

Materialanwendungen für Salenstrukturen

Sander J. Wezenberg und Arjan W. Kleij*

Homogene Katalyse · N,O-Liganden · Nanotechnologie · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

Professor Gerard van Koten
zum 65. Geburtstag gewidmet

Salene zählen zu den meistuntersuchten Liganden in der Chemie. Sie werden hauptsächlich in der homogenen Katalyse angewendet, wo sie dazu beitragen, unser Wissen über umweltfreundliche und kostengünstige chemische und/oder pharmazeutische Prozesse zu vertiefen. In letzter Zeit hat sich das Interesse auf dem Gebiet der Salenchemie auf verschiedene andere Anwendungen verlagert, in denen die immensen Einsatzmöglichkeiten der Salenstrukturen als molekulare Bausteine im Vordergrund stehen. In diesem Kurzaufsatz stellen wir die neuesten Forschungsarbeiten vor, die sich mit dem Einbau von Salenstrukturen in neue Materialien und hochentwickelte Katalysatoren beschäftigen.

1. Einleitung

N,N'-Bis(salicylidien)ethyleniamin(Salen)-Liganden und ihre Komplexe sind gut untersuchte Verbindungen in der homogenen Katalyse.^[1] Zu den zahlreichen organischen Umwandlungen, bei denen sie als katalytische Spezies eingesetzt wurden, zählen Epoxidierungen von Olefinen, Lactidpolymerisationen, asymmetrische Ringöffnungen von Epoxiden und Michael-Reaktionen. Ähnlich wie Porphyrine^[2] sind Salene vielversprechende molekulare Bausteine für neue Materialien. Salene (Abbildung 1) lassen sich außerdem leicht in einer einstufigen Reaktion (mit nachfolgender Fil-

trierung) eines Aldehyds mit einem Diamin herstellen^[3] und erfüllen damit Kriterien wie einfache Zugänglichkeit, kostengünstige Herstellung und leichte Derivatisierung.

Als mögliche Ausgangsverbindungen für planare, supramolekulare Bausteine haben Salene bisher allerdings nur eine geringe Aufmerksamkeit erfahren. In diesem Kurzaufsatz stellen wir aktuelle Entwicklungen vor, die die Verwendung von Salenstrukturen als (supramolekulare) Bausteine in neuen Nanomaterialien und den Einsatz als hochentwickelte Homogenkatalysatoren betreffen. Die katalytische Wirksamkeit kann auch durch die Immobilisierung von Metallosalenen in Zeolithmatrices,^[4] auf Monoschichten^[5] oder auf Polymersubstraten^[6] beeinflusst werden; allerdings werden wir diese Themen hier nicht diskutieren.

2. Entwicklung verbesserter Katalysatorstrukturen

In Enzymsystemen ist eine kooperative Katalyse mit zwei Metallionen ein verbreiteter Mechanismus.^[7] Solche Enzyme sind sehr wirksame Katalysatoren, da die kooperative Aktivierung der beiden Reaktionspartner zu einer erhöhten Reaktivität und einer genaueren Steuerung der Reaktion führen kann. Das schnell wachsende Feld der supramolekularen Katalyse hat das Ziel, derartige Prozesse mit nichtkovalenten, biomimetischen Strukturen zu kopieren. Bisher gibt es nur wenige Beispiele für chemische Umwandlungen, die auf der kooperativen Katalyse mit zwei Metallionen beruhen,^[8] bei denen Salenstrukturen eingesetzt wurden. Dennoch sind diese Salene vielversprechende Kandidaten für die Weiterentwicklung solcher hocheffizienten Katalysatoren.

2.1. Kooperative Salenkatalyse

Jacobsen und Mitarbeiter untersuchten Reaktionen, die durch monomere $\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ - oder $\{\text{Cr}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Komplexe

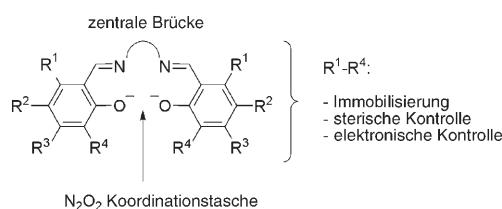
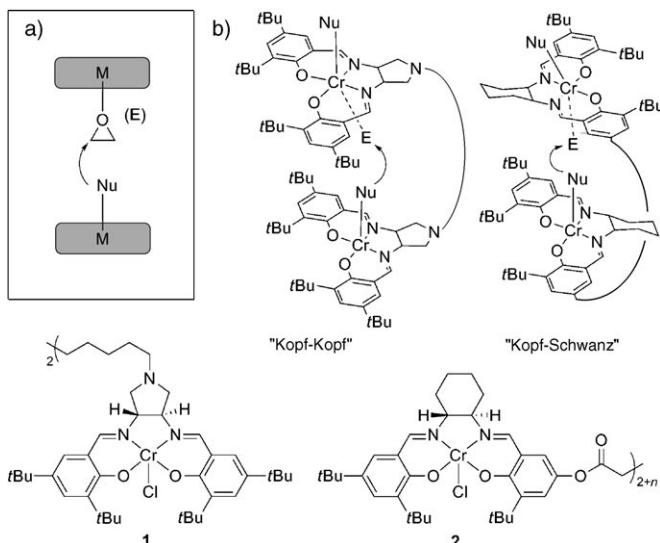


Abbildung 1. Allgemeine Struktur eines symmetrischen Salens. Über das Substitutionsmuster an den Phenylringen lässt sich eine Immobilisierung und/oder eine einfache Kontrolle der Ligandeigenschaften erreichen.

[*] S. J. Wezenberg, Dr. A. W. Kleij
Institut Català d'Investigació Química (ICIQ)
Av. Països Catalans, 16, 43007 Tarragona (Spanien)
Fax: (+34) 977-920-224
E-Mail: alekij@iciq.es

Dr. A. W. Kleij
Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA)
Pg. Lluís Companys 23, 08010 Barcelona (Spanien)

katalysiert wurden, z. B. die asymmetrische Ringöffnung (ARO) und die hydrolytische kinetische Racematspaltung (HKR) von Epoxiden; sie beobachteten, dass bei diesen Reaktionen sowohl das Nucleophil (Nu) als auch das Elektrophil (E) in einem zweikernigen, kooperativ wirkenden Zwischenprodukt katalytisch aktiviert wurden (Schema 1).^[9]



Schema 1. a) Vorgeschlagener kooperativer Dimetallmechanismus für die Metallosalen-katalysierte asymmetrische Ringöffnung (ARO) von Epoxiden. b) Kovalent verknüpfte {Cr(salen)}-Einheiten **1** und **2** in der „Kopf-Kopf“- und „Kopf-Schwanz-Orientierung“. $n=2, 4\text{--}8$ oder 10

Diese Beobachtung führte zur Entwicklung eines Katalysators, der diesen kooperativen Mechanismus forciert.^[10] Dazu wurden jeweils zwei {Cr^{III}(salen)}-Einheiten in einer „Kopf-Kopf“- und einer „Kopf-Schwanz“-Orientierung kovalent verknüpft, sodass die Dimerkomplexe **1** und **2** erhalten wurden. Abhängig von der Länge der Brücke können diese Systeme eine kooperative intramolekulare Katalyse bei der ARO von *meso*-Epoxiden bewirken. Allerdings wurde für die „Kopf-Kopf“-Orientierung eine erhebliche Reduzierung der Enantioselektivität beobachtet. Ebenso zeigen Dimer-^[11] und Dendrimerkomplexe^[12] mit einer {Co^{III}(salen)}-Einheit eine signifikant erhöhte katalytische Aktivität bei der HKR von terminalen Epoxiden. So ist beispielsweise ein Dendrimer mit acht Cobalt(III)-Zentren bei einer geringeren Cobaltbel-

dung katalytisch aktiv als das analoge {Co^{III}(salen)}-Monomer.

Auf der Basis dieser Befunde synthetisierten Weberskirch und Mitarbeiter^[13] ein amphiphiles Blockcopolymer, dessen hydrophobe Blöcke angehängte Carboxygruppen aufweisen, die kovalent mit {Co^{III}(salen)}-Einheiten verbunden sind. In wässrigen Phasen bilden diese Polymere micellare Aggregate, für die im Konzentrationsbereich von $c_p = 1\text{--}4 \text{ mg mL}^{-1}$ ein Durchmesser von $10\text{--}12 \text{ nm}$ (dynamische Lichtstreuung) und 14.3 nm (Transmissionselektronenmikroskopie) gemessen wurde. Mit diesen „Nanoreaktoren“ konnten bei sehr geringen Katalysatormengen und gleichbleibender Enantioselektivität kürzere Reaktionszeiten als beim homogenen Ansatz erreicht werden. Ein wichtiger Punkt war, dass die Reaktion in Wasser ausgeführt werden konnte, ohne dass das Wasser in den hydrophoben Kern eindrang. Auf diese Weise konnte eine unerwünschte frühe Hydrolyse der Epoxide vermieden werden.

