

Anion- π -Wechselwirkungen ins rechte Licht gerückt

Antonio Frontera,* Patrick Gamez,* Mark Mascal,* Tiddo J. Mooibroek* und Jan Reedijk*

Stichwörter:

Anionenbindung · Kristallstrukturen ·

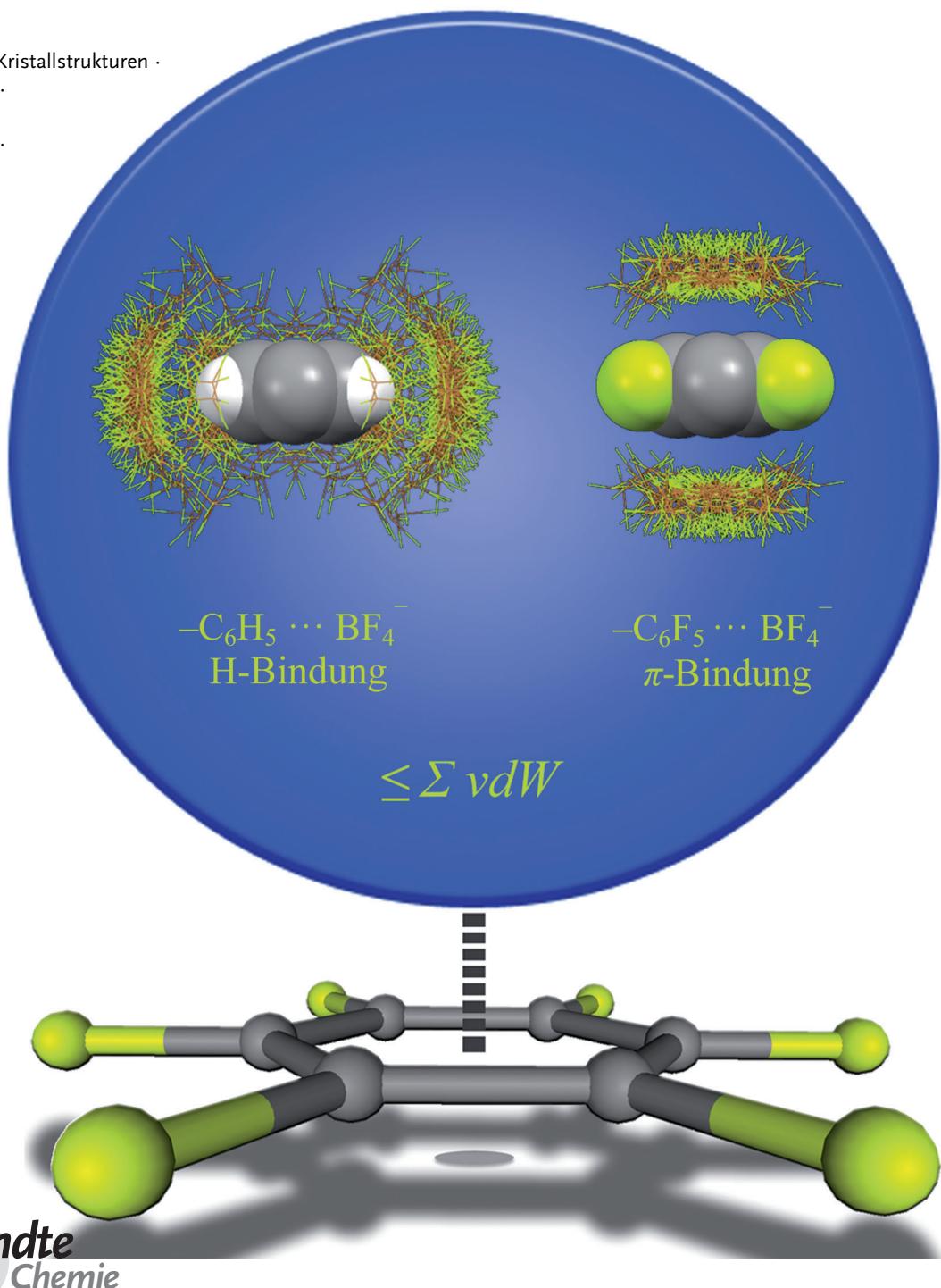
Wirt-Gast-Systeme ·

Nichtkovalente

Wechselwirkungen ·

Supramolekulare

Chemie



Die supramolekulare Chemie ist ein Gebiet, das die Beziehung zwischen molekularer Struktur und molekularer Funktion erforscht. Es ist die Chemie der nichtkovalenten Bindung, die die Grundlage der spezifischen Erkennung und der Transport- und Regulationsvorgänge bildet, die biologische Vorgänge antreiben. Die klassischen Konstruktionsprinzipien der supramolekularen Chemie umfassen starke, gerichtete Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, Halogenbrücken und Kation- π -Komplexbildung, aber auch weniger gerichtete Kräfte wie Ionenpaarung, π - π -, solvophobe und Van-der-Waals-Wechselwirkungen. In den letzten Jahren wurde auch die Anion- π -Wechselwirkung (eine anziehende Kraft zwischen einem elektronenarmen aromatischen System und einem Anion) als bis dahin unerforschte nichtkovalente Bindung erkannt, und ihre Natur wurde experimentell und theoretisch untersucht. Die Konstruktion selektiver Anionenrezeptoren und -kanäle auf der Grundlage dieser Wechselwirkung war ein wichtiger Fortschritt auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie. Ziele dieses Aufsatzes sind: 1) aktuelle Vorstellungen über die Natur dieser Wechselwirkung zu diskutieren, 2) eine Übersicht über die wichtigsten experimentellen Arbeiten zu geben, in denen Anion- π -Bindung nachgewiesen wurden, und 3) Einblicke in die Richtungsabhängigkeit von Anion- π -Kontakten in Kristallstrukturen zu geben.

„Itinerarium mentis ad veritatem“

1. Einleitung

Nichtkovalente Wechselwirkungen sind zentraler Bestandteil in der Wissenschaft zwischenmolekularer Beziehungen. Prozesse der chemischen und biologischen Zusammenlagerung, gesteuert durch nichtkovalente Bindungen, sind gerichtet und, in vielen Fällen, elegantes Ergebnis kollektiven Verhaltens auf molekularer Ebene.^[1] In der Natur bilden diese Wechselwirkungen die Grundlage der Lebensvorgänge, des ultimativen Ausdrucks mechanischer und kognitiver Funktion. In der Synthesechemie treiben Wechselwirkungen zwischen rational entworfenen molekularen Untereinheiten die Zusammenlagerung nanoskopischer Aggregate zu gewünschten Zielstrukturen an. Die Forschung auf diesem Gebiet ist von den Grundmechanismen der biologischen Funktion bis hin zur Systembiologie inspiriert.^[2–20] Das klare Verständnis und die genaue Beschreibung des gesamten Wechselwirkungsspektrums zwischen Molekülen sind notwendige Voraussetzungen für Fortschritte auf diesem Gebiet, insbesondere in den Bereichen der Biomimetika und der Entwicklung neuer synthetischer Anwendungen in der Katalyse, den Materialwissenschaften und der Medizin.

Nichtkovalente Wechselwirkungen mit aromatischen Ringen spielen eine zentrale Rolle in der Chemie und der Biologie.^[12] Diese Rolle kann bei Wirkstoff-Rezeptor-Wechselwirkungen, dem Kristall-Engineering und der Proteinfaltung entscheidend werden.^[21] In Proteinen nehmen etwa 60 %

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	9737
2. Physikalische Natur der Anion- π -Wechselwirkung	9738
3. Zusammenspiel zwischen der Anion- π -Wechselwirkung und anderen schwachen Wechselwirkungen	9741
4. Richtungsverhalten der Anion- π -Wechselwirkung	9743
5. Ausgewählte experimentelle Beispiele von Anion- π -Wechselwirkungen	9744
6. Visualisierung der Anion- π -Wechselwirkung	9752
7. Schlussbemerkungen	9753

der aromatischen Aminosäureseitenketten (Histidin, Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan) an π - π -Stapelwechselwirkungen teil.^[22] Für DNA und RNA steht die Bedeutung von Stapelwechselwirkungen außer Frage, wobei Intra- und Interstrang-Nucleobasenstapelung zur Strukturstabilisierung von DNA-Doppelsträngen beiträgt.^[22,23] Biologische Vorgänge bei der Kontrolle und Regulation der Genexpression sind von aromatischen Protein-DNA-Wechselwirkungen abhängig, ebenso wie die Wirkung interkalierender Wirkstoff-

[*] Prof. A. Frontera
Departament de Química, Universitat de les Illes Balears
07122 Palma de Mallorca (Spanien)
E-Mail: toni.frontera@uib.es

Prof. P. Gamez
ICREA und Departament de Química Inorgànica
Universitat de Barcelona
Martí i Franqués 1-11, 08028 Barcelona (Spanien)
E-Mail: patrick.gamez@qi.ub.es

Prof. M. Mascal
Department of Chemistry, University of California Davis
1 Shields Avenue, Davis, CA 95616 (USA)
E-Mail: mascal@chem.ucdavis.edu

T. J. Moobroek
Leiden Institute of Chemistry, Leiden University
P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden (Niederlande)

Prof. J. Reedijk
Leiden Institute of Chemistry, Leiden University
P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden (Niederlande)
und
Department of Chemistry, King Saud University
P.O. Box 2455, Riyadh 11451 (Saudi-Arabien)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201100208> erhältlich.

fe.^[24] Eine verwandte Funktion läuft im aktiven Zentrum verschiedener DNA-Reparaturenzyme ab, die alkylierte Purine über einen Erkennungsmechanismus auf der Basis von π - π -Wechselwirkungen mit aromatischen Aminosäureresten herauschneiden.^[25] Diese Wechselwirkungen spielen auch eine Schlüsselrolle bei Reparaturvorgängen, bei denen aromatische Aminosäuren in einen DNA-Strang eingeführt werden, um dessen Stabilität aufrechtzuhalten, während eine beschädigte Base aus dem Doppelstrang herausgeklappt und in das aktive Zentrum des Reparaturenzyms eingeführt wird.^[25]

Kation- π -Bindungen sind eine wichtige und weithin bekannte nichtkovalente Wechselwirkung von aromatischen Ringen.^[26,27] Zahlreiche Arbeiten behandeln Kation- π -Wechselwirkungen in Proteinstrukturen^[26–33] und in Protein-Ligand-^[12,34] und Protein-DNA-Komplexen.^[35–37] Diese Analysen haben aufgedeckt, dass Ammoniumgruppen bevorzugt in der Nähe von aromatischen Ringen positioniert werden.^[28,32] Berechnungen zufolge wirkt diese Wechselwirkung sogar stärker stabilisierend als eine analoge Salzbrücke,^[38] und sie wird in Wasser weniger stark abgeschirmt.^[38] Die Seitenketten der aromatischen Aminosäurereste liefern eine Oberfläche mit einem negativen elektrostatischen Potential, das durch hauptsächlich elektrostatische Wechselwirkung an ein breites Spektrum von Kationen binden kann.^[26,39,40] Die Kation- π -Wechselwirkung hat auch auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie wichtige Anwendungen gefunden. Supramolekulare Aggregate wie Dendrimeere,^[41,42] molekulare Pinzetten, Rotaxane,^[43] Catenane^[44–46] und Foldamere^[47] sind mit Kation- π -Wechselwirkungen in Verbindung gebracht worden.^[48–51]

In den letzten Jahren wurde der umgekehrte Fall zur Kation- π -Bindung, also der Kontakt zwischen einem Anion und der Region über der Ebene eines elektronenarmen aromatischen Rings, ebenfalls als bindende nichtkovalente Wechselwirkung erkannt. Die Natur dieser Wechselwirkung, die als „Anion- π -Bindung“^[52] bezeichnet wird, wurde in mehreren theoretischen Arbeiten^[52–58] und experimentellen Untersuchungen^[59–67] als energetisch günstig beschrieben. Anion- π -Wechselwirkungen gewinnen durch ihre Rolle in chemischen und biologischen Vorgängen immer größere Aufmerksamkeit.^[68] Ihre Bedeutung für die supramolekulare Chemie wird durch die Anwendung bei der Konstruktion hochselektiver Anionenrezeptoren und -kanäle^[69–75] unterstrichen. In biologischen Systemen wurde auch die eng verwandte Lone-Pair- π -Wechselwirkung beobachtet. So beschreiben Egli et al. einen interessanten Fall von O- π -Wechselwirkungen mit einem RNA-Pseudoknoten.^[76]

Unser Aufsatz verzichtet auf einen bibliographischen Überblick über die Literatur zur Anion- π -Bindung, da bereits ausgezeichnete Übersichten dazu erschienen sind.^[68a,b,77–79] Stattdessen wollen wir die Bindungsverhältnisse zwischen Anionen und π -Systemen herausarbeiten, indem wir wegweisende experimentelle und theoretische Arbeiten über diese nichtkovalente Wechselwirkung beschreiben. Der Aufsatz ist in drei Teile gegliedert. Zuerst werden die allgemeinen physikalischen Aspekte der Anion- π -Wechselwirkung beschrieben. Dabei werden auch die Richtungseigenschaften im Vergleich zu jenen der Kation- π -Bindung diskutiert. An-

schließend diskutieren wir ausgewählte Literaturbeispiele, bei denen es klare Belege für eine durch Anion- π -Bindung vermittelte molekulare Erkennung gibt. Dieser Teil ist in drei Abschnitte gegliedert, die Komplexe in Lösung, im festen Zustand und in der Gasphase behandeln. Zum Schluss werden Ergebnisse einer statistischen Analyse von Anion- π -Kontakten in den Strukturdaten der Cambridge Structural Database (CSD)^[80] in einem leicht interpretierbaren dreidimensionalen Format vorgestellt.

2. Physikalische Natur der Anion- π -Wechselwirkung

Das allgemeine Konzept der Anion-Aren-Bindung wird in Abbildung 1 dargestellt. Während Kation- π -Komplexe durch einen einzigen Strukturtyp mit minimaler Energie be-

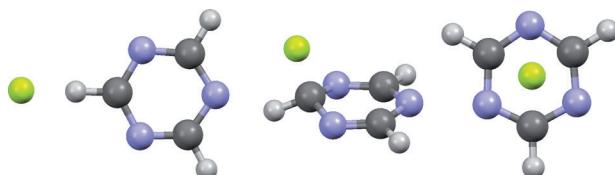


Abbildung 1. Drei Kontaktarten zwischen einem elektronenarmen aromatischen Ring und einem Anion (hier 1,3,5-Triazin und F⁻). Links: Wasserstoffbrücke; Mitte: σ -Wechselwirkung; rechts: Anion- π -Bindung.

schrieben werden, können Wechselwirkungen zwischen Anionen und aromatischen Ringen in drei verschiedenen Kontaktmoden auftreten. Zunächst können Wasserstoffbrücken entstehen, sofern der Ring Wasserstoffatome enthält. Alternativ dazu kann ein freies Elektronenpaar des Anions mit einem π^* -Orbital auf eine solche Weise wechselwirken, dass sich ein naszierender Komplex vom Meisenheimer-Typ bildet, der oft als „ σ -Komplex“ bezeichnet wird. Und schließlich kann sich das Anion bei oder nahe dem Ringzentrum zu einer Struktur positionieren, die dem Kation- π -Komplex analog ist.

Die physikalische Natur der Anion- π -Wechselwirkung ist bereits ausführlich analysiert worden.^[53–58] Aus diesen Studien kann geschlossen werden, dass elektrostatische Kräfte und ioneninduzierte Polarisation die energetischen Hauptbeiträge zum Anion- π -Komplex liefern.^[81,82] Der elektrostatische Term wird durch das permanente Quadrupolmoment des Arens erklärt, also das erste von null verschiedene Multiploment symmetrischer Arene. Das Quadrupolmoment von Benzol ist negativ, kann aber durch Anfügen elektro-nenziehender Substituenten positiv gemacht werden (Abbildung 2). Somit kann die elektrostatisch abstoßende Wechselwirkung zwischen einem Anion und einem aromatischen Ring anziehend werden. Die Polarisation des π -Elektronensystems durch das Anion ist erheblich, während der umgekehrte Effekt (Verzerrung der Elektronenverteilung des Anions) im Allgemeinen vernachlässigbar ist. Daraus folgt ein Polarisationsbeitrag zur Gesamtwechselwirkungsenergie aus der Wechselwirkung des Anions mit dem induzierten Dipol des π -Systems. Andererseits spielen Dispersionskräfte, die im Allgemeinen bei schwachen Wechselwirkungen aromatischer Ringe wichtig sind, bei einer Anion- π -Bindung nur eine geringe Rolle.^[55–58]

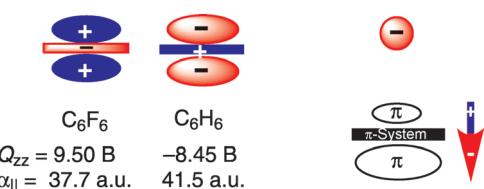


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Quadrupolmomente von Hexafluorbenzol und Benzol (links) und des anioneninduzierten Dipols (rechts). Die Werte der Quadrupolmomente (Q_{zz}) werden in Buckingham (B) angegeben, die der molekularen Polarisierbarkeit parallel zur Hauptsymmetriechse ($\alpha_{||}$) in atomaren Einheiten (a.u.).

