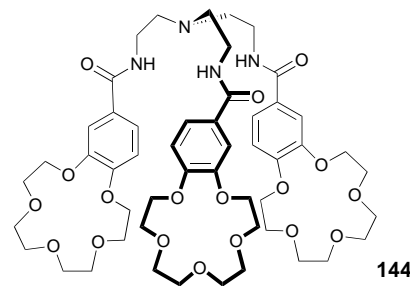
Von de Mendoza, Lehn et al. stammt der Rezeptor **143**, der ein elegantes Beispiel für die Zwitterionenerkennung ist.^[45] Der Rezeptor extrahiert selektiv Aminosäuren aus wässrigen Lösungen in eine Dichlormethanphase. Dabei werden Aminosäuren mit aromatischen Resten wie Phenylalanin und Tryptophan stark bevorzugt. Eine Art Dreipunktbindung wurde hier vorgeschlagen, bei der das Carboxylat-Ion von der Guanidiniumeinheit und das protonierte Aminogruppe von der Azakrone gebunden werden. Zwischen der Phenylseitenkette der Aminosäure und der Naphthalineinheit des Rezeptors bestehen darüber hinaus π - π -Wechselwirkungen, die die Stärke und die Selektivität der Komplexbildung erhöhen. Zudem ist **143** optisch aktiv und bindet selektiv L- neben D-Aminosäuren (letztere werden gar nicht extrahiert).

Seit kurzem wird der Einsatz ditoper Ionenpaarrezeptoren als Komplexbildner für Umweltgifte erforscht. Bei der Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen fallen radioaktive Pertechtetat-Lösungen an, die derzeit ins Meer eingeleitet werden. Der tren-Rezeptor **144** (tren = Tris(2-aminoethyl)-amin) enthält einen Hohlraum mit Amidbindungsstellen für Anionen und drei kationenbindende Benzo[15]-krone-5-Gruppen. Wie Beer und Mitarbeiter fanden, extrahiert **144** effizient Natriumpertechtetat aus künstlichen radioaktiven Abwässern.^[159] Ohne ein kokomplexiertes Kation ist die Bindungsaffinität für Anionen deutlich niedriger.

White et al. synthetisierten einen Rezeptor, der eine dianionische Bindungsstelle für Übergangsmetallkationen und eine dikationische für

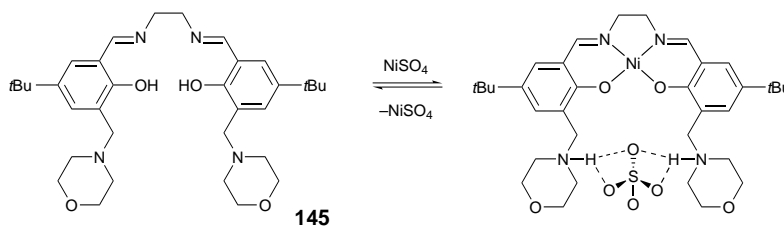


143

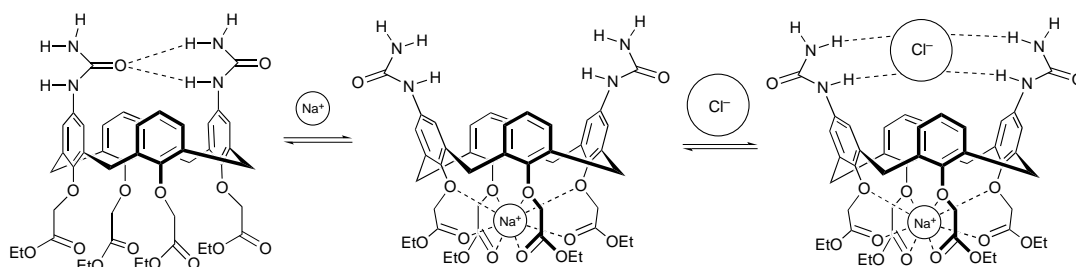


144

Anionen aufweist.^[160] **145** enthält eine salen-Bindungsstelle (salen = *N,N'*-Bis(salicyliden)ethyldiamin-Dianion), das Übergangsmetallkationen wie Cu^{II} oder Ni^{II} koordiniert (Schema 14). Bei der Komplexierung wandern die Phenolprotonen zu den Stickstoffatomen der Morpholinringe, und das Übergangsmetall zwingt den Rezeptor in eine Konformation, in der die protonierten Morpholingruppen sich nahe stehen und eine Anionenbindungsstelle bilden. Die Bindung des Metallatoms vergrößert also die Affinität des Rezeptors für Anionen. Bei pH 3.8 wird CuSO_4 durch **145** in eine Chloroformphase extrahiert, wobei die Rezeptorbeladung nahezu 100 % erreicht.



