

## Kombinatorische Chemie

## Selektion unterschiedlicher Spezies aus einer dynamischen kombinatorischen Bibliothek von Koordinationsverbindungen\*\*

Markus Albrecht,\* Ingo Janser, Jan Runsink,  
Gerhard Raabe, Patrick Weis und Roland Fröhlich

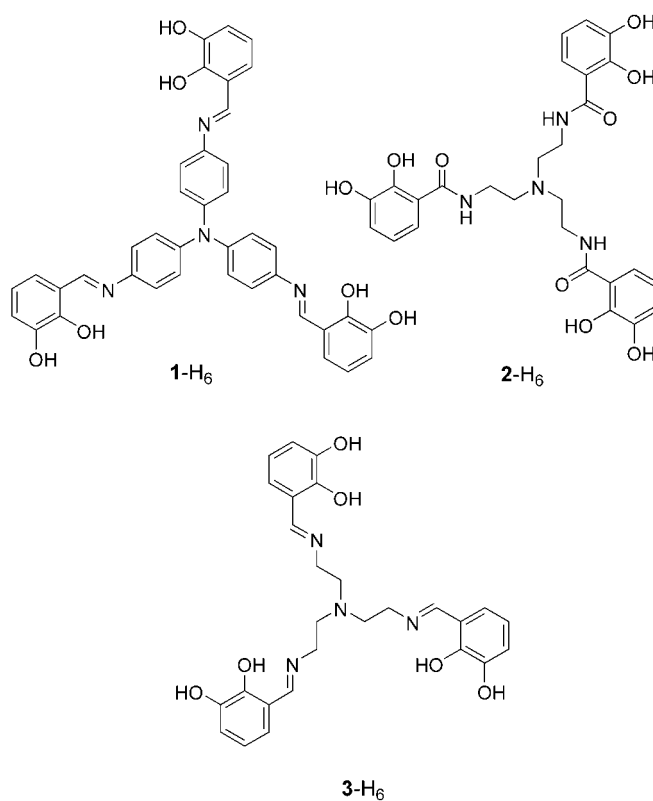
Professor Heinz Balli zum 75. Geburtstag gewidmet.

Metall-supramolekulare Chemie hat sich in den letzten zwanzig Jahren zu einem bedeutenden und immer noch expandierenden Forschungsgebiet entwickelt.<sup>[1]</sup> Supramolekulare Aggregate unterschiedlicher Gestalt werden durch Kombination sorgfältig entworfener organischer Liganden mit geeigneten Metall-Ionen oder Metallkomplexfragmenten erhalten. Es wurden zwar bereits eine Reihe von Ansätzen für eine gesteuerte Synthese supramolekularer Strukturen diskutiert,<sup>[2]</sup> allerdings ist dafür noch ein besseres Verständnis der Elementarschritte von Selbstorganisationsprozessen nötig.

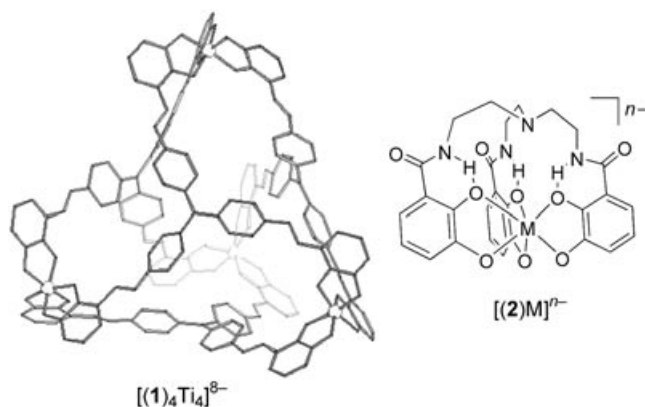
„Dynamische kombinatorische Chemie“ ist ein Konzept, das die Bildung dynamischer Verbindungsbibliotheken (oder virtueller Bibliotheken) mit einem anschließenden Selektionsschritt nutzt. Im Idealfall wird zum Schluss nur ein einziges Produkt erhalten.<sup>[3]</sup> Eine dynamische kombinatorische Bibliothek kann unter Bildung labiler kovalenter oder nichtkovalenter Bindungen zwischen den Molekülbausteinen

aufgebaut werden.<sup>[4]</sup> In der Koordinationschemie ist es relativ einfach, Bibliotheken (Mischungen) von Verbindungen zu erhalten;<sup>[5]</sup> einige Beispiele sind bereits bekannt, bei denen es möglich ist, eine bestimmte Spezies aus einer solchen Bibliothek zu selektieren.<sup>[6]</sup> Die Selektion unterschiedlicher Spezies aus einer einzigen Bibliothek war bisher jedoch nur in wenigen Fällen erfolgreich und ist weiterhin eine Herausforderung.<sup>[7]</sup>