2.2. Andere katalytische und selbstorganisierte Metallosalene

Die schwachen Koordinationswechselwirkungen zwischen Salenliganden und Übergangsmetallzentren ermöglichen neben der Bildung der oben beschriebenen Strukturen auch die Herstellung von Aggregaten mit zwei unterschiedlichen Arten von Metallzentren. Bisher gibt es zwei Ansätze: Beide beruhen auf reversiblen Metall-Ligand-Wechselwirkungen, wobei entweder eine Metall-Phosphin/Thioether- oder eine Metall-Pyridin-Bindung beteiligt ist. Mirkin et al. nutzten den ersten Typ dieser Metall-Ligand-Wechselwirkungen, um über eine Metall-Phosphin- oder eine Metall-Thioether-Bindung eine {Cr^{III}(salen)}- oder eine {Zn^{II}(salen)}-Einheit mit einem Rhodium(I)-Zentrum zu verbinden. Die Metall-Thioether-Bindung kann durch Induktion eines allosterischen Effekts infolge der reversiblen Bindung von Kohlenmonoxid (CO) und Chloridanionen (Cl⁻) wieder gelöst werden (Schema 2). Auf diese Weise synthetisierten die Autoren einen Makrocyclus^[14] und eine Pinzettenverbindung mit einer besseren Löslichkeit.^[15]

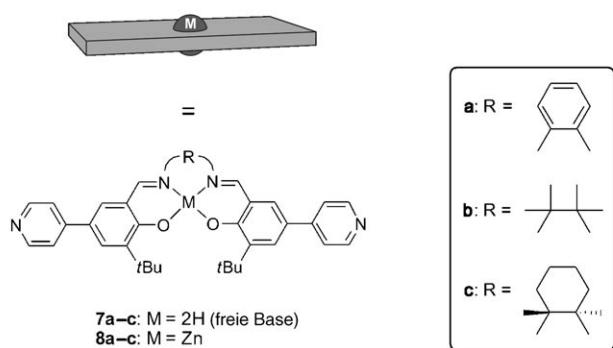
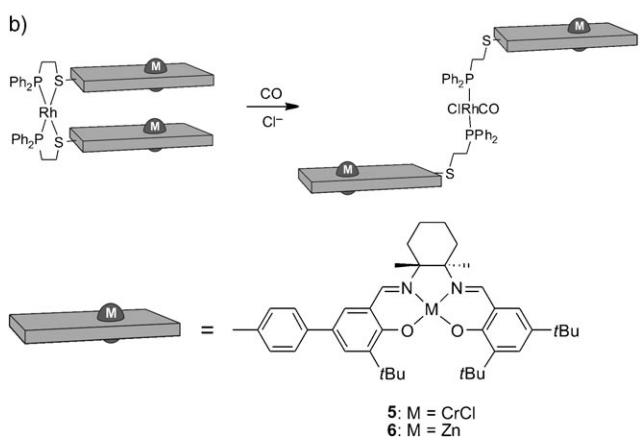
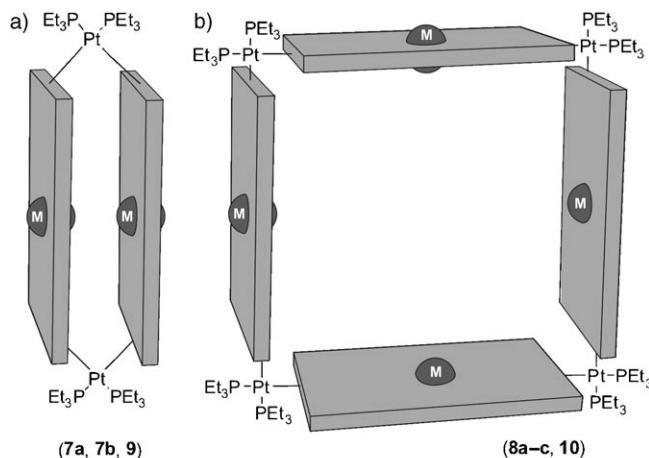
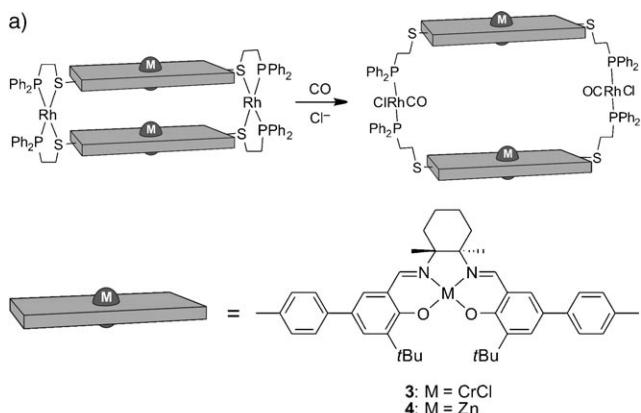
Ähnlich wie von Jacobsen et al. beobachtet,^[10] zeigte der {Cr^{III}(salen)}-Makrocyclus **3** eine 20-fach höhere Reaktionsgeschwindigkeit und eine verbesserte Enantioselektivität bei der ARO von Cyclohexenoxid als sein {Cr^{III}(salen)}-Monomer. Nach der durch Zugabe von CO und Cl⁻ induzierten Strukturänderung verdoppelte sich diese Geschwindigkeit



Sander J. Wezenberg erhielt den BSc und MSc in supramolekularer Chemie an der Universität Nijmegen (Niederlande), wo er in den Arbeitsgruppen von Prof. Roeland J. M. Nolte und Prof. Alan E. Rowan forschte. Vor kurzem begann er seine Doktorarbeit am ICIQ (Tarragona, Spanien), wo er den Einsatz von verankerten Salensystemen und Hybridnetzwerken untersucht.



Arjan W. Kleij studierte und promovierte an der Universität Utrecht (Niederlande) unter der Anleitung von Prof. Gerard van Koten. Anschließend forschte er mit einem NWO-Talent-Fellowship in der Arbeitsgruppe von Prof. Javier de Mendoza (Madrid, Spanien) und arbeitete als Postdoc bei Prof. Joost Reek und Prof. Piet van Leeuwen. Er war außerdem drei Jahre Forschungsabteilungsleiter bei Avantium Technologies und Hexicon Specialty Chemicals. Gegenwärtig ist er Gruppenleiter und ICREA-Fellow am ICIQ (Tarragona, Spanien).



Schema 2. Induzierter allosterischer „Öffnungseffekt“ durch die Addition von CO und Cl⁻-Anionen a) zu einem Makrocyclus und b) einer Pinzettenverbindung.

sogar. In ähnlicher Weise zeigt auch die {Cr^{III}(salen)}-Pinenztenverbindung **5** eine erhöhte katalytische Aktivität; allerdings nahmen anders als beim Makrocyclus die Aktivität und die Enantioselektivität nach der CO/Cl⁻-induzierten Öffnung der Struktur wieder ab.

Zu diesen Befunden passt die Beobachtung, dass ein {Zn^{II}(salen)}-Makrocyclus die Geschwindigkeit des Acyltransfers von Essigsäureanhydrid auf Pyridylcarbinol erhöht.^[16] Bei dieser Untersuchung war keine kooperative intramolekulare Aktivierung des Substrats möglich, solange der Makrocyclus in der geschlossenen Konformation vorlag. Durch die Öffnung wird aber der Hohlraum für das Substrat zugänglich, und die Katalyse wird „eingeschaltet“.

Bei der zweiten, auf reversiblen Metall-Ligand-Wechselwirkungen beruhenden Synthesemethode werden Saleneinheiten mit Pyridylgruppen modifiziert, die an Übergangsmetallzentren koordinieren können. Zum Beispiel wurde in einem kastenförmigen Aggregat mit vier Rhodiumzentren eine {Zn^{II}(salen)}-Einheit eingefügt, die mit Pyridylgruppen funktionalisiert war.^[17] Nguyen und Hupp^[18] beobachteten, dass die Pyridin-modifizierten Salene **7** und **9** (freie Basen) mit Platinkomplexen Schleifenstrukturen bildeten (Schema 3). Eine spätere Versteifung der Liganden durch nachfolgende Metallierung oder direkten Einsatz der entspre-

Schema 3. Platin-vermittelte Aggregatbildung von Pyridyl-modifizierten Salenen. Die Schleifenstruktur (a) erhält man mit nicht ausreichend steifen Liganden, ansonsten wird die Kastenstruktur (b) bevorzugt. Die Zahlen in Klammern geben an, welche Bausteine in den jeweiligen Aggregaten verwendet wurden.

chenden {Zn^{II}(salen)}-Vorstufen **8** und **10** förderte die Bildung von Kastenstrukturen. Der Einsatz eines ähnlichen, mit Zn^{II}- oder Cr^{III}-Zentren versteiften 3-Pyridylanalogons von **8** führte wieder zur Bildung der Dimetall-Schleifenspezies. In einem ähnlichen Ansatz synthetisierten die gleichen Autoren Kastenstrukturen mit den [Zn^{II}(salen)]-Einheiten **8a,b**, wobei die angehängten Pyridylgruppen koordinative Bindungen zu Rheniumzentren bildeten;^[19] die photophysikalischen Eigenschaften dieser Strukturen wurden detailliert untersucht.

In einer ähnlichen Untersuchung wurden zwei Zn-Porphyrin-Einheiten (ZnTPP) an einen mit zwei Pyridylgruppen substituierten {Mn^{III}(salen)}-Komplex angelagert, sodass über koordinative Bindungen ein supramolekulares 2:1-Aggregat

erhalten wurde.^[20] Interessanterweise wies der supramolekulare Komplex bei der ARO von Styrol und Dimethylchromen eine dreimal höhere katalytische Aktivität auf, und die sterische Abschirmung des Mn^{III}-Zentrums hatte eine erhebliche Verlängerung der Lebensdauer des Katalysators zur Folge. Dieser {Mn^{III}(salen)}-Komplex wurde auch in metall-organische Gerüste (metal-organic frameworks, MOFs) eingebaut,^[21] was zu einer fast vierfachen Erhöhung der Umsatzzahl bei einer nur geringfügig kleineren Enantioselektivität führte. Diese Arbeiten ließen sich durch den Einsatz der oben beschriebenen {Mn^{III}(salen)}-Liganden erweitern, die mit Carboxygruppen funktionalisiert sind.^[22] In diesem Fall würden die Pyridyl-Metall-Bindungen durch eine Metall-Säure-Wechselwirkung ersetzt werden.