145

Schema 14. Ni^{2+} -abhängige Bindung von Sulfat durch **145**.

142

Schema 13. Na^+ -abhängige Bindung von Chlorid durch **142**.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Wir haben hier eine Reihe künstlicher Anionenrezeptoren mit unterschiedlichen Funktionsprinzipien diskutiert. Diese kurze Übersicht verdeutlicht bereits, dass das relativ neue Gebiet der Anionen-Koordinationschemie inzwischen ein etabliertes Feld der supramolekularen Chemie ist. Viele der bekannten Konzepte der Kationen-Koordinationschemie, wie die Chelatbildung sowie makrocyclische und Templateffekte, sind auch hier anwendbar.

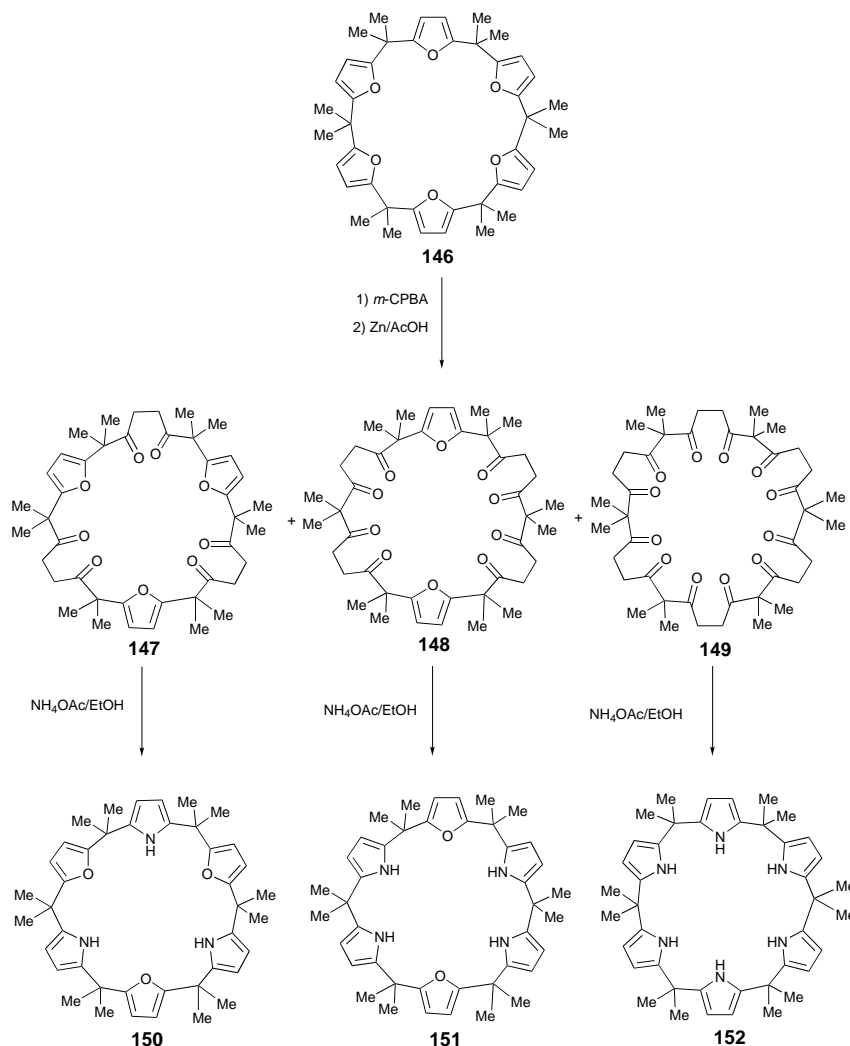
Im Allgemeinen lassen sich die Trends bei der thermodynamischen Stabilität und Selektivität der abiotischen Anionenrezeptorkomplexe mit der komplementären Größe und Gestalt von Rezeptor und Anion, der Topologie der Bindungsstelle und der Basizität des Anions erklären. Zur Anionenerkennung tragen elektrostatische Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, die Hydrophobie der Anionen und ganz wesentlich das Lösungsmittel bei. Für die Aufklärung der Einzelbeiträge sind kalorimetrische Untersuchungen unabdingbar. Leider sind bisher nur sehr wenige Enthalpie- und Entropiedaten verfügbar.^[161, 162] Zur weiteren Entwicklung der Anionen-Koordinationschemie muss dieses Gebiet daher ausgebaut werden. Schon jetzt sind allerdings einfache Vorhersagen möglich. Vor allem die Natur des Lösungsmittels, in dem die Anionenerkennung abläuft, ist von größter Bedeutung. So werden beispielsweise Rezeptoren, die Anionen allein durch Wasserstoffbrückenbindungen binden, in wässrigen Lösungsmitteln nicht effizient sein. Positiv geladene Rezeptoren oder solche, die auf einer Kombination von Wasserstoffbrückenbindungen und elektrostatischen Wechselwirkungen basieren, sind erforderlich, um erfolgreich mit Solvationseffekten konkurrieren zu können. Zwischen der Stabilität und Selektivität von Komplexen aus neutralen Ferrocenyl-Rezeptoren und Anionen und der Gutmann-Acceptorzahl des Lösungsmittels gibt es eine erste Untersuchung zufolge offenbar Korrelationen.^[163] Stets muss auch die Natur des zu bindenden Anions berücksichtigt werden. So werden mehrzählige Guanidinium-Rezeptoren besonders zur Komplexierung von Oxoanionen wie Phosphat oder Carboxylat geeignet sein, da deren konvergente, präorganisierte Wasserstoffbrücken-Donorfunktionen komplementär zu den Wasserstoffbrücken-Acceptorgruppen des Gastanions sind.

