

Supramolekulare Chemie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 17154–17161

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202005374

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202005374

Die Carbonyl...Tellurazol-Chalkogenbindung als molekulare Erkennungseinheit: Von Modellstudien zu supramolekularen organischen Gerüstverbindungen

Saber Mehrparvar, Christoph Wölper, Rolf Gleiter* und Gebhard Haberhauer*

Abstract: In den letzten Jahren entwickelten sich die Chalkogenbindungen, bei denen die Bindung über nicht-kovalente Wechselwirkungen unter Beteiligung von Chalkogenzentren erfolgt, in zahlreichen Forschungsfeldern zu einer interessanten Alternative zu den weitverbreiteten Wasserstoffbrückenbindungen. Mittels quantenchemischer Berechnungen auf hohem Niveau konnte gezeigt werden, dass die Carbonyl...Tellurazol-Chalkogenbindung mindestens so stark wie eine konventionelle Wasserstoffbrückenbindung ist. Durch die Verwendung des Carbonyl...Tellurazol-Bindungsmotivs, das in Form von cyclischen Tellurazolpeptiden zum Einsatz kam, gelang uns das Design komplexer supramolekularer Netzwerke in der festen Phase. Röntgenstrukturanalysen belegen, dass die starre Struktur des Cyclopeptids auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist, während das supramolekulare Netzwerk durch Chalkogenbindungen zusammengehalten wird. Die Erscheinungsform des supramolekularen Netzwerks hängt vom verwendeten Peptid ab; sowohl lineare Stränge als auch bienenwabenartige supramolekulare organische Gerüstverbindungen (SOF) konnten beobachtet werden. Die einzigartige SOF-Struktur verfügt über zwei Kanäle, die mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen gefüllt sind, die entweder eingeschlossen oder frei beweglich sind.

Einleitung

Das Konzept der Chalkogenbindung^[1] rückte in den letzten Jahren in den Mittelpunkt intensiver Forschung.^[2–4] Es konnte gezeigt werden, dass Chalkogenbindungen in zahlreichen Forschungsfeldern zum Einsatz kommen können, z. B. beim Design und bei der Synthese molekularer Festkörperstrukturen,^[5–6,3] bei der molekularen Erkennung in Lö-

sung^[7–13] und bei der Katalyse.^[14–21,12] Systematische Untersuchungen der Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen^[22–31] belegen, dass Chalkogenbindungen stark von der Größe des Chalkogenatoms und den Substituenten am Akzeptor-Chalkogenatom abhängen.^[3,32–33] Tellurverbindungen^[34] mit elektronenziehenden Substituenten weisen die höchste Bindungsstärke auf.^[32] Anhand von Dimethylchalkogeniden als Modellverbindungen konnte gezeigt werden, dass die Natur des Donator-Chalkogenatoms keine signifikante Rolle im Hinblick auf die Stärke der Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkung spielt.^[32] Demzufolge finden sich starke Chalkogenbindungen insbesondere in elektronenarmen Tellurverbindungen wie Isotellurazoloxiden^[35,13] oder Telluradiazolen.^[10,36–37] Die Dimere und Oligomere, die durch diese tellurhaltigen Verbindungen gebildet werden, entstehen nicht nur im Festkörper, sondern auch in Lösung.^[13,36] Neben Isotellurazoloxiden und Telluradiazolen werden aktuell auch Tellurazole als vielversprechende Bausteine verwendet, um starke Chalkogenbindungen zu erhalten.^[38] Der Vorteil von 1,3-Benzotellurazolen ist, dass sie sowohl leicht zugänglich als auch recht stabil sind.^[39] Es konnte gezeigt werden, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Stickstoff- und den Telluratomen dieser Azole im Festkörper zur Bildung supramolekularer Stränge führen.^[38]

Hier beschreiben wir den Entwurf neuer molekularer Erkennungseinheiten, die auf Chalkogenbindungen basieren. Damit möglichst komplexe molekulare Systeme aufgebaut werden können, besteht die molekulare Erkennungseinheit aus zwei verschiedenartigen funktionellen Gruppen: eine Amid-Carbonylgruppe und eine Chalkogenazol-Einheit. Anhand quantenchemischer Berechnungen zeigen wir, dass sich die Stärke einer Chalkogenbindung zwischen der Carbonylgruppe eines Amids und dem Telluratom eines Chalkogenazols in der Größenordnung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Amidgruppe und dem Stickstoffatom eines Chalkogenazols befindet. Diese Carbonyl...Tellurazol-Erkennungseinheiten wurden auch verwendet, um komplexe supramolekulare Netzwerke zu entwickeln: Im Festkörper konnte die Bildung zweidimensionaler Stränge und bienenwabenartiger supramolekularer organischer Gerüstverbindungen (SOF)^[40–41] beobachtet werden.

[*] S. Mehrparvar, Dr. C. Wölper, Prof. Dr. G. Haberhauer
Institut für Organische Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 7, D-45117 Essen (Deutschland)
E-Mail: gebhard.haberhauer@uni-due.de

Prof. Dr. R. Gleiter

Organisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg (Deutschland)
E-Mail: rolf.gleiter@oci.uni-heidelberg.de

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202005374> zu finden.

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Ergebnisse und Diskussion

Intermolekulare C=O...E-Chalkogenbindung vs. intermolekulare Wasserstoffbrücken

Im ersten Schritt fand ein Vergleich der intermolekularen C=O...E-Chalkogenbindung mit der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Amid und einem Chalkogenazol mithilfe quantenchemischer Berechnungen statt. Als Modellsysteme verwendeten wir die nicht-substituierten Chalkogenazole **1** (E = O, S, Se und Te) und Acetamid **2** (siehe Schema 1a). Die Modellverbindungen **1** und **2** können zwei unterschiedliche intermolekulare Komplexe bilden: Einerseits können sie über eine N–H...N-Wasserstoffbrücke zwischen der Amidgruppe und dem Stickstoff des Chalkogenazols wechselwirken (Typ I), andererseits ist die Bildung einer C=O...E-Chalkogenbindung zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe von **2** mit dem Chalkogenatom von **1** möglich (Typ II in Schema 1a).

Für einen zusätzlichen Vergleich wurden zwei Dimere des Tellurazols **1d** in den Berechnungen berücksichtigt. Die Dimere weisen entweder eine N...Te-Chalkogenbindung (Typ III) oder eine Te...Te-Chalkogenbindung (Typ IV in Schema 1b) auf. Beide Wechselwirkungsarten konnten bereits im Festkörper beobachtet werden. Bis(methyltelluro)alkine zeigen beispielsweise relativ kurze Te...Te-Kontakte zwischen zwei benachbarten Molekülen, so dass es zu einer Stapelung mit Zickzackanordnung der Tellurzentren kommt.^[28] Im Festkörper bilden 1,3-Benzotellurazole strangähnliche polymere Strukturen aus, die auf N...Te-Chalkogenbindungen basieren.^[38]