3. Funktionale Materialien

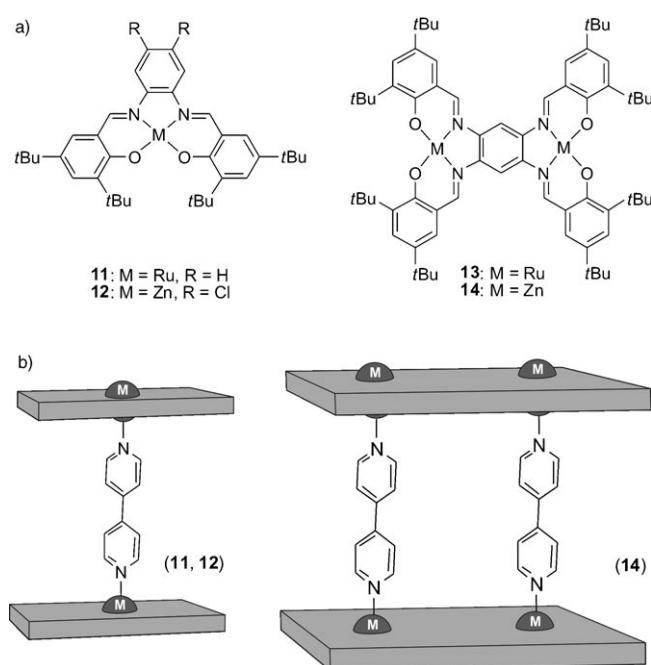
Die katalytischen Eigenschaften von Metallosalenen wurden ausführlich untersucht; dagegen gibt es nur wenige Arbeiten über ihren Einsatz als modulare Bausteine bei der Entwicklung neuer Materialien. Hierzu können schwache koordinative Wechselwirkungen oder kovalente Bindungen zu anderen Makromolekülen genutzt werden. Wir werden in diesem Abschnitt beide Ansätze diskutieren.

3.1. Salen-Pyridin-Aggregate

Ähnlich wie Porphyrine haben bestimmte Metallosalene freie axiale Koordinationsstellen, an denen geeignete Donorliganden wie THF oder Pyridin binden können.^[23] Für die Bildung von Porphyrinkomplexen ist diese Wechselwirkung zwar ausführlich untersucht worden,^[24] über analoge supramolekulare Aggregate auf der Basis von Metallosalenen gibt es aber nur relativ wenige Arbeiten.

In der frühesten Arbeit wird ein ditoper 4,4'-Bipyridinligand beschrieben, der koordinative Bindungen zu zwei {Co^{III}Me(salen)}-Komplexen aufbauen kann und auf diese Weise zu einer Ligand-verbrückten, zweikernigen Chelatverbindung führt.^[25] In einer neueren Arbeit erhielten Branda und Mitarbeiter ähnliche Befunde mit dem {Ru^{II}(salphen)}-Baustein **11** (Schema 4a; salphen = N,N'-Bis(salicylidien)-1,2-phenylenediamin).^[26] Außerdem wurde die Herstellung des zweikernigen Bissalphen-Komplexes **13** beschrieben, dessen beide Ru-Zentren axiale koordinative Bindungen zu zwei Pyridinmolekülen eingehen können, die sowohl eine *cis*- als auch eine *trans*-Anordnung aufweisen können.

Vor kurzem untersuchten Kleij und Reek Bindungsstrukturen mit einer axialen Koordination von Pyridin an {Zn^{II}(salphen)}-Komplexe. Zum Beispiel beobachteten sie, dass ein asymmetrischer {Zn^{II}(salphen)}-Komplex kooperativ mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) ein 2:1-Addukt bildet.^[27] Dieses Verhalten könnte durch π-Wechselwirkungen verursacht werden,^[28] die auch im Dimer vorhanden sind, das bei Abwesenheit geeigneter Donormoleküle gebildet werden kann. Die Autoren stellten außerdem aus den entsprechenden Zn^{II}-Komplexen **12** und **14** verschiedene Bipyridin-verbrückte Aggregate her (Schema 4a).



Schema 4. a) Mono- (links) und Bissalphen-Bausteine (rechts). b) Bei Zugabe von 4,4'-Bipyridin gebildete Aggregate.

Diese Verbindungen wurden in Lösung und im Festkörper untersucht.^[29] Durch Zugabe von 4,4'-Bipyridin zu **12** konnte leicht ein 2:1-Aggregat mit einer starken Pyridinkoordination an das Zn-Zentrum (typische Werte der Bindungskonstanten K_{ass} waren 10^5 – 10^6) erhalten werden, und die Zugabe zu **14** führte zur Bildung eines stabilen 2:2-Aggregats (Schema 4b). Das Aggregat im zweiten Beispiel hat eine offene Kastenstruktur. Der Einsatz von modifizierten Bipyridinliganden lieferte Kastenstrukturen mit noch größeren Abmessungen. Interessanterweise ergab die Röntgenbeugung, dass sich die einzelnen Kästen in der festen Phase aneinanderreihen und so ein poröses Material mit offenen Kanälen bilden, das als Speicher oder zur Trennung von Molekülen verwendet werden könnte.

Dieselben Autoren synthetisierten eine neue Art von verkapselten Katalysatoren mit einem ähnlichen Muster axial koordinierter Pyridinliganden.^[30] Verschiedene Pyridylphosphintemplate und {Zn^{II}(salphen)}-Bausteine wurden zu Aggregaten kombiniert, in denen Phosphine verkapselt wurden, die dann als Liganden in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen eingesetzt wurden. Dieser „Reek“-Ansatz^[31] führte zu Katalysatorsystemen mit hervorragenden Eigenschaften, deren Selektivitäten und Reaktivitäten über denen der analogen nichtverkapselten Systeme lagen.

3.2. Anorganische Heterometallaggregate

An die freie axiale Koordinationsstelle der Metallosalene lassen sich auch anorganische Fragmente anbinden. Auf diese Weise kann man Hetero-Multimetallkomplexe herstellen, die vielversprechend für die Entwicklung neuer magnetischer Materialien sind.^[32] Im Allgemeinen basieren die meisten

anorganischen Salensysteme entweder auf einer Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung oder, häufiger, auf einer Metall-Cyanid-Wechselwirkung. In diesem Abschnitt werden wir die wichtigsten^[33] linearen Strukturen und Aggregate höherer Ordnung diskutieren, die auf diesen Wechselwirkungen beruhen.

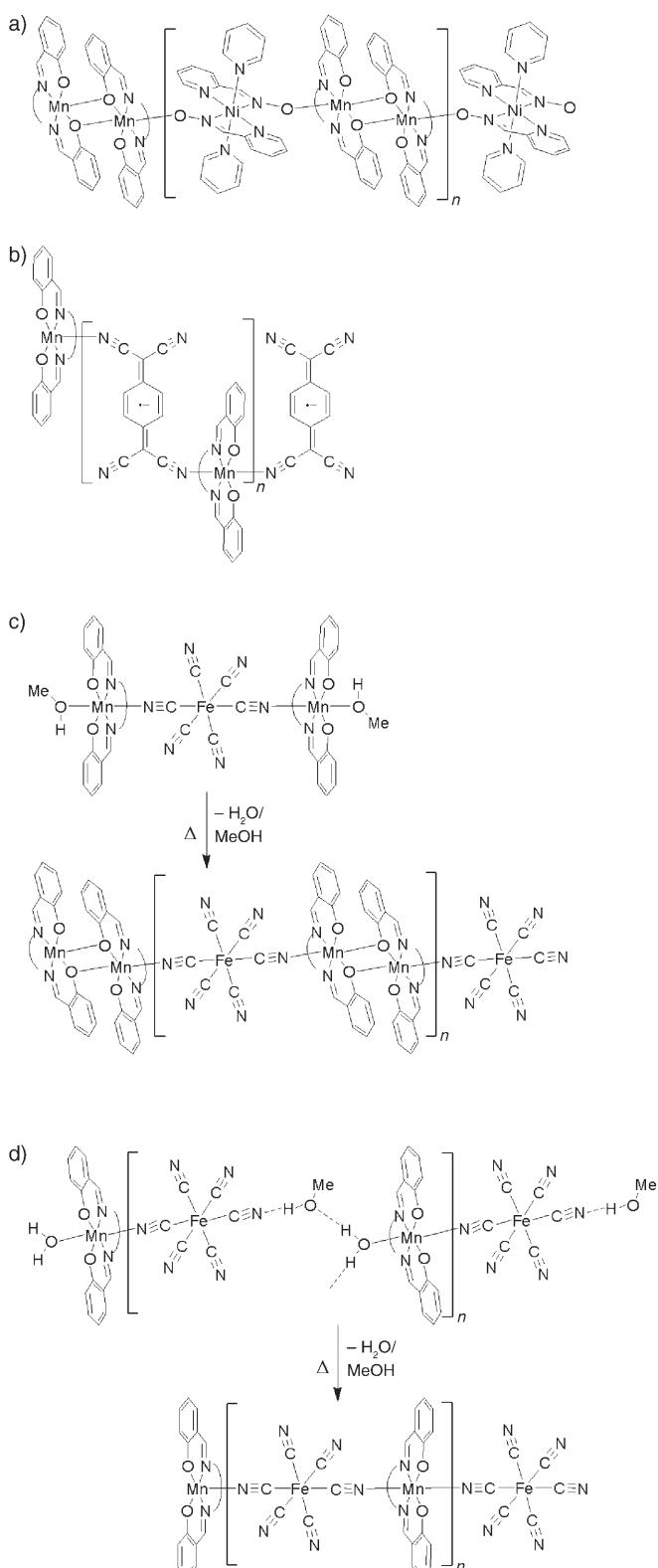
Yamashita et al. erhielten über den erstgenannten Ansatz ein Heterometallsystem aus $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Einheiten und Ni^{II} -Ionen,^[34] in dem $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Dimere^[35] über einen Ni-Komplex verknüpft werden und so eine alternierende Kette bilden (Schema 5a). Ähnliche Verbindungen wurden mit verschiedenen Ni-Komplexen hergestellt; alle derartigen Hetero-Multimetallkomplexe wiesen besondere magnetische Eigenschaften auf.^[36]