Wir hoffen, letztendlich wirklich verstehen zu lernen, wie in der Natur Anionen selektiv gebunden, funktionalisiert und transportiert werden. Dadurch sollte es möglich werden, für die Bindung eines Zielanions in einem bestimmten Medium einen spezifischen Rezeptor auszuwählen.

Am Anfang des neuen Jahrtausends wagen wir die Vorhersage, dass dies durch weitere Fortschritte in der Anionen-Koordinationschemie möglich werden wird und so Lösungen für die zahlreichen Herausforderungen aus den Bereichen Umwelt, Biologie und Medizin erarbeitet werden können.

6. Addendum

Seit Einreichen des Manuskripts wurden erhebliche Fortschritte bei der Synthese von erweiterten Calix[*n*]heteroaren-Makrocyclen höherer Ordnung (*n* > 4) erzielt.^[164, 165] So synthetisierten Kohnke et al. *meso*-Dodecamethylcalix[6]pyrrol **152**, *meso*-Dodecamethylcalix[3]furan[3]pyrrol **150** und *meso*-Dodecamethylcalix[2]furan[4]pyrrol **151** ausgehend von *meso*-Dodecamethylcalix[6]furan **146** (Schema 15).^[166] Durch Umsetzung von **146** mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA) und anschließend mit Zinc/AcOH werden einige oder alle Furanringe geöffnet, und man erhält ein Gemisch aus den Makrocyclen **147**–**149** mit unterschiedlich vielen α,δ -Diketonfunktionalitäten. Diese können mit Ammoniumacetat in Pyrroleinheiten überführt werden (Schema 15).



Schema 15. Synthese der erweiterten Calix[*n*]aren-Makrocyclen **150**–**152**. *m*-CPBA = *meta*-Chlorperbenzoesäure.

Zwar müssen die Stabilitätskonstanten von Anion-Komplexen von **152** noch bestimmt werden, doch wurden mit *meso*-Octamethylcalix[4]pyrrol und *meso*-Dodecamethylcalix[6]pyrrol **152** bereits Transportversuche durchgeführt, um

