

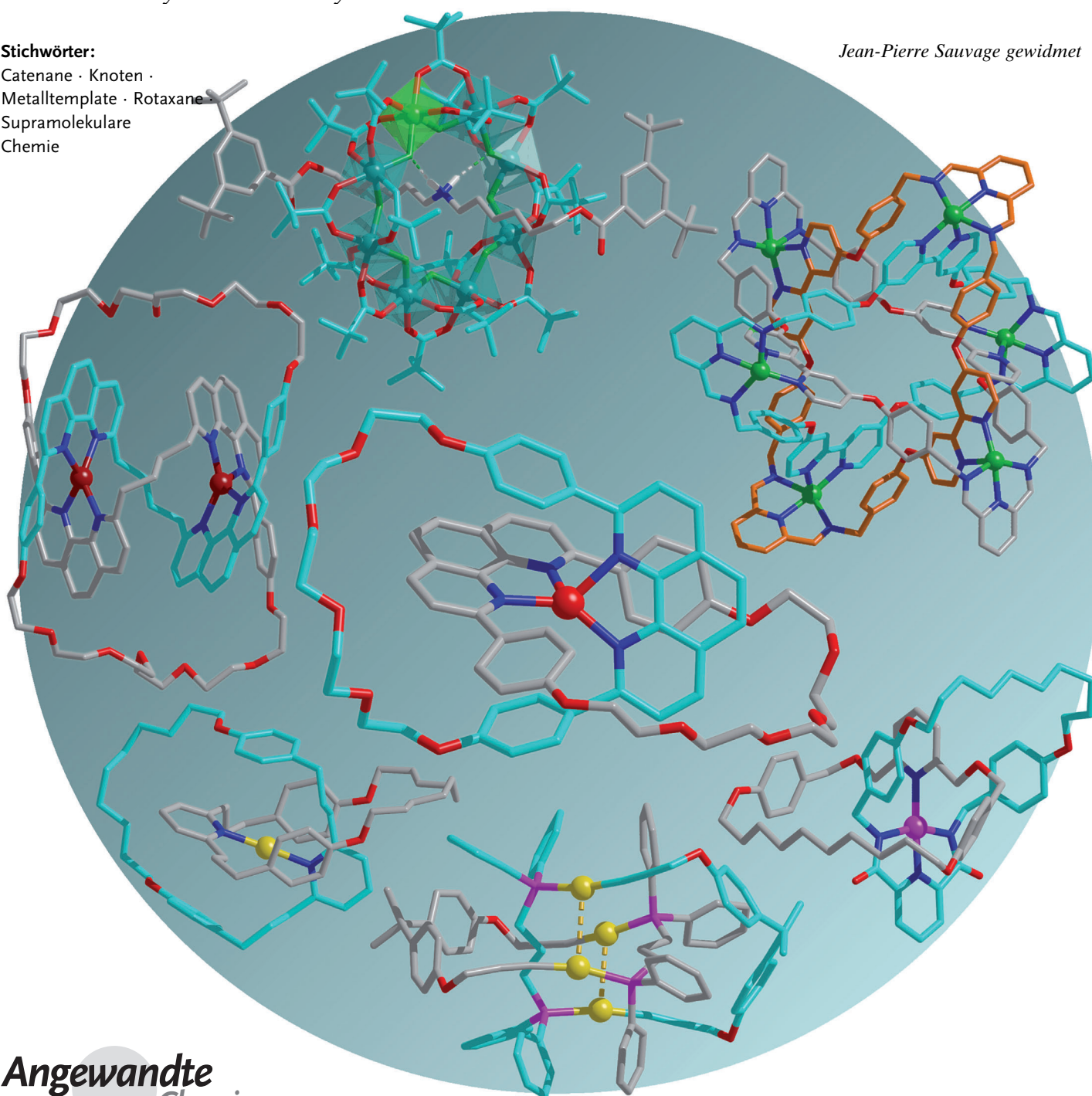
Strategien und Taktiken für die metallgesteuerte Synthese von Rotaxanen, Knoten, Catenanen und Verschlingungen höherer Ordnung

Jonathon E. Beves, Barry A. Blight, Christopher J. Campbell, David A. Leigh* und Roy T. McBurney

Stichwörter:

Catenane · Knoten ·
Metalltemplate · Rotaxane ·
Supramolekulare
Chemie

Jean-Pierre Sauvage gewidmet



Mehr als ein Vierteljahrhundert nach der ersten Metalltemplatsynthese eines [2]Catenans in Straßburg existiert nun eine Fülle an Strategien zum Aufbau mechanisch verbundener und verflochtener Strukturen auf molekularer Ebene. Catenane, Rotaxane, Knoten und Borromäische Ringe sind alle erfolgreich über Methoden zugänglich, in denen Metallionen eine Schlüsselrolle spielen. Ursprünglich wurden Metallionen ausschließlich aufgrund ihrer Koordinationschemie verwendet, indem sie entweder die einzelnen Bausteine auf eine Weise anordneten, die durch anschließende Reaktionen die Erzeugung der verschlungenen Produkte ermöglichte, oder indem sie selbst als wesentlicher Bestandteil der Ringe oder als „Stopper“ dienten. Vor kurzem wurde die Rolle des Metalls auch auf die Katalyse ausgedehnt: Die Metallionen ordnen die Bausteine nicht nur zu einer verflochtenen oder eingefädelten Struktur an, sondern fördern auch aktiv die Strukturbildung durch kovalenten Einfangen. Dieser Aufsatz fasst die Strategien zur Bildung mechanisch verbundener Molekülstrukturen mit Metallionen zusammen und diskutiert die Taktiken, die zum Aufbau von Überkreuzungen, zur Maximierung der Ausbeuten verschlungener und nichtverschlungener Produkte und zur Bildung eingefädelter oder verflochtener Intermediate durch kovalenten Einfang zur Verfügung stehen.

1. Anordnen von Bausteinen um ein Metallionentemplat

Die frühen Synthesen von Catenanen, Rotaxanen und Knoten über Metallionentemplate wurden von Sauvage und Mitarbeitern zusammengefasst,^[1] wobei der neueste Schwerpunkt auf der Verwendung solcher Strukturen als Prototypen für molekulare Maschinen liegt.^[2] Außerdem wurden weitere Arten von statistischen Methoden^[3] und Templatverfahren^[4] (π - π -Wechselwirkungen,^[5] Wasserstoffbrücken,^[6–8] Ionenpaarbildungen,^[9] hydrophobe Wechselwirkungen,^[10] Anionen,^[11] Radikale^[12] und dynamische Anordnungen^[13]) zu mechanisch verbundenen Molekülen zusammengefasst. Hier konzentrieren wir uns auf die metallionengesteuerte Anordnung von verschlungenen Molekülen im Hinblick auf Synthesestrategien und -taktiken, einem „trickreichen“ Zugang, der die Verwendung von Metallionen als Template, als Katalysatoren zur Bildung mechanischer Verbindungen und als wesentliche Strukturelemente umfasst. Röntgenstrukturanalysen spielen beim Design und der strukturellen Charakterisierung verschlungener Moleküle oft eine entscheidende Rolle. Sowohl aufgrund ihres ästhetischen Reizes als auch zur Illustration der Abweichungen von den idealen Geometrien der Liganden, der Geometrien der Metallkoordination und nichtkovalenter interkomponenter Wechselwirkungen, die nicht immer aus den chemischen Strukturformeln ersichtlich sind, werden hier so oft wie möglich Kristallstrukturen abgebildet. Bei allen der in diesem Aufsatz abgebildeten Stabstrukturen handelt es sich um Originalabbildungen, die aus Koordinaten der Cambridge Structural Database (CSD) angefertigt wurden.^[14]

Aus dem Inhalt

1. Anordnen von Bausteinen um ein Metallionentemplat	9429
2. Passive Metallionentemplatsynthese von Rotaxanen und Catenanen	9441
3. Aktivtemplatsynthese	9455
4. Metall-organische verschlungene Architekturen	9462
5. Knoten und Verschlingungen höherer Ordnung	9476
6. Zusammenfassung und Ausblick	9484
7. Addendum (August 2011)	9486

1.1. Historischer Hintergrund

Die Idee zur Verwendung organischer, an ein Metallion koordinierter Liganden für den gesteuerten Aufbau mechanisch verbundener Molekül ist beinahe ebenso alt wie das Fachgebiet selbst. Die Diskussion möglicher Strategien für die Catenan-Synthese in der klassischen Publikation „Chemical Topology“^[15] aus dem Jahr 1961 von Frisch und Wasserman beinhaltet die Fußnote: „Ein weiterer wichtiger Vorschlag stammt von W. Closson und zielt auf ein Ausnutzen der Geometrie der Liganden um ein Metallatom als Kernstück ab. Beide Ansätze werden in Dr. Lemals Laboratorien der University of Wisconsin (D. Lemal, persönliche Mitteilung) untersucht.“ In der Tat konzentrierten sich die zu dieser Zeit in den Laboratorien von Lemal durchgeführten experimentellen Arbeiten auf die Verknüpfung zweier Makrocyclen über ein gemeinsames quaternisiertes Stickstoffatom (welches sich von Lutidin ableitete) mit dem Ziel, anschließend die zwei ursprünglichen C-N-Bindungen dahingehend zu spalten, dass ein [2]Catenan mit einem sekundären Amin als einer der beiden Ringe entstand.^[16] Hierbei handelte es sich um einen der ersten Versuche^[17] zur Herstellung verschlungener Mo-