Um die Strukturen der Komplexe **1-2** (Typ I und Typ II) und der Dimere **1d-1d** (Typ III und Typ IV) zu optimieren, wurden die Dichtefunktionalmethode B3LYP^[42–44] sowie die Doppelhybrid-Methode B2PLYP^[45] eingesetzt. Bei letzterer wird ein Teil der Korrelationsenergie mithilfe der Störungstheorie zweiter Ordnung berechnet.^[45] In beiden Fällen wurde die Dispersionswechselwirkung, die für diese Art von Komplexen essentiell ist,^[22,3,32] mittels der Dispersionskorrektur D3BJ^[46] berücksichtigt. Für die leichten Elemente C, H, N, O, S und Se wurde TZVP als Basissatz angewandt, während aug-cc-pVTZ-PP für Tellur benutzt wurde. Nachfolgende Frequenzanalysen zeigen, dass alle Strukturen Mi-

nima auf der Potentialhyperfläche darstellen. Zusätzlich wurden Single-Point-Rechnungen an den B2PLYP-optimierten Strukturen mithilfe von B2PLYP, CCSD^[47] und CCSD(T)^[48] durchgeführt. Als Basissätze wurden hierbei TZVP und aug-cc-pVTZ-PP verwendet. Um den Lösungsmittelleffekt zu bestimmen, erfolgten Single-Point-Rechnungen mittels SMD-Modell^[49] unter Anwendung der Methoden B2PLYP und CCSD. Als Lösungsmittel diente Wasser. Die berechneten Daten für die Strukturen der Komplexe **1-2** (Typ I und Typ II) sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet.

Hinsichtlich der Länge der N–H...N-Wasserstoffbrücke in den Komplexen **1-2** weist der Thiazolkomplex **1b-2** den kürzesten Abstand auf (Tabelle 1). Die Unterschiede zwischen den Längen der N–H...N-Bindungen belaufen sich jedoch nur auf maximal ca. 0.01 Å. Die Energien der N–H...N-Bindungen sind weitgehend unabhängig von der Art des Chalkogenatoms in den Komplexen **1a** bis **1d**. In Abhängigkeit von der verwendeten Methode betragen die Energien, die für die Wasserstoffbrücken in der Gasphase berechnet wurden, –8.3 bis –10.4 kcal mol^{–1} (Tabelle 2).

Ein komplett anderes Bild ergibt sich, wenn die C=O...E-Chalkogenbindungen zwischen den Azolen und den Amidinen betrachtet werden. Eine stabilisierende Chalkogenbindung wird nur für Thiazol, Selenazol und Tellurazol gefunden, wobei die Entfernung zwischen den Chalkogenzentren von S über Se zu Te abnimmt. Der berechnete C=O...S-Abstand beträgt beispielsweise 3.25 Å; für den Komplex **1d-2** wird ein Wert von 3.0 Å für die C=O...Te-Brückenbindung erhalten (Tabelle 1). Dementsprechend zeigen alle C=O...E-Wechselwirkungsenergien denselben Trend. Werden die CCSD(T)-

Tabelle 1: Berechnete intermolekulare N–H...N- und C=O...E-Abstände [Å] in den Komplexen **1-2** (Typ I und Typ II).

E	Typ	<i>d</i> (NH...N) ^[a]	<i>d</i> (NH...N) ^[b]	Typ	<i>d</i> (CO...E) ^[a]	<i>d</i> (CO...E) ^[b]
O	I	2.021	2.042			
S	I	2.009	2.032	II	3.246	3.247
Se	I	2.013	2.035	II	3.126	3.146
Te	I	2.014	2.039	II	3.010	2.997

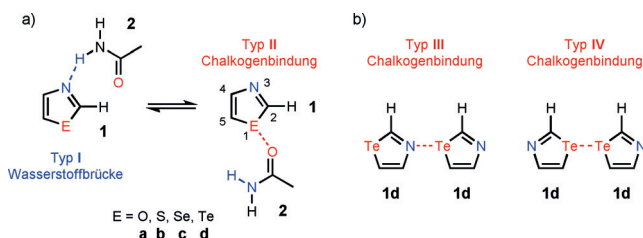
[a] B3LYP-D3BJ/TZVP,cc-pVTZ. [b] B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ.

Tabelle 2: Mittels verschiedener Methoden berechnete Bildungsenergien [kcal mol^{–1}] der Komplexe **1-2** basierend auf einer N–H...N-Wasserstoffbrücke (Typ I) und einer C=O...E-Chalkogenbindung (Typ II).

E	Typ	Δ <i>E</i> ^[a]	Δ <i>E</i> ^[b]	Δ <i>E</i> ^[c]	Δ <i>E</i> ^[d]	Δ <i>E</i> ^[e]	Δ <i>E</i> ^[f]	Δ <i>E</i> ^[g]
O	I	–10.4	–9.8	–8.8	–8.4	–9.0	–3.8	–1.5
S	I	–10.4	–9.9	–8.7	–8.5	–9.1	–3.9	–1.8
Se	I	–10.4	–9.8	–8.6	–8.4	–9.0	–4.0	–2.3
Te	I	–10.2	–9.6	–8.5	–8.3	–8.9	–3.9	–2.5
S	II	–5.5	–5.1	–4.5	–4.3	–4.7	–1.5	–1.1
Se	II	–6.2	–5.7	–4.9	–4.8	–5.3	–2.3	–1.7
Te	II	–7.8	–7.5	–6.1	–6.9	–7.6	–3.6	–3.7

[a] B3LYP-D3BJ/TZVP,cc-pVTZ. [b] B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ.

[c] B2PLYP-D3/cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ. [d] CCSD/TZVP,cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ. [e] CCSD(T)/TZVP,cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ. [f] B2PLYP-D3(Wasser als Lösungsmittel)/cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ. [g] CCSD(Wasser als Lösungsmittel)/TZVP,cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ.



Schema 1. a) Wechselwirkung zwischen 1,3-Chalkogenazol (**1**) und Acetamid (**2**) über eine N–H...N-Wasserstoffbrücke (Typ I) und eine C=O...E-Chalkogenbindung (Typ II). Im Fall der C=O...E-Chalkogenbindung tritt das freie Elektronenpaar der Carbonylgruppe mit dem σ*-Orbital der E–C(5)-Bindung in Wechselwirkung. b) Dimere des 1,3-Tellurazols (**1d**) basierend auf intermolekularen TeN- (Typ III) und Te...Te-Wechselwirkungen (Typ IV).

Daten zum Vergleich herangezogen, so ist die $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Te}$ -Bindungsenergie (**1d**: $-7.6\text{ kcal mol}^{-1}$) vom Betrag her um ungefähr 3 kcal mol^{-1} größer als die $\text{C}=\text{O}\cdots\text{S}$ -Wechselwirkungsenergie (**1b**: $-4.7\text{ kcal mol}^{-1}$). An dieser Stelle sei angemerkt, dass die $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Te}$ -Bindung in **1d** (Typ II) auf demselben Rechningsniveau (CCSD(T)) um 1.3 kcal mol^{-1} kleiner ist als die entsprechende $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Bindung in der Typ-I-Konformation von **1d**. Diese Daten wurden allerdings in der Gasphase erhalten. Um Lösungsmittelleffekte (SMD-Modell^[49]) ebenfalls zu berücksichtigen, wurden auch Rechnungen in Wasser durchgeführt. Hierdurch verlieren die elektrostatischen Komponenten ihre Bedeutung für den attraktiven Teil der Wechselwirkungsenergie. Dies führt gemäß den CCSD-Rechnungen dazu, dass die Komplexbildung von **1d** via $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Te}$ -Brücke (Typ II; $-3.7\text{ kcal mol}^{-1}$) energetisch stärker begünstigt wird als via $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Brücke (Typ I; $-2.5\text{ kcal mol}^{-1}$).