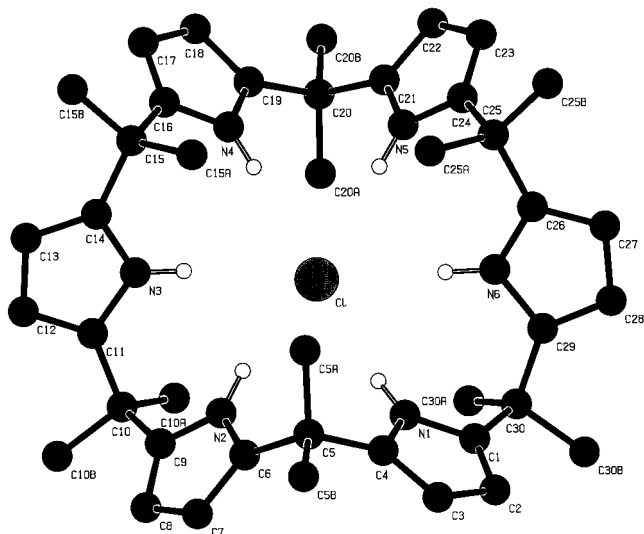
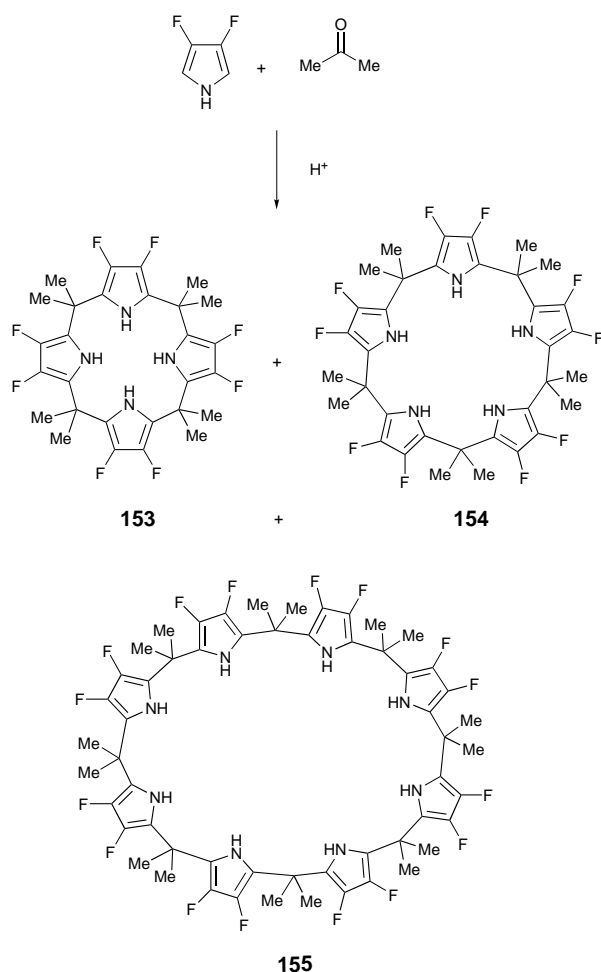


Abbildung 21. Struktur des Chlorid-Komplexes von *meso*-Dodecamethylcalix[6]pyrrol **152** im Kristall. Genehmigter Nachdruck aus Lit. [166].



Schema 16. Synthese der Fluorcalixpyrrole **153**–**155**.

deren Fähigkeit, Halogenid-Ionen aus wässriger Phase (D_2O) in eine organische (CD_2Cl_2) zu extrahieren, zu bestimmen.^[167] Dabei stellte sich heraus, dass **152** sehr effizient Chlorid-Ionen in die organische Phase überführt. Die Kristallstrukturen des Chlorid- und des Bromid-Komplexes von **152** wurden bestimmt; sie zeigen, dass das Anion jeweils im Zentrum des Makrocyclen über sechs $\text{N-H}\cdots\text{Cl/Br}$ -Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert wird. Die Struktur des Chlorid-Komplexes ist in Abbildung 21 gezeigt.

Sessler et al. haben eine direkte Syntheseroute zu erweiterten Calixpyrrolen entdeckt. Die Umsetzung von Aceton mit 3,4-Difluorpyrrol anstelle von Pyrrol liefert unter anderem das Calix[5]pyrrol **154** und das Calix[8]pyrrol **155** in signifikanten Mengen (Schema 16; Abbildung 22).^[168] Mit dem weniger reaktiven 3,4-Difluorpyrrol verläuft die Makrocyclisierung bei Raumtemperatur unter kinetischer statt unter thermodynamischer Kontrolle. In ersten Arbeiten stellte Sessler durch ^1H - und ^{19}F -NMR-Titrationsen in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ (0.5% D_2O) fest, dass Decafluorcalix[5]pyrrol **154** eine höhere Affinität für Chlorid Ionen aufweist ($K = 41\,000\text{ M}^{-1}$) als Octafluorcalix[4]pyrrol **153** ($K = 11\,000\text{ M}^{-1}$).

