

# Chemoselektive Photoreaktionen mithilfe von Übergangsmetallen in Cucurbiturilen\*\*

Apurba L. Koner, Cesar Márquez, Michael H. Dickman und Werner M. Nau\*

Supramolekulare Systeme, die aktive Zentren in einem definierten Nano-Hohlraum enthalten und diskrete Einschlussverbindungen mit reaktiven Gastmolekülen bilden können, stoßen derzeit auf breites Interesse.<sup>[1]</sup> Supramolekulare Kapseln<sup>[2]</sup> und Koordinationskäfige<sup>[3]</sup> sowie Cyclodextrin<sup>[4]</sup> oder Calixaren-Makrocyclen<sup>[4]</sup> sind hinsichtlich ihrer Funktionalisierung mit Übergangsmetallen und den resultierenden Möglichkeiten zur chemoselektiven und/oder katalytischen Umsetzung von Substraten intensiv untersucht worden. Cucurbit[n]urile (CB<sub>n</sub>) sind synthetische Makrocyclen mit einem wachsenden Anwendungsspektrum,<sup>[5]</sup> sie wurden bereits hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften untersucht, angefangen mit den erstmals von Mock für CB6 beschriebenen [3+2]-Cycloadditionen,<sup>[6]</sup> und, später, weiteren Beispielen für Photocycloadditionen in CB7 und CB8.<sup>[7]</sup> Die bisher beschriebenen katalytischen Anwendungen beruhen, ähnlich den eleganten Beispielen für Cyclodextrine, insbesondere dem größeren  $\gamma$ -Cyclodextrin,<sup>[7d,e]</sup> Kapseln<sup>[8]</sup> und Koordinationskäfigen,<sup>[9]</sup> auf der Fähigkeit hinreichend großer Wirte, zwei Reaktanten in ihren hydrophoben Hohlräumen einzuschließen und auf diese Weise deren stöchiometrische Reaktionen zu begünstigen. Cucurbiturile sind allerdings multifunktionell und verfügen nicht nur über einen hydrophoben Hohlraum, sondern auch noch über zwei Carbonylketten mit wohlbekannter Affinität für Metallionen.<sup>[10]</sup> Während solche Metallionen bereits vorher als „Deckel auf dem Fass“ betrachtet wurden, die entweder mit der Bindung des Gasts konkurrieren<sup>[11]</sup> oder den Gast zusätzlich abschirmen,<sup>[12]</sup> waren wir der Meinung, dass sie auch potenziell als aktive Zentren betrachtet und möglicherweise für Katalysen in Wasser genutzt werden können. In der Tat wurden ternäre Gast-Cucurbituril-Metallionen-Komplexe bereits in wässriger Lösung postuliert,<sup>[11–13]</sup> und im Festkörper sind sie auch nachgewiesen,<sup>[12a, 14]</sup> sodass die erforderliche Nähe zwischen

dem Gast und einem erwünschten Metallion in einfacher Weise sichergestellt werden kann.

Wir berichten hier über chemoselektive Umsetzungen von eingeschlossenen Gastmolekülen mithilfe von Übergangsmetallionen, die an der Carbonylkrone eines Cucurbiturils koordinativ gebunden sind. Aufbauend auf unseren Arbeiten mit *p*-Sulfonatocalix[4]aren als Makrocyclus<sup>[15]</sup> haben wir ein Zweiphasensystem realisiert (Abbildung 1), in dem