Im nächsten Schritt wollten wir prüfen, wie stark die Energie der $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Te}$ -Chalkogenbindung vom Abstand zwischen den beiden Chalkogenzentren abhängt. Dazu wurden verschiedene Modellberechnungen durchgeführt. Im ersten Fall wurde der Abstand zwischen dem Sauerstoff- und dem Telluratome variiert, während alle anderen Parameter der optimierten Struktur des Komplexes **1d** beibehalten wurden. Als Methoden kamen B3LYP-D3BJ und B2PLYP-D3 zum Einsatz. Die Kurven, die mithilfe dieser Berechnung erhalten wurden, werden in Abbildung 1 als B3LYP-D3BJ-(SP) und B2PLYP-D3(SP) bezeichnet. Im zweiten Fall wurde der Abstand zwischen dem Sauerstoff- und dem Telluratome auf gegebenen Werten fixiert, während alle anderen Parameter mittels B2PLYP-D3 optimiert wurden. Außerdem wurden Single-Point-Rechnungen mithilfe der CCSD(T)-Näherung durchgeführt. Die resultierenden Kurven (in Abbildung 1 B2PLYP-D3 und CCSD(T) genannt) gleichen sich sehr; sie zeigen alle einen flachen Bereich zwischen 2.8 und 3.2 Å . Dies bedeutet, dass eine Zu- oder Abnahme der Entfernung $d(\text{O}\cdots\text{Te})$ um 0.2 Å zu einer Reduktion der Bindungsstärke um maximal 5% führt, wenn bei einer idealen Entfernung

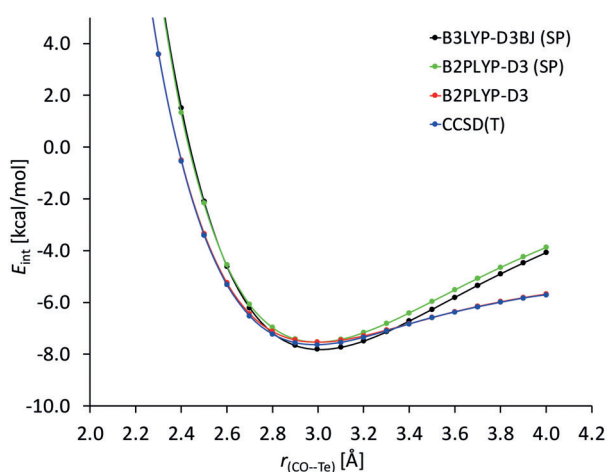


Abbildung 1. Mittels B2PLYP-D3 und CCSD(T) berechnete Potentialkurven für die Wechselwirkung zwischen 1,3-Tellurazol (**1d**) und Acetamid (**2**) über eine $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Te}$ -Chalkogenbindung (Typ II).

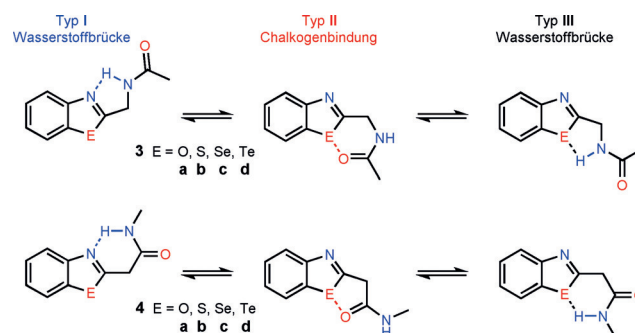
von 3.0 Å zwischen dem Sauerstoff- und dem Telluratome begonnen wird.

Es ist ebenfalls interessant, die $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Te}$ -Chalkogenbindung mit der $\text{N}\cdots\text{Te}$ - (Typ III) und der $\text{Te}\cdots\text{Te}$ -Chalkogenbindung (Typ IV) in den Dimeren von **1d** zu vergleichen (Schema 1b). Die berechneten Bindungsenergien (CCSD(T)) betragen $-6.8\text{ kcal mol}^{-1}$ für die Dimerisierung via $\text{N}\cdots\text{Te}$ -Bindung (Typ III) und $-5.2\text{ kcal mol}^{-1}$ für die Dimerisierung via $\text{Te}\cdots\text{Te}$ -Bindung (Typ IV). Folglich sind sie vom Betrag her etwas niedriger als die entsprechenden Werte für die $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Te}$ -Bindung (Typ II; $-7.6\text{ kcal mol}^{-1}$). Das zeigt, dass sich die Chalkogenbindung zwischen einem Tellurazol und einer Carbonylgruppe energetisch im selben Bereich befindet wie die entsprechende $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücke. Demzufolge sollten Tellurazole und Carbonylgruppen als Erkennungseinheiten in supramolekularen Systemen genutzt werden können.

Intramolekulare Chalkogenbindungen vs. intramolekulare Wasserstoffbrücken

In einem zweiten Schritt wollten wir prüfen, ob die $\text{C}=\text{O}\cdots\text{E}$ -Chalkogenbindungen mit intramolekular gebildeten $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ - und $\text{N}-\text{H}\cdots\text{E}$ -Wasserstoffbrücken konkurrieren können. Dazu wurden die beiden Modellsysteme **3** und **4** mittels quantenchemischer Modellrechnungen analysiert (Schema 2). Die Berechnungen erfolgten analog zur Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen (siehe oben). Die Struktur- und Energiedaten sind in den Tabellen 3 und 4 aufgelistet.

Die Rechnungen zeigen, dass die Benzoxazole **3a** und **4a** keine stabilisierenden $\text{C}=\text{O}\cdots\text{O}$ -Chalkogenwechselwirkungen aufweisen und infolgedessen nur als Konformere mit $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ - oder $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken vorliegen, wobei die Konformere **I** ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Bindung) in der Gasphase stabiler sind als die Konformere **III** mit $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Bindungen (Tabelle 4). In Wasser weisen die Konformere **I** und **III** nahezu dieselbe Energie auf. Für das Benzothiazol **3b** und das Benzoselenazol **4c** hängt die Gleichgewichtslage von der gewählten Methode und vom untersuchten Medium ab. Bei diesen beiden Systemen kann erwartet werden, dass die



Schema 2. Strukturstabilisierung durch $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken (Typ I; blaue Zentren), $\text{C}=\text{O}\cdots\text{E}$ -Chalkogenbindungen (Typ II; rote Zentren) und $\text{N}-\text{H}\cdots\text{E}$ -Wasserstoffbrücken (Typ III) in den Benzazolen **3** und **4**.

Tabelle 3: Berechnete N–H...N-, C=O...E- und N–H...E-Abstände [Å] in den Strukturen der Moleküle **3** und **4** unter Verwendung verschiedener Methoden.

	E	Typ	$d(\text{NH}\cdots\text{N})^{[a]}$	$d(\text{NH}\cdots\text{N})^{[b]}$	Typ	$d(\text{CO}\cdots\text{E})^{[a]}$	$d(\text{CO}\cdots\text{E})^{[b]}$	Typ	$d(\text{NH}\cdots\text{E})^{[a]}$	$d(\text{NH}\cdots\text{E})^{[b]}$
3a	O	I	2.314	2.310				III	2.656	2.634
3b	S	I	2.250	2.254	II	3.313	3.244			
3c	Se	I	2.255	2.256	II	3.167	3.126			
3d	Te	I	2.255	2.254	II	3.045	3.009			
4a	O	I	2.015	2.054				III	2.168	2.165
4b	S	I	2.084	2.108						
4c	Se	I	2.095	2.122	II	2.973	3.014			
4d	Te	I	2.131	2.183	II	2.882	2.894			

[a] B3LYP-D3B)/TZVP,cc-pVTZ. [b] B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ.