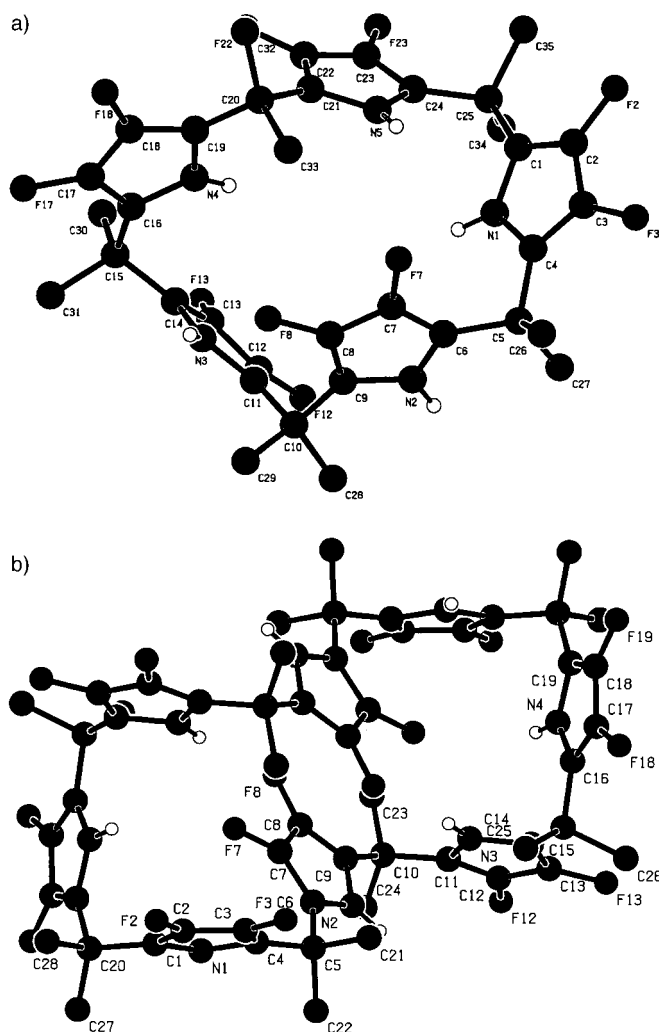
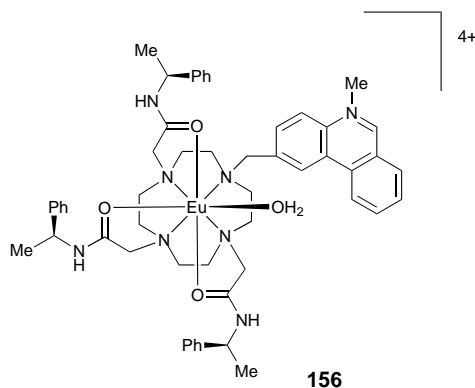


Abbildung 22. Strukturen von Decafluorcalix[5]pyrrol **154** und Dodecafluorcalix[8]pyrrol **155** im Kristall. Genehmigter Nachdruck aus Lit. [168].

Ein gewaltiger Fortschritt wurde kürzlich beim Nachweis von Oxoanionen durch Lanthanoid-haltige Rezeptoren gemacht.^[169] Parker et al. fanden, dass die reversible Bindung von Anionen in wässriger Lösung durch Rezeptoren, die aus Alkylphenanthridinium-Chromophor-substituierten, sieben-zähligen Cyclentriamid- oder Polycarboxylat-Liganden und Eu^{III}- oder -Tb^{III}-Zentren bestehen wie **156**, anhand von



Änderungen im ¹H-NMR-Spektrum, der Emissionsintensität und der Circularpolarisation nach Anregung verfolgt werden kann. Dabei wurde festgestellt, dass mit stärker geladenen Anionen (Citrat, Malonat) die stabileren Komplexe gebildet werden.^[170]

P.D.B. dankt dem EPSRC, der Royal Society, dem Leverhulme Trust, Kodak Ltd., British Petroleum, Serpentix, dem britischen Verteidigungsministerium und British Nuclear Fuels für die finanzielle Unterstützung seiner Arbeiten sowie seinen Mitarbeitern, deren Namen im Literaturverzeichnis aufgeführt sind, für ihre intensive Arbeit und besonders Prof. Michael G. B. Drew (University of Reading) für zahlreiche Röntgenstrukturaufklärungen. P.A.G. dankt der Royal Society für ein Forschungsstipendium.

Eingegangen am 12. November 1999 [A 369]
Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Griesheim

- [1] *Supramolecular Chemistry of Anions* (Hrsg.: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-España), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**.
- [2] D. W. Christianson, W. N. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 62.
- [3] J. M. Berg, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 14.
- [4] J. D. Puglisi, L. Chen, A. D. Frankel, J. R. Williamson, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1993**, 90, 3680.
- [5] B. Moss, *Chem. Ind.* **1996**, 407.
- [6] C. Glidewell, *Chem. Br.* **1990**, 26, 137.
- [7] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [8] S. Mangani, M. Ferraroni in *Supramolecular Chemistry of Anions* (Hrsg.: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-España), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**, S. 63.
- [9] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, 24, 247.
- [10] a) P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 199, 181. b) P. A. Gale, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **2000**, 358, 431.
- [11] M. M. G. Antonisse, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 443.
- [12] M. Berger, F. P. Schmidtchen, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1609.
- [13] J. L. Atwood, K. T. Holman, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1996**, 1401.
- [14] F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 720.

