

Struktur und Dynamik des Wirt-Gast-Komplexes einer molekularen Pinzette: Synthese, Festkörper-NMR-Spektroskopie und quantenchemische Rechnungen**

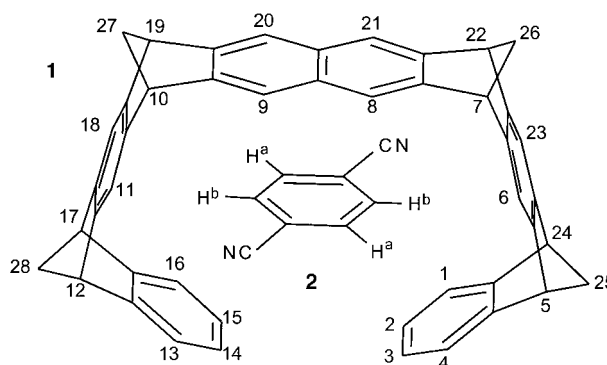
Steven P. Brown, Torsten Schaller, Uta P. Seelbach, Felix Koziol, Christian Ochsenfeld, Frank-Gerrit Klärner und Hans Wolfgang Spiess*

Supramoleküle und nichtkovalente Wechselwirkungen spielen eine wichtige Rolle sowohl in biologischen Systemen (z.B. bei der Enzym-Substrat-Bindung oder der Antigen-Antikörper-Wechselwirkung) als auch beim Design neuer Materialien auf der Basis der molekularen Selbstorganisation.^[1] Ein Modellsystem ist der Rezeptor **1**, der aufgrund seiner Topologie und seiner supramolekularen Eigenschaften zur Klasse der „molekularen Pinzetten“ gerechnet werden kann. **1** ist ein selektiver Rezeptor für elektronenarme, neutrale oder kationische Substrate.^[2] Die Selektivität bei der Komplexbildung lässt sich durch das mit Hilfe semiempirischer und quantenchemischer Methoden berechnete bemerkenswert negative elektrostatische Potential auf der konkaven Pinzettenseite erklären.^[3]

Hunter und Packer haben die Struktur von Supramolekülen mit Hilfe empirischer Rechnungen bestimmt.^[4] Die durch die Komplexbildung beeinflussten ¹H-NMR-Verschiebungen in Lösung wurden dabei über Methoden bestimmt, wie sie für die Vorhersage von ¹H-NMR-Verschiebungen in Proteinen entwickelt worden waren.^[4, 5] Andere Arbeiten, wie z.B. IR-Untersuchungen zur Dimerisierung von Ameisensäure (in einer Matrix bei 7–40 K)^[6] zeigen aber auch, dass für eine quantitative Bestimmung von Struktur, Dynamik und elektronischen Eigenschaften solcher komplexer Systeme eine enge Verzahnung von modernen Analysemethoden und theoretischer Chemie notwendig ist. Das Ergebnis des hier vorgestellten Vorgehens kann dann als Basis für die Entwicklung und die Bestimmung neuer Strukturen dienen.

Im Mittelpunkt unseres experimentellen Ansatzes zur Strukturanalyse steht die hochauflösende Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie unter Verwendung schneller MAS-Techniken (MAS = magic-angle spinning).^[7] Bei Rotationsfrequenzen von etwa 30 kHz wird eine Verringerung der Linienbreiten (und damit eine spektrale Auflösung) erreicht, die die Unterscheidung chemisch nichtäquivalenter Protonen ermöglicht.^[8] Darüber hinaus können durch Kombination von MAS und Doppelquanten(DQ)-Spektroskopie^[9] Dipol-Kopplungen zwischen einzelnen Protonen erhalten werden. Damit lassen sich Informationen sowohl über deren räumliche Anordnung^[8] als auch über die im Festkörper ablaufenden Bewegungsprozesse gewinnen. Insbesondere die in Supramolekülen häufig auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen und π -Wechselwirkungen können damit untersucht werden.^[8] Überdies können die durch die supramolekulare Organisation beeinflussten ¹H-NMR-Verschiebungen anhand quantenchemischer Rechnungen^[10] quantitativ spezifischen molekularen Packungsstrukturen zugeordnet werden.

