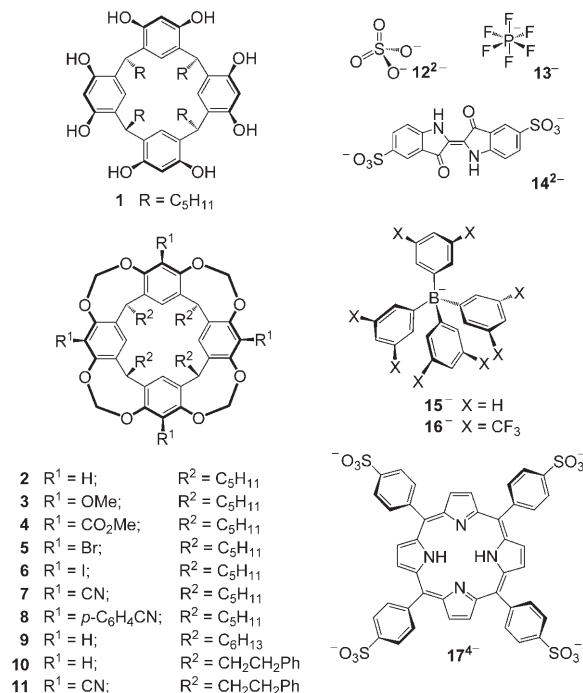


Anionen bindende Resorcinaren-Cavitanden: die Bedeutung von C–H...Anion-Wechselwirkungen**

Sascha S. Zhu, Holger Staats, Kai Brandhorst, Jörg Grunenberg, Francesca Gruppi, Enrico Dalcanele, Arne Lützen, Kari Rissanen und Christoph A. Schalley*

Als wichtiger Grundbaustein in der supramolekularen Chemie sind Resorcinarene^[1] ein vielseitiges Gerüst für zahlreiche Anwendungen von der Selbstorganisation z. B. von Kapseln^[2] wie den Resorcinaren-Hexameren,^[3] von Koordinationskäfigen^[4] oder von molekularen Schleifen^[5] über supramolekulare Sensoren^[6] bis hin zu Phasentransferkatalysatoren.^[7]

Die einfachsten Resorcinarene wie **1** (Schema 1) werden durch O–H...O-Wasserstoffbrücken entlang ihrem oberen Rand in einer Kegelkonformation gehalten und sind bekannt dafür, dass sie in ihren Hohlräumen Kationen wie quartäre Ammoniumionen^[8] einschließen. Für die Anionenbindung^[9] wurden ausgeklügeltere Cavitanden entwickelt,^[10] bei denen das Resorcinaren nur das Gerüst darstellt, während sich Bindungsstellen mit (Thio-)Harnstoff-, N-heterocyclischen oder quartären Ammonium-Gruppen an den apicalen Positionen am Rand der Kavität befinden. In einigen Anionenrezeptoren wird die Anionenbindung durch zusätzliche schwache Wechselwirkungen der Anionen mit aromatischen C–H-Bindungen unterstützt.^[11] Berichte über Wechselwirkungen zwischen Anionen und nichtaromatischen C–H-Gruppen als Wasserstoffbrücken-Donoren sind jedoch rar,^[12] und nur zwei neuere NMR-spektroskopische und kristallo-



Schema 1. Resorcinaren-Wirte **1–11** und Anionen **12²⁻–17⁴⁻**, die für unsere Studie verwendet wurden.

graphische Studien^[13] beschreiben C–H...X-Wasserstoffbrücken, die von den nach innen gerichteten Acetal-H-Atomen der Methylen-verbrückten Cavitanden – siehe **2** (Schema 1) – ausgehen.

Gasphasenexperimente sind ein leistungsfähiges Instrument zur Untersuchung des Anionenbindungsvermögens von Cavitanden wie **2–11**, da die Cavitanden unter diesen Bedingungen isoliert vorliegen; so können Gegenionen- oder Lösungsmittelleffekte ausgeschlossen werden, was das Studium intrinsischer Eigenschaften der Anion-Cavitand-Komplexe ermöglicht.^[14] Daher wurden ESI-FTICR-massenspektrometrische Experimente durchgeführt, um das Anionenbindungsverhalten der Wirte **1–11**^[15] zu untersuchen (ESI-FTICR = electro-spray ionization Fourier-transform ion-cyclotron resonance). Wird eine Aceton-Lösung von Me₄N⁺**13⁻** mit **1** im Positivmodus gesprüht, finden sich intensive Signale für Kation-Wirt-Komplexe, während im Fall von **2** keine entsprechenden Signale auftreten. Dagegen liefert **1** keine intensiven Signale für den Anion-Wirt-Komplex [**13@1**]⁻ im Negativmodus (Abbildung 1 a), während mit **2** ein sauberes Massenspektrum (Abbildung 1 b) erhalten wird. Darin ist das Signal des Wirt-Gast-Komplexes [**13@2**]⁻ das bei weitem intensivste. Somit bildet das nichtverbrückte Resorcinaren **1**