Diese Vorstellung von der physikalischen Natur der Wechselwirkung ist vorhersagend verwendet worden. Beispielsweise wurde ein dualer Bindungsmodus von aromatischen Ringen mit vernachlässigbaren Quadrupolmomenten identifiziert.^[83,84] Da sowohl Anion- π - als auch Kation- π -Wechselwirkungen von elektrostatischen Kräften und Polarisationseffekten dominiert werden, müssen Moleküle wie 1,3,5-Trifluorbenzol ($Q_{zz} = 0.57 \text{ B}$) und *s*-Triazin ($Q_{zz} = 0.90 \text{ B}$) sowohl mit Anionen als auch mit Kationen wechselwirken können, da der Polarisationsterm immer günstig ist. Dies liegt daran, dass das Vorzeichen des induzierten Dipols dem Vorzeichen des Ions immer entgegengesetzt ist. So betragen die berechneten Wechselwirkungsenergien in der Gasphase für die Ionen- π -Komplexe von *s*-Triazin mit dem Chlorid-Anion und dem Lithium-Kation -5.2 bzw. $-6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$.^[83] Ein weiteres Beispiel betrifft die Wechselwirkung von Anionen mit elektronenreichen aromatischen Ringen wie Benzol, von der zunächst starke Abstoßung erwartet wird. Diese Erwartung erweist sich aber als falsch, da sich die entgegengerichteten Effekte von elektrostatischen Kräften (ungünstig) und ioneninduzierter Polarisierung (günstig) weitgehend aufheben. Somit sind die Ion- π -Wechselwirkungsenergien von Benzol mit Chlorid und von Hexafluorbenzol mit Natrium vernachlässigbar.^[85] Ein interessantes Beispiel dieser Kompensationswirkung wird bei Komplexen von Anionen mit Cyanursäure beobachtet, wenn die Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt werden, um Thio-cyanursäuren zu ergeben (Abbildung 3).^[86] Die Bindungsenergie der Chloridkomplexe mit den vier möglichen (Thio)cyanursäuren ist im Wesentlichen konstant (ca. 15 kcal mol^{-1}). Dies kann damit erklärt werden, dass das Quadrupolmoment von Cyanursäure zu Trithiocyanursäure fortschreitend abnimmt, die molekulare Polarisierbarkeit dagegen zunimmt.

Aus den beschriebenen Überlegungen wird klar, dass ein aromatischer Ring für eine starke Anion- π -Wechselwirkung ein großes positives Quadrupolmoment und eine hohe molekulare Polarisierbarkeit aufweisen sollte. Die Wechselwirkung kann abhängig vom Größenwert dieser beiden physikalischen Eigenschaften von elektrostatischen Kräften oder Polarisationskräften dominiert werden. Als Beispiel für den zweiten Fall ist die molekulare Polarisierbarkeit von 1,4,5,8,9,12-Hexaaazatriphenylen beinahe dreimal so groß wie jene von Benzol, während das Quadrupolmoment etwa gleich groß wie jenes von Benzol ist. Als Folge beträgt die Wech-

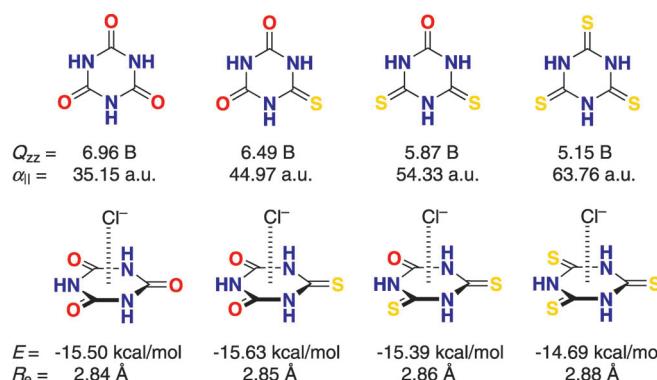


Abbildung 3. Oben: Veränderung des Quadrupolmoments (Q_{zz}) und der molekularen Polarisierbarkeit ($\alpha_{||}$) von Cyanursäuredervaten mit zunehmender Substitution von Sauerstoff durch Schwefel. Unten: Wechselwirkungsenergien (E) und Gleichgewichtsabstände (R_e) der Chlorid-(Thio)cyanursäure-Anion- π -Komplexe.^[86]

selwirkungsenergie mit Bromid $-5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, während jene von Bromid mit Benzol $+1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt.^[87]

Die Eigenschaften des Anions stellen auch einen wichtigen Gesichtspunkt für die Anwendung der Anion- π -Bindung in der supramolekularen Chemie dar. Der elektrostatische Beitrag und der Polarisationsbeitrag zur Gesamtwechselwirkungsenergie hängen beide vom Ionen-Aren-Abstand ab. Kleine Anionen wirken stärker polarisierend und bilden kleinere Gleichgewichtsabstände aus, sodass sie stärker negative Wechselwirkungsenergien ergeben (Tabelle 1). Ferner können planare und lineare Anionen wie NO_3^- und N_3^- über π - π -Stapelung mit dem aromatischen Ring wechselwirken. Dieser theoretisch vorhergesagte Bindungsmodus wurde experimentell zwischen dem Nitrat-Ion und Pyrimidiniumringen bestätigt.^[88]

Der direkte Vergleich analoger Kation- π - und Anion- π -Komplexe zeigt allgemein, dass der Anion- π -Abstand größer und die entsprechende Wechselwirkung energetisch schwächer ist.^[84] Die Beteiligung geladener aromatischer Ringe an Anion- π -Bindungen führt zu einem anderen Bild. In Azinringen können positive Ladungen leicht über geeignete pH-Werte des Mediums eingeführt werden, wodurch sich das Anionenbindungsvermögen des Rings erhöht (dann als Anion- π^+ -Wechselwirkungen bezeichnet). Es gibt kein einfaches Analogon dieses Effekts bei der Kation- π -Bindung. Für Anion- π^+ -Komplexe zwischen verschiedenen aromatischen Kationen (Tropylium, Chinolizinium, protoniertes 2-Aminopyrimidin, protoniertes Adenin) und verschiedenen Anionen wurden die geometrischen und energetischen Eigenschaften zusammen mit Kristallstrukturen beschrieben, die die theoretischen Ergebnisse bestätigen (Abbildung 4).^[65,88-91] Wie erwartet, sind die Wechselwirkungsenergien in diesen Komplexen groß ($> 80 \text{ kcal mol}^{-1}$), und die Anion- π^+ -Wechselwirkung wird von elektrostatischen Effekten dominiert.

Ein weiterer wichtiger Aspekt bei der Verwendung elektronenarmer Ringe als Designprinzip für die Komplexierung von Anionen ist die Additivität der Anion- π -Wechselwirkung. Die Additivität der bindenden Wechselwirkung mit Halogeniden wurde an den Beispielen *s*-Triazin und Trifluor-

Tabelle 1: Wechselwirkungsenergien (E , kcal mol $^{-1}$) von Anion- π -Komplexen mit Korrektur des Basissatzsuperpositionsfehlers und Nullpunkt Korrekturen sowie Gleichgewichtsabstände (R_e , Å) des Anions zum Ringzentrum, berechnet auf dem MP2/6-31 + + G**-Niveau.^[82–86]

Anion	E	R_e
Hexafluorbenzol		
H $^-$	-12.1	2.69
F $^-$	-18.2	2.57
Cl $^-$	-12.6	3.15
Br $^-$	-11.6	3.20
NO $_{3}^-$	-12.2	2.92
CO $_{3}^{2-}$	-34.7	2.72
Trifluorbenzol		
H $^-$	-4.4	3.02
F $^-$	-7.8	2.75
Cl $^-$	-4.8	3.32
Br $^-$	-4.5	3.36
NO $_{3}^-$	-5.6	3.47
CO $_{3}^{2-}$	-17.3	2.81
s-Triazin		
H $^-$	-4.8	2.98
F $^-$	-9.7	2.59
Cl $^-$	-5.2	3.22
Br $^-$	-5.0	3.34
NO $_{3}^-$	-5.3	3.00
CO $_{3}^{2-}$	-16.9	2.75
Trifluor-s-triazin		
H $^-$	-16.9	2.50
F $^-$	-24.2	2.39
Cl $^-$	-15.0	3.01
Br $^-$	-14.0	3.14
s-Tetrazin		
H $^-$	-60.9	1.52
F $^-$	-19.3	2.24
Cl $^-$	-10.9	2.86
Br $^-$	-7.8	3.24
Cyanursäure		
H $^-$	-18.5	2.35
F $^-$	-28.1	2.19
Cl $^-$	-16.8	2.80
Br $^-$	-15.5	3.00

s-triazin untersucht.^[92] Die energetischen und geometrischen Eigenschaften einiger dieser Komplexe sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Es ist zu sehen, dass die Wechselwirkungsenergien der ternären Komplexe (X^- – π_2) im Wesentlichen doppelt so hoch sind wie jene der entsprechenden binären Komplexe (X^- – π). Bei den quaternären Komplexen (X^- – π_3) kommen Sekundärwechselwirkungen ins Spiel. Bei Triazin bilden sich CH···N-Wasserstoffbrücken zwischen den Ringen, die die X^- –(C₃N₃H₃)₃-Komplexe weiter stabilisieren. Andererseits sind die Wechselwirkungsenergien der quaternären Trifluor-s-triazin-Komplexe wegen ungünstiger CF···FC-Kontakte geringer als additiv.

Der Einfluss von Ion-Aren-Kontakten auf die Aromatizität von Benzolringen wurde ebenfalls untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Aromatizitätsgrad des Rings zunimmt, wenn er an Anion- π -Wechselwirkungen teilnimmt.^[84,93] Der entsprechende Effekt in Kation- π -Komplexen ist umgekehrt. Dies folgt aus einer Veränderung der C-C-Bindungsenergie im aromatischen Ring. Hinsichtlich Ladungsübertragungseffekten in Anion- π -Wechselwirkungen hängen die theore-

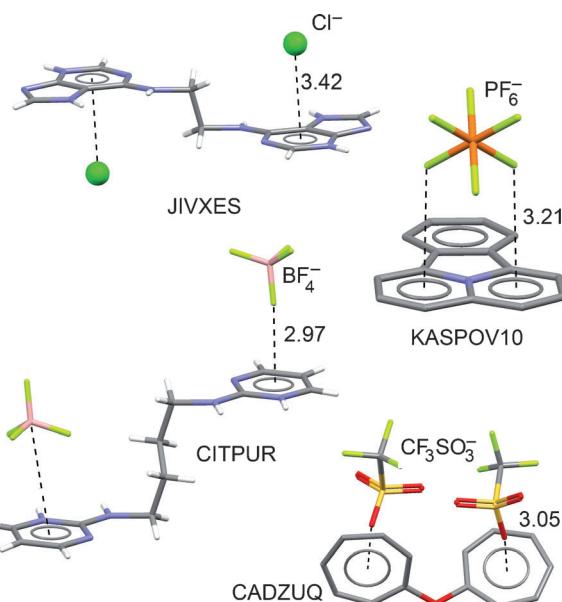


Abbildung 4: Röntgenkristallstrukturen aus der CSD mit Anion- π^+ -Wechselwirkungen (Abstände in Å)^[65,88–91] zusammen mit den CSD-Referenzcodes.

Tabelle 2: Wechselwirkungsenergien (E , kcal mol $^{-1}$) von Anion- π -Komplexen mit Korrektur des Basissatzsuperpositionfehlers sowie Gleichgewichtsabstände (R_e , Å), berechnet auf dem RI-MP2/6-31 + + G**-Niveau.^[92]

Anion- π_n -Komplex	E	R_e
Cl $^-$ ···C ₃ N ₃ H ₃	-5.2	3.220
Br $^-$ ···C ₃ N ₃ H ₃	-5.0	3.338
Cl $^-$ ···(C ₃ N ₃ H ₃) ₂	-10.4	3.213
Br $^-$ ···(C ₃ N ₃ H ₃) ₂	-10.2	3.370
Cl $^-$ ···(C ₃ N ₃ H ₃) ₃	-22.2	3.015
Br $^-$ ···(C ₃ N ₃ H ₃) ₃	-21.7	3.372
Cl $^-$ ···C ₃ N ₃ F ₃	-15.1	3.008
Br $^-$ ···C ₃ N ₃ F ₃	-14.2	3.176
Cl $^-$ ···(C ₃ N ₃ F ₃) ₂	-28.6	3.006
Br $^-$ ···(C ₃ N ₃ F ₃) ₂	-26.8	3.170
Cl $^-$ ···(C ₃ N ₃ F ₃) ₃	-41.0	3.019
Br $^-$ ···(C ₃ N ₃ F ₃) ₃	-38.6	3.172

tisch ermittelten Werte stark von der zur Berechnung der Atomladungen verwendeten Methode ab. Allgemein ergeben NPA- und AIM-Ladungen vernachlässigbare Ladungsübertragungseffekte, während Merz-Kollman- und CHelpG-Ladungen Werte von 0.1–0.25 e liefern. Ferner wurde eine Molekülorbitalbeschreibung der Anion- π -Wechselwirkung entwickelt^[84,94] und mit der Kation- π -Wechselwirkung verglichen. Dabei wurde das Bild erhalten, dass die Atomorbitale des Kations nicht an den Molekülorbitalen des Kation- π -Komplexes teilnehmen, während die Atomorbitale des Anions an den Molekülorbitalen des Anion- π -Komplexes aktiv beteiligt sind.

Wheeler und Houk warfen kürzlich einen anderen Blick auf die Natur der Anion- π -Wechselwirkungen mit Benzolringen,^[95] indem sie Substitutionseffekte in Cl $^-$ ···C₆H_{6-n}X_n-Komplexen mit der DFT-Methode in Verbindung mit robu-

ten Ab-initio-Methoden mit großen Basisätzen untersuchten. Die für viele $\text{Cl}^- \cdots \text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{X}_n$ -Modellkomplexe berechneten Wechselwirkungsenergien überdecken einen Bereich von etwa 40 kcal mol^{-1} und korrelieren sehr gut ($r=0.99$) mit den berechneten elektrostatischen Potentialen. Im Gegensatz zur genannten physikalischen Erklärung der Anion- π -Wechselwirkung, die auf substituenteninduzierten Veränderungen im Aryl- π -System beruht, schlagen Wheeler und Houk ein Modell vor, bei dem Substituenteneffekte in diesen Systemen hauptsächlich direkten Wechselwirkungen zwischen dem Anion und lokalen C-X-Dipolen zugeschrieben werden können. Insbesondere konnten die Wechselwirkungsenergien von $\text{Cl}^- \cdots \text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{X}_n$ -Komplexen unter Verwendung eines Modells beschrieben werden, bei dem die Substituenten vom aromatischen Ring isoliert sind und keine π -Resonanzeffekte stattfinden können. Ferner zeigen sie, dass die Kurven der Cl^- -Wechselwirkung mit prototypischen anionenbindenden Arenen durch Addieren der klassischen Ladungs-Dipol-Wechselwirkung zum $\text{Cl}^- \cdots \text{C}_6\text{H}_6$ -Wechselwirkungspotential qualitativ wiedergegeben werden können. Unter diesem Aspekt sollten bei der Konstruktion anionenbindender Motive Phenylringe als Gerüst angesehen werden, an dem geeigneten Substituenten angebracht werden können, nicht aber als das bindende Prinzip selbst. Einerlei ob diese Interpretation der Anion- π -Wechselwirkung akzeptiert wird oder nicht, bleibt die Frage aus praktischer Sicht weitgehend semantisch, da die Wechselwirkung in jedem Fall, wie auch immer sie aufgebaut sein mag, bindend ist. Es ist auch zu betonen, dass das Wechselwirkungsmodell von Wheeler und Houk nur für substituierte Benzole gilt und die Natur der Anionenbindung durch heterocyclische Aromaten nicht erklärt. Weitere Aspekte der Anion- π -Bindung, die eine tiefere Analyse erfordern als durch die genannte Theorie, sind Ladungsübertragungseffekte, Aromatizität und Orbitalwechselwirkungen.

