

Aufklärung des Bildungsmechanismus von Wirt-Gast-Komplexen und Identifizierung von Intermediaten mithilfe von NMR-Titration und Diffusions-NMR-Spektroskopie**

Jan-Hendrik Lamm, Philipp Niermeier, Andreas Mix, Jasmin Chmiel, Beate Neumann, Hans-Georg Stammmer und Norbert W. Mitzel*

Professor Lothar Weber zum 70. Geburtstag gewidmet

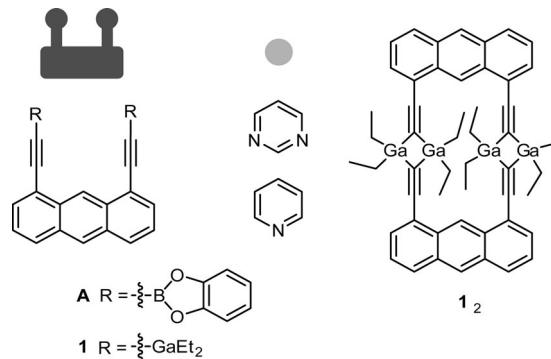
Abstract: Die Bildung von Wirt(W)-Gast(G)-Komplexen aus 1,8-Bis[(diethylgallanyl)ethinyl]anthracen (W) und den N-heterocyclischen Arenen Pyridin und Pyrimidin (G) wurde in Lösung durch Kombination von NMR-Titration und Diffusions-NMR-Spektroskopie untersucht. Bei Letzterer wurden die Diffusionskoeffizienten der potenziell in Lösung vorliegenden Wirt-Gast-Strukturen mit denen speziell synthetisierter Referenzverbindungen (vollständig durch NMR, HRMS und – teilweise – XRD charakterisiert) verglichen. Beide Umsetzungen zeigen ein hochdynamisches Verhalten mit verschiedenen (intermediär) gebildeten W-G-Spezies und Gleichgewichten. Mit ansteigender Gast-Konzentration wird im Fall von Pyridin die Bildung eines $W_2 \rightleftharpoons W_2\kappa^1 - G_1 \rightleftharpoons WG_2$ -Gleichgewichtes (im zweiten Schritt koordiniert ein Gast-Molekül an ein Wirt-Dimer) und bei Pyrimidin eines Gleichgewichtes $W_2 \rightleftharpoons W_1\kappa^2 - G_1 \rightleftharpoons WG_2$ (intermediär entsteht ein 1:1-Komplex) beobachtet.

Seit Pedersens ersten Berichten über Kronenether-komplexe Kalium-Kationen aus dem Jahre 1967 ist die Wirt-Gast-Chemie ein fester Bestandteil der supramolekularen Chemie.^[1] Heute sind über 5000 verschiedenartige Kronenverbindungen bekannt, und das Prinzip ihrer Gast-Komplexbildung wurde auf dreidimensionale Wirt-Systeme wie Cryptanden übertragen.^[2,3] Im Unterschied zur sehr gut untersuchten und entwickelten Kationen-Erkennung (Lewis-Säuren) durch Poly-Lewis-Basen ist der inverse Fall, die Bindung Lewis-basischer Gäste durch poly-Lewis-acide Wirt-Substrate, verhältnismäßig wenig untersucht. Gründe hierfür liegen möglicherweise in der hohen Reaktivität vieler Lewis-acider Verbindungen oder im beschränkten Zugang zu do-

norfreien organischen Grundgerüsten, an denen die Lewis-aciden Atome fixiert werden können. Einige bekannte Beispiele solcher Wirt-Systeme basieren auf Silicium,^[4] Zinn,^[5] Quecksilber^[6] sowie den Erdmetallen Bor,^[6d,7] Aluminium,^[8] Gallium^[8c,d,9] und Indium^[10] als Lewis-aciden Funktionen.

In vielen der Beispiele sind die Lewis-aciden Atome an einem verhältnismäßig flexiblen organischen Grundgerüst gebunden, was eine große Bandbreite an Gast-Komplexierungen ermöglicht, aber auch mit einer verringerten Selektivität der Gast-Erkennung einhergeht. Gleichwohl sind auch starre Rezeptorsysteme bekannt, z.B. die 1,2-Bis(organostannyl)benzole,^[11] die eine weit höhere Affinität für die Bindung von Fluoridionen aufweisen als die flexibleren Methylen- und Dimethylen-verbrückten Bisstannane.^[12] Ein vergleichbares Verhalten zeigen 1,2-Disilylbenzol,^[13] oder 1,8-Naphthalindiboran-Derivate.^[14] Als weitere Beispiele starrer Di-Lewis-Säuren können 1,2-Dimercurobenzole^[15] oder ein 1,8-Biphenyl-basierter Tetragallium-Makrocyclus genannt werden.^[9e]