Bislang sind Wirt-Gast-Komplexe molekularer Pinzetten NMR-spektroskopisch nur in Lösung untersucht worden. Dabei kommt es aufgrund der Ringströme in den Areneinheiten der Pinzetten zu signifikanten Hochfeldverschiebungen der Gastprotonen, wenn das Gastmolekül innerhalb der Pinzette positioniert ist. Bei Raumtemperatur sind die Komplexbildung und -dissoziation des in dieser Arbeit betrachteten Komplexes aus der Naphthalin-Pinzette **1** und 1,4-Dicyanbenzol **2** in CDCl₃ schnelle Prozesse bezüglich der



[*] Prof. Dr. H. W. Spiess, Dr. S. P. Brown
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, 55021 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379320
E-mail: spiess@mpip-mainz.mpg.de

Dr. T. Schaller, U. P. Seelbach, Prof. Dr. F.-G. Klärner
Institut für Organische Chemie der Universität Essen
45117 Essen (Deutschland)

F. Koziol, Dr. C. Ochsenfeld
Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz
55099 Mainz (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 452) und vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI) unterstützt. S.P.B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium und C.O. dem FCI für ein Liebig-Habilitationsstipendium. Wir danken Dr. Ingo Schnell für seine experimentelle Hilfe zu Beginn des Projektes, Dr. Kay Saalwächter für die Einführung in die heteronuclearen Korrelationsexperimente und Dr. Ulrich Burkert für seine Hilfe bei der Synthese der Komplexe.

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

NMR-Zeitskala, sodass im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes nur ein Signal für die Gastprotonen auftritt, das im Vergleich mit dem Signal des nichtkomplexierten Gastes **2** um 4.35 ppm verschoben ist. Im Festkörper bleibt der Gast jedoch komplexiert (bezogen auf die Zeitskala des NMR-Experimentes) – somit kann man hier die Komplexstruktur sowie die innerhalb des Komplexes **1@2** ablaufenden Bewegungsprozesse *direkt* verfolgen. Anhand einer für **1@2** vorliegenden Röntgenstrukturanalyse^[2b] können wir die Zuverlässigkeit unserer Vorgehensweise überprüfen. Ebenso lässt sich zeigen, dass durch unseren Ansatz (die Kombination von Festkörper-¹H-NMR-Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen) zusätzliche Einblicke gewonnen werden können.

Abbildung 1a zeigt das rotorsynchronisiert aufgenommene ¹H-DQ-MAS-NMR-Spektrum von **1@2**. In einem solchen ¹H-DQ-MAS-Experiment wird das Doppelquanten-Spektrum