[*] S. S. Zhu,^[†] Prof. Dr. C. A. Schalley
 Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin
 Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)
 Fax: (+49) 30-838-55817
 E-Mail: schalley@chemie.fu-berlin.de

H. Staats, Prof. Dr. A. Lützen
 Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität
 Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

F. Gruppi, Prof. Dr. E. Dalcanele
 Dipartimento di Chimica Organica ed Industriale
 Università di Parma and INSTM UdR Parma
 V.le G.P. Usberti 17/A, 43100 Parma (Italien)

Prof. Dr. K. Rissanen
 Nanoscience Center, Department of Chemistry
 University of Jyväskylä, P.O. Box 35, 40014 Jyväskylä (Finnland)
 K. Brandhorst, Dr. J. Grunenberg
 Institut für Organische Chemie, TU Braunschweig
 Hagenring 30, 38106 Braunschweig (Deutschland)

[†] Gegenwärtige Anschrift: Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG und dem FCI für finanzielle Unterstützung. S.S.Z. dankt für ein Promotionsstipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes e.V.

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

Komplexe mit Kationen, obwohl es Anionen durch O–H...Anion-Wasserstoffbrücken binden könnte. Methylen-verbrückte Cavitanden zeigen stattdessen eine klare Präferenz für geeignete Anionen, auch wenn Kationen zugegen sind, die um die Bindung konkurrieren könnten. Experimente mit anderen Anionen wie Chlorid, Bromid, Iodid oder Nitrat lieferten ebenfalls sehr intensive Signale für Anion-Cavitand-Komplexe.

Bestärkt durch diese Befunde wurde die Studie auf Sulfat als Beispiel eines kleinen Dianions erweitert. Rechnungen zufolge sind isolierte Sulfat-Dianionen um einen Betrag von 1.3–1.6 eV (130–160 kJ mol⁻¹) instabil in Bezug auf den spontanen Verlust eines Elektrons.^[16] Sulfat wird daher in der Gasphase nur beobachtet, wenn es z.B. durch mindestens drei Wassermoleküle solvatisiert vorliegt.^[17] Trotz dieser Instabilität von Sulfat zeigen die ESI-FTICR-Massenspektren (Abbildung 1c) der Aceton/Methanol-Lösung von **11** und (Me₄N⁺)₂12²⁻, dass der 2:1-Komplex [12@11]₂²⁻ in großer Menge gebildet wird. Mit Cavitand **2** wird analog [12@2]₂²⁻ gebildet.

Um einen tieferen Einblick zu erlangen, wurden Tandem-MS-Experimente mit den massenselektierten Ionen [12@2]₂²⁻ und [12@11]₂²⁻ durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen). In einem Stoßexperiment mit Argon als Stoßgas fragmentiert [12@2]₂²⁻ durch den Verlust eines Cavitanden (Abbildung 2a, Prozess A). Die Bildung des 1:1-Komplexes [12@2]₂²⁻ lässt darauf schließen, dass Sulfat selbst durch die Bindung an nur einen einzigen Cavitanden gegen den Elektronenverlust stabilisiert werden kann. Die Cavitand-Anion-Bindungsenergie muss den Energiegewinn durch den Elektronenverlust übersteigen – ein beachtlicher Betrag, selbst wenn ihn die Theorie^[16] mit 130–160 kJ mol⁻¹ etwas überschätzen sollte.