3. Zusammenspiel zwischen der Anion- π -Wechselwirkung und anderen schwachen Wechselwirkungen

Multiple schwache Wechselwirkungen zeigen sich auf allen Gebieten der Chemie.^[1-20] Sie bestimmen Materialeigenschaften, stimmen chemische Reaktionen ab, vermitteln die molekulare Erkennung und sind aktiv an der Regulation biochemischer Vorgänge beteiligt.^[9-13] Bei diesen nanoskopischen Vorgängen beruht Erfolg auf Spezifität und Effizienz, die durch ein Gleichgewicht fein kombinierter anziehender und abstoßender Kräfte erzielt wird. Die Organisation supramolekularer Mehrkomponentenaggregate wird oft von multiplen nichtkovalenten Wechselwirkungen beherrscht. In biologischen Systemen, insbesondere im festen Zustand, können verschiedene Wechselwirkungen gleichzeitig und kooperativ wirken. Eine aktuelle Übersicht beschreibt paarweise Kombinationen mehrerer schwacher Wechselwirkungen, einschließlich der Anion- π -Bindung, und deren Synergismus.^[96]

3.1. Zusammenspiel von Anion- π - und Kation- π -Wechselwirkungen

Wie bereits angemerkt, gewährleisten große positive Quadrupolmomente, dass ein aromatischer Ring starke Anion- π -Bindungen ausbilden kann. Die Stärke der Wechselwirkung kann durch eine Ladung auf dem aromatischen Ring (Anion- π^+) weiter erhöht werden. Eine starke Anion- π -Wechselwirkung kann aber auch zwischen Anionen und Arenen entstehen, die keine polarisierenden Substituenten tragen. Dies kann der Fall sein, wenn das aromatische System mit einem Kation und einem Anion an gegenüberliegenden Seiten des Rings wechselwirkt.^[85,97-99] Hier vermittelt der aromatische Ring die Informationsübertragung zwischen den geladenen Systemen. Die Wechselwirkungsenergien dieser ternären Komplexe sind groß und negativ (Tabelle 3), und die

Tabelle 3: Wechselwirkungsenergien von binären und ternären Kation- π -Anion-Komplexen (E , kcal mol^{-1}), Gesamtwechselwirkungsenergie minus dem isolierten elektrostatischen $\text{Na}^+ \cdots \text{X}^-$ -Bindungsterm mit Korrektur des Basisatssuperpositionsfehlers (E_{int} , kcal mol^{-1}) und Gleichgewichtsabstände (R_e , Å), berechnet auf dem MP2/6-31++G**-Niveau.^[85]

Anion- π -Kation	E	E_{int}	R_e (Kation- π)	R_e (Anion- π)
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{H}_6$	-21.0	-	2.429	-
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3$	-8.21	-	2.552	-
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{F}_6$	+3.5	-	2.652	-
$\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{F}^-$	+2.8	-	-	3.162
$\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{Cl}^-$	+2.4	-	-	3.731
$\text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{Br}^-$	+1.9	-	-	3.840
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{F}^-$	-93.10	-22.39	2.280	2.482
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{Cl}^-$	-85.11	-21.93	2.304	3.049
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{Br}^-$	-84.26	-22.12	2.313	3.157
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3 \cdots \text{F}^-$	-90.94	-19.48	2.353	2.368
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3 \cdots \text{Cl}^-$	-80.35	-17.14	2.389	2.925
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3 \cdots \text{Br}^-$	-78.89	-16.00	2.399	3.006
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{F}_6 \cdots \text{F}^-$	-88.42	-17.09	2.437	2.286
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{F}_6 \cdots \text{Cl}^-$	-75.63	-12.05	2.488	2.835
$\text{Na}^+ \cdots \text{C}_6\text{F}_6 \cdots \text{Br}^-$	-74.04	-11.23	2.495	2.913

Gleichgewichtsabstände sind kürzer als die entsprechenden Abstände jedes der binären Ionen- π -Komplexe, was auf die wechselseitige Verstärkung der beiden Wechselwirkungen hinweist. Dieses Verhalten hängt nicht von der Beschaffenheit des Arens ab, da für drei aromatische Ringe mit einem breiten Bereich von Quadrupolmomenten negative E - und kleine R_e -Werte erhalten wurden (C_6H_6 , $Q_{zz} = -8.45 \text{ B}$; $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_3$, $Q_{zz} = 0.19 \text{ B}$; C_6F_6 , $Q_{zz} = 9.50 \text{ B}$).

Die genannten theoretischen Befunde werden von experimentellen Ergebnissen von Atwood und Mitarbeitern gestützt.^[100-102] Diese zeigten mit Röntgenkristallographie und $^1\text{H-NMR}$ -Titration, dass das Wirt-Gast-Verhalten von Calixarenen und Cyclotritylenen durch Komplexierung der Arenringe mit Übergangsmetallen (Ru, Ir, Rh) umgekehrt werden kann, sodass anionische Gastspezies (anstelle von kationischen) in der molekularen Höhlung eingeschlossen werden können. Ein Beispiel dafür ist in Abbildung 5 (oben) zu sehen. Ähnlich zeigten Fairchild und Holman,^[103,104] dass

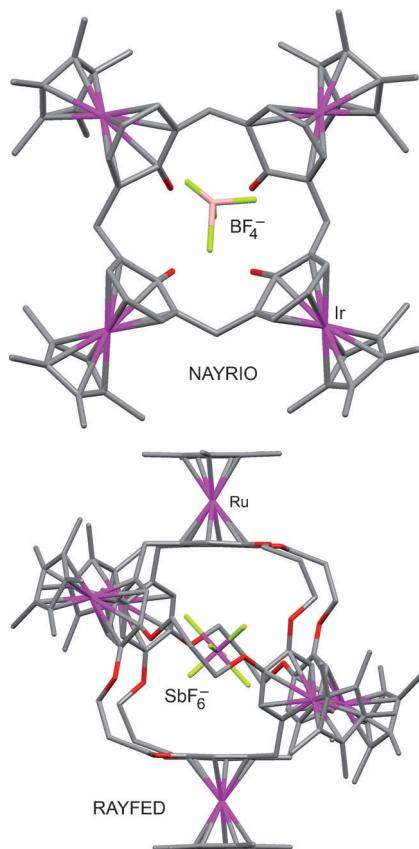


Abbildung 5. Röntgenkristallstrukturen der Übergangsmetall-Makrocyclus-Komplexe NAYRIO^[102] und RAYFED^[104] mit Anion- π -Kation-Bindungen.

Metallierung der außen liegenden Arenenflächen des Kapselmoleküls Cryptophan-E mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Einheiten (Abbildung 5, unten) eine π -saure Höhlung ergibt, die Anionen ver kapseln kann. Die Anionenkomplexe wurden kristallographisch charakterisiert, und die Verkapselung wurde durch ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Dougherty und Mitarbeiter veröffentlichten weitere experimentelle Belege für das Zusammenspiel von Anion- π - und Kation- π -Wechselwirkungen in Lösung.^[105] Sie zeigten durch ^1H -NMR-Spektroskopie, dass Cyclophanrezeptoren mit Carboxylatgruppen an der kreisförmigen Peripherie eine höhere Kationenbindungsaffinität als solche ohne anionische Gruppen aufweisen. Dieser Effekt wurde dem induzierten Dipol zugeschrieben, der im aromatischen Ring durch das Vorhandensein der Carboxylatfunktionen entsteht.

3.2. Zusammenspiel von Anion- π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken

Auch die Kombination von Anion- π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken wurde rechnerisch untersucht.^[106–108] Dabei wurde gezeigt, dass es zu einer Verstärkung beider Wechselwirkungen kommt, wenn der aromatische Ring auch als Wasserstoffbrücken-Akzeptor wirkt, beispielsweise in Pyrazin oder Pyridazino[4,5-*d*]pyridazin. Demgegenüber

kommt es zu einer Schwächung beider Wechselwirkungen in Komplexen, bei denen der aromatische Ring ein Wasserstoffbrücken-Donor ist, beispielsweise Pyromellitinsäuredimid. Die Partitionierung der Wechselwirkungsenergie zeigt, dass dieser Synergismus hauptsächlich auf elektrostatischen Effekten beruht.^[106] Diese reziproken Effekte wurden zuerst für kleine aromatische Systeme beschrieben, bei denen Wassermoleküle verwendet wurden, um Wasserstoffbrücken mit dem Aren mit normalen Wasserstoffbrücken-Abständen zu erzeugen. Bei einer zweiten Arbeit waren die untersuchten aromatischen Systeme größer, und der Abstand des Anions zu den Wassermolekülen betrug 11 Å.^[108] Sogar in diesen Fällen wurde ein erkennbares Zusammenspiel der beiden Wechselwirkungen beobachtet.

3.3. Einfluss von Metallkoordination auf die Anion- π -Wechselwirkung

Der Einfluss von Metallkoordination an heteroaromatische Ringe auf die Energetik von Anion- π -Wechselwirkungen wurde in zwei aktuellen Veröffentlichungen analysiert.^[109,110] In der ersten wurde gezeigt, dass Koordination von Ag^+ an Pyridin oder Pyrazin deren Bereitschaft zur Anion- π -Bindung drastisch erhöht.^[109] Nach Ab-initio-Rechnungen mit höchstem Niveau sind Anion- π -Komplexe von Pyridin und Pyrazin mit Cl^- energetisch beträchtlich günstiger, wenn Ag^+ an das Stickstoffatom koordiniert. Die Wechselwirkung von Pyridin selbst mit Chlorid ist ungünstig ($+2 \text{ kcal mol}^{-1}$), was darauf hinweist, dass der Ring nicht ausreichend π -arm für einen stabilen Anion- π -Komplex mit Cl^- ist (Abbildung 6). Die Wechselwirkung wird aber günstig ($-14.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), wenn das Stickstoffatom des Pyridins an Silber koordiniert. Analoges Verhalten wird auch für Pyrazinkomplexe beschrieben.

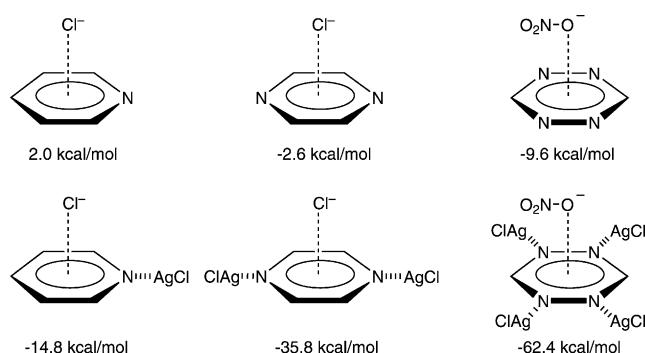


Abbildung 6. Anion- π -Komplexe von Pyridin, Pyrazin und *s*-Tetrazin zusammen mit den berechneten Wechselwirkungsenergien.^[109,110]

In der zweiten Arbeit^[110] werden Theorie und Experimente kombiniert, um zu zeigen, dass *s*-Tetrazin einen starken Anion- π -Akzeptor darstellt, wenn es an vier Ag^+ -Atome koordiniert. Die berechnete Wechselwirkungsenergie von *s*-Tetrazin mit dem Nitrat-Ion beträgt $-9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Abbildung 6), bei vierfacher Koordination an Ag^+ wird sie dagegen zu $-62.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ferner wird eine wesentliche Verklei-

nerung (0.3 Å) des Gleichgewichtsabstands berechnet. Experimentell wird in Röntgenkristallstrukturen ein sehr enger Kontakt zwischen dem Anion und dem *s*-Tetrazinring beobachtet (Abbildung 7), was in Einklang mit den Berechnungen auf starke Anion- π -Wechselwirkungen hinweist. Tatsächlich ist der Anion- π -Abstand des Perchlorat-Anions in YOYTAI (Abbildung 7, links) der kleinste, der bisher gefunden wurde.

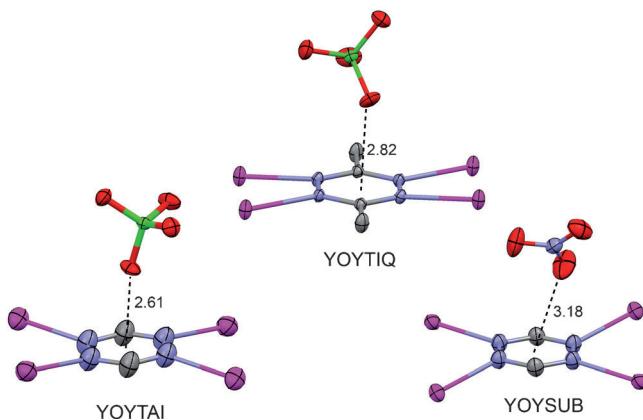


Abbildung 7. Fragmente von Röntgenkristallstrukturen mit μ^4 -Koordination von 1,2,4,5-Tetrazin und relevanten Anion- π -Wechselwirkungen (Abstände in Å)^[110] zusammen mit den CSD-Referenzcodes.

4. Richtungsverhalten der Anion- π -Wechselwirkung

Es ist wichtig, rationale Kriterien zu definieren, die zur Einstufung eines gegebenen Anion-Aren-Kontakts als Anion- π -Bindung benutzt werden können. Im gleichen Sinn, in dem die Wasserstoffbrücke nicht auf lineare XH \cdots Y-Kontakte mit X-Y-Abständen $< \Sigma \text{vdW}$ -Radien beschränkt werden darf, wäre es eindeutig unrichtig, die Anion- π -Wechselwirkung auf Fälle zu beschränken, bei denen das Anion genau über dem Ringzentrum mit einem Anion-Zentrum-Abstand $< \Sigma \text{vdW}$ -Radien angeordnet ist. Da aromatische Ringe oft elektronisch unsymmetrisch sind, liegt die günstigste Position gewöhnlich nicht genau über dem Ringzentrum. Außerdem werden Anion- π -Komplexe meist im festen Zustand beobachtet, wobei die lokale Umgebung in einem Kristall beinahe niemals isotrop ist, da Gegenionen, möglicherweise Lösungsmittelmoleküle und selbstverständlich andere Ringe in das Gitter gepackt sind. Daher wird die Gleichgewichtsposition des Anions bezüglich des aromatischen Rings mit den speziellen Umständen variieren. Da das π -System den gesamten Ring umfasst, würde das breiteste und wohl passendste Kriterium Anion- π -Bindungen umfassen, bei denen das Anion an beliebiger Stelle innerhalb des Ringumfangs mit einem Abstand von $\leq \Sigma \text{vdW}$ -Radien + d angeordnet ist, wobei das Abstandsinkrement „ d “ noch definiert werden muss. Estarellas und Mitarbeiter schlugen in einer Studie der Anion- π -Bindung für d einen Wert von 0.8 Å vor.^[111] Es können aber auch andere Werte vorgebracht werden. Ein erneuter Blick auf die Wasserstoffbrücke als Beispiel zeigt, dass sie durch einen breiten Bereich von Wechselwirkungsabständen und -winkeln beschrieben wird

und damit als stark, moderat oder schwach eingestuft werden kann. Dabei ändern sich weder Name noch Natur der Wechselwirkung. Wasserstoffbrücken werden im Allgemeinen über das Konzept von freien Elektronenpaaren als Akzeptor diskutiert, sodass Wasserstoffbrücken mit Carbonylgruppen gewöhnlich C=O \cdots H-Winkel nahe 120° aufweisen. Dies ist jedoch keine strenge Bedingung, sodass in verschiedenen Systemen mit Wasserstoffbrücken die Histogramme des C=O \cdots H-Winkels eine breite Streuung zeigen.^[112]

Das Richtungsverhalten der Anion- π -Wechselwirkung wurde kürzlich untersucht und mit jenem der Kation- π -Wechselwirkung verglichen. In einer Veröffentlichung^[113] wurde gezeigt, dass Anion- π -Wechselwirkungen mit engen Kontakt von Anionen zum Zentrum neutraler Arylringe in der CSD selten sind. Bei den restriktiven geometrischen Suchkriterien, die in jener Arbeit verwendet wurden, und dem Umstand, dass der Großteil der Röntgenkristallstrukturen, bei denen Anionen und aromatische Ringe zusammen auftreten, geladene Aromaten (gewöhnlich N-Heterocyclen) beinhalten, war dies ein vorhergesagter Schluss. Wie oben angemerkt, ist die Gleichgewichtsposition eines Anions in Anion- π -Komplexen oft vom Ringzentrum weg verschoben, während Kationen eine stärkere Bevorzugung einer Anordnung an der Ringachse zeigen. Zur Erklärung dieses Verhaltens kann analysiert werden, wie sich in einem Anion- π -Komplex die Wechselwirkungsenergie bei schrittweiser Bewegung des Anions vom Zentrum zur Peripherie des Rings hin verändert, um dies mit der analogen Bewegung in einem Kation- π -Komplex zu vergleichen. So wurde das für den Chlorid-Hexafluorbenzol-Komplex beobachtete Richtungsverhalten mit jenem für den Natrium-Benzol-Komplex verglichen.^[111] Die Ergebnisse sind hilfreich, um die experimentellen (kristallographischen) Unterschiede zwischen diesen Ionen- π -Wechselwirkungen zu erklären. Abbildung 8 zeigt die für das Chlorid-Hexafluorbenzol-System berechneten Wechselwirkungsenergien bei Translation des Ions entlang der x - und der y -Achse. Ausgehend vom Minimum der potentiellen Energie am Zentrum ($z = 3.05$ Å) zeigt die Wechselwirkungsenergie bei Bewegung des Cl⁻ in beliebige Richtung nur eine sehr mäßige Veränderung (weniger als 1 kcal mol⁻¹). Somit kann das Anion an jeder Position über dem Hexafluorbenzolring angeordnet sein, ohne viel an Wechselwirkungsenergie gegenüber dem Minimum einzubüßen. Die analogen Ergebnisse für den Natrium-Benzol-Komplex werden in Abbildung 9 gezeigt. In diesem Fall ist die Ebene, in der das Kation bewegt wird, am Na⁺-Benzolzentrum-Gleichgewichtspunkt angeordnet ($z = 2.42$ Å). Hier ist die Energieeinbuße bei Verschiebung in beiden Richtungen wesentlich größer (ca. 20%) als bei der in Abbildung 8 dargestellten Anion- π -Wechselwirkung (ca. 5%). Dieses Ergebnis bietet eine Erklärung der experimentellen Befunde,^[113] die bei der Analyse von Kristallstrukturen in der CSD für Anion- π -Komplexe eine größere Streuung der Ionenposition als bei Kation- π -Komplexen zeigen.