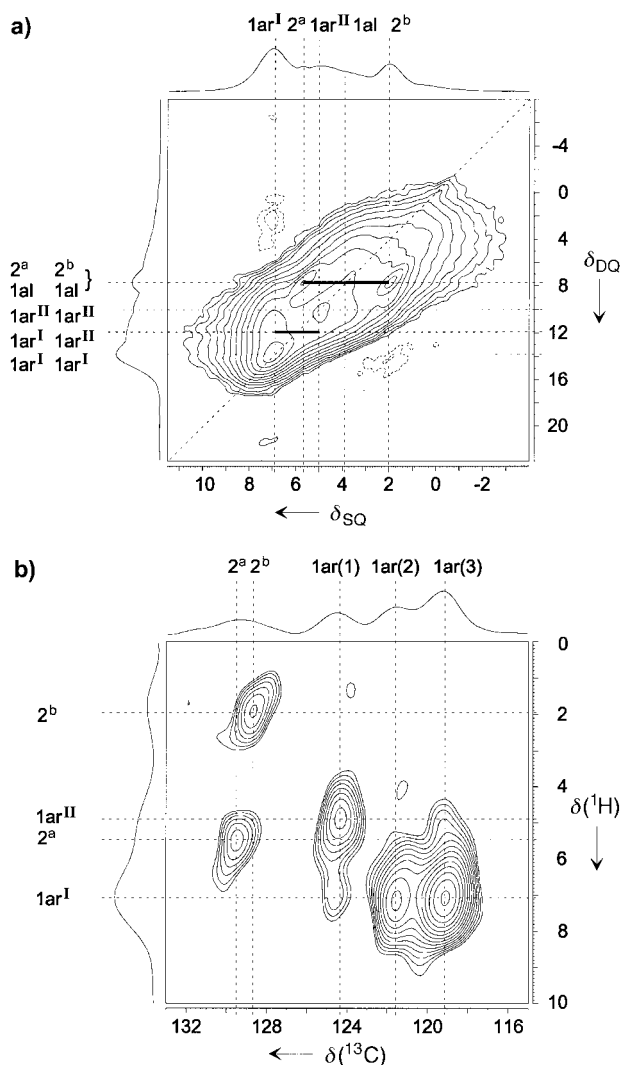


Abbildung 1. a) 700.1-MHz- ^1H -DQ-MAS-NMR-Spektrum von **1@2**. Das Spektrum wurde rotorsynchronisiert bei einer MAS-Frequenz von 30 kHz aufgenommen, wobei ein Zyklus der BABA-Pulsfolge zur Anregung und Rekonvertierung der Doppelquanten-Kohärenzen verwendet wurde. b) Ausschnitt aus dem 700-MHz- ^1H - ^{13}C -REPT-HSQC-NMR-Korrelationspektrum von **1@2** im Bereich der Signale der aromatischen Protonen und ^{13}C -Kerne, der vor allem Signale von C-H-Bindungen zeigt. Beide Spektren wurden bei 321 K aufgenommen. Die aromatischen und die aliphatischen Protonen und C-Atome der Pinzette sind mit 1ar bzw. 1al bezeichnet, die beiden unterschiedlichen Gastprotonen und die zugehörigen C-Atome mit 2^a und 2^b .

von dipolar gekoppelten Protonen mit dem Einquanten-Spektrum korreliert; damit ist es möglich, Paare von chemisch äquivalenten oder nichtäquivalenten Protonen eindeutig zuzuordnen.^[8] Die Zuordnung der Signale im Festkörper- ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 1) wurde durch ein heteronucleares ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektrum^[11] von **1@2** (Abbildung 1b) unterstützt, wobei die REPT-Pulsfolge (REPT = recoupled polarisation transfer)^[12] verwendet wurde, die auf der REDOR-Technik (REDOR = rotational-echo double-resonance) beruht.^[13] Es bestehen signifikante Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen der Protonen in Lösung und im Festkörper (Tabelle 1). Vor allem die in Lösung äquivalenten Gastprotonen unterscheiden sich im Festkörper ($\Delta\delta = 3.6$). Diese Aufspaltung ist ein deutlicher

Tabelle 1. Experimentelle und Ab-initio- ^1H -NMR-Verschiebungen von **1@2**.

| | Lösungs-NMR | Festkörper-NMR | ab-initio (Monomer) | ab-initio (Dimer) |
|-----------------------------------|-------------|------------------------|---------------------|-------------------|
| H^a (Gast) | 3.5 | 5.6 | 5.5 | 5.2 |
| H^b (Gast) | 3.5 | 2.0 | 2.5 | 2.1 |
| $\text{H}_{2,3,14,15}$ | 6.4 | 4.9 | 6.6 | 5.5–5.6 |
| H_{arom} (Wirt) | 7.0–7.2 | 7.1–7.2 | 7.2–8.0 | 6.9–7.7 |
| $\text{H}_{\text{Brückenkopf}}$ | 4.1 | 3.8 ^[a] | 3.9–4.2 | 3.3–4.0 |
| $\text{H}_{25,28}$ ^[b] | 2.4 | 2.0–3.8 ^[a] | 2.2 | 2.1 |
| $\text{H}_{26,27}$ ^[b] | 2.5 | 0.6–2.3 ^[a] | 2.0–2.1 | 0.4–1.0 |

[a] Aus dem nicht gezeigten Teil des ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektrums (Alkylregion) ermittelt. [b] Die beiden Protonen der CH_2 -Gruppe sind nicht äquivalent.

Hinweis auf den im Weiteren noch diskutierten Ringstromeffekt.^[8b, 14]