Kürzlich haben wir die Bildung des supramolekularen Tetraeders  $[(1)_4Ti_4]^{8-}$  ausgehend von dem starren Trisbrenzcatechin-Liganden **1-H<sub>6</sub>** (Schema 1) beschrieben.  $[(1)_4Ti_4]^{8-}$



**Schema 1.** C<sub>3</sub>-symmetrische Liganden **1-H<sub>6</sub>**–**3-H<sub>6</sub>**, die vierkernige  $[(1)_4Ti_4]^{8-}$  oder einkernige Koordinationsverbindungen  $[(2)_4M]^{n-}$  bilden können.



[\*] Prof. Dr. M. Albrecht, I. Janser, Dr. J. Runsink, Prof. Dr. G. Raabe  
Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen  
Professor-Pirlet-Straße 1, 52074 Aachen (Deutschland)  
Fax: (+49) 241-80-92385  
E-mail: markus.albrecht@oc.rwth-aachen.de

Dr. P. Weis  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe  
Fritz-Haber-Weg, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

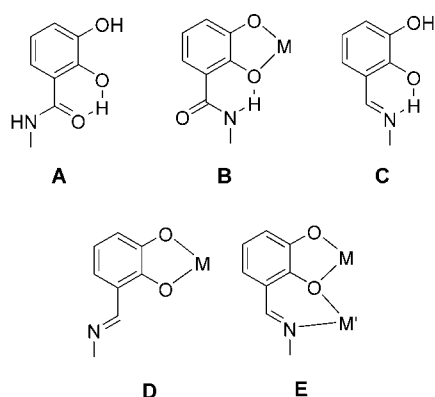
Dr. R. Fröhlich  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster  
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1118) gefördert. Wir danken Professor Dr. M. Kappes und dem Institut für Nanotechnologie am Forschungszentrum Karlsruhe für die Ermöglichung der ESI-MS-Messungen.

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

hat einen großen internen Hohlraum, der Gastmoleküle aufnehmen kann.<sup>[8]</sup> Einige verwandte molekulare Tetraeder mit starren Liganden sind bereits bekannt, haben aber keinen Hohlraum.<sup>[9]</sup> Wir wollten nun herausfinden, ob flexible Liganden ebenfalls große  $M_4L_4$ -Tetraeder bilden können.

Der bekannte flexible Trisbrenzcatechinamid-Ligand **2-H<sub>6</sub>** bildet keine molekularen Tetraeder. In Gegenwart von Metall-Ionen werden einkernige Komplexe der allgemeinen Formel  $[(2)M]^{n-}$  erhalten.<sup>[10–12]</sup> Die Konformation flexibler Brenzcatechinamid-Liganden wie **2** wird durch intramolekulare Wasserstoffbrücken entscheidend beeinflusst: Im freien Liganden werden sie zwischen internen Brenzcatechin-OH-Gruppen und dem Amidsauerstoffatom gebildet (**A**; Schema 2); Deprotonierung und Metallkomplexierung des

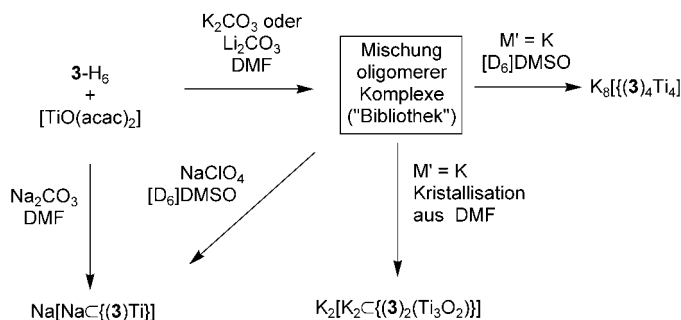


**Schema 2.** Vergleich der bevorzugten Konformationen von Brenzcatechinamiden mit denen der entsprechenden Brenzcatechinimine.