Vor einiger Zeit gelang uns durch Umsetzung mit ER_3 [mit E = Al, Ga (1), In; R = Me, Et] in Alkaneliminierungsreaktionen die zweifache terminale Metallierung von 1,8-Diethinylanthracen. Die erhaltenen metallierten Produkte zeigen im Festkörper eine dimere Struktur mit einer Verbrückung über $[\equiv C(E)_2 C \equiv]$ -Einheiten (Schema 1).^[16] Generell besteht bei 1,8-substituierten Anthracenen die Möglich-



Schema 1. Anthracen-basierte zweizähnige Bor-Lewis-Säure **A**^[7a] und Digallium-Verbindung **1**^[16] sowie schematische Darstellungen von Wirt- und Gast-Komponenten und die im Festkörper gefundene dimere Struktur der Wirt-Verbindung 1,8-Bis[(diethylgallanyl)ethinyl]anthracen (**1**; rechts).

[*] M. Sc. J.-H. Lamm, B. Sc. P. Niermeier, Dr. A. Mix, Dr. J. Chmiel, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammmer, Prof. Dr. N. W. Mitzel
Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie
Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: mitzel@uni-bielefeld.de
Homepage: <http://www.uni-bielefeld.de/chemie/arbeitsbereiche/ac3-mitzel/>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Dipl.-Ing. Klaus-Peter Mester für NMR-spektroskopische Messungen, Dr. Jens Sproß und Heinz-Werner Patruck für MS-Untersuchungen sowie M. Sc. Jan Horstmann für hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402145> zu finden.

keit, reaktive funktionelle Gruppen an einem starren organischen Grundgerüst gerichtet zu fixieren.

Erste Wirt-Gast-Untersuchungen mit Lewis-aciden Rezeptoren auf Basis von 1,8-Dialkylanthracenen wurden 1989 von Katz durchgeführt. Die von ihm verwendete zweizähnige Bor-Lewis-Säure **A** (Schema 1, B···B-Abstand ca. 5 Å) bildet mit Methylpyrimidin-Derivaten Komplexe, deren Bildung in NMR-Titrationsexperimenten nachgewiesen wurde. Die Ergebnisse stützen sich dabei auf kleine Veränderungen in der ^1H -NMR-Verschiebung der Wirt-Verbindung von maximal $\delta = 0.08$ ppm.^[7a]

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Wirt-Gast-Komplex-Bildung der Digallium-Verbindung **1** beobachteten wir bei ähnlichen Experimenten oftmals komplexe ^1H -NMR-Spektren wie solche, die in Abbildung 1c gezeigt sind. Diese auf den ersten Blick wenig aussagekräftigen Resultate ließen uns daran zweifeln, dass die Bindung N-heterocyclischer Gäste durch den Wirt **1** ähnlich unkompliziert abläuft, wie sie für die Dibor-Verbindung **A** beschrieben wurde, nämlich in Form einer einfachen, chelatisierenden Komplexierung. Auch wenn eine Identifizierung der Wirt-Gast-Addukte durch eine röntgenkristallographische Analyse von Einkristallen in

diesem Zusammenhang erstrebenswert wäre, könnte es sein, dass sich die Ergebnisse nicht direkt auf die offensichtlich komplexeren Abläufe in Lösung übertragen lassen. Da auch einfache NMR-Titrationsexperimente (mit Pyridin; Abbildung 1) die Vorgänge nicht zufriedenstellend aufklären konnten, bedurfte es einer anspruchsvoller Herangehensweise an das Problem, die wir in einer Kombination von NMR-Titration und Diffusions-NMR-spektroskopischen Experimenten fanden. Die NMR-Diffusometrie ist eine potente Methode, um in Lösung befindliche Gemische mehrerer Komponenten durch eine gepulste Feldgradienten-Technik zu untersuchen. Anwendung findet diese Methode beispielsweise bei der Größenbestimmung von Molekülen,^[17] der Aufklärung von Reaktionsmechanismen,^[18] zum Nachweis von Natriumdodecylsulfat-Micellen-Peptid-Assoziationen^[19] oder zur Untersuchung von Komplexierungsphänomenen in Lösung.^[20] Während der Diffusions-NMR-spektroskopischen Experimente sorgen entlang der z -Achse angelegte Feldgradienten für eine Spinmarkierung der Moleküle und liefern, nach zeitaufgelöster Detektion, die Diffusionskoeffizienten D der einzelnen Komponenten des untersuchten Gemisches. Diese sind gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung umgekehrt proportional zum entsprechenden hydrodynamischen Radius r_s und also ein Maß für die Größe des Moleküls in Lösung.^[21]