- [15] F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 864.
- [16] F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 597.
- [17] F. P. Schmidtchen, G. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1115.
- [18] K. Worm, F. P. Schmidtchen, A. Schier, A. Schäfer, M. Hesse, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 327.
- [19] K. Worm, F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 65.
- [20] P. B. Savage, S. K. Holmgren, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4069.
- [21] P. B. Savage, S. K. Holmgren, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7900.
- [22] R. A. Pascal, J. Spengel, D. V. Engbersen, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4099.
- [23] S. Valiyaveetil, J. F. J. Engbersen, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 942; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 900.
- [24] C. Raposo, N. Perez, M. Almaraz, M. L. Mussons, M. C. Caballero, J. R. Moran, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3255.
- [25] A. P. Bisson, V. M. Lynch, M. K. C. Monahan, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2340.
- [26] T. R. Kelley, M. H. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7072.
- [27] P. Bühlmann, S. Nishizawa, K. P. Xiao, Y. Umezawa, *Tetrahedron* **1997**, 53, 1647.
- [28] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 2184.
- [29] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Král, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5140.
- [30] J. L. Sessler, P. A. Gale, J. W. Genge, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1095.
- [31] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Král, *Chem. Commun.* **1998**, 1.
- [32] V. Král, J. L. Sessler, T. V. Shishkanova, P. A. Gale, R. Volf, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8771.
- [33] J. L. Sessler, A. Gebauer, P. A. Gale, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, 127, 723.
- [34] H. Miyaji, P. Anzenbacher, Jr., J. L. Sessler, E. R. Bleasdale, P. A. Gale, *Chem. Commun.* **1999**, 1723.
- [35] A. Andrievsky, F. Ahuis, J. L. Sessler, F. Vögtle, D. Gudat, M. Moini, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9712.
- [36] C. H. Park, H. E. Simmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2431.
- [37] E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6403.
- [38] B. Metz, J. M. Rosalky, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 533.
- [39] J.-M. Lehn, E. Sonveaux, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4914.
- [40] B. Dietrich, J. Guilhem, J.-M. Lehn, C. Pascard, E. Sonveaux, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 91.
- [41] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3525.
- [42] M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 587.
- [43] J. A. Aguilar, E. García-España, J. A. Guerrero, S. V. Luis, J. M. Linares, J. F. Miravet, J. A. Ramírez, C. Soriano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2237.
- [44] G. Müller, J. Riede, F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1516.
- [45] A. Echavarren, A. Galan, J. de Mendoza, A. Salmeron, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4994.
- [46] V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine III, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S.-W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6429.
- [47] J. L. Sessler, M. J. Cyr, V. Lynch, E. McGhee, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2810.
- [48] J. L. Sessler, M. Cyr, H. Furuta, V. Král, T. Mody, T. Morishima, M. Shionoya, S. J. Weghorn, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 393.
- [49] M. Shionoya, H. Furuta, V. Lynch, A. Harriman, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5714.
- [50] Y. Azuma, M. Newcomb, *Organometallics* **1984**, 3, 9.
- [51] M. Newcomb, A. M. Madonik, M. T. Blanda, J. K. Judice, *Organometallics* **1987**, 6, 145.
- [52] M. Newcomb, M. T. Blanda, Y. Azuma, T. J. Delord, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1159.
- [53] M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7878.
- [54] M. Newcomb, M. T. Blanda, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 4261.
- [55] M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, P. J. Squattrito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6294.

