

Dispersionswechselwirkungen

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201910734
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201910734

Evaluierung von London-Dispersions- und Lösungsmittel-Interaktionen an Alkyl-Alkyl-Grenzflächen mittels Azobenzolschaltern

Marcel A. Strauss und Hermann A. Wegner*

Abstract: Wechselwirkungen auf molekularem Niveau beeinflussen Geometrien von Verbindungen sowie deren Funktion. Insbesondere Grenzflächen zwischen Alkylgruppen wurden bisher kaum untersucht. In dieser Studie wurden London-Dispersionskräfte in Verbindung mit Lösungsmittelinteraktionen zwischen linearen Alkylketten mit Hilfe eines auf Azobenzol basierten Systems experimentell untersucht. Alkylketten in all-meta-Position des Azobenzolgerüsts wurden systematisch verlängert und die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten der thermisch induzierten *Z*→*E*-Isomerisierung in *n*-Decan bestimmt. Es wurde eine zunehmende Stabilität mit steigender Kettenlänge beobachtet, mit einem Maximum bei *n*-Butylsubstituenten. Noch längere Ketten führen zu einer schnelleren Isomerisierung. Die Interaktionen können durch attraktive London-Dispersion erklärt werden. Diese Arbeit gibt einen seltenen Einblick in den stabilisierenden Beitrag sehr flexibler Alkylgruppen in Lösung.

Die Wechselwirkung zwischen chemischen Gruppen auf molekularem Niveau ist entscheidend für ihre Anordnung und die daraus folgenden Eigenschaften sowie Funktionen. Während starke Interaktionen wie Wasserstoffbrücken oder Lewis-Säure-Base-Addukte gut beschrieben werden können, sind schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen noch nicht ausführlich untersucht und werden bei der Betrachtung komplexer Systeme oftmals außen vor gelassen. Der Begriff London-Dispersion beschreibt den attraktiven Teil des van-der-Waals-Potentials und wurde erstmals 1930 von Fritz London eingeführt.^[1] Obwohl London-Dispersion den Großteil der Wechselwirkung zwischen Kohlenwasserstoffen bildet, handelt es sich dabei um omnipräente Interaktionen, welche nicht auf eine bestimmte funktionelle Gruppe be-

schränkt sind.^[2] In der synthetischen Chemie können große, polarisierbare Komponenten – meistens starre Alkylgruppen – als sogenannte Dispersionsenergiedonoren verwendet werden, wenn sie im korrekten Abstand platziert werden.^[3] Sie sind in der Lage, extreme Bindungssituationen zu stabilisieren,^[4] indem sie repulsive Wechselwirkungen überkompensieren. So konnte zum Beispiel die längste Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in Alkanen ermöglicht werden, die bisher bekannt ist.^[5] Auch biologische Systeme^[6] werden durch einen signifikanten Anteil von London-Dispersionskräften stabilisiert. Außerdem bilden sie den Hauptbestandteil der Wechselwirkung in frustrierten Lewis-Säure-Base-Paaren (FLPs)^[7] oder bei der Aggregation aromatischer Verbindungen.^[8] Andere Studien zeigten ihren beträchtlichen Einfluss auf die Stabilität von Organometallverbindungen^[9] oder für die Katalyse.^[10] In den vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl von computerchemischen Modellen entwickelt, welche ein breites Portfolio bereitstellen, um disperse Wechselwirkungen in molekularen Systemen effizient und mit hoher Genauigkeit zu beschreiben.^[11]

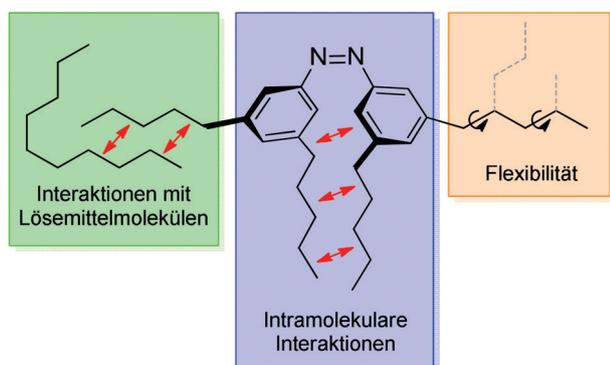
Dennoch wird London-Dispersion in Lösung oftmals als vernachlässigbar betrachtet. Einige Studien haben sich dieser These angenommen und den Einfluss des Lösungsmittels auf die Stabilität von Konformeren oder Dimeren näher untersucht.^[12,13] Dabei wurde versucht, die einzelnen Beiträge zur Gesamtenergie des Systems zu bestimmen. Auf diese Weise ließ sich eine deutliche Abschwächung der Dispersionskräfte aufgrund von zusätzlichen Dispersionswechselwirkungen mit dem Lösungsmittel feststellen, jedoch keine vollständige Kompensation.

