

**Metall-organische Käfigverbindungen**Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 19344–19351

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202008439

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202008439

Ein Methodenrepertoire für die paramagnetische NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von paramagnetischen/Spin-Crossover-Komplexen und Metall-organischen Käfigverbindungen

Marc Lehr, Tobias Paschelke, Eicke Trunpf, Anna-Marlene Vogt, Christian Näther, Frank D. Sönnichsen und Anna J. McConnell*

Abstract: Paramagnetische Zentren erschweren aufgrund von großen paramagnetischen Verschiebungen und kurzen Relaxationszeiten die Analytik in Lösung mittels NMR Spektroskopie. Die NMR-Analytik von paramagnetischen Komplexen ist damit im Vergleich zu diamagnetischen Komplexen deutlich limitierter und stützt sich oftmals auf theoretische Modelle und Berechnungen. Wir präsentieren hier eine „Werkzeugkiste“ für 1D (^1H , Protonen-gekoppelt ^{13}C , ^{13}C mit selektiver Protonen-Entkopplung, Sättigungs-NOE) und 2D (COSY, NOESY, HMQC) paramagnetische NMR-Methoden, die eine bisher beispiellose Strukturaufklärung bietet und in manchen Fällen zusätzliche strukturelle Informationen liefert, welche in diamagnetischen Analoga nicht beobachtet werden könnten. Durch die Charakterisierung von mononuklearen Co^{II} - und high-spin Fe^{II} -Komplexen und einer Co_4L_6 -Käfigverbindung zeigen wir, dass die Techniken vielseitig und in verschiedenen Bereichen einsetzbar sind, beispielsweise in der Koordinationschemie, für Spin-Crossover-Komplexe und in der supramolekularen Chemie.

Einleitung

NMR-spektroskopische Methoden sind unverzichtbar für die Strukturaufklärung von verschiedensten Makromolekülen, wie Proteinen,^[1] supramolekularen Architekturen,^[2] einschließlich Einschlussstrukturen,^[3] Metall-organischen Käfigverbindungen^[4] und topologisch komplexen Molekülen.^[5] Die Strukturaufklärung diamagnetischer Verbindungen und Komplexe ist dank etablierter 1D und 2D NMR-Methoden

weitgehend unproblematisch. Für paramagnetische Verbindungen und Komplexe hingegen ist dies nicht ohne weiteres möglich.

Paramagnetische NMR-Spektroskopie^[6] ist zentraler Bestandteil verschiedenster Disziplinen wie chemischer und struktureller Biologie für die Untersuchung der Struktur, Dynamik und Interaktion von Proteinen,^[1b,c,7] Analyse von Spin-Zustands Populationen in Spin-Crossover-Verbindungen,^[8] strukturelle Charakterisierung von paramagnetischen Komplexen^[9] und supramolekularer Architekturen.^[4b,10] Die Datenerfassung und Interpretation von paramagnetischen Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie ist aufgrund der großen paramagnetischen Verschiebungen, kurzer Relaxationszeiten und Linienverbreiterung anspruchsvoll: Pulsprogramme mit langen oder mehrfachen Pulsen sind nicht geeignet, da bedingt durch die paramagnetischen Zentren die Probe oftmals bereits vor der Datenerfassung relaxiert,^[6b] gleichmäßige Anregung über die größere spektrale Breite ist erschwert; einige Signale können aufgrund sehr kurzer Relaxationszeiten und großer Linienbreite nicht beobachtet werden,^[6c] strukturelle Informationen anhand der chemischen Verschiebung und der J -Kopplung gehen verloren.^[6c,9a,10a] Desweiteren haben die aktuell verwendeten Methoden zur spektralen Auswertung Limitierungen; sie stützen sich häufig auf die Verfügbarkeit von theoretischen Modellen^[6b,9b,11] oder auf aus Röntgenkristallstrukturanalyse gewonnenen Daten, welche mittels der Solomon-Gleichung zur Korrelation der T_1 -Relaxationszeiten mit den Metall-Proton Abständen genutzt werden.^[4b,10b,d] Für die Charakterisierung in Lösung bedeutet dies, dass häufig nur ^1H -NMR-Spektren erhalten werden können, welche sich nur unvollständig oder nicht eindeutig auswerten lassen.

Paramagnetische NMR-Spektroskopie bietet jedoch auch einige Vorteile gegenüber diamagnetischer NMR-Spektroskopie: die chemische Verschiebung über einen größeren Bereich sorgt dafür, dass eine Überlappung der Signale weniger wahrscheinlich wird, da die Signale insgesamt über eine größere spektrale Breite verteilt sind;^[10c] die schnellen Relaxationszeiten verringern die Akquisitionszeiten und Wiederholungswartezeit, wodurch die tatsächliche Messzeit an den Spektrometern deutlich kürzer ausfällt als bei vergleichbaren Messungen diamagnetischer Verbindungen.^[4b,6b,12] Die Zeitersparnis kann alternativ eingesetzt werden, um eine höhere Sensitivität der Detektion durch eine umfangreichere Mittelung der Scans zu erreichen. Dies wird beispielsweise in der supramolekularen Chemie genutzt, um das Gastbindungsverhalten von paramagnetischen Käfigen zu

[*] M. Lehr, T. Paschelke, E. Trunpf, A.-M. Vogt, Prof. Dr. F. D. Sönnichsen, Prof. Dr. A. J. McConnell
Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Otto-Hahn-Platz 4, Kiel 24098 (Deutschland)
E-Mail: amconnell@oc.uni-kiel.de

Prof. Dr. C. Näther
Institut für Anorganische Chemie
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Max-Eyth-Straße 2, Kiel 24118 (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202008439> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. 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.

untersuchen.^[4b,10c] Eine Detektion ist selbst bei Spuren eines Gastes als Verunreinigung möglich.^[4b]

Trotz dieser Vorteile wird das volle Potential der paramagnetischen NMR-Spektroskopie bis zum heutigen Tag nicht vollständig ausgeschöpft. Im Vergleich zu den zahlreichen etablierten 1D und 2D NMR-Methoden für diamagnetische Verbindungen ist die Anzahl von paramagnetischen NMR-Methoden gering, wobei vor kurzem Methoden für DOSY-Messungen von paramagnetischen Komplexen veröffentlicht wurde.^[6e,13] Für eine unkomplizierte und breite Anwendung der paramagnetischen NMR-Spektroskopie müssen die vorherrschenden Probleme der Datenerfassung/ Interpretation gelöst werden.

Wir stellen eine Werkzeugkiste vor, die 1D (¹H, Protonengekoppelt ¹³C, ¹³C mit selektiver Protonen-Entkopplung, Sättigungs-NOE) und 2D (COSY, NOESY, HMQC) paramagnetische NMR-Methoden umfasst und die Charakterisierung von paramagnetischen Substanzen ermöglicht. Diese Methoden sind geeignete Werkzeuge, welche trotz schneller Relaxation eine beispiellose, detaillierte Charakterisierung von paramagnetischen Proben in Lösung ermöglichen. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Werkzeuge demonstrieren wir anhand der Charakterisierung einer Auswahl verschiedener paramagnetischer Komplexe aus verschiedenen Disziplinen der Chemie: mononukleare Co^{II}-Komplexe **1a–7a** (Abbildung 1 a) als repräsentative Beispiele für paramagnetische Komplexe; Fe^{II}-Komplex **1b** (Abbildung 1 a), welcher sowohl als Perchlorat als auch als Tetrafluoroborat-Salz Spin-Crossover-Verhalten im festen Zustand aufweist,^[14] als ein Beispiel für den High-Spin-Zustand von Spin-Crossover-Komplexen; und den Metall-organischen Käfig **8** (Abbildung 1 b) als ein Beispiel für supramolekulare Architekturen.