Da die auf diese Weise erhaltenen Diffusionskoeffizienten D sehr stark von Größe und Gestalt der untersuchten Systeme in Lösung abhängen, ist eine zuverlässige Interpretation der erhaltenen Daten nur durch Vergleich mit denjenigen geeigneter Referenzverbindungen möglich. Deren Strukturen sollten sicher bekannt und ähnlich zu denen der zu untersuchenden Spezies sein. Außerdem ist es zwingend erforderlich, dass alle Werte für D unter gleichen äußeren Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) aufgenommen werden. Folglich bestand ein Großteil dieser Arbeit aus der Synthese diverser Referenzverbindungen, die in Größe und Gestalt annähernd mit möglichen Wirt-Aggregaten und Wirt-Gast-Strukturen übereinstimmen. In Schema 2 sind die entsprechenden Referenzverbindungen dargestellt, deren Synthesen kurz unter Lit. [22] und ausführlich in den Hintergrundinformationen beschrieben werden.

Abbildung 1 zeigt die ^1H -NMR-Spektren verschiedener Gemische der Digallium-Wirt-Verbindung **1** (W) mit zunehmendem Anteil an Pyridin (G; Abbildung 1a–c) sowie die Spektren von jeweils reinem W und G. Bedingt durch die geringe Löslichkeit des Wirtes **1** in C_6D_6 wurden die Verhältnisse von Wirt und Gast durch Integration der NMR-Signale ermittelt. Eine Zuordnung der Resonanzen verschiedener Wirt-Gast-Addukte erfolgte durch die Bestimmung der jeweiligen Diffusionskoeffizienten D mit NMR-Diffusometrie und den Vergleich der so erhaltenen Werte mit denen der in Schema 2 gezeigten Referenzverbindungen.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Wirt-Verbindung **1** zeigt für die Anthracenprotonen H3 und H6 ein

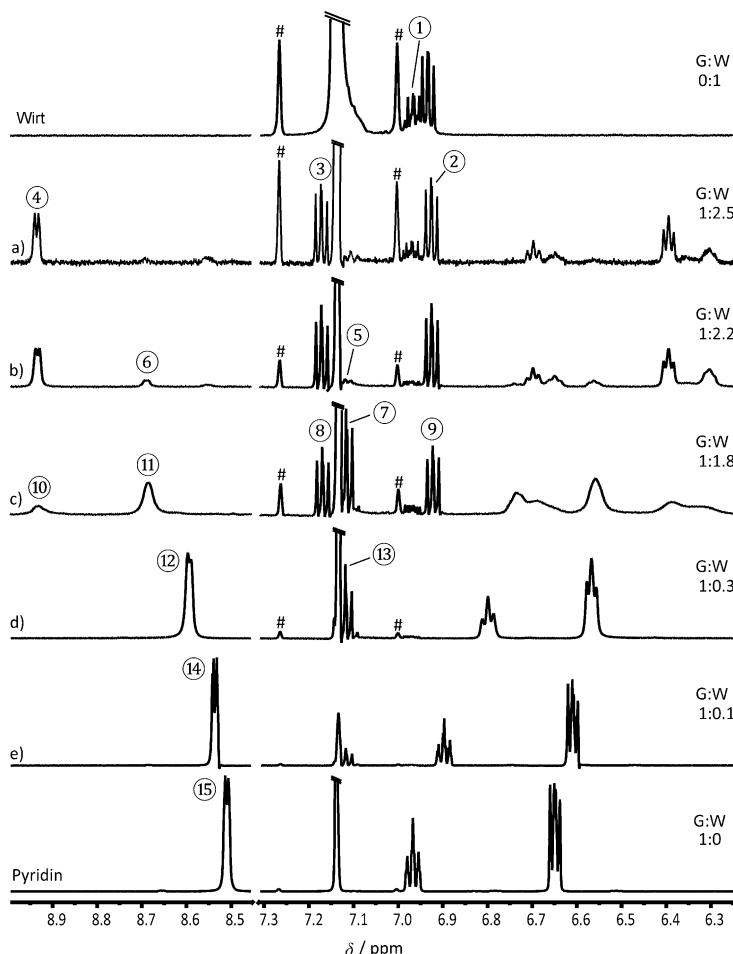
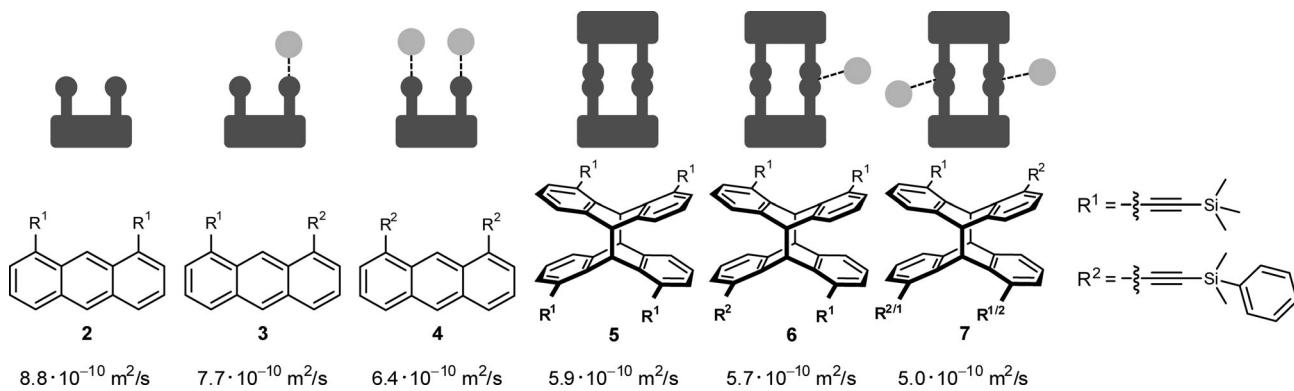