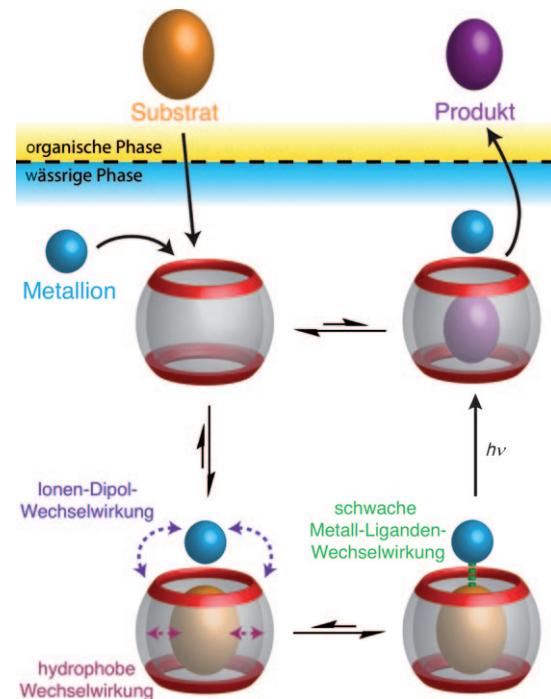


Abbildung 1. Dynamisch selbstorganisierende ternäre Wirt-Gast-Metallionen-Komplexe und Photoreaktion mithilfe von Übergangsmetallionen.

[\*] Dr. A. L. Koner, Dr. C. Márquez, Dr. M. H. Dickman,

Prof. Dr. W. M. Nau

School of Engineering and Science

Jacobs University Bremen

Campusring 1, 28759 Bremen (Deutschland)

Fax: (+49) 421-200-3229

E-Mail: w.nau@jacobs-university.de

Homepage: <http://www.jacobs-university.de/ses/wnau>

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG (NA-686/5-1), AGAUR (2009 PIV 00107, Gastprofessur am ICIQ, Tarragona, Spanien) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken V. D. Uzunova für die ITC-Messungen und R. Dsouza und A. Hennig für die Hilfe mit (photo)graphischen Arbeiten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005317> zu finden.

Konkret haben wir den Einfluss der Metall-Liganden-Bindung auf die photochemische Stickstoffabspaltung aus den bicyclischen Azoalkanen 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (DBO) und 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-en (DBH) in Gegenwart von CB7 untersucht (Abbildung 2). Zugabe von CB7

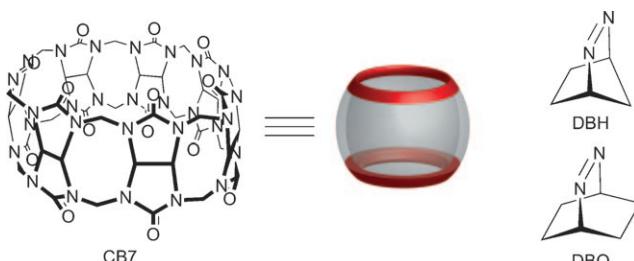


Abbildung 2. Der Wirt CB7 und die eingesetzten reaktiven Gastmoleküle.

zu wässrigen Lösungen von DBO und DBH führt zu charakteristischen bathochromen und hypsochromen Verschiebungen in den UV-Spektren<sup>[16]</sup> und zu charakteristischen Hochfeldverschiebungen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Abbildung S1–S3 sowie Tabellen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen). Diese Verschiebungen werden der Bildung von Einschluskomplexen zugeschrieben, deren Triebkraft auf hydrophoben Wechselwirkungen beruht. Die zugehörigen UV- und unabhängige isotherme Kalorimetriertitrationen können gemäß einem 1:1-Komplexierungsmodell interpretiert werden und liefern hohe Bindungskonstanten von  $(5.8 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ M}^{-1}$  für DBO und  $(3.8 \pm 0.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  für DBH.

Das anschließende Andocken von Metallionen an die Carbonylkrone aufgrund von Ionen-Dipol-Wechselwirkungen kann wiederum durch spektrophotometrische Titrationen verfolgt werden (Abbildung S4–S8 in den Hintergrundinformationen). Zu diesem Zweck wurden Lösungen des entsprechenden Metallsalzes zu den binären Azoalkan-CB7-Komplexen (mit einem Überschuss an Wirt) gegeben. Das Andocken von Alkalimetallionen führt beispielsweise zu einer verbesserten Abschirmung des Chromophors von der wässrigen Phase, was leicht über eine erhöhte Fluoreszenzintensität (und Fluoreszenzlebensdauer, Abbildung S5a) von DBO beobachtet werden kann. Das Andocken der meisten Übergangsmetallionen, z.B.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ , führt zu einer hypsochromen Verschiebung der UV-Absorptionsbande, die eindeutig auf die Rolle der Azogruppe als einzähniger Ligand eines Metallions hindeutet (Abbildung S6).<sup>[15a]</sup> Für  $\text{Ag}^+$  (und  $\text{Ti}^+$ ) werden sowohl hypso- und bathochrome UV-Verschiebungen als auch Tieffeldverschiebungen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beobachtet (Abbildung S2, S3, S7). Im Fall von  $\text{Ag}^+$  werden diese, unterstützt durch die beobachtete Koordinationsweise in der Kristallstruktur des DBO-CB7- $\text{Ag}^+$ -Komplexes (Abbildung 3), auf die bevorzugte Beteiligung der Azogruppe als Brückenligand zwischen zwei Metallionen zurückgeführt. In allen Fällen, in denen koordinative Bindungen zwischen der Azogruppe und Metallionen gebildet werden, wird die Fluoreszenz von DBO gelöscht;