Ergebnisse

Als Ausgangspunkt für die Optimierung und das Austesten der Grenzen der Werkzeugkiste wurden zunächst mononukleare Komplexe untersucht. Diese können verschiedene Isomere bilden: meridionale (*mer*) oder faciale (*fac*) Koordinationsisomere, wobei basierend auf ihrer Symmetrie bis zu vier NMR-Signalsätze resultieren könnten: Ein Satz für das *fac*-Isomer (dargestellt als grüner Ligand in Abbildung 1 a) und drei Sätze für die Liganden in den drei verschiedenen Ligandenumgebungen im *mer*-Isomer (die Liganden in ihren unterschiedlichen Umgebungen in Abbildung 1 a sind dargestellt in schwarz, rot und blau). Die Koordinationseinheit 2-Pyridylchinolin (pq) wurde gewählt, da der Einfluss der Sterik auf das *fac/mer* Isomeren-Verhältnis und dessen Koordinationsverhalten mit labilen oktaedrischen Metallionen in Lösung bisher nicht untersucht wurde.^[11b]

Der zuvor in der Literatur beschriebene Fe^{II}-Komplex **1b**^[14] wurde zunächst nicht untersucht, da dessen Spin-Crossover Eigenschaften eine erste NMR-Analyse und die Optimierung der Methoden erschwert hätten. Stattdessen wurde Co^{II}-Komplex **1a** unter Verwendung des pq^[15] Liganden dargestellt und untersucht (SI, Abschnitt 2.1). Komplex **1a** wurde sowohl in situ als auch als Kristall erhalten, nachdem Co(BF₄)₂·6H₂O und drei Äquivalente des Liganden

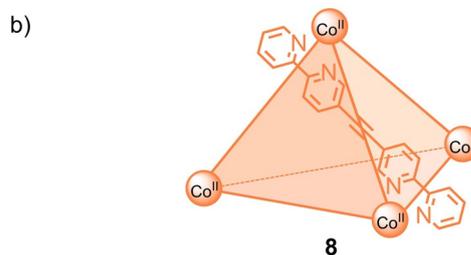
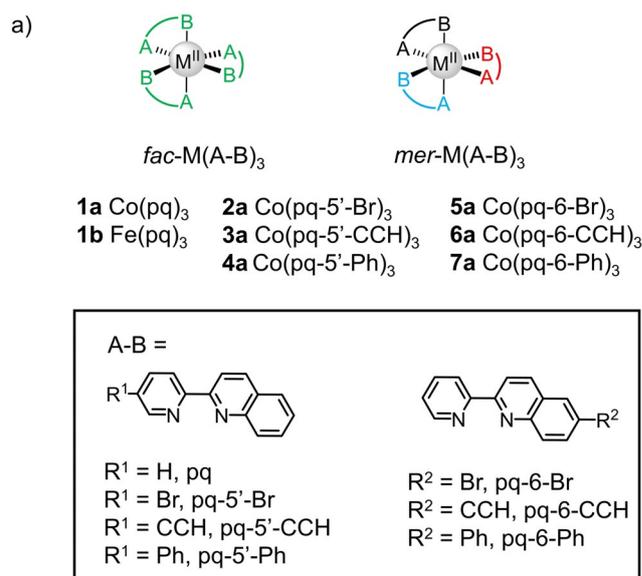


Abbildung 1. Paramagnetische a) mononukleare Co^{II}- und Fe^{II}-Komplexe mit dem sterisch anspruchsvollen 2-Pyridylchinolin (pq) Grundgerüst und b) Co₄L₆-Käfigverbindung für die Charakterisierung durch die Werkzeugkiste für paramagnetische NMR-Methoden.

in CD₃CN oder entsprechend EtOH zusammengegeben wurden. Die Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte, dass das *mer*-**1a** Isomer erhalten werden konnte (Abbildung 2 und SI, Abschnitt 3.1.1.1).^[18] Wie die analoge Kristallstruktur von [Fe(pq)₃](BF₄)₂ (**1b**)^[14a] ist auch hier die Ausbildung des *mer*-Konformers auf den sterischen Anspruch und die π-π-Wechselwirkungen zwischen zwei der Liganden (schwarze und rote Ligandenumgebung in Abbildung 1 a) zurückzuführen, wodurch eine Verzerrung des idealen 90° oktaedrischen N-Co^{II}-N Winkels resultiert (Tabelle S3).

Sowohl die Kristalle als auch die in situ erhaltenen Komplexe zeigten in CD₃CN ähnliche ¹H-NMR-Spektren (Abbildung S32). Die ¹H-Signale erstreckten sich über einen Bereich von 250 ppm, wobei 24 scharfe Signale mit gleicher Intensität (Linienbreite bis zu 70 Hz, Tabelle S5) und vier breite Signale beobachtet werden konnten (Abbildung S34). Dies ließ die Vermutung zu, dass nicht nur im festen Zustand sondern auch in Lösung lediglich das *mer*-Isomer erhalten wird, wobei die Abweichung von den erwarteten 30 Signalen damit zu erklären ist, dass Signale teilweise überlagern oder nur sehr breite Signale beobachtet wurden.

Die Zuordnung des ¹H-Spektrums wurde zunächst über die Anwendung der Solomon-Gleichung vorgenommen. Diese Gleichung wurde bereits erfolgreich für die Zuordnung von hochsymmetrischen Käfigverbindungen genutzt.^[4b,10b,d] Dabei

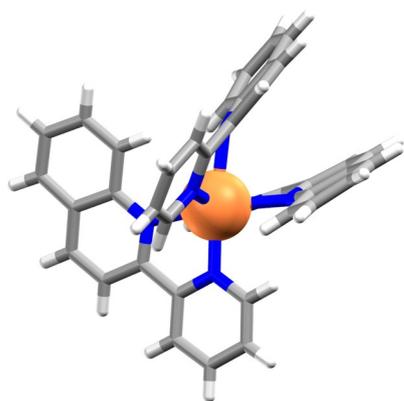


Abbildung 2. Kristallstruktur von $[\text{Co}(\text{pq})_3](\text{BF}_4)_2$ (**1a**) mit Vernachlässigung der Gegenionen zwecks Übersichtlichkeit.

wurden die T_1 -Relaxationszeit und der Metall-Protonen-Abstand, entnommen aus der Röntgenkristallstruktur, miteinander korreliert. Für Komplex **1a** variierten die T_1 -Relaxationszeiten von 0.7 bis 80 ms (Tabelle S4). Während der Analyse mit der zurzeit verwendeten Methode wurden jedoch Limitierungen festgestellt; lediglich eine unvollständige Zuordnung war möglich, da basierend auf T_1 -Relaxationszeit/ Co^{II} -Protonenabstand nicht nur die Protonen *d* und *g* (Abbildung 3a), sondern auch die drei verschiedenen Ligandenumgebungen nicht voneinander unterschieden werden konnten. Bei der Charakterisierung eines Metall-organischen Käfigs geringerer Symmetrie wurden von Ward dieselben Limitierungen festgestellt.^[10c] Mit dem Wissen um die Problematik dieser Limitierung in der Anwendung der Solomon-

Gleichung war unser Ziel die Verbesserung und Optimierung einer Werkzeugkiste für paramagnetische NMR-Experimente mit breiter und unkomplizierter Anwendbarkeit für die Charakterisierung von paramagnetischen Komplexen.

Die folgende Beschreibung der Strukturaufklärung von Komplex **1a** und ähnlicher mononuklearer Komplexe soll zeigen, wie die Werkzeugkiste für paramagnetische NMR-Spektroskopie optimiert und die vorherrschenden Probleme bei der Datenerfassung und Interpretation überwunden wurden. Eine Anleitung für die Anwendung dieser Werkzeugkiste auf andere paramagnetische Komplexe und Käfigverbindungen kann unter Abschnitt 1.1.1 der SI entnommen werden.