Parallel zu den NMR-Experimenten wurden die Struktur und die chemischen Verschiebungen von **1@2** durch quantenchemische Rechnungen bestimmt. Zur Strukturberechnung wurden neue, linear mit der Zahl der Atome skalierende Methoden^[15] auf Hartree-Fock(HF)-Niveau verwendet, zur Berechnung der chemischen Verschiebungen die GIAO-Methode (GIAO = gauge including atomic orbitals)^[16] auf HF-Niveau. Auf diese Weise erhalten wir explizit die elektronische Struktur und die chemischen Verschiebungen, worin sich diese Methoden von (empirischen) Ansätzen zur Berechnung von Ringströmen unterscheiden.^[17] In Tabelle 1 sind neben den experimentellen Daten auch die ^1H -NMR-Verschiebungen aufgeführt, die man durch quantenchemische Rechnungen für einen isolierten Komplex **1@2** (im weiteren als Monomer bezeichnet) sowie für ein wie in Abbildung 2a angeordnetes Paar solcher Komplexe (Dimer) erhält. Die gute Übereinstimmung der für das Monomer berechneten ^1H -NMR-Verschiebungen des Gastes mit den experimentellen Werten für den Festkörper zeigt, dass diese Verschiebungen größtenteils durch *intramolekulare* Einflüsse bestimmt werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die Abstände zwischen Gast- und Wirtatomen (d.h. die C-C-Abstände zwischen den C-Atomen der Arenringe) in der Ab-initio-Struktur durchschnittlich um weniger als 5 % von denen in der Kristallstruktur unterscheiden. Demgegenüber können die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen für die Protonen der „Pinzetten-Spitze“ ($\text{H}_2, 3, 14, 15$) in Lösung und im Festkörper nur mit dem Vorliegen eines Dimers erklärt werden. Solche *intermolekularen* Wechselwirkungen werden anhand von Abbildung 2a deutlich: Die endständigen Benzol-Protonen eines Pinzetten-Moleküls befinden sich in direkter Nachbarschaft zur Naphthalin-Einheit des benachbarten Pinzetten-Moleküls und werden durch diese beeinflusst. Zusätzliche Einflüsse durch benachbarte Monomere sind im Wesentlichen nur für die am stärksten exponierten Protonen, d.h. die der CH_2 -Brücken, zu erwarten.

Mit quantenmechanischen Rechnungen lässt sich auch der Einfluss der verschiedenen Komponenten des Moleküls ermitteln. Wir haben deshalb die Wirkung der drei unterschiedlichen in der Pinzette vorhandenen aromatischen Einheiten auf die chemische Verschiebung der Gastprotonen berechnet, d.h. den Einfluss der Naphthalin-Einheit, den der

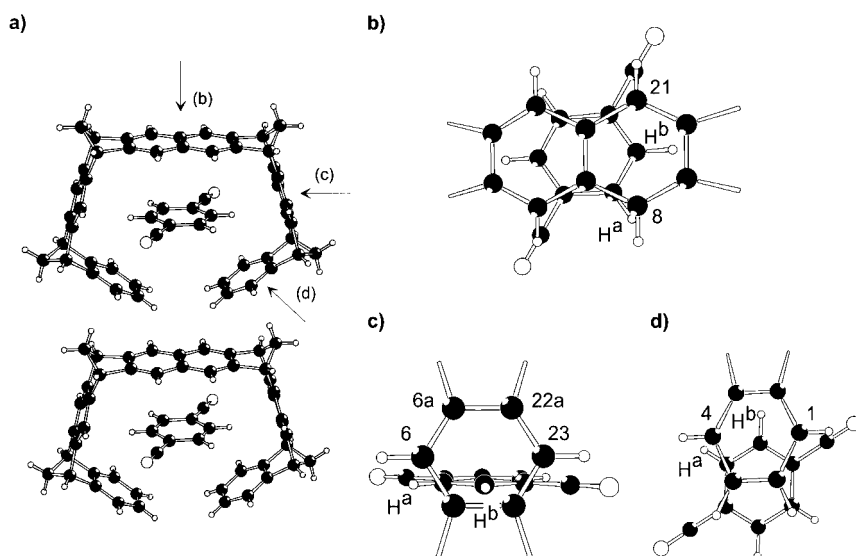


Abbildung 2. Anordnung der Komplexe **1@2** im Festkörper (aus der Röntgenstrukturanalyse^[2b]). Die großen weißen Kreise stehen für die beiden Stickstoffatome, die kleinen weißen für die Protonen und alle übrigen für Kohlenstoffatome. In b)–d) sind Blicke durch die Naphthalin-Einheit (b), durch den der Naphthalin-Einheit direkt benachbarten Benzolring (c) und durch den endständigen Benzolring (d) gezeigt. Das Proton H^b ist vom Zentrum der Naphthalin-Einheit 404 pm entfernt, von dem der Naphthalin-Einheit direkt benachbarten Benzolring 260 pm und vom endständigen Benzolring 314 pm (Daten der Ab-initio-Struktur). Einzelne Kohlenstoffatome und Protonen sind wie in der gezeigten chemischen Struktur bezeichnet, quartäre Kohlenstoffatome zwischen den Kohlenstoffatomen x und $x+1$ mit xa .