Wird cyansubstituiertes [12@11]₂²⁻ (Abbildung 2b) demselben Experiment unterzogen, sind drei Fragmentierungswege erkennbar (Schema S1 in den Hintergrundinformationen): A) Verlust eines neutralen Cavitanden, B) unter Ladungstrennung erfolgreicher Verlust von [HSO₄@11]⁻ bei gleichzeitiger Bildung eines deprotonierten Cavitanden und C) Verlust von CH₂O und SO₃ durch nucleophile Substitution und Fragmentierung. Zwei sich anschließende 1,2-Eliminierungen von Styrol und/oder CO folgen auf die Primärreaktion im Weg B, wogegen Weg C zum nachfolgenden Verlust eines neutralen Cavitanden führt. Diese Befunde sind bemerkenswert, da im Fall von [12@11]₂²⁻ die

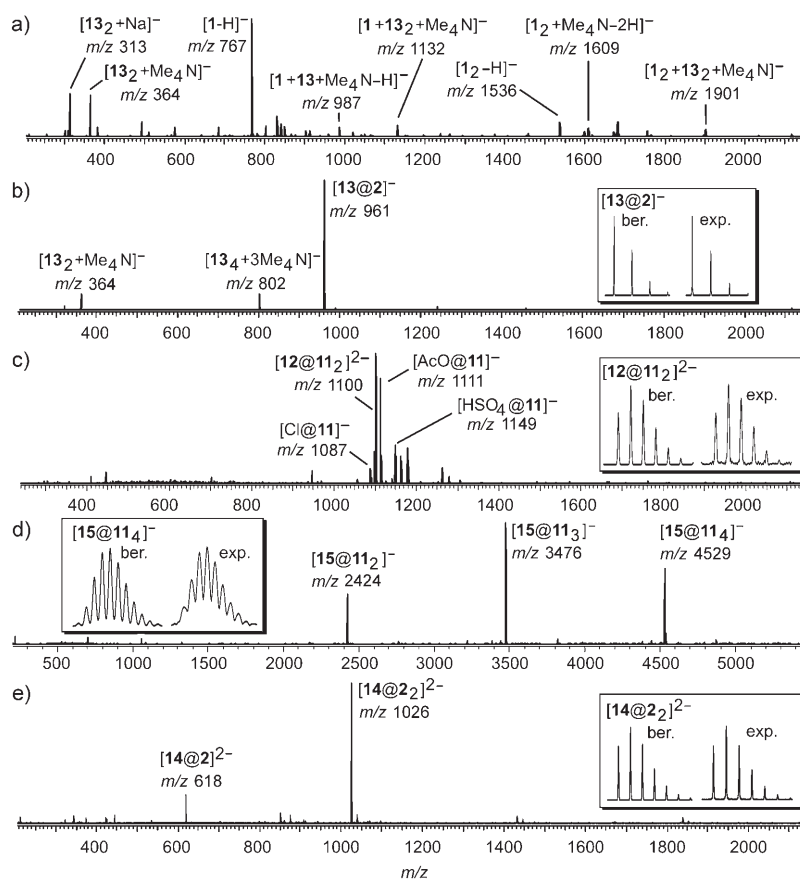


Abbildung 1. ESI-FTICR-Massenspektren der Lösung von a) **1** + 1 Äquiv. Me₄N⁺13⁻ (200 μM), b) **2** + 1 Äquiv. Me₄N⁺13⁻ (200 μM), c) **11** + 10 Äquiv. (Me₄N⁺)₂12²⁻ (680 μM), d) **11** + 0.25 Äquiv. Na⁺15⁻ (250 μM), e) **2** + 0.5 Äquiv. Na⁺14²⁻ (780 μM) in Aceton (a–b,d) oder Aceton/MeOH (40:7 (c) und 40:1 (e)). AcO = Acetat.