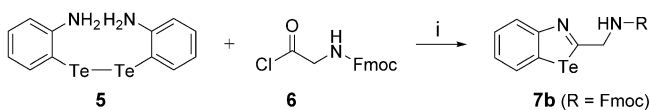
Tabelle 4: Energien [kcal mol^{−1}] der Konformere II (für **3b–d** und **4c,d**; C=O...E-Chalkogenbindungen) und der Konformere III (für **3a** und **4a**; N–H...E-Wasserstoffbrücken) relativ zu den Energien der Konformere I (N–H...N-Wasserstoffbrücken) berechnet mittels unterschiedlicher Methoden.

	E	$\Delta E^{[a]}$	$\Delta E^{[b]}$	$\Delta E^{[c]}$	$\Delta E^{[d]}$	$\Delta E^{[e]}$	$\Delta E^{[f]}$	$\Delta E^{[g]}$
3a	O	1.36	1.82	2.31	1.50	1.20	0.42	−0.32
3b	S	0.22	−0.23	0.04	−0.25	−0.79	−1.37	−1.66
3c	Se	−0.66	−1.07	−0.76	−0.98	−1.59	−1.11	−1.23
3d	Te	−2.27	−3.02	−2.71	−3.41	−4.29	−2.16	−2.91
4a	O	3.12	1.97	2.11	1.51	1.58	−0.31	−0.78
4c	Se	1.73	1.60	1.54	1.11	1.26	−0.21	−0.44
4d	Te	−0.56	−0.74	−0.92	−1.33	−1.23	−1.82	−2.14

[a] B3LYP-D3B)/TZVP,cc-pVTZ. [b] B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ. [c] B2PLYP-D3/cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ. [d] CCSD/TZVP,cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ. [e] CCSD(T)/TZVP,cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ. [f] B2PLYP-D3(Wasser als Lösungsmittel)/cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ. [g] CCSD(Wasser als Lösungsmittel)/TZVP,cc-pVTZ//B2PLYP-D3/TZVP,cc-pVTZ.

beiden stabilisierenden Effekte (Chalkogenbindung vs. N–H...N-Wasserstoffbrücke) nahezu ausgewogen sind. Im Fall des Benzoselenazols **3c** und der Benzotellurazole **3d** und **4d** sind die Konformere II, die durch C=O...E-Wechselwirkungen stabilisiert werden, energetisch günstiger als die Konformere I mit N–H...N-Wasserstoffbrücken. Die größte Differenz besteht zwischen den Benzotellurazol-Konformeren **3d** und beträgt −4.3 kcal mol^{−1} in der Gasphase (CCSD(T)) und −2.9 kcal mol^{−1} in Wasser (CCSD). Dementsprechend erwarten wir bei den Benzotellurazolen **3d** und ähnlichen Systemen eine klare Präferenz intramolekularer Chalkogenbindungen gegenüber intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob die C=O...Te-Chalkogenbindungen, die mithilfe der oben genannten Berechnungen vorhergesagt wurden, experimentell bestätigt werden können. Wir wählten die Benzotellurazole **7a** (R = Moc; **7b**: R = Fmoc) als Testsysteme (Schema 3 und Tabelle S1). Die Berechnung des Modellsystems **7a** (R = Moc) zeigt, dass die Energiedifferenz zwischen den Konformeren des Carbamats **7a** jener entspricht, die man für die Konformere des Amids **3d** gefunden hat (siehe Tabelle S2).

**Schema 3.** Synthese des Benzotellurazols **7b**. Reaktionsbedingungen: i) H₃PO₂, HCl_{conc.}, EtOH, THF, Δ, 43 %.

In beiden Fällen ist das Konformer mit der C=O...Te-Chalkogenbindung stabiler als die Struktur, die eine N–H...N-Wasserstoffbrücke aufweist. Die Modellverbindung **7b** (R = Fmoc) kann – in Analogie zu einer bekannten Versuchsvorschrift^[50] – aus dem Ditellurid **5** synthetisiert werden und ist dem Modellsystem **3d** sehr ähnlich, bei dem eine intramolekulare C=O...Te-Chalkogenbindung gegenüber einer intramolekularen N–H...N-Wasserstoffbrücke deutlich bevorzugt wird.

Um die Struktur von **7b** im Festkörper zu untersuchen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall durchgeführt. In der asymmetrischen Einheit befinden sich vier Moleküle (Abbildung 2). Die Benzotellurazolringe sind über zwei verschiedenen Positionen fehlgeordnet, wobei das Besetzungsverhältnis der Fehlordnung etwa 1:2 beträgt. Aufgrund dieser Fehlordnung müssen die ermittelten Abstandswerte mit Vorsicht interpretiert werden. In allen vier Molekülen sind die Carbonylgruppen so orientiert, dass sie eine Chalkogenbindung zu den Telluratomen ausbilden können. Die C=O...Te-Abstände betragen 3.262(10) Å, 3.309(9) Å, 3.251(11) Å sowie 3.428(11) Å, was eindeutig auf das Vorliegen von C=O...Te-Brücken zurückzuführen ist. Zusätzlich zu den intramolekularen C=O...Te-Wechselwirkungen existieren Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen zwischen den Telluratomen; die Te...Te-Abstände betragen 3.410(5), 3.592(5), 3.611(5), 3.622(6) und 3.574(7) Å. Sie sind deutlich geringer als die Summe der van-der-Waals-Radien zweier Telluratome (4.12 Å).^[51–52] Hier kann spekuliert werden, dass die konkurrierende Bildung von C=O...Te- und Te...Te-Wechselwirkungen