beiden der Naphthalin-Einheit direkt benachbarten Benzolringe und den der endständigen Benzolringe (Abbildung 2b–d). Die vollständigen Ergebnisse werden an anderer Stelle vorgestellt werden; hier seien nur die wichtigsten Erkenntnisse zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die über die Summe der Einflüsse der aromatischen Einheiten der Pinzetten berechneten 1H -NMR-Verschiebungen gut mit den für das komplette Wirt-Gast-System berechneten übereinstimmen. Dies bedeutet, dass der Einfluss der verbindenden Norbornadien-Einheiten lediglich in der Positionierung der aromatischen Ringe der Pinzette besteht. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die chemischen Verschiebungen der Gastprotonen hauptsächlich durch die räumliche Anordnung des Gastes bezüglich der der Naphthalin-Einheit direkt benachbarten Benzolringe (Abbildung 2c) bestimmt werden. Wie die hier vorgestellten Befunde belegen, können durch die Kombination von NMR-Experiment und quantenchemischer Rechnung inter- und intramolekulare Wechselwirkungen charakterisiert werden, was von besonderer Bedeutung für die Untersuchung von Systemen ist, für die keine experimentellen Kristallstrukturdaten verfügbar sind.

Eine besondere Stärke der hochauflösenden Festkörper-NMR-Spektroskopie ist die Möglichkeit, die Dynamik einzelner Atome, funktioneller Gruppen oder ganzer Moleküle zu untersuchen.^[18] Abbildung 3 zeigt Ausschnitte aus den zweidimensionalen 1H -DQ-MAS-Spektren (jeweils Schnitte bei $\delta_{DQ}=7.6$), die bei Temperaturen zwischen 353 und 410 K aufgenommen wurden. Die Signale der Gastprotonen H^a ($\delta=5.6$) und H^b ($\delta=2.0$) nähern sich mit steigender Temperatur einander an und werden breiter, was auf eine Bewegung des Gastmoleküls innerhalb der Pinzette schließen lässt. Bei diesem Prozess handelt es sich entweder um eine 180°-

Rotation des Benzolrings um die C-N-Achse (A) oder um eine 60°-Drehung um die Achse senkrecht zum Benzolring (B), wobei das Gastmolekül jeweils eine von zwei äquivalenten Positionen in der Kavität einnimmt. Eine quantitative Analyse des Bewegungsprozesses wird dadurch erschwert, dass das Signal der Alkylprotonen der Pinzette bei $\delta=3.9$ das bei schnellem Austausch der beiden Gastprotonen genau an dieser Stelle erwartete Signal überdeckt. Der Befund, dass im bei 410 K aufgenommenen 1H - ^{13}C -Korrelationsspektrum (hier nicht gezeigt) an der Stelle des ^{13}C -Signals des protonierten Gastkohlenstoffatoms kein Korrelationspeak auftritt, lässt jedoch den Schluss zu, dass bei dieser Temperatur der Koaleszenzpunkt liegt. Aus der Differenz der chemischen Verschiebungen der Gastprotonen H^a und H^b ($\Delta\delta=3.6$) kann die Geschwindigkeitskonstante des Austauschprozesses bei der Koaleszenztemperatur zu etwa 5600 s^{-1} abgeschätzt werden, was einer Gibbs-Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger von etwa 72 kJ mol^{-1} entspricht.^[19]