Liganden führen zu einer Rotation um die  $C_{\text{Brenzcatechin}}-C_{\text{Amid}}$ -Bindung, und Wasserstoffbrücken bilden sich nun zwischen dem Amid-NH und dem internen Brenzcatechinat-Sauerstoffatom (**B**). Die resultierende Konformation unterstützt die Bildung des einkernigen Komplexes  $[(2)M]^{n-}$ .<sup>[11,13]</sup> Bei Brenzcatechiniminen (z. B. **3**) ist die Orientierung der Brenzcatechin-C-N-Einheit umgekehrt zu jener der Amide: Im freien Liganden findet eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Brenzcatechin und dem Imin statt (**C**); Deprotonierung und Komplexbildung führen hier zu einer Abstoßung der Elektronenpaare am Brenzcatechinatsauerstoffatom und am Iminstickstoffatom und die Konformation **D** wird eingenommen.<sup>[14]</sup> Die unterschiedliche Konformation der Brenzcatechinamide (**B**) und der Brenzcatechinimine (**D**) macht die Imine zu den bevorzugten Ligandsystemen, wenn ein großer Hohlraum innerhalb mehrkerniger Koordinationsverbindungen angestrebt wird<sup>[8]</sup> – der Hohlraum entsprechender Brenzcatechinamide ist immer kleiner. Im Fall von Brenzcatechiniminen muss man auch die Konformation **E** diskutieren. Ein zusätzliches Metall-Ion  $M'$  bindet als Templat an das interne Brenzcatechinatsauerstoffatom und das Iminstickstoffatom und kompensiert so die Abstoßung zwischen den freien O- und N-Elektronenpaaren.<sup>[15]</sup>

Das Trisbrenzcatechin-Derivat **3-H<sub>6</sub>** mit flexiblen Alkylbrücken wurde bereits von Vigato et al. beschrieben und als  $N_3O_3$ -Schiff-Base-Ligand mit einer Reihe von Metall-Ionen umgesetzt.<sup>[16]</sup> Wir sind nun an der Verwendung von **3-H<sub>6</sub>** als

$O_6$ -Ligand für Übergangsmetall-Ionen (z. B. Titan(IV)) interessiert.<sup>[12]</sup> In diesem Fall sollte es möglich sein, abhängig von der Konformation (**D** oder **E**) der Brenzcatechinimin-Einheit strukturell unterschiedliche Komplexe zu erhalten. Die Konformation **D** sollte die Bildung einkerniger Komplexe benachteiligen, und man sollte einen molekularen Tetraeder erhalten. Die Konformation **E** mit dem gebundenen Kation  $M'$ , das als Templat in dem Hohlraum von  $[(3)Ti]^{2-}$  eingeschlossen werden kann, sollte dagegen den einkernigen Komplex stabilisieren (Schema 3).

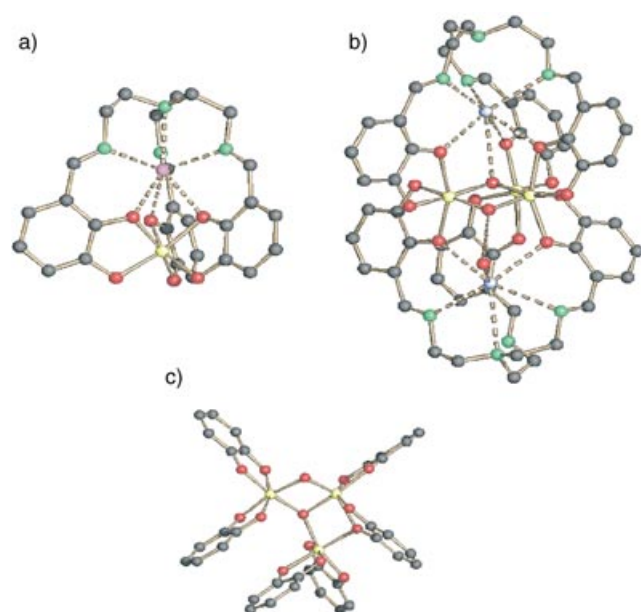


**Schema 3.** Bildung eines Gemisches (einer „Bibliothek“) aus Titan(IV)-Komplexen des Liganden **3**, aus dem unterschiedliche Komplexe durch Selektion oder Abtrennung erhalten werden können.