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren (600 MHz, 294 K) der Wirt-Verbindung **1**, verschiedener Wirt-Pyridin-Mischungen und von reinem Pyridin in C_6D_6 ($\delta = 7.13$ ppm); # kennzeichnet die ^{13}C -Satelliten von C_6D_6 (abgeschnittenes Signal).



Schema 2. Mögliche Wirt-Aggregate und Wirt-Pyridin-Strukturen in Lösung (oben) sowie die speziell synthetisierten Referenzverbindungen mit ihren entsprechenden Diffusionskoeffizienten D , gemessen in C_6D_6 bei 294 K (unten). Von links nach rechts: W_1 , W_1G_1 , W_1G_2 , W_2 , W_2G_1 , W_2G_2 mit W : **1**; G : Pyridin. Die Referenzverbindungen können analog auch zur Untersuchung der Pyrimidin-Komplexierung herangezogen werden.

Dublett von Dubletts bei $\delta = 6.92$ ppm (in Abbildung 1 mit ② gekennzeichnet). Die Probe enthält jedoch auch sehr geringe Verunreinigungen durch nicht- und monometalliertes 1,8-Diethinylanthracen [Signale bei $\delta = 6.97$ ppm (①)], die sich im Unterschied zur zweifach metallierten Spezies **1** sehr gut in C_6D_6 lösen lassen; die über 99-prozentige Reinheit der Wirt-Verbindung wurde durch 1H -NMR-Spektroskopie in $[D_8]THF$ bestätigt. Der Diffusionskoeffizient von **1** wurde mit $D = 5.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ bestimmt und ist somit identisch mit dem der W_2 -Referenzverbindung **5** ($D = 5.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$), aber nicht vergleichbar mit dem von **2** ($D = 8.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$), der Modellverbindung einer monomeren Wirt-Struktur. Die Befunde lassen folglich darauf schließen, dass der Wirt **1** in Benzol wie im Festkörper als Dimer vorliegt.^[16]

Die Zugabe einer kleinen Menge der Gast-Komponente Pyridin (G/W-Verhältnis = 1:2.5) führt zur Entstehung eines neuen Dublett von Dubletts bei $\delta = 7.17$ ppm (③) und zu einer deutlichen Verschiebung der Pyridin-Signale, was auf die Bildung eines neuen Anthracen-haltigen Pyridin-Komplexes hindeutet. Dieser weist einen Diffusionskoeffizienten von $D = 5.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ auf, der in der gleichen Größenordnung liegt wie jener des Wirt-Dimers W_2 . Auch wenn der bei den D -Messungen auftretende Fehler mit $0.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ angenommen wird, lässt die Tatsache, dass sich eine neue Spezies mit einem tendenziell kleineren Diffusionskoeffizienten gebildet hat, den Schluss zu, dass der neu entstandene Komplex geringfügig größer sein muss als das Wirt-Dimer W_2 . Ein Vergleich mit den D -Werten der W_1G_1 - (3; $D = 7.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$), W_1G_2 - (4; $D = 6.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) und W_2G_2 -Referenzverbindungen (7; $D = 5.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) lässt die Bildung eines Adduktes aus einem Wirt-Dimer und einem Pyridin-Molekül (W_2G_1 -Struktur) als am wahrscheinlichsten erscheinen. Gestützt wird diese Annahme durch den Diffusionskoeffizienten der entsprechenden W_2G_1 -Referenzverbindung **6** ($D = 5.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$), der mit dem des Wirt-Gast-Komplexes die beste Übereinstimmung zeigt. Ebenso deutet der D -Wert, der über das mit ④ gekennzeichnete Signal der *ortho*-Protonen der Gast-Komponente bestimmt wurde, auf eine Komplexierung des Pyridins hin. Er weicht mit $D = 6.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ erheblich vom Wert der ungebundenen Gast-Verbindung ⑮ ab ($D = 22.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$), ist aber ver-