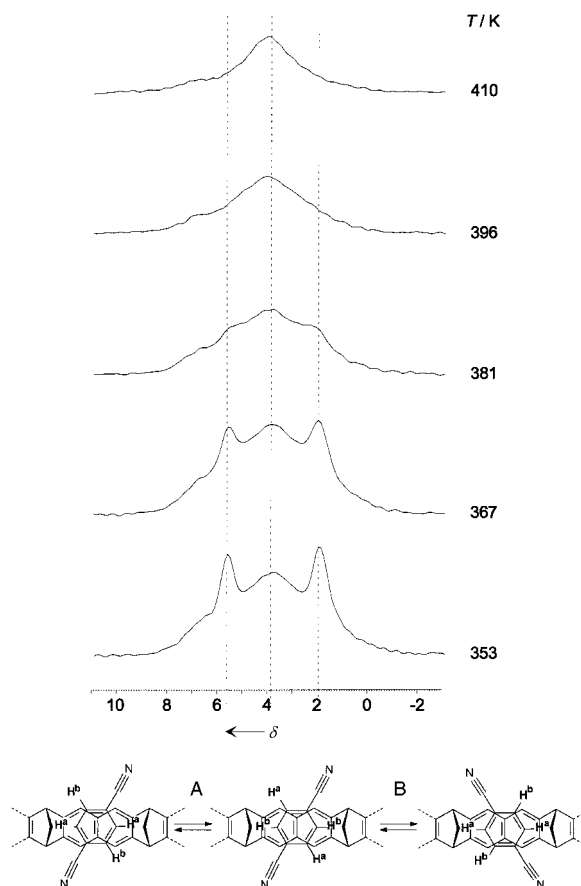


Abbildung 3. Schnitte ($\delta_{DQ}=7.6$) durch die bei verschiedenen Temperaturen T aufgenommenen 700.1-MHz- 1H -DQ-MAS-Spektren von **1@2**. Unten sind die beiden Bewegungsprozesse dargestellt, die zu diesen NMR-Spektren führen können; die Möglichkeiten (A) und (B) können mit diesem Experiment allerdings nicht unterschieden werden.

Am Beispiel des Wirt-Gast-Komplexes **1@2** konnten wir zeigen, dass die Kombination von modernen Festkörper-NMR-Experimenten und quantenchemischen Rechnungen wichtige Informationen über inter- und intramolekulare Wechselwirkungen in Supramolekülen liefern kann. Im konkreten Fall wurden zum einen die Beiträge der Pinzetten-Areneinheiten auf die chemische Verschiebung der Gastprotonen ermittelt und zum anderen die Dynamik des Gastmoleküls innerhalb der Rezeptor-Kavität untersucht. Sämtliche Experimente wurden mit nur 10 mg einer nicht-isotopenangereicherten Probe durchgeführt. Möglicherweise kann solch eine Kombination von Festkörper-NMR-Experimenten und quantenchemischen Rechnungen zu einem wertvollen Werkzeug für die Chemie werden, wie dies für die NMR-Spektroskopie in Lösung bereits heute der Fall ist. Die hier vorgestellte Methode nutzt die empfindliche Abhängigkeit von ^1H -NMR-Verschiebungen von aromatischen Ringstromeffekten und kann sowohl für kristalline als auch für amorphe Festkörper verwendet werden. Da diese Einflüsse eine verhältnismäßig große Reichweite aufweisen (bis über 700 pm),^[10b] ist zu erwarten, dass sie von allgemeiner Bedeutung bei der Untersuchung aromatischer Systeme sind. Die Nutzung solcher Effekte beginnt aber erst jetzt aufgrund neuer Entwicklungen im Bereich der Festkörper-NMR-Spektroskopie und der quantenchemischen Rechenmethoden, womit die routinemäßige Beobachtung, Berechnung und Interpretation verschiedener ^1H -NMR-Signale auch in relativ komplexen Systemen möglich wird.

Experimentelles

Die Synthese von **1** ist in Lit. [2b] beschrieben. Der Komplex mit **2** entstand beim Mischen von Wirt und Gast (im molaren Verhältnis 1:1) in Methanol/Dichlormethan (1/1); danach wurde das Lösungsmittel langsam bei Raumtemperatur verdampft, woraufhin sich farblose Kristalle von **1@2** bildeten. Die Festkörper-NMR-Experimente wurden an einem DRX-700-Spektrometer (Bruker) durchgeführt, dessen ^1H - und ^{13}C -Larmorfrequenzen bei 700.1 bzw. 176.1 MHz liegen. Es wurden ein Doppelresonanz-Probenkopf mit 54 mm Durchmesser und 2.5 mm Rotordurchmesser verwendet; die 90°-Pulslänge betrug für beide Kerne 2 μs , die Wiederholzeit 1 s. Bei allen Experimenten war das t_1 -Inkrement so lang wie eine Rotorperiode. In den DQ-MAS- und den REPT-HSQC-Experimenten wurden 64 bzw. 24 t_1 -Inkremente aufgenommen, wobei 16 bzw. 1024 FIDs akkumuliert wurden. In den Konturdiagrammen (Abbildung 1a und b) bezeichnen die durchgezogenen Linien positive Intensitäten und die gestrichelten negative; die jeweils äußerste Linie ist bei 2 bzw. 8 % der maximalen Intensität eingezeichnet, alle weiteren Linien beim 1.2- bzw. 1.4fachen der Intensität der jeweils vorhergehenden Linie.