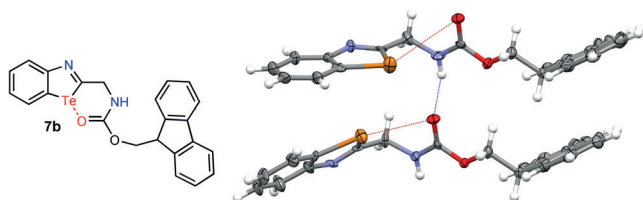


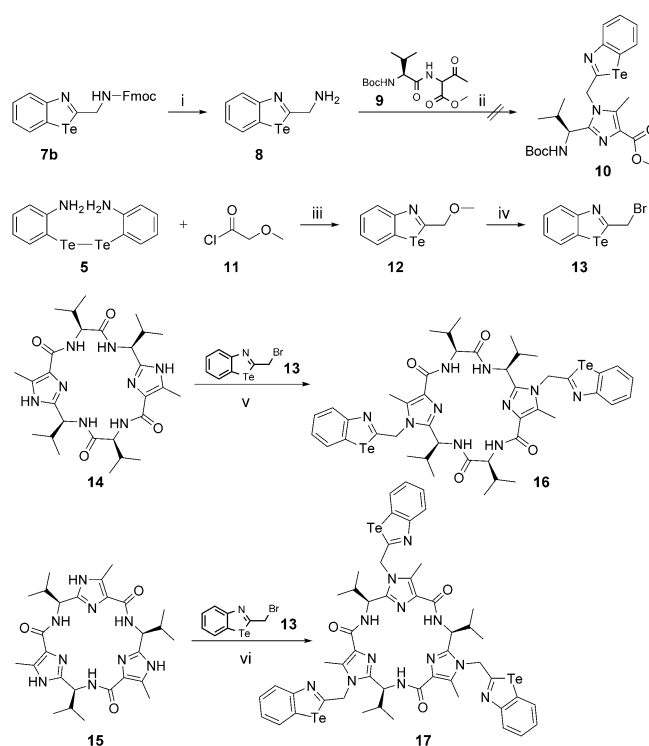
Abbildung 2. Formel (links) und Struktur (rechts) des Benzotellurazols **7b** im Festkörper. Von den vier unabhängigen Molekülen, die in der asymmetrischen Einheit gefunden wurden, sind nur zwei abgebildet. Die Nebenkompenten der Fehlordnung wurden der Übersicht halber weggelassen. Die Thermal ellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Die Wasserstoffatome wurden als Kugeln mit willkürlichen Radien gezeichnet.

gen den Grund für die Fehlordnung darstellt. Des Weiteren existieren intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Carbamat-Einheiten. Dieses Beispiel zeigt, dass die Bildung einer C=O...Te-Bindung gegenüber einer Wasserstoffbrückenbindung favorisiert werden kann, wenn entsprechende geometrische Bedingungen vorliegen.

Intermolekulare Chalkogenbindung als strukturbildende Einheit

Basierend auf diesen vielversprechenden Ergebnissen versuchten wir, die C=O...Tellurazol-Chalkogenbindung als Erkennungseinheit für intermolekulare Wechselwirkungen zu verwenden. Zu diesem Zweck wurden die cyclischen Peptide **16** und **17** synthetisiert (Schema 4), die über zwei unterschiedliche Bereiche verfügen: Das Innere der Makrocyclen wird von den Stickstoffatomen der Imidazole, d. h. von freien Elektronenpaaren, und den Wasserstoffatomen der Amidbindungen dominiert, die ein selbstkomplementäres Wasserstoff-Donator-Akzeptor-Muster bilden.^[53–54] Die äußere Sphäre der Makrocyclen besteht aus den Carbonylgruppen der Amide und Benzotellurazol-Einheiten, die über eine Methylengruppe an die Stickstoffatome gebunden sind. Diese nach außen stehenden funktionellen Gruppen sollten intra- oder intermolekulare Wechselwirkungen ausbilden können.

Für die Synthese der cyclischen Peptide **16** und **17** wollten wir den Imidazolbaustein **10** mithilfe des Amidoketons **9** und dem entsprechenden Amin **8** synthetisieren (Schema 4). Letzteres kann durch die Entschützung von **7b** erhalten werden. Das Imidazol **10** kann anschließend zu den gewünschten Makrocyclen **16** und **17** oligomerisiert werden. Obwohl wir verschiedene Reaktionsbedingungen testeten, gelang es uns nicht, den gewünschten Imidazolbaustein **10** zu isolieren. Ob das Imidazol **10** unter den Reaktionsbedingungen instabil war oder sich nicht bildete, war nicht bestimmbar. Wir nehmen an, dass die sauren Bedingungen und die hohen Temperaturen, die für die Cyclisierung zum Imidazol-Ring notwendig sind, zu einer Zersetzung der Benzotellurazol-Einheit führen. Um diese Bedingungen zu vermeiden, verfolgten wir eine alternative Synthesestrategie, mit deren Hilfe die Einführung der Benzotellurazol-Einheit im letzten Syntheseschritt über eine Alkylierung der cyclischen Peptide **14** und **15** mit Bromid **13** gelang (Schema 4). Letzteres kann in zwei Schritten und in guten Ausbeuten aus dem Ditellurid **5** und dem Säurechlorid **11** gewonnen werden (Schema 4). Die



Schema 4. Synthese der cyclischen Peptide **16** und **17** mit zwei bzw. drei Benzotellurazol-Einheiten. Reaktionsbedingungen: i) Piperidin, DMF, 56%; ii) CF₃COOH, Xylol, Δ; iii) H₃PO₄, HCl_{conc.}, EtOH, THF, Δ, 46%; iv) BBr₃, DCM, 74%; v) Cs₂CO₃, CH₃CN, 28%; vi) Cs₂CO₃, CH₃CN, 36%.

cyclischen Peptide **14** und **15**, die für diesen Ansatz benötigt werden, wurden bereits für das Design molekularer Motoren^[55–57] und supramolekularer Systeme^[58–59] verwendet und können mithilfe bekannter Vorschriften^[60–61,53] synthetisiert werden. Die Alkylierungsreaktion der cyclischen Peptide **14** und **15** mit Bromid **13** führte zu den Zielmolekülen **16** und **17** in recht guten Ausbeuten.

Die Untersuchung der Struktur der Makrocyclen **16** und **17** ergab, dass das Peptidgerüst in Lösung und im Festkörper eine ähnliche Konformation einnimmt wie die Peptide ohne Benzotellurazol-Einheit (siehe Hintergrundinformationen). Letztere bilden polare selbstkomplementäre Wasserstoff-Donator-Akzeptor-Strukturen.^[62,53–54]

Um die Strukturen der cyclischen Peptide **16** und **17** im Festkörper zu untersuchen, versuchten wir, die Moleküle in verschiedenen Lösungsmittelgemischen zu kristallisieren. Wir erhielten dunkelgelbe bis bräunliche Kristalle der Peptide **16** und **17**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Im Fall von **16** wurden die Kristalle aus einem Dichlormethan-Methanol-Gemisch erhalten; für das cyclische Peptid **17** wurde eine Mischung aus Dichlormethan und Diethylether verwendet. Die Festkörperstruktur des Cyclopeptids **16** ist in den Abbildungen 3 und S6 aufgeführt. Die Moleküle bilden im Festkörper Stränge, wobei die einzelnen Stränge relativ zueinander so verdreht sind, dass die Einbuchtung, die in einem Strang entsteht, durch die Ausbuchtung eines anderen Stranges ausgefüllt wird. Dadurch wird ein Maximum stabilisierender Wechselwirkungen zugelassen. Zwischen den aufgereihten Cyclopeptidmolekülen befindet

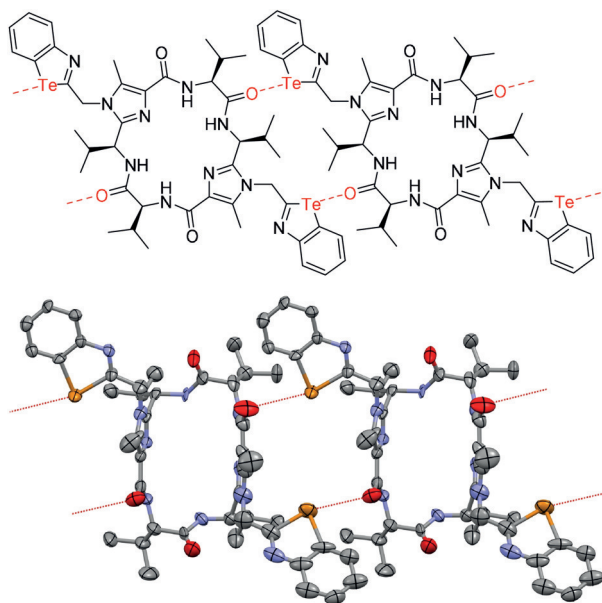


Abbildung 3. Schematische Abbildung der Wechselwirkung (oben) und der molekularen Strukturen (unten) zweier Moleküle **16** im Festkörper. Die Chalkogenbindungen $R_2C=O \cdots Te$ zwischen den Molekülen werden durch rotgestrichelte Linien dargestellt. Die Abstände $d(CO \cdots Te)$ betragen 3.173(15) Å und 3.241(19) Å. Die Thermalellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Alle Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersicht halber weggelassen.