Zunächst rückten COSY-Experimente in den Fokus, da mittels dieser eine Eingruppierung der in den verschiedenen Ligandenumgebungen auftretenden Resonanzen ermöglicht werden sollte. Basierend auf den Beobachtungen von Kreuzpeaks in COSY-Spektren, trotz großer Linienbreite und kurzer Relaxationszeiten, von verschiedenen paramagnetischen Komplexen^[9a] und supramolekularen Architekturen,^[4b, 10a, b] testeten und optimierten wir verschiedene Varianten von COSY-Experimenten (SI, Abschnitt 1.1.1.2). Durch die schnelle Relaxationzeit war es möglich die Akquisitionszeit und Wiederholungswartezeit zu verringern, wodurch verglichen mit COSY-Standardexperimenten (typischerweise 8 min für 1 Scan, Tabelle S1) innerhalb kürzerer Zeit mehr Daten mit den optimierten paramagnetischen COSY-Experimenten (typischerweise 5.5 min für 4 Scans, Tabelle S1) erhalten wurden.

Unter Verwendung der Pulsprogramme *cosygpqf* (Abbildung 3a), *cosyqf90* and *cosygpmpqf* (Abbildung S35) konnten

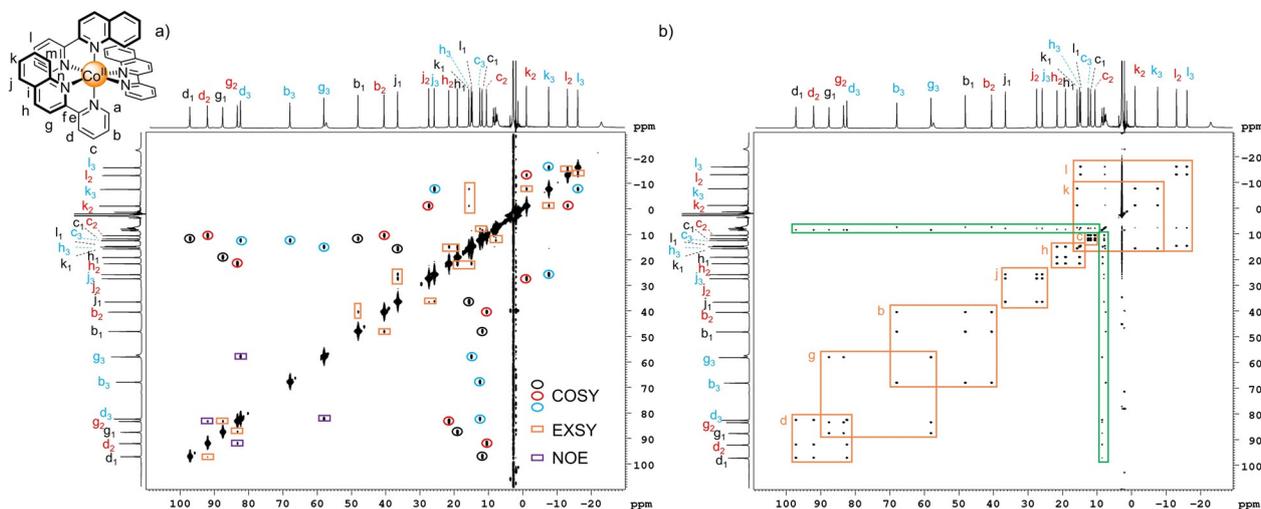


Abbildung 3. a) ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum (600 MHz, CD_3CN , 298 K) von *mer*- $[\text{Co}(\text{pq})_3](\text{BF}_4)_2$ (**1a**) in dem die Kreuzpeaks hervorgerufen durch skalare Kopplung (COSY) innerhalb einer Ligandenumgebung durch jeweils schwarze, rote und blaue Kreise gekennzeichnet sind. Zusätzliche Strukturinformationen in Form von Austausch- (EXSY) Kreuzpeaks (orange Kästchen) und direkter Spin-Spin-Kopplung (purpurne Kästchen) sind aufgrund von chemischen Austausch und Kreuzkorrelation^[16] sichtbar. Hinweis: Die Indizes 1, 2, und 3 an den Protonenlabels repräsentieren drei Sets von koppelnden Protonen innerhalb eines Spin-Systems (z. B. Protonen *b-d*). Da keine NOE-Kreuzpeaks zwischen Protonen *h* und *j* zu beobachten waren, konnten die Spin-Systeme nicht einer bestimmten Ligandenumgebung zugeordnet werden, wodurch die Spin-Systeme *j-l* willkürlich in schwarz, rot und blau gekennzeichnet wurden. Dabei erfolgte diese Zuordnung in Bezug auf die abnehmende chemische Verschiebung für Proton *j*. b) ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Spektrum (600 MHz, CD_3CN , 298 K) von *mer*- $[\text{Co}(\text{pq})_3](\text{BF}_4)_2$ (**1a**). Austausch- (EXSY) Kreuzpeaks sind durch orange Kästchen und Austauschkreuzpeaks zwischen dem überschüssigen freien Liganden und dem Komplex sind durch grüne Kästchen gekennzeichnet.

Kreuzpeaks beobachtet werden. Abhängig vom Pulsprogramm wurden in verschiedenen Ausprägungen intensive Diagonalpeaks^[6b] und häufig auftretende Artefakte, wie T_1 noise streaks und antidiagonale Peaks, beobachtet. Damit stehen für die breite Anwendung als Standard für die Charakterisierung paramagnetischer Komplexe drei anwendbare Varianten von paramagnetischen COSY-Pulsprogrammen zur Verfügung.

Die drei COSY-Spektren von Komplex **1a** zeigten eine große Anzahl an Kreuzpeaks (Abbildung 3a, Abbildung S35). Die zu erwartenden COSY^[19]-Kreuzpeaks, basierend auf 3J -Kopplung, waren zu beobachten und ermöglichten die Identifizierung von benachbarten Protonen, wodurch die Protonen darüber hinaus einer der drei verschiedenen Ligandenumgebungen zugeordnet werden konnten (schwarze, rote und blaue Kreise, Abbildung 3a). Neben diesen Signalen wurden zusätzliche Signale beobachtet (orange und purpurne Kästchen in Abbildung 3a, Abbildung S35). Dabei ist zu bemerken, dass das COSY-Spektrum des Referenzkomplexes $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)$ lediglich die auf 3J -Kopplung basierenden zwei Kreuzpeaks aufzeigte (Abbildung S96). Der Ursprung dieser zusätzlichen Signale wurde mittels NOESY untersucht. Wimperis und Bodenhausen,^[16c,d] sowie Bertini^[16a,b] zeigten, dass zusätzliche Kreuzkorrelations-erlaubte Kreuzpeaks in COSY-Spektren von paramagnetischen Komplexen durch direkte Spin-Spin-Kopplung sowohl zwischen den Kernen als auch zwischen Kern und paramagnetischem Zentrum und nicht durch skalare Kopplung hervorgerufen werden können.