Die quantenchemischen Rechnungen^[10] wurden mit den Programmpaketen Q-Chem und TURBOMOLE durchgeführt.^[20] Die Struktur von **1@2** wurde auf dem Hartree-Fock(HF)-Niveau mit einer 6-31G*-Basis optimiert.^[21] Die ^1H -NMR-Verschiebungen wurden mit der GIAO-Methode auf dem HF-Niveau berechnet; alle Verschiebungen sind relativ zu der von Tetramethylsilan (TMS) angegeben. Für die Berechnung des Monomers wurde eine Triple- ζ -Polarisation(TZP)-Basis^[22] verwendet. Das Dimer wurde durch Anordnung von zwei **1@2**-Komplexen (mit optimierter Monomer-Struktur) entsprechend der Kristallstruktur^[2b] konstruiert. Die Korrekturwerte für das Dimer wurden als Differenz der auf dem GIAO-HF/SVP^[22]-Niveau berechneten chemischen Verschiebungen für das Monomer und das Dimer erhalten; diese Werte wurden zu den auf dem GIAO-HF/TZP-Niveau berechneten Werten für das Monomer addiert. Die entsprechenden ^1H -NMR-Verschiebungen für das Dimer sind in Tabelle 1 angegeben. Die absoluten ^1H -NMR-Verschiebungen für TMS (berechnet mit HF/6-31G*) betragen $\delta = 32.4$ (GIAO-HF/TZP) bzw. 32.3 (GIAO-HF/SVP).

Die Lösungs-NMR-Daten, die Signalzuordnung und weitere Details zu den Festkörper-NMR-Experimenten und den quantenchemischen Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 24. Juli 2000 [Z15507]

- [1] *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Elsevier, Oxford, **1996**.
- [2] a) F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1130; b) F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, J. Benet-Buchholz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1700.
- [3] a) M. Kamieth, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3303; b) F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Preda, L. T. Scott, *J. Mol. Model.* **2000**, *6*, 318.
- [4] C. A. Hunter, M. J. Packer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1891.
- [5] L. Szilagyi, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1995**, *27*, 325.
- [6] M. Gantenberg, M. Halupka, W. Sander, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1865.
- [7] a) S. F. Dec, C. E. Bronnimann, R. A. Wind, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 454; b) H. J. Jakobsen in *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 1 (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, Chichester, **1996**, S. 398.
- [8] a) I. Schnell, S. P. Brown, H. Y. Low, H. Ishida, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11 784; b) S. P. Brown, I. Schnell, J. D. Brand, K. Müllen, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6712.
- [9] a) R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford, **1987**; b) A. Pines, D. J. Ruben, S. Vega, M. Mehring, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *36*, 110.
- [10] a) C. Ochsenfeld, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 2153; b) C. Ochsenfeld, S. P. Brown, I. Schnell, J. Gauss, H. W. Spiess, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, im Druck.
- [11] a) B.-J. van Rossum, H. Förster, H. J. M. de Groot, *J. Magn. Reson.* **1996**, *124*, 516; b) A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13 194.
- [12] K. Saalwächter, R. Graf, H. W. Spiess, *J. Magn. Reson.* **1999**, *140*, 471.
- [13] T. Gullion, J. Schaefer, *J. Magn. Reson.* **1989**, *81*, 196.
- [14] a) B.-J. van Rossum, G. J. Boender, F. M. Mulder, J. Raap, T. S. Balaban, A. Holzwarth, K. Schaffner, S. Prytulla, H. Oschkinat, H. J. M. de Groot, *Spectrochim. Acta A* **1998**, *54*, 1167; b) B.-J. van Rossum, Dissertation, Universität Leiden (Niederlande), **2000**.
- [15] C. Ochsenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 216, zit. Lit.
- [16] J. Gauss, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1001, zit. Lit.
- [17] P. Lazzeretti, *Prog. NMR Spectrosc.* **2000**, *36*, 1, zit. Lit.
- [18] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, New York, **1994**.
- [19] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 310 (Gl. 9.11 und 9.12).
- [20] a) *Q-Chem* (Entwicklungsversion): Q-Chem Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; b) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- [21] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [22] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.