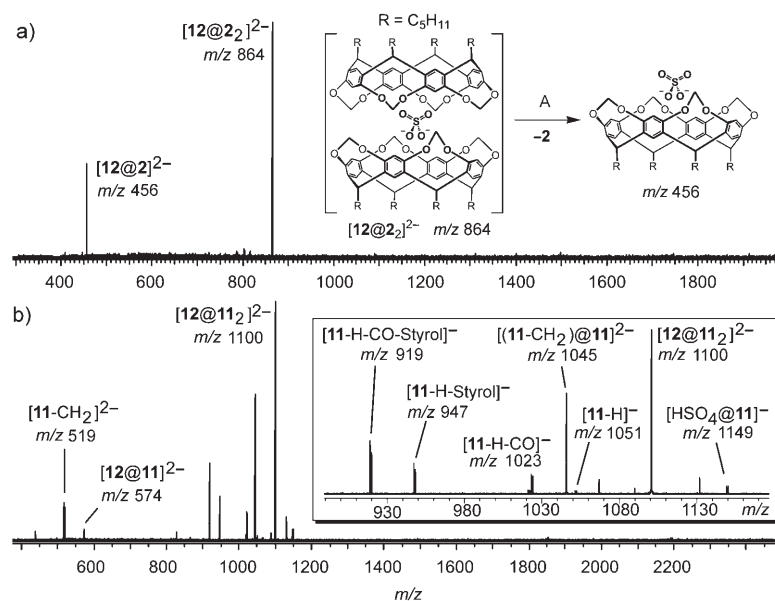


Abbildung 2. CID-Massenspektren von massenselektiertem a) [12@2]₂²⁻ und b) [12@11]₂²⁻ (experimentelle Details siehe Hintergrundinformationen).

Deprotonierung eines Acetal-Protons nicht nur mit dem Elektronenverlust, sondern auch mit der Spaltung kovalenter Bindungen konkurrieren kann, während dies für $[12@2_2]^{2-}$ nicht zutrifft. Folglich muss die Energie der Bindung von **11** an Sulfat erheblich höher sein als die der Bindung von **2**. Eine Erklärung dafür ist die direkte Konjugation des Acetal-Sauerstoffatoms mit der Nitrilgruppe. Ein elektronenziehender Substituent wie die Nitrilgruppe erhöht somit die positive Partialladung an den Acetal-Protonen und die Stärke ihrer Wechselwirkungen mit Anionen (siehe unten).

Größenselektivitätsexperimente mit großen Monoanionen wie den Tetraphenylboraten 15^- und 16^- könnten einen Einblick in den Bindungsmodus geben. Nach Zugabe von 0.25 Äquiv. Na^+15^- zu einer Lösung von **11** finden sich dimere, trimere und tetramere Komplexe ($[15@11_2]^-$, $[15@11_3]^-$, $[15@11_4]^-$) im Massenspektrum (Abbildung 1 d). Ähnliche Ergebnisse werden auch mit den Cavitanden **2**, **9** und **10** erhalten. Dagegen bildet Cavitand **8** mit seinem erweiterten Hohlraum ausschließlich die 1:1-Komplexe $[15@8]^-$. Offensichtlich ist dies auf sterische Überfrachtung durch die längeren und starren Seitenketten am oberen Rand von **8** zurückzuführen und lässt auf Anionenbindung im Cavitandeninneren schließen. In Kontrollexperimenten mit dem sterisch anspruchsvolleren Na^+16^- erfolgt keine Komplexbildung mit den Cavitanden **9** und **11**, hier war freies 16^- das einzig beobachtete Anion. Dies bedeutet, dass jede Phenylgruppe des Tetraphenylborats 15^- in jeweils eine Cavitanden-Kavität eintauchen kann, wodurch Komplexe in einem Verhältnis von bis zu 4:1 gebildet werden. Dieser Bindungsmodus ist nicht jedoch mehr möglich, wenn die Größe der Phenylgruppen durch Hinzufügen zweier CF_3 -Gruppen in den 3- und 5-Positionen zunimmt – 16^- ist also hinsichtlich Größe und Form nicht mehr kongruent zum Hohlraum.

Schließlich wurden größere Dianionen wie 14^{2-} und 17^{4-} untersucht. Das Massenspektrum (Abbildung 1 e) einer Lösung von **2** und Na^+14^{2-} belegt, dass der Dimer-Gast-Komplex $[14@2_2]^{2-}$ vorherrscht, begleitet vom Monomer-Gast-Komplex $[14@2]^{2-}$. Mit dem tetrasulfoierten Porphyrin 17^{4-} werden die 4:1-Komplexe $[17@2_4]^{4-}$ des Cavitanden und des Tetraanions als Basispeak im ESI-Massenspektrum beobachtet.