Für die Anwendung auf paramagnetische Komplexe wurde das Standard NOESY-Pulsprogramm modifiziert (SI, Abschnitt 1.1.1.3). Als Kompromiss zwischen den kurzen Relaxationszeiten und den damit verglichen langen NOE Kreuzrelaxationsraten wurde für das erste Experiment die Mischzeit auf 20 ms festgelegt. Für die scharfen Signale (Linienbreite < 70 Hz) konnten Kreuzpeaks beobachtet werden (Abbildung 3b). Bedingt durch die große Spanne an T_1 -Relaxationszeiten innerhalb des Komplexes wurde eine weitere Optimierung der Mischzeit durchgeführt. Eine Serie von NOESY-Spektren wurde gemessen, wobei die Mischzeit von 1 ms bis zu 20 ms variiert und die erhaltenen Kreuzpeaks anschließend integriert wurden (Abbildung S36). Für Protonen mit einer signifikant längeren T_1 -Relaxationszeit als die Mischzeit erreichte das Austauschintegral ein Maximum mit zunehmender Mischzeit. Für Protonen mit kürzerer T_1 -Relaxationszeit (z. B. Protonen *d* und *g*) wurde ein Maximum des Austauschintegrals durchlaufen und anschließend konnte die Abnahme beobachtet werden; bedingt durch die Konkurrenz zwischen Austausch und beginnender Relaxation. Eine Mischzeit von 10 ms stellte sich als geeigneter Wert heraus, um die Intensität der Austauschkreuzpeaks aller Protonen trotz unterschiedlicher T_1 -Relaxationszeit zu maximieren.

Die Analyse des NOESY-Spektrums zeigte Gruppen von drei Kreuzpeaks (orange Kästchen, Abbildung 3b), entsprechend des chemischen Austausches zwischen den drei verschiedenen Ligandenumgebungen des *mer*-Isomers. Es wurden keine NOE-Kreuzpeaks beobachtet, wodurch das erhaltene Spektrum ein EXSY-Spektrum darstellt. Dies war aufgrund der kurzen Mischzeit zu erwarten. Desweiteren, können die Intensitäten der EXSY-Kreuzpeaks nahezu 100 %

sein.^[6c] Im Gegensatz dazu sind NOE-Intensitäten allgemein gering für kleine Moleküle. Diese fällt noch geringer aus wenn eine schnelle Relaxation durch die Kopplung mit einem paramagnetischen Zentrum vorliegt.^[6d] Durch das Vorhandensein vom überschüssigen Liganden in der Komplexlösung konnten Austauschkreuzpeaks zwischen dem überschüssigen Liganden und dem Komplex beobachtet werden (grüne Kästchen, Abbildung 3b). Dadurch wurde eine Zuordnung von Proton *b-l* im Komplex durch die zuvor erfolgte Zuordnung des freien Liganden möglich (Tabelle S6). Dies konnte trotz Linienverbreiterungen und geringen chemischen Verschiebungen, verursacht durch die Anwesenheit von Co^{II} , zwischen den freien und dem überschüssigen Liganden erfolgen.

Mit den neuen Erkenntnissen wurde das COSY-Spektrum (Abbildung 3a) erneut analysiert, um die Beobachtung der zusätzlichen Kreuzpeaks neben den erwarteten COSY-Kreuzpeaks (schwarze, rote und blaue Kreise) zu klären. Diese Kreuzpeaks liefern zusätzliche Strukturinformationen, die in normalen COSY-Spektren von diamagnetischen Substanzen nicht erhalten werden; aufgrund von Kreuzkorrelation^[16] wurden kreuzkorrelations-verstärkte direkte Spin-Spin-Kopplungen zwischen Protonen *d* und *g* (purpurne Kästchen) beobachtet und, wie durch Austauschkreuzpeaks im NOESY-Spektrum bestätigt wurde (Abbildung 3b), EXSY-Kreuzpeaks (orange Kästchen) bedingt durch den Austausch zwischen den drei Ligandenumgebungen.

Durch die erhaltenen Informationen aus COSY und NOESY war eine nahezu vollständige Zuordnung des ^1H -Spektrums von Komplex **1a** möglich. Dabei sind folgende Zuordnungen ausgenommen: i) Spin-Systeme *g-h* und *j-l* zu einer bestimmten/definierten Ligandenumgebung, aufgrund von fehlenden Kreuzpeaks zwischen Protonen *h* und *j* im COSY-Spektrum; ii) die sehr breiten Signale, welche lediglich aufgrund ihrer Nähe zum paramagnetischen Co^{II} -Zentrum den Protonen *a* und *m* zugeordnet wurden. Es folgten TOCSY (Abbildung S37) und Sättigungs-NOE-Experimente (Abbildungen S38, S39). Es wurden jedoch lediglich Austauschkreuzpeaks und keine weitreichenden Kopplungen oder NOE-Kreuzpeaks beobachtet. Aufgrund dessen konnten die Protonen *j-l* nicht eindeutig einem definierten Spin-System zugeordnet werden. Aus dieser Ermangelung heraus wurden die Spin-Systeme willkürlich gekennzeichnet, wobei diese Zuordnung in Abhängigkeit von der Verringerung der chemischen Verschiebung für Proton *j* in schwarz, rot und blau erfolgte. Sättigungs-NOE-Experimente ließen schließlich eine Zuordnung der breiten Signale über und unterhalb -22 ppm zu den Protonen *a* bzw. *m* zu (Abbildung S40). Die vollständige Zuordnung der Protonen in Komplex **1a** wurde unabhängig von diesen Experimenten zusätzlich durch T_1 -Relaxationsmessungen (Tabelle S4) und darüber hinaus auch über Austauschkreuzpeaks von überschüssigen Liganden und Komplex vorgenommen.

Nachdem es möglich war das ^1H -NMR vollständig dem Komplex **1a** zuzuordnen, sollten für die anschließende Zuordnung des ^{13}C -NMR-Spektrums die entsprechenden analogen paramagnetischen heteronuklearen 1D und 2D Techniken verwendet werden (z.B. HSQC und HMBC). Das Proton-gekoppelte ^{13}C -Spektrum zeigte Signale über eine

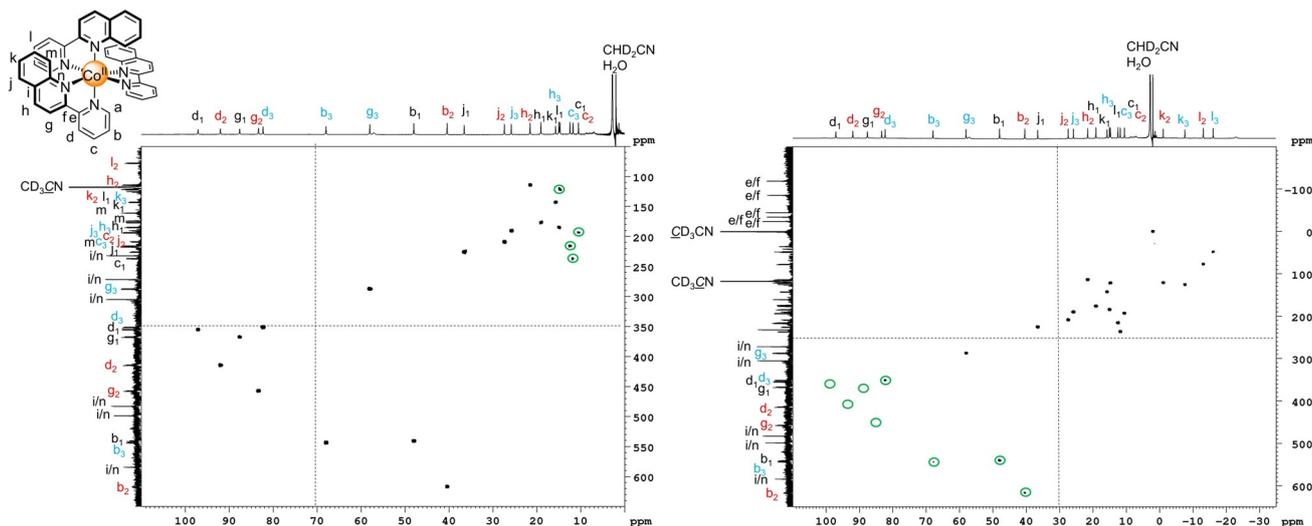


Abbildung 4. ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR-Spektren (600 MHz/151 MHz, CD_3CN , 298 K) von *mer*- $[\text{Co}(\text{pq})_3](\text{BF}_4)_2$ (**1a**). Aufgrund der großen spektralen Breite konnte eine einheitliche Anregung mittels Standard-Quadrat-Puls nicht gewährleistet werden, wodurch Kreuzpeaks nicht oder nur in geringer Intensität beobachtet werden konnten (grüne Kreise). Aus diesem Grund wurden Spektren mit variierendem Versatz aufgenommen und anschließend zusammengefügt (dargestellt durch die gestrichelten Linien).