Im Gegensatz zu starren Alkan-basierten Dispersionsdonoren wie Adamantyl oder *tert*-Butyl lässt sich die Stärke von Dispersionsdonoren auf der Basis sehr flexibler *n*-Alkylketten nur schwierig abschätzen. Aufgrund dessen sind die Dispersionswechselwirkungen zwischen linearen Alkylketten bisher kaum erforscht.^[14,15] Bei höheren Temperaturen liegen diese Alkane oftmals in einer Vielzahl unterschiedlicher Konformere vor, welche für eine abschließende Beurteilung der experimentellen Daten mit berücksichtigt werden müssen. Für *n*-Pentan ist das *Gauche*-Konformer bei Raumtemperatur bereits am häufigsten vertreten.^[16] Die mögliche Ausbildung von Haarnadelstrukturen bei längeren Alkylketten kann die Interpretation der Ergebnisse zusätzlich erschweren.^[17] Die Untersuchung der großen Anzahl möglicher Konformere mit computerchemischen Methoden lässt sich oftmals mit Standard-Ressourcen nur schwierig durchführen. Experimentelle Daten sind daher dringend notwendig, um diese fundamentalen Wechselwirkungen besser zu verstehen. Der Azobenzolschalter (Schema 1) konnte als effektives System etabliert werden, um London-Dispersionswechsel-

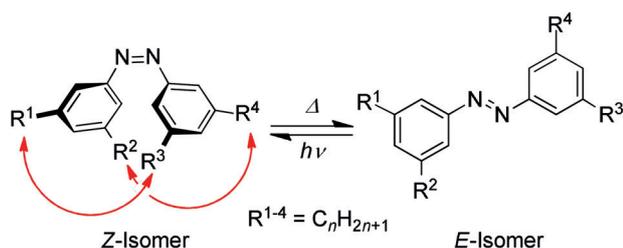
[*] M. A. Strauss, Prof. Dr. H. A. Wegner
Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig-Universität Giessen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen (Deutschland),
und
Zentrum für Materialforschung (LaMa)
Justus-Liebig-Universität Giessen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen (Deutschland)
E-Mail: hermann.a.wegner@org.chemie.uni-giessen.de

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern
(ORCID) der Autoren sind unter: <https://doi.org/10.1002/ange.201910734> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



Schema 1. Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen sowie Flexibilität in all-*meta* *n*-alkylierten *Z*-Azobenzolen.



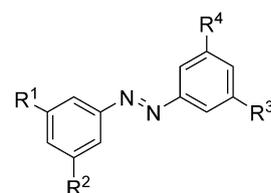
Schema 2. Isomerisierung von all-*meta* *n*-alkyliertem Azobenzol.

wirkungen zu untersuchen.^[13,18,19] Auch die oben aufgeworfenen Fragen sollen mit diesem Azobenzolschalter untersucht werden.

Azobenzole sind photoschaltbare Moleküle, welche von der thermodynamisch stabileren *E*-Form in die metastabile *Z*-Form isomerisieren können (Schema 2). Die *Z*-Form weist dabei eine um ca. 11.7 kcalmol⁻¹ höhere Energie auf.^[20] Durch die Isomerisierung kommt es zu einer Verkürzung des Abstands zwischen den Kohlenstoffatomen in *para*-Position der Phenylringe von 9.1 Å^[21] zu ca. 6.2 Å,^[22] wodurch Substituenten am Azobenzol sehr nah zusammengebracht werden können. In einer vorangegangenen Studie konnten wir zeigen, dass Substituenten in *meta*-Positionen so angehäuft werden können, dass London-Dispersionsdonoren das *Z*-Isomer des Azobenzols stabilisieren können.^[18]

Für diese Studie wurden in *meta*-Position des Azobenzolgerüsts systematisch *n*-Alkyl-Substituenten mit steigender Länge angebracht, beginnend bei Methyl bis hin zu *n*-Octylketten. Das System wurde so gestaltet, dass die Wechselwirkungen zwischen Alkylketten an gegenüberliegenden Phenylringen maximiert werden, wodurch kleinste Änderungen mit einer hohen Empfindlichkeit detektiert werden können.