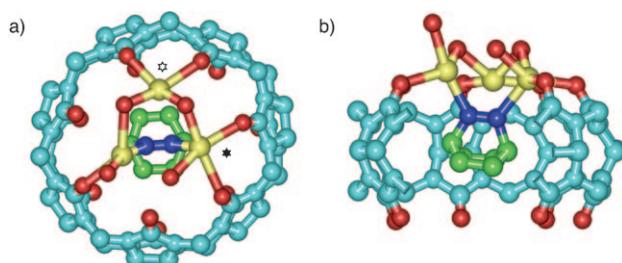


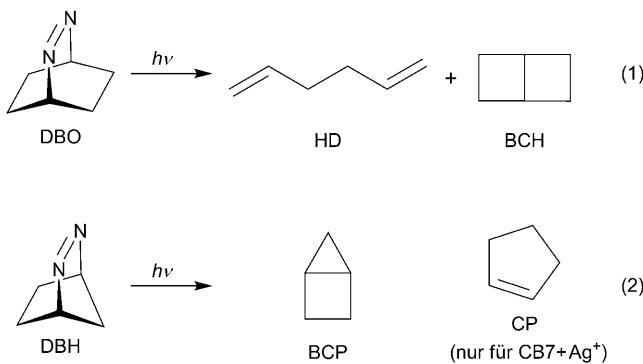
Abbildung 3. a) Aufsicht und b) Seitenansicht der Kristallstruktur des ternären CB7-DBO- $\text{Ag}^+$ -Komplexes. Gezeigt ist einer von drei unterschiedlichen Wirt-Gast-Komplexen aus der asymmetrischen Einheit (Cyan: Cucurbituril-Gerüst, Grün: Gast-Kohlenstoffatome, Rot: Sauerstoff, Blau: Azoalkan-Stickstoffatome, Gelb: Silberionen). Fehlgeordnete Silberionen sind mit einem schwarzen (Position mit größerer Besetzung) oder einem weißen Sternchen (geringere Besetzung) markiert. Siehe die Hintergrundinformationen für alle ternären Komplexe.

diese Beobachtung eröffnet eine weitere Möglichkeit, um den Andockprozess direkt zu verfolgen (Abbildung S5b).