[*] Dr. J. E. Beves, Dr. B. A. Blight, C. J. Campbell, Prof. D. A. Leigh, Dr. R. T. McBurney
School of Chemistry, University of Edinburgh
The King's Buildings, West Mains Road
Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 131-650-6453
E-Mail: david.leigh@ed.ac.uk
Homepage: <http://www.catenane.net>

leküle, der von der Strategie her an die wenige Jahre später von Schill und Lüttringhaus entwickelte, gesteuerte Synthese von Catenanen erinnert.^[3a,18] Im Jahr 1973^[19] schlug Sokolov die Verwendung oktaedrischer Metallionen als Gerüst für den Aufbau von sowohl catenanähnlichen Strukturen als auch Knoten vor, und experimentell gelang Ogino im Jahr 1981 der Einsatz von Metallkomplexen als Stoppergruppen für den kovalenten Einfang eines auf einer Achse eingefädelten Cyclodextrins zur Bildung eines der allerersten Rotaxane (siehe Abschnitt 4.1.2).^[20] Für die tatsächliche Entwicklung des breiten, heute zur Verfügung stehenden Angebots an mechanisch verbundenen Strukturen war allerdings erst Sauvages Einsatz tetraedrischer Cu^I-Ionen zur Templatsynthese eines [2]Catenans im Jahr 1983 (siehe Abschnitt 1.1.3)^[1a,21,22] nötig, und außerdem das im Anschluss daran von der Straßburger Gruppe aufgestellte Programm^[1,2] zur Synthese topologisch komplexer Moleküle (welches einige Jahre später von einem einflussreichen Projekt aus dem Arbeitskreis von Stoddart ergänzt wurde^[5a,b,7a,b,12,13]). Für eine Einschätzung der verschiedenen Möglichkeiten zur Verwendung von Metallionen in der Synthese mechanisch verbundener Moleküle ist eine Betrachtung der Entwicklung des Einsatzes von Metallen zur Steuerung bestimmter Architekturtypen hilfreich, welche von der Synthese einfacher Makrocyclen mithilfe von Metallionentemplaten zum Aufbau verflochtener Metall-Ligand-Komplexe bis hin zur Bildung mechanischer Verbindungen reicht.

1.1.1. Templateffekte: Von Koordinationskomplexen zu Makrocyclen

Obwohl die ersten Beispiele für chemische Synthesen über Metalltemplate wahrscheinlich bereits aus dem 19. Jahrhundert stammen,^[23] begann man erst nach den in den Laboratorien von Curtis^[24] und Busch^[25] durchgeführten Arbeiten in den frühen 1960er Jahren, die Effizienz von Metallionen in der Synthese von Makrocyclen zu erkennen. Die Rolle, die die Koordinationsgeometrien der Metalle bei der Organisation organischer Bausteine^[26] im Laufe chemischer Reaktionen spielen können, wurde von Busch erkannt.^[25,27–32] Mehrere Faktoren bilden die Grundlage für die zu dieser Zeit eingeführten Konzepte für Metalltemplate.^[33]

a) *Stabilisierung/Aktivierung der Liganden*: Durch die Bildung eines Metall-Ligand-Komplexes kann entweder ein Ligand stabilisiert oder dieser für weitere Reaktionen aktiviert werden (was in der Metallkatalyse der Fall ist). Beide Eigenschaften wurden zur Synthese verschlungener Moleküle ausgenutzt. b) *Orientierung der Liganden*: Die Koordinationsgeometrie eines Metallions ist „die Quelle geometrischer Informationen“,^[25a] und an Metallionen gebundene Liganden sind oft in eindeutigen Positionen angeordnet, die zur Steuerung chemischer Reaktionen genutzt werden können. c) *Effektive Konzentration der koordinierten Bausteine*: Aufgrund des Proximity-Effekts ist die effektive Konzentration reaktiver Gruppen, die Teil desselben Komplexes sind, hoch, wodurch intermolekulare Reaktionen unter Bildung oligomerer und polymerer Produkte zurückgedrängt werden.^[25a]



Jonathon Beves, geboren in Sydney (Australien), erhielt seinen BSc und MSc an der University of Sydney, wo er unter der Anleitung von Leonard F. Lindoy seine Arbeiten an metallgesteuerten Selbstorganisationen begann. Im Jahr 2005 wechselte er nach Basel und promovierte dort unter der Anleitung von Edwin Constable und Catherine Housecroft über die Anwendung von Terpyridinmetallkomplexen zur Bildung von funktionellen Polymeren und photoadressierbaren Bauelementen. Im Jahr 2009 trat er als Postdoktorand des Schweizerischen Nationalfonds der Gruppe von David Leigh bei.



Chris Campbell, geboren in Cardiff (Großbritannien), erhielt seinen MChem an der University of Oxford (Stapledon-Stipendium; Fitzgerald-Preis 2009). Sein Master-Projekt führte er unter der Anleitung von Prof. Harry Anderson auf dem Gebiet der Laseranwendungen von Polyrotaxanen durch. Im Jahr 2009 begann er im Arbeitskreis von Prof. David Leigh mit der Promotion, bei der es um neue Synthesestrategien für topologisch komplexe Moleküle geht.

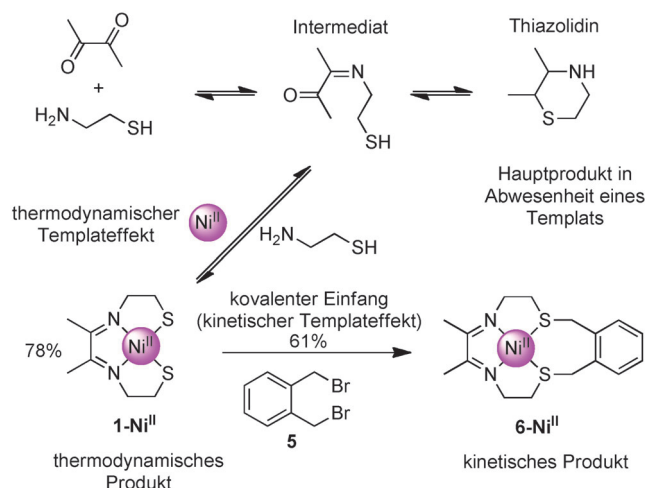


Barry Blight, geboren in Bathurst, New Brunswick (Kanada), erhielt 2003 seinen BSc an der Mount Allison University und promovierte 2008 unter der Anleitung von James Wisner an der University of Western Ontario. Danach wechselte er als Marie-Curie-Postdoktorand an die University of Edinburgh zu David Leigh, wo er die Mechanismen kontrollierter Molekülbewegungen und wasserstoffverbrückter Materialien untersuchte. 2010 wechselte er als NSERC-Postdoktorand an die Queen's University (Kanada), wo er zusammen mit Suning Wang an lumineszierenden Triarylboronmaterialien forscht.



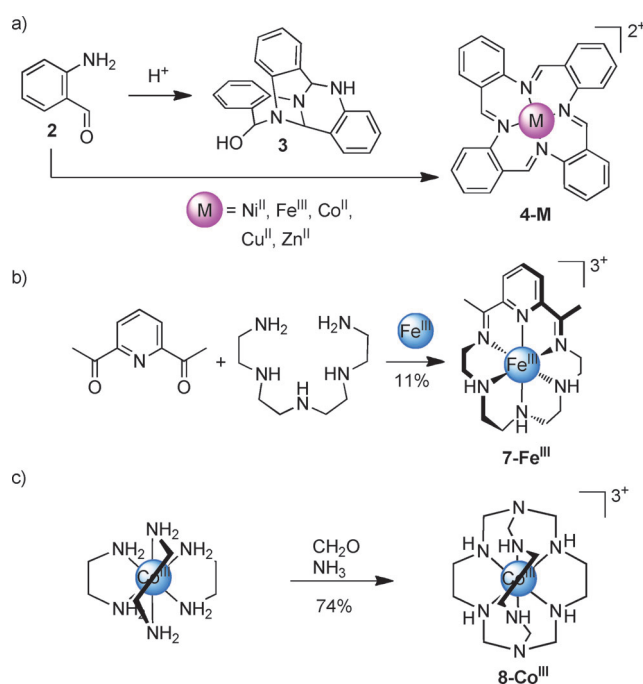
David Leigh, geboren in Birmingham (Großbritannien), erhielt seinen BSc sowie seinen Dokortitel an der University of Sheffield. Nach einem Aufenthalt als Postdoktorand in Ottawa (1987–1989) wurde er Dozent an der University of Manchester und wechselte 1998 an die University of Warwick. 2001 übernahm er den Forbes-Lehrstuhl für Organische Chemie an der University of Edinburgh. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung neuer Synthesemethoden für verschlungene Moleküle und den Mechanismen synthetischer Motoren und Maschinen auf molekularer Ebene.