Für die Synthese der Azobenzolsensoren wurde eine sehr flexible Strategie gewählt. Die entsprechenden Seitenketten wurden mit einer Wittig-Reaktion unter Verwendung von 5-Nitroisophthalaldehyd eingeführt. Durch anschließende Hydrierung und oxidative Azokupplung konnten dann die symmetrischen all-*meta* *n*-alkylierten Azobenzole **1–8** erhalten werden (Schema 3). Diese modulare Synthese der Azobenzole gestattet es, die Substituenten nach Belieben zu modifizieren (weitere Informationen zur Synthesestrategie können den Hintergrundinformationen entnommen werden).



- | | |
|---|--|
| 1: R ¹⁻⁴ = Methyl | 8: R ¹⁻⁴ = <i>n</i> -Octyl |
| 2: R ¹⁻⁴ = Ethyl | 9: R ¹⁻⁴ = H |
| 3: R ¹⁻⁴ = <i>n</i> -Propyl | 10: R ^{1,2} = Methyl; R ^{3,4} = H |
| 4: R ¹⁻⁴ = <i>n</i> -Butyl | 11: R ^{1,2} = <i>n</i> -Heptyl; R ^{3,4} = H |
| 5: R ¹⁻⁴ = <i>n</i> -Pentyl | 12: R ^{1,3} = <i>n</i> -Heptyl; R ^{2,4} = H |
| 6: R ¹⁻⁴ = <i>n</i> -Hexyl | 13: R ^{1,2} = <i>n</i> -Propyl; R ^{3,4} = H |
| 7: R ¹⁻⁴ = <i>n</i> -Heptyl | |

Schema 3. Übersicht der hier untersuchten Azobenzolderivate.

Für die Untersuchung der Alkyl-Alkyl-Wechselwirkungen wurden alle Azobenzole durch Bestrahlung bei 302 nm von der *E*- in die *Z*-Form geschaltet. Die thermisch induzierte Rückisomerisierung wurde anschließend mittels UV/Vis-Spektroskopie bei einer bestimmten Temperatur verfolgt. Die Kettenlänge der Alkylsubstituenten konnte so direkt mit der Stabilität des *Z*-Isomers des Azobenzols korreliert werden.

Die Messungen wurden in *n*-Decan durchgeführt, um den Einfluss solvophober Wechselwirkungen auf die thermische *Z*→*E*-Isomerisierungsbarriere zu minimieren. Abbildung 1

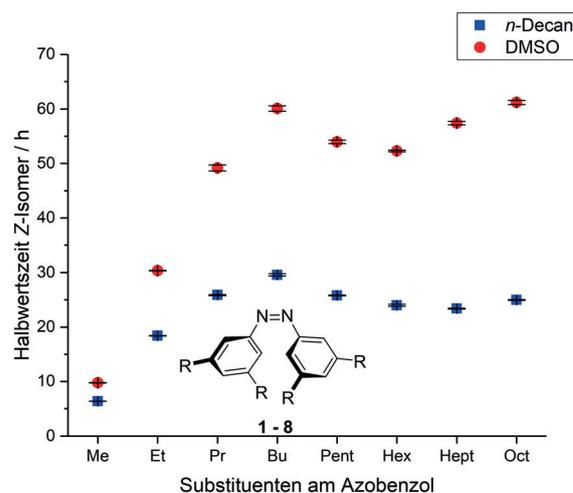


Abbildung 1. Halbwertszeiten der all-*meta*-substituierten Azobenzole **1–8** mit unterschiedlichen Kettenlängen bei 40°C in *n*-Decan und DMSO.

zeigt, wie die Halbwertszeiten des *Z*-Isomers der all-*meta*-substituierten Azobenzole bei 40°C am Anfang mit längeren Ketten der Alkylsubstituenten stark ansteigen. Diese Beobachtung stützt die Erwartung von höheren attraktiven London-Dispersionswechselwirkungen mit steigender Kettenlänge. Das Maximum wird für *n*-Butylketten erreicht, mit einer etwa fünffach höheren Halbwertszeit verglichen mit dem tetra-Methyl-substituierten Derivat **1**. Für längere Ketten nimmt die Halbwertszeit wieder ab bis zu einem Wert

von ca. 23 h. Durch die weitere Verlängerung der Alkylketten können diese nun Konformationen einnehmen, bei denen zwei Alkylketten am selben Phenylring miteinander interagieren, was die Gesamtstärke der Wechselwirkung mit Alkylgruppen am gegenüberliegenden Phenylring herabsetzt.