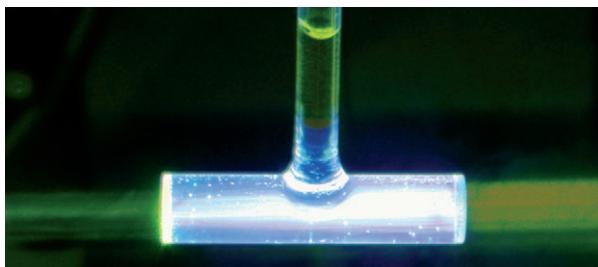
Metall-Liganden-Bindungen zwischen Azoalkanen und Übergangsmetallen sind im Allgemeinen sehr schwach.<sup>[15a, 17]</sup> Solange kein CB7 vorhanden ist, führt die Zugabe der entsprechenden Metallionen in niedrigen millimolaren Konzentrationen deshalb nicht zu Änderungen in den UV-Spektren (Einschübe in Abbildung S6 und S7). Nur bei sehr hohen Metallionenkonzentrationen und für sehr wenige Metalle<sup>[17]</sup> ist es überhaupt möglich, Hinweise auf die Bildung von Metall-Liganden-Bindungen zu den freien Azoalkanen zu erhalten und die sehr geringen Bindungskonstanten zu quantifizieren. So wurden z.B. Werte von  $(20 \pm 3) \text{ M}^{-1}$  für DBH und  $(10 \pm 5) \text{ M}^{-1}$  für DBO aus den sehr schwachen, aber detektierbaren Charge-Transfer-Banden für  $\text{Ag}^+$  abgeschätzt. Wie man aus allen zugänglichen Bindungskonstanten (siehe die Hintergrundinformationen) leicht ersehen kann, werden die ternären Komplexe mit positiver Kooperativität gebildet, weil sich die drei Arten supramolekularer Wechselwirkungen (Abbildung 1) ergänzen, z.B. nimmt die Affinität der Metallzentren zu den komplexierten Azoalkanen infolge der zusätzlichen Ionen-Dipol-Wechselwirkungen mit dem Wirt um etwa drei Größenordnungen zu. Anders gesagt: CB7 dient als Templat für die Bildung der Metall-Liganden-Bindung zu den Azoalkanen, und es ist genau diese Positionierung des Chromophors direkt neben dem Metallion, die für die Änderung der chemischen Reaktivität des eingeschlossenen Gasts genutzt werden kann. Die ternären selbstorganisierenden Aggregate können sogar als einfache funktionale Metalloenzym-Modelle betrachtet werden, da sie sowohl ein aktives Zentrum als auch eine hydrophobe Tasche für die selektive Substratbindung aufweisen. Sie unterscheiden sich allerdings konzeptuell von den gezielt synthetisierten Metallo-Makrocyclen, in denen Übergangsmetalle irreversibel durch Anbindung an stickstoffhaltige Liganden in den Makrocyclus eingebaut werden.<sup>[4]</sup>

Bicyclische Azoalkane spalten bei Bestrahlung im Bereich ihrer  $n, \pi^*$ -Absorptionsbanden im nahen UV Stickstoff ab.<sup>[18]</sup> Nachdem die Selbstorganisation der ternären Komplexe stichhaltig nachgewiesen wurde, nutzten wir den raschen supramolekularen Austausch und gingen zu einem

Screening der Photoreaktivität der eingeschlossenen Azoalane in Gegenwart unterschiedlicher Metallionen über. Es sei hier vermerkt, dass die Photolyse von DBO [Gl. (1)] bekannterweise, wenn auch mit niedriger Quantenausbeute, eine Mischung von Bicyclo[2.2.0]hexan und 1,5-Hexadien liefert, die aus einem Ringschluss bzw. einer Ringöffnung des intermediären 1,4-Cyclohexadiyldiradikals stammen.<sup>[18]</sup> Das Ringöffnungsprodukt wird bevorzugt aus dem angeregten Triplet-Zustand gebildet.<sup>[18b, 19]</sup> Die Photolyse von DBH [Gl. (2)] führt dagegen mit einer Quantenausbeute von 1, sowohl vom angeregten Singulett- als auch vom angeregten Triplet-Zustand, glatt zu Bicyclo[2.1.0]pentan (Hausan) als einzigem Photoprodukt.<sup>[18a]</sup>



Im Experiment wurde die Reaktion in einem Zweiphasensystem durchgeführt.<sup>[20]</sup> Die wässrige Phase enthielt den wasserlöslichen makrocyclischen Wirt und das Metallsalz, und die organische Phase (*n*-Pentan für DBO und Toluol für DBH) enthielt das bicyclische Azoalkan. Vorzugsweise wurde die Photolyse über phasenselektive Bestrahlung bei 355 nm mit einem Nd-YAG-Laser durchgeführt (Abbildung 4). Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit der Azoal-



**Abbildung 4.** Photographie der phasenselektiven Laserbestrahlung des DBO-CB7-Komplexes in wässriger Lösung ( $\lambda_{\text{exc}} = 355$  nm, dritte Harmonische eines Nd-YAG-Lasers, eingestrahlt von rechts). Die leichtere *n*-Pentan-Phase im Küvettenhals ist mit einer Spur β-Carotin angefärbt. Zu beachten ist die Bildung von  $\text{N}_2$ -Blasen.