Ausgehend von diesen Ideen skizzierte Busch^[25] zwei Templateeffekte, den *thermodynamischen Templateffekt*^[31] (auch als *Gleichgewichtstemplat* bezeichnet^[27,31,34]) und den *kinetischen Templateffekt*^[30,31] (auch *Proximity-Effekt* genannt^[35]). Im ersten Fall sequestriert das Metallion selektiv eine Komponente aus einem dynamischen, äquilibrierenden Reaktionsgemisch und treibt dieses gemäß dem Prinzip von Le Châtelier in die Richtung des Produkts.^[34] Das erste, bewusste einen Templateffekt ausnutzende Beispiel von Busch ist in Schema 1 abgebildet.^[24,27] Ni^{II} vermittelt die Bildung des



Schema 1. Erste rationelle Anwendung von Metallionentemplaten durch sequentielle thermodynamische^[27] und kinetische^[30] Templateeffekte. Bei der Reaktion von α -Diketonen mit β -Mercaptoethylamin werden im Allgemeinen Thiazolidine als Hauptprodukte gebildet. In Gegenwart von Ni^{II} wird jedoch der Diiminkomplex **1-Ni^{II}** in bis zu 78 % Ausbeute erhalten.^[27] Eine anschließende Reaktion von **1-Ni^{II}** mit α, α' -Dibromxylol ergibt den Makrocycluskomplex **6-Ni^{II}** in 61 % Ausbeute.^[30,39]

Schiff-Base-Liganden **1** in hoher Ausbeute ausgehend von Reagentien, die in Abwesenheit des Metallions Thiazolidine bilden. Gleichmaßen wurde gezeigt, dass *o*-Aminobenzaldehyd (**2**), der zwar einer langsamen Selbstkondensation unter Bildung des Trimers **3** unterliegt,^[36] in Gegenwart zahlreicher Metallionen bevorzugt ein cyclisches Tetramer in Form eines quadratisch planaren Komplexes **4-M^{II}** bildet



Schema 2. Synthese molekularer 2D- und 3D-Strukturen durch Metalltemplateffekte. a) Buschs Herstellung eines vierzähligen Makrocyclus mithilfe des thermodynamischen Templateffekts mit quadratisch-planaren Metallionen.^[25a,28,29] In Gegenwart von Ni^{II},^[28] Fe^{III},^[28d] Co^{II},^[28a] Cu^{II}^[29c] oder Zn^{II}^[29d] wird das cyclische Tetramer in guten Ausbeuten als quadratisch-planarer Komplex **4-M^{II}** gebildet.^[28,29] Ni^{II} wirkt über eine *fac*-oktaedrische Koordination auch als Templat zur Bildung eines dreizähligen Makrocyclus.^[37] b) Buschs Einsatz von Fe^{III} in der Synthese des Makrocyclus **7-Fe^{III}** aus 2,6-Diäcetylpyridin und Tetraethylenpentamin.^[32] c) Sargesons Anordnung des Käfigs **8** um ein oktaedrisches Co^{III}-Zentrum in einem einzigen Schritt aus [Co^{III}(en)₃]³⁺ (en=1,2-Ethandiamin).^[41]

(M = Ni^{II},^[28,37] Fe^{III},^[29d] Co^{II},^[28a] Co^{III},^[29c] Cu^{II},^[28a,29a] Zn^{II}^[29e] und andere;^[29] Schema 2a).

Im Falle des kinetischen Templateffekts schränkt ein Metallion^[30,31,38] die Liganden ein, was eine räumliche (einschließlich geometrischer und/oder topologischer) Kontrolle der Reaktion zwischen reaktiven funktionellen Gruppen hervorruft, ähnlich den in einigen Enzymkatalysen beobachteten Proximity-Effekten.^[35] Im ursprünglichen Beispiel von Busch (Schema 1)^[30,39] wird die Konformation des vierzähligen Liganden von **1-Ni^{II}** durch das Metallion auf eine Weise kontrolliert, die die beiden reaktiven Thiolat-Endgruppen räumlich näher zueinander führt. Sobald eine dieser Gruppen mit α, α' -Dibromxylol **5** reagiert hat, wird durch die Präorganisation eine intramolekulare Cyclisierung zur Bildung eines kleinen Makrocyclus **6-Ni^{II}** hervorgerufen und keine intermolekulare Reaktion, die zu größeren Makrocyclen oder Oligomeren führen würde.^[30] Das Ausnutzen der Templateffekte wurde kurzerhand ausgeweitet auf Liganden mit ausreichend Donoratomen zur vollständigen Verkapselung eines Metallions (**7-Fe^{III}**, Schema 2b)^[32] sowie auf dreidimensionale Käfigstrukturen^[40] (z. B. **8-Co^{III}**, Schema 2c).^[41] Im Anschluss daran wurden Templateffekte von Metallionen^[42] für Zugänge zu vielen macrocyclischen Strukturen^[43] und zu Käfigstrukturen^[44] eingesetzt und werden weiterhin auf vielen Gebieten der Synthese erforscht.^[45]

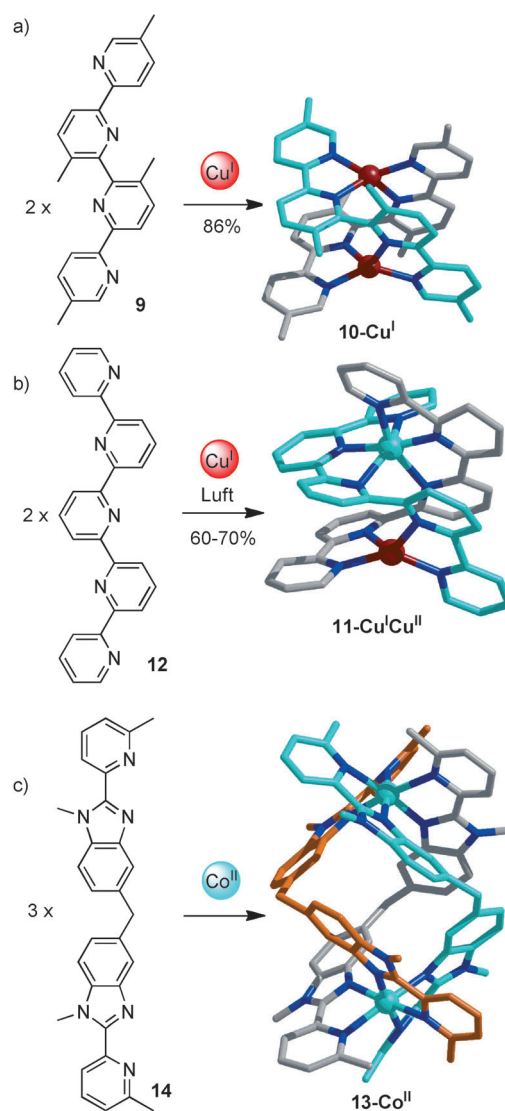


Roy McBurney wuchs in Carnoustie (Großbritannien) auf. Er studierte Chemie an der University of Edinburgh (Bader-Stipendium; MChem 2005) und promovierte bei Prof. David Leigh über Metalltemplattstrategien für verschlungene Architekturen. 2008 wechselte er als Postdoktorand nach Durham zu Prof. David Parker und erforschte dort responsive MRT-Sonden. 2010 schloss er sich dem Arbeitskreis von Prof. John Walton an der University of St Andrews an. Seine Forschungsinteressen gelten der Anwendung von Halbleitern als Photokatalysatoren in der organischen Synthese und der Chemie freier Radikale.

1.1.2. Verflechtungen: Aufbau von Helicaten

Die entscheidende zusätzliche Voraussetzung, die für einen Zugang zu mechanisch verbundenen Strukturen anstelle von lediglich topologisch trivialen Makrocyclen erforderlich ist, ist das Vorhandensein von gestreckten Liganden für die Metallkoordination in Positionen, die eine physikalische Überlappung bedingen und somit Überkreuzungspunkte erzeugen. Bei einigen der ersten Beispiele für verflochtene Metall-Ligand-Komplexe handelte es sich um dreisträngige dimetallische Cu^{II} - (Harris und McKenzie)^[46] oder Fe^{III} -haltige Komplexe (Raymond)^[47] und doppelsträngige dimetallische Komplexe, die auf Zn^{II} (Wester und Furlop)^[48] oder Ag^{I} (van Knoten) basieren^[49] und später als *Helicate* bekannt wurden.^[50,51] Lehn stellte dimetallische Multiligandkomplexe zunächst wegen ihrer potenziellen elektrochemischen Eigenschaften her (die Idee war, dass innerhalb des zweikernigen Komplexes Zweielektronen-Redoxprozesse ablaufen können), war dann aber unmittelbar von der Bedeutung und Schönheit ihrer helikalen Strukturen eingenommen. Seine Arbeitsgruppe zeigte anhand vieler eleganter Beispiele, dass ein präzises Design der Liganden und eine sorgfältige Auswahl der Metallionen die Selbstorganisation^[52,53] vielkerniger verflochtener Anordnungen mit wohldefinierten Strukturen unter thermodynamischer Kontrolle fördern können.^[54] Ein frühes Beispiel umfasst die Komplexierung von zwei Quaterpyridinliganden (**9**) an zwei tetraedrische Cu^{I} -Ionen unter Bildung des dimetallischen Helicatkomplexes **10-Cu^I** (Schema 3).^[50a] Die sterischen und geometrischen Anforderungen anderer Oligopyridinliganden in Zusammenhang mit einer Vielzahl an Metallionen wurden durch die Bildung von Helicaten mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien ermittelt.^[51a,55] In Schema 3b ist ein bedeutsames frühes Beispiel aus der Gruppe von Constable abgebildet, in dem unter der Verwendung von Quinquepyridin **12** ein gemischtes Cu^{I} / Cu^{II} -Helicat (**11-Cu^ICu^{II}**) hergestellt wurde, welches sich die Vorzüge der tetraedrischen und oktaedrischen Koordinationsweisen von Cu^{I} bzw. Cu^{II} zunutze macht.^[55b] Eines der ersten dreisträngigen Helicate (**13-Co^{II}**) wurde von Piguët und Williams beschrieben und war aus oktaedrischen Co^{II} -Ionen und dem bis-zweizähligen Liganden **14** aufgebaut (Schema 3c).^[56]