In einer analogen Studie von van Craen und Mitarbeitern wurde der stabilisierende Effekt von *n*-alkylsubstituierten Liganden auf Dimere eines helikalen Titan(IV)-Komplexes untersucht. Dabei wurde ein höherer Grad der Dimerisierung mit steigender Kettenlänge bis zu *n*-Heptyl festgestellt.^[14] Aufgrund eingeschränkter Löslichkeit konnte die Dimerisierung des Titankomplexes nur in THF durchgeführt werden, was zu zusätzlichen solvophoben Beiträgen zu den attraktiven Wechselwirkungen führen sollte und damit die Dimerbildung begünstigt.

Es kann daher davon ausgegangen werden, dass für unser System mit THF oder Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel auch eine höhere Halbwertszeit des *Z*-Isomers für längere Alkylketten beobachtet werden kann. Dies ist auch der Fall: Für Messungen in DMSO lässt sich ein allgemeiner Anstieg der Halbwertszeiten des *Z*-Isomers feststellen (Abbildung 1). Diese Beobachtung lässt sich durch eine thermodynamische Stabilisierung des *Z*-Isomers durch das polarere Lösemittel erklären. Gleiches konnte auch durch Haberfeld und Mitarbeiter gezeigt werden.^[23] Sie führten dazu eine kalorimetrische Untersuchung der Enthalpien für die *Z*→*E*-Isomerisierung von *Z*-Azobenzol in Cyclohexan sowie Cyclohexanon durch. Zusätzlich konnten sie eine geringe Destabilisierung des Übergangszustands durch ungünstige Solut-Solvens-Interaktionen feststellen. Dadurch kann auch der abweichende Verlauf der Halbwertszeiten für die Azobenzole **6–8** mit *n*-Hexyl- oder längeren Ketten erklärt werden. Starke solvophobe Wechselwirkungen tragen hier bei längeren Alkylketten zu einer Erhöhung des Übergangszustandes bei, was zu der längeren Halbwertszeit dieser Verbindungen führt. Die Bevorzugung von Solvens-Solvens- gegenüber Solut-Solvens-Wechselwirkungen ließ sich auch anhand der stark reduzierten Löslichkeit dieser Azobenzole in DMSO beobachten.

Bei unterschiedlichen Temperaturen bleibt der allgemeine Trend der Isomerisierungsraten im Wesentlichen bestehen (Abbildung 2). Die geringste Isomerisierungskonstante und damit das stabilste *Z*-Isomer wurde für Azobenzol **4** mit *n*-Butylsubstituenten beobachtet. Anschließend nimmt die Isomerisierungsgeschwindigkeit von **7** nach **8** wieder ab. Auch wenn dies bei 25°C auf den ersten Blick anders erscheint, könnte diese Abweichung von einem höheren Messfehler verursacht worden sein. Allgemein lässt sich eine Verdreifachung der Isomerisierungsgeschwindigkeiten durch eine Erhöhung der Temperatur um 10°C beobachten. Diese Beschleunigung ist unabhängig von der Länge der Alkylketten und wurde bei allen untersuchten Azobenzolen beobachtet.

Die Messungen der Isomerisierungsraten wurden bei insgesamt fünf verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Um eine Änderung des Mechanismus der Isomerisierung auszuschließen, wurde ein Exner-Plot angefertigt (siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen). Der Plot zeigt eine hohe lineare Korrelation, was auf einen konstanten Mechanismus im untersuchten Temperaturbereich hindeutet.

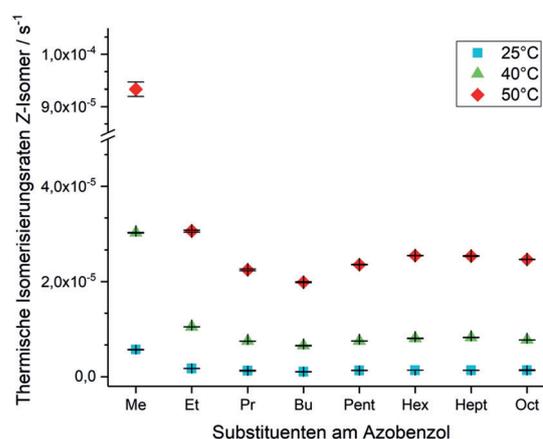


Abbildung 2. Thermische Isomerisierungsgeschwindigkeiten der all-*meta*-substituierten Azobenzole **1–8** mit unterschiedlicher Kettenlänge in *n*-Decan bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

Tabelle 1: Experimentelle kinetische Daten der thermischen *Z*→*E*-Isomerisierung von **1–8** in *n*-Decan als Lösemittel. Energien sind in kcal mol⁻¹, Entropien in cal K⁻¹ mol⁻¹ angegeben. Die Fehler wurden ausgehend vom höchsten Fehler der Steigung und des γ -Achsenabschnitt für drei Eyring-Polanyi-Angleichungen berechnet.