- [56] D. F. Shriver, M. J. Biallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1078.
- [57] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 1420.
- [58] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 5027.
- [59] H. E. Katz, *Organometallics* **1987**, 6, 1134.
- [60] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 85.
- [61] K. Ogawa, S. Aoyaki, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2389.
- [62] S. Aoyagi, K. Tanaka, I. Zicmane, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 2217.
- [63] S. Aoyagi, K. Tanaka, Y. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 1549.
- [64] J. D. Wuest, B. Zacharie, *Organometallics* **1985**, 4, 410.
- [65] V. B. Shur, I. A. Tikhonova, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, P. V. Petrovskii, S. Y. Panov, G. G. Furin, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, C29.
- [66] X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1507.
- [67] X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 380.
- [68] Y. Inoue, T. Hakushi, Y. Liu, L.-H. Tong, B.-J. Shen, D.-S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 475.
- [69] J. W. Steed, R. K. Juneja, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2456.
- [70] J. W. Steed, C. P. Johnson, R. K. Juneja, J. L. Atwood, R. S. Burkharter, *Supramol. Chem.* **1996**, 6, 235.
- [71] M. Staffilani, K. S. B. Hancock, J. W. Steed, K. T. Holman, J. L. Atwood, R. K. Juneja, R. S. Burkharter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6324.
- [72] P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 71.
- [73] P. D. Beer, *Chem. Commun.* **1996**, 689.
- [74] P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1897.
- [75] P. L. Boudas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 216.
- [76] K. P. Xiao, P. Bühlmann, S. Nishizawa, S. Amemiya, Y. Umezawa, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 1038.
- [77] M. M. G. Antonisse, B. H. M. Snellink-Ruël, A. C. Ion, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1999**, 1211.
- [78] M. M. G. Antonisse, B. H. M. Snellink-Ruël, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1998**, 773.
- [79] M. M. G. Antonisse, B. H. M. Snellink-Ruël, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Sens. Actuators B* **1998**, 47, 9.
- [80] P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1998**, 31, 1.
- [81] P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185–186, 3.
- [82] P. D. Beer, A. D. Keefe, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, C40.
- [83] P. D. Beer, D. Heseck, J. Hodacova, S. E. Stokes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 270.
- [84] P. D. Beer, C. Hazlewood, D. Heseck, J. Hodacova, S. E. Stokes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1327.
- [85] P. D. Beer, M. G. B. Drew, A. R. Graydon, D. K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 403.
- [86] P. D. Beer, D. Heseck, J. E. Kingston, D. K. Smith, S. E. Stokes, M. G. B. Drew, *Organometallics* **1995**, 3288.
- [87] P. D. Beer, M. G. B. Drew, J. Hodacova, S. E. Stokes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3447.
- [88] P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Heseck, M. Shade, F. Szemes, *Chem. Commun.* **1996**, 2161.
- [89] P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Heseck, K. C. Nam, *Chem. Commun.* **1997**, 107.
- [90] P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Heseck, K. C. Nam, *Organometallics* **1999**, 18, 3933.
- [91] P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Heseck, R. Jagessar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1187.
- [92] P. D. Beer, Z. Chen, A. J. Goulden, A. R. Graydon, S. E. Stokes, T. Wear, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1834.
- [93] P. D. Beer, A. R. Graydon, A. O. M. Johnson, D. K. Smith, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2112.
- [94] C. Valério, J.-L. Fillaut, J. Ruiz, J. Guittard, J.-C. Blais, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2588.
- [95] C. Valério, E. Alonso, J. Ruiz, J. C. Blais, D. Astruc, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1747.
- [96] P. A. Gale, Z. Chen, M. G. B. Drew, J. A. Heath, P. D. Beer, *Polyhedron* **1998**, 17, 405.
- [97] P. D. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew, J. Kingston, M. I. Ogden, P. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1046.
- [98] P. D. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew, A. O. M. Johnson, D. K. Smith, P. Spencer, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 246, 143.
- [99] P. D. Beer, J. Cadman, J. M. Lloris, R. Martínéz-Manez, M. E. Padilla-Tosta, T. Pardo, D. K. Smith, J. Soto, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 127.
- [100] P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 543, 259.
- [101] C. Dusemund, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 333.
- [102] M. Nicolas, B. Fabre, J. Simonet, *Chem. Commun.* **1999**, 1881.
- [103] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515.
- [104] A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 302.
- [105] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. McVeigh, M. G. E. Maguire, P. R. S. Maxwell, E. O'Hanlon, *Chem. Commun.* **1996**, 2191.
- [106] L. Fabbri, G. Francese, M. Licchelli, A. Perotti, A. Taglietti, *Chem. Commun.* **1997**, 581.
- [107] D. Parker, K. Senanayake, J. A. G. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1998**, 2129.
- [108] D. Parker, K. Senanayake, J. A. G. Williams, *Chem. Commun.* **1997**, 1777.
- [109] V. Balzani, F. Barigelli, L. D. Cola, *Top. Curr. Chem.* **1990**, 158, 31.
- [110] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85.
- [111] F. Szemes, D. Heseck, Z. Chen, S. W. Dent, M. G. B. Drew, A. J. Goulden, A. R. Graydon, A. Grieve, R. J. Mortimer, T. Wear, J. S. Weightman, P. D. Beer, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5868.
- [112] P. D. Beer, S. W. Dent, T. Wear, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2341.
- [113] P. D. Beer, A. R. Graydon, L. R. Sutton, *Polyhedron* **1996**, 15, 2457.
- [114] P. D. Beer, S. W. Dent, G. S. Hobbs, T. J. Wear, *Chem. Commun.* **1997**, 99.
- [115] P. D. Beer, F. Szemes, V. Balzani, C. M. Salà, M. G. B. Drew, S. W. Dent, M. Maestri, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11864.
- [116] P. D. Beer, R. Wilson, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [117] R. V. Stone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11813.
- [118] M. J. Deetz, B. D. Smith, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6841.
- [119] V. W.-W. Yam, A. S.-F. Kai, *Chem. Commun.* **1998**, 109.
- [120] S. Watanabe, O. Onogawa, Y. Komatsu, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 229.
- [121] P. D. Beer, V. Timoshenko, M. Maestri, P. Passaniti, V. Balzani, *Chem. Commun.* **1999**, 1755.
- [122] P. D. Beer, J. Cadman, *New J. Chem.* **1999**, 23, 347.
- [123] A. Metzger, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 862.
- [124] A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 649.
- [125] C. B. Black, B. Andrioletti, A. C. Try, C. Ruiperez, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10438.
- [126] K. Niikura, A. P. Bisson, E. V. Anslyn, *J. Chem. Soc. Perkin 2* **1999**, 1111.
- [127] P. A. Gale, L. J. Twyman, C. I. Handlin, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **1999**, 1851.
- [128] M. W. Hosseini in *Supramolecular Chemistry of Anions* (Hrsg.: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**.
- [129] E. K. Fan, C. Vicent, A. D. Hamilton, *New J. Chem.* **1997**, 21, 81.
- [130] J. Scheele, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.* **1998**, 2613.
- [131] L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**.
- [132] J. L. Sessler, T. D. Mody, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 529.
- [133] J. Salta, Q. Chen, Y. Chang, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 757.
- [134] A. Müller, K. Hovemeier, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1192.