gleichbar mit dem D -Wert von ③ ($D = 5.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) und dem der W_2G_1 -Referenzverbindung **6**. Der geringfügig größere Diffusionskoeffizient kann durch schnelle Dissoziationsprozesse erklärt werden. Dabei führt der Wirt-Überschuss im System dazu, dass stets ein Großteil des Gastes komplexiert vorliegt und der D -Wert des ungebundenen Pyridins nur zu einem geringen Maße zum messbaren gemittelten Diffusionskoeffizienten beiträgt. Die dynamischen Prozesse bei der Komplexierung der N-heterocyclischen Gast-Verbindungen wurden beispielhaft bei einer 1:4-Mischung von **1** und Pyrimidin durch VT-NMR-spektroskopische Experimente (VT=variable Temperatur) in $[D_8]Toluol$ nachgewiesen, indem auch bei 203 K kein zweiter Satz an Gast-Signalen beobachtet werden konnte (Details siehe Hintergrundinformationen).

Bei einer leichten Erhöhung der Gast-Konzentration auf ein G/W-Verhältnis von 1:2.2 ist außer einem Signal einer neuen Wirt-Komponente ⑤ auch ein neues Pyridin-Signal (⑥) zu verzeichnen, das gegenüber dem von freiem Pyridin zu tiefem Feld verschoben ist. Die Intensitäten dieser Signale nehmen stark zu, wenn der Gast-Anteil auf G/W = 1:1.8 weiter erhöht wird, sodass Signal ⑦ bei $\delta = 7.12$ ppm ($D = 6.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) unter diesen Umständen von der dominierenden Spezies in Lösung hervorgerufen wird. Interessanterweise liegen bei diesem Wirt-Gast-Verhältnis ebenfalls nicht unbedeutende Mengen an W_2G_1 -Komplex (⑧ und ⑩) und Wirt-Dimer W_2 (⑨) vor. Der für das neue Signal ⑦ bestimmte Diffusionskoeffizient ist mit dem der Referenzverbindung **4** ($D = 6.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) gut vergleichbar und macht die Bildung eines W_1G_2 -Komplexes wahrscheinlich. Bei einem Überschuss an Gast (Abbildung 1 d,e) verbleibt einziger W_1G_2 -Komplex in Lösung (⑬).

Die bis hier getroffenen Aussagen stützen sich vornehmlich auf die Auswertung der Wirt-Signale, lassen sich aber durch die Analyse der Gast-Signale bestätigen. So ist zu beobachten, dass die gemessenen Gast-Diffusionskoeffizienten mit steigender Pyridin-Konzentration stetig ansteigen. Während für Signal ⑩ in der W/G-Mischung von 1:1.8 (Abbildung 1 c) ein Wert von $D = 6.8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ gemessen wird (vergleichbar mit dem entsprechenden Wert aus Abbildung 1 a), kann aus dem bei $\delta = 8.69$ ppm neu entstandenen

Signal ⑪ ein Wert von $D = 7.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ ermittelt werden, was für die Bildung einer Spezies mit einem geringeren hydrodynamischen Radius r_s spricht. Bei weiterer Erhöhung des Pyridin-Anteils ist lediglich ein Satz an Pyridin-Signalen zu erkennen (Abbildung 1d,e), wobei die entsprechenden Diffusionskoeffizienten von $D = 10.5 \times 10^{-10}$ (⑫) zu $18.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ (⑬) ansteigen und gegen den Wert von nicht komplexiertem Pyridin (⑭; $D = 22.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) streben. Dies ist wiederum mit einem Austausch der gebundenen und freien Gast-Moleküle zu erklären, der schneller abläuft als die Zeitskala des NMR-spektroskopischen Experiments.