Azo	$\Delta H^\ddagger_{Z \rightarrow E}$	$\Delta S^\ddagger_{Z \rightarrow E}$	$\Delta G^\ddagger_{Z \rightarrow E}$ ^[a]
1	20.1 ± 0.3	-12.5 ± 1.0	24.6 ± 0.6
2	21.5 ± 0.2	-12.9 ± 0.5	25.3 ± 0.3
3	21.6 ± 0.5	-13.3 ± 1.7	25.5 ± 1.1
4	21.9 ± 0.3	-12.4 ± 0.9	25.6 ± 0.6
5	21.9 ± 0.5	-12.0 ± 1.6	25.5 ± 1.0
6	21.9 ± 0.2	-12.1 ± 0.6	25.5 ± 0.4
7	22.0 ± 0.1	-11.8 ± 0.4	25.5 ± 0.2
8	21.7 ± 0.4	-12.8 ± 1.3	25.5 ± 0.8

[a] bei 25°C, 1 atm.

Die gewonnenen kinetischen Daten ermöglichten es weiterhin, die Aktivierungsenthalpien und -entropien für die *Z*→*E*-Isomerisierung von **1–8** zu erhalten (Tabelle 1).

Die Aktivierungsenthalpie nimmt mit steigender Kettenlänge von **1** nach **3** stark zu. Für die Verbindungen **4–7** bleiben die Werte konstant, mit einem leichten Rückgang für **8**. Dies ist nicht verwunderlich, da eine Verlängerung der Alkylsubstituenten die Anzahl möglicher attraktiver Wechselwirkungen zwischen den Ketten erhöht. Der Anstieg der Aktivierungsenthalpie wird dabei hauptsächlich durch London-Dispersionswechselwirkungen hervorgerufen. Mit jeder weiteren Methylengruppe erhöhen sich allerdings auch die Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade, was die steigende Anziehung für längere Alkylketten wieder teilweise kompensiert. Dies erklärt auch, warum bei diesen linearen Alkylketten ein Grenzwert erreicht wird. Die Deutung der experimentell ermittelten Aktivierungsentropie erwies sich als sehr komplex. Längere Alkylketten sollten zu höheren destabilisierenden Beiträgen durch die Entropie führen. Es ist allerdings möglich, dass attraktive London-Dispersionswechselwirkungen die Flexibilität der Ketten einschränken und damit zum Teil dem Einfluss der Entropie mit steigender

Kettenlänge entgegenwirken. Weiterhin müssen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel bedacht werden. Solvophobe Effekte basierend auf den kohäsiven Eigenschaften des Lösungsmittels sollten für die Experimente in *n*-Decan vernachlässigbar sein, müssen aber für Lösungsmittel mit höherer Polarität wie DMSO berücksichtigt werden. Auch wenn eine qualitative Abschätzung erfolgen kann, ist der berechnete Fehler für die Entropien zu hoch, um individuelle Beiträge zu quantifizieren oder diese aufzugliedern.

Die Stärke der London-Dispersionswechselwirkungen sollte erwartungsgemäß mit der Anzahl sowie der Position der Substituenten korrelieren. Dazu wurden verschiedene Substitutionsmuster untersucht. Tauscht man zwei *n*-Heptyl-Substituenten von **7** durch H-Atome, lässt sich entweder das Azobenzol **12** mit Alkylketten an gegenüberliegenden Phenylringen erhalten oder **11** mit beiden Substituenten am gleichen Phenylring. Zusätzlich wurde noch das Dimethyl-Analogon **10** hergestellt. Wasserstoffsubstituenten sind nicht isoelektronisch zu Alkylsubstituenten. Daraus resultiert eine insgesamt abweichende Verteilung der Elektronendichte in den Phenylringen, was auch die Geschwindigkeit der Isomerisierung beeinflusst. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde daher auch das unsubstituierte Azobenzol **9** untersucht. In Abbildung 3 sind die Halbwertszeiten des *Z*-Isomers dieser Verbindungen dargestellt.