Matsumoto und Floriani beschrieben auch Netzwerke, die aus $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Einheiten bestanden, die über Cyanido-brücken mit $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ -Komplexen verknüpft waren.^[37] Je nach Salenligand und Solvens ließen sich aus diesen Bausteinen ein-, zwei- oder dreidimensionale Strukturen herstellen. Bei einfachen linearen zwei-, drei- oder fünfkernigen Spezies wird die Netzwerkbildung normalerweise durch apikal koordinierte Solvensmoleküle wie Wasser oder Methanol verhindert. Strukturen höherer Ordnung mit zusätzlichen Wasserstoffbrücken können ebenfalls beobachtet werden, aber die Entfernung der Solvensmoleküle bei erhöhten Temperaturen erwies sich als bessere Methode zur Herstellung der erwünschten Heterometallaggregate (Schema 5c,d).^[37d-e,38] Der Grund dafür ist hauptsächlich, dass nur bei diesem Prozess Systeme gebildet werden, in denen Metallionen magnetische Wechselwirkungen vermitteln. Bei einem ähnlichen Ansatz wurde das vierzählige 7,7,8,8-Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) für die Herstellung eines eindimensionalen magnetischen Materials eingesetzt (Schema 5b).^[39]

Kim et al. beschrieben die Herstellung von Cyanido-Rhenium-Clustern, die mit einem $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Komplex verknüpft waren. Mit $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}$ -Kernen^[40] konnte eine zweidimensionale Struktur erhalten werden, in der vier der Cyanidoliganden durch eine $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Einheit verbrückt sind und die beiden übrigen Cyanidoliganden mit endständigen $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Einheiten verbunden sind. Mit $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$ -Kernen wurde eine dreidimensionale Struktur erhalten, in der alle Cyanidoliganden mit $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Komplexen verbrückt sind.^[41] Mit einer Mischung aus $\{\text{Re}_6\text{Te}_8\}$ - und $\{\text{Re}_6\text{Se}_8\}$ -Kernen wurden sowohl zweidimensionale als auch dreidimensionale Netzwerke erhalten.

Lachgar und Mitarbeiter untersuchten die Kombination von oktaedrischen Niobcyanidochlorid-Clustern $[(\text{Nb}_6\text{Cl}_{12})(\text{CN})_6]^{4-}$ mit $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}^+$ -Bausteinen.^[42] Abhängig von den eingesetzten Tetraalkylammonium-Gegenionen entstanden zwei Arten von Netzwerken: Mit Me_4N^+ -Ionen bildete sich eine Schichtstruktur, in der jeder Niobcluster mit vier $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}^+$ -Einheiten verbunden war, während Et_4N^+ -Ionen zur Bildung einer eindimensionalen Struktur führten, in der jeder Niobcluster mit zwei Cyanidoliganden verbunden war.

In einer aktuelleren Arbeit wurde eine Spezies mit drei Arten von Metallzentren beschrieben, die auch $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$ -Bausteine enthält.^[43] In dieser Struktur sind $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}^+$ -Einheiten über $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}-\text{N}=\text{C}-\text{Nb}$ -Brücken mit Eisen-



Schema 5. Alternierende Heterometallketten aus a) $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Einheiten und Ni^{II} -Ionen und aus b) $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Einheiten und TCNQ. Die Entfernung des Solvens der solvenskomplexierten dreikernigen Spezies (c) und des H-Brückennetzwerks (d) führt zu den unten gezeigten alternierenden Ketten aus $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ - und $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}$ -Einheiten.

und Niobclustern verbunden und bilden so ein dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 2). Sato et al.^[44] synthetisierten das Cyanidanalogon $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpmb})(\text{CN})_2\}^-$ (H_2bpmb = 1,2-Bis(pyridin-2-carboxamido)-4-methylbenzol), das zusammen

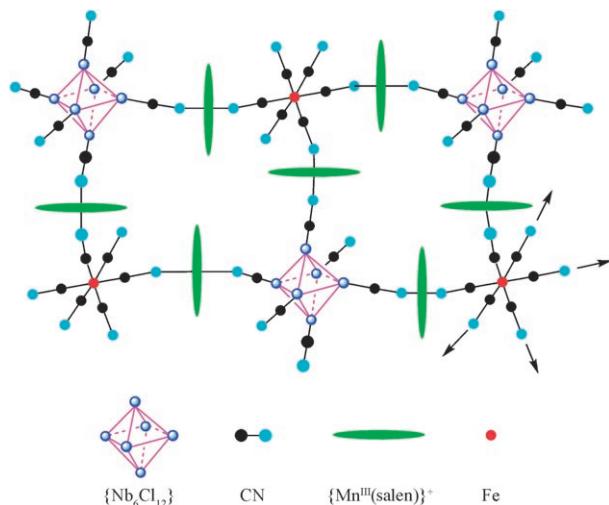


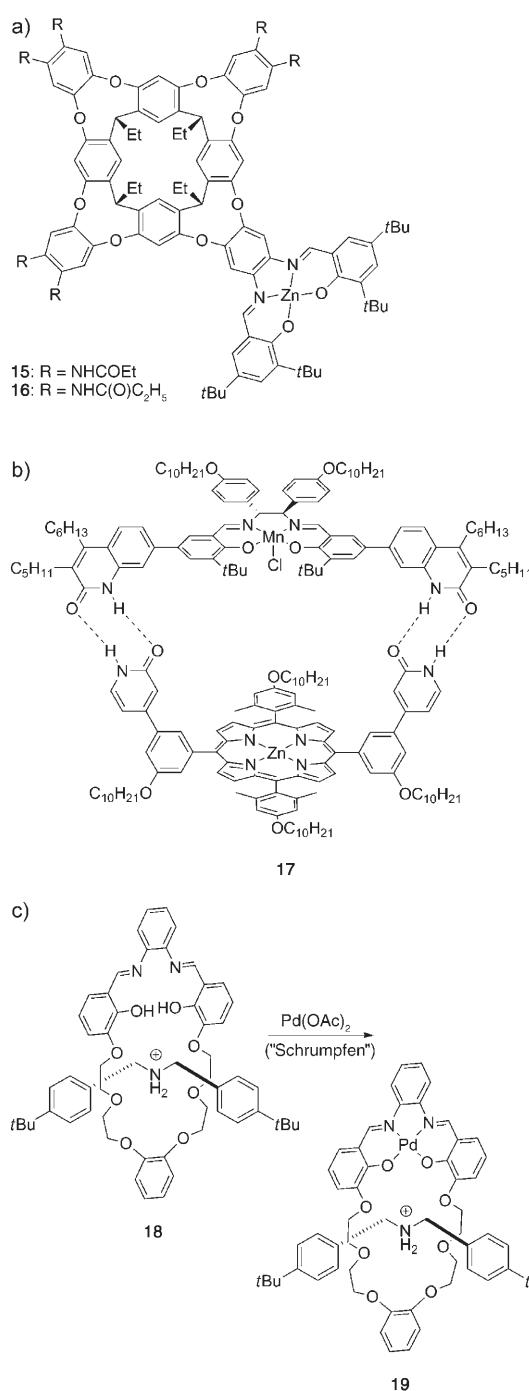
Abbildung 2. Teilquerschnitt der dreidimensionalen Struktur aus $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Mn}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Nb}$ -Brücken; $\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}^{4-}$ - und $\{\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}\}(\text{CN})_4$ -Einheiten werden durch $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}^+$ -Einheiten miteinander verbunden.

mit $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}^+$ -Einheiten ein einzigartiges nanoskopisches molekulares Rad mit zwölf Kernen bildet. Beim Einsatz des Bausteins $\{\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bpb})(\text{CN})_2\}^-$ (H_2bpb = 1,2-Bis(pyridin-2-carboxamido)benzol) entsteht interesseranterweise eine alternierende Kettenstruktur.

3.3. Wirt-Gast-Komplexe

Die Beobachtung, dass Proteineinheiten in Enzymsystemen eine hohe Affinität zu bestimmten Substraten aufweisen, hat zum Konzept der „molekularen Erkennung“ geführt. In den letzten Jahren versuchte man, dieses Konzept in der supramolekularen Chemie zu übernehmen, indem man verschiedene Cavitandsysteme einsetzte, die auf Calix[n]arenen,^[45] Rotaxanen^[46] und anderen Verbindungen^[47] beruhten. Rebek et al. beschrieben einen Resorcin-[4]-aren-Cavitanen, der mit $\{\text{Zn}^{\text{II}}(\text{salen})\}$ -Einheiten funktionalisiert ist (Schema 6a).^[48] Das Zn^{II} -Zentrum im Inneren des Hohlraums von **15** beschleunigt die Hydrolyse von Cholinderivaten; ähnliche Befunde wurden mit **16** bei der Veresterung von Cholin mit Anhydriden erhalten. Außerdem wurde beobachtet, dass der Cavitand Erkennungsstellen für Proteine imitieren kann, indem er als Rezeptor für Phosphocholinester fungiert.^[49]

Wärnmark und Mitarbeiter^[50] beschrieben einen cyclischen Epoxidierungskatalysator, der sich selbstorganisiert über Wasserstoffbrücken zwischen einem $\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\}$ -Katalysator und einem $\{\text{Zn}^{\text{II}}(\text{porphyrin})\}$ -Rezeptor bildete (Schema 6b). Die Autoren zeigten, dass der katalytisch aktive Hohlraum eine unterschiedliche Selektivität für verschiedene