spektrale Breite von nahezu 900 ppm (Abbildung S41), wodurch eine einheitliche Anregung problematisch war. Aus diesem Grund wurden kleinere spektrale Teilbereiche einzeln vermessen und anschließend zusammengefügt, sodass der gesamte Bereich abgedeckt wurde. Die quartären und tertiären Kohlenstoffatome konnten durch die Multiplizität unterschieden werden und die tertiären Kohlenstoffatome wurden durch eine Serie von ^{13}C -Experimenten mit selektiven Protonen-Entkopplungen zugeordnet. Dabei wurde jedes Protonensignal jeweils selektiv angeregt und während dieser Anregung wiederholt die ^{13}C -Daten erfasst (Abbildungen S42–S46). Die so gewonnenen Daten lassen eine Zuordnung zu, allerdings ist diese Methode aufgrund der Anzahl von Signalen und der Sensitivität von ^{13}C -NMR-Messungen mit einem hohen zeitlichen Aufwand verbunden. So rückten 2D heteronukleare Experimente in den Fokus unserer Untersuchungen.

Anstelle von HSQC untersuchten wir das HMQC-Pulsprogramm, da dieses aus einer simplen vier Pulssequenz besteht. Es konnten für die scharfen Signale (Linienbreite < 70 Hz, Abbildungen S47–S49) Kreuzpeaks beobachtet werden. Um die große spektrale Breite in beiden Dimensionen ohne Verlust von Signalintensität oder Kreuzpeaks, aufgrund von nicht einheitlicher Anregung abzubilden, war es erforderlich zwei HMQC-Experimente durchzuführen (Abbildung 4). Durch die Überlagerung beider Spektren konnte die zuvor erfolgte Zuordnung mittels ^{13}C -Experimenten mit selektiven Protonen-Entkopplungen bestätigt werden (Abbildungen S42–S46). Um die quartären Kohlenstoffe und die drei Spin-Systeme innerhalb einer bestimmten Ligandenumgebung zu bestimmen sollten HMBC-Experimente durchgeführt werden. Dabei konnten aufgrund der langen Verzögerung, verursacht durch die geringe Größe der 3J -Kopplungskonstante im Vergleich zu 1J -Kopplungskonstanten, keine Kreuzpeaks beobachtet werden. Die quartären Kohlenstoffatome und Kohlenstoffatom *a* wurden durch den Abgleich

mit dem Referenzkomplex $[\text{Co}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ den entsprechenden Signalen zugeordnet (Abbildungen S97–S99).

Es war uns möglich die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Komplexes *mer*-**1a** unter Verwendung einer Kombination aus 1D (^1H , Protonen-gekoppelt ^{13}C , ^{13}C mit selektiver Protonen-Entkopplung, Sättigungs-NOE) und 2D (COSY, NOESY, HMQC) paramagnetischen NMR-Experimenten vollständig zuzuordnen. Die Grenzen dieser paramagnetischen NMR-Werkzeugkiste wurden anschließend an Komplexen ausgetestet, in denen die Protonenkopplung innerhalb eines Spin-Systems durch die Einführung eines Substituenten unterbrochen wird und große Linienbreiten auftreten können. Wir synthetisierten eine Reihe von 2-Pyridylchinolin-Liganden (Abbildung 1a), welche in der 5'- oder 6-Position substituiert sind und die entsprechenden Co^{II} -Komplexe **2a–7a** in situ durch Zusammengabe von $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und drei Äquivalenten der Liganden in CD_3CN .

Wie die NMR-Spektren zeigten (Abbildungen S93–S94, Tabelle S5), führte die Einführung der Substituenten zu den erwarteten Wirkungen und mehr noch, es wurde möglich zusätzlich Informationen über den Einfluss der Substituenten auf das *fac/mer*-Isomerenverhältnis zu erhalten. Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit dem Komplex **1a** zeigte, dass das *mer*-Isomer in den Komplexen **3a–7a** dominierte. Es wurden jedoch zusätzliche Spezies beobachtet (Abbildungen S93–S94). Darüber hinaus konnte im Komplex mit dem Liganden pq-5'-Br ein weiteres Signalset sehr breiter Signale entsprechend einer einheitlichen Ligandenumgebung beobachtet werden (Abbildung S51).

Zunächst wurde das vermeintliche *mer*-Isomer in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **2a–7a** untersucht. Im Vergleich zu dem Komplex **1a** wiesen die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **2a–4a**, substituiert in 5'-Position, die größte Linienerweiterung auf (> 90 Hz, Tabelle S5), gefolgt von den Komplexen **5a–7a**, substituiert in 6-Position (< 130 Hz, Tabelle S5). Trotzdem konnten in den 2D-Spektren dieser

Komplexe Kreuzpeaks (COSY, NOESY und HMQC) bis zu einem gewissen Grad einschließlich Austauschkreuzpeaks im COSY-Spektrum für die Komplexe **3a–7a** beobachtet werden (Abbildungen S59, S66, S72, S79, S87). Die Zuordnung der ^1H -NMR-Spektren bestätigte, dass in allen Fällen das *mer*-Isomer in Lösung die dominierende Spezies darstellte (Abbildungen S93–S94). Obwohl für *mer-2a* einige Kreuzpeaks im COSY-Spektrum nicht beobachtet wurden, konnte mittels Austauschkreuzpeaks im NOESY-Spektrum die Zuordnung des ^1H -NMR-Spektrum erfolgen. Das Fehlen der Kreuzpeaks im COSY-Spektrum ist vermutlich durch die große Linienbreite begründet (< 200 Hz, Tabelle S5). Die Zuordnungen der ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **2a–7a** gestalteten sich hingegen schwierig; aus Gründen der geringeren Sensitivität der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, der großen Linienbreite der Signale und die Präsenz verschiedenster Spezies. Dadurch bedingt war in manchen Fällen lediglich eine unvollständige Zuordnung möglich (Abbildungen S62–S63, S68–S69, S74–S75, S81–S83, S89–S91).

Der Vergleich der zugeordneten ^1H -NMR-Spektren der Komplexe *mer-2a–7a* mit dem Komplex *mer-1a* zeigte, dass die chemische Verschiebung der Signale der 2-Pyridylcholinolringstruktur nicht signifikant durch die Substitution beeinflusst wird. Wie zu erwarten können die ^1H -Signale der 5'- und 6-Position in den entsprechenden Derivaten **2a–4a** respektive **5a–7a** nicht länger beobachtet werden (Abbildungen S93–S94). Die Protonen der substituierten Spin-Systeme konnten durch Austauschkreuzpeaks in NOESY-Spektren zugeordnet werden. Aufgrund der durch die Substitution bedingten Unterbrechung der Protonenkopplung im COSY-Spektrum und dem Fehlen anwendbarer TOCSY- und HMBC-Pulsprogramme für paramagnetische Komplexe, war es jedoch nicht möglich diese einer spezifischen Ligandenumgebung zuzuordnen.