Wie erwartet führte der Austausch von zwei Methylgruppen durch H-Atome in Verbindung **10** zu einem Anstieg der Halbwertszeit um ≈ 3 h. Dies verdeutlicht die elektronischen Unterschiede von H- vs. Alkyl-Substitution. Werden alle Alkylsubstituenten durch Wasserstoffatome ausgetauscht, nimmt die Halbwertszeit weiter zu. Dies lässt sich gut mit der veränderten Elektronendichte begründen, wobei ein Anstieg dieser zu einer schnelleren Isomerisierung und damit einer kürzeren Halbwertszeit führt. Vergleicht man die Diheptylderivate **11** und **12**, so lässt sich ein deutlicher Anstieg der Halbwertszeiten verglichen mit den Methylderivaten **1** und **10** beobachten. Dies ist auf die höhere Attraktion durch London-Dispersion aufgrund stärkerer Alkyl-Alkyl- sowie Alkyl-Aryl-Wechselwirkungen zurückzuführen. Die ähnlichen Halbwertszeiten von **11** und **12** resultieren in der gleichen Anzahl an Alkyl-Aryl-Kontakten, was darauf deutet, dass Alkyl-Alkyl-Interaktionen hier nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die nur geringfügig kürzere Halbwertszeit von **11** mit beiden Heptylketten am selben Phenylring kann durch die unterschiedliche elektronische Struktur verglichen mit Verbindung **12** erklärt werden.

Um ein besseres Verständnis für die deutlich unterschiedlichen Halbwertszeiten von **10** und **11** zu erhalten, wurde 3,5-Di-*n*-propylazobenzol (**13**) hergestellt und unter kontinuierlicher Einstrahlung bei 302 nm in den photostationären Zustand geschaltet. Anschließend wurde ein ^1H NOESY NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 4). Diese Technik er-

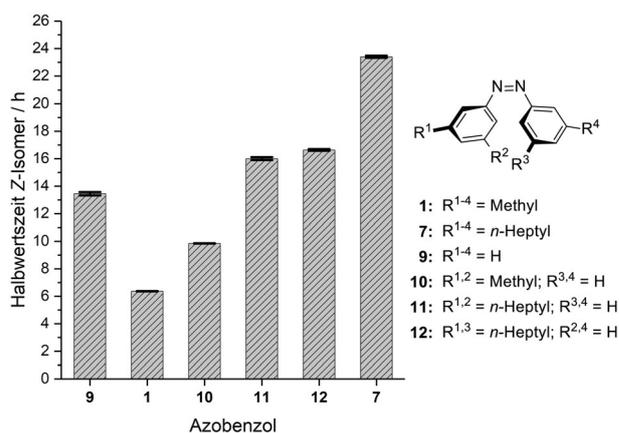


Abbildung 3. Halbwertszeiten der Azobenzole mit unterschiedlichem Substitutionsmuster und/oder Kettenlänge bei 40°C in *n*-Decan.

möglicht es, Wasserstoffatome zu identifizieren, welche bis zu 5 Å voneinander entfernt sind. In einem Bereich von 3–5 Å können London-Dispersionswechselwirkungen bedeutend zur Stabilität molekularer Gruppen beitragen.

Die markierten Kreuzsignale zeigen, dass die Methylgruppen der *n*-Propylsubstituenten nah genug sind für eine Wechselwirkung mit dem gegenüberliegenden Phenylring. Diese weitreichende Wechselwirkung der Alkylketten mit dem Phenylring ist attraktiv und trägt entscheidend zu der höheren Halbwertszeit von **11** gegenüber **10** bei. Dies zeigt, dass attraktive Alkyl-Aryl-Wechselwirkungen einen großen Einfluss auf die Stabilität des *Z*-Isomers haben.

Ein ^1H NOESY NMR-Experiment von Verbindung **11** zeigte ebenfalls eine große räumliche Nähe zwischen den Alkyl-Substituenten und dem gegenüberliegenden Phenylring. Interessanterweise wurde hier eine Interaktion der vierten Methylengruppe ausgehend vom Phenylring beobachtet, die in einem ähnlichen Abstand liegt wie bei **13**. Die geringfügige Abweichung kann durch eine andere Konformation für **11** erklärt werden.