Komplexierungsstudien mit **3-H<sub>6</sub>** (1 Äquiv.) und mit  $TiO(acac)_2$  ( $acac = \text{Acetylacetonat}$ ; 1 Äquiv.) wurden in Gegenwart von Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat als Base (1 Äquiv.) in DMF durchgeführt. Sofort nach dem Entfernen flüchtiger Bestandteile im Vakuum wurde ein  $^1H$ -NMR-Spektrum in  $[D_6]DMSO$  gemessen (für Abbildungen der diskutierten NMR-Spektren siehe Hintergrundinformationen). Den Spektren zufolge werden mit Lithium- oder Kaliumcarbonat keine definierten Komplexe, sondern Mischungen unterschiedlicher Spezies erhalten. Ähnlich unspezifische  $^1H$ -NMR-Spektren werden für die Mischung aus Koordinationsverbindungen mit Kalium-Gegenionen in  $[D_7]DMF$  beobachtet. Der Einsatz von Natriumcarbonat resultiert dagegen in einem gut aufgelösten NMR-Spektrum einer Natriumverbindung, für die das Signal des Iminwasserstoffatoms nach  $\delta = 8.14$  verschoben ist – dies ist charakteristisch für die Konformation **E**. Die Orientierung des Protons in Richtung des Brenzcatechinatsauerstoffatoms (wie in **D**) würde zu einer anisotropen Verschiebung führen, und das Signal sollte bei  $\delta = 8.5$  ppm oder niedriger gefunden werden.<sup>[14]</sup> Dieser spektroskopische Befund spricht bereits für einen Komplex des Typs  $Na_2[(3)Ti]$ . Das  $^{23}Na$ -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur zwei Signale, die darauf hindeuten, dass eines der  $Na^+$ -Ionen an  $[(3)Ti]^{2-}$  bindet. Das Signal des solvatisierten Natrium-Ions wird bei  $\delta = 0$ , das des anderen bei  $\delta = 10.4$  ppm – typisch für eine  $O_xN_y$ -Koordinations – beobachtet.<sup>[17]</sup> Bei tiefen Temperaturen spaltet das Signal bei 10.4 ppm in zwei Signale auf. Dieses Phänomen wird bisher nicht vollständig verstanden; eine Hypothese ist die Bildung zweier Diastereomere: eines mit homochiraler und eines mit heterochiraler Beziehung zwischen der Titan- und der Natriumkomplexeinheit. Die Epimerisierungsbarriere

re am Titan(IV)-Komplex kann aus  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen in  $[\text{D}_7]\text{DMF}$  bei variabler Temperatur zu  $\Delta G^\ddagger = 46.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden.

Das Vorliegen eines einkernigen Titan-Komplexes mit der Formel  $\text{Na}[\text{Na}\{\text{(3)Ti}\}]\cdot 3\text{DMF}$  (Abbildung 1) konnte



**Abbildung 1.** Abbildung der Festkörperstrukturen von  $[\text{Na}\{\text{(3)Ti}\}]$  (a) und von  $[(\text{H}_2\text{O})\text{K}_2\{\text{(3)}_2(\text{Ti}_3\text{O}_2)\}]^{2-}$  (b). c) Die zentrale Tris(titandioxo)-Clustereinheit von  $[(\text{3})_2(\text{Ti}_3\text{O}_2)]^{4-}$ . (Kohlenstoff: schwarz, Sauerstoff: rot, Stickstoff: grün, Titan: gelb, Natrium: violett, Kalium: blau).