Mit dem Gast 14^{2-} und einer 1:1-Mischung zweier Cavitanden lassen sich heterodimere Wirt-Gast-Komplexe erzeugen. Nach Zugabe von 14^{2-} zu einer Mischung zweier Cavitanden wie **2** und **3**, die dieselbe Gesamtstruktur, jedoch unterschiedliche Substituenten haben, sind heterodimere Cavitand-Dianion-Komplexe wie $[14@2_13_1]^{2-}$ in der Gasphase zu beobachten. Nach Massenselektion der heterodimeren Komplexe wurden Stoßexperimente durchgeführt. Eine qualitative Rangfolge der relativen intrinsischen Stärken der Cavitand-Sulfonat-Wechselwirkungen kann aus den folgenden drei Gründen einfach durch den Vergleich der Intensitäten der Fragment-Ionen wie $[14@2]^{2-}$ und $[14@3]^{2-}$ ermittelt werden.^[18]

1) Die Fragmentierung erfolgt ausschließlich durch den Verlust eines neutralen Cavitanden, der kaum durch den anderen beeinflusst wird, da die Entfernung zwischen den zwei anionischen Bindungsstellen des Gastes hinreichend groß ist.

- 2) Das Verhältnis zwischen den beiden Fragment-Ionen ist unabhängig von den Ionisierungsprozessen und Spektrometereinstellungen, da ein echtes Gasphasenexperiment durchgeführt wird.
- 3) Die Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade, auf die die innere Energie zu verteilen ist, unterscheidet sich bei den jeweiligen Fragmenten kaum. Daher können wir uns mit der Fragestellung befassen, inwiefern sich die elektronischen Eigenschaften der elektronenziehenden oder -schiebenden Substituenten am oberen Rand der Cavitanen auf die Komplexstabilitäten auswirken.

Dementsprechend wurden Stoßexperimente mit den massenselektierten Ionen $[14@5_17_1]^{2-}$, $[14@5_6_1]^{2-}$, $[14@4_6_1]^{2-}$, $[14@2_4_1]^{2-}$ und $[14@2_3_1]^{2-}$ durchgeführt (Abbildung 3 a–e). Diese MS/MS-Spektren zeigen deutlich, dass die Stärke der Cavitand-Sulfonat-Wechselwirkungen wie folgt zunimmt: $3 \leq 2 \leq 4 \leq 5 \approx 6 \leq 7$. ($OMe \leq H \leq CO_2Me \leq Br \approx I \leq CN$). Die experimentell ermittelte Tendenz stimmt gut mit den elektronenziehenden oder -schiebenden Eigenschaften der aromatischen Substituenten überein. Die einzige Ausnahme bildet die Estergruppe, bei der die Komplexbildung offensichtlich durch die konformativ flexiblen Arme, die in die Nachbarschaft der Bindungsstellen hineinragen, beeinträchtigt wird. Jedoch ist dieser Effekt nicht besonders ausgeprägt, da **4** Sulfonate weitaus besser bindet als **2** und **3**.

Diese Experimente liefern Hinweise darauf, dass die Cavitand-Anion-Wechselwirkung durch C–H...Anion-Was-

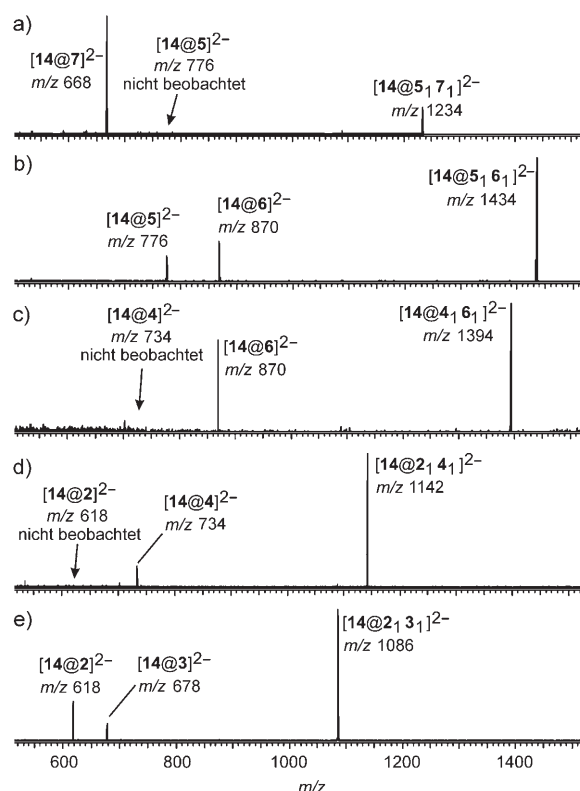


Abbildung 3. CID-Experimente mit massenselektierten, zweifach geladenen Heterodimer-Indigocarmin-Komplexen: a) $[14@5_17_1]^{2-}$, b) $[14@5_6_1]^{2-}$, c) $[14@4_6_1]^{2-}$, d) $[14@2_4_1]^{2-}$, e) $[14@2_3_1]^{2-}$.