sich eine hohe Anzahl von Wassermolekülen (Abbildung S1). Diese lagern in der Nähe der inneren Sphäre der Cyclopeptidringe und bilden Wasserstoffbrücken zu den Carbonylgruppen und Amidprotonen des Peptidrings aus. Wie erwartet zeigen die Stickstoffatome der Imidazole mit ihren freien Elektronenpaaren sowie die Wasserstoffatome der Amide ins Innere des Makrocyclus und formen einen Kranz aus Wasserstoffbrücken. Die Wasserstoffbrücken sind geometrisch nahezu senkrecht zu den Chalkogenbindungen und teilen sich mit diesen die Amidgruppen. Die Diederwinkel $\theta(Te-O-H-N)$ betragen hierbei 104° und 108° . Ein analoges Phänomen wurde bereits in Halogen-Bindungsstudien mit Peptiden beobachtet.^[63–64] Die Halogenbindungen befinden sich senkrecht zum Wasserstoffbrückennetzwerk, sodass das Bindungsmuster der Wasserstoffatome unverändert bleibt.

Die Stränge selbst werden durch $C=O \cdots$ Tellurazol-Chalkogenbindungen zusammengehalten. Dabei verfügt jeder Cyclus über vier dieser Bindungen; jeweils zwei werden zu den beiden benachbarten Cyclen ausgebildet. Die schematische Darstellung dieser Wechselwirkungen und die Strukturen zweier Moleküle **16** im Festkörper sind in Abbildung 3 aufgeführt. Die Abstände zwischen den $C=O \cdots Te$ -Bindungen betragen 3.173(15) Å und 3.241(19) Å und sind demzufolge signifikant geringer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.58 Å).^[51–52] Basierend auf den Rechnungen für das Modellsystem **1d-2** (Abbildung 1) kann angenommen werden, dass ein Molekül **16** durch die vier $C=O \cdots Te$ -Bindungen mit einer Energie von etwa 28 kcal mol^{-1} im Strang gehalten wird; d. h. die $C=O \cdots Te$ -Bindungen sind von elementarer Bedeutung für die Strangbildung.

Ein komplett anderes Bild ergibt sich für den Cyclus **17**. Hierfür wird ein dreidimensionales Netzwerk gefunden. Wird die Struktur von **17** im Festkörper entlang der 3-Achse betrachtet, kann eine bienenwabenartige Struktur beobachtet werden (Abbildung 4). Im Gegensatz zu einer klassischen Bienenwabenstruktur verfügt die Molekülformation jedoch über zwei Arten von Kanälen: einen großen, der durch die 6₃-Achse, und einen kleinen, der durch die 3-Achse gebildet wird. Beide sind mit fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen gefüllt. Die Lösungsmittelmoleküle im großen Kanal sind Dichlormethan und Diethylether. Im kleinen Tunnel befindet sich nur Diethylether. Aufgrund der Fehlordnung ist eine exakte Bestimmung der Orientierung der Lösungsmittelmoleküle nicht möglich. Der große Kanal hat einen ungefähren Durchmesser von 9 Å und wird durch die Benzotellurazol-Einheiten sowie die Teile des Peptidsystems geformt, die nach außen zeigen. Der deutlich kleinere Kanal entsteht durch die Benzotellurazole und die Teile des Peptidsystems, die ins Innere ragen. Ein genauerer Blick auf den kleinen Tunnel zeigt, dass sein Durchmesser nicht über die gesamte Kanallänge gleichgroß ist, sondern zwischen 4 und 6 Å schwankt. Die Verengung ist auf die in den Makrocyclus eindringenden Stickstoffatome der Imidazole und die Wasserstoffatome der Amide zurückzuführen, die ein selbstkomplementäres Wasserstoff-Donator-Akzeptor-Muster bilden. Infolgedessen sind die Lösungsmittelmoleküle in den kleinen Kanälen vermutlich nicht frei beweglich, sondern ihr Aufenthalt ist auf eine kleine Kammer begrenzt. Hingegen spricht der fast doppelt so große Durchmesser der großen Kanäle dafür, dass eine freie Bewegung der Lösungsmittelmoleküle entlang der Kanäle möglich sein könnte.

Eine Analyse der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen **17** in der Festkörperstruktur zeigt, dass die Bienenwaben durch Carbonyl $\cdots$ Tellurazol-Chalkogenbindungen entstehen, die sich nahezu senkrecht zu den Wasserstoffbrücken innerhalb des Makrocyclus befinden. Die Diederwinkel $\theta(Te-O-H-N)$ betragen -80° . Aufgrund der Symmetrie im Kristall bildet jedes Molekül **17** sechs $C=O \cdots Te$ -Bindungen mit einem identischen $C=O \cdots Te$ -Abstand von 3.178(3) Å aus. Dieser Wert weicht nur leicht vom idealen Abstand von 3.0 Å für die Wechselwirkung zwischen einem Tellurazol und der Carbonylgruppe von Acetamid ab (siehe oben). Gemäß den Berechnungen führt eine Verlängerung der Bindung um 0.18 Å zu einer Reduktion der anziehenden Wechselwirkungsenergie von $-7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf $-7.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Folglich ist die Abweichung von einer idealen Wechselwirkung sehr gering.

Die $C=O \cdots Te$ -Brücken in der Bienenwabenstruktur von **17** werden zwischen Molekülen ausgebildet, die in verschiedenen Schichten liegen (siehe Abbildung 5). Ein Molekül interagiert mit drei Molekülen der darüberliegenden Schicht über seine Telluratom der Benzotellurazole und mit drei Molekülen der darunterliegenden Schicht über seine drei Carbonylgruppen. Dieses Bindungsmuster generiert das beschriebene wabenartige System im Festkörper.

