

Gastkomplexierung in selbstorganisierten molekularen Kapseln

Carsten Schmuck*

Stichwörter:

Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie · Verkapselung · Wirt-Gast-Systeme

Moleküle können sehr andersartige Eigenschaften aufweisen, wenn sie in einer molekularen Kapsel mit einer definierten Form, Größe und chemischen Zusammensetzung eingeschlossen sind. Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Cram et al. zu kovalenten Hemicarbenen^[1] interessierte man sich in den letzten Jahren hauptsächlich für selbstorganisierte Kapseln, die durch die nichtkovalente Aggregation kleinerer Einheiten entstehen. Verschiedene Arten molekularer Kapseln wurden entwickelt, die auf Metall-Ligand-Wechselwirkungen,^[2] H-Brücken,^[3] Ionenpaaren^[4] oder hydrophoben Wechselwirkungen^[5] beruhen. Dieses Highlight beschreibt einige ausgewählte neue Erkenntnisse aus dem Bereich der Gastkomplexierung in solchen selbstorganisierten molekularen Kapseln. Für Arbeiten vor 2005 sei auf entsprechende Übersichtsartikel verwiesen.^[6] Hier soll gezeigt werden, wie molekulare Kapseln genutzt werden können, um 1) selektiv bestimmte Gäste zu binden, 2) ein Gastmolekül in eine bestimmte Konformation zu zwingen, die es normalerweise nicht annimmt, 3) reaktive Intermediate zu stabilisieren und 4) chemische Reaktionen zu steuern.

Fabris und Mitarbeiter präsentierten kürzlich eine Kapsel, die auf dem Trioxim **1** basiert und durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird (Ab-

bildung 1a).^[7] In Chloroform bildet **1** Dimere, die selektiv kleine Gasmoleküle wie CH₄, O₂, N₂ oder Ar einlagern,

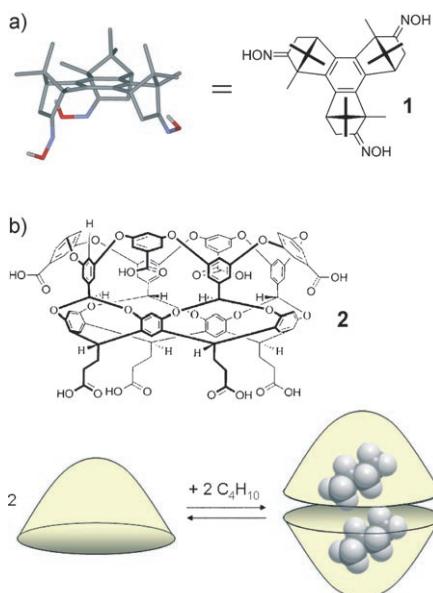


Abbildung 1. a) Das Trioxim **1** bildet ein H-Brücken-gebundenes Dimer, das in organischer Lösung kleine gasförmige Gäste (O₂, N₂, CH₄, Ar) einlager; dunkelgrau C, blau N, rot O, hellgrau H. b) Butan (C₄H₁₀) induziert die solvophobe Dimerisierung des Cavitanden **2** in Wasser, wohingegen kleinere Kohlenwasserstoffe deutlich schlechter gebunden werden.

nicht aber größere Gäste wie Cyclohexan.

Die Gastkomplexierung lässt sich einfach NMR-spektroskopisch verfolgen. Der eingeschlossene Gast erfährt wegen der Anisotropie der aromatischen Ringe von **1** eine deutliche Hochfeldverschiebung; so findet man für CH₄ im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = -2.64$ ppm, was einer

Hochfeldverschiebung um -2.85 ppm entspricht. Sauerstoff als Gast beeinflusst auch die chemische Verschiebung der Signale des Wirtes, da der paramagnetische Tripletgrundzustand von O₂ die Relaxationszeiten von Kernen des Wirtes verändert, die sich in unmittelbarer Nähe des Gastes befinden. Diese selektive Linienverbreiterung einzelner Signale der Wirtverbindung **1** in Gegenwart von eingeschlossenem Sauerstoff kann genutzt werden, um die Position des Gastes in der Kapsel zu bestimmen. Die dimere Kapsel bevorzugt zylindrische Gäste wie O₂, N₂ oder CO gegenüber sphärischen Gästen (Ar, CH₄). Der optimale Packungskoeffizient für gasförmige Gäste beträgt dabei 0.40–0.55.

Manchmal passt in eine molekulare Kapsel auch mehr als ein Gastmolekül hinein. So nimmt der hydrophobe Cavitand **2** in wässriger Lösung gasförmiges Butan unter Bildung eines 2:2-Komplexes auf (Abbildung 1b).^[8] In diesem Fall findet die Kapselbildung erst bei der Gasteinlagerung statt; ohne Gast liegt der Cavitand **2** in Lösung nur monomer vor, wie durch DOSY-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurde. Die Aufnahme gasförmiger Gäste aus der Umgebung findet innerhalb von Minuten bis hin zu Stunden statt und hängt vom Partialdruck des Gastes in der Gasphase ab.

Propan bildet ebenfalls einen 2:2-Komplex mit **2**, der allerdings nur ein $1/12$ der Stabilität des Komplexes mit Butan aufweist. Eine wässrige Lösung von **2** nimmt somit aus einer Gasphase, die eine 1:1-Mischung von Butan und Propan enthält, selektiv Butan unter Bildung einer Einschlusverbindung auf. Ethan ist hingegen zu klein, um eine

[*] Prof. Dr. C. Schmuck
Institut für Organische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland
97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4625
E-Mail: schmuck@chemie.uni-wuerzburg.de

Kapselbildung von **2** zu induzieren. Man findet lediglich die Bildung eines deutlich instabileren 1:1-Komplexes.

Eine solche selektive Gasteinlagerung in einer molekularen Kapsel könnte von Interesse für die Gasspeicherung oder die Trennung von Gasgemischen sein. Der gebundene Gast kann anschließend leicht wieder durch eine Erhöhung der Temperatur oder das Durchleiten von Inertgas durch die Lösung freigesetzt werden.

Wenn die nichtkovalenten Wechselwirkungen, die die Kapsel zusammenhalten, stark genug sind, können auch Gäste eingelagert werden, die eigentlich zu groß für den Hohlraum der Kapsel sind. Dies funktioniert jedoch nur, wenn sie dabei in eine weniger stabile, dafür aber kompaktere Konformation gezwungen werden können. So zeigten Rebek, Jr., et al., dass die selbstorganisierte Resorcinkapsel **3** (Abbildung 2) Alkane bis hin zum *n*-Decan einlagern kann. Die Kohlenwasserstoffe liegen dabei in der für den freien Gast energetisch günstigsten, gestreckten Zick-zack-Konformation vor.^[9] Tetradecean passt hingegen wegen seiner Länge eigentlich nicht in die Kapsel – trotzdem wird es eingelagert, und zwar in einer kompakteren, helicalen Konformation,

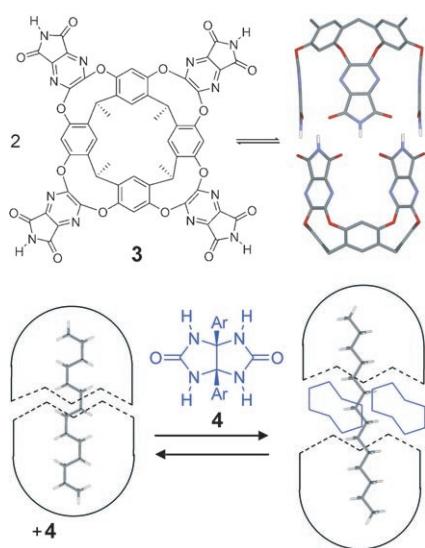


Abbildung 2. Der Cavitand **3** bildet H-Brücken gebundene Dimere, die Tetradecan in einer helicalen und somit gespannten Konformation einlagern können; grau C, blau N, rot O, weiß H. Die Zugabe des Glycourils **4** führt zu einer Expansion der Kapsel und damit zu einem Entspannen des eingeschlossenen Gastes zu der stabileren gestreckten Konformation.

die mindestens acht ungünstige *gauche*-Wechselwirkungen aufweist. Diese energetisch ungünstige helicale Konformation übt einen Druck auf die Kapselhälften aus, in dem Maße, wie das Tetradecean wieder in die günstigere gestreckte Konformation übergehen will. Das System befindet sich also in einem mechanisch gespannten Zustand, vergleichbar einer Sprungfeder.

Glycourile wie **4** können in das H-Brückennetz an der Dimerisierungskante der beiden Kapselhälften eingelagert werden und verlängern dadurch die Kapsel. Dies ermöglicht es dem Tetradecean, sich zu entspannen und in die gestreckte Konformation überzugehen. Der Glycouril-Abstandhalter kann anschließend z.B. durch Zugabe von HCl und Ausfällen des entsprechenden Hydrochloridsalzes wieder entfernt werden, wodurch das Tetradecean wieder in die gespannte helicale Konformation gezwungen wird. Dieser Zyklus von Entspannen und Komprimieren kann mehrmals wiederholt werden. Damit haben wir hier ein Beispiel für eine molekulare Maschine, die durch ein externes Signal (Säure/Base) gesteuert wird.

Das Ausmaß an Spannung, das auf einen Gast in einer selbstorganisierten Kapsel wirken kann, hängt natürlich von der Stärke der nichtkovalenten Wechselwirkungen ab, die die Kapselhälften zusammenhalten. Das Sprungfeder system **3** funktioniert dementsprechend nur in organischen Lösungsmitteln, da seine Dimerisierung nur auf relativ schwachen H-Brücken beruht. Metall-Ligand-Wechselwirkungen sind hingegen wesentlich stärker und können leicht die Stärke kovalenter Bindungen erreichen. So sind metallosupramolekulare Kapseln – im Unterschied zu rein H-Brücken-gebundenen Systemen – auch in Wasser stabil.

Fujita et al. entwickelten einen Prisma-ähnlichen Porphyrinkäfig, der durch die Selbstorganisation eines Pyridin-substituierten Porphyrins mit $\{\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})\}$ ($\text{en} = \text{Ethylen-1,2-diamin}$) gebildet wird. Dieser bindet in Wasser das Tripeptid Ac-Ala-Ala-Ala-NH₂ (Ac = Acetyl, Ala = Alanin) über intensive hydrophobe Kontakte ($K_{\text{ass}} = 10^6 \text{ M}^{-1}$).^[10] Wie allerdings NOESY-Experimente ergaben, liegt das Tripeptid dabei in einer β -Schleifen-Konformati-

on vor. So wurden starke NOE-Signale zwischen der N-Acetylgruppe und dem C-terminalen Alaninrest beobachtet. In freier Lösung hingegen nimmt das Tripeptid eine gestreckte Konformation ein. Eine β -Schleife ist normalerweise erst in einem Oligopeptid mit mindestens neun Aminosäuren stabil. Hier wird also wiederum der Gast durch den Einschluss in die Kapsel in eine energetisch ungünstigere Konformation gezwungen. Diese gespannte Konformation hat aber die optimale strukturelle Komplementarität zur Kapsel und ermöglicht zudem ein Maximum an bindenden Wechselwirkungen zwischen Kapsel und Gast (nach Modellrechnungen in diesem Fall CH- π -Wechselwirkungen). In ähnlicher Weise faltet sich ein Nonapeptid in einer metallverbrückten $[\text{M}_6\text{L}_4]$ -Halbschale, gebildet aus $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{en})]$ und einem 3-Pyridyl-substituierten Triazin, zu einer α -Helix.^[11]

Die räumlichen Gegebenheiten der molekularen Kapsel können somit einen eingeschlossenen Gast in eine bestimmte Konformation zwingen. Im Kapsellinnern ist der Gast zudem von der Umgebung isoliert, was seine chemische Reaktivität signifikant beeinflusst. Auf diese Weise können ansonsten instabile Moleküle eingefangen und stabilisiert werden. Der Einfang instabiler Moleküle durch selbstorganisierte Kapseln ist präparativ wesentlich einfacher als der Einfang durch die von Cram entwickelten und mittlerweile von Warmuth et al.^[12] weitergeführten, kovalent verknüpften Hemicarceranden: Zur Bildung des Einschlusskomplexes muss man nur die Kapselbausteine und den Gast in Lösung miteinander mischen.

Natürlich kann der eingeschlossene Gast die Kapsel auch wieder verlassen, wobei seine Aufenthaltsdauer im Kapsellinnern von einigen Millisekunden bis zu mehreren Wochen variiert (letzteres besonders im Fall der sehr stabilen metallosupramolekularen Käfige). Dadurch wird auch die Lebensdauer eingeschlossener reaktiver Intermediate begrenzt.

Im Festkörper ist der Gastaustausch fast vollständig unterbunden. So gelang es Fujita und Mitarbeitern, den koordinativ ungesättigten Komplex $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2]$ (**6**; $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) im Innern des selbstorganisierten $[\text{M}_6\text{L}_6]$ -Koordinationskäfigs **5** zu erzeugen

(Abbildung 3).^[13] Dazu wurde eine stabile Vorstufe, $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3]$, in der Kapsel eingeschlossen. Bestrahlung im Festkörper lieferte anschließend unter Freisetzung von CO den ungesättigten Komplex. Die Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung zeigte, dass das Mn-Zentrum im instabilen $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2]$ pyramidal koordiniert ist.

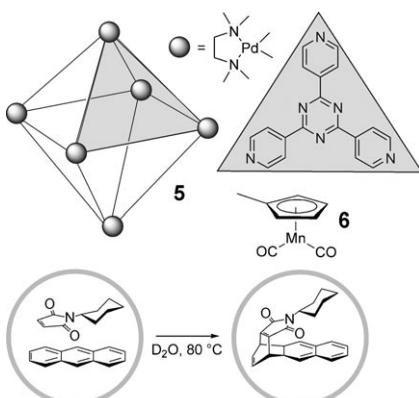


Abbildung 3. Fujita et al. nutzten den $[\text{M}_6\text{L}_6]$ -Käfig 5, um reaktive metallorganische Intermediate wie 6 einzuschließen und so zu stabilisieren oder um durch die Kapselstruktur bei der [4+2]-Cycloaddition von Anthracen mit Maleinimid eine ungewöhnliche Regioselektivität zu erzwingen.

Raymond et al. konnten das hochreaktive $[\text{CpRu}(\text{cis}-1,3,7\text{-octatrien})]^+$ (8; $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) im Innern des tetraedrischen $[\text{M}_4\text{L}_6]$ -Koordinationskäfigs 7 einfangen (Abbildung 4).^[14] Dieses reaktive metallorganische Intermediat ist im Innern der Kapsel über mehrere Wochen stabil, wogegen es sich in wässriger Lösung normalerweise innerhalb weniger Minuten zersetzt. Es kann aber nach wie vor im Innern des Käfigs reagieren, z.B. mit in der Lösung vorhandenem CO, das ebenfalls in die Kapsel hineinwandern kann.

Auch instabile organische Verbindungen können in dieser molekularen Kapsel stabilisiert werden.^[15] Wegen seiner negativen Ladung bevorzugt der selbstorganisierte $[\text{M}_4\text{L}_6]$ -Koordinationskäfig kationische Gäste gegenüber neutralen. Ein Beispiel sind Iminiumionen, die sich bei der Kondensation von sekundären Aminen mit Carbonylverbindungen bilden. Diese Gleichgewichtsreaktion liegt in Gegenwart von Wasser normalerweise vollständig auf der Seite der Ausgangsverbindungen,

weshalb die Konzentration an Iminiumionen in wässriger Lösung im Neutralen oder Basischen vernachlässigbar ist. Die Kapsel 7 hingegen stabilisiert die Iminiumionen effizient (Abbildung 4). Einmal eingeschlossen, sind sie über Monate stabil, selbst in Wasser bei $\text{pH} > 7$. Allerdings bestimmt wiederum die Form der Kapsel, welche Iminiumionen eingelagert werden können. Die Stabilität der Komplexe hängt von der Gestalt, Größe und Hydrophobie des Iminiums ab. So nimmt bei Iminiumionen, die durch Kondensation von Pyrrolidin mit 2-Alkanonen entstehen, der Grad der Einlagerung mit zunehmender Kettenlänge des Ketons zuerst zu, erreicht beim 2-Pentanon ein Maximum und fällt anschließend wieder ab. Das Iminium aus 2-Undecanon wird schließlich nicht mehr eingelagert, da es offensichtlich bereits zu groß ist.

Der Einschluss eines Gastes in einer selbstorganisierten molekularen Kapsel kann dessen chemische Eigenschaften signifikant verändern. Die Affinität von 7 für kationische Gäste beeinflusst z.B. die Basizität eingeschlossener Gäste (Amine sind im Innern der Kapsel um bis zu vier Größenordnungen basischer). Raymond et al. konnten kürzlich zeigen,^[16] dass diese deutliche Veränderung des pK_a -Wertes im Kapselinnern auch eine Säurekatalyse in basischer Lösung ermöglicht (Abbildung 4). Schließt man im Innern des Käfigs ein Orthoformiat $\text{HC}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{C}_1$ - bis C_5 -Alkylketten) ein, so wird dieses im Kapselinnern so basisch, dass es selbst bei $\text{pH} 11$ in Wasser protoniert wird. Der protonierte Orthoester wird anschließend im Käfig unter Bildung eines protonierten Esters hydrolysiert. Nach der Freisetzung aus dem Käfig wird dieser in der basischen Lösung zum Carboxylat hydrolysiert, das als negativ geladenes Teilchen kein

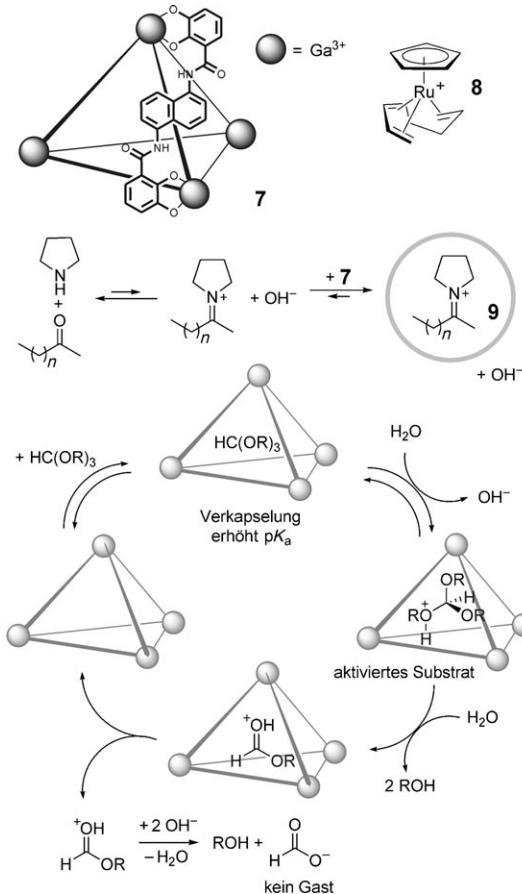


Abbildung 4. Der von Raymond et al. verwendete $[\text{M}_4\text{L}_6]$ -Käfig 7 bindet bevorzugt kationische Gäste wie 8 oder Iminiumionen wie 9, die ansonsten in wässriger Lösung instabil sind. Auch eine Säurekatalyse in basischer Lösung ($\text{pH} 11$) wird so möglich, wie am Beispiel der Hydrolyse eines Orthoesters demonstriert wurde.

geeigneter Gast mehr für die Kapsel ist. Die Kapsel fungiert also als supramolekularer Katalysator, der die Orthoesterhydrolyse um einen Faktor von bis zu 890 gegenüber der nicht katalysierten Reaktion beschleunigt. Allerdings werden nur solche Orthoester effizient hydrolysiert, die ins Kapselinnere passen – Triphenylorthoformiat ist z.B. zu groß und wird daher nicht umgesetzt. Zudem können, ähnlich wie bei echten Enzymen, Gäste mit einer noch höheren Affinität zur Kapsel, z.B. NPr_4^+ , die Katalyse durch kompetitive Inhibition unterbinden.

Im genannten Fall ermöglicht die molekulare Kapsel eine Reaktion, die ansonsten nicht stattfinden würde. Eine Kapsel kann allerdings auch den Verlauf, insbesondere die Selektivität, einer chemischen Reaktion verändern. So demonstrierten Rebek, Jr., und Kang,

dass H-Brücken-gebundene Kapseln Diels-Alder-Reaktionen erleichtern, indem sie beide Reaktionspartner im Kapselinnern in enge räumliche Nachbarschaft bringen.^[17]

Fujita et al. haben nun **5** genutzt, um der Diels-Alder-Reaktion von Anthracen mit *N*-Cyclohexylmaleimid eine ungewöhnliche Regioselektivität aufzuzwingen.^[18] In der Kapsel sind die beiden Reaktionspartner so orientiert, dass die Cycloaddition an der 1,4-Position des Anthracens stattfindet (Abbildung 3). Das üblicherweise beobachtete 9,10-Addukt kann sich hier nicht bilden, da der große *N*-Cyclohexylrest am Maleimid die Doppelbindung des Dienophils über dem terminalen Ring des Anthracens positioniert. Eine Katalyse ist in diesem Fall aber nicht möglich, da das Produkt aus Entropiegründen besser gebunden wird als die beiden Ausgangsverbindungen. Allerdings ermöglichte es diese Produktinhibition, aus der Kristallstruktur des Reaktionsproduktes dessen relative Orientierung im Kapselinnern zu bestimmen.^[18b]

Die Bandbreite dieser Reaktion wurde von Fujita et al. vor kurzem auch auf andere Arene ausgedehnt. Auch Arene wie Triphenylen gehen im Kapselinnern Diels-Alder-Reaktionen ein, obwohl sie in freier Lösung normalerweise keine geeigneten Reaktanten für Cycloadditionen sind.^[18c] Eine ähnliche Reaktionssteuerung durch strukturelle Vorgaben wurde auch für eingeschlossene Gäste in der dimeren Kapsel **2** beobachtet.^[19]

Diese Beispiele verdeutlichen die großen Fortschritte auf dem Gebiet der Gastkomplexierung in selbstorganisierten Kapseln in den letzten Jahren. Solche Nanogefäße stellen eine sehr spezifische Umgebung im Hinblick auf Größe, Form und chemische Eigenschaften eines darin eingeschlossenen Gastmoleküls bereit. Dadurch ergibt sich nicht

nur eine bestimmte Selektivität in Bezug auf die Gastbindung, sondern es können auch die Struktur und die chemische Reaktivität der eingeschlossenen Moleküle gesteuert werden. Derzeit bestimmt noch die Verfügbarkeit der molekularen Kapseln, welche Verbindungen als Gäste infrage kommen und welche Reaktionen im Innern beeinflusst werden können; mit zunehmendem Verständnis solcher Prozesse dürften in Zukunft allerdings auch molekulare Kapseln zugänglich werden, die für spezielle Zwecke maßgeschneidert sind. Vielleicht sehen wir bald auch die ersten selbstorganisierten Minienzyme?

Online veröffentlicht am 5. Juli 2007

- [1] a) D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048–1051; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024–1027; b) R. Warmuth, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 95–105.
- [2] a) S. Russel-Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972–983; b) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369–380.
- [3] a) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2104–2115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2068–2078; b) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556–1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508.
- [4] a) F. Corbellini, R. M. A. Knegtel, P. D. J. Grootenhuis, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 298–307; b) G. V. Oshovsky, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5270–5278.
- [5] C. L. D. Gibb, B. C. Gibb, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11408–11409.
- [6] a) A. Lützen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1022–1025; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1000–1002; b) M. Yoshizawa, M. Fujita, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1107–1112; c) V. Maurizot, M. Yoshizawa, M. Kawano, M. Fujita, *Dalton Trans.* **2006**, 2750–2756; d) S. M. Biros, J. Rebek, Jr., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 93–104.
- [7] A. Scarso, L. Pellizzaro, O. De Lucchi, A. Linden, F. Fabris, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5060–5063; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4972–4975.
- [8] C. L. D. Gibb, B. C. Gibb, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16498–16499.
- [9] a) D. Ajami, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15038–15039; b) M. P. Schramm, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5924–5933.
- [10] S. Tashiro, M. Kobayashi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9280–9281.
- [11] a) S. Tashiro, M. Tominaga, Y. Yamaguchi, K. Kato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 247–250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 241–244; b) S. Tashiro, M. Tominaga, Y. Yamaguchi, K. Kato, M. Fujita, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3211–3217.
- [12] Einige neuere Beispiele: a) R. Warmuth, S. Makowiec, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1233–1241; b) X. Liu, G. Chu, R. A. Moss, R. R. Sauers, R. Warmuth, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2030–2033; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1994–1997.
- [13] M. Kawano, Y. Kobayashi, T. Ozeki, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6558–6559.
- [14] D. Fiedler, R. B. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 759–762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 745–748.
- [15] V. M. Dong, D. Fielder, B. Carl, R. B. Berg, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14464–14465.
- [16] M. Pluth, R. B. Bergman, K. N. Raymond, *Science* **2007**, *316*, 85–88.
- [17] J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature* **1997**, *385*, 50–52.
- [18] a) M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, *312*, 251–254; b) K. Takaoka, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2006**, 1625–1627; c) Y. Nishioka, T. Yamaguchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7000–7001.
- [19] a) A. Natarajan, L. S. Kaanumalle, S. Jokusch, C. L. D. Gibb, B. C. Gibb, N. J. Turro, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4132–4133; b) L. S. Kaanumalle, C. L. D. Gibb, B. C. Gibb, V. Ramamurthy, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 236–238.