Zusätzlich zur Umsetzung von **1** mit Pyridin untersuchten wir in analoger Weise auch die Komplexierung von Pyrimidin, einer Lewis-Base mit zwei N-Donoratomen. Im Unterschied zur Umsetzung mit Pyridin erwarteten wir hier die Bildung eines W_1G_1 -Komplexes (Schema 2). Dabei sollte es über zwei Ga-N-Bindungen zu einer chelatisierenden Koordination eines Gast-Moleküls an ein Wirt-Monomer kommen, wie es Katz bereits 1989 postuliert hatte.^[7a] Tatsächlich wird ein vollständig anderes Verhalten beobachtet, wenn **1** anstelle von Pyridin mit Pyrimidin umgesetzt wird (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte Diffusions-NMR-spektroskopische Daten der Umsetzung von **1** mit Pyrimidin.^[a]

G/W	D (Wirt) ^[b]	D (Gast) ^[b]
1:1.17	6.9	7.2
1:1.14	6.9	7.1
1:1.10	7.1	7.2
1:0.38	7.0	13.7
1:0.16	6.8	17.9
1:0.06	6.6	19.9

[a] Vollständige Daten in Tabelle S5 der Hintergrundinformationen.

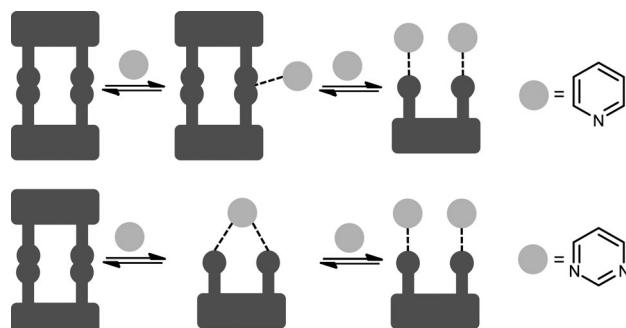
[b] $D [10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}]$, gemessen in C_6D_6 bei 294 K.

Bei Versetzen mit einer substöchiometrischen Menge an Pyrimidin (G/W-Verhältnis 1:1.17) wird die Bildung eines Anthracen-haltigen Komplexes mit einem Diffusionskoeffizienten von $D = 7.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ beobachtet. Ein Vergleich mit den D -Werten der Referenzverbindungen W_1G_1 (**3**; $D = 7.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$), W_2G_1 (**6**; $D = 5.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$), der intermediär gebildeten Spezies bei der substöchiometrischen Umsetzung von **1** mit Pyridin) und W_2G_2 (**7**; $D = 5.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) lässt vermuten, dass ein Addukt aus einem Wirt-Monomer und einem Pyrimidin-Molekül (W_1G_1 -Struktur mit einem chelatisierend gebundenen Pyrimidin) entstanden sein muss. Die geringe Abweichung vom Diffusionskoeffizienten der Referenzverbindung **3** erklärt sich durch die Tatsache, dass sich **3** besser zur Beschreibung eines einzähnig gebundenen Gastes an ein Wirt-Monomer eignet. Der erhaltene Wirt-Gast-Komplex ist offensichtlich sehr stabil, da auch bei einer Erhöhung des Pyrimidinanteils keine neuen Anthracen-haltigen Spezies in Lösung nachweisbar sind. Die Diffusionskoeffizienten, die für den einfachen Signalsatz der Gast-Komponente bestimmt wurden, befinden sich, solange der Wirt im Überschuss vorliegt, in derselben Größenordnung wie die der entsprechenden Wirt-Signale. Erst ab einem G/W-Verhältnis von 1:0.38 (und höher) steigt der Diffusionskoeffizient der Gast-Komponente stark an (Tabelle 1). Ähnlich

wie im bereits beschriebenen Fall der Pyridin-Komplexierung nähern sich auch hier die D -Werte denen von freiem Pyrimidin ($D = 20.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$), was auf einen schnellen Austausch von gebundenem und freiem Gast schließen lässt.

Wird **1** mit einem Überschuss an Pyrimidin versetzt, werden tendenziell kleinere Diffusionskoeffizienten für die Wirt-Verbindung gemessen, was auf die Bildung eines W_1G_2 -Komplexes in Lösung hindeutet (Referenzverbindung **4**: $D = 6.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$). In diesem Fall würde jedes der beiden Pyrimidin-Moleküle über ein Stickstoffatom an die Wirt-Komponente binden.