Abbildung 10 zeigt berechnete Wechselwirkungsenergien und Anion-Zentrum-Abstände von Cl⁻ \cdots Hexafluorbenzol an einigen Punkten entlang der Hauptsymmetriechse (z). Die Ergebnisse zeigen, dass die Bewegung des Anions weg vom Zentrum die Wechselwirkungsenergie stark beeinflusst. Es

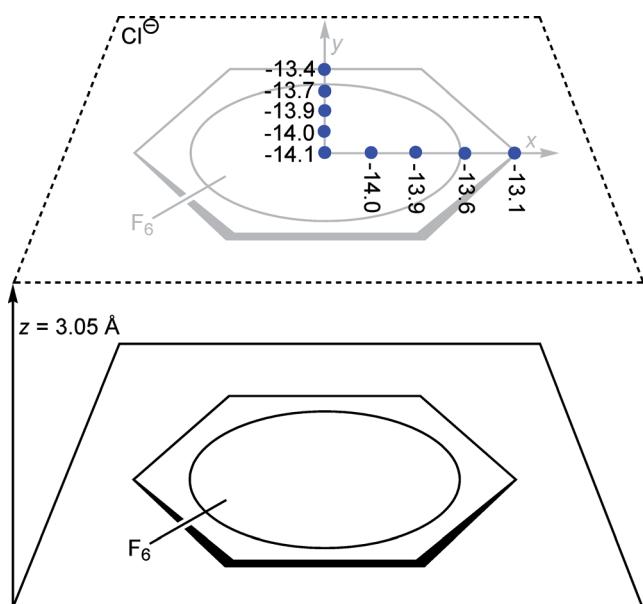


Abbildung 8. Punkte in der Ebene parallel zum C_6F_6 -Ring mit entsprechenden Energien der Wechselwirkung mit Cl^- . Energien mit Basisatzsuperpositionskorrektur in kcal mol^{-1} .^[11]

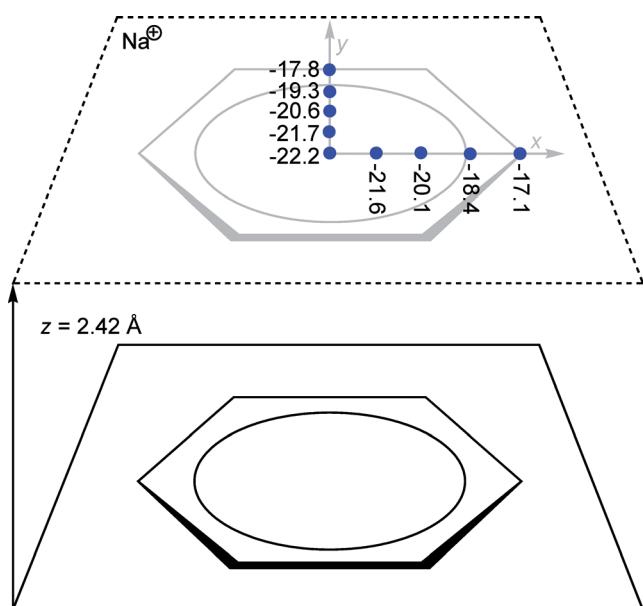


Abbildung 9. Punkte in der Ebene parallel zum C_6H_6 -Ring mit entsprechenden Energien der Wechselwirkung mit Na^+ . Energien mit Basisatzsuperpositions korrektur in kcal mol^{-1} .^[11]

wurde bereits erwähnt, dass die Anion- π -Wechselwirkung von elektrostatischen Kräften und Polarisationseffekten dominiert wird. Beide Beiträge sind abstandsabhängig, sodass die Wechselwirkungsenergie bei Bewegung des Anions weg vom Ursprung stark abnimmt. Es ist aber zu beachten, dass für die Anion- π -Wechselwirkung die Energieabnahme im ersten Inkrement (0.35 Å) nur die Hälfte des Wertes der Kation- π -Wechselwirkung beträgt. Danach sinken die Bin-

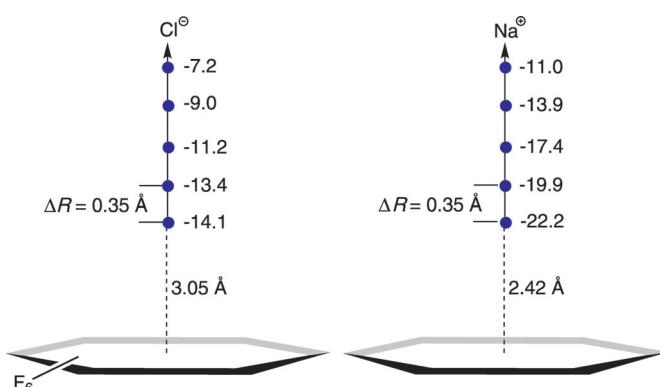


Abbildung 10. Punkte entlang der C_6 -Achse von C_6F_6 (links) und C_6H_6 (rechts) mit berechneten Wechselwirkungsenergien mit Cl^- bzw. Na^+ (blaue Punkte). Energien mit Basisatzsuperpositionskorrektur in kcal mol^{-1} .^[11]

dungsenergien um den ungefähr gleichen relativen Betrag, obwohl die Anion- π -Wechselwirkungsenergie selbst in 0.7 Å Entfernung vom Zentrum noch 80 % des ursprünglichen Wertes hat. Dies weist darauf hin, dass die Anion- π -Wechselwirkung entlang der drei Achsen, die die Auslenkung von Aryl-Zentroid beschreiben, ein flacheres Minimum aufweist als die Kation- π -Wechselwirkung.

5. Ausgewählte experimentelle Beispiele von Anion- π -Wechselwirkungen

Molecular-Modeling-Studien können zwar wertvolle Einblicke in die Natur und Energetik von bislang unbekannten Bindungsweisen geben, das Modell bleibt aber ohne experimentelle Validierung der Vorhersagekraft reine Theorie. Der traditionelle Prüfstand, auf dem strukturelle Belege für nichtkonventionelle Bindungen gewonnen werden können, ist die Kristallographie. Die sorgfältige Analyse veröffentlichter Daten bringt oft Eigenschaften zutage, die von den Autoren, die sie ursprünglich veröffentlicht hatten, nicht beachtet worden sind. Seit den frühesten Veröffentlichungen, in denen die Anion- π -Wechselwirkung beschrieben wurde,^[52–54] dient die CSD^[80] als Quelle experimenteller Belege für ihr Auftreten im festen Zustand. So wurden aus großen experimentellen Datenmengen sichere Belege für dieses neue nichtkovalente Designprinzip abgeleitet. In den folgenden Abschnitten stellen wir ausgewählte experimentelle Beispiele vor, bei denen Anion- π -Wechselwirkungen augenscheinlich sind. Diese Beispiele werden nach dem experimentellen Medium, in dem sie auftreten (Lösung, Festkörper und Gasphase) geordnet.

5.1. Belege für Anion- π -Wechselwirkungen in Lösung

Maeda et al. behandeln in zwei aktuellen Arbeiten Anionenrezeptoren auf der Grundlage von Tetrapterfluorophenylsubstituiertem N-invertiertem Porphyrin (**FNCP**) in Lösung (Abbildung 11).^[114,115] Die Assoziationskonstante (K_a) zweiwertiger Metallkomplexe von **FNCP** ($\text{M}^{II}\text{-FNCP}$) mit Anio-

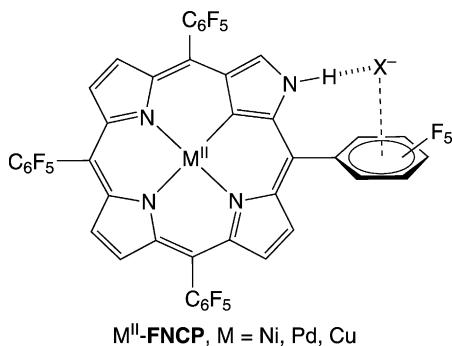


Abbildung 11. Wechselwirkung eines Komplexes zwischen Tetraphenylfluorophenyl-substituiertem N-invertiertem Porphyrin und einem zweiwertigen Metall (M^{II}-FNCP) mit einem Halogenid.^[114,115]

nen in CH_2Cl_2 folgt der Reihe $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ (Tabelle 4). Die kleinen Unterschiede zwischen den Metallkomplexen wurden der Gesamtladung des Kernkations zugeschrieben, die die Acidität der peripheren NH-Gruppen beeinflusst. Die Assoziationskonstanten der analogen zweiwertigen Metallkomplexe von Tetraphenyl-substituiertem N-invertiertem Porphyrin (M^{II}-HNCP) mit Cl⁻ sind dagegen sehr klein (< 10 M), was auf einen wichtigen Einfluss der Pentafluorphenylringe hinweist. Die höheren K_a -Werte von M^{II}-FNCP im Vergleich zu M^{II}-HNCP wurden nicht nur der Aciditätserhöhung der NH-Gruppe durch elektronenziehende Effekte zugeschrieben, sondern auch der begleitenden Anion- π -Wechselwirkung. Auch ¹⁹F-NMR-Experimente weisen auf die Wechselwirkung benachbarter C₆F₅-Gruppen mit Anionen hin.

Tabelle 4: Assoziationskonstanten (K_a , M⁻¹) von Komplexen von Tetraphenylfluorophenyl-substituiertem N-invertiertem Porphyrin mit M^{II} und Halogeniden nach Maeda et al.^[114]

Anion	Ni ^{II}	Pd ^{II}	Cu ^{II}
F ⁻	$> 3 \times 10^5$	$> 3 \times 10^5$	$> 3 \times 10^5$
Cl ⁻	5.7×10^4	4.6×10^4	4.9×10^4
Br ⁻	8.4×10^3	1.4×10^4	6.9×10^3
I ⁻	1.2×10^3	3.0×10^2	1.2×10^3

In einer verwandten Arbeit synthetisierten Berryman und Mitarbeiter ein Rezeptormolekül mit einem ähnlichen Zweipunkt-Erkennungsmotiv mit einem Wasserstoffbrücken-Donor und einem Perfluorphenytring (Abbildung 12).^[116] Zur Kontrolle wurde ein Analogon ohne die Fluorosubstituenten untersucht. Eine erhöhte Anionenaffinität des ersten Rezeptors gegenüber dem zweiten sollte in erster Linie die Folge einer günstigen Anion- π -Wechselwirkung sein. Dies war das erste neutrale Rezeptormolekül, das zum Einsatz der Anion- π -Wechselwirkung zum Binden von Anionen in Lösung ausgelegt wurde. Für beide Rezeptoren wurden mit Tetra-*n*-butylammoniumchlorid, -bromid und -iodid in CDCl_3 ¹H-NMR-spektroskopische Titrationsexperimente durchgeführt. Die erhaltenen K_a -Werte in Abbildung 12 zeigen wesentliche Unterschiede zwischen den beiden Rezeptoren für ein gegebenes Halogenid. Der Rezeptor mit dem elektronenarmen

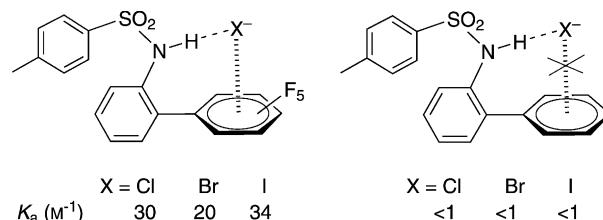


Abbildung 12. Von Berryman et al.^[116] synthetisierte Anionenrezeptoren und ihre Assoziationskonstanten mit Halogeniden in CDCl_3 .

Ring bindet alle Halogenide mit einer messbaren, wenn auch mäßigen Assoziationskonstante. Bei dem Rezeptor ohne elektronenarmen Ring kommt es dagegen mit keinem der Halogenide zu einer messbaren Assoziation. Es wurde auch gezeigt, dass der Affinitätsunterschied nicht durch den niedrigeren pK_a -Wert des Sulfonamid-N-H im fluorierten System erklärt werden kann. Diese Daten stellen einen guten Beleg für Anion- π -Bindung in Lösung dar und unterstreichen die Möglichkeit zum Einsatz dieser Wechselwirkung bei der Konstruktion von Rezeptoren.

Berryman und Mitarbeiter veröffentlichten auch eine experimentelle und theoretische Untersuchung einer Reihe neutraler dreibeiniger Werte, die zum Binden von Halogeniden in Lösung ausschließlich elektronenarme Arene einsetzen (Abbildung 13).^[117] Die Autoren synthetisierten 2,4,6-

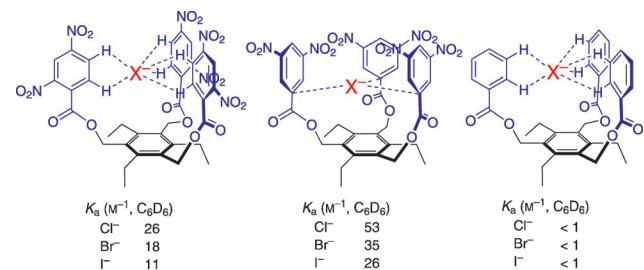


Abbildung 13. Von Berryman et al.^[117] synthetisierte Anionenrezeptoren und ihre Assoziationskonstanten mit Halogeniden in C₆D₆.

trisubstituierte 1,3,5-Triethylbenzolderivate, die sich nur in der Position ihrer Nitrosubstituenten unterscheiden, die den Zugang für Anionen zur Wechselwirkung mit den elektronenarmen Hohlräumen über das π -System oder durch CH- \cdots X⁻-Wasserstoffbrücken ermöglichen (Abbildung 13, linker und mittlerer Rezeptor). Die Strukturen enthalten eine „sterische Verzahnung“ zur Vororganisation des elektronenarmen Hohlraums und stellen die ersten Rezeptoren dar, die zur quantitativen Messung einer schwachen Bindung zwischen Anionen und Arenen entworfen wurden. Die Anionenbindungsconstanten (K_a) und die Beschaffenheit der Wechselwirkung wurden mit ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Als wichtigstes Merkmal der Designstrategie kann der mittlere Rezeptor in Abbildung 13 aufgrund der sperrigen Nitrogruppen in *ortho*-Position bezüglich der Aryl-Wasserstoffe keine Wasserstoffbrücken mit Anionen bilden, sodass die Wechselwirkung zwischen dem Anion und dem π -System untersucht werden kann. Der rechte Rezeptor wurde als Kontrolle verwendet. Die für die Werte mit elektronenarmen

Arenen bestimmten Assoziationskonstanten betragen $11\text{--}53\text{ M}^{-1}$, während das Kontrollmolekül keine messbare Bindung zeigte. Diese Ergebnisse stützen die Hypothese, dass zum Binden von Anionen in diesem neutralen System elektronenarme aromatische Ringe erforderlich sind. Für den linken Rezeptor wurde eine wesentlich größere chemische ^1H -Verschiebung als für den mittleren Rezeptor gemessen, was in Einklang damit ist, dass der erstere Aryl-CH \cdots X $^-$ -Wasserstoffbrücken bilden kann, der letztere jedoch nicht. Es wurde ermittelt, dass der sehr elektronenarme mittlere Rezeptor ein Bindungsmotiv mit schwachen Anion- π -Kontakten vom σ -Typ bildet. Die Rezeptoren zeigten die stärksten Wechselwirkungen mit Cl $^-$, gefolgt von Br $^-$ und I $^-$, und die größten Assoziationskonstanten wurden beobachtet, wenn das Halogenid gezwungen war, ausschließlich durch Kontakte mit dem π -System zu wechselwirken (Abbildung 13, mittlerer Rezeptor).

Eine weitere Untersuchung zur Messung der Bindungsenergie von Anion- π -Wechselwirkungen mit neutralen Rezeptoren stammt von Ballester und Mitarbeitern.^[118] Dabei wurde eine Reihe von *meso*-Tetraarylcalix[4]pyrrol-Rezeptoren zum Quantifizieren von Chlorid- π -Wechselwirkungen in Lösung verwendet (Abbildung 14). Durch ^1H -NMR-

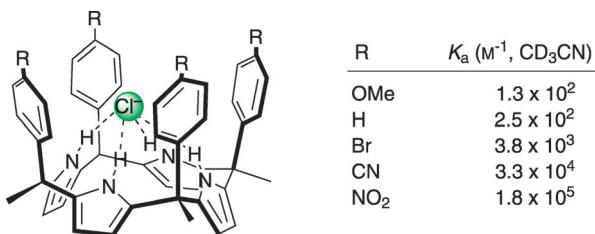
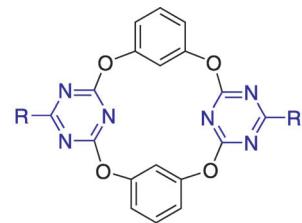


Abbildung 14. Von Ballester et al.^[118] synthetisierte *meso*-Tetraarylcalix[4]pyrrol-Rezeptoren und ihre Assoziationskonstanten mit Chlorid in CD_3CN .