serstoffbrücken vermittelt wird, die von den in die Cavitanden-Kavität hineinzeigenden Acetal-Protonen ausgehen. Die folgenden Punkte untermauern diese Schlussfolgerung:

- 1) Anion- π -Wechselwirkungen^[19] spielen kaum eine Rolle, da man anderenfalls erwarten müsste, dass **1** ein ähnlich guter Wirt für Anionen sei.
- 2) Die bemerkenswerte Stabilität der Cavitand-Anion-Komplexe, insbesondere die von $[\mathbf{12@11}_2]^{2-}$, deutet darauf hin, dass die Komplexierung durch multiple Wechselwirkungen vermittelt wird und daher innerhalb der Mulde des Cavitanden erfolgt.
- 3) Cavitand **8** hat denselben Alkyl-Sockel wie **2–7**, zeigt jedoch ein völlig anderes Komplexierungsverhalten mit $\mathbf{14}^{2-}$ und $\mathbf{15}^-$. Somit ist auszuschließen, dass die Anionenbindung am unteren Rand stattfindet, da in einem solchen Fall keiner dieser Effekte zu beobachten sein sollte. Auf die längeren Cyanphenyl-Substituenten zurückzuführende sterische Effekte sind jedoch einfach zu verstehen, wenn eine Anionenbindung innerhalb des Hohlraums angenommen wird.
- 4) Die Fragmentierung von $[\mathbf{12@11}_2]^{2-}$ umfasst auch die Deprotonierung an einer der Acetal-Positionen, was darauf schließen lässt, dass Sulfat in der Nähe der inneren Methylen-Protonen gebunden wird.
- 5) Substituenteneffekte, die die Stoßspektren der heterodimeren Wirt-Gast-Komplexe mit $\mathbf{14}^{2-}$ zu erkennen gaben, weisen darauf hin, dass die Bindungsstellen in der „Einflussphäre“ der Substituenten am oberen Rand liegen. Dies trifft insbesondere auf die Acetal-Protonen zu, die eine höhere positive Ladung tragen, wenn elektronenziehende Substituenten zugegen sind.

Zum besseren Verständnis der thermodynamischen Triebkräfte, die bewirken, dass das Anion durch C-H...Anion-Wechselwirkungen an den Cavitanden bindet, wurde eine Serie quantenchemischer Rechnungen an einem C_{4v} -symmetrischen Modellsystem für $[\mathbf{13@2}]^-$ durchgeführt, bei dem die C_5H_{11} -Gruppen durch H ersetzt wurden und das als $[\mathbf{13@2}]^-$ bezeichnet wird (Abbildung 4). Die Energieminimierungen und zweiten Ableitungen der Energie wurden mit dem Hybriddichtefunktional B3LYP^[20] und einem Split-Valence-Basisatz vom Double-zeta-Typ mit Polarisationsfunktionen sowie diffusen Basisfunktionen an allen Atomen (6-31++G(d,p)) mit Gaussian03 berechnet.^[21] Unter Anwendung der Näherungen für den starren Rotator und den harmonischen Oszillator errechnet sich die freie Assoziationsenergie bei Raumtemperatur (ΔG_{298}°) für $[\mathbf{13@2}]^-$ zu $-24.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, was angesichts der angenommenen, schwachen individuellen Enthalpiebeiträge sowie des bei jedem assoziativen Mechanismus aufzubringenden Entropieaufwandes sehr beachtlich ist. In einem zweiten Schritt wurden deshalb generalisierte Compliance-Konstanten^[22] berechnet, um die individuellen Beiträge zu quantifizieren und – sofern möglich – zwischen C-H...Anion- und möglichen Anion- π -Wechselwirkungen zu unterscheiden. Unseres Wissens ist dies die erste direkte Quantifizierung einer schwachen, nichtkovalenten C-H...Ion-Wechselwirkung dieser Art. Die Anion- π -Kontakte, die als Verschiebungen der inneren Koordinaten zwischen den F-Atomen des PF_6^- -Anions und den aromati-