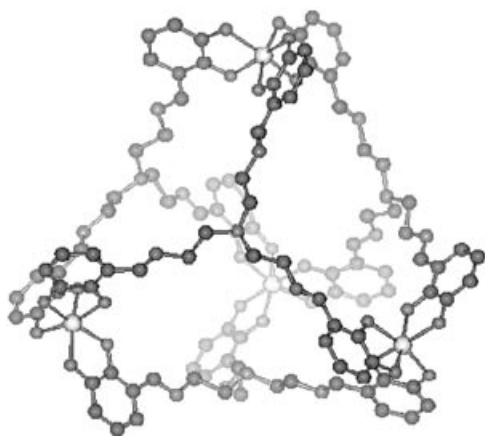
schließlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.<sup>[18]</sup> Der Ligand **3** und Titan(IV) bilden einen einkernigen Komplex, bei dem die Iminstickstoffatome nach innen orientiert sind. Der dabei entstehende Hohlraum weist eine optimale Größe für die Bindung von Natrium-Ionen auf, die wiederum als Templat wirken können. Lithium- oder Kalium-Ionen haben hierfür nicht die geeignete Größe. Auch die Zugabe von Natriumperchlorat zu dem Komplexgemisch, das in Gegenwart von Lithium- oder Kalium-Ionen entsteht, führt zur quantitativen Bildung des Metallacryptats  $[\text{Na}\{\text{(3)Ti}\}]^-$ .<sup>[19]</sup>

Der Hohlraum von  $[(\text{3)Ti}]^{2-}$  ist zu klein für die Aufnahme von  $\text{K}^+$ -Ionen, wir waren jedoch in der Lage, einen Titan-Komplex von **3** in Gegenwart von Kalium-Ionen aus DMF/Ether zu kristallisieren.<sup>[18]</sup> Einige wenige Kristalle von  $\text{K}_2[\text{K}_2\{\text{(3)}_2(\text{Ti}_3\text{O}_2)\}]$  wurden auf diesem Weg erhalten.  $\text{K}^+$ -Ionen unterstützen hier als Template die Bildung des Komplexes mit zwei cryptandartigen Einheiten, die für die Koordination zweier Kalium-Ionen geeignet sind. Zwei Liganden **3** koordinieren dabei einmal von der oberen und einmal von der unteren Seite an einen Tris(titandioxo)cluster.<sup>[20]</sup> Eines der Kalium-Gegenionen bindet an drei Iminstickstoff- und drei Brenzcatechinsauerstoffatome des ersten Liganden **3** und zusätzlich an das zentrale Sauerstoffatom des  $\text{Ti}_3\text{O}_2$ -Clusters. Ein zweites Kalium-Ion wechselwirkt ebenfalls mit drei Brenzcatechinsauerstoffatomen des zweiten Liganden **3**, aber nur mit zwei Iminstickstoffatomen. Im Festkörper

wird die Ligandensphäre an diesem Kalium-Ion durch ein Wassermolekül komplettiert, das wiederum als Brücke zu einem weiteren Kalium-Ion wirkt. Wegen der Templateigenschaften der großen Kalium-Ionen wird hier ein dreikerniger Titanoxocluster durch den Liganden **3** stabilisiert. Dabei wird ein Hohlraum von geeigneter Größe für das Templat gebildet. Die fünf Brenzcatechinatimine, die mit ihren Stickstoffatomen an die Kalium-Ionen koordinieren, liegen in der Konformation **E** vor, während, wie vermutet, die „freien“ Einheiten die Konformation **D** einnehmen.<sup>[16]</sup>

Einige Kristalle von  $\text{K}_2[\text{K}_2\{\text{(3)}_2(\text{Ti}_3\text{O}_2)\}]$  (ca. 0.1 mg) wurden in  $[\text{D}_7]\text{DMF}$  gelöst und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch vermessen. Die Signale der Ethyleneinheiten in **3** konnten dabei allerdings nicht aufgelöst werden. Sowohl die aromatischen als auch die Iminprotonen führen zu charakteristischen Signalen. Fünf der sechs Iminprotonen können als Singulets bei  $\delta = 8.49, 8.42, 7.98, 7.60$  und  $7.56 \text{ ppm}$  (jeweils 1 H) beobachtet werden. Das sechste  $-\text{CH}=\text{N}$  liegt vermutlich unter dem Signal der DMF-Protonen bei  $\delta = 8.06 \text{ ppm}$ . Die aromatischen Protonen von  $\text{K}_2[\text{K}_2\{\text{(3)}_2(\text{Ti}_3\text{O}_2)\}]$  führen zu Signalen bei  $\delta = 6.94$  (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 1 H),  $6.81$  (d,  $J = 6.9 \text{ Hz}$ , 1 H),  $6.63$  (d,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1 H),  $6.56$  (t,  $J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1 H),  $6.49$  (m, 2 H),  $6.37$  (m, 3 H),  $6.26$  (t,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2 H),  $6.18$  (t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1 H),  $5.98$  (m, 5 H) und  $5.67 \text{ ppm}$  (t,  $J = 8.3 \text{ Hz}$ , 1 H). Das beschriebene Spektrum zeigt, dass  $\text{K}_2[\text{K}_2\{\text{(3)}_2(\text{Ti}_3\text{O}_2)\}]$  in Lösung genauso wie im Festkörper eine niedrige Symmetrie aufweist. Versuche,  $\text{K}_2[\text{K}_2\{\text{(3)}_2(\text{Ti}_3\text{O}_2)\}]$  durch geeignete Stöchiometrie der Komponenten in höherer Ausbeute zu erhalten, führten leider nicht zu einer spezifischen Komplexbildung. Dieser Komplex ist ein Nebenprodukt der Reaktion von **3** mit Titan(IV)-Ionen in Gegenwart von Kalium-Ionen und kann nur durch Kristallisation in Spuren erhalten werden.