Schema 6. a) Ein $\{\text{Zn}^{\text{II}}(\text{salen})\}$ -modifizierter, monofunktionalisierter Resorcin-[4]-aren-Cavitan. b) Ein makrocyclischer Epoxidierungskatalysator, der sich selbstorganisiert über Wasserstoffbrücken bildet. c) Ein Rotaxan aus einem Salen-Kronenether-Hybrid und einem Dialkylammoniumsalz. Bei Zugabe eines Palladiumsalzes verkleinert sich der Hohlraum.

cis- β -substituierte Styrolerivate aufweist, die mit Phenyl- oder Pyridylgruppen verknüpft sind. Zwar wurde für die Substrate mit Pyridylgruppen nur eine geringfügig höhere Selektivität beobachtet, zur Bestätigung des Konzepts reichte dies aber aus. Wahrscheinlich ist die Stärke der Pyridin-Zn-

Wechselwirkung der Hauptfaktor, der die Selektivität dieser makrocyclischen, auf Wasserstoffbrücken basierenden Katalysatoren bestimmt.^[24,29]

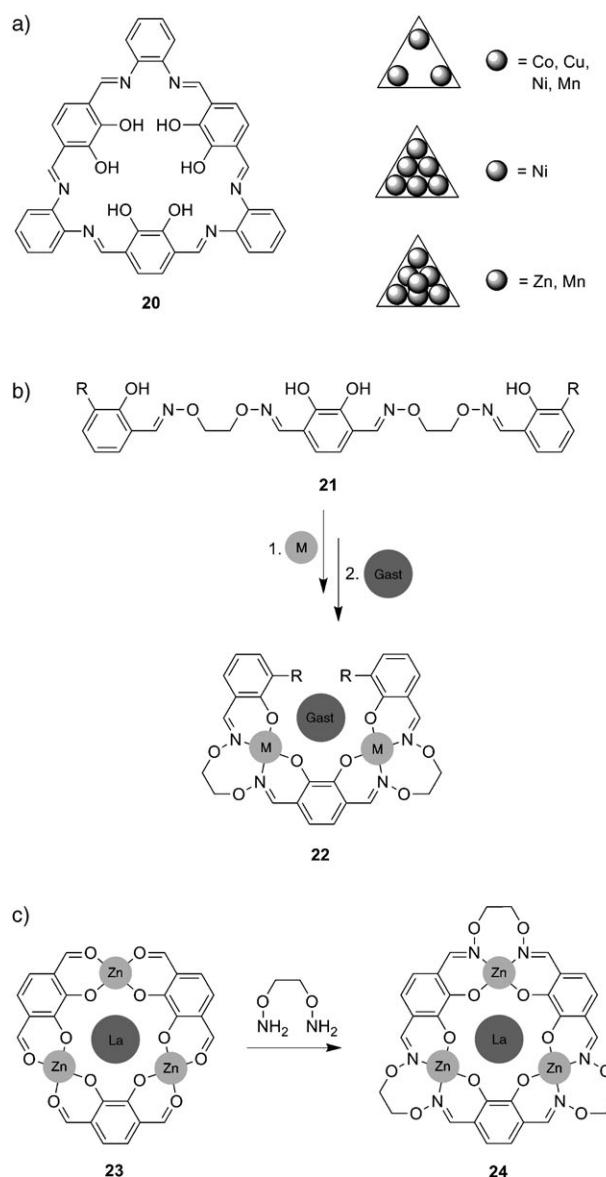
Yoon et al. beschrieben die Synthese eines $\{\text{Pd}^{II}(\text{salen})\}$ -Makrocyclus, der kovalent mit einem Kronenether verknüpft ist.^[51] Dieser Makrocyclus kann Dimere bilden, wenn die Kronenethereinheit Natriumionen komplexiert. Ein noch wichtigerer Punkt ist, dass man über diesen Makrocyclus [2]Rotaxane herstellen kann (Schema 6c). Dazu wird zuerst ein sekundäres Dialkylammoniumsalz „eingefädelt“, und danach wird der freie Raum im Makrocyclus durch die Koordination der Salpheneinheit an ein Palladiumzentrum verkleinert („threading-followed-by-shrinking“-Methode).^[52] Wenn noch sperrigere Triphenylphosphonium-Gruppen notwendig sind, um ein Wiederausfädeln zu verhindern, muss man diese vor der Bildung der vollständigen Saleneinheit einführen.^[53] Vor kurzem beschrieben Dalla Cort et al. ein ähnliches Pseudorotaxan, das auf einem $\{\text{Zn}^{II}(\text{salphen})\}$ -Kronenether-Makrocyclus basierte.^[54] In diesem System kann man durch Änderungen des pH-Werts bestimmen, ob ein Dialkylammoniumsalz an die Kronenethereinheit oder an das Zn-Metallzentrum bindet.

3.4. Multi- und Heterometallmakrocyclen

Makrocyclen mit einem Salenanalogen bieten eine kooperative Bindungsstelle für Gastspezies wie Metallionen. Wenn mehrere Metallionen gebunden werden, erhält man Multimetallkomplexe, die unterschiedliche Funktionen und Eigenschaften haben können, z.B. katalytische Aktivität, Magnetismus sowie axiale Koordinationsstellen, die für die Bildung von Aggregaten genutzt werden können.

Während die vorherigen Synthesen von cyclischen Bis- und Trissalenliganden immer mithilfe von Templaten erfolgt waren,^[55] beschrieben Nabeshima und Mitarbeiter die erste Herstellung eines makrocyclischen Trisalphen ohne Zuhilfenahme eines Templat.^[56] Diese Tris($\text{H}_2\text{Salphen}$)-[3+3]-Makrocyclen haben einen zentralen Hohlraum mit drei Metallbindungsstellen (Schema 7a). Bei Zugabe von Kupfer- und Cobaltkationen zu **20** bildeten sich ausschließlich dreikernige Verbindungen, während Mangan-, Nickel- und Zinkkationen zu verschiedenen mehrkernigen Spezies führten.^[57] Vor kurzem beschrieben Nabeshima et al. *O*-Alkyl-oximsalenanaloga.^[58] Ein Bisligand, der auf diesen Oximen beruht, bildete bei Zugabe von Metallionen C-förmige Semimakrocyclen (Schema 7b).^[59] Der entstehende Hohlraum kann als Wirt für die Erkennung großer Kationen fungieren. Die gleichen Metallionen-Wechselwirkungen steuerten auch die Synthese eines [3+3]-Hexoxim-Makrocyclus (Schema 7c, **24**).^[60] Dabei wird zuerst eine zentrale, vierkernige $\{\text{Zn}_3\text{La}\}$ -Einheit eingeführt, woraufhin durch Diaminaddition quantitativ der gewünschte Makrocyclus entsteht.

MacLachlan et al.^[61] synthetisierten ähnliche Verbindungen, die eine bessere Löslichkeit als **20** aufweisen; mithilfe kleiner Kationen stellten sie aus diesen Makrocyclen Strukturen höherer Ordnung her (Schema 8). Bei niedrigen Kation/Makrocyclus-Verhältnissen bildeten sich Dimere, während bei höheren Verhältnissen Röhrenstrukturen erhalten

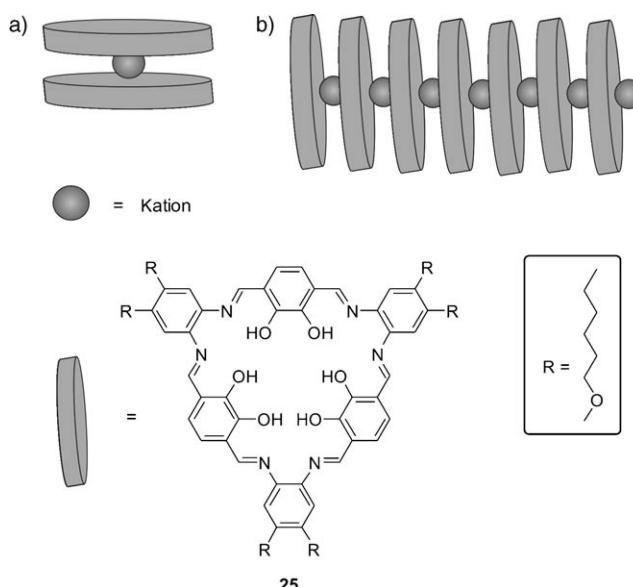


Schema 7. a) Makrocyclus aus drei Saleneinheiten, deren Bindungsstellen sich im Hohlraum befinden. b) Bildung C-förmiger Semimakrocyclen bei Zugabe von Metallionen. M = Zn. c) $\{\text{Zn}_3\text{La}\}$ -Templat-steuerte Hexoximsynthese.

wurden. Diese Befunde demonstrieren die ausgeprägte Ähnlichkeit solcher Makrocyclen mit Kronenethern. Es wurden auch noch größere konjugierte Makrocyclen hergestellt, um den zentralen Hohlraum zu vergrößern.^[62] Diese Verbindungen können mit Übergangsmetallsalzen reagieren und dreikernige Makrocyclen bilden, die in Lösung ein starkes Aggregationsverhalten zeigen. Die Ursache dafür scheinen koordinative Zn-O-Wechselwirkungen zwischen den Makrocyclen zu sein. Vor kurzem beschrieben MacLachlan und Hui die Synthese von [6+6]-Salenmakrocyclen,^[63] die wertvolle Bausteine für Aggregationsuntersuchungen sein könnten.

Ko et al. stellten einen anderen Typ von Salenmakrocyclen her.^[64] Der Makrocyclus wurde durch metallgesteuerte Aggregation zweier identischer konjugierter Salenbausteine

Salenstrukturen



Schema 8. a) Dimer- und b) Röhrenstrukturen, die aus den Makrocyclen bei Zugabe von Kationen gebildet werden.

erhalten (Abbildung 3). Des Weiteren wurden makrocyclische Liganden beschrieben, die den Salenmakrocyclen ähneln, sich aber bei Koordination mit verschiedenen Kationen ihre O-Liganden teilen.^[65] Diese Verbindungen sind alle vielversprechend für die Synthese neuer supramolekularer, salenähnlicher Systeme, wir wollen hier jedoch nicht näher auf sie eingehen.