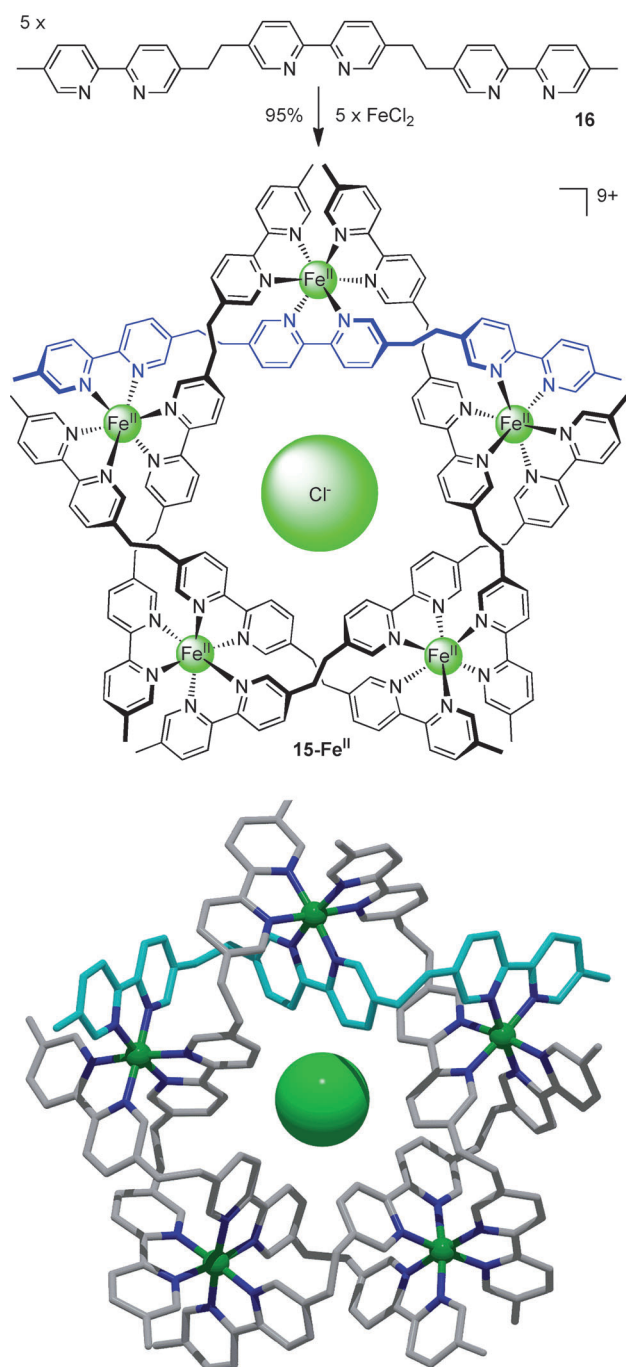
Lehn verwendete verlängerte Oligo(bipyridin)-Bausteine zur Bildung von drei-,^[52b,57] vier-^[52] und fünfkernigen^[52] Homoduplexhelicaten sowie von Heteroduplexhelicaten^[58] und außerdem zum Aufbau von kreisförmigen, im Falle von sekundären Anionentemplateffekten bevorzugten Anordnungen^[59] wie z.B. fünf- (**15-Fe^{II}**)^[59a] und sechsgliedrigen kreisförmigen Doppelhelicaten (Schema 4).^[59b] Hierbei handelt es sich nicht nur um hervorragende Beispiele für thermodynamisch kontrollierte Selbstorganisationen,^[53,54] sondern durch die physikalischen Überlappungen der verlängerten Liganden in diesen Systemen werden auch eindeutig definierte „Überkreuzungspunkte“ gebildet. Eine Verknüpfung von Überlappungspunkten in der korrekten Reihenfolge, Stereochemie und Konnektivität ist der Schlüssel zur Erzeugung mechanisch verbundener molekularer Architekturen.



Schema 3. a) Lehns Helicat **10-Cu^I**, das im Festkörper durch Cu^{I} -Ionen eine verzerrt tetraedrische Geometrie einnimmt. Die N-Cu-N-Bindungswinkel reichen von $80.6\text{--}81.3^\circ$ für die Ligandenbisswinkel und von $117.0\text{--}138.6^\circ$ für die verbleibenden Ligand-Metall-Ligand-Bindungswinkel.^[50a] b) Constables Einsatz von Polypyridylliganden zum Aufbau des mehrkernigen Helicats **11-Cu^ICu^{II}**.^[55b] Die N-Cu-N-Bindungswinkel für das verzerrt tetraedrische Cu^{I} -Zentrum reichen von $85.0(7)\text{--}142.4(7)^\circ$ und für das Cu^{II} -Zentrum *cis*-(N-Cu-N) von $74.8(7)\text{--}108.3(7)^\circ$ im Vergleich zu 90° für eine ideale oktaedrische Geometrie. c) Piguëts und Williams' dreisträngiges Helicat **13-Co^{II}**, angeordnet um zwei oktaedrische Co^{II} -Ionen.^[56] Die Ligandenbisswinkel reichen von $74.1(6)\text{--}78.2(6)^\circ$ und die verbliebenen *cis*-(N-Co-N)-Winkel von $79.5(6)\text{--}106.8(6)^\circ$.

1.1.3. Verschlingung: Herstellung mechanischer Verbindungen

Zu der Zeit, in der Lehn die Chemie selbstorganisierter Helicate entwickelte, erforschte sein ehemaliger Student Jean-Pierre Sauvage, ebenfalls in Straßburg, die Verwendung sterisch gehinderter 1,10-disubstituierter Phenanthrolinliganden (phen)^[60,61] für die Verkapselung von Metallionen mit dem Ziel, die Lebensdauer photoangeregter Zustände zu verbessern.^[60] Angespornt durch die zwar elegante, aber

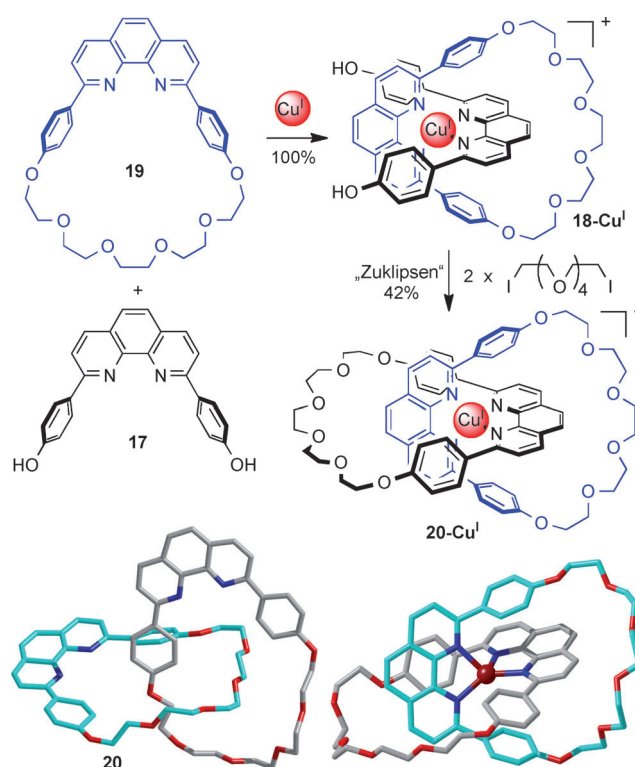


Schema 4. Lehns kreisförmige Helicatananordnung **15-Fe^{II}**, konstruiert mithilfe von fünf Fe^{II}-Ionen zur Ausrichtung von fünf Oligo(bipyridin)-liganden **16**. Die Röntgenstruktur zeigt ein Chloridion im Zentrum des Aufbaus, das als Templat für die Größe (in diesem Fall fünf Ligandenstränge und fünf Metallionen) des cyclischen Helicats dient. Die Liganden sind geringfügig zu kurz für einen idealisierten kreisförmigen Aufbau von Oktaedern um das Chloridion, woraus sich Fe^{II}-Geometrien ergeben, die zu den verzerrtesten Fe^{II}(py)₆-Komplexen in der CSD-Datenbank gehören (*cis*-(N-Fe-N)-Bindungswinkel von 80.9(9)–99.0(10)°).^[59a]

umständliche „gesteuerte Synthese“ von Catenanen durch Schill und andere,^[3a,b] erkannte Sauvage, dass die Form und die orthogonale Anordnung solcher zweizähliger Liganden zueinander in einem tetraedrischen Cu^I-Komplex die für die

Catenanbildung erforderlichen Überkreuzungspunkte generieren können.

