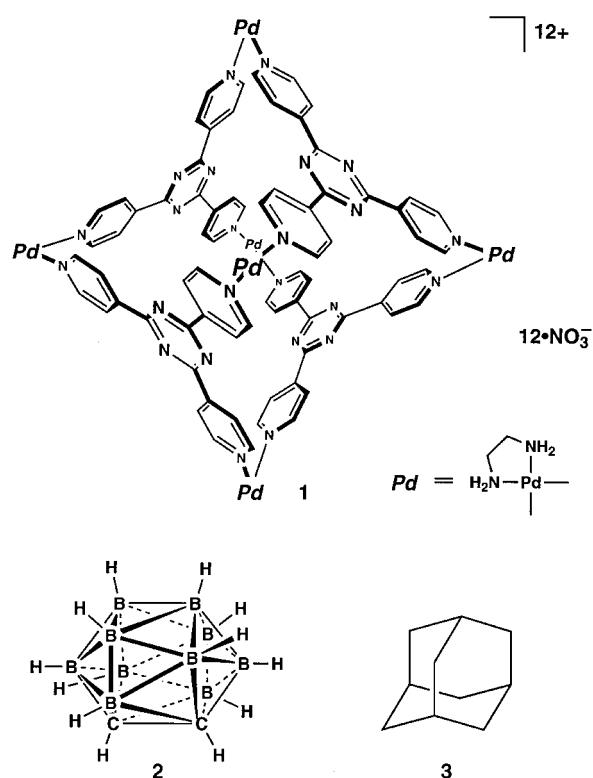


Einlagerung von großen, neutralen Molekülen in einem durch Selbstorganisation gebildeten Nanokäfig, der sechs Pd^{II} -Ionen enthält**

Takahiro Kusukawa und Makoto Fujita*

Die Eigenschaften von Molekülen verändern sich erheblich, wenn diese in Käfigverbindungen eingeschlossen werden, deren Hohlräume an definierten Stellen funktionelle Gruppen aufweisen.^[1-4] Die Käfigverbindungen, die typischerweise mit konventionellen Synthesemethoden hergestellt werden und deren Baueinheiten kovalent aneinander gebunden sind, können in der Regel nur ein oder zwei kleine Moleküle einlagern, da die Herstellung von größeren Käfigverbindungen sehr problematisch ist.^[5-7] Dagegen konnten Gerüste aus nichtkovalent verknüpften Baugruppen mit großen Käfigstrukturen effizient hergestellt werden. Die nichtkovalente Verknüpfung kann dabei durch Selbstorganisation über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgen^[8-11] oder über koordinative Bindungen.^[12] Kürzlich konnte durch Übergangsmetall-vermittelte Selbstanordnung von sechs Metallionen und vier Liganden die durch koordinative Bindungen zusammengehaltene Käfigverbindung **1** hergestellt werden.



[*] Prof. Dr. M. Fujita, Dr. T. Kusukawa
CREST, Japan Science and Technology Corporation (JST)
Coordination Chemistry Laboratories, Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki 444-8585 (Japan)
Fax: (+81) 564-555-245
E-mail: mfujita@ims.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom CREST-Projekt (Core Research for Evolutional Science and Technology) der Japan Science and Technology Corporation unterstützt.

den, die einen Durchmesser von ungefähr 2 nm aufweist.^[13, 14] Wir berichten hier über die bemerkenswerte Fähigkeit dieses Komplexes, große, neutrale Moleküle einzulagern.