Das NMR-Spektrum der oligomeren Komplexe „ $[\text{K}_2\{\text{(3)Ti}\}]_n$ “ ändert sich in  $[\text{D}_7]\text{DMF}$  über einen Zeitraum von mehreren Tagen nicht. Eine  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ -Lösung der Mischung verändert sich jedoch bei Raumtemperatur bereits im Laufe einiger Stunden, und ein einfaches  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum wird erhalten. Zuletzt wird außer den Signalen geringer Mengen an Nebenprodukten nur ein dominierender Satz von Signalen bei  $\delta = 8.58$  (s, Imin-H),  $6.86$  (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ ),  $6.27$  (t,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ ) und  $6.08 \text{ ppm}$  (d,  $J = 8.1 \text{ Hz}$ ) beobachtet. Wegen der hohen Symmetrie des Produkts, die sich aus diesem Spektrum ableiten lässt, kann man das Spektrum nicht einer Verbindung wie  $\text{K}_2[\text{K}_2\{\text{(3)}_2(\text{Ti}_3\text{O}_2)\}]$  zuordnen. Zudem deuten die Signale bei  $\delta = 8.6$  und  $6.85 \text{ ppm}$  auf eine Orientierung der Iminstickstoffatome nach „außen“ hin (**D**). Das Iminproton nähert sich dabei den Brenzcatechinsauerstoffatomen, und sein Signal erfährt eine Tieffeldverschiebung. Ein ähnlicher Effekt wird für das aromatische Proton der Brenzcatechineinheit, das sich am nächsten zum Iminstickstoffatom befindet, beobachtet. Wegen des Elektronenpaares am N-Atom wird es zu tiefem Feld verschoben. Diese Orientierung der Imineinheit und die hohe Symmetrie des Komplexes lassen bereits vermuten, dass hier ein supramolekularer Tetraeder  $\text{K}_8[(\text{3})_4\text{Ti}_4]$  vorliegt (Abbildung 2). Negativionen-FT-ICR-MS (Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie) in DMSO führt zu Signalen mit passenden Isotopenmustern bei  $m/z = 1213.5$



**Abbildung 2.** Ein Modell des tetraedrischen, achtfach anionischen Komplexes  $[(3)_4Ti_4]^{8-}$ , das durch Spartan O2 (MMFF)<sup>[21]</sup> generiert wurde und mithilfe von Schakal 99 dargestellt ist.

$\{K_6[(3)_4Ti_4]\}^{2-}$ , 795.6  $\{K_5[(3)_4Ti_4]\}^{3-}$ , 783.3  $\{HK_4[(3)_4Ti_4]\}^{3-}$ , 770.6  $\{H_2K_3[(3)_4Ti_4]\}^{3-}$ , 587.7  $\{K_4[(3)_4Ti_4]\}^{4-}$  und 577.8  $\{HK_3[(3)_4Ti_4]\}^{4-}$ , die das Vorliegen des Tetraeders  $K_8[(3)_4Ti_4]$  bestätigen.