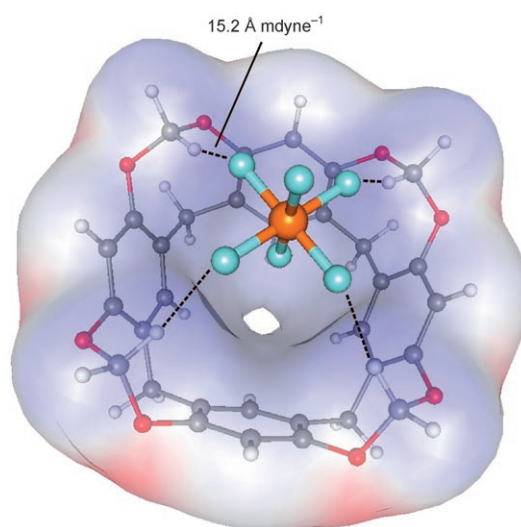


Abbildung 4. Die B3LYP/6-31++G(d,p)-optimierte Struktur des Modellkomplexes $[\mathbf{13@2}]^-$ mit elektrostatischem Potential auf der Wirtsoberfläche. C-H...F-Wasserstoffbrücken werden gezeigt.

schen C-Atomen des Resorcinarens gemessen wurden, sind sehr weich und gehen mit Compliance-Konstanten zwischen 30 und 40 Åmdyne⁻¹ einher. Man beachte, dass eine höhere Compliance-Konstante mit einer schwächeren Wechselwirkung verbunden ist. Somit sind Anion- π -Kontakte in der Tat als treibende enthalpische Kraft während der Assoziation auszuschließen. Auf der anderen Seite deutet die Compliance-Konstante für die $2'C-H...F-PF_5^-$ -Wechselwirkungen auf eine Wasserstoffbrücke im Bereich zwischen einer starken N-H...O- (ca. 5 Åmdyne⁻¹) und einer C-H...O-Wasserstoffbrücke (ca. 20 Åmdyne⁻¹) hin. Die Stärke der $2'C-H...F-PF_5^-$ -Wechselwirkungen, die anhand generalisierter Compliance-Konstanten gemessen wurde, beträgt nach unseren Rechnungen 15.2 Åmdyne⁻¹. Die vier individuellen C-H...F-Kontakte in $[\mathbf{13@2}]^-$, verstärkt durch die negative Ladung auf dem Gastmolekül, sind daher im Wesentlichen verantwortlich für die Adduktstabilität.

In unserer Studie haben massenspektrometrische Experimente zusammen mit theoretischen Studien gezeigt, dass geeignet positionierte C-H-Bindungen in der Lage sind, Anionen zu komplexieren, wenn sie durch benachbarte elektronegative Heteroatome polarisiert werden. Die einfach zugänglichen Methylen-verbrückten Resorcinaren-Cavitanden stellen genau die richtige räumliche Anordnung derartiger Gruppen bereit, um Anionenbindung durch multiple Wechselwirkungen mit bis zu vier konvergierenden C-H-Gruppen zu unterstützen. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass bereits ein Cavitand ein Sulfat-Dianion ausreichend solvatisieren kann, um es vor dem Elektronenverlust zu schützen. Dieses Experiment demonstriert, dass die Stärke der Wechselwirkung zwischen Wirt und anionischem Gast beachtliche Werte annehmen kann. Unsere Studie liefert neue Einblicke in C-H...Anion-Wechselwirkungen. Solche Wasserstoffbrücken zwischen einem Anion und einer nichtaromatischen C-H-Bindung sind selten und bislang wenig untersucht. Unseres Wissens war das Phänomen, dass neu-

trale Cavitanden verschiedene Anionen mit dieser Art der schwachen Wechselwirkung komplexieren, bisher unbekannt.

Eingegangen am 31. Juli 2007,
veränderte Fassung am 4. Oktober 2007
Online veröffentlicht am 11. Dezember 2007

Stichwörter: Anionrezeptoren · Cavitanden · Gasphasenchemie · Massenspektrometrie · Supramolekulare Chemie