Spektroskopie und Röntgenkristallographie wurde gezeigt, dass in diesen Komplexen Chlorid-Aren-Wechselwirkungen tief in der elektronisch modifizierbaren Kavität des Systems ausgebildet werden. Anhand der abgeleiteten quantitativen Hammett-Beziehung der freien Energie wurde gezeigt, dass die beobachteten Chlorid- π -Wechselwirkungen von elektrostatischen Effekten dominiert werden.

Heteroatom-verbrückte heteroaromatische Calixarene sind eine neue Klasse von Makrocyclen, die in der supramolekularen Chemie als vielseitige Wirtmoleküle verwendet werden.^[119,120] Ein typisches Beispiel ist Tetraoxacalix[2]aren[2]triazin (Abbildung 15), das vorzugsweise eine 1,3-alternierende Konformation mit einer Furche zwischen den beiden π -elektronenarmen Triazinringen annimmt. Kürzlich beschrieben Wang et al.^[121] die Halogeniderkennung durch Tetraoxacalix[2]aren[2]triazine, bei der wesentliche Substituenteneffekte beobachtet wurden. Dabei zeigten Makrocyclen mit *N,N*-Dimethylaminosubstituenten bei Titration mit Fluorid, Chlorid oder Bromid keine Veränderung der Absorptions- oder Emissionsspektren. Das nichtsubstituierte Calixaren zeigte eine schwache Wechselwirkung mit Fluorid, nicht aber mit Chlorid oder Bromid. Der chlorsubstituierte



R	K_a (M^{-1} , MeCN)		
	F $^-$	Cl $^-$	Br $^-$
Cl	4.0×10^3	4.2×10^3	—
H	6.8×10^1	—	—
NMe ₂	—	—	—

Abbildung 15. Von Wang et al. synthetisierte makrocyclische Anionenrezeptoren und ihre Assoziationskonstanten mit Bu_4N^+ -Halogeniden in MeCN.^[121]

Wirt bildete dagegen 1:1-Komplexe mit Fluorid und Chlorid mit Bindungskonstanten von $4036 \pm 36\text{ M}^{-1}$ bzw. $4246 \pm 83\text{ M}^{-1}$. Die Autoren schrieben diesen Effekt den elektro-nenziehenden Eigenschaften des Chlorsubstituenten zu.

Die Ergebnisse der Arbeitsgruppe von Matile über Anion- π -Wechselwirkungen zum selektiven Anionentransport durch Lipid-Doppelschichtmembranen verdienen besondere Erwähnung.^[69–75] In der Biologie ist die Selektivität des Ionentransports von größter Bedeutung, wobei sie für Kationen im Allgemeinen durch Ionenkoordination an vor-organisierte Anordnungen von freien Sauerstoff-Elektronenpaaren erzielt wird, aber auch Kation- π -Wechselwirkungen eine Rolle spielen können.^[122] In biologischen Anionenkanälen tragen Wasserstoffbrücken, Ionenpaarung und Anion-Dipol-Wechselwirkungen zur Selektivität bei. Bislang wurde keine Anionen- π -Bindung in natürlichen Anionenkanälen beobachtet. Matile wollte nun Anionen- π -Wechselwirkung mit dem Transmembran-Anionentransport in Verbindung bringen. Zu diesem Zweck muss Anionenerkennung mit Anionentranslokation kombiniert werden. Dies erfordert ein fein ausgewogenes Verhältnis der Effekte, da starke Bindung die Ionenbewegung hemmt. In biologischen Ionenkanälen wird durch die serielle Anordnung mehrerer Bindungsstellen Selektivität mit günstiger Kinetik kombiniert.^[123,124] Dieser kooperative Ionentransport wird als „Multiionen-Hopping“ bezeichnet.^[69–73] Für einen wesentlichen Transmembrantransport unter Verwendung von Anion- π -Wechselwirkungen müssen also mehrere π -arme Bindungsstellen entlang des Kanals angeordnet werden. Dann könnten Anionen schnell und selektiv entlang dieser Anionen- π -„Gleitschienen“ transportiert werden. Angeregt durch einen früheren, verwandten Ansatz zum Transmembrantransport von Kaliumionen über Kation- π -Wechselwirkungen^[125] synthetisierten Matile und Mitarbeiter π -säure, formbeständige, starr stabförmige Oligonaphthalimidimide (O-NDIs) für das chloridselektive Multiionen-Hopping durch Lipiddoppelschichten (Abbildung 16). Ergebnissen des Endgruppen-Engineerings zufolge ist für die Aktivität die Selbstorganisation zu Transmembran-O-NDI-Bündeln notwendig. Die beschriebene Halogenidtopologie impliziert eine starke Anionenbindung entlang der Anionen- π -Gleitschiene

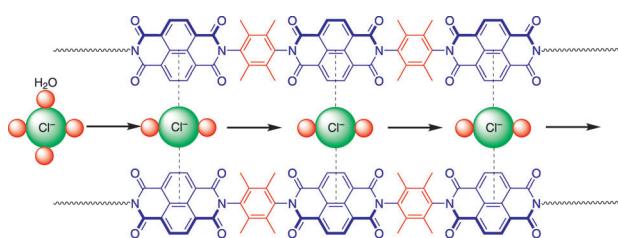


Abbildung 16. Schematische Darstellung der von Matile und Mitarbeitern verwendeten Anion- π -„Gleitschiene“ auf der Basis von O-NDIs.^[70]

mit schwächeren Beiträgen durch Größenausschluss. Der Multiionen-Hopping-Mechanismus entlang der O-NDI-Stäbe wird durch anomale Molfraktionseffekte bestätigt.

Matile et al.^[126] führten auch einen einfachen Schwefel-Redoxmechanismus in das Naphthalindiimidgerüst ein,^[127–131] um 1) die π -Acidität zu erhöhen, 2) die funktionelle Relevanz des Systems durch Anionentransportexperimente zu belegen^[69–75, 131] und 3) umschaltbare, chirale, π -saure Oberflächen zu erzeugen, die für Anwendungen in der asymmetrischen Anion- π -getriebenen Katalyse verwendet werden können. Dafür wurden Thioether-substituierte Naphthalindiimide (cNDIs)^[132, 133] zu chiralen Sulfoxide oxidiert und dann weiter zu Sulfonderivaten umgewandelt (Abbildung 17). Die optoelektronischen Eigenschaften, die Anionentransportaktivität und Computerberechnungen zeigen, dass das Tetrasulfon das am stärksten π -saure bekannte cNDI ist, dessen LUMO-Energieniveau 0.43 eV unter jenem von NDI selbst liegt.

Chifotides und Mitarbeiter^[134] beschreiben interessante Untersuchungen mit einem ausgedehnten π -elektronenarmen Molekül mit mehreren Stellen, die zur Wechselwirkung mit Anionen verfügbar sind, nämlich 1,4,5,8,9,12-Hexaazatriphenylenhexacarbonitril (HAT(CN)₆). Durch seine hohe π -Acidität, seine hohe molekulare Polarisierbarkeit und sein positives Quadrupolmoment stellt HAT(CN)₆ ein faszinierendes, neutrales heterocyclisches System zur Untersuchung der Anion- π -und Lone-Pair- π -Bindung dar. Durch UV/Vis, ¹³C- und Halogen-NMR-Spektroskopie wurden Wechselwirkungen zwischen HAT(CN)₆ und den Halogenidsalzen $[n\text{Bu}_4\text{N}]^+[\text{X}^-]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) in Lösung nachgewiesen. Mithilfe von Job-Plots kamen die Autoren zu experimentellen Belegen für ein stöchiometrisches 2:3-Verhältnis von

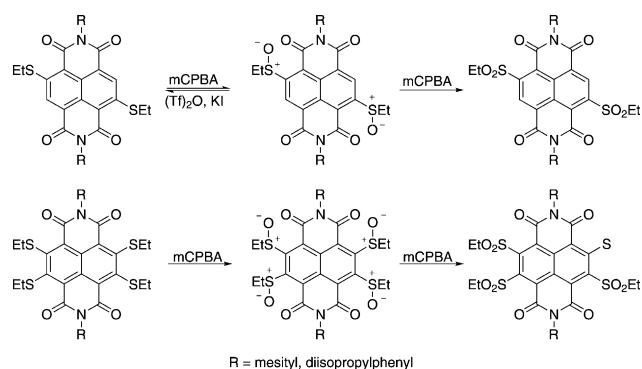


Abbildung 17. Strukturen von Thioether-, Sulfoxid- und Sulfon-substituierten Naphthalindiimiden, deren Anionenaffinität vom Oxidationszustand von Schwefel abhängt.^[126] mCPBA = *meta*-Chlorperbenzoësäure.

[HAT(CN)₆]:[X⁻], was auf Mehrzentrenbindung mit einem neuen η^2, η^2 -Modus hinweist (Abbildung 18). Die gemessenen Assoziationskonstanten in THF bei 25 °C betragen 3780, 2200 und 940 M⁻¹ für Cl⁻, Br⁻ bzw. I⁻. Diese hohen K_a -Werte werden der hohen Stabilität der CT-Komplexe von HAT(CN)₆ und seiner ungewöhnlichen Akzeptorstärke zugeschrieben, die es zu einem empfindlichen, selektiven molekularen Gerüst für die wirkungsvolle Erkennung von Anionen und zu einem vielversprechenden kolorimetrischen Anionensor machen.

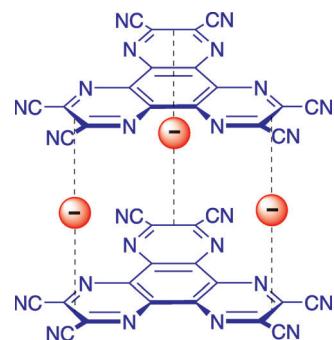


Abbildung 18. Mehrzentren-Anionenkontakte in [HAT(CN)₆]₂[X⁻]₃-Komplexen, beschrieben von Chifotides et al.^[134]

5.2. Belege für Anion- π -Wechselwirkungen im Festkörper

Das oben beschriebene Modell der Anion-Aren-Wechselwirkung von Chifotides und Mitarbeitern^[134] wurde durch die Kristallstruktur des HAT(CN)₆-Bromidkomplexes, bei dem die Flächen von HAT(CN)₆ an einer Seite eng an drei Anionen und an der gegenüberliegenden Seite an ein Anion und drei Benzolringe angelagert sind (Abbildung 19), für den festen Zustand untermauert. Die Entstehung dieser säulenartigen Struktur wird offensichtlich von Anion- π -Kontakten abgestimmt.

Die erste experimentelle Studie von Anion- π -Wechselwirkungen, die nach den ursprünglichen theoretischen Arbeiten^[52–54] erschien, stammt von Demeshko et al.^[59] Die Autoren beschreiben die Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines Wirtmoleküls mit elektronenarmen *s*-Triazinringen, bei dem zwei Triazinringe Seite an Seite angeordnet sind (Abbildung 20). Das interessanteste Merkmal der Kristallstruktur ist die Position der ladungskompensierenden Chlorid- und CuCl₄²⁻-Ionen. Das Chlorid-Anion befindet sich im Abstand von 3.17 Å und mit einem 87°-Winkel zwischen der Cl⁻-Zentrum-Achse und der Ringebene über einem der Triazinring-Zentren. Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Ab-initio-Rechnungen für den Grundkomplex 1,3,5-Triazin-Chlorid.^[53] Ähnlich wird die gegenüberliegende Fläche des Wirts vom CuCl₄²⁻-Ion mit einem Abstand von 3.11 Å zwischen einem Chloratom des Komplex-Ions und dem Ringzentrum abgedeckt.

Eine weitere frühe experimentelle Studie stammt von de Hoog et al.,^[62] die die Synthese und Röntgencharakterisierung eines vierkernigen Kupferkomplexes des achtzähligen Liganden *N,N',N'',N'''*-Tetrakis[2,4-bis(di-2-pyridylami-

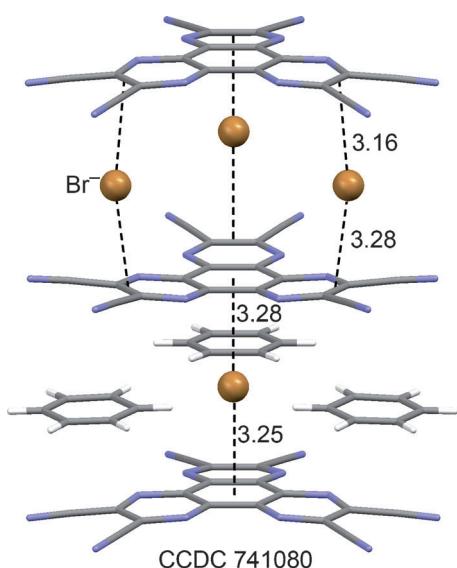


Abbildung 19. Ausschnitt aus der Röntgenkristallstruktur von $[HAT(CN)_6]_2[Br^-]_3$.^[134]

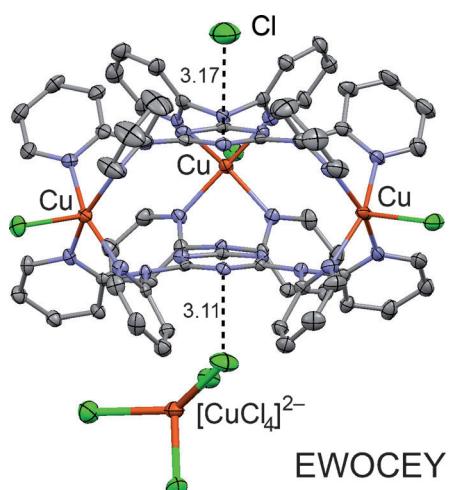


Abbildung 20. Ausschnitt aus der Röntgenkristallstruktur von EWOCEY, in der der s-Triazin-Wirt Cl^- - und $CuCl_4^{2-}$ -Ionen über Anion- π -Wechselwirkungen bindet.^[59]

no)-1,3,5-triazinyl}-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan beschreiben, bei dem vier s-Triazinylgruppen jeweils zu zweien parallel stapeln und die Kupferionen von zwei Dipypyridylaminogruppen an den s-Triazinringen koordiniert werden. Die Koordinationssphären der Metallkerne werden durch einen Chloridliganden in apikaler Position vervollständigt. Das wichtigste Merkmal dieser Anordnung ist die VerkapSELUNG von zwei nichtkoordinierten Chlorid-Anionen als Gäste in den beiden Höhlungen des Wirtmoleküls, die von jeweils vier Pyridinringen der Liganden gebildet werden (Abbildung 21). Die hier beobachteten Anion- π -Wechselwirkungen werden durch die Koordination der Pyridinringe an Kupfer ermöglicht, die ihre π -saure Natur verstärken.