Das Versetzen einer Lösung von  $K_8[(3)_4Ti_4]$  in  $[D_6]DMSO$  mit  $NaClO_4$  führt zu einer schnellen Umwandlung des Tetraeders in die einkernige Verbindung  $[Na\{[(3)Ti]\}]^-$ . Dieser Prozess kann  $^1H$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Der durch Natrium-Ionen stabilisierte einkernige Komplex ist die thermodynamisch bevorzugte Spezies in dem hier diskutierten System.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen ein schönes Beispiel für dynamische kombinatorische Chemie. Eine dynamische Bibliothek aus Metallkomplexen wird in DMF in Gegenwart von Kalium-Ionen gebildet. Ausgehend von dieser Bibliothek können die drei Koordinationsverbindungen  $[Na\{[(3)Ti]\}]^-$ ,  $[(H_2O)_K_2\{[(3)_2(Ti_3O_2)]\}]^{2-}$  oder  $[(3)_4Ti_4]^{8-}$  durch Zugabe von Templaten, Kristallisation oder Äquilibration in DMSO erhalten werden. Konkurrenzexperimente zeigen, dass der einkernige Komplex  $[Na\{[(3)Ti]\}]^-$  die thermodynamisch bevorzugte Spezies ist. Zum Erhalt von  $M_4L_4$ -Komplexen muss deshalb hier die Gegenwart von Natrium-Ionen ausgeschlossen werden. Wir beabsichtigen, die diskutierten Methoden weiter zu nutzen, um andere, größere supramolekulare Aggregate in Selbstorganisationsprozessen zu erhalten.

Eingegangen am 9. Februar 2004,  
veränderte Fassung am 19. Mai 2004 [Z53975]

**Stichwörter:** Cryptanden · Kombinatorische Chemie · Selbstorganisation · Templateffekte · Titan

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 407; b) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483; c) D. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185; d) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853; e) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang,

- J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1707; f) M. Albrecht, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3671; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3463.
- [3] a) A. Ganesan, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2828; b) A. V. Eliseev, J. M. Lehn, *Curr. Top. Microbiol. Immunol.* **1999**, *243*, 159; c) J.-M. Lehn, A. V. Eliseev, *Science* **2001**, *291*, 2331.
- [4] a) P. A. Brady, J. K. M. Sanders, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 327; b) J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1378; c) J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2455; d) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898; e) O. Storm, U. Lüning, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 793.
- [5] a) Z. Grote, R. Scopelliti, K. Severin, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3821; b) M. Ziegler, J. J. Miranda, U. N. Andersen, D. W. Johnson, J. A. Leary, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 733.
- [6] a) A. Bilyk, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1697; b) M. Albrecht, O. Blau, *Chem. Commun.* **1997**, 345; c) M. A. Houghton, A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2725; d) A. C. Try, M. M. Harding, D. G. Hamilton, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1998**, 723; e) M. Albrecht, O. Blau, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 48; f) M. Albrecht, O. Blau, R. Fröhlich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4876; g) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649; h) E. Stultz, S. M. Scott, A. D. Bond, S. J. Teat, J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 6039.
- [7] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. O. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, E. Leize, A. Van Dorsselaer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3265; c) S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10239; d) R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482; e) X. Wang, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5135.
- [8] M. Albrecht, I. Janser, S. Meyer, P. Weis, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2003**, 2854.
- [9] a) A. J. Amoroso, J. C. Jefferey, P. L. Jones, J. A. McCleverty, P. Thornton, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1443; b) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1837; c) D. Caulder, C. Brückner, R. E. Powers, S. König, T. N. Parac, J. A. Leary, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8923; d) R. W. Saalfrank, H. Glaser, B. Demleitner, F. Hampel, M. M. Chowdhry, V. Schünemann, A. X. Trautwein, G. B. M. Vaughan, R. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 493.
- [10] S. J. Rodgers, C. W. Lee, C. Y. Ng, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1622.
- [11] T. M. Garrett, P. W. Miller, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 128.
- [12] Siehe auch: F. E. Hahn, S. Rupprecht, K. H. Moock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 224.
- [13] T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 182.
- [14] M. Albrecht, I. Janser, S. Kamptmann, P. Weis, B. Wibbeling, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2004**, 37.
- [15] M. Albrecht, S. Kamptmann, R. Fröhlich, *Polyhedron* **2003**, *22*, 643.
- [16] a) A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, U. Russo, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *219*, 135; b) A. Aguiari, E. Bullita, U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *202*, 157.
- [17] J. P. Kintzinger, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3313.