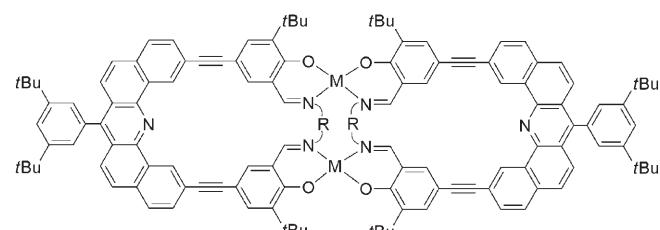
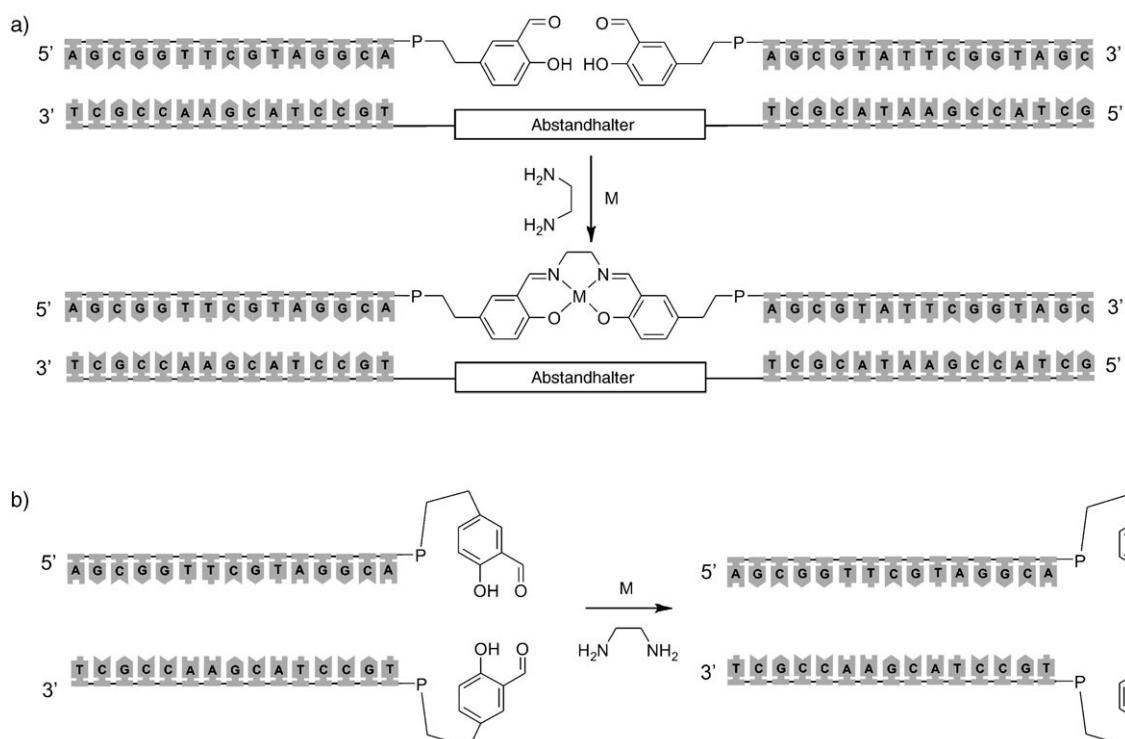


Abbildung 3. Ein Salenmakrocyclus, der sich durch metallgesteuerte Selbstorganisation aus zwei gleichen Bausteinen bildet.

4. DNA-Salen-Hybride

DNA-Template können bei organischen Reaktionen eingesetzt werden, um Moleküle zu positionieren und so Reaktionen zu entwickeln und zu steuern.^[66] Metallosalen-DNA-Konjugate bieten außerdem einen neuen Ansatz für Metall-DNA-Hybride. Darüber hinaus ist der Einbau von Metallionen in DNA besonders für die Erzeugung neuer katalytischer und elektronischer Eigenschaften interessant, bei denen die besondere Mikroumgebung dieses Biosystems genutzt wird.

Die erste Synthese von Metallosalenen mithilfe von DNA-Templaten wurde von Czlapinski und Sheppard durchgeführt (Schema 9a).^[67] Die Autoren setzten zwei DNA-Oligonucleotide ein, die am 3'- oder 5'-Ende mit Saliylaldehydeinheiten modifiziert waren. Die Oligonucleotide wurden mithilfe komplementärer Nucleinsäuretemplate positioniert; nach anschließendem Tempern wurde in Gegen-



Schema 9. Synthese von Metallosalenen mithilfe von DNA-Templaten; a) mit Einsatz eines Abstandhalters, b) ohne Abstandhalter. P = Phosphat, M = Ni, Zn.

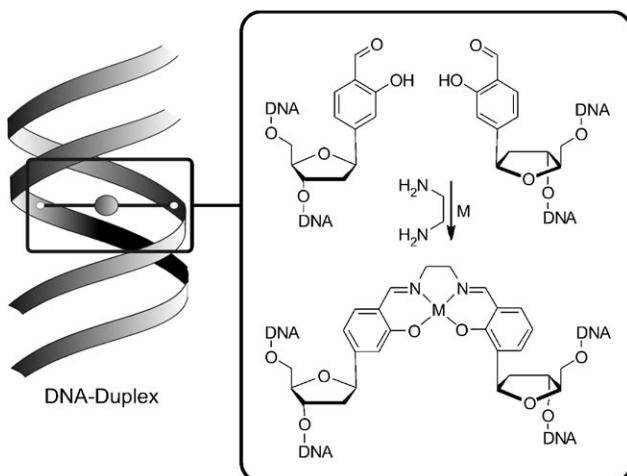
wart von Ethylenediamin mit $Mn(OAc)_2$ oder $Ni(OAc)_2$ inkubiert, wobei sich eine DNA-Duplexstruktur bildete. Der Einsatz des komplementären Nucleinsäuretemplates ist nicht unbedingt notwendig, da sich aus zwei komplementären DNA-Oligonukleotiden, die am 3'- oder 5'-Ende mit Salicylaldehydeinheiten modifiziert sind (Schema 9b), ebenfalls ein Salen-verbrücktes Biomolekül erhalten lässt.^[68] In diesem Fall positionieren sich die Stränge gegenseitig durch komplementäre Basenpaarung, und nach einer ähnlichen Inkubierungsprozedur erhält man ein Salen-DNA-Konjugat mit Haarnadelschleifenstruktur. Die Schleifenbildung ist offenbar effizienter, denn im Unterschied zur templatgesteuerten Synthese bildet sich die Schleife auch ohne Metallionen.

Komplexe des Salentyps eignen sich für die DNA-Modifizierung.^[69] $\{Ni(salen)\}$ -Komplexe zeigen hier besondere Eigenschaften, denn nach der Kombination mit DNA besteht eine ausgeprägte Bevorzugung einer Spaltung an Guanidinresten, die nur nach einer Behandlung mit Piperidin beobachtet wird; der Grund dafür besteht wahrscheinlich in der Primer-Bildung von $\{Ni(salen)\}$ -Guanidin-Addukten. Auch das $\{Ni(salen)\}$ -DNA-Konjugat von Czapinski und Sheppard wurde in dieser Weise behandelt, um ein komplementäres Oligonukleotid an einem bestimmten Guanidinrest zu spalten.^[70] Wenn die $\{Ni(salen)\}$ -Einheit modifiziert wird, z. B. mit Biotin,^[71] lässt sich die besondere Fähigkeit zur Bindung an Guanidinreste dazu einsetzen, funktionelle Gruppen in DNA-Stränge einzuführen.

Gothelf und Mitarbeiter verwendeten den gleichen Syntheseansatz mit einem Haarnadelschleifentemplat, um lineare sowie trimere, verzweigte Konjugate herzustellen.^[72] Dazu wurden Salicylaldehydeinheiten mit Oligonukleotiden mit 15 Resten funktionalisiert, die sich an den Enden von linearen oder tripodalen konjugierten Modulen befinden. Nach Tempern wurde mit $Mn(OAc)_2$ und Ethylenediamin inkubiert, wobei sich die Salicylaldehydgruppen so nahe positionierten, dass $\{Mn(salen)\}$ -Einheiten gebildet wurden. Auf diese Weise konnten verschiedene Aggregate hergestellt werden. Die Autoren beschrieben später den Einsatz von spaltbaren Disulfid-DNA-Brücken; so konnten die Oligonukleotide nach der Bildung der Saleneinheit wieder entfernt werden.^[73] Allerdings wurde für diesen Zweck Aluminium anstelle von Mangan als Metallion eingesetzt, da das Manganiion in Gegenwart reduzierender Reagentien instabil ist.

Clever et al. entwickelten Salen-DNA-Hybride mit einer Metallosalenstruktur zwischen zwei Nucleinsäuresträngen (Schema 10).^[74] Sie verbanden das C4-Atom des Salicylaldehyds mit dem C1'-Atom der 2'-Desoxyribose. Stehen sich zwei dieser Einheiten in der DNA-Doppelhelix gegenüber, können sie in Gegenwart von Ethylenediamin und geeigneten Metallionen ein Metallosalen bilden. Bei der Titration einer Ethylenediamin-haltigen DNA-Lösung mit einer Lösung zweiwertiger Metallionen wurde die Stabilität der DNA-Duplexstruktur deutlich erhöht, verursacht durch die induzierte Vernetzung. Verschiedene Metallionen wurden getestet, und die ausgeprägte Stabilisierung wurde für Kupfer beobachtet; in diesem Fall war selbst bei Abwesenheit von Ethylenediamin die Zugabe eines Äquivalents ausreichend.