- [1] Übersichtsartikel über Resorcinaren-Cavitanden: a) P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, 52, 2663–2704; b) A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 931–968.
- [2] F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1556–1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1488–1508.
- [3] a) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, 389, 469–472; b) T. Gerkensmeier, W. Iwanek, C. Avena, R. Fröhlich, S. Kotila, C. Näther, J. Mattay, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2257–2262; c) A. Shivanyuk, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 3432–3433; d) L. Avram, Y. Cohen, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3329–3332; e) N. K. Beyeh, M. Kogej, A. Åhman, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 5339–5342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5214–5218.
- [4] L. Pirondini, F. Bertolini, B. Cantadori, F. Ugozzoli, C. Massera, E. Dalcanele, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4911–4915.
- [5] O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 139–144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 135–140.
- [6] L. Pirondini, E. Dalcanele, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 695–706.
- [7] R. J. Hooley, S. M. Biros, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3597–3599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3517–3519.
- [8] a) H. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1419–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1417–1436; b) A. Shivanyuk, K. Rissanen, E. Kolehmainen, *Chem. Commun.* **2000**, 1107–1108; c) A. Shivanyuk, J. Rebek, Jr., *Chem. Commun.* **2001**, 2374–2375; d) H. Mänsikkämäki, M. Nissinen, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **2002**, 1902–1903; e) H. Mänsikkämäki, M. Nissinen, C. A. Schalley, K. Rissanen, *New J. Chem.* **2003**, 27, 88–97.
- [9] a) A. Bianchi, K. Bowman-James, E. Garcia-Espana, *Supramolecular Chemistry of Anions*, Wiley-VCH, New York, **1997**; b) P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 191–221; c) J. L. Sessler, P. A. Gale, W.-S. Cho, *Anion Receptor Chemistry*, RCS, Cambridge, **2006**.
- [10] Ausgewählte Beispiele: a) H. Boerrigter, L. Grave, J. W. M. Nissink, L. A. J. Christoffels, J. H. van der Maas, W. Verboom, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 4174–4180; b) U. Lücking, D. M. Rudkevich, J. Rebek, Jr., *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 9547–9551; c) S. K. Kim, B.-G. Kang, H. S. Koh, Y. J. Yoon, S. J. Jung, B. Jeong, K.-D. Lee, J. Yoon, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4655–4658.
- [11] Beispiele für aromatische C–H···Anion-Wechselwirkungen: a) D.-W. Yoon, H. Hwang, C.-H. Lee, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1835–1837; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1757–1759; b) K. Chellappan, N. J. Singh, I.-C. Hwang, J. W. Lee, K. S. Kim, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2959–2963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2899–2903; c) W. J. Belcher, M. Fabre, T. Farhan, J. W. Steed, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 781–786.
- [12] a) C. A. Ilioudis, D. A. Tocher, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12395–12402; b) H. Maeda, Y. Kusunose, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5661–5666.
- [13] a) C. L. D. Gibb, E. D. Stevens, B. C. Gibb, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5849–5850; b) Z. R. Laughrey, T. G. Upton, B. C. Gibb, *Chem. Commun.* **2006**, 970–972.
- [14] M. Meot-Ner (Mautner), *Chem. Rev.* **2005**, 105, 213–284.
- [15] Cavitand-Synthesen: a) D. J. Cram, L. M. Tunstad, C. B. Knobler, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 528; b) J. A. Bryant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2167–2172; c) N. Cuminetti, M. H. K. Ebbing, P. Prados, J. de Mendoza, E. Dalcanele, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 527–530; d) F. Fochi, P. Jacopozzi, E. Wegelius, K. Rissanen, P. Cozzini, E. Marastoni, E. Fisicaro, P. Manini, R. Fokkens, E. Dalcanele, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7539–7552. Siehe auch Hintergrundinformationen.
- [16] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2298–2300.
- [17] a) A. T. Blades, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10761–10766; b) X.-B. Wang, J. B. Nicholas, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 10837–10840.
- [18] Dieses Experiment ist eine Variante von Cooks' kinetischer Methode und wird hier nur für eine qualitative Einreihung, nicht für die Ermittlung quantitativer Bindungsenergien verwendet. Übersichtsartikel zu dieser Methode: R. G. Cooks, J. S. Patrick, T. Kotiaho, S. A. McLuckey, *Mass Spectrom. Rev.* **1994**, 13, 287–339.
- [19] O. B. Berryman, V. S. Bryantsev, D. P. Stay, D. W. Johnson, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 48–58, zit. Lit.
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [21] Gaussian 03, Revision B.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [22] K. Brandhorst, J. Grunenberg, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 1151–1156, zit. Lit. Die generalisierten Compliance-Konstanten wurden mit unserem eigenen Programmcode COMPLIANCE berechnet, der in Kürze unentgeltlich auf unserer Homepage (<http://www.oc.tu-bs.de/grunenberg>) verfügbar sein wird.