- [135] A. Müller, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, H. Bogge, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 909.
- [136] A. Müller, S. K. Das, H. Bögge, C. Beugholt, M. Schmidtman, *Chem. Commun.* **1999**, 1035.
- [137] J. Sánchez-Quesada, C. Seel, P. Prados, J. de Mendoza, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 277.
- [138] M. W. Peczu, A. D. Hamilton, J. Sánchez-Quesada, J. de Mendoza, T. Haack, E. Giral, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9327.
- [139] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838.
- [140] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956.
- [141] M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649.
- [142] M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7457.
- [143] R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1258.
- [144] J. S. Flemming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1279.
- [145] R. Wang, Z. Zheng, T. Jion, R. J. Staples, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1813.
- [146] M.-C. Suen, G.-W. Tseng, J. D. Chen, T.-C. Keng, J.-C. Wang, *Chem. Commun.* **1999**, 1185.
- [147] M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2068.
- [148] M. Montalti, L. Prodi, *Chem. Commun.* **1998**, 1461.
- [149] G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 383.
- [150] C. Reuter, W. Wienard, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2692.
- [151] R.-D. Schenbeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Chem. Commun.* **1999**, 675.
- [152] M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472.
- [153] M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1474.
- [154] P. D. Beer, Z. Chen, P. A. Gale, J. A. Heath, R. J. Knubley, M. I. Ogden, *J. Incl. Phenom.* **1994**, *19*, 343.
- [155] P. D. Beer, J. B. Cooper, *Chem. Commun.* **1999**, 129.
- [156] P. D. Beer, S. W. Dent, *Chem. Commun.* **1998**, 825.
- [157] D. M. Rudkevich, Z. Brzozka, M. Palys, H. C. Viser, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 467.
- [158] J. Scheerder, J. P. M. van Duynhoven, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1090.
- [159] P. D. Beer, P. K. Hopkins, J. D. McKinney, *Chem. Commun.* **1999**, 1253.
- [160] D. J. White, N. Laing, H. Miller, S. Parsons, S. Coles, P. A. Tasker, *Chem. Commun.* **1999**, 2077.
- [161] A. Bianchi, E. García-España in *Supramolecular Chemistry of Anions* (Hrsg.: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-España), WILEY-VCH, Weinheim, **1997**, S. 217.
- [162] M. Berger, F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2694.
- [163] P. D. Beer, M. Shade, *Chem. Commun.* **1997**, 2377.
- [164] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Lynch, P. I. Sansom, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7881.
- [165] B. Turner, M. Botoshansky, Y. Eichen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2475.
- [166] G. Cafeo, F. H. Kohnke, G. L. L. Torre, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 1556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1496.
- [167] G. Cafeo, F. H. Kohnke, G. L. L. Torre, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2000**, 1207.
- [168] J. L. Sessler, P. Anzenbacher, Jr, J. A. Shriver, K. Jursíková, V. M. Lynch, M. Marquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12061.
- [169] D. Parker, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 109.
- [170] J. I. Bruce, R. S. Dickens, L. J. Govenlock, T. Gunnlaugsson, S. Lopinski, M. P. Lowe, D. Parker, R. D. Peacock, J. J. B. Perry, S. Aime, M. Botta, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9674.