kane<sup>[21]</sup> verwendeten wir einen Überschuss (zwei Äquivalente) an Makrocyclus, um eine quantitative Komplexierung sicherzustellen und um eine Photolyse von nichtkomplexiertem Azoalkan in der wässrigen Phase zu vermeiden. Die Photoproduktverteilung wurde mithilfe von GC analysiert,

indem Proben aus der leichteren, organischen Phase abgenommen wurden. Um eine präferentielle Komplexierung eines der Photoprodukte mit CB7 auszuschließen, versetzen wir die Reaktionsmischung nach vollständiger Photolyse mit einem Überschuss an Cadaverin (1,5-Diaminopentan), einem stark kompetitiv bindenden Gast.<sup>[5d]</sup>

Die Photolyse von DBO in Wasser sowie in organischen Lösungsmitteln (*n*-Pentan), in Gegenwart von lediglich CB7, in Gegenwart von lediglich Metallionen und in der Gegenwart von sowohl CB7 als auch den meisten Metallionen lieferte einen etwa zwei- bis dreifachen Überschuss an 1,5-Hexadien ( $70 \pm 5\%$ ) gegenüber dem bicyclischen Produkt (Tabelle 1). Aber für einige wenige Metallionen ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,

**Tabelle 1:** Photoprodukte von DBO unter unterschiedlichen Bedingungen mit oder ohne CB7 und Metallionen.<sup>[a]</sup>

Wirt	Metallion	HD <sup>[b]</sup>	BCH <sup>[b]</sup>
–	–	65	35
CB7	–	65	35
–	(Erd-)Alkalimetallionen, $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$	65–75	25–35
CB7	(Erd-)Alkalimetallionen, $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$	65–75	25–35
CB7	$\text{Ti}^+$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ag}^+$	83–90	10–17

[a] Konzentrationen: 2 mM DBO, 4 mM CB7 und 10 mM Metallion.

[b] Produkte entsprechen 1,5-Hexadien und Bicyclo[2.2.0]hexan, siehe Gleichung (1).

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) – und für diese auch nur in Gegenwart von CB7 – nahm die Chemoselektivität stark zu, und es entstand ein fünf- bis zehnfacher Überschuss an Dien (83–90%). Da unter diesen Bedingungen tatsächlich die ternären DBO-CB7-Metallionen-Komplexe bestrahlt werden, und da die Photoreaktivität als solche von der Komplexierung im Makrocyclus nicht beeinflusst wird (siehe auch zahlreiche Kontrollexperimente in den Hintergrundinformationen), interpretieren wir die Photoproduktverteilungen als eine veränderte Photoreaktivität, wenn bestimmte Metallionen an der Carbonylkrone des Cucurbiturils koordiniert sind. Die bevorzugte Bildung des Dien ist deutet auf eine bevorzugte Reaktion über den Tripletzustand hin, die vermutlich auf ein schweratominduziertes Intersystem-Crossing zurückgeführt werden kann. Derartige Schweratomeffekte ähneln den Effekten, die in der DBO-Photolyse in schweratomdotierten Zeolithen beobachtet wurden,<sup>[19]</sup> sind allerdings stärker ausgeprägt.

Die Ergebnisse für die Photolyse von DBH sind noch aussagekräftiger (Tabelle 2). DBH liefert unveränderlich 100% Bicyclo[2.1.0]pentan in wässriger Lösung, in organischer Lösung und in Gegenwart von Metallionen, CB7 und beidem – mit einer einzigen Ausnahme. Dieser Treffer wurde für den ternären DBH-CB7- $\text{Ag}^+$ -Komplex gefunden, der eine signifikante Menge eines neuen Photoprodukts, Cyclopenten, lieferte [41 %, Gl. (2)]. Die Gegenwart des Makrocyclus ist im Übrigen unabdingbar für die Bildung von Cyclopenten, weil sogar die Photolyse von DBH in Gegenwart von 1 M  $\text{AgNO}_3$  nicht zu diesem unerwarteten Produkt führte. Wenn

**Tabelle 2:** Photoprodukte von DBH unter unterschiedlichen Bedingungen mit oder ohne CB7 und Metallionen.<sup>[a]</sup>

Wirt	Metallion	BCP <sup>[b]</sup>	CP <sup>[b]</sup>
–	–	100	0
CB7	–	100	0
–	(Erd-)Alkalimetallionen, Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup>	100	0
CB7	(Erd-)Alkalimetallionen, Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	100	0
CB7	Ag <sup>+</sup>	59 <sup>[c]</sup>	41 <sup>[c]</sup>

[a] Konzentrationen: 2 mM DBH, 4 mM CB7 und 30 mM Metallion.