Eine Modifikation der Größe der Kanäle sollte in Zukunft durch eine Veränderung der Größe des Makrocyclus und die Art der Verbindung zwischen dem Makrocyclus und der Benzotellurazol-Einheit möglich sein: Eine Vergröße-

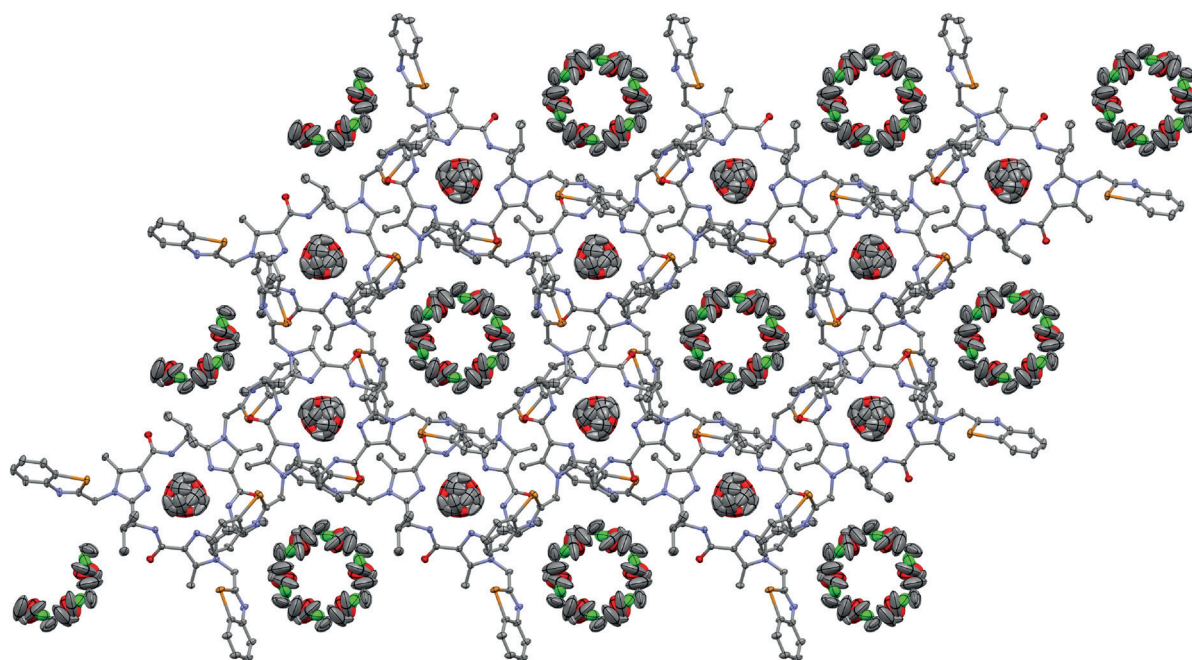


Abbildung 4. Draufsicht auf die Bienenwabenstruktur im Festkörper von **17**. Die Thermal ellipsoids sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Alle Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersicht halber weggelassen.

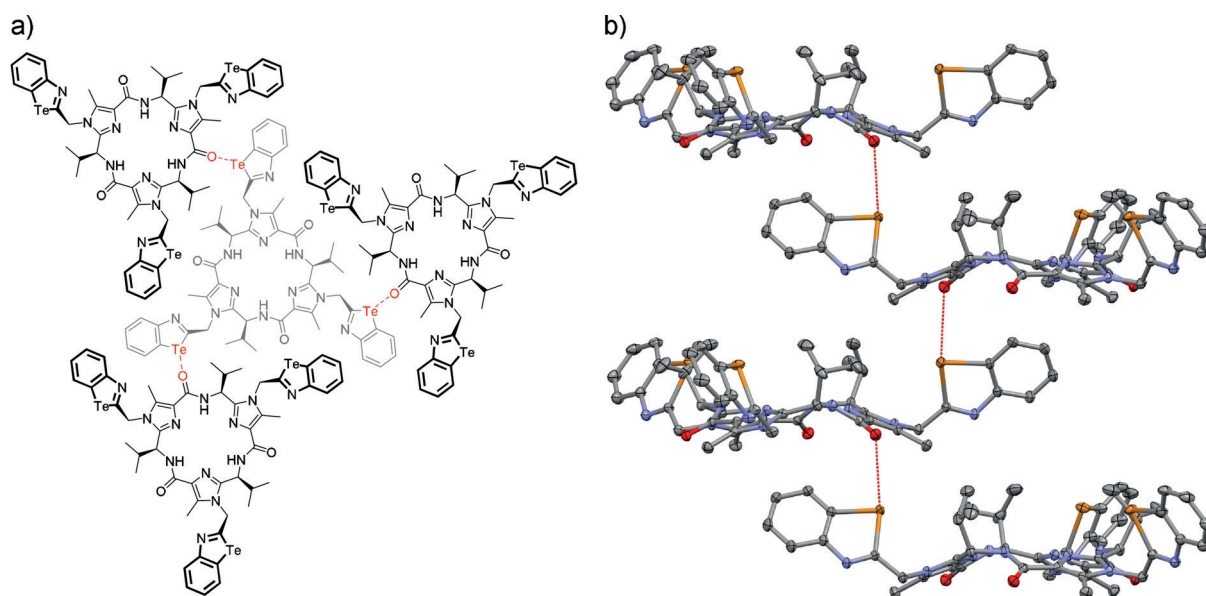


Abbildung 5. a) Schematische Darstellung der Chalkogenbindungen ($R_2C=O \cdots Te$) zwischen vier Molekülen **17** im Festkörper (Blick parallel zur *c*-Achse). Die drei äußeren Moleküle (in Schwarz gezeichnet) befinden sich in einer höheren Schicht als das zentrale Molekül (in Grau gezeichnet). b) Wechselwirkungen zwischen vier Schichten von **17** im Festkörper (Blick senkrecht zur *c*-Achse). Die angezeigten Abstände $d(CO \cdots Te)$ betragen 3.178(3) Å. Die Thermal ellipsoids sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. Alle Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersicht halber weggelassen.

rung des Makrocyclus sollte zu einer Aufweitung beider Kanaltypen führen; wird hingegen die Verbindung zwischen dem Makrocyclus und dem Benzotellurazol verändert, sollte dies nur Auswirkungen auf den Durchmesser des großen Kanals haben.

Zusammenfassung

Wir konnten zeigen, dass die Carbonyl $\cdots$ Tellurazol-Chalkogenbindung als Erkennungseinheit genutzt werden kann. Laut quantenchemischer Rechnungen (CCSD(T)) beträgt die Energie dieser $C=O \cdots Te$ -Bindungen etwa $-7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Der Abstand zwischen dem Sauerstoff- und dem Telluratome in dieser Chalkogenbindung ist etwa 3.0 Å. Eine Abweichung

von 0.2 Å vom idealen Bindungsabstand führt zu einer Verringerung der Bindungsstärke von nur 5%; d.h. in der Potentialkurve dieses Bindungstyps existiert ein flacher Bereich zwischen 2.8 und 3.2 Å. Das Bindungsmotiv konnten wir nutzen, um im Festkörper komplexe supramolekulare Netzwerke mittels Tellurazol-substituierter cyclischer Peptide zu entwerfen. In einem Fall enthält der Tellurazol-substituierte Makrocyclus zwei Benzotellurazol-Einheiten und bildet Stränge aus, die durch C=O...Te-Brücken zusammengehalten werden. Im anderen Fall kann eine bienenwabenartige supramolekulare organische Gerüstverbindung (SOF) beobachtet werden, die durch Carbonyl...Tellurazol-Chalkogenbindungen gebildet wird. Die Bienenwabenstruktur verfügt über zwei unterschiedliche Typen von Kanälen, die mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen gefüllt sind. In Zukunft soll dieses Konzept dazu dienen, SOFs zu erhalten, die auf Carbonyl...Tellurazol-Chalkogenbindungen basieren und sowohl permanente als auch größenkontrollierbare Kanäle enthalten.