Dunbar und Mitarbeiter^[135] beschreiben in einer eleganten Arbeit die umfassende Untersuchung der Selbstorgani-

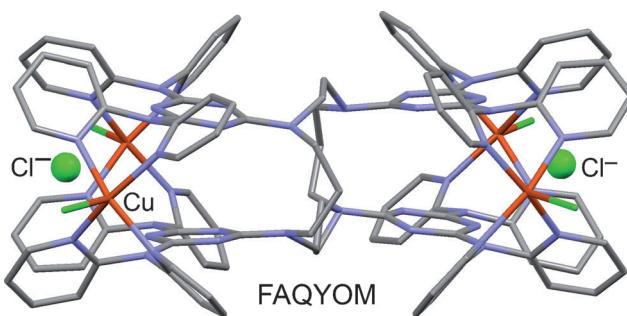


Abbildung 21. Ausschnitt aus der Röntgenkristallstruktur FAQYOM mit zwei verkapselten Chlorid-Ionen.^[62]

sationsreaktion von Übergangsmetallionen der ersten Reihe M^{II} ($M = Ni, Zn, Mn, Fe, Cu$) und dem Bisbipyridinliganden 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz) mit Anionen-Templaten (Abbildung 22). In Gegenwart bestimmter Anionen (BF_4^- , ClO_4^- , SbF_6^-), die den Aggregationszustand sowohl in Festkörper als auch in Lösung selektiv bestimmen, entstehen polygonale Komplexe. Mit BF_4^- - und ClO_4^- -Ionen dominieren molekulare Quadrate, während das SbF_6^- -Ion als Templat für ein pentagonales Oligomer wirkt. Die konkurrierenden Einflüsse der Anionen bei der Stabilisierung der verschiedenen cyclischen Einheiten wurden auch durch Massenspektrometrie und Röntgenkristallographie untersucht. Beispielsweise wurde gefunden, dass das $[Ni_5]^{10+}$ -Fünfeck ther-

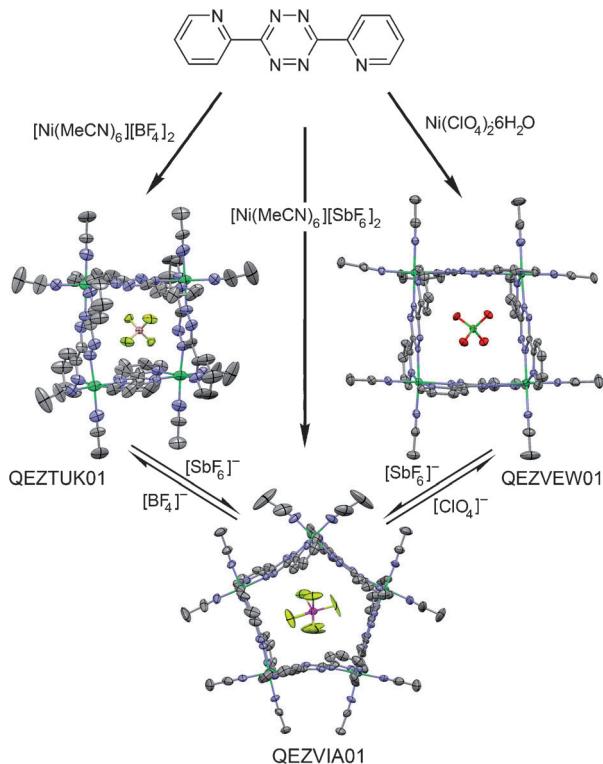


Abbildung 22. Die kationischen Einheiten $[Ni_5(bptz)_5(CH_3CN)_{10}]^{9+}$ (QEZVIA01), $[Ni_4(bptz)_4(CH_3CN)_8]^{7+}$ (QEZVEW01) und $[Ni_4(bptz)_4(CH_3CN)_8]^{7+}$ (QEZTUK01) und ihre gegenseitige Umwandlung.^[135]

modynamisch weniger stabil als das $[\text{Ni}_4]^{8+}$ -Quadrat ist. Nach Zugabe von $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$ oder $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ zu einer Lösung von $\{[\text{Ni}_5(\text{bptz})_5(\text{CH}_3\text{CN})_{10}]\text{SbF}_6\}^{9+}$ erscheinen im Elektrosprayionisierungs-Massenspektrum Ionensignale, die dem quadratischen Komplex entsprechen, und die vollständige Umwandlung des Ni^{II} -Fünfecks in das Quadrat wird durch Zugeben eines Überschusses eines der tetraedrischen Anionen erzielt (Abbildung 22). Aus dieser Untersuchung wurde geschlossen, dass die Kernzahl des cyclischen Produkts von der Identität der während des Selbstorganisationsvorgangs in Lösung vorhandenen Anionen bestimmt wird. Dies könnte einem Templateffekt zugeschrieben werden, der eine bestimmte cyclische Struktur gegenüber einer anderen durch günstige Anion- π -Wechselwirkungen zwischen dem Anion in der Höhlung und den bptz-Liganden stabilisiert.

Dunbar und Mitarbeiter untersuchten auch die Rolle von Anion- π -Wechselwirkungen bei der Zusammenlagerung von Ag^I -Komplexen des Liganden bptz.^[136] Diese Arbeit war das erste Beispiel einer umfassenden Untersuchung von Anion- π -Wechselwirkungen als Kontrollelemente bei Selbstorganisationsreaktionen. Die Kombination von bptz mit AgX -Salzen ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , SbF_6^-) ergab, abhängig von den experimentellen Bedingungen und dem verwendeten Anion, Komplexe mit drei verschiedenen Strukturtypen. Die Reaktion von Ag^I und bptz im Verhältnis 1:1 in Gegenwart von PF_6^- -Ionen ergab entweder ein Polymer oder die diskrete Molekülverbindung, während die Reaktion in Gegenwart von AsF_6^- -Ionen nur eine diskrete Molekülverbindung (zweikerniges Produkt) ergibt. Die Reaktion von Ag^I und bptz im Verhältnis 1:1 in Gegenwart von SbF_6^- -Ionen liefert dagegen propellerartige Verbindungen, deren Struktur durch Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt wurde (Abbildung 23). Wenn das Verhältnis von Ag :bptz 2:3 beträgt, wird das Propellermotiv in Gegenwart von AsF_6^- -Ionen beobachtet, nicht aber in Gegenwart von PF_6^- -Ionen, bei denen nur das Polymer oder das Dimer in geringer Ausbeute erhalten werden. Neben der Anionengröße, die bei der Packung der erhaltenen Strukturen eine Rolle spielt, stellen Anion- π -Wechselwirkungen einen Hauptfaktor bei der Festlegung des bevorzugten Strukturmotivs dar. Dieser Schluss wurde durch den Umstand untermauert, dass die Reaktion eines ähnlichen Liganden (bppn, bei dem der zentrale Tetrazinring durch ein Pyridazin ersetzt ist) mit AgX -Salzen ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , SbF_6^- , BF_4^-) im Verhältnis 1:1 nur gitterartige Strukturen liefert, unabhängig davon, welches Anion vorhanden ist.^[136]

Ein weiteres Beispiel der Selbstorganisation von Ag^I -Koordinationsnetzwerken über Anion- π -Wechselwirkungen stammt von Zhou et al.^[137] Bei ihrer Untersuchung von Ag^I -Metall-Komplexen mit 2,4,6-Tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt) fanden sie, dass die Selbstorganisation der Ag -tpt-Koordination durch polyatomare Anionen (ClO_4^- , BF_4^- und PF_6^-) über Anion- π -Wechselwirkungen gelenkt wird (Abbildung 24). Die Umsetzung von AgX mit tpt ergab hochsymmetrische, isostrukturelle Koordinationsnetzwerke, bei denen in den Röntgenkristallstrukturen Anion- π -Wechselwirkungen zwischen den Anionen und den tpt-Liganden zu beobachten waren. Dabei waren in den Strukturen alle Anionen auf der C_3 -Achse über den zentralen Triazinringen der Liganden angeordnet.

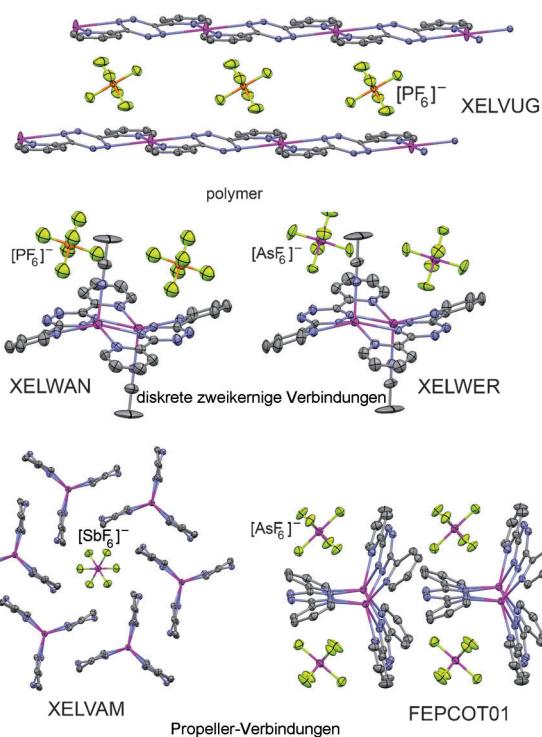


Abbildung 23. Kristallstrukturfragmente mehrerer bptz-Komplexe mit verschiedenen Strukturtypen^[136] zusammen mit den CSD-Referenzcodes.

Für eine Reihe von Koordinationspolymeren von Ag^I -Ionen und Bis(4-pyrimidylmethyl)sulfid wurde die Verkapselung von BF_4^- , ClO_4^- und PF_6^- -Anionen über einen einheitlichen Anion- π -Bindungsmodus beobachtet.^[138] Bis(4-pyrimidylmethyl)sulfid ist ein flexibler, multimodaler Ligand, der sowohl starke N-Donorstellen als auch π -saure Ringzentren bereitstellen kann. Die Kombination dieses Liganden mit AgX ($\text{X} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- und PF_6^-) im Molverhältnis 1:1 lieferte Komplexe mit zweidimensionalen (2D), durch eine (4,4)-Topologie gekennzeichneten Blattstrukturen. In den Höhlungen dieses offenen Netzwerks eingebettete Anionen werden von vier komplementären π -Anion- π -Sandwich-

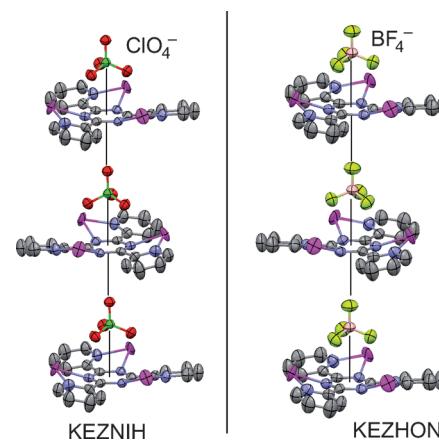


Abbildung 24. Anion- π -verbundene isostrukturelle Koordinationsnetzwerke von 2,4,6-Tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazin mit ClO_4^- und BF_4^- ^[137] zusammen mit den CSD-Referenzcodes.

Wechselwirkungen mit zwei Pyrimidinringen an ihrem Platz gehalten (Abbildung 25). Trotz der Beteiligung von Anionen verschiedener Größe waren die drei Strukturen isomorph.^[138] Diese wichtige Studie liefert weitere experimentelle Belege für die Verwendbarkeit von N-Heterocyclen beim Entwerfen von Anionenrezeptoren durch Wechselwirkung sowohl mit Übergangsmetallen als auch ihren Gegenionen über mehrfache Anion- π -Wechselwirkung und zeigen das Potenzial der Anion- π -Bindung in strukturlenkender Rolle.

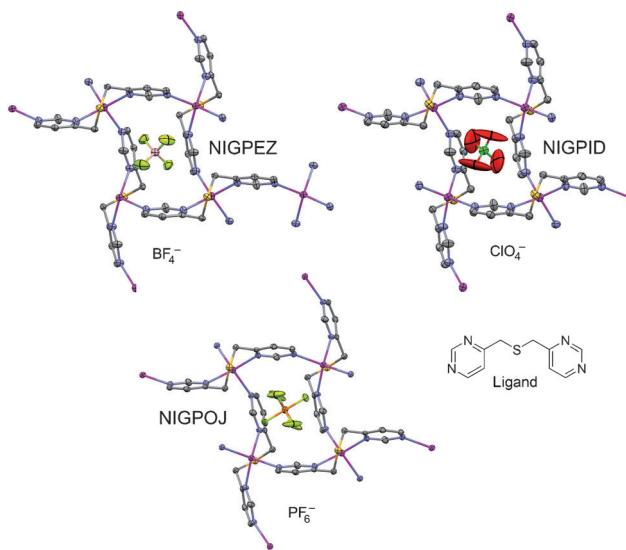


Abbildung 25. Fragmente isomorpher Strukturen auf der Grundlage von Bis(4-pyrimidylmethyl)sulfid^[138] zusammen mit den CSD-Referenzcodes.

Mascal und Mitarbeiter beschrieben kürzlich eine Anwendung von π -Anion- π -Sandwichbindungen bei der Konstruktion^[139] und der Synthese^[64] eines hochselektiven Fluoridwirts. Das molekulare Gerüst, auf dem der Rezeptor basiert, ist der Cylindrophan-Makrobicyclus, bei dem zwei planare, sechsgliedrige Ringe auf dreifach symmetrische Weise von verknüpfenden Ketten verbrückt werden (Abbildung 26). Die Ringe sind π -saure Triazintrione, während die Linker Trialkylamine sind. Protonierung der Amingruppen „bewaffnet“ den Rezeptor zum Einschließen über eine Kombination von Anion- π -Wechselwirkungen und Ionenpaar-verstärkte Wasserstoffbrücken. In einer theoretischen Analyse des Rezeptors wurde dargestellt, wie die beiden Designprinzipien zusammenarbeiten, um Selektivität zu erzielen. Zuerst wurde gezeigt, dass das Fluorid-Ion aus den im Vergleich zum großenmäig ähnlichen Ion, d. h. Chlorid, inhärent stärkeren π -X- π -Wechselwirkungen und $^+NH\cdots X^-$ -Wasserstoffbrücken Nutzen zieht. Ferner legt die enge sterische Passung des Fluorids in die Höhlung nahe, dass der Einschluss jedes anderen Anions energetisch nicht möglich ist. Bei Komplexierungsstudien mittels Elektrospray-Massenspektrometrie wurde eine 1:1-Bindung des Rezeptors mit Fluorid gefunden, während keine Affinität für Chlorid zu beobachten war. In einer Röntgenkristallstruktur des Fluoridkomplexes besetzt F⁻ in guter Übereinstimmung mit der Theorie das Zentrum der Höhlung. Es wurden auch mehrere

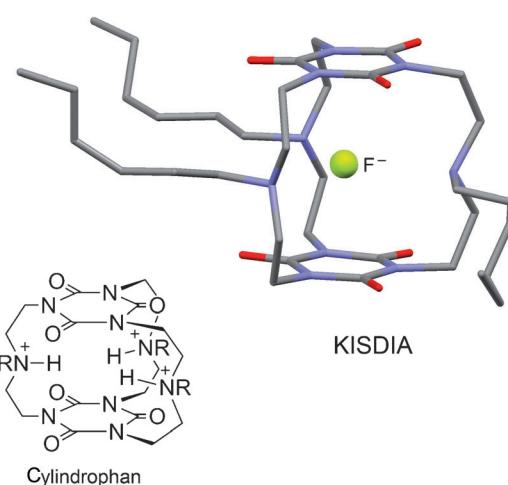
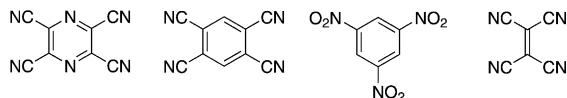


Abbildung 26. Struktur eines fluoridbindenden Cylindrophan-Makrocycles und die Röntgenkristallstruktur seines F⁻-Komplexes (KISDIA).^[64,139]

andere halogenidkomplexierende Reagenzien beschrieben,^[140] aber dieser Rezeptor führt einen neuen Typ von Anionenbindung ein, bei dem Anion- π -Wechselwirkungen zusammen mit herkömmlicher Ionenpaarung, Wasserstoffbrücken und dem klassischen „Vororganisationseffekt“ wirken.

Kochi^[61] und Mitarbeiter konnten Anion- π -Wechselwirkungen an einer Reihe von neutralen, hochgradig elektronenarmen olefinischen und aromatischen π -Akzeptoren experimentell charakterisieren. Die Röntgenkristallstrukturen gut definierter 1:1-Komplexe zwischen diesen Molekülen und Halogenid-Anionen und die Beobachtung diagnostischer Ladungstransfer-Absorptionsbanden weisen auf starke Wechselwirkungen hin. Die Autoren schlugen Ladungstransfereffekte als Ursprung der Anion- π -Wechselwirkung vor und vermuteten, dass die charakteristischen Farbänderungen, die starke Anion- π -Bindungen begleiten, beim Design von anionenempfindlichen Rezeptoren eingesetzt werden können. In nachfolgenden Arbeiten wurde die Wechselwirkung zwischen einer Reihe von planaren π -Säuren (cyano- und nitrosubstituiertes Pyrazin und Benzol sowie Tetracyanoethylen) und verschiedenen Typen von polyatomaren Anionen (Thiocyanat, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Sulfit, Tetrahalogenmetallate) untersucht.^[61b] Dabei wurden vier prototypische π -Säuren und vier Klassen von Anionen zur Prüfung des Konzepts unterscheidender Haptizitäten (η) verwendet, wobei sie Mehrzentren-Wechselwirkungen mit den π -Säuren erlauben (Abbildung 27). Vom Standpunkt der supramolekularen Aggregation ist dieses Zweikomponentensystem aus einem Anionensalz (D⁻) und einer π -Säure (A) dahingehend simpel, dass die Kombination entweder zu getrennten Kristallen des D⁻-Salzes und A oder zu Cokristallen [D⁻:A] führen wird, die leicht anhand der elektronischen Absorptionsspektren unterschieden werden können. Da die CT-Absorptionsbande gewöhnlich im sichtbaren Spektralbereich auftritt, wird die Bildung von Cokristallen visuell durch eine Farbänderung erkennbar sein. Ein wichtiger Teil dieser Studie war die röntgenkristallographische Analyse zur Auf-

π -saure Akzeptoren (A):

anionische Donoren (D):

linear SCN^-	trigonal planar NO_2^- , NO_3^-	trigonal pyramidal HSO_3^- , CH_3SO_3^-	tetraedrisch MX_4^{2-}
$\eta = 2$	$\eta = 3$	$\eta = 3$	$\eta = 4$

$\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mn}$
 $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Abbildung 27. Beispiele von π -Akzeptoren (A) und anionischen Donoren (D), die von Kochi et al.^[61b] verwendet wurden, mit Geometrien und Haptizitäten (η) der Anionen.

klärung der Anion- π -Wechselwirkung in den Cokristallen. Die Selbstorganisation der Anionen mit den π -Säuren ergab eine Reihe neuer eindimensionaler Strukturen aus parallelen Stapeln alternierender π -Säuren und Anionen. Es wurde gezeigt, dass sich die strukturellen und spektroskopischen Merkmale dieser drahtartigen Anordnungen aus Anion- π -Erkennung über Ladungsübertragung ableiten.