[b] Produkte entsprechen Bicyclo[2.1.0]pentan und Cyclopenten, siehe Gleichung (2). [c] Die unselektive Bestrahlung beider Phasen in einem Photoreaktor lieferte ein Produktverhältnis BCP/CP von 73:27.

auch unserem Beispiel aufgrund des erforderlichen Überschusses an CB7 ein katalytischer Umsatz fehlt, geht daraus eindeutig hervor, dass Ag<sup>+</sup>-Ionen die photochemische Bildung von Cyclopenten im Inneren von CB7 bewirken.

Cyclopenten, das niemals vorher als Produkt einer direkten Photolyse von DBH beobachtet wurde, kann durch Einelektronenoxidation von DBH gebildet werden.<sup>[22]</sup> Vor diesem mechanistischen Hintergrund und in Anbetracht weitergehender elektrochemischer Überlegungen (siehe die Berechnungen der Freien Energie des Elektronentransfers in den Hintergrundinformationen) schlagen wir vor, dass die an den Carbonylkronen komplexierten Silberionen (siehe Abbildung 3) die stark exotherme Einelektronenoxidation von DBH im angeregten Singulett-Zustand ermöglichen. Die Eliminierung von Stickstoff aus dem resultierenden Azo-Radikalkation liefert ein 1,3-Cyclopentandiyi-Radikalkation,<sup>[23]</sup> das durch eine rasche 1,2-H-Wanderung in das Cyclopenten-Radikalkation übergeht.<sup>[22]</sup> Wir nehmen an, dass letzteres wiederum in einer exergonischen Reaktion reduziert wird, und zwar durch ein (immer noch an die Carbonylkrone gebundenes) Silberatom, sodass Cyclopenten und ein regeneriertes Silberion entstehen. Hierbei ist zu beachten, dass der angeregte Singulett-Zustand von DBH viel zu kurzlebig ist (ca. 150 ps),<sup>[24]</sup> um einen bimolekularen Elektronentransfer mit Additiven einzugehen, was die Tatsache erklärt, dass Cyclopenten nicht in der direkten Photolyse gebildet wird. Die Einelektronenoxidation ist allerdings durchaus vorstellbar, wenn DBH in direkter Nähe des oxidierenden Metallions im ternären Cucurbituril-Komplex fixiert ist, was ein interessantes Beispiel für die Realisierung einer neuartigen Chemoselективität unter Mitwirkung eines selbstorganisierten aktiven Zentrums innerhalb eines definierten Nano-Hohlraums darstellt.<sup>[2]</sup>

Zusammenfassend haben wir eine phasenselektive Photoreaktion in einem Wirt-Gast-Komplex realisiert, in dem an die Carbonylkronen des Cucurbituril-Makrocyclus komplexierte Übergangsmetallionen eine aktive Rolle spielen, sodass erstmals die Chemoselективität der Produktbildung beeinflusst werden konnte. Das ist für die Metallkatalyse mit Cucurbiturilen vielversprechend, wobei die Makrocyclen gleichzeitig als inverse Phasentransferkatalysatoren genutzt werden können.