Vor kurzem wurde diese starke, metallinduzierte Stabilisierung bei einer templatgesteuerten Synthese einer DNA-



Schema 10. Ein DNA-Metallosalen-Hybrid: Die Saleneinheit bildet sich zwischen den beiden komplementären DNA-Strängen. $M = Cu, Mn, Zn, Ni$.

Duplexstruktur genutzt, bei der die Doppelhelix durch Metallosaleneinheiten anstelle von Wasserstoffbrücken zwischen Basenpaaren stabilisiert wurde. Zwei komplementäre Einzelstränge, die jeweils mehrere Salicylaldehydeinheiten enthalten, lagern sich bei Zugabe eines geeigneten Metallsalzes (z. B. Cu^{2+}, Mn^{2+}) zuerst zu einer Doppelhelix zusammen,^[75] anschließend bilden sich nach Zugabe von Ethylenediamin die Salenkomplexe. Auf diese Weise konnten bis zu zehn Metallionen in einer DNA-Duplexstruktur gestapelt werden, wobei die Länge der Struktur einer vollständigen Helixganghöhe entsprach. In einem alternativen Ansatz befanden sich neben den Salicylaldehydeinheiten Thyminbasenpaare, die Hg^{2+} -Ionen komplexieren können; bei dieser Synthese wurde ein interessanter zehnkerniger DNA-Komplex mit fünf Cu^{2+} - und fünf Hg^{2+} -Ionen erhalten.^[76]

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die in diesem Kurzaufsatz beschriebenen Untersuchungen demonstrieren das wachsende Interesse an Salenstrukturen bei Materialanwendungen.^[77] Bisher wurden Salene als Bausteine bei der Herstellung hochentwickelter homogener Multimetallkatalysatoren eingesetzt, und auch bei der Entwicklung neuartiger (biologisch inspirierter) Materialien lieferten sie wertvolle Strukturbausteine. Im Allgemeinen werden diese Materialien über die Bildung von nichtkovalenten Aggregaten oder mithilfe von kovalenten Bindungen zu anderen Makromolekülen, z. B. DNA oder Makrocyclen mit Cavitandstruktur, hergestellt. Wegen ihrer einfachen Synthese und Derivatisierung sind Salenkomplexe äußerst vielversprechende Synthesebausteine in der supramolekularen Chemie und der Nanotechnologie. Zukünftige Forschungsarbeiten werden sich detaillierter mit Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von bereits bekannten und von neuen Salenmaterialien beschäftigen. Die Salenchemie erhält durch die Kombination mit anderen Bausteintypen, z. B. Biomolekülen und anorganischen Materialien, einen fachübergreifenden

Charakter. Derartige Kombinationen können zu Verbundmaterialien mit neuen Eigenschaften und/oder verbesserter Funktionalität führen und auch über ihre konventionellen Anwendungsgebiete hinaus Bedeutung erlangen. Wir glauben daher, dass Salene in den nächsten Jahrzehnten eine wichtige Rolle als kostengünstige und leicht herzustellende molekulare Bausteine spielen werden.

Diese Arbeit wurde vom ICREA und dem ICIQ gefördert. A.W.K. dankt dem ICREA und dem ICIQ für finanzielle Unterstützung. S.J.W. dankt dem ICIQ für ein Doktorandenstipendium.

Eingegangen am 6. Juni 2007
Online veröffentlicht am 27. Februar 2008

Übersetzt von Dr. Christian Bahr, Schildow

- [1] Übersichten: a) E. N. Jacobsen in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 12* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, E. Willison), Pergamon, New York, **1995**, S. 1097–1135; b) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189–214; c) L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85–93; d) E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421–431; e) D. A. Atwood, M. J. Harvey, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 37–52; f) T. Katsuki, *Synlett* **2003**, 281–297; g) P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 410–421; h) T. Katsuki, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 437–444; i) J. F. Farlow, E. N. Jacobsen, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *7*, 123–152; j) E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1563–1602.
- [2] a) J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage in *The Porphyrin Handbook, Vol. 6* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, New York, **2000**, S. 1–43; b) J.-H. Chou, H. Singh-Nalwa, M. E. Kosal, N. A. Rakow, K. S. Suslick, *The Porphyrin Handbook, Vol. 6* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, New York, **2000**, S. 43–133; c) H. Ogoshi, T. Mizutani, T. Hayashi, Y. Kuroda, *The Porphyrin Handbook, Vol. 6* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, New York, **2000**, S. 279–341, zit. Lit.
- [3] Beispiele: a) J. F. Larwo, E. N. Jacobsen, Y. Gao, Y. Hong, X. Nie, C. M. Zepp, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939–1942; b) T. V. Hansen, L. Skattebol, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3829–3830; c) A. W. Kleij, D. M. Tooke, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4626–4634; d) M. Holbach, X. Zheng, C. Burd, C. W. Jones, M. Weck, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2903–2906.
- [4] Siehe unter anderem: a) S. B. Ogunwumi, T. Bein, *Chem. Commun.* **1997**, 901–902; b) M. J. Sabater, A. Corma, A. Domenech, V. Fornés, H. García, *Chem. Commun.* **1997**, 1285–1286; c) J. Wöltinger, J.-E. Bäckvall, A. Zsigmond, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1460–1467; d) C. Jin, W. Fan, Y. Jia, B. Fan, J. Ma, R. Li, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *249*, 23–30; e) M. Silva, C. Freire, B. de Castro, J. L. Figueirido, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *258*, 327–333; f) P. K. Saha, B. Dutta, S. Jana, R. Bera, S. Saha, K.-I. Okamoto, S. Koner, *Polyhedron* **2007**, *26*, 563–571.
- [5] Siehe unter anderem: a) S. S. Sundari, A. Dhathathreyan, M. Kanthimathi, B. U. Nair, *Langmuir* **1997**, *13*, 4923–4925; b) H. Abe, K. Miyamura, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 90–93; c) M. Nielsen, N. B. Larsen, K. V. Gothelf, *Langmuir* **2002**, *18*, 2795–2799; d) A. Pasc-Banu, C. Sugisaki, T. Gharsa, J.-D. Marty, I. Gascon, G. Pozzi, S. Quici, I. Rico-Lattes, C. Mingotaud, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6300–6303; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6174–6177; e) A. Pasc-Banu, C. Sugisaki, T. Gharsa, J.-D. Marty, I. Gascon, M. Krämer, G. Pozzi, B. Desbat, S. Quici, I. Rico-Lattes, C. Mingotaud, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6032–6039.
- [6] Übersichten und aktuelle Beispiele: a) N. Leadbeater, M. Marco, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3217–3274; b) A. Heckel, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 913–926; c) R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S.-I. Noro, S. Kitagawa, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2738–2741; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684–2687; d) C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987–4043; e) X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 576–583; f) X. Zheng, C. W. Jones, M. Weck, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1105–1112.
- [7] a) N. Sträter, W. N. Lipscomb, T. Klabunde, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2158–2191; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2024–2055; b) H. Steinhagen, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2489–2492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2339–2342.
- [8] Allgemeine Übersichten zur kooperativen Katalyse: a) M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1290–1311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236–1256; b) M. Shibasaki, M. Kanai, K. Funabashi, *Chem. Commun.* **2002**, 1989–1999; c) M. Shibasaki, N. Yoshikawa, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2187–2209; d) M. Shibasaki, S. Matsunaga, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 269–279.
- [9] a) K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924–10925; b) M. Tokunaga, J. F. Larwo, F. Kakiuchi, E. N. Jacobsen, *Science* **1997**, *277*, 936–938; c) G. M. Sammis, H. Danjo, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9928–9929.
- [10] R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780–10781.
- [11] a) J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2687–2688; b) J. M. Ready, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1432–1435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1374–1377.
- [12] R. Breinbauer, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3750–3753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3604–3607.
- [13] B. M. Rossbach, K. Leopold, R. Weberskirch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1331–1335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1309–1312.
- [14] N. C. Gianneschi, P. A. Bertin, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10508–10509.
- [15] N. C. Gianneschi, S.-H. Cho, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5619–5623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5503–5507.
- [16] N. C. Gianneschi, S. T. Nguyen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1644–1645.
- [17] A. M. Brown, M. V. Ovchinnikov, C. L. Stern, C. A. Mirkin, *Chem. Commun.* **2006**, 4386–4388.
- [18] S.-S. Sun, C. L. Stern, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6314–6326.
- [19] K. E. Splan, A. M. Massari, G. A. Morris, S.-S. Sun, E. Reina, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2348–2351.
- [20] G. A. Morris, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *174*, 15–20.
- [21] S. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563–2565.
- [22] Y. Jeon, J. Heo, C. A. Mirkin, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2591–2595.
- [23] a) A. L. Singer, D. A. Atwood, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *277*, 157–162; b) G. A. Morris, H. Zhou, C. L. Stern, S. T. Nguyen, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3222–3227.
- [24] Übersichten: a) S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469–475; b) T. Imamura, K. Fukushima, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 133–156; c) L. Baldini, C. A. Hunter, *Adv. Inorg. Chem.* **2002**, *53*, 213–259.
- [25] A. W. Herlinger, K. Ramakrishna, *Polyhedron* **1985**, *4*, 551–561.
- [26] K. Chichak, U. Jacquemard, N. R. Branda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 357–368.