Die zweizähnige Gallium-Lewis-Säure **1** zeigt bei der Komplexierung der mono- und difunktionellen N-heterocyclischen Gast-Moleküle Pyridin und Pyrimidin ein stark unterschiedliches Verhalten. Die Umsetzung mit Pyridin erwies sich als deutlich komplizierter als zunächst angenommen und führte intermedial zur Bildung unvorhergesehener Wirt-Gast-Komplexe. Obwohl die hier verwendete Kombination aus NMR-Titration und NMR-Diffusometrie keine direkten Aussagen über die exakten Strukturen in den dynamischen Systemen ermöglicht, können aus den experimentellen Daten durch Vergleich mit den Diffusionskoeffizienten der entsprechenden Referenzverbindungen Rückschlüsse auf das Verhalten in Lösung gezogen werden. Schema 3 fasst die Ergebnisse in graphischer Form zusammen.



Schema 3. Verschiedene beobachtete Komplexierungsphänomene im Fall von Pyridin (oben) und Pyrimidin (unten) als Lewis-basische Gast-Komponenten.

Pyridin koordiniert zunächst an ein Wirt-Dimer, bevor das Aggregat aufbricht und sich ein Komplex aus einem Wirt-Monomer und zwei Pyridin-Molekülen bildet. In einem gewissen Konzentrationsverhältnis stehen alle drei Spezies (W_2 , W_2G_1 und W_1G_2) in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander. Im Unterschied dazu konnte bei der Umsetzung mit Pyrimidin kein experimenteller Hinweis für das Entstehen eines Wirt-Dimer-Pyrimidin-Aggregates gefunden werden. Stattdessen wurde die direkte intermediale Bildung eines – möglicherweise – chelatisierend gebundenen Komplexes aus einer jeweils difunktionellen Wirt- und Gast-Komponente beobachtet. Diese W_1G_1 -Struktur ist auch bei ansteigenden Gast-Konzentrationen noch die dominierende Spezies in der Lösung, wobei die experimentellen Befunde bei einem größeren Pyrimidin-Überschuss (wie auch im Fall von Pyridin als Gast) auf das Entstehen von Komplexen schließen lassen, bei

denen zwei Gast-Moleküle an einem Wirt-Monomer gebunden sind (W_1G_2 -Spezies).

Generell liefert die in dieser Arbeit erstmals durchgeführte Kombination aus NMR-Titration und Diffusions-NMR-Spektroskopie neuartige und detaillierte Einblicke in die Chemie der molekularen Erkennung chelatisierender Lewis-Säuren. In Verbindung mit der gezielten Synthese maßgeschneiderter Referenzverbindungen gelang es, durch Vergleich der Diffusionskoeffizienten den Bildungsmechanismus von Wirt-Gast-Komplexen aufzuklären und die sich intermediär bildenden Komplexe zu identifizieren. Eine Übertragung dieser Methode auf andere Systeme verspricht, besonders unter Zuhilfenahme geeigneter Referenzverbindungen, genauere Erkenntnisse zum Ablauf von (Komplexierungs-)Phänomenen in Lösung.

Eingegangen am 6. Februar 2014
Online veröffentlicht am 12. Juni 2014

Stichwörter: Anthracene · Diffusions-NMR-Spektroskopie · Gallium · Poly-Lewis-Säuren · Wirt-Gast-Systeme

- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [2] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1989**.
- [3] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2885–2888.
- [4] z. B. D. Brondani, F. H. Carré, R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 349–352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 324–326.
- [5] z. B. K. Jurkschat, H. G. Kuivila, S. Liu, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1989**, *8*, 2755–2759.
- [6] Zum Beispiel: a) J. D. Beckwith, M. Tschinkl, A. Picot, M. Tsunoda, R. Bachman, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2001**, *20*, 3169–3174; b) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1519–1521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1507–1508; c) J. B. King, M. Tsunoda, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2002**, *21*, 4201–4205; d) M. Melaimi, F. P. Gabbaï, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1667–1671.
- [7] Zum Beispiel: a) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179–2183; b) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032; c) D. F. Shriver, M. J. Biallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1078–1081; d) H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1420–1421; e) Y. Kim, T. W. Hudnall, G. Bouhadir, D. Bourissou, F. P. Gabbaï, *Chem. Commun.* **2009**, 3729–3731; f) Y. Kim, H. Zhao, F. P. Gabbaï, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5057–5060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4957–4960.
- [8] Zum Beispiel: a) M. Layh, W. Uhl, *Polyhedron* **1990**, *9*, 277–282; b) W. Uhl, M. Matar, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 110–115; c) W. Uhl, A. Hepp, H. Westenberg, S. Zemke, E.-U. Würthwein, J. Hellmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 1406–1412; d) W. Uhl, J. Bohnemann, D. Heller, A. Hepp, M. Layh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 68–75.
- [9] Zum Beispiel: a) W. Uhl, H. R. Bock, F. Breher, M. Claesener, S. Haddadpour, B. Jasper, A. Hepp, *Organometallics* **2007**, *26*, 2363–2369; b) W. Uhl, M. Claesener, A. Hepp, *Organometallics* **2008**, *27*, 2118–2122; c) W. Uhl, D. Kovert, S. Zemke, A. Hepp, *Organometallics* **2011**, *30*, 4736–4741; d) P. Jutzi, J. Izundu, H. Sielemann, B. Neumann, H.-G. Stamm, *Organometallics* **2009**, *28*, 2619–2624; e) S. M. Kilyanek, X. Fang, R. F. Jordan, *Organometallics* **2009**, *28*, 300–305.
- [10] Zum Beispiel: a) M. Tschinkl, A. Schier, J. Riede, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5706–5711; b) F. P. Gabbaï, A. Schier, J. Riede, D. Schichl, *Organometallics* **1996**, *15*, 4119–4121.
- [11] R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1998**, *17*, 5858–5866.
- [12] a) M. Schulte, M. Schürmann, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 347–355; b) M. Schulte, G. Gabriele, M. Schürmann, K. Jurkschat, A. Duthie, D. Dakternieks, *Organometallics* **2003**, *22*, 328–336.
- [13] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2422–2424.
- [14] a) J. D. Hoefelmeyer, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2002**, *21*, 982–985; b) M. Melaimi, S. Solé, C.-W. Chiu, H. Wang, F. P. Gabbaï, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8136–8143.
- [15] J. D. Wuest, B. Zacharie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4714–4715.
- [16] J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stamm, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11906–11914.
- [17] a) Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 524–560; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520–554; b) D. W. H. Rankin, N. W. Mitzel, C. A. Morrison, *Structural Methods in Molecular Inorganic Chemistry*, 1. Aufl., Wiley, Chichester, **2013**, S. 139; c) C. Zuccaccia, G. Bellachio, G. Cardaci, A. Macchioni, *Organometallics* **2000**, *19*, 4663–4665; d) C. Zuccaccia, N. G. Stahl, A. Macchioni, M.-C. Chen, J. A. Roberts, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1448–1464.
- [18] N. E. Schlörer, E. J. Cabrita, S. Berger, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 114–116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 107–109.
- [19] L. Orfi, M. Lin, C. K. Larive, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1339–1345.
- [20] Zum Beispiel: L. Frish, S. E. Matthews, V. Böhmer, Y. J. Cohen, *Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 669–671.
- [21] a) T. D. W. Claridge, *High-resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2009** (Tetrahedron Organic Chemistry Series 27); b) C. S. Johnson, Jr., *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34*, 203–256; c) A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479–489.
- [22] Die Referenzverbindungen **2–4** (Schema 2) wurden in guten bis moderaten Ausbeuten durch Nickel-katalysierte Kumada-Kreuzkupplung erhalten, wobei [(Trimethylsilyl)ethynyl]magnesiumbromid oder [(Dimethyl(phenyl)silyl)ethynyl]magnesiumbromid^[23] zur Funktionalisierung von 1,8-Dichloranthracen genutzt wurde.^[16, 24] **2–4** wurden mit NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und teilweise durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert. Die Wirt-Dimer-Referenzverbindung **5** wurde durch Photodimerisierung (365 nm) einer Lösung von **2** in C_6D_6 hergestellt, während die W_2G_2 - (**7**) und W_2G_1 -Referenzverbindung (**6**) durch Bestrahlung von NMR-Proben von **3** bzw. einer 1:1-Mischung von **2** und **3** erhalten wurden. **5–7** wurden nicht als reine Substanzen isoliert, sondern einzig zur Bestimmung der jeweiligen Diffusionskoeffizienten generiert. In diesem Fall kann der Diffusionskoeffizient des asymmetrisch substituierten **3** mit der W_1G_1 -Struktur (ein N-heterocyclisches Gast-Molekül, koordiniert an ein Wirt-Monomer **1**) verglichen werden. **4** ist ein ideales Referenzsystem für eine W_1G_2 -Struktur. **2** repräsentiert die monomere Wirt-Struktur (W_1), und **5** (durch UV-Bestrahlung von **2** erhalten) kann als Referenz für ein Wirt-Dimer (W_2) angesehen werden, das auch im Festkörper ange troffen wird.^[16]
- [23] M. Hasegawa, M. Murakami, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3764–3769.
- [24] F. Vögtle, H. Koch, K. Rissanen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2129–2135.