Eingegangen am 25. August 2010  
Online veröffentlicht am 10. November 2010

**Stichwörter:** Cucurbiturile · Homogene Katalyse · Photochemie · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] R. Breslow, *Artificial Enzymes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [2] T. S. Koblenz, J. Wassenaar, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 247–262.
- [3] D. H. Leung, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2746–2747.
- [4] a) F. Sansone, M. Segura, R. Ungaro in *Calixarenes 2001* (Hrsg.: Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**, S. 496–512; b) D. Coquiere, A. de La Lande, S. Marti, O. Parisel, T. Prange, O. Reinaud, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 10449–10454.
- [5] a) J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim, K. Kim, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 621–630; b) J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4922–4949; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4844–4870; c) A. I. Day, R. J. Blanch, A. P. Arnold, S. Lorenzo, G. R. Lewis, I. Dance, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 285–287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 275–277; d) A. Hennig, H. Bakirci, W. M. Nau, *Nat. Methods* **2007**, 4, 629–632; e) F. Tian, N. Cheng, N. Nouvel, J. Geng, O. A. Scherman, *Langmuir* **2010**, 26, 5323–5328.
- [6] a) W. L. Mock, T. A. Irra, J. P. Wepsiec, M. Adhya, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5302–5308; b) T. C. Krasia, J. H. G. Steinke, *Chem. Commun.* **2002**, 22–23.
- [7] a) S. Y. Jon, Y. H. Ko, S. H. Park, H.-J. Kim, K. Kim, *Chem. Commun.* **2001**, 1938–1939; b) R. B. Wang, L. Yuan, D. H. Macartney, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1237–1239; c) B. C. Pemberton, N. Barooah, D. K. Srivatsava, J. Sivaguru, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 225–227; d) M. Pattabiraman, A. Natarajan, L. S. Kaanumalle, V. Ramamurthy, *Org. Lett.* **2005**, 7, 529–532; e) C. Yang, T. Mori, Y. Origane, Y. H. Ko, N. Selvapalam, K. Kim, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8574–8575.
- [8] a) J. Chen, J. Rebek, Jr., *Org. Lett.* **2002**, 4, 327–329; b) M. A. Sarmentero, H. Fernández-Pérez, E. Zuidema, C. Bo, A. Vidal-Ferran, P. Ballester, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7651–7654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 7489–7492.
- [9] M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1403–1405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1347–1349.
- [10] H.-J. Buschmann, E. Cleve, L. Mutihac, E. Schollmeyer, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2009**, 65, 293–297.
- [11] a) W. Ong, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1383–1385; b) C. Márquez, R. R. Hudgins, W. M. Nau, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5806–5816.
- [12] a) Y.-M. Jeon, J. Kim, D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9790–9791; b) C. Marquez, F. Huang, W. M. Nau, *IEEE Trans. Nanobiosci.* **2004**, 3, 39–45.
- [13] a) C. Marquez, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3248–3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3155–3160; b) E. Mezzina, F. Cruciani, J. F. Pedulli, M. Lucarini, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7223–7233; c) S. D. Choudhury, J. Mohanty, H. Pal, A. C. Bhasikuttan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1395–1401; d) X. Lu, E. Masson, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2310–2313.
- [14] a) J. Kim, I.-S. Jung, S.-Y. Kim, E. Lee, J.-K. Kang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 540–541; b) O. A. Gerasko, E. A. Mainicheva, M. I. Naumova, M. Neumaier, M. M. Kappes, S. Lebedkin, D. Fenske, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8869–8880.
- [15] a) H. Bakirci, A. L. Koner, M. H. Dickman, U. Kortz, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7560–7564; *Angew. Chem. Int.*

- Ed. **2006**, *45*, 7400–7404; b) R. N. Dsouza, W. M. Nau, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5305–5310.
- [16] C. Marquez, W. M. Nau, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4515–4518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4387–4390.
- [17] S. C. Blackstock, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2484–2496.
- [18] a) P. S. Engel, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 99–150; b) P. S. Engel, C. J. Nalepa, L. R. Soltero, D. W. Horsey, D. E. Keys, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7108–7114.
- [19] M. A. Anderson, C. B. Grissom, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9552–9556.
- [20] R. J. Hooley, S. M. Biros, J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3597–3599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3517–3519.
- [21] H. Bakirci, A. L. Koner, W. M. Nau, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9960–9966.
- [22] W. Adam, T. Heidenfelder, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11858–11863.
- [23] Das Radikalkation von DBO ist thermisch stabil (P. S. Engel, A. K. M. M. Hoque, J. N. Scholz, H. J. Shine, K. H. Whitmire, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7880–7882), sodass dessen Beteiligung nicht für die beobachteten Produktverteilungen in Tabelle 1 verantwortlich gemacht werden kann.
- [24] W. Adam, G. Fragale, D. Klapstein, W. M. Nau, J. Wirz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12578–12592.