Anschließend untersuchten wir die in den Spektren der Komplexe **2a–7a** präsente, zuvor unbeobachteten Spezies. Ein scharfer Signalsatz entsprechend einer Ligandenumgebung wurde in den Spektren der Komplexe **3a** und **5a** (Abbildungen S93–S94) beobachtet und alle anderen Komplexe, ausgenommen **6a**, zeigten zusätzlich ein Signalsatz sehr breiter Signale. Dieser entsprach ebenfalls einer Ligandenumgebung (Abbildungen S93–S94). Wir vermuteten, es handelt sich hierbei zum einen um das *fac*-Isomer und desweiteren um eine symmetrische CoL_2 -basierte Spezies, wobei sich diese beiden Signalsätze nicht in der Anzahl der zu erwartenden Signale unterscheiden. Jedoch ordneten wir die breiten Signale der symmetrischen CoL_2 -basierten Spezies zu; dieses Signalset war deutlich sichtbar für den Komplex mit pq-5'-Br und durch die Zugabe eines vierten Äquivalents des Liganden verringerte sich die Intensität der breiten Signale, wohingegen sich die Intensität der *mer-2a* Signale erhöhte (Abbildung S51). Desweiteren konnte beobachtet werden, dass in zwei Proben des Komplexes mit pq-6-Ph die chemische Verschiebung dieser breiten Signale abhängig vom enthaltenen Wasser variierte, wohingegen die Verschiebung der Signale von Komplex *mer-7a* vom Wassergehalt unabhängig blieb (Abbildung S86). Wir führen die Bildung einer symmetrischen CoL_2 -basierten Spezies und *mer-2a* auf den gesteigerten sterischen Anspruch von pq-5'-Br zurück, bei

welcher sowohl der Chinolinring als auch der Bromsubstituent Einfluss haben. Wahrscheinlich führt der Substituent zusätzlich zu einer reduzierten Effizienz der π - π -Wechselwirkungen zwischen zwei Liganden. Hingegen kommt es im Komplex mit pq-6-Br als Ligand zu einer überwiegenden Ausbildung des *mer-5a* Komplexes, wodurch der geringere sterische Einfluss des Bromsubstituenten an der 6-Position gegenüber 5'-Position in Komplex **2a** deutlich wird.

Die Zuordnung der Signale dieser Spezies gestaltete sich schwierig. Die große Linienbreite und die im Vergleich zum *mer*-Isomer geringere Konzentration für das *fac*-Isomer (schätzungsweise weniger als 1% der gesamten Komplexmischung) sorgten oftmals dafür, dass keine Kreuzpeaks im COSY-Spektrum zu beobachten waren. Es zeigte sich jedoch, dass NOESY-Experimente deutlich weniger sensitiv gegenüber großer Linienbreiten waren, da Austauschkreuzpeaks zwischen der CoL_2 -basierten Spezies und dem *mer*-Komplex zu beobachten waren (Abbildungen S54, S60, S67, S73). Darüber hinaus waren diese Kreuzpeaks der CoL_2 -basierten Spezies sogar dann sichtbar, wenn das ^1H -NMR-Spektrum aufgrund von großer Linienbreite und/oder geringen Konzentration keine Signale der CoL_2 -basierten Spezies zeigte, wie im Spektrum von Komplex **6a** dargestellt (Abbildungen S78, S80).

Für weitergehende Untersuchungen zur Anwendbarkeit der paramagnetischen Werkzeugkiste sollten zusätzlich Studien an einem High Spin/Spin-Crossover Fe^{II} -Komplex durchgeführt werden. Der Komplex **1b** wurde in einer Glovebox unter Sauerstoffausschluss durch das Zusammenfügen von $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ und drei Äquivalenten pq Ligand in trockenem CD_3CN hergestellt. Bei Raumtemperatur zeigte das ^1H -NMR-Spektrum breite Signale, wodurch eine weitere Analyse nicht möglich war. Es wurde angenommen, dass die Breite der Signale durch einen schnellen Austausch der Liganden hervorgerufen wurde und deshalb wurden Messungen bei tieferen Temperaturen vorgenommen, um diesen Austausch zu verlangsamen.

Das schrittweise Abkühlen der Probe von 298 K auf 248 K zeigte Signale mit zunehmender Schärfe und einem Curie-Weiss Verhalten (Abbildungen S106–S109).^[17] Es wurden keine Hinweise auf einen Spin-Crossover in diesem Temperaturbereich gefunden, was den zuvor durchgeführten Studien des Tetrafluoroboratsalzes des Komplexes **1b** in Aceton entspricht.^[14b] Bei einer Temperatur von 248 K war es möglich sowohl das ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektrum nahezu vollständig dem Komplex *mer-1b* zuzuordnen. Dabei waren die Signale relativ scharf, wodurch Kreuzpeaks im COSY, NOESY und HMQC-Spektrum zu beobachten waren (Abbildungen S101–S105). Die Signale für die Kohlenstoffatome *d* und *g* konnten jedoch nicht zugeordnet werden, da im HMQC-Spektrum keine oder nur sehr schwache Kreuzpeaks für diese auftraten. Begründet ist dies vermutlich durch erhöhten Einfluss des paramagnetischen Fe^{II} -Ions auf die Relaxationszeit bei niedrigeren Temperaturen. Zusätzlich lag im ^1H -NMR-Spektrum eine weitere Spezies mit breiten Signalen im Gleichgewicht vor, welche aufgrund fehlender Kreuzpeaks in 2D-Methoden nicht identifiziert werden konnte.

Aufgrund der großen Änderung der Linienbreite der Signale im ^1H -NMR-Spektrum wurden eine Reihe von temperaturabhängigen COSY-, NOESY- und HMQC-Experimenten im Temperaturbereich von 248 K bis 298 K durchgeführt (Abbildungen S110–112). Dabei sollte festgestellt werden, ob auch bei höheren Temperaturen Kreuzpeaks zu beobachten sind. HMQC und COSY lieferten bereits bei einer Temperatur von 266 K deutlich weniger Kreuzpeaks, wohingegen NOESY weniger empfindlich für die Erhöhung der Temperatur erschien (Abbildungen S110–112). Durch die gelieferten Informationen der Austauschkreuzpeaks im NOESY-Spektrum (Abbildung S111) und die Zuordnung der koppelnden Protonen innerhalb eines Spin-Systems aus den Tieftemperatur-COSY-Experimenten konnten die ^1H -Signale dennoch zugeordnet werden (Abbildung S110).

Schließlich wendeten wir die paramagnetische NMR-Werkzeugkiste für die Charakterisierung einer paramagnetischen Metall-organischen Käfigverbindung an. Das rationale Design einer Metall-organischen Käfigverbindung mit geringerer Symmetrie selbst stellt eine Herausforderung dar. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur generellen Anwendbarkeit wurde stattdessen ein hoch symmetrischer tetraedrischer $\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_6$ -Käfig **8** dargestellt und charakterisiert (Abbildungen S113–S117). Eine Lösung aus vier Äquivalenten $\text{Co}(\text{NTf}_2)_2$ und sechs Äquivalenten des Liganden wurden in Acetonitril zusammengegeben und auf 50°C erwärmt. Der Käfig wurde anschließend durch die Zugabe von Diethylether gefällt.

Der gefällte Käfig wurde in CD_3CN gelöst und im ^1H -NMR-Spektrum konnten fünf scharfe und zwei breite Signale beobachtet werden, was der Ligandenumgebung im *fac*-Isomer entspricht. Im COSY-Spektrum konnten lediglich die erwarteten skalaren Kopplungen beobachtet werden (Abbildung S114). Durch die Verwendung der paramagnetischen NMR Werkzeugkiste war die eindeutige Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren möglich. Von dieser Zuordnung ausgenommen sind lediglich die quartären Kohlenstoffatome und die breiten Signale der korrespondierenden Protonen *a* und *j* (Abbildungen S113, S115).