Zusammen mit Christiane Dietrich-Buchecker, die langfristig auf diesem Gebiet mit Sauvage zusammenarbeiten sollte, führte dieser Hydroxygruppen an den Phenylsubstituenten eines 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolinliganden (dpp) ein (zur Bildung von **17**) und positionierte diese auf eine solche Weise, dass intrakomponente (anstelle von interkomponenten oder intermolekularen) Williamson-Ethermakrocyclisierungen abliefen. Der Komplex **18-Cu^I** wurde quantitativ aus dem Makrocyclus **19** und dem Liganden **17** gebildet, aus dem das [2]Catenat **20-Cu^I** in 42 % Ausbeute erzeugt wurde (Schema 5).^[1d,21,22] Hierbei handelte es sich angesichts



Schema 5. Die erste Metallionentemplatsynthese eines verschlungenen Moleküls: Sauvages Cu^I-Catenansynthese über einen vorgebildeten Makrocyclus.^[21,22] Die Herstellung von **18-Cu^I** aus **17** und **19** verläuft aufgrund des Prinzips der maximalen Besetzung quantitativ; zwei Makrocyclen können nicht an dasselbe Cu^I-Ion binden (siehe Abschnitt 1.2.2.1). Ein anschließender Ringschluss durch eine Williamson-Ethersynthese ergibt **20-Cu^I** in 42 % Ausbeute. Die Röntgenstruktur des Catenats **20-Cu^I** (rechts unten) und des metallfreien Catenands **20** (links unten) belegte eindeutig die verschlungene Molekülstruktur.^[62] Bemerkenswert ist, dass in der Kristallstruktur von **20-Cu^I** eine der grauen Phenylgruppen nahezu planar zu dem grauen Diphenylphenanthrolinsystem (dpp) angeordnet ist (und nicht orthogonal zu diesem steht, wie in der chemischen Schreibweise darüber graphisch abgebildet), damit diese π - π -Wechselwirkungen mit einer Phenylgruppe (blau) des anderen Makrocyclus eingehen kann – ein gängiges Merkmal für die Kristallstrukturen dieser Art von verschlungenen Strukturen. Die meisten Cu^I(dpp)₂-Catenat- und Cu^I(dpp)₂-Rotaxan-komplexe weisen aufgrund des sterischen Anspruchs der koordinierten dpp-Bausteine verzerrte Geometrien für die Metallionen auf. Für **20-Cu^I** betragen die Ligandenbisswinkel 82.7(7) und 84.4(8)° und die anderen N-C-N-Winkel 88.0(8) und 136.6(7)°.

der Tatsache, dass die statistischen und direkten Synthesewege zu dieser Zeit typischerweise 6 bis 20 Schritte erforderten und oftmals mit weniger als 1 % Gesamtausbeute an verschlungenen Produkten abliefen, um ein bemerkenswertes Ergebnis.^[3a] Die Kupferionen konnten mit Kaliumcyanid quantitativ aus dem Catenat **20-Cu^I** entfernt werden, wodurch das metallfreie Catenan^[63] **20** gebildet wurde (Schema 5).^[22,63] Zahlreiche Kombinationen aus dem Einsatz thermodynamischer Kontrolle (zur Selbstorganisation komplizierter Mehrkomponentenarchitekturen) und kinetischer Templateffekte (zur Steuerung von Reaktionen zwischen Liganden), die sich durch Metall- und Nichtmetalltemplate auszeichnen, bildeten die Grundlage zur Herstellung der meisten verschlungenen Moleküle.

1.2. Metallionenvermittelte Strategien zum Aufbau verschlungener molekularer Architekturen

Die Vorgehensweise über Metallionen als Template eröffnete gangbare Wege zu topologisch komplexen verschlungenen Molekülen, die durch klassische chemische Methoden unerreichbar wären. In Abwesenheit eines Metalltemplats resultieren solche Reaktionen im Allgemeinen in der Bildung von Oligomeren und/oder Makrocyclen verschiedener Größen und vernachlässigbarer Einfädelung der einzelnen Komponenten. Die entscheidenden Punkte beim Aufbau verschlungener Strukturen sind 1) die Erzeugung von Überkreuzungspunkten und 2) deren kontrollierte Verknüpfung zur Bildung mechanisch verbundener Moleküle.

1.2.1. Verflechten oder Einfädeln molekularer Bausteine: Erzeugung von Überkreuzungspunkten

Ein entscheidendes Konstruktionsmerkmal beim Aufbau mechanisch verbundener Strukturen ist die Herstellung von Überkreuzungspunkten (Abbildung 1), d. h. den Punkten, an denen die Liganden physikalisch überlappen. Bei der Vorgehensweise über Metallionentemplate dient das Metallion zur Ansammlung und Organisation der Liganden (die entweder cyclisch sind oder bei denen es sich um „Schlaufen“ handelt, die die Endgruppen bestimmter Liganden räumlich dicht zusammen führen) in einer wohldefinierten Geometrie zur Erzeugung der Überkreuzungspunkte. Durch einen nachfolgenden Ringschluss oder Abschluss („kovalenter Einfang, covalent capture“^[64]) wird die mechanische Verbindung gebildet.

1.2.1.1. Koordinationsgeometrie und Auswahl der Metallionen

Die Schlüsselrolle des Metallions ist die Ansammlung und Organisation von Liganden in korrekten Positionen und Orientierungen zur Unterstützung der Bildung eines physikalischen Überkreuzungspunktes. Metallionen mit tetraedrischen, trigonal-bipyramidalen und oktaedrischen Koordinationsgeometrien (Abbildung 2 a–c)^[65] sind ideale Kandidaten zur Bildung von Überkreuzungspunkten, da zwei- oder dreizählige Liganden orthogonal zueinander ausgerichtet werden können (siehe Abschnitte 2.1, 2.2 und 2.3).^[66] Die

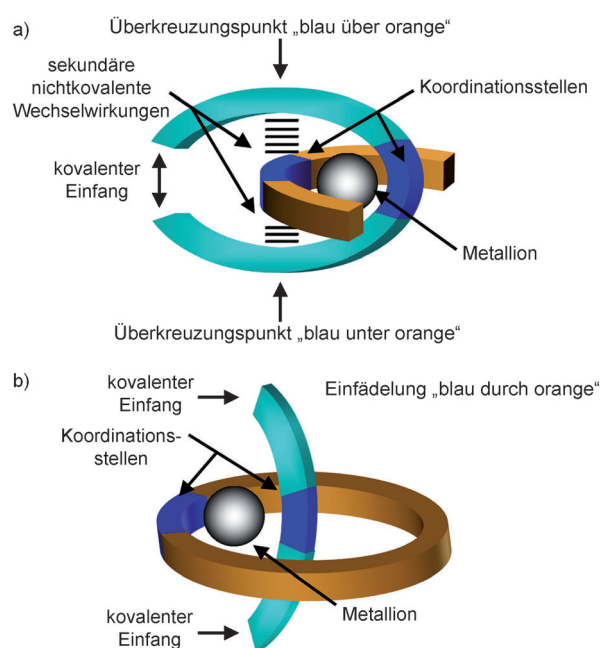


Abbildung 1. Verwendung eines Metallions zum Verflechten oder Einfädeln. Das Metallion des Templates (grauer Bereich) hält die Liganden (blau und orange) in Positionen, die durch die vom Metallion bevorzugte Koordinationsgeometrie bestimmt werden; die Liganden überkreuzen sich physikalisch und bilden eine „Schleife“ um das Metallzentrum herum. a) Nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen den Liganden können zur Kontrolle ihrer relativen Orientierungen ausgenutzt werden und so der Erzeugung von Überkreuzungspunkten dienen und die Verschlingung fördern. b) Durch das Einfädeln werden Überkreuzungspunkte gebildet, ohne Erfordernis weiterer stabilisierender Wechselwirkungen.

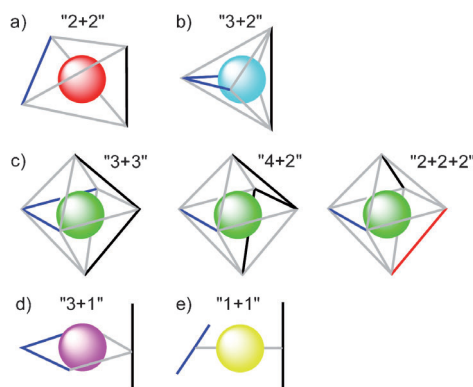


Abbildung 2. Bandbreite an einfachen Metall-Ligand-Koordinationsgeometrien (Koordinationszahl ≤ 6), die bei der Konstruktion von Catenanen, Rotaxanen, Knoten und höheren Verschlingungen eingesetzt werden: a–c) dreidimensional tetraedisch (a), trigonal-bipyramidal (b) und oktaedrisch (c) mit entweder „3+3“- „4+2“- oder „2+2+2“-Donorsätzen, d) zweidimensional quadratisch-planar und e) eindimensional lineare Motive.

zweidimensionalen Anordnungen von Donoratomen in einer quadratisch-planaren Metall-Ligand-Koordinationsgeometrie (Abbildung 2d) könnte oberflächlich betrachtet als ungeeignet zur Kontrolle der Ausrichtung eines dreidimensionalen Überkreuzungspunktes erscheinen. Durch die sterischen Ansprüche des dreizähligen Liganden in einem „3+1“-

Donorsatz können allerdings die einzähnigen Liganden derart in eine orthogonale Position gezwungen werden, dass effizient ein Überkreuzungspunkt erzeugt werden kann (siehe Abschnitt 2.4). Tatsächlich ist ein bemerkenswerter Vorteil dieses „3+1“-Donorsatzes, dass die Liganden zwangsläufig unterschiedlich sein müssen (einer dreizähnig, einer einzähnig), was die Bildung heteroleptischer Komplexe zur Folge hat, die für den Templataufbau von Rotaxanen bzw. heterozirkularen Catenanen (d.h. mit konstitutionell unterschiedlichen Ringe) unerlässlich sind. Für die effiziente Bildung heteroleptischer Komplexe mit Liganden, die die gleiche Anzahl an Donoratomen aufweisen („2+2“-Donorsatz für tetraedrische Komplexe, „3+3“-Donorsatz für oktaedrische Komplexe und „1+1“-Donorsatz für lineare Komplexe) sind zusätzliche Taktiken erforderlich (siehe Abschnitt 1.2.2). Zur Vervollständigung des Umfangs an einfachen Metall-Ligand-Koordinationsgeometrien (Koordinationszahl ≤ 6) wurden auch eindimensionale lineare, auf Au^{I} basierende Koordinationsweisen (Abbildung 2e) zur Templatsynthese von Catenanen und Rotaxanen eingesetzt (siehe Abschnitt 2.5).