Wie in Abschnitt 5.1 diskutiert, beschreiben Wang und Mitarbeiter^[121] die Halogeniderkennung durch Tetraoxacalix[2]aren[2]triazin-Wirtmoleküle in Lösung über Anion- π -Wechselwirkungen. Eine röntgenkristallographische Untersuchung des Systems zeigte die gleichzeitige Bildung von nichtkovalenten Halogenid- π - und Lone-Pair- π -Elektronen-Wechselwirkungen zwischen Wasser, Halogenidionen und dem dichlorsubstituierten Wirt (Abbildung 28). Ein interes-

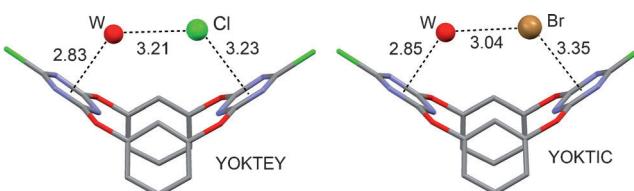


Abbildung 28. Röntgenkristallstrukturen der Komplexe von Tetraoxacalix[2]aren[2]triazin-Wirten und Chlorid (links) und Bromid (rechts) mit Abständen in \AA .^[121] zusammen mit den CSD-Referenzcodes.

santes Strukturmerkmal ist, dass sowohl beim Cl^- - als auch beim Br^- -Komplex der Calixaren-Makrocyclus eine 1,3-alternierende Konformation annimmt, in der die beiden Benzolringe beinahe Fläche-an-Fläche angeordnet sind, während die beiden π -armen Triazinringe eine V-förmige Furche bilden. Beide Halogenide zeigen klassische Anion- π -Wechselwirkungen mit den Triazinringen. Ferner cokristallisieren beide Komplexe mit Wassermolekülen, die ternäre Komplexe mit dem Halogenid und dem Wirt bilden (Abbildung 28). In beiden Fällen nimmt das durch Wasserstoffbrücken gebundene Wassermolekül an einer Lone-Pair- π -Wechselwirkung mit einem Triazinring teil, wie durch die Position des Wassers über dem Triazinzentrum mit sehr kleinen Abständen von 2.838–2.849 \AA gezeigt wird. Ein derart kleiner Abstand schließt die Möglichkeit einer $\text{OH}\cdots\pi$ -Wechselwirkung aus.

5.3. Belege für Anion- π -Wechselwirkungen in der Gasphase

Die Anion- π -Komplexbildung in der Gasphase wurde durch massenspektrometrische (MS) Experimente untersucht. MS bietet den Vorteil, dass nichtsolvatisierte Komplexe beobachtet werden, die leichter mit quantenchemischen Rechnungen zu vergleichen sind als die entsprechenden Komplexe in Lösung oder im Festkörper.

Einer frühen Studie zufolge, bei der MS mit Modellrechnungen zur Wechselwirkung von C_6F_6 mit F^- , Cl^- , Br^- und I^- kombiniert wurde, entsteht mit F^- ein kovalenter σ -Komplex, während die anderen Halogenide mit C_6F_6 -Molekülen Cluster bilden, in denen das Ion am Schnittpunkt der C_6 -Achsen angeordnet ist.^[141] Diese Veröffentlichung aus dem Jahr 1987 enthält bereits die Grundelemente der Arbeiten, die allgemein als erste Identifikation der Anion- π -Wechselwirkung als nichtkovalente Bindung angesehen werden,^[52–54] sie blieb aber mit nur drei Fremdzitierungen bis 2002 (dem Jahr, in dem die oben genannten Arbeiten erschienen) weitgehend unbeachtet.

Auch $[\text{HAT}(\text{CN})_6]:[\text{X}^-]$ -Komplexe wurden in der Gasphase untersucht, was die Belege für Anion- π -Bindung in diesem System in Lösung und im Festkörper ergänzt.^[134] Die Untersuchung von $[\text{HAT}(\text{CN})_6]:[\text{X}]^-$ -Komplexionen mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und I durch ESI-MS-Messungen lieferte starke Hinweise darauf, dass in der Gasphase Anion- π -Wechselwirkungen zwischen Halogeniden und $\text{HAT}(\text{CN})_6$ stattfinden.

Bei einer anderen Untersuchung^[74] wurde Elektrosprayionisierungs-Fouriertransform-Ionenzyklotronresonanz-Tandemmassenspektrometrie (ESI-FTICR-MS-MS) eingesetzt,^[142] um Anionenaffinitätsreihen quantitativ zu bestimmen. Äquimolare Lösungen der Naphthalindiimide (NDIs) **A–E** (Abbildung 29) und von Salzen verschiedener Anionen wurden Elektrosprayionisierung mit milden Ionisierungsbedingungen aus Acetonitril unterzogen. Für **A–E** wurden NDI-Anion-Komplexe mit Cl^- , Br^- und NO_3^- beobachtet. Für den Makrocyclus **E** wurde auch die Bindung von I^- , H_2PO_4^- , OTf^- und ClO_4^- beschrieben. In Konkurrenzexperimenten wurde eine Selektivitätsfolge **D** > **C** > **B** > **A** für Chlorid gefunden, was zunehmende Anionenaffinität mit zunehmender π -Acidität und abnehmender Verdrängung an der Anion- π -Bindungsstelle belegt.

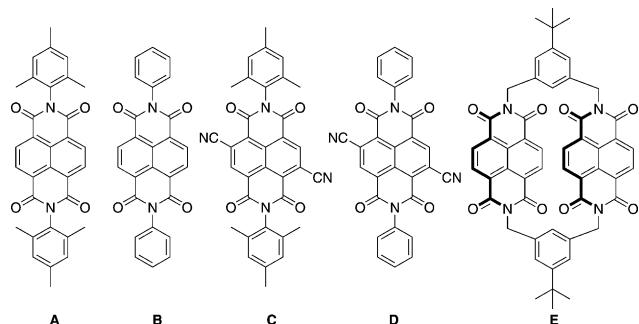


Abbildung 29. Strukturen der NDIs **A–E**, die von Matile und Mitarbeitern zur Untersuchung der Anionenaffinität in der Gasphase verwendet wurden.^[74]

6. Visualisierung der Anion- π -Wechselwirkung

6.1. Suchkriterien für die CSD

Im letzten Jahrzehnt sind mehrere Data-Mining-Suchen in der CSD durchgeführt worden, um experimentelle Belege für Anion- π -Wechselwirkungen im Festkörper zu finden. Die Ergebnisse waren je nach Suchkriterien variabel und reichten von der Identifizierung vieler Beispiele von Anion- π -bindenden Beziehungen^[52,77,82,85–88] bis zur Identifizierung von nur wenigen, wenn überhaupt.^[113]

Wie bereits diskutiert spielt die Wahl der Kriterien für die Charakterisierung einer „richtigen“ Anion- π -Bindung bei diesem Ansatz eine entscheidende Rolle. Bei einem Ansatz werden bestimmte Abweichungen von der DFT-berechneten Geometrie spezifischer Anion-Molekül-Paare zugelassen, um zu sehen, ob sie in der CSD tatsächlich zu beobachten sind.^[113] Wie in Abschnitt 4 beschrieben, können die aus DFT-Rechnungen erhaltenen geometrischen Parameter von Anion- π -Kontakten in der Gasphase aber nicht als strenge Kriterien für die statistische Analyse von Festkörperstrukturen verwendet werden. Hinsichtlich der geometrischen Kriterien wurde sowohl in theoretischen als auch in experimentellen Studien klargestellt, dass es sich bei der Anion- π -Bindung *nicht* um den dominierenden Wechselwirkungsmodus zwischen Anionen und elektronenarmen aromatischen Ringen handelt; tatsächlich ist sie die energetisch schwächste der drei (gegenüber Wasserstoffbrücken und σ -Komplexbildung). Daher können einfache statistische Untersuchungen, bei denen Anion- π -Bindung mit stärkeren Wechselwirkungen direkt verglichen wird, in die Irre führen. Die Darstellung/Interpretation der aus der CSD entnommenen Daten hat einen weiteren Nachteil. Bei allen bisher beschriebenen CSD-Übersichten wurden zweidimensionale (2D) Streudiagramme verwendet, um Daten zu visualisieren, die in Wirklichkeit dreidimensional (3D) sind. Solche Darstellungen können schwer zu interpretieren und gegebenenfalls sogar irreführend sein.

Um diese Fallstricke zu vermeiden, haben wir ausgewählte CSD-Daten, die für Anion- π - und Lone-Pair- π -kontakte relevant sind, neu ausgewertet, wobei zur Visualisierung der Ergebnisse IsoStar^[143] verwendet wurde. IsoStar, ein Teil des CSD-Programmpakets^[143] kann zum Erstellen von Konturdarstellungen verwendet werden, die die 3D-Verteilung einer Kontaktgruppe um eine spezifische Zentralgruppe beschreiben. Bei der Durchführung dieser Studie haben wir Suchkriterien angewendet, die gemäß der veröffentlichten Literatur von der Mehrzahl der Forscher auf dem Gebiet anerkannt werden (Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen zu finden). Das erste Kriterium definiert als Wechselwirkung zwischen einem Anion und einem aromatischen Ring, wenn sich wenigstens ein Atom des Anions und ein Atom des aromatischen Rings innerhalb der Summe ihrer Van-der-Waals-Radien befinden. Die genaue Position des Anions über dem Ring wird bestimmen, ob die Wechselwirkung am besten als Wasserstoffbrücke (an der Ringperipherie, wenn der Ring Wasserstoffatome trägt), als σ -Komplex (entlang einer Dunitz-Bürgi-artigen Trajektorie) oder als π -Komplex (in der Nähe des Ringzentrums) zu be-

schreiben ist. Das zweite hier angewendete Kriterium besagt, dass ein jeglicher heterocyclische Ring neutral sein muss, d. h. nicht protoniert werden kann. Wir vertreten zwar die klare Meinung, dass die Wechselwirkung auch dann als Anion- π -Bindung zu charakterisieren ist, wenn der Ring geladen ist, wir verwenden dieses Kriterium hier aber, um Beispiele davon zu finden, was als Anion- π -Bindung der „reinsten Form“ ohne Komplizierung durch potenziell strukturbestimmende Elemente angesehen werden könnte. Wenn ein Paar diesen Kriterien entspricht, wird die Wechselwirkung als Anion- π -Wechselwirkung angesehen. Auch bei Verwendung dieser restriktiven Anfragekriterien werden klare Ergebnisse über die richtungsabhängigen Eigenschaften der Anion- π -Wechselwirkung und der Lone-Pair- π -Wechselwirkung erhalten.

6.2. Anion- π -Wechselwirkungen in drei Dimensionen

Die beschriebene CSD-Abfrage wurde für die Kombination von drei verschiedenen aromatischen Ringen, nämlich Phenyl (C_6H_5), ladungsneutrales Pyridin (NC_5H_5) und Pentafluorphenyl (C_6F_5), mit zwei häufigen, schwach koordinierenden Anionen^[144] (BF_4^- und ClO_4^-) durchgeführt (die vollständigen Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen zu finden). Die in Abbildung 30 und 31 gezeigten IsoStar-Plots wurde mit diesen Daten erzeugt. In Abbildung 30a ist zu sehen, dass bei dem Paar Phenyl- BF_4^- beinahe alle Anionen an der Peripherie des Rings angeordnet sind. Ähnliches wird für das Paar von neutralem Pyridin und BF_4^- beobachtet (Abbildung 30b). Im Unterschied dazu sind bei dem Paar Pentafluorphenyl- BF_4^- (Abbildung 30c) alle Anionen über dem Ring angeordnet, wenn auch nicht notwendigerweise direkt über dem Zentrum (diese Streuung wurde bereits in Abschnitt 4 interpretiert).

Ein vergleichbarer Trend wird für die Paare mit ClO_4^- -Anionen beobachtet. In Abbildung 31 a ist zu sehen, dass bei

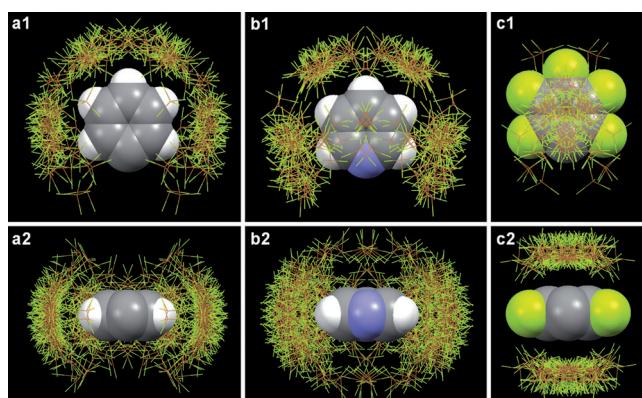


Abbildung 30. Aufsicht (1) und Seitenansicht (2) der Trefferverteilung zur Charakterisierung der Kontakte zwischen BF_4^- -Anionen und sechsgliedrigen aromatischen Ringen: a) $-C_6H_5$, b) NC_5H_5 und c) $-C_6F_5$, mit IsoStar visualisiert. Alle Treffer liegen innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien des wechselwirkenden F-Atoms von BF_4^- und eines Atoms des sechsgliedrigen Rings. C grau, H weiß, N blau, F gelb, B orange.

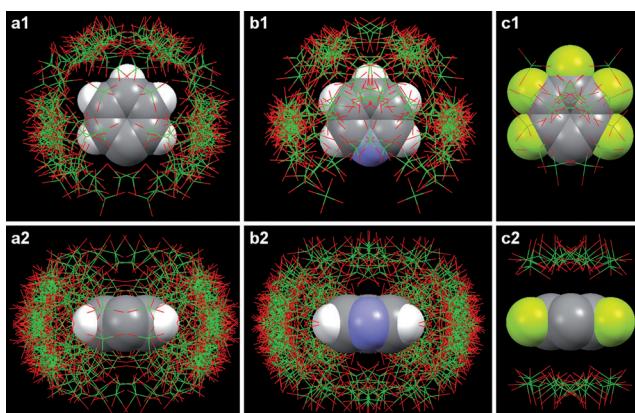


Abbildung 31. Aufsicht (1) und Seitenansicht (2) der Trefferverteilung zur Charakterisierung der Kontakte zwischen ClO_4^- -Anionen und sechsgliedrigen aromatischen Ringen: a) $-\text{C}_6\text{H}_5$, b) NC_5H_5 und c) $-\text{C}_6\text{F}_5$, mit IsoStar visualisiert. Alle Treffer liegen innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien des wechselwirkenden O-Atoms von ClO_4^- und eines Atoms des sechsgliedrigen Rings. C grau, H weiß, N blau, F gelb, Cl grün, O rot.

dem Paar Phenyl- ClO_4^- beinahe alle ClO_4^- -Anionen an der Peripherie des Rings angeordnet sind. Ähnlich sind auch bei dem Paar Pyridin- ClO_4^- (Abbildung 31 b) die meisten der Anionen an der Ringperipherie angeordnet, obwohl auch manche ClO_4^- -Ionen über dem Ring gefunden werden. Dieser Unterschied zwischen den Paaren Pyridin- BF_4^- und Pyridin- ClO_4^- kann durch eine größere Anzahl von Treffern für den Kontakt Pyridin- ClO_4^- erklärt werden. Auch hier sind beim Pentafluorphenylring alle Anionen über dem Ring angeordnet (Abbildung 31 c). Wenn also der aromatische Ring elektronenärmer wird, ordnen sich Anionen über ihm an. Eine ähnliche Tendenz wird für Molekül-Ion-Paare mit BF_4^- - oder ClO_4^- -Anionen und sechsgliedrigen heteroaromatischen Ringen ($\text{C}_{6-n}\text{N}_n, n=0-3$) beobachtet. Dabei zeigte sich, dass das Anionenclustering über dem Ring gemäß der Reihe $[\text{C}_6] < [\text{C}_5\text{N}] < [(\text{o},\text{m},\text{p})\text{-C}_4\text{N}_2] < [\text{s-C}_3\text{N}_3]$ zunimmt (Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen zu finden).