Entsprechend der von uns vorgenommenen Charakterisierungen der mononuklearen Komplexe **1a–7a**, **1b** und des Käfigs **8** entwickelten wir eine Illustration für das Vorgehen, die Problembewältigung und das Arbeiten mit der paramagnetischen Werkzeugkiste für die Charakterisierung von paramagnetischen Komplexen und Käfigverbindungen (Abbildung 5). Eine ausführliche Anleitung zu den in der Werkzeugkiste enthaltenen Werkzeugen kann der SI (Abschnitt 1.1.1) entnommen werden. Zunächst erfolgt die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums, um eine Information über die benötigte spektrale Breite und Linienbreite der Signale zu erhalten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass im Fall einer großen spektralen Breite mitunter die Erfassung mehrerer 2D-Spektren mit geringerer Spektralbreite erforderlich ist. Die Beobachtung von Kreuzpeaks in 2D-Spektren hingegen korreliert oftmals sehr stark mit der Linienbreite, wobei für große Linienbreiten (typischerweise $> 100\text{ Hz}$) eine Variation und Optimierung der Temperatur zu einer Verringerung der Linienbreite und somit dem Beobachten von Kreuzpeaks führen kann.

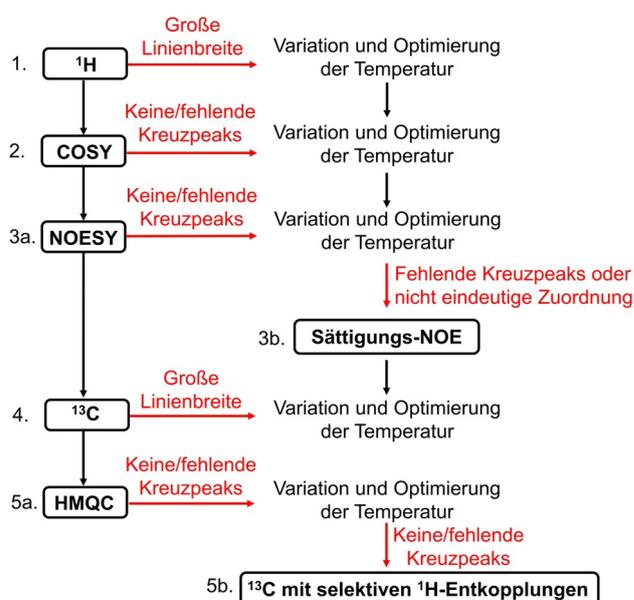


Abbildung 5. Vorgeschlagnene Vorgehensweise und Problemlösung (rote Pfeile) in der Anwendung der paramagnetischen Werkzeugkiste für die Strukturcharakterisierung mittels NMR-Spektroskopie von paramagnetischen Komplexen und Käfigverbindungen.

Für die Identifizierung koppelnder Protonen innerhalb eines Spin-Systems empfehlen wir anschließend die Aufnahme eines COSY-Spektrums. Durch das Auftreten von relaxationserlaubten Austausch- und NOE-Kreuzpeaks kann diese Zuordnung zunächst erschwert werden. In diesem Fall können zusätzliche NOESY (Experiment 3a der Werkzeugkiste) oder Sättigungs-NOE-Experimente die vollständige Zuordnung des ^1H -NMR-Spektrums ermöglichen. Diese beiden Experimente liefern die gleiche Strukturinformation, allerdings haben NOESY-Experimente den Vorteil, dass Austausch- und NOE-Kreuzpeaks in einem 2D-Spektrum beobachtbar sind, wohingegen die Aufnahme mehrerer 1D-Spektren für Sättigungs-NOE-Experimente erforderlich ist. Aus diesem Grund sind Sättigungs-NOE-Experimente oftmals nur erforderlich im Rahmen konkret auftretender Problemlösungen (Abschnitt 1.1.1.3 und 1.1.1.4).

Das Vorgehen bei der Zuordnung des ^{13}C -NMR-Spektrums ist analog: startend mit der Erfassung und Bewertung der enthaltenen Information eines ^{13}C -NMR-Spektrums (Experiment 4 der Werkzeugkiste), gefolgt von HMQC (Experiment 5a der Werkzeugkiste) und/oder ^{13}C -Experimenten mit selektiver Protonen-Entkopplung (Experiment 5b der Werkzeugkiste) zwecks Identifikation von $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen. Hierbei ist ebenfalls das 2D HMQC-Experiment einer Serie von ^{13}C -Experimenten vorzuziehen, wobei letzteres im Rahmen auftretender Probleme Anwendung finden kann (Abschnitt 1.1.1.6 und 1.1.1.7)

Schlussfolgerung

Wir haben eine Werkzeugkiste mit 1D (^1H , Protonengekoppelt ^{13}C , ^{13}C mit selektiver Protonen-Entkopplung,

Sättigungs-NOE) und 2D (COSY, NOESY, HMQC) paramagnetischen NMR-Methoden für die Charakterisierung von paramagnetischen Komplexen vorgestellt. Durch diese Werkzeugkiste ist es möglich die vorherrschenden Probleme der großen paramagnetischen Verschiebungen und kurzen Relaxationszeiten der Datenerfassung in der Gegenwart eines paramagnetischen Zentrums zu überwinden. Dabei ist die Interpretation der Daten nicht mehr von der Verwendung theoretischer Modelle^[6b,9b,11] oder der Solomon-Gleichung^[4b,10b,d] abhängig. Wir haben durch die Charakterisierung von mononuklearen Co^{II}- und High-Spin Fe^{II}-Komplexen sowie eines Co₄L₆-Käfigs gezeigt, dass in verschiedenen chemischen Disziplinen, von Koordinationschemie über Spin-Crossover Komplexchemie bis hin zu supramolekularer Chemie, eine allgemeine Anwendbarkeit der Methoden möglich ist. Darüber hinaus haben wir gezeigt, dass die Werkzeugkiste zur Strukturaufklärung in verschiedenen anderen Situationen eingesetzt werden konnte: die Zuordnung von Komplexen mit mehreren verschiedenen Ligandenumgebungen (z. B. *mer*-Komplexe), Komplexe mit einer Breite verschiedenster Linienbreiten (einschließlich breiter Signale in Fall der CoL₂-basierten Spezies) und Gemischen aus Komplexen (z. B. *mer*-*fac*-CoL₃-Isomeren und CoL₂-basierte Spezies).

Unsere Untersuchungen zeigten außerdem einige Vorteile der paramagnetischen NMR-Spektroskopie gegenüber diamagnetischer auf; die kurze Relaxationszeit paramagnetischer Komplexe ermöglicht eine Verkürzung der Akquisitions- und anschließender Wartezeiten, wodurch die Zeit der Experimente signifikant verringert werden kann oder in der gleichen Zeit mehr Daten erfasst werden können (Tabelle S1). Desweiteren kommt es mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit zu einer Signalüberlappung. Es können Strukturinformationen erhalten werden, die in den diamagnetischen Analoga nicht zu beobachten sind; COSY-Spektren von mononuklearen *mer*-Co^{II}-Komplexen zeigten neben den zu erwartenden skalaren-Kopplungen (COSY), Kreuzkorrelations-induzierte direkte Spin-Spin-Kopplungen und Austausch- (EXSY) Kreuzpeaks. Die erhöhte Sensitivität; die Austausch-NOESY-Technik machte es möglich zusätzliche Spezies zu identifizieren, die im Gleichgewicht vorlagen, jedoch im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund von großer Linienbreite und/oder geringer Konzentration nicht sichtbar war.