Zum Aufbau stabiler^[68] mechanisch verbundener Moleküle wurde eine Vielzahl verschiedener Übergangsmetallionen verwendet (Cu^{I} , Cu^{II} , Zn^{II} , Pd^{II} , Fe^{II} , Ru^{II} , Rh^{II} , Mn^{II} , Ag^{I} usw.).^[69] Einige Metallionen wie Cu^{I} , Fe^{II} , Co^{III} und Pd^{II} sind im Hinblick auf ihre Koordinationszahl und ihre Geometrie weitgehend invariant und organisieren Liganden größtenteils auf vorhersehbare Weise. Andere wie Cu^{II} , Ag^{I} und Cr^{III} können verschiedene Koordinationsgeometrien einnehmen, was eine Vorhersage über die Positionierung der einzelnen Bausteine in Templatreaktionen schwieriger macht. Metallionen, die zur Bildung labiler Komplexe mit organischen Liganden neigen (Cu^{I} , Zn^{II} , Ag^{I} usw.), werden für die Templatsynthese in der Regel am besten *in situ* eingesetzt. Andere Metallionen, insbesondere Pd^{II} und Ru^{II} , bilden oft kinetisch stabile Komplexe, die säulenchromatographisch gereinigt werden können, bevor sie anschließend in Reaktionen zur Herstellung von Catenanen und Rotaxanen eingesetzt werden. Metallionen, die hohe Koordinationszahlen bevorzugen (> 6), wurden nur selten in der Synthese mechanisch verbundener Moleküle eingesetzt (für eine Ausnahme siehe die neunfach koordinierten Ba^{II} -Catenane in Abbildung 16), und die Verwendung von Lanthanoiden und Actinoiden als Template für verschlungene Moleküle wurde überhaupt noch nicht beschrieben.

Eine interessante Eigenschaft vieler verschlungener, über Templatreaktionen mit Metallionen hergestellter Moleküle, ist die Tatsache, dass sie oftmals sehr stabile Komplexe mit den für den Aufbau verwendeten Templationen bilden („Catenand-Effekt“).^[22,70] Dies ist auf die dreidimensionale Struktur der ineinander verschlungenen Liganden zurückzuführen, die eine simultane Dekomplexierung mehrerer Donoratome erfordert und nur einen begrenzten, für die Demetallierung der verschlungenen Liganden notwendigen Zugang zu Lösungsmittel- oder anderen Liganden ermöglicht.^[22,70] Darüber hinaus sind die Geometrien der Donoratome der verschlungenen Liganden oft so eindeutig definiert, dass sie manchmal dazu ausgenutzt werden können, andere Metallionen in im Allgemeinen ungünstige Geome-

trien zu zwingen,^[71] oder komplementäre Oxidationszustände (niedrige mit neutralen Liganden) zu stabilisieren^[72] bzw. nicht-komplementäre zu destabilisieren.^[73]

1.2.1.2. Ligandendesign – Einführung von „Schlaufen“

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Verschlingung ist neben der Koordinationsgeometrie und der Labilität des Metallions die Verwendung von Liganden, die einen geeigneten „Schlaufenwinkel“ um das Metallion herum erzeugen. Hierbei ist oft das Substitutionsmuster der Liganden der entscheidende Punkt; Abbildung 3 zeigt, wie durch unter-

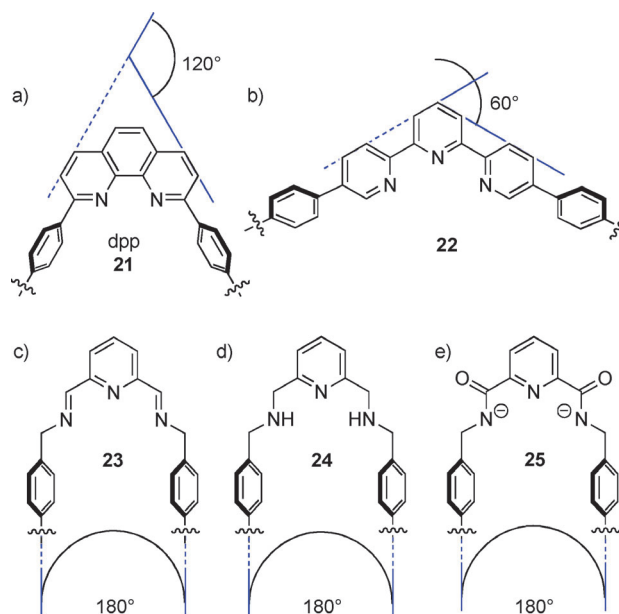


Abbildung 3. Einige Liganden und deren Drehwinkel, die diese um ein Metalliontemplat einnehmen. Bipyridinliganden wie 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (dpp, **21**) erzeugen eine Schlaufe von 120°; 5,5''-substituierte tpy-Liganden (tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin) (**22**) erzeugen eine Schlaufe von 60°, und 2,6-substituierte Pyridinliganden (**23–25**) können 180°-Schlaufen erzeugen, insbesondere über sekundäre nicht-kovalente Wechselwirkungen (siehe Schema 10).

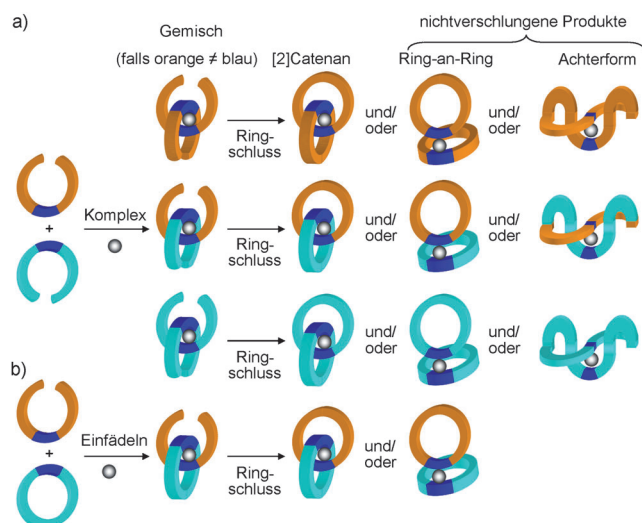
schiedliche Anordnungen häufig gebrauchter Liganden Drehwinkel von 60, 120 und 180° um die Metallionen herum erzeugt werden können. Sowohl bei 2,9-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (dpp, **21**) als auch bei 5,5''-Diphenyl-substituiertem tpy (tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin) (**22**) handelt es sich um starre Liganden, deren Arme in Kombination mit tetraedrischen bzw. oktaedrischen Metallzentren passend für die Bildung von Überkreuzungspunkten ausgerichtet sind. Flexiblere Liganden (wie z. B. **23–25**) können durch das Metallion so positioniert werden, dass 180°-Schlaufen erzeugt werden. Zusätzlich zum Drehwinkel haben die Art der Präorganisation und die Stabilität der Konformation vor der Verschlingung einen signifikanten Einfluss auf die erfolgreiche Bildung verknüpfter Strukturen. Taktiken zur Optimierung und zur Ausnutzung dieser Eigenschaften werden in Abschnitt 1.2.2 diskutiert.

1.2.2. Taktiken zur Bildung verschlungener Strukturen

Bei der Herstellung verschlungener Strukturen kommen mehrere Taktiken zum Einsatz, die die Bildung verschlungener Produkte gegenüber unerwünschten nichtverschlungenen Makrocyclen, Oligomeren und Polymeren begünstigen:

1.2.2.1. Nutzung der Topologie zur Bevorzugung der Einfädung (maximale Besetzung von Bindungsstellen)

Das Prinzip der *maximalen Besetzung von Bindungsstellen* (*principle of maximal site occupancy*)^[52b] besagt, dass ein System thermodynamisch in die Richtung der Spezies getrieben wird, in der sowohl am Liganden als auch an den Metallionen die größtmögliche Anzahl verfügbarer Bindungsstellen besetzt wird.^[74] Die Einführung sterischer oder topologischer Beschränkungen kann die Anzahl der möglichen Ergebnisse verringern, unter denen die günstigsten Wechselwirkungen erzielt werden, und dies kann zur bevorzugten Bildung verschlungener Strukturen ausgenutzt werden. In Schema 6 sind verschiedene Wege zu einem [2]Catenan aufgeführt. Durch die Verwendung zweier ver-



Schema 6. Ausnutzen der Topologie und des Prinzips der maximalen Besetzung von Bindungsstellen^[52b] in der Catenansynthese. a) Die Verwendung äquivalenter Bindungsmotive an beiden Ringen hat ein Gemisch aus homo- und heteroleptischen Komplexen und Produkten zur Folge. b) Durch die Verwendung eines vorgebildeten Makrocyclus wird die Bildung von Homoligandenkomplexen zugunsten der selektiven Bildung von Mischligandenkomplexen unterdrückt.

schiedener acyclischer Liganden mit ähnlichen Bindungsarten für die Metallionen (Schema 6a) können drei unterschiedliche Präcatenankomplexe gebildet werden, die durch einen Ringschluss [2]Catenane ergeben, ebenso wie nichtverschlungene achterförmige und Ring-an-Ring-Komplexe sowie Oligomere und Polymere höherer Ordnung.^[75] In vielen Fällen bedeutet die Vorbildung nur eines Makrocyclus (Schema 6b) allerdings, dass aus sterischen Gründen eine maximale Besetzung der Bindungsstellen nur über einen eingefädelten Komplex erreicht werden kann, aus dem nur