6.3. Anion + Lone-Pair- π -Wechselwirkung in drei Dimensionen

Auf diese Ergebnisse hin wurde eine umfassende CSD-Analyse von Wechselwirkungen zwischen einer C_6F_5 -Einheit und allen häufigen elektronenreichen Heteroatomen (N, O, F, S, Cl, Br, I) durchgeführt, analog zu einer früher beschriebenen Arbeit.^[113] Da keine Ladung festgelegt wird, liefert diese Suche sowohl Anion- π - als auch Lone-Pair- π -Kontakte. Die 3D-Darstellung in Abbildung 32 a zeigt, dass zahlreiche elektronenreiche Atome innerhalb von 7 Å um das Ringzentroid angeordnet sind. Die einzigen Treffer, bei denen beide Fragmente innerhalb der Summe ihrer Van-der-Waals-Radien liegen, sind aber über dem Ring angeordnet (Abbildung 32b). Wenn das Kriterium auf die Summe der Van-der-Waals-Radien + 0.25 Å gelockert wird, sind immer noch die meisten Treffer über dem Ring zu finden (siehe Abbildung S5

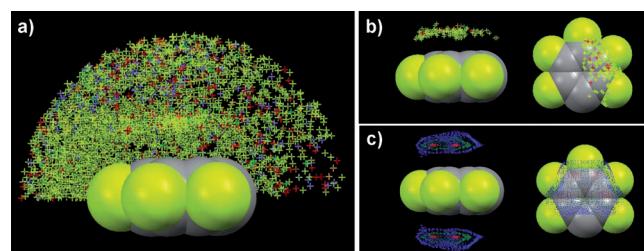


Abbildung 32. Trefferverteilung zur Charakterisierung der Kontakte zwischen einer C_6F_5 -Gruppe und einem Heteroatom (N, O, S, F, Cl, Br oder I) in der CSD unter Verwendung von IsoStar: (a) Seitenansicht der asymmetrischen Einheit; (b) Seitenansicht und Aufsicht aller Treffer innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien des wechselwirkenden Atoms und eines Atoms des C_6F_5 -Rings; (c) Seitenansicht und Aufsicht der IsoStar-Konturdarstellung mit interner Skalierung (75 rot, 50 grün und 25 blau). Bei der internen Skalierung wird die Position der maximalen Kontaktatomdichte eine willkürliche Konturhöhe von 100 zugeordnet. Alle anderen Dichtewerte werden darauf skaliert. N ist blau dargestellt, O rot, S orange, F gelb, Cl grün, Br braun und I hellgrün.

in den Hintergrundinformationen). Dieses Ergebnis wird durch die Konturdarstellungen in Abbildung 32c bestätigt. Diese Daten weisen darauf hin, dass das elektronenarme Pentafluorphenyl- π -System nicht nur für BF_4^- - und ClO_4^- -Anionen eine starke Affinität zeigt, sondern für elektronenreiche Atome im Allgemeinen.

7. Schlussbemerkungen

Ziel dieses Aufsatzes war es, die Bindung zwischen Anionen und π -Systemen zu untersuchen, indem wir richtungsweisende experimentelle und theoretische Entwicklungen zu dieser Wechselwirkung beschrieben und ihr außergewöhnliches Potenzial für die supramolekularen Wissenschaften aufgezeigt haben. In einer Übersicht von 1997 schrieben Ma und Dougherty: „*It is now clear that cation- π interactions are prominent in a wide range of systems and should be considered as an important and general noncovalent binding force.*“^[26] Im gleichen Sinn werden der Fachwelt nun auch das Potenzial der Anion- π -Wechselwirkung und die entsprechenden Möglichkeiten für das Design neuer Sensoren, Werte, Katalysatoren und Materialien bewusst. Wir erwarten mit Spannung, was die Zukunft für diese neu erkannte nichtkovalente Bindung bringen wird.

A.F. dankt CONSOLIDER-Ingenio 2010 (CSD2010-00065) und dem MICINN of Spain (Projekt CTQ2008-00841/BQU) für Förderung sowie Carolina Estarellas für Hilfe in vielen Stadien dieses Projekts. P.G. dankt dem ICREA (Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats) für Förderung. T.J.M. dankt Dave Bardwell und Jason Cole (Cambridge Crystallographic Data Centre) und Rene de Gelder (Radboud University Nijmegen) für die Hilfe bei der Verwendung von IsoGen und IsoStar. J.R. dankt der Graduate Research School Combination „Catalysis“, einem gemeinsamen Programm der Graduate Research Schools NIOK, HRSMC und PTN, dem

COST Program Action D35/0011 sowie dem FP6 Network of Excellence „Magmanet“ (Nr. 515767) für Förderung.

Eingegangen am 11. Januar 2011,
veränderte Fassung am 16. März 2011
Online veröffentlicht am 16. September 2011
Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] H. J. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3924.
- [2] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.
- [3] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry: An Introduction*, Wiley, New York, **1993**.
- [4] P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.
- [5] H.-J. Schneider, A. Yatsimirski, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [6] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [7] *Cation Binding by Macrocycles* (Hrsg.: Y. Inoue, G. Gokel), Marcel Dekker, New York, **1990**.
- [8] *The Supramolecular Chemistry of Anions* (Hrsg.: A. Bianchi, K. Bowman-James, E. García-España), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [9] G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2366.
- [10] M. Kruppa, B. König, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3520.
- [11] R. Paulini, K. Müller, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1788.
- [12] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1210.
- [13] R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8924; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8794.
- [14] L. R. Nassimbeni, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 631.
- [15] C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5310.
- [16] H.-J. Schneider, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 227.
- [17] H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 263.
- [18] H. Gohlke, G. Klebe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2644.
- [19] R. R. Arvizo, A. Verma, V. M. Rotello, *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 155.
- [20] D. H. Williams, E. Stephens, D. P. O'Brien, M. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6760; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6596.
- [21] K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143.
- [22] S. K. Burley, G. A. Petsko, *Science* **1985**, *239*, 23.
- [23] S. Li, V. R. Cooper, T. Thonhauser, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 11166.
- [24] L. R. Rutledge, L. S. Campbell-Verduyn, S. D. Wetmore, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 167.
- [25] J. T. Stivers, Y. L. Jiang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2729.
- [26] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
- [27] P. B. Crowley, A. Golovin, *Proteins Struct. Funct. Genet.* **2005**, *59*, 231.
- [28] S. K. Burley, G. A. Petsko, *FEBS Lett.* **1986**, *203*, 139.
- [29] M. M. Flocco, S. L. Mowbray, *J. Mol. Biol.* **1994**, *235*, 709.
- [30] J. B. O. Mitchell, C. L. Nandi, I. K. McDonald, J. M. Thornton, S. L. Price, *J. Mol. Biol.* **1994**, *239*, 315.
- [31] L. Brochieri, S. Karlin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 9297.
- [32] J. P. Gallivan, D. A. Dougherty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 9459.
- [33] H. Minoux, C. Chipot, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10366.
- [34] C. Biot, E. Buisine, M. Rooman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13988.
- [35] R. Wintjens, J. Liévin, M. Rooman, E. Buisine, *J. Mol. Biol.* **2000**, *302*, 393.
- [36] M. Rooman, J. Liévin, E. Buisine, R. Wintjens, *J. Mol. Biol.* **2002**, *319*, 67.
- [37] J. S. Lamoureux, J. T. Maynes, J. N. M. Glover, *J. Mol. Biol.* **2004**, *335*, 399.
- [38] J. P. Gallivan, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 870.
- [39] N. S. Scrutton, A. R. C. Raine, *Biochem. J.* **1996**, *319*, 1.
- [40] N. Zacharias, D. A. Dougherty, *Trends Pharmacol. Sci.* **2002**, *23*, 281.
- [41] A. J. Lovinger, C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 264.
- [42] R. E. Bauer, V. Enkelmann, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3858.
- [43] F. G. Gatti, D. A. Leigh, S. A. Nepogodiev, A. M. Z. Slawin, S. J. Teat, J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5983.
- [44] P. L. Anelli, P. R. Ashton, N. Spencer, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1036.
- [45] J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2005**, 5310.
- [46] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193.
- [47] F. M. Raymo, K. N. Houk, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6523.
- [48] H. Masu, M. Sakai, K. Kishikawa, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, S. Kohmoto, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1423.
- [49] X. Bao, I. Isaacsohn, A. F. Drew, D. B. Smithrud, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3988.
- [50] J. M. Heemstra, J. S. Moore, *Chem. Commun.* **2004**, 1480.
- [51] R. Ruloff, U. P. Seelbach, A. E. Merbach, F. G. Klärner, *J. Phys. Org. Chem.* **2002**, *15*, 189.
- [52] D. Quiñonero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3539; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389.
- [53] M.ascal, A. Armstrong, M. D. Bartberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6274.
- [54] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8593.
- [55] D. Kim, E. C. Lee, K. S. Kim, P. Tarakeshwar, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 7980.
- [56] D. Kim, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1250.
- [57] D. Y. Kim, N. J. Singh, K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1401.
- [58] D. Y. Kim, N. J. Singh, J. W. Lee, K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1162.
- [59] S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4508.
- [60] B. L. Schottel, J. Baesa, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2005**, 46.
- [61] a) Y. S. Rosokha, S. V. Lindeman, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4650; b) B. Han, J. J. Lu, J. K. Kochi, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1327.
- [62] P. de Hoog, P. Gamez, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5815.
- [63] C. Estarellas, M. C. Rotger, M. Capó, D. Quiñonero, A. Frontera, A. Costa, P. M. Deyà, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1987.
- [64] M.ascal, I. Yakovlev, E. B. Nikitin, J. C. Fettinger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8782.

- [65] A. García-Raso, F. M. Albertí, J. J. Fiol, A. Tasada, M. Barcelo-Oliver, E. Molins, D. Escudero, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10724.
- [66] K. V. Domasevitch, P. V. Solntsev, I. A. Gural'skiy, H. Krautscheid, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, J. A. Howard, *Dalton Trans.* **2007**, 3893.
- [67] a) R. J. Götz, A. Robertazzi, I. Mutikainen, U. Turpeinen, P. Gamez, J. Reedijk, *Chem. Commun.* **2008**, 3384; b) M. Albrecht, M. Müller, O. Mergel, K. Rissanen, A. Valkonen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5062.
- [68] a) B. L. Schottel, H. T. Chifotides, K. R. Dunbar, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 68; b) C. Caltagirone, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 520; c) C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 415.
- [69] J. Mareda, S. Matile, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 28.
- [70] V. Gorteau, G. Bollot, J. Mareda, S. Matile, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 3000.
- [71] V. Gorteau, G. Bollot, J. Mareda, A. Perez-Velasco, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14788.
- [72] V. Gorteau, M. D. Julliard, S. Matile, *J. Membr. Sci.* **2008**, *321*, 37.
- [73] A. Perez-Velasco, V. Gorteau, S. Matile, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 921.
- [74] R. E. Dawson, A. Hennig, D. P. Weimann, D. Emery, V. Ravikumar, J. Montenegro, T. Takeuchi, S. Gabutti, M. Mayor, J. Mareda, C. A. Schalley, S. Matile, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 533.
- [75] N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthay, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225.
- [76] M. Egli, S. Sarkhel, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 197.
- [77] P. Gamez, T. J. Mooibroek, S. J. Teat, J. Reedijk, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 435.
- [78] B. P. Hay, V. S. Bryantsev, *Chem. Commun.* **2008**, 2417.
- [79] P. Ballester, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *129*, 127 (*Recognition of Anions*).
- [80] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380.
- [81] C. Garau, A. Frontera, D. Quiñonero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1344.
- [82] D. Quiñonero, C. Garau, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*, 486.
- [83] C. Garau, D. Quiñonero, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2227.
- [84] C. Garau, A. Frontera, D. Quiñonero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9423.
- [85] a) C. Garau, D. Quiñonero, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 211; b) D. Quiñonero, A. Frontera, C. Garau, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2487.
- [86] A. Frontera, F. Saczewski, M. Gdaniec, E. Dziedowicz-Borys, A. Kurland, P. M. Deyà, D. Quiñonero, C. Garau, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6560.
- [87] C. Garau, A. Frontera, P. Ballester, D. Quiñonero, A. Costa, P. M. Deyà, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 179.
- [88] A. García-Raso, F. M. Albertí, J. J. Fiol, A. Tasada, M. Barcelo-Oliver, E. Molins, C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2363.
- [89] D. Quiñonero, A. Frontera, D. Escudero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1182.
- [90] A. García-Raso, F. M. Albertí, J. J. Fiol, A. Tasada, M. Barcelo-Oliver, E. Molins, D. Escudero, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5821.
- [91] C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1981.
- [92] C. Garau, D. Quiñonero, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9341.
- [93] C. Garau, A. Frontera, D. Quiñonero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 85.
- [94] C. Garau, A. Frontera, D. Quiñonero, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deyà, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 220.
- [95] S. E. Wheeler, K. N. Houk, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 8658.
- [96] I. Alkorta, F. Blanco, P. M. Deyà, J. Elguero, C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñonero, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 1.
- [97] I. Alkorta, F. Blanco, J. Elguero, C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñonero, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 1186.
- [98] I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 9428.
- [99] D. Quiñonero, A. Frontera, P. M. Deyà, I. Alkorta, J. Elguero, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 406.
- [100] J. W. Steed, R. K. Juneja, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2571; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2456.
- [101] M. Staffilani, G. Bonvicini, J. W. Steed, K. T. Holman, J. L. Atwood, M. R. J. Elsegood, *Organometallics* **1998**, *17*, 1732.
- [102] M. Staffilani, K. S. B. Hancock, J. W. Steed, K. T. Holman, J. L. Atwood, R. K. Juneja, R. S. Burkhalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6324.
- [103] K. T. Holman, M. M. Halihan, S. S. Jurisson, J. L. Atwood, R. S. Burkhalter, A. R. Mitchell, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9567.
- [104] R. M. Fairchild, K. T. Holman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16364.
- [105] S. M. Ngola, P. C. Kearney, S. Mecozzi, K. Russell, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1192.
- [106] D. Escudero, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 75.
- [107] D. Escudero, X. Lucas, C. Estarellas, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *Trends Phys. Chem.* **2008**, *13*, 31.
- [108] X. Lucas, C. Estarellas, D. Escudero, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 2256.
- [109] D. Quiñonero, A. Frontera, P. M. Deyà, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 397.
- [110] I. A. Gural'skiy, D. Escudero, A. Frontera, P. V. Solntsev, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Dalton Trans.* **2009**, 2856.
- [111] C. Estarellas, A. Bauzá, A. Frontera, D. Quiñonero, P. M. Deyà, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, DOI: 10.1039/C0CP01894E.
- [112] P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1837.
- [113] B. P. Hay, R. Custelcean, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2539.
- [114] H. Maeda, A. Osuka, H. Furuta, *J. Inclusion Phenom. Macro-cyclic Chem.* **2004**, *49*, 33.
- [115] H. Maeda, H. Furuta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, *8*, 67.
- [116] O. B. Berryman, F. Hof, M. J. Hynes, D. W. Johnson, *Chem. Commun.* **2006**, 506.
- [117] O. B. Berryman, A. C. Sather, B. P. Hay, J. S. Meisner, D. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10895.
- [118] G. Gil-Ramírez, E. C. Escudero-Adan, J. Benet-Buchholz, P. Ballester, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4114.
- [119] M. X. Wang, X. H. Zhang, Q. Y. Zheng, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 838.
- [120] H. Y. Gong, Q. Y. Zheng, X. H. Zhang, D. X. Wang, M. X. Wang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4895.
- [121] D. X. Wang, Q. Y. Zheng, Q. Q. Wang, M. X. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7485.
- [122] a) R. A. Kumpf, D. A. Dougherty, *Science* **1993**, *261*, 1708; b) D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163.
- [123] D. A. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuetzner, A. L. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, R. MacKinnon, *Science* **1998**, *280*, 69.
- [124] R. Dutzler, E. B. Campbell, R. MacKinnon, *Science* **2003**, *300*, 108.
- [125] M. M. Tedesco, B. Ghebremariam, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 540.
- [126] J. Míšek, A. Vargas Jentzsch, S. I. Sakurai, D. Emery, J. Mareda, S. Matile, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7680.

- [127] E. L. Dane, S. B. King, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7758.
- [128] M. M. Oliva, J. Casado, J. T. L. Navarrete, S. Patchkovskii, T. Goodson, M. R. Harpham, J. S. S. de Melo, E. Amir, S. Rozen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6231.
- [129] C. Wolschner, A. Giese, H. A. Kretzschmar, R. Huber, L. Moroder, N. Budisa, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 7756.
- [130] N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1184.
- [131] N. Sakai, D. Gerard, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2517.
- [132] A. Błaszczyk, M. Fischer, C. von Hänisch, M. Mayor, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1986.
- [133] C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8070.
- [134] H. T. Chifotides, B. L. Schottel, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7202.
- [135] C. S. Campos-Fernández, B. L. Schottel, H. T. Chifotides, J. K. Bera, J. Bacsa, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12909.
- [136] B. L. Schottel, H. T. Chifotides, M. Shatruk, A. Chouai, L. M. Perez, J. Bacsa, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5895.
- [137] X. P. Zhou, X. J. Zhang, S. H. Lin, D. Li, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 485.
- [138] C. A. Black, L. R. Hanton, M. D. Spicer, *Chem. Commun.* **2007**, 3171.
- [139] M. Mascal, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2890.
- [140] K. Bowman-James, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 671.
- [141] K. Hiraoka, S. Mizuse, S. Yamabe, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5294.
- [142] M. Kogej, C. A. Schalley in *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: C. A. Schalley), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [143] IsoStar Knowledge Base, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd_system/isostar/.
- [144] Es ist zu beachten, dass stark koordinierende Anionen (wie Halogenide) in theoretischen Studien zwar oftmals als isoliert dargestellt werden, man sie in einem Kristallgitter jedoch nur selten nichtkoordiniert findet.