Hintergrundinformationen

Abbildungen, Synthesen der neuen Verbindungen, Details zu den Rechnungen, kartesische Koordinaten und absolute Energien für alle berechneten Verbindungen, Kristallstrukturdaten sowie ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der neuen Verbindungen. Die Hinterlegungsnummern 1995939 (7b), 1995940 (16) und 1995941 (17) erlauben Zugriff auf die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Access-Structures-Service des Cambridge Crystallographic Data Centre und des Fachinformationszentrums Karlsruhe erhältlich: www.ccdc.cam.ac.uk/structures.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG; HA 2973/15-1) unterstützt. S.M. dankt der DAAD für sein Stipendium sowie finanzielle Unterstützung. Die Autoren danken Dr. Silvia Ernst für die Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Chalkogenbindung · DFT-Rechnungen · Selbstorganisation · Supramolekulare organische Gerüstverbindungen

- [1] C. B. Aakeroy, D. L. Bryce, G. R. Desiraju, A. Frontera, A. C. Legon, F. Nicotra, K. Rissanen, S. Scheiner, G. Terraneo, P. Metrangola, G. Resnati, *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 1889.
- [2] L. Vogel, P. Wonner, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1880–1891; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1896–1907.
- [3] R. Gleiter, G. Haberhauer, D. B. Werz, F. Rominger, C. Bleiholder, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2010–2041.
- [4] K. Selvakumar, H. B. Singh, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 7027–7042.
- [5] N. Biot, D. Bonifazi, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 2904–2913.
- [6] P. Scilabra, G. Terraneo, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1313–1324.
- [7] E. Navarro-García, B. Galmés, M. D. Velasco, A. Frontera, A. Caballero, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4706–4713.
- [8] A. Borissov, I. Marques, J. Y. C. Lim, V. Félix, M. D. Smith, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 4119–4129.
- [9] L. Chen, J. Xiang, Y. Zhao, Q. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7079–7082.
- [10] L.-J. Riwar, N. Trapp, K. Root, R. Zenobi, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 17259–17264; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 17506–17512.
- [11] J. Y. C. Lim, I. Marques, A. L. Thompson, K. E. Christensen, V. Félix, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3122–3133.
- [12] S. Benz, M. Macchione, Q. Verole, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9093–9096.
- [13] P. C. Ho, P. Szydlowski, J. Sinclair, P. J. W. Elder, J. Kübel, C. Gendy, L. M. Lee, H. Jenkins, J. F. Britten, D. R. Morim, I. Vargas-Baca, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11299.
- [14] W. Wang, H. Zhu, L. Feng, Q. Yu, J. Hao, R. Zhu, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3117–3124.
- [15] P. Wonner, T. Steinke, L. Vogel, S. M. Huber, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 1258–1262.
- [16] C. M. Young, A. Elmi, D. J. Pascoe, R. K. Morris, C. McLaughlin, A. M. Woods, A. B. Frost, A. de la Houpliere, K. B. Ling, T. K. Smith, A. M. Z. Slawin, P. H. Willoughby, S. L. Cockcroft, A. D. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3705–3710; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3734–3739.
- [17] K. Strakova, L. Assies, A. Goujon, F. Piazzolla, H. V. Humeniuk, S. Matile, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 10977–11005.
- [18] W. Wang, H. Zhu, S. Liu, Z. Zhao, L. Zhang, J. Hao, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9175–9179.
- [19] P. Wonner, A. Dreger, L. Vogel, E. Engelage, S. M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16923–16927; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17079–17083.
- [20] S. Benz, A. I. Poblador-Bahamonde, N. Low-Ders, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5408–5412; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 5506–5510.
- [21] K. T. Mahmudov, M. N. Kopylovich, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10121–10138.
- [22] R. Gleiter, G. Haberhauer, F. Rominger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 3846–3853.
- [23] D. J. Pascoe, K. B. Ling, S. L. Cockcroft, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15160–15167.
- [24] T. Niksch, H. Görls, M. Friedrich, R. Oilunkaniemi, R. Laitinen, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 74–94.
- [25] J. S. Murray, P. Lane, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2009**, *15*, 723–729.
- [26] J. S. Murray, P. Lane, T. Clark, P. Politzer, *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1033–1038.
- [27] R. Gleiter, D. B. Werz, B. J. Rausch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2676–2683.
- [28] D. B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *Organometallics* **2003**, *22*, 843–849.
- [29] T. H. Staeb, R. Gleiter, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2815–2822.
- [30] D. B. Werz, R. Gleiter, F. Rominger, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10638–10639.
- [31] D. B. Werz, T. H. Staeb, C. Benisch, B. J. Rausch, F. Rominger, R. Gleiter, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 339–342.
- [32] C. Bleiholder, R. Gleiter, D. B. Werz, H. Köppel, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2249–2260.

- [33] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2666–2674.
- [34] T. Chivers, R. S. Laitinen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1725–1739.
- [35] P. C. Ho, J. Rafique, J. Lee, L. M. Lee, H. A. Jenkins, J. F. Britten, A. L. Braga, I. Vargas-Baca, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6570–6579.
- [36] G. E. Garrett, G. L. Gibson, R. N. Straus, D. S. Seferos, M. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4126–4133.
- [37] A. F. Cozzolino, I. Vargas-Baca, S. Mansour, A. H. Mahmoudkhani, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3184–3190.
- [38] A. Kremer, A. Fermi, N. Biot, J. Wouters, D. Bonifazi, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5665–5675.
- [39] W. E. Smith, D. V. Franklin, K. L. Goutierrez, F. R. Fronczek, F. A. Mautner, T. Junk, *Am. J. Heterocycl. Chem.* **2019**, *5*, 49–54.
- [40] I. Hisaki, C. Xin, K. Takahashi, T. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11160–11170; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 11278–11288.
- [41] J. Tian, L. Chen, D.-W. Zhang, Y. Liu, Z.-T. Li, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6351–6362.
- [42] B. Miehl, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [43] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [44] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [45] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034108.
- [46] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [47] J. Čížek, *Adv. Chem. Phys.* **1969**, *14*, 35–89.
- [48] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910–1918.
- [49] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [50] P. R. Mallikarachy, H. O. Brotherton, F. R. Fronczek, T. Junk, *J. Heterocycl. Chem.* **2005**, *42*, 243–247.
- [51] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [52] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, **1960**.
- [53] G. Haberhauer, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3209–3218.
- [54] G. Haberhauer, F. Rominger, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6335–6338.
- [55] G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6415–6418; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6539–6543.
- [56] G. Haberhauer, C. Kallweit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2418–2421; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2468–2471.
- [57] G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3635–3638; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3691–3694.
- [58] G. Haberhauer, Á. Pintér, S. Woitschetzki, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2945.
- [59] G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9286–9289; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9474–9477.
- [60] G. Haberhauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4397–4399; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4476–4479.
- [61] G. Haberhauer, T. Oeser, F. Rominger, *Chem. Commun.* **2004**, 2044–2045.
- [62] G. Haberhauer, C. Kallweit, C. Wölper, D. Bläser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7879–7882; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8033–8036.
- [63] R. K. Rowe, P. S. Ho, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2017**, *73*, 255–264.
- [64] A. R. Voth, P. Khuu, K. Oishi, P. S. Ho, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 74–79.

Manuskript erhalten: 13. April 2020

Akzeptierte Fassung online: 12. Juni 2020

Endgültige Fassung online: 28. Juli 2020