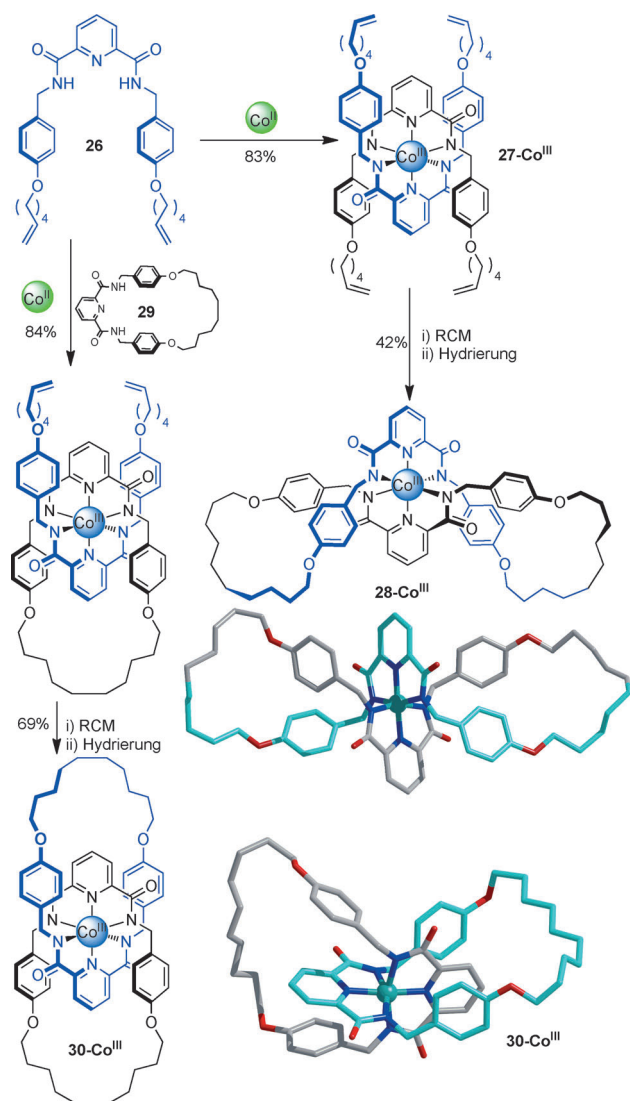
ein [2]Catenan mit gemischten Liganden resultiert. Mit dieser Taktik werden auch Reaktionen zwischen den verschiedenen Liganden unterdrückt (durch die achterförmige Strukturen entstehen könnten) und die mögliche Anzahl größerer cyclischer oligomerer Produkte reduziert.

Dieses Prinzip wurde bei der ersten Cu^I-Templatsynthese eines Catenans eingesetzt (Schema 5) und seitdem für mehrere andere Systeme genutzt. Unter der Verwendung von oktaedrischem Co^{III} als Templat führte der Versuch einer zweifachen Makrocyclisierung zweier identischer Liganden (26) in 27-Co^{III} zur Bildung des nichtverschlungenen achterförmigen Komplexes 28-Co^{III} als Hauptprodukt (Schema 7). Eine Vorbildung des dreizähligen Makrocyclus (29) ermöglichte die Herstellung des verschlungenen [2]Catenans (30-Co^{III}) in 84 % Ausbeute.^[76]

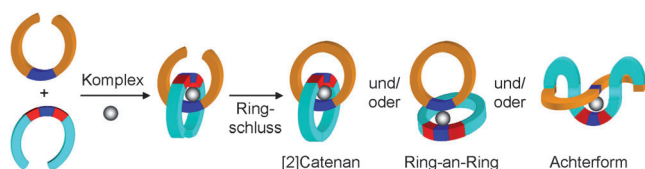
Die Vorteile dieses Ansatzes sind noch stärker ausgeprägt im Falle der Synthesen heterozirkularer Catenane und Rotaxane, für die gemischte Ligandenkomplexe tatsächlich erforderlich sind. Aus diesem Grund kommen beim Aufbau solcher verschlungener Strukturen oftmals Methoden der „Einfädung“ zum Einsatz.^[6f] Einen alternativen Zugang bietet die Verwendung eines Templatsystems, welches auf verschiedenen Koordinationsarten der beiden an das Metallion gebundenen Liganden beruht (Schema 8). Dieser Ansatz ist charakteristisch für die Verwendung von ein- und dreizähligen Liganden zusammen mit einem quadratisch-planaren Metallzentrum zur quantitativen Bildung von Pseudorotaxanen^[77] und Catenanen^[78] mit gemischten Liganden. In einem frühen Beispiel führte die zweifache Cyclisierung des Mischligandenkomplexes (31 und 32-Pd^{II}) zur selektiven Bildung eines nichtverschlungenen achterförmigen Komplexes 33-Pd^{II} (Schema 9). Im Gegensatz dazu ermöglichte der Einsatz vorgebildeter Makrocyclen (29-Pd^{II} und 34) in Abhängigkeit von der Reihenfolge der Anordnung und der Cyclisierung der Bausteine die selektive Synthese von entweder Ring-an-Ring- (35-Pd^{II}) oder [2]Catenanstrukturen (36-Pd^{II}). Dies verdeutlicht die Feinheiten, die bei der Untersuchung der Reaktionswege solcher Systeme eine Rolle spielen.

1.2.2.2. Ligand-Ligand-Wechselwirkungen zur bevorzugten Bildung mechanischer Bindungen

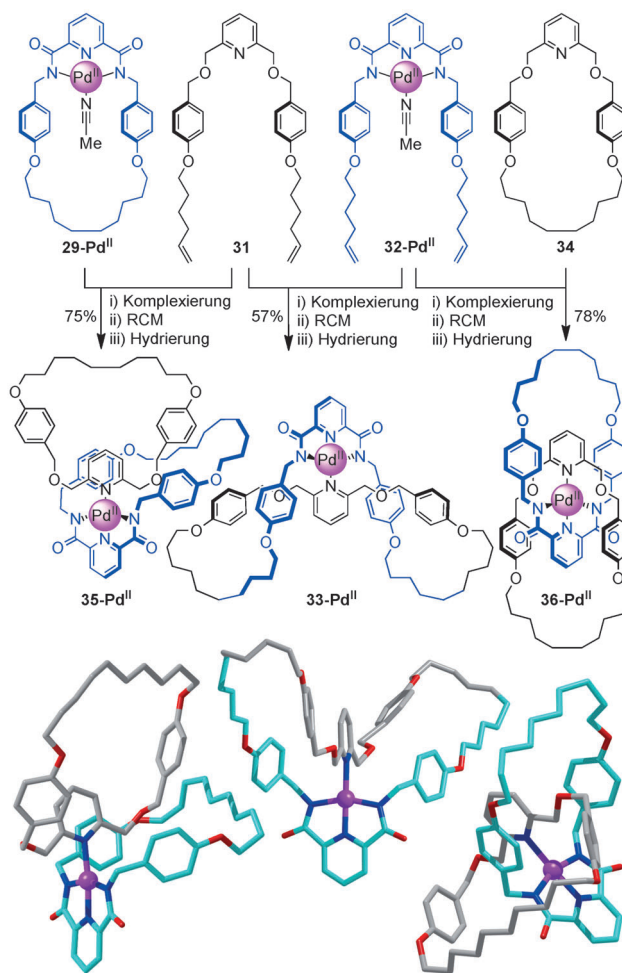
Im Allgemeinen müssen mechanisch verbundene Moleküle gegenüber nichtverschlungenen Strukturen (Makrocyclen, Stränge, lineare Oligomere, Polymere usw.), die stattdessen gebildet werden könnten, bevorzugt gebildet werden. Bei solchen Reaktionen hängt das Ergebnis für gewöhnlich von der bevorzugten räumlichen Anordnung der reaktiven funktionellen Gruppen ab. Eine Präorganisation stabiler Konformationen, in denen die reaktiven Gruppen räumlich dicht beieinander positioniert sind, kann sich zugunsten der Bildung des gewünschten Produkts auswirken. Effektive Taktiken zur Verwirklichung dieses Ziels sind unter anderem die sterische Einschränkung des von den reaktiven Endgruppen der Liganden eingenommenen Raums und/oder das Ausnutzen sekundärer Wechselwirkungen zur Stabilisierung gewünschter Konformationen. Konformative Einschränkungen werden im Allgemeinen am einfachsten durch starre Li-



Schema 7. Topologische Einschränkungen zur Steuerung von Makrocyclisierungsreaktionen. Die zweifache Makrocyclisierung von **27-Co^{III}** ergab den nichtverschlungenen achterförmigen Komplex (**28-Co^{III}**). Die Verwendung eines vorgebildeten Makrocyclus (**29**) führte zum [2]Catenan **30-Co^{III}**.^[76] Die Röntgenstrukturen von **28-Co^{III}** und **30-Co^{III}** belegen deren Topologien und die orthogonale Anordnung der dreizähligen Liganden. Die Metall-Ligand-Bindungen und die Winkel sind sowohl im Catenat als auch im achterförmigen Komplex ähnlich. Bedingt durch die Ligandenbisswinkel reichen die *cis*-(N-Zn-N)-Bindungswinkel von 81.2(1)–102.5(1)°, aber die beiden Pyridylgruppen bleiben in beiden Strukturen annähernd orthogonal zueinander angeordnet (85.7°). Bemerkenswert sind in der Kristallstruktur des Catenats **30-Co^{III}** die interkomponenten π - π -Wechselwirkungen (siehe Abschnitt 1.2.2.2 und Schema 10).