Die Charakterisierung paramagnetischer Komplexe und Käfigverbindungen in Lösung war zuvor weitgehend auf ¹H-NMR-Spektren begrenzt. Wir haben gezeigt, dass nun eine tiefgreifende Strukturanalyse, vergleichbar mit der für diamagnetische Substanzen, durch die Anwendung der paramagnetischen NMR-Werkzeugkiste möglich ist. Wir werden die Werkzeugkiste künftig anwenden um andere Komplexe und Gemische verschiedener supramolekularer Architekturen zu charakterisieren.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Projektnummer 413396832 (M.L.), Projektnummer 429518153 (T.P.) und CRC677) für die finanzielle Unterstützung. In diesem Zusammenhang danken wir auch Prof. Dr.

Thisbe K. Lindhorst und Prof. Dr. Rainer Herges für die Überbrückung der finanzielle Unterstützung von M.L. Unser Dank geht an die Spektroskopische Abteilung und Dr. Claus Bier für die Erfassung der Daten für die NMR- und Massenspektren. Wir danken Jan-Christian Carstensen, Felix Piontek, André Petersen und Tjorge Neumann für die einleitenden Studien und Synthesen von benötigten Vorläufermolekülen und Komplexen. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Metall-organische Käfigverbindungen · NMR-Spektroskopie · Paramagnetische Komplexe · Spin-Crossover · Supramolekulare Chemie

- [1] a) G. Wang, Z.-T. Zhang, B. Jiang, X. Zhang, C. Li, M. Liu, *Anal. Bioanal. Chem.* **2014**, *406*, 2279–2288; b) W.-M. Liu, M. Overhand, M. Ubbink, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *273–274*, 2–12; c) X.-C. Su, J.-L. Chen, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1675–1686.
- [2] a) A. Pastor, E. Martínez-Viviente, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2314–2345; b) L. Avram, A. D. Wishard, B. C. Gibb, A. Bar-Shir, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15314–15318; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 15516–15520; c) L. Avram, M. A. Iron, A. Bar-Shir, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6905–6909; d) Y. Cohen, S. Slovak, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 1705–1718.
- [3] a) M. Dumartin, M. C. Lipke, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18308–18317; b) H. Li, H. Zhang, A. D. Lammer, M. Wang, X. Li, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 1003–1008; c) T. Bunchuay, A. Docker, A. J. Martinez-Martinez, P. D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13823–13827; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13961–13965; d) N. Pairault, H. Zhu, D. Jansen, A. Huber, C. G. Daniliuc, S. Grimme, J. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5102–5107; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 5140–5145; e) Y. Xu, R. Kaur, B. Wang, M. B. Minameyer, S. Gsänger, B. Meyer, T. Drewello, D. M. Guldi, M. von Delius, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13413–13420.
- [4] a) M. Hardy, N. Struch, J. J. Holstein, G. Schnakenburg, N. Wagner, M. Engeser, J. Beck, G. H. Clever, A. Lützen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3195–3200; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 3221–3226; b) A. J. McConnell, C. M. Aitchison, A. B. Grommet, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6294–6297; c) R. A. S. Vasdev, J. A. Findlay, A. L. Garden, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 7506–7509; d) A. J. Metherell, W. Cullen, N. H. Williams, M. D. Ward, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1554–1560; e) S. M. Jansze, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 815–819.
- [5] a) J. Zhong, L. Zhang, D. P. August, G. F. S. Whitehead, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14249–14256; b) Y. Inomata, T. Sawada, M. Fujita, *Chem* **2020**, *6*, 294–303; c) H.-N. Zhang, W.-X. Gao, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16057–16063.
- [6] a) C. L. I. Bertini, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 1–28; b) A. J. Pell, G. Pintacuda, C. P. Grey, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2019**, *111*, 1–271; c) C. L. I. Bertini, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 185–220; d) C. L. I. Bertini, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *150*, 163–184; e) M. P. Crockett, H. Zhang, C. M. Thomas, J. A. Byers, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14426–14429.

- [7] a) B.-B. Pan, F. Yang, Y. Ye, Q. Wu, C. Li, T. Huber, X.-C. Su, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10237–10240; b) A. Bahramzadeh, T. Huber, G. Otting, *Biochemistry* **2019**, 58, 3243–3250.
- [8] a) R. W. Hogue, C. P. Lepper, G. B. Jameson, S. Brooker, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 172–175; b) S. Rodríguez-Jiménez, M. Yang, I. Stewart, A. L. Garden, S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 18392–18396; c) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005; d) A. Ferguson, M. A. Squire, D. Siretanu, D. Mitcov, C. Mathoniere, R. Clerac, P. E. Kruger, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1597–1599; e) R. A. Bilbeisi, S. Zarra, H. L. C. Feltham, G. N. L. Jameson, J. K. Clegg, S. Brooker, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8058–8062; f) A. J. McConnell, *Supramol. Chem.* **2018**, 30, 858–868; g) A. A. Pavlov, G. L. Denisov, M. A. Kiskin, Y. V. Nelyubina, V. V. Novikov, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 14759–14762.
- [9] a) H. S. Chow, E. C. Constable, C. E. Housecroft, K. J. Kulicke, Y. Tao, *Dalton Trans.* **2005**, 236–237; b) M. Kruck, D. C. Sauer, M. Enders, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10406–10415.
- [10] a) C. Piguat, G. Bernardinelli, B. Bocquet, A. Quattropiani, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7440–7451; b) H. Amouri, L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon, L. Raehm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4543–4546; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4619–4622; c) S. Turega, M. Whitehead, B. R. Hall, A. J. H. M. Meijer, C. A. Hunter, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1122–1132; d) I. S. Tidmarsh, B. F. Taylor, M. J. Hardie, L. Russo, W. Clegg, M. D. Ward, *New J. Chem.* **2009**, 33, 366–375; e) M. J. Burke, G. S. Nichol, P. J. Lusby, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9308–9315.
- [11] a) W. C. Isley III, S. Zarra, R. K. Carlson, R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, L. Gagliardi, C. J. Cramer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 10620–10628; b) T. L. J. Huang, D. G. Brewer, *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 1689–1700; c) M. L. Wicholas, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6946–6950.
- [12] a) S. Cai, C. Seu, Z. Kovacs, A. D. Sherry, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13474–13478; b) F. A. A. Mulder, L. Tenori, C. Luchinat, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 15283–15286; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 15427–15430.
- [13] S. Denis-Quanquin, F. Riobé, M.-A. Delsuc, O. Maury, N. Giraud, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 18123–18131.
- [14] a) I. S. Jahro, D. Onggo, Ismunandar, S. I. Rahayu, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, M. Seredyuk, P. Gütllich, J. A. Real, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 4047–4054; b) D. Onggo, J. M. Hook, A. D. Rae, H. A. Goodwin, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 173, 19–30; c) C. Harris, S. Kokot, H. Patil, E. Sinn, H. Wong, *Aust. J. Chem.* **1972**, 25, 1631–1643.
- [15] R. Wang, H. Fan, W. Zhao, F. Li, *Org. Lett.* **2016**, 18, 3558–3561.
- [16] a) I. Bertini, C. Luchinat, D. Tarchi, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 203, 445–449; b) I. Bertini, M. Piccioli, D. Tarchi, C. Luchinat, *Concepts Magn. Reson.* **1994**, 6, 307–335; c) S. Wimperis, G. Bodenhausen, *Mol. Phys.* **1989**, 66, 897–919; d) S. Wimperis, G. Bodenhausen, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 140, 41–45.
- [17] C. P. Landee, M. M. Turnbull, *J. Coord. Chem.* **2014**, 67, 375–439.
- [18] Die Hinterlegungsnummer 1987819 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.
- [19] Es ist möglich, dass die Kreuzpeaks, die einer skalaren Kopplung zugeordnet wurden, aufgrund von Kreuzkorrelation ebenfalls einen Anteil von direkter Spin-Spin-Kopplung aufweisen (siehe ref. [16]).

Manuskript erhalten: 15. Juni 2020

Akzeptierte Fassung online: 20. Juli 2020

Endgültige Fassung online: 26. August 2020