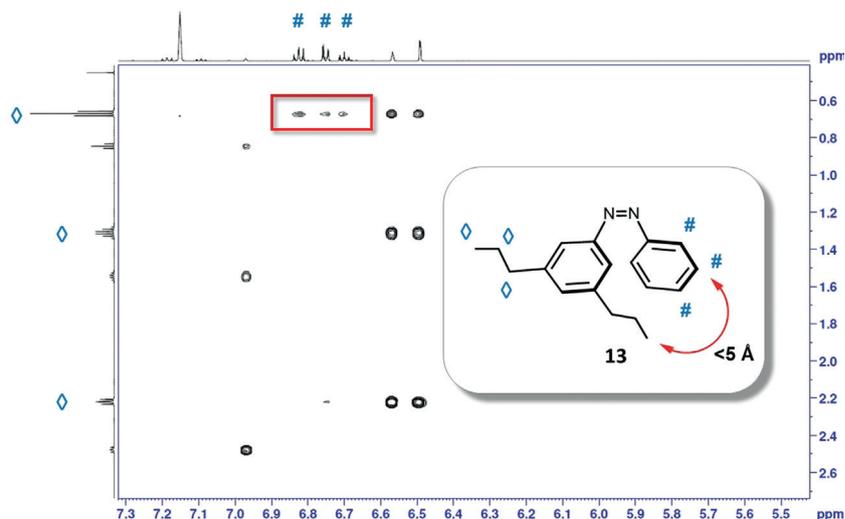


Abbildung 4. ^1H NOESY NMR des *Z*-Isomers von **13** in Benzol- d_6 im photostationären Zustand. Die markierten Kreuzsignale zeigen eine große räumliche Nähe der Methylgruppen mit dem gegenüberliegenden Phenylring, was zu attraktiver London-Dispersion führt.

Zusammenfassend konnten durch die Ermittlung der Isomerisierungsgeschwindigkeiten von *n*-Alkyl-substituierten Azobenzolen subtile Änderungen der London-Dispersionswechselwirkungen beobachtet werden. Der experimentelle Aufbau gestattet es, Änderungen mit schrittweiser Verlängerung der *n*-Alkylketten mit hoher Präzision und reproduzierbar zu bestimmen. Es wurde gezeigt, dass die Geschwindigkeit der *Z*→*E*-Isomerisierung von Methyl- zu *n*-Butyl-Substituenten abnimmt, wobei Alkyl-Alkyl- und Alkyl-Aryl-Wechselwirkungen für eine maximale London-Dispersion sorgen. Bei längeren Alkyl-Substituenten wird die Isomerisierung bis zu einem bestimmten Grenzwert wieder beschleunigt. Dies wird durch einen höheren entropischen Beitrag verursacht, was der Stabilisierung des *Z*-Isomers durch London-Dispersion entgegenwirkt. In Lösungsmitteln mit höherer Polarität wie DMSO haben solvophobe Wechselwirkungen für Alkylketten ab *n*-Hexyl einen dominanten Einfluss.

Diese Arbeit untermauert die Bedeutung von London-Dispersionswechselwirkungen in Lösung, welche sogar für chemische Systeme mit einem hohen Grad an Flexibilität einen relevanten Beitrag zur Stabilität leisten. Die Ergebnisse erlauben einen tieferen Einblick, wie das subtile Gleichgewicht zwischen sterischer Repulsion, attraktiver London-Dispersion und Entropie mit flexiblen Dispersionsenergiedonoren nach Belieben eingestellt werden kann. Die hervorragende Löslichkeit dieser Azobenzole in einer Vielzahl von Lösungsmitteln sowie ihre modulare Synthese ermöglichen es die Untersuchungen zukünftig auch auf andere Wechselwirkungen, z.B. Fluoralkyl-Fluoralkyl oder Fluoralkyl-Alkyl, sowie weitere Lösungsmittelsysteme auszudehnen.

Danksagung

Finanzielle Unterstützung wurde durch die Justus-Liebig-Universität Gießen und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1807) gewährt. Wir danken weiterhin Dr. Heike Hausmann und Anja Platt für umfangreiche NMR-Messungen und Jan M. Schümann für die anregenden Diskussionen.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Azobenzole · London-Dispersion · Lösungsmittelleffekte · Molekulare Sensoren · Spektroskopie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18552–18556
Angew. Chem. **2019**, *131*, 18724–18729

[1] F. London, *Z. Phys.* **1930**, *63*, 245–279.

[2] F. London, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8b.

[3] a) J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12274–12296; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12446–12471; b) J. Hwang, P. Li, M. D. Smith, K. D. Shimizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8086–8089; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8218–8221.

- [4] a) S. Rösel, C. Balestrieri, P. R. Schreiner, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 405–410; b) S. Rösel, H. Quanz, C. Logemann, J. Becker, E. Mossou, L. Cañadillas-Delgado, E. Caldeweyher, S. Grimme, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7428–7431; c) S. Rösel, J. Becker, W. D. Allen, P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14421–14432; d) A. A. Fokin, T. S. Zhuk, S. Blomeyer, C. Pérez, L. V. Chernish, A. E. Pashenko, J. Antony, Y. V. Vishnevskiy, R. J. F. Berger, S. Grimme, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16696–16707.
- [5] P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Y. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *Nature* **2011**, *477*, 308–311.
- [6] a) J. P. Wagner, P. R. Schreiner, *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1353–1358; b) J. Vondrásek, T. Kubar, F. E. Jenney, M. W. W. Adams, M. Kozísek, J. Cerný, V. Sklenár, P. Hobza, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9022–9027; c) S. Hanlon, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1966**, *23*, 861–867; d) M. Kolář, T. Kubař, P. Hobza, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 8038–8046; e) C. Nick Pace, J. M. Scholtz, G. R. Grimsley, *FEBS Lett.* **2014**, *588*, 2177–2184.
- [7] G. Bistoni, A. A. Auer, F. Neese, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 865–873.
- [8] M. Fatima, A. L. Steber, A. Poblitzki, C. Pérez, S. Zinn, M. Schnell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3108–3113; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3140–3145.
- [9] a) S. Löffler, J. Lübber, A. Wuttke, R. A. Mata, M. John, B. Dittrich, G. H. Clever, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4676–4684; b) D. J. Liptrot, J.-D. Guo, S. Nagase, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 14766–14769; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14986–14989; c) M. S. G. Ahlquist, P.-O. Norrby, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11794–11797; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11998–12001; d) C.-Y. Lin, J.-D. Guo, J. C. Fettinger, S. Nagase, F. Grandjean, G. J. Long, N. F. Chilton, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13584–13593; e) L. Song, J. Schoening, C. Wölper, S. Schulz, P. R. Schreiner, *Organometallics* **2019**, *38*, 1640–1647.
- [10] a) T. H. Meyer, W. Liu, M. Feldt, A. Wuttke, R. A. Mata, L. Ackermann, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5443–5447; b) E. Procházková, A. Kolmer, J. Ilgen, M. Schwab, L. Kaltschnee, M. Fredersdorf, V. Schmidts, R. C. Wende, P. R. Schreiner, C. M. Thiele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15754–15759; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 15986–15991; c) V. R. Yatham, W. Harnying, D. Kootz, J.-M. Neudörfl, N. E. Schlörer, A. Berkessel, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2670–2677; d) E. Lyngvi, I. A. Sanhueza, F. Schoenebeck, *Organometallics* **2015**, *34*, 805–812; e) E. Detmar, V. Müller, D. Zell, L. Ackermann, M. Breugst, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 1537–1545.
- [11] a) C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024109; b) S. Grimme, A. Hansen, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5105–5154; c) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; d) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; e) E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 034112; f) S. Grimme, C. Bannwarth, E. Caldeweyher, J. Pisarek, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 161708.
- [12] a) R. Pollice, M. Bot, I. J. Kobylanskii, I. Shenderovich, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13126–13140; b) L. Yang, C. Adam, G. S. Nichol, S. L. Cockroft, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1006–1010; c) C. Adam, L. Yang, S. L. Cockroft, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1164–1167; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1180–1183; d) J. Hwang, B. E. Dial, P. Li, M. E. Kozik, M. D. Smith, K. D. Shimizu, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4358–4364.
- [13] M. A. Strauss, H. A. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 295–302.
- [14] D. van Craen, W. H. Rath, M. Huth, L. Kemp, C. Räuber, J. M. Wollschläger, C. A. Schalley, A. Valkonen, K. Rissanen, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16959–16966.

- [15] a) C. Ray, J. R. Brown, A. Kirkpatrick, B. B. Akhremitchev, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10008–10018; b) R. G. Snyder, H. L. Strauss, C. A. Elliger, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5145–5150; c) S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimarui, M. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 10311–10316.
- [16] A. Salam, M. S. Deleuze, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1296–1302.
- [17] a) N. O. B. Lüttschwager, T. N. Wassermann, R. A. Mata, M. A. Suhm, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 463–466; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 482–485; b) D. G. Liakos, F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 2137–2143.
- [18] L. Schweighauser, M. A. Strauss, S. Bellotto, H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13436–13439; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13636–13639.
- [19] A. H. Heindl, R. C. Wende, H. A. Wegner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 1238–1243.
- [20] a) A. R. Dias, M. E. Minas Da Piedade, J. A. Martinho Simões, J. A. Simoni, C. Teixeira, H. P. Diogo, Y. Meng-Yan, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 439–447; b) A. W. Adamson, A. Vogler, H. Kunkely, R. Wachter, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1298–1300.
- [21] J. Harada, K. Ogawa, S. Tomoda, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1997**, *53*, 662–672.
- [22] A. Mostad, C. Rømming, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3561–3568.
- [23] P. Haberfield, P. M. Block, M. S. Lux, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5804–5806.

Manuskript erhalten: 22. August 2019

Akzeptierte Fassung online: 26. September 2019

Endgültige Fassung online: 7. November 2019