- [18] Kristallstrukturanalyse von  $\text{Na}[\text{Na}\{\text{(3)Ti}\}]:$  Summenformel  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_6\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ,  $M_r = 813.66$ , geeignete Kristalle wurden bei Raumtemperatur aus Dimethylformamid erhalten. Die Verbindung kristallisiert mit drei DMF-Molekülen in der asymmetrischen Einheit; Kristallgröße:  $0.54 \times 0.22 \times 0.12$  mm, monoklin,  $P2_1/n$  (Nr.14),  $a = 14.268(2)$ ,  $b = 17.725(2)$ ,  $c = 16.078(2)$  Å,  $\beta = 105.84(1)^\circ$ ,  $V = 3911.7(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.382 \text{ g cm}^{-3}$ , eine Gesamtzahl von 16441 Reflexen wurde auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei 268 K unter Verwendung von Graphit-monochromatisierter  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gesammelt ( $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.303 \text{ mm}^{-1}$ , keine Absorptionskorrektur). Die Mittelung ergab ( $R_{\text{int}} = 0.1$ ) 3040 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ). Die Struktur wurde mit direkten Methoden mit dem kristallographischen Programmpaket Xtal3.7 gelöst (Xtal3.7 System, Hrsg.: S. R. Hall, D. J. du Boulay, R. Olthoff-Hazekamp, University of Western Australia, 2000), wobei GENSIN zur Erzeugung strukturunvarianter Beziehungen und GENTAN für die Phasenbestimmung nach der Tangensformel verwendet wurden. Eine Kleinste-Quadrate-Verfeinerung von 496 Parametern auf  $F$  unter Einschluss von 3027 Reflexen und Verwendung der vollständigen Matrix konvergierte bei  $R = 0.098$ ,  $R_w = 0.043$  ( $w = \sigma(F)^{-2}$ ),  $S = 1.513$  und einer Restelektrodenichte von  $-1.32/1.35 \text{ e Å}^{-3}$ . Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen berechnet, und für ihre isotropen Verrückungsparameter wurde der 1.5-fache Wert des an sie gebundenen Schweratoms verwendet. Die Wasserstoffparameter wurden nicht verfeinert.  $\text{K}_2[\text{K}_2\{\text{(3)}_2(\text{Ti}_3\text{O}_3)\}]:$  Summenformel  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{O}_{14}\text{Ti}_3\text{K}_4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ,  $M_r = 1790.72$ , orangefarbener Kristall ( $0.20 \times 0.10 \times 0.03$  mm),  $a = 15.075(1)$ ,  $b = 21.742(1)$ ,  $c = 25.522(1)$  Å,  $\beta = 97.60(1)^\circ$ ,  $V = 8291.6(7)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.434 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 5.60 \text{ cm}^{-1}$ , empirische Absorptionskorrektur ( $0.896 \leq T \leq 0.983$ ),  $Z = 4$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 198 \text{ K}$ ,  $\omega$ - und  $\phi$ -Scans, 66373 Reflexe vermessen ( $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ ),  $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.59 \text{ Å}^{-1}$ , 14578 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.130$ ) und 7696 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 945 verfeinerte Parameter,  $R = 0.086$ ,  $wR^2 = 0.195$ , max. Restelektrodenichte  $1.67/-0.69 \text{ e Å}^{-3}$ , Wasserstoffatome berechnet und verfeinert als „reitende Atome“, drei der fünf DMF-Lösungsmittelmoleküle und das Ethermolekül wurden mit isotropen thermischen Parametern verfeinert. Der Datensatz wurde mit einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer gesammelt, als Strahlenquelle wurde ein Drehanodengenerator Nonius FR591 eingesetzt. Verwendete Programme: Datensammlung COLLECT (Nonius B. V., 1998), Datenreduktion Denzo-SMN (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307), Absorptionskorrektur SORTAV (R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, 51, 33; R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 421), Strukturlösung SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467), Strukturverfeinerung SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997), Graphik SCHAKAL (E. Keller, Universität Freiburg, 1997). CCDC-230687 und CCDC-230007 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [19] a) R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1313; b) M. S. Lah, B. R. Gibney, D. L. Tierney, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5857.
- [20] B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1009.
- [21] PC Spartan O2, Wavefunction Inc., Irvine, 2002.