Der Nanokäfig **1** kann vier Moleküle *ortho*-Carboran **2** aufnehmen, ein ikosaedrisches Käfigmolekül mit einem Durchmesser von 8 Å.^[15, 16] Diese große, neutrale Verbindung ist unipolar und nicht wasserlöslich. Röhrt man aber eine Hexanolösung von **2** (10 mm, 5 mL) mit einer D_2O -Lösung von **1** (5 mm, 1 mL; **2**:**1** = 10:1), so werden vier Äquivalente von **2** schnell in die wässrige Phase überführt, und es entsteht quantitativ der Komplex **1**·(**2**)₄. Die signifikante Hochfeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale von **2** von δ = 1.3 nach –0.3 ist ein Beleg für den Einschluß von **2** im Käfig von **1** (Abb. 1c).^[17] Die 1:4-Zusammensetzung wurde über das

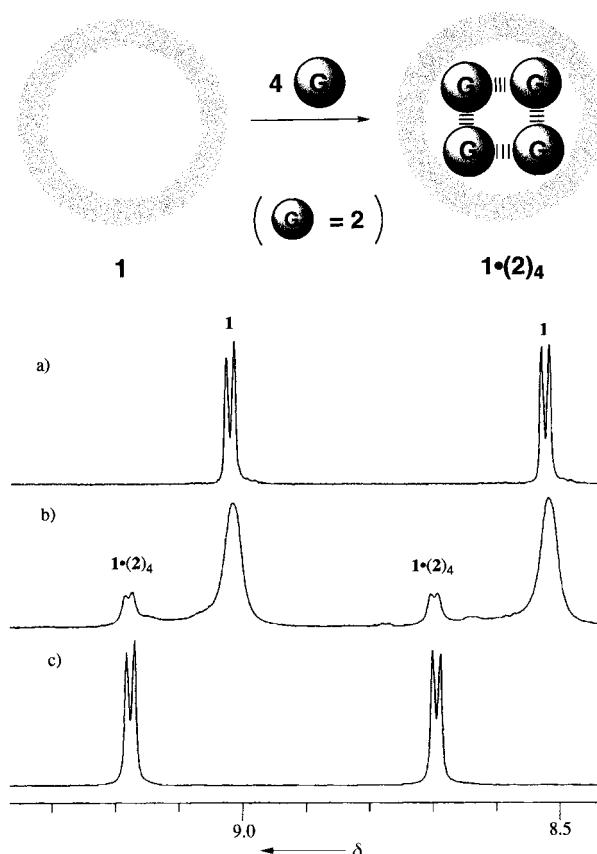


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von **1** sowie von **1** mit eingeschlossenem **2**. a) Freies **1**. b) Mit 0.5 mL einer 10 mm Lösung von **2** umgesetzte D_2O -Lösung von **1** (5 mm, 1 mL). c) Wie (b), aber mit 5 mL der Carboranlösung.

Verhältnis der Signalintensitäten des ¹H-NMR-Spektrums von **1** und **2** bestimmt. Selbst bei Verwendung nur eines Äquivalents **2** (**2**: 10 mm, 0.5 mL; **1**: 5 mm, 1 mL) wurden 82 % **2** in die wässrige Phase überführt und von **1** komplexiert, wobei der Komplex **1**·(**2**)₄ in ungefähr 20 % Ausbeute entstand (oder ca. 80 % bezogen auf **2**, Abb. 1b).^[18] Überraschenderweise besteht ein starker kooperativer Effekt bei dieser Komplexbildung: Es entstanden keine intermediären Komplexe des Typs **1**·(**2**)_n (n = 1–3).

Auch Adamantan **3** wird von **1** unter Bildung eines 1:4-Komplexes aufgenommen. Dazu rührte man eine D_2O -Lösung von **1** (2 mm) mit einer gesättigten Hexanolösung von

3 bei 60 °C. Während der Einschluß von **2** durch **1** schnell ablief, war der Übergang von **3** in die wäßrige Phase langsam (die Umsetzung war nach etwa 30 min abgeschlossen), und der Reaktionsverlauf konnte deutlich durch zeitabhängige NMR-Spektroskopie verfolgt werden (Abb. 2). Die starke

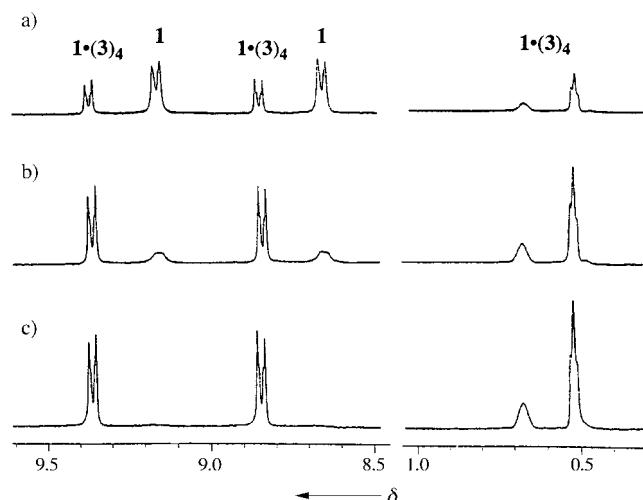


Abb. 2. ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Bildung von $\mathbf{1}\cdot(\mathbf{3})_4$. Es wurde eine wäßrige Lösung von **1** mit einer gesättigten Hexanlösung von **3** bei 60 °C umgesetzt; die Spektren wurden nach 1 (a), 5 (b) sowie 30 min (c) aufgenommen.

Hochfeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale von **3** ($\Delta\delta = -0.4$ bis -2.2) ist in Einklang mit dem Einschluß in einem Hohlraum, dessen Wände aus Arenringen bestehen. Auch in einem Fest/flüssig-Zweiphasensystem geht Adamantan in die wäßrige Phase über. So erhielten wir $\mathbf{1}\cdot(\mathbf{3})_4$ in hohen Ausbeuten (> 95 %), wenn pulverförmiges **3** (im Überschuß) in D_2O -Lösungen von **1** suspendiert und bei 60 °C in vier Tagen umgesetzt wurde.

Die Orientierungen der Gastmoleküle im Käfig sind besonders interessant. Mit 1- und 2-Adamantanol **4** bzw. **5** als Gastverbindungen wurden ebenfalls stabile 1:4-Komplexe erhalten. NMR-Untersuchungen^[19] dieser Komplexe ergaben, daß die Signale der hydrophoben Einheiten beträchtlich zu höheren Feldern verschoben waren, die der hydrophilen Einheiten dagegen nicht (Abb. 3). Demzufolge ist der Innenraum des Wirts **1** stark hydrophob, und die Gäste **4** und **5** sind im Käfig so ausgerichtet, daß die Hydroxygruppen nach außen weisen.

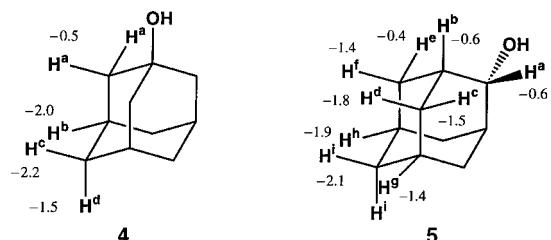
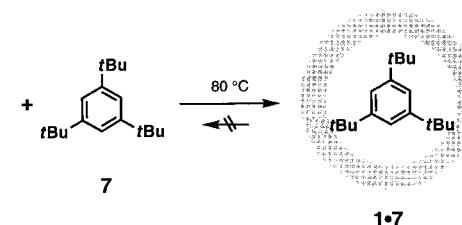


Abb. 3. Änderungen der chemischen Verschiebungen der Adamantanogäste **4** und **5** beim Einschluß in **1**. Negative $\Delta\delta$ -Werte entsprechen Hochfeldverschiebungen.

Bei Verwendung von 1,3,5-Trimethoxybenzol **6** als Gastverbindung wurden beträchtliche π -Donor-Acceptor-Wechselwirkungen festgestellt. Nach Zugabe dieses Arens wurde die Lösung sofort gelb, und der 1:4-Komplex $\mathbf{1}\cdot(\mathbf{6})_4$ bildete sich quantitativ. Den sehr starken Hochfeldverschiebungen der ^1H -NMR-Signale der Arylprotonen von **6** ($\Delta\delta = -2.0$) zufolge bestehen zwischen den Arenringen des Gastes **6** und der inneren Oberfläche des Wirtes **1** Stapelwechselwirkungen. Anisol verhielt sich ähnlich, Toluol aber, das weniger elektronenreich ist, bedingte keine signifikante Farbveränderung, obwohl sich ein 1:4-Komplex bildete. Im Unterschied dazu wurden die elektronenarmen Gastverbindungen 1,4-Dibrom-, 1,3,5-Tribrom- und Perfluorbenzol von **1** nicht aufgenommen. Diese Ergebnisse belegen eindeutig, daß der Nanokäfig nicht nur ein hydrophober, sondern auch ein elektrophiler Mikroraum ist. Es ist auch bemerkenswert, daß die Komplexierung viel schneller abläuft, wenn die Gastmoleküle kleiner sind. Bei der Aufnahme kleiner Gäste wie Toluol oder Methoxy-substituierter Benzole koaleszieren die ^1H -NMR-Signale von freiem **1** mit denen der $\mathbf{1}\cdot(\mathbf{G})_4$ -Komplexe (\mathbf{G} = Gast), da ein auf der NMR-Zeitskala schneller Austausch stattfindet.^[20]

Tri-*tert*-butylbenzol **7**, das etwas größer ist als die Öffnungen von **1**,^[21] wird – beim Erwärmen – sehr langsam in den Käfig aufgenommen. Wenn also eine D_2O -Lösung von **1** mit einer Hexanlösung von **7** bei 80 °C gerührt wird, bildet sich in 2 h der 1:1-Komplex $\mathbf{1}\cdot\mathbf{7}$ in ungefähr 40 % Ausbeute ($\Delta\delta = -1.5$ (*tBu*), -2.5 (ArH)). Die Komplexierung sowie die



Dekomplexierung verlaufen bei Raumtemperatur allerdings sehr langsam. Daher verließ einmal eingeschlossenes **7** den Hohlraum von **1** innerhalb von zwei Stunden bei Raumtemperatur nicht mehr, auch wenn der Lösung ein organisches Solvens zugesetzt wurde.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: Eine Hexanlösung von **2** (10.6 mm, 1 mL) wurde mit einer D_2O -Lösung von **1** (42.4 mm, 1 mL) 3 h gerührt. Dem NMR-Spektrum der wäßrigen Phase zufolge war der Komplex $\mathbf{1}\cdot(\mathbf{2})_4$ quantitativ entstanden. **1·(2)4**: ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 9.18$ (d, $J = 6.6$ Hz, 24H; Py-H α), 8.69 (d, $J = 6.6$ Hz, 24H; Py-H β), 3.43 (s, 8H; Carboran-CH), 2.85 (s, 24H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.3 bis -0.3 (m, 40H; Carboran-BH); ^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O): $\delta = 170.1$ (Cq), 153.1 (CH), 145.6 (Cq), 126.6 (CH), 55.7 (Carboran CH), 47.7 (CH₂). **1·(3)4**: ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 9.28$ (d, $J = 6.6$ Hz, 24H; Py-H α), 8.75 (d, $J = 6.6$ Hz, 24H; Py-H β), 2.91 (s, 24H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 0.59 (br. s, 16H; Adamantan-CH) 0.44 (br. s, 48H; Adamantan-CH₂); ^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O): $\delta = 170.0$ (Cq), 153.3 (CH), 145.3 (Cq), 126.0 (CH), 47.7 (CH₂), 37.3 (Adamantan-CH₂), 28.1 (Adamantan-CH). **1·(4)4**: ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): $\delta = 9.38$ (d, $J = 6.9$ Hz, 24H; Py-H α), 8.87 (d, $J = 6.9$ Hz, 24H; Py-H β), 2.99 (s, 24H; $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.24 (s, 24H; 1-Adamantan-CH₂), 0.18 (s, 12H; 1-Adamantan-CH), 0.12 (d, 12H;

1-Adamantanol-CH₂), -0.56 (d, 12H; 1-Adamantanol-CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 170.2 (Cq), 153.5 (CH), 145.2 (Cq), 126.1 (CH), 47.8 (CH₂), 44.5 (1-Adamantanol-CH₂), 35.8 (1-Adamantanol-CH₂), 30.5 (1-Adamantanol-CH).

1·(5)₄: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 9.36 (d, J = 6.9 Hz, 24H; Py-H α), 8.81 (d, J = 6.9 Hz, 24H; Py-H β), 3.23 (s, 4H; 2-Adamantanol-CH), 2.99 (s, 24H; NCH₂CH₂N), 1.64 (d, J = 12.5 Hz, 8H; 2-Adamantanol-CH₂), 1.33 (s, 8H; 2-Adamantanol-CH), 0.45 (s, 4H; 2-Adamantanol-CH), 0.24 (d, J = 12.5 Hz, 8H; 2-Adamantanol-CH₂), 0.10 (d, J = 12.5 Hz, 8H; 2-Adamantanol-CH₂), 0.06 (d, J = 12.5 Hz, 8H; 2-Adamantanol-CH₂), -0.10 (s, 4H; 2-Adamantanol-CH), -0.43 (s, 8H; 2-Adamantanol-CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 170.1 (Cq), 153.4 (CH), 145.2 (Cq), 126.0 (CH), 74.0 (2-Adamantanol-CH), 47.8 (CH₂), 37.2 (2-Adamantanol-CH₂), 36.1 (2-Adamantanol-CH₂), 31.0 (2-Adamantanol-CH₂), 27.3 (2-Adamantanol-CH), 26.8 (2-Adamantanol-CH).

1·(6)₄: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 9.29 (d, J = 6.6 Hz, 24H; Py-H α), 8.65 (d, J = 6.6 Hz, 24H; Py-H β), 4.09 (s, 12H; Trimethoxybenzol-CH), 2.98 (s, 24H; NCH₂CH₂N), 2.43 (br.s, 36H; CH₃O); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 169.9 (Cq), 160.6 (Trimethoxybenzol-Cq), 153.3 (CH) 145.9 (Cq), 126.2 (CH), 92.0 (Trimethoxybenzol-CH), 54.5 (CH₃O) 47.8 (NCH₂CH₂N).

1·7: ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 9.28 (br.s, 24H; Py-H α), 8.72 (br.s, 24H; Py-H β), 4.8 (s, 3H; 7-Ar-CH), 2.99 (s, 24H; NCH₂CH₂N), -0.12 (s, 27H; tBu); ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O): δ = 170.1 (Cq), 153.3 (CH) 149.0 (7 Ar-Cq), 146.3 (Cq), 126.0 (CH), 47.8 (NCH₂CH₂N), 33.8 (tBu-Cq), 30.4 (CH₃).

Eingegangen am 2. Juni 1998 [Z11936]

Stichwörter: Adamantane • Bor • Cluster • Molekulare Erkennung • Palladium

- [1] a) D. J. Cram, *Nature* **1992**, 356, 29–36; b) D. J. Cram, M. T. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1024–1027.
- [2] a) R. Warmuth, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1406–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1347–1350; b) R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 59–60.
- [3] J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature* **1997**, 385, 50–52.
- [4] S. Watanabe, K. Goto, T. Kawashima, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3195–3196.
- [5] a) J. Yoon, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11796–11806; b) J. Yoon, D. J. Cram, *Chem. Commun.* **1997**, 497–498; c) J. Yoon, D. J. Cram, *Chem. Commun.* **1997**, 20665–20666; d) R. C. Helgeson, K. Paek, C. B. Knobler, E. F. Maverick, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10111–10116.
- [6] a) P. Timmerman, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2437–2440; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2345–2348; b) B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3523–3524.
- [7] J. R. Fraser, B. Borecka, J. Trotter, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1207–1213.
- [8] C. Sheu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8056–8070.
- [9] a) R. S. Meissner, J. Rebek, Jr., J. de Mendoza, *Science* **1995**, 270, 1485–1488; b) N. Branda, R. Wyler, J. Rebek, Jr. *Science* **1994**, 263, 1267–1268; c) R. Meissner, X. Garcias, S. Mecozzi, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 77–85; c) B. C. Hamann, K. D. Shimizu, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1425–1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1326–1329.
- [10] L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Nature* **1997**, 389, 469–472.
- [11] a) J. Scheerder, R. H. Vreekamp, J. F. Engbersen, W. Verboom, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3476–3481; b) R. H. Vreekamp, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4282–4288.
- [12] Durch Selbstorganisation gebildete, Metallzentren-haltige Käfigverbindungen: a) R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 851–853; b) P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69–72; c) S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew.*

Chem. **1996**, 108, 2983–2984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2808–2809; d) P. Jacopozzi, E. Dalcanale, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 665–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 613–615; e) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541–542. f) T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1166–1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1084–1086. g) T. N. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8003–8004, zit. Lit.

[13] a) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469–471; b) ein sehr ähnlicher Komplex: P. J. Stang, B. Olenyuk, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *Organometallics* **1997**, 17, 3094–3096.

[14] Mit einer Gastverbindung als Templat durchgeführte Synthese eines stabilen Pt^{II}-Derivats von **1**: F. Ibukuro, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8561–8562.

[15] Ein *ortho*-Carboran-Azakronenether-Komplex (1:1): P. D. Godfrey, W. J. Grigsby, P. J. Nichols, C. L. Raston, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9283–9284.

[16] R. J. Blanch, M. W. Williams, G. D. Fallon, M. G. Gardiner, R. Kaddour, C. L. Raston, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 520–522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 504–505.

[17] Im Unterschied dazu verschiebt sich das Signal der CH-Protonen des Carborans nicht signifikant, was vermuten läßt, daß sich das eingeschlossene Molekül mit den elektronegativen BH-Gruppen in dem Käfig befindet, während die elektropositiven CH-Gruppen außerhalb des Käfigs liegen. Vermutlich sind vier Gastmoleküle tetraedrisch um das Zentrum des Käfigs so angeordnet, daß sie von den oktaedrisch angeordneten Pd^{II}-Zentren wegweisen. Siehe dazu auch die Kristallstrukturanalyse von **1**·(G)₄ (G = Adamantancarboxylat).^[13]

[18] Die Verbreiterung der Signale wird wahrscheinlich durch einen auf der NMR-Zeitskala langsamen Austausch zwischen freiem und komplexiertem Wirt bedingt.

[19] Die Zuordnung der Signale wurde durch H-H-COSY-, C-H-COSY-, NOESY- sowie H-C-HMBC-Spektren bestätigt.

[20] Die 1:4-Zusammensetzung wurde mit der Job-Methode abgeschätzt.

[21] Kraftfeldrechnungen zufolge ist Tri-*tert*-butylbenzol eindeutig etwas größer als die Öffnungen von **1**.

Acrylat-assistierter Aren-Chrom-Bindungsbruch: Bildung eines [Cr(CO)₂]-Fragments unter milden Reaktionsbedingungen**

E. Peter Kündig,* Mikhail Kondratenko und Patrick Romanens

Liganden-Austauschreaktionen sind Schlüsselschritte sowohl in stöchiometrischen als auch in katalytischen Umsetzungen von Übergangsmetallverbindungen. Sie ermöglichen die Koordination des Substrates und die Freisetzung des Produkts nach der metallinduzierten Umsetzung. Dementsprechend bestimmt die Geschwindigkeit dieser Austauschprozesse häufig die Effizienz der Gesamtreaktion. Die Beschleunigung des Ligandenaustauschschrittes wie auch die Erhöhung der Selektivität dieses Schrittes sind Hauptzielsetzungen bei der Anwendung von Metallen in der

[*] Prof. Dr. E. P. Kündig, Dr. M. Kondratenko, P. Romanens
Département de Chimie Organique, Université de Genève
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)
Fax: (+41) 22-328-7396
E-mail: peter.kündig@chiorg.unige.ch

[**] Diese Arbeit wurden vom Schweizerischen Nationalfond zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (SNF-Anträge 20-045291.95 und 20-52478.97). Wir danken Dr. Allan F. Cunningham, Jr., Ciba Specialty Chemicals, für hilfreiche Diskussionen.