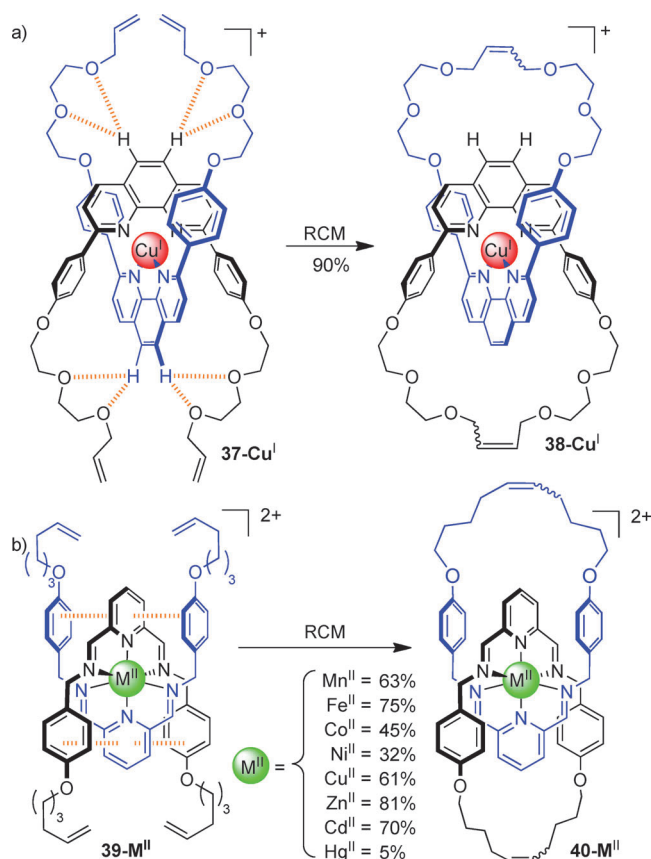
Schema 8. Durch die Verwendung unsymmetrischer Donorligandensätze wird die Bildung homoleptischer Komplexe unterdrückt und die Bildung von heterozirkulären [2]Catenanen (oder die Ring-an-Ring-Komplexbildung) gefördert.



Schema 9. Die drei Isomere **35-Pd^{II}**, **33-Pd^{II}** und **36-Pd^{II}** als Resultat der sequentiellen oder simultanen metallgesteuerten Cyclisierung acyclischer dreizähliger und einzähliger Bausteine („3+1“-Donorsatz, siehe Abschnitt 2.4) um ein Pd^{II}-Templat.^[78] In jeder der Röntgenstrukturen ist die Koordinationsgeometrie des Pd^{II} im Vergleich zur vollständig quadratisch-planaren Geometrie verzerrt (die *cis*-(N-Pd-N)-Bindungswinkel reichen von 80.1(1)–102.8(3)°, bestimmt aus dem Bisswinkel des dreizähligen Liganden. Die Pyridinringe stehen in jedem Komplex annähernd orthogonal zueinander (76.6–89.9°). Lediglich im [2]Catenat, **36-Pd^{II}**, wirken intrakomplexe interkomponente π - π -Wechselwirkungen.

ganden eingeführt (z.B. durch die von Sauvage populär gemachten phenylsubstituierten dpp-Gruppen^[1,2]), und eine stereoelektronische Bevorzugung bestimmter Konformationen,^[79] z.B. der *gauche*-Effekt^[80] für Glycolketten, kann eine gewisse konformative Kontrolle flexiblerer Bereiche eines Liganden ermöglichen.

Nichtkovalente Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen erwiesen sich bei der Ausrichtung der Endgruppen der Liganden zur Unterstützung von Ringschlüssen unter Bildung mechanischer Verbindungen ebenfalls als hilfreich (Schema 10). In **37-Cu^I** spielen wahrscheinlich aromatische CH \cdots O-Wechselwirkungen^[81] (und der *gauche*-Effekt) eine entscheidende Rolle für den bevorzugten Ablauf^[82] einer Intraligand-Ringschlussmeta-



Schema 10. Ausnutzen von a) aromatischen-CH...O-Wasserstoffbrücken^[81] in **37-Cu^I** und b) π - π -Wechselwirkungen^[84] in **39-M^{II}** zur Ausrichtung der reaktiven Arme der Liganden für eine bevorzugte Bildung mechanischer Bindungen (siehe Schema 26).

these (RCM)^[83] zur Bildung von **38-Cu^I** anstelle eine Interligand-RCM unter Bildung des topologisch trivialen achterförmigen Isomers. Gleichmaßen wurden aromatische π - π -Wechselwirkungen mit 2,6-substituierten Pyridinliganden in **39-M^{II}**^[84] dazu genutzt, die Endgruppen passend für eine RCM zur Herstellung des [2]Catenans **40-M^{II}** zu positionieren.

1.2.2.3. Effiziente Methoden zum kovalenten Einfang^[64]

Sobald die Liganden passend ausgerichtet sind, müssen die verflochtenen oder eingefädelten Strukturen für die Bildung der mechanischen Verbindung kovalent eingefangen werden. Zu diesem Ziel wurden verschiedene Arten an Reaktionen durchgeführt. Die in den Anfangsjahren der Metallionentemplatsynthesen von Catenanen und Rotaxanen am häufigsten verwendeten sind die Williamson-Ethersynthese (Schema 11 a),^[1,22] die oxidative Acetylenkupplung nach Glaser und Eglinton (Schema 11 b)^[85] und die Bildung von Iminbildungen (eine milde Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle, Schema 11 c).^[84] Mit der Einführung hocheffizienter Katalysatoren für die Ringschlussolefinmetathese^[83] (Schema 11 c)^[82a] und der Cu^I-katalysierten Huisgen-Meldal-Fokin-1,3-Cycloaddition von Aziden an terminale Alkine (CuAAC-Klickreaktion,^[86] Schema 11 e)^[87,88]

wurden die Ausbeuten vieler Templatstrategien zur Synthese von Catenanen und Rotaxanen allerdings signifikant verbessert. Für die Effektivität dieser beiden Reaktionen beim Aufbau mechanischer Verbindungen gibt es drei Hauptursachen:

1. Die intrinsische hohe Spezifität gegenüber den funktionellen Gruppen in diesen Reaktionen – diese verlaufen hochselektiv und wenige andere Gruppen beeinträchtigen diese Reaktionen, oder sie sind mit den Reaktionsbedingungen inkompatibel.
2. Die Reaktionen können in verhältnismäßig unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt werden, in denen nichtkovalente Wechselwirkungen maximiert sind (was oft zur Stabilisierung günstiger Konformationen in der präverschlungenen Architektur genutzt werden kann).
3. Die reaktiven Endgruppen sind selbst in einer an einen Übergangsmetallkatalysator gebundenen Form so stabil, dass sie sogar dann auf überwältigende Weise in der gewünschten Art reagieren, wenn die erforderliche Reaktionsgeometrie selten vorliegt (wie für die Cyclisierung großer Ringe). Die Ausbeuten der verschlungenen im Vergleich zu den nichtverschlungenen Produkten hängen dann davon ab, wie effektiv das Templat die Ringschlussreaktion dahingehend vororganisiert, dass diese stattfindet, während ein Baustein durch den Hohlraum des anderen eingefädelt wird.

Die CuAAC-Reaktion verhält sich besonders spezifisch gegenüber funktionellen Gruppen, weist eine ausgeprägte Substrattoleranz auf und verläuft in hohen Ausbeuten, weswegen ihre Entdeckung und die rasche Weiterentwicklung zur Reaktion der Wahl für den kovalenten Einfang bei der Herstellung von Catenan- und Rotaxanarchitekturen wenig überraschend ist.^[88] Die Verwendung der RCM zum Aufbau verschlungener Strukturen wurde ebenfalls in einer Übersicht zusammengestellt.^[89]

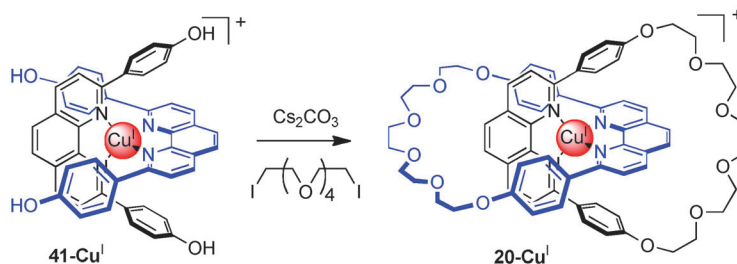
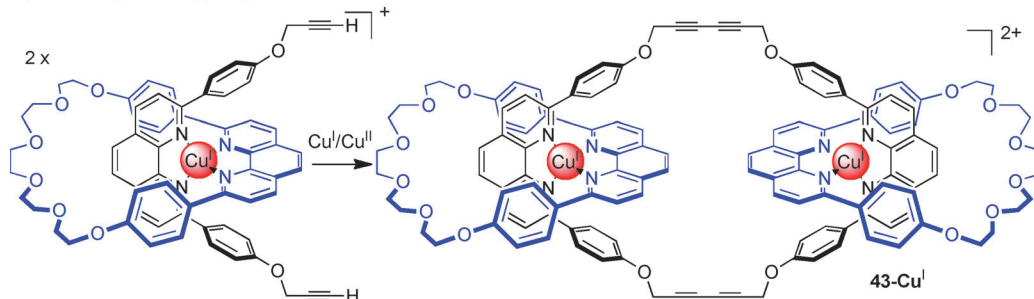