- [27] A. W. Kleij, M. Kuil, M. Lutz, D. M. Tookey, A. L. Spek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1807–1814.
- [28] a) K. Miyamura, A. Mihara, T. Fujii, Y. Gohshi, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2377–2378; b) M. Kondo, K. Nabari, T. Horiba, Y. Irie, Md. K. Kabir, R. P. Sarker, E. Shimizu, Y. Shimizu, Y. Fuwa, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 154–156; c) V. Madhu, S. K. Das, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1097–1100; d) X. Yang, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7686–7687.
- [29] A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tookey, M. Lutz, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4743–4750.
- [30] A. W. Kleij, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Commun.* **2005**, 3661–3663.
- [31] a) V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4401–4404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4271–4274; b) V. F. Slagt, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1526–1536; c) A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tookey, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7696–7698; d) A. W. Kleij, J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4218–4227.
- [32] Übersichten zu magnetischen Materialien: a) C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac, *Struct. Bonding (Berlin)* **2006**, *122*, 163–206; b) H. Miyasaka, M. Yamashita, *Dalton Trans.* **2007**, 399–406.
- [33] Aktuelle ähnliche Beispiele, die hier nicht diskutiert werden: a) W.-F. Yeung, T.-C. Lau, H.-Y. Wei, H.-L. Sun, S. Gao, Z.-D. Chen, W.-T. Wong, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6579–6590; b) H. H. Ko, J. H. Lim, H. S. Yoo, J. S. Kang, H. C. Kim, E. K. Koh, C. S. Hong, *Dalton Trans.* **2007**, 2070–2076.
- [34] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837–12844.
- [35] a) H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H.-C. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1528–1534; b) H. Miyasaka, R. Clérac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2861–2865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2801–2805.
- [36] a) H. Miyasaka, R. Clérac, M. Mizushima, K. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8203–8213; b) H. Miyasaka, K. Mizushima, K. Segiura, M. Yamashita, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1245–1246; c) H. Miyasaka, T. Nezu, K. Sugimoto, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1592–1602; d) A. Saitoh, H. Miyasaka, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2002–2012.
- [37] a) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1565–1568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1446–1448; b) H. Miyasaka, N. Matsumoto, H. Okawa, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 981–994; c) N. Re, E. Gallo, C. Floriani, H. Miyasaka, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5964–5965; d) H. Miyasaka, N. Matsumoto, N. Re, E. Gallo, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 670–676; e) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, N. Re, R. Crescenzi, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 255–263; f) H. Miyasaka, H. Ieda, N. Matsumoto, K. Sugiura, M. Yamashita, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3509–3515.
- [38] a) H. Miyasaka, H. Okawa, A. Miyazaki, T. Enoki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3991–3996; b) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3090–3099.
- [39] H. Miyasaka, T. Madanbashi, K. Sugimoto, Y. Nakazawa, W. Wernsdorfer, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7028–7040.
- [40] Y. Kim, S.-M. Park, W. Nam, S.-J. Kim, *Chem. Commun.* **2001**, 1470–1471.
- [41] Y. Kim, S.-M. Park, S.-J. Kim, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 592–595.
- [42] H. Zhou, C. S. Day, A. Lachgar, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4870–4877.
- [43] J. Zhang, A. Lachgar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 250–251.
- [44] Z.-H. Ni, H.-Z. Kou, L.-F. Zhang, C. Ge, A.-L. Cui, R.-J. Wang, Y. Li, O. Sato, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7920–7923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7742–7745.
- [45] A. Casnati, D. Sciotto, G. Arena in *Calixarenes 2001* (Hrsg.: Z. Asfari), Kluwer Academic Publishers, Niederlande, **2001**, S. 440–456.
- [46] Rotaxanbeispiele: a) F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643–1663; b) P. Thordarson, E. J. A. Bijsterveld, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Nature* **2003**, *424*, 915–918; c) H. Tian, Q.-C. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 361–374.
- [47] Weitere Wirt-Gast-Systeme mit Cavitandstruktur: a) S. M. Birros, J. Rebek, Jr., *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 93–104; b) M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 161–171; c) P. Blondeau, M. Segura, R. Pérez-Fernández, J. de Mendoza, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 198–210.
- [48] a) S. Richeter, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16280–16281; b) F. H. Zelder, J. Rebek, Jr., *Chem. Commun.* **2006**, 753–754.
- [49] F. H. Zelder, R. Salvio, J. Rebek, Jr., *Chem. Commun.* **2006**, 1280–1282.
- [50] a) S. Jónsson, F. G. J. Odille, P.-O. Norrby, K. Wärnmark, *Chem. Commun.* **2005**, 549–551; b) S. Jónsson, F. G. J. Odille, P.-O. Norrby, K. Wärnmark, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 1927–1948.
- [51] I. Yoon, M. Goto, T. Shimizu, S. S. Lee, M. Asakawa, *Dalton Trans.* **2004**, 1513–1515.
- [52] I. Yoon, M. Narita, T. Shimizu, M. Asakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16740–16741.
- [53] I. Yoon, M. Narita, M. Goto, T. Shimizu, M. Asakawa, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2341–2344.
- [54] A. Dalla Cort, L. Mandolini, C. Pasquini, L. Schiaffino, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4543–4546.
- [55] Erste Beispiele: a) W. Moneta, P. Baret, J.-L. Pierre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 899–901; b) F. C. J. M. van Veggel, M. Bos, S. Harkema, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 800–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 746–748; c) F. C. J. M. van Veggel, M. Bos, S. Harkema, H. van de Bovenkamp, W. Verboom, J. Reedijk, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 225–235; d) H. Houjou, S.-K. Lee, Y. Hishikawa, Y. Nagawa, K. Hiratani, *Chem. Commun.* **2000**, 2197–2198.
- [56] a) S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8861–8864; b) S. Akine, D. Hashimoto, T. Saiki, T. Nabeshima, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4225–4227.
- [57] T. Nabeshima, H. Miyazaki, A. Iwasaki, S. Akine, T. Saiki, C. Ikeda, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3328–3333.
- [58] a) S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Chem. Lett.* **2001**, 682–683; b) S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6142–6144; c) S. Akine, T. Taniguchi, W. Dong, S. Masubuchi, T. Nabeshima, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1704–1711; d) S. Akine, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1205–1207; e) S. Akine, W. Dong, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4677–4684.
- [59] a) S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4864–4867; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4670–4673; b) S. Akine, T. Taniguchi, T. Saiki, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 540–541; c) S. Akine, T. Matsumoto, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3270–3274; d) S. Akine, T. Taniguchi, T. Nabeshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15765–15774.
- [60] S. Akine, S. Sunaga, T. Taniguchi, H. Miyazaki, T. Nabeshima, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2959–2961.
- [61] a) A. J. Gallant, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5465–5468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5307–5310; b) A. J. Gallant, J. K. H. Hui, F. E. Zahariev, Y. Alexander-Wang, M. J.

- MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7936–7946; c) A. J. Gallant, J. H. Chong, M. J. MacLachlan, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5248–5250.
- [62] a) C. Ma, A. Lo, A. Abdolmaleki, M. J. MacLachlan, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3841–3844; b) C. Ma, M. J. MacLachlan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4178–4182.
- [63] J. K.-H. Hui, M. J. MacLachlan, *Chem. Commun.* **2006**, 2480–2482.
- [64] D. Kim, I. Jung, K. H. Song, S. O. Kang, J. Ko, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5946–5954.
- [65] Beispiele: a) H. Okawa, H. Furutachi, D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 51–75; b) M. Yonemura, H. Okawa, M. Ohba, D. E. Fenton, L. K. Thompson, *Chem. Commun.* **2000**, 817–818; c) A. Hori, Y. Mitsuka, M. Ohba, H. Okawa, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 113–121; d) J. Gao, J. H. Reibenspies, R. A. Zingaro, F. R. Woolley, A. E. Martell, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 232–241.
- [66] Übersichten: a) D. Summerer, A. Marx, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 93–95; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 89–90; b) X. Li, D. R. Liu, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4956–4979; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4848–4870; c) K. V. Gothelf, R. S. Brown, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1062–1069.
- [67] J. L. Czapinski, T. L. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8618–8619.
- [68] J. L. Czapinski, T. L. Sheppard, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 127–129.
- [69] Übersicht zur Salen-DNA-Spaltung: J. G. Muller, L. A. Kayser, S. J. Paikoff, V. Duarte, N. Tang, R. J. Perez, S. E. Rokita, C. J. Burrows, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*–*186*, 761–774.
- [70] J. L. Czapinski, T. L. Sheppard, *Chem. Commun.* **2004**, 2468–2469.
- [71] X. Zhou, J. Shearer, S. E. Rokita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9046–9047.
- [72] a) K. V. Gothelf, A. Thomsen, M. Nielsen, E. Cló, R. S. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1044–1046; b) M. Nielsen, A. H. Thomsen, E. Cló, F. Kirpekar, K. V. Gothelf, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2240–2250.
- [73] R. S. Brown, M. Nielsen, K. V. Gothelf, *Chem. Commun.* **2004**, 1464–1465.
- [74] a) G. H. Clever, K. Polborn, T. Carell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7370–7374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7204–7208; b) G. H. Clever, Y. Sörtl, H. Burks, W. Spahl, T. Carell, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8708–8718.
- [75] G. H. Clever, T. Carell, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 254–257; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 250–253.
- [76] K. Tanaka, G. H. Clever, Y. Takezawa, Y. Yamada, C. Kaul, M. Shionoya, T. Carell, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 190–194.
- [77] Während und nach der Einreichung dieses Kurzaufsatzes erschienen einige relevante Arbeiten: a) J.-J. Zhang, H.-J. Zhou, A. Lachgar, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5083–5086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4995–4998; b) Y.-M. Jeon, J. Heo, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7480–7481; c) A. W. Kleij, M. Kuil, D. M. Tooké, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5829–5831; d) Z.-H. Ni, L.-F. Zhang, V. Tangoulis, W. Wernsdorfer, A. L. Cui, O. Sato, H.-Z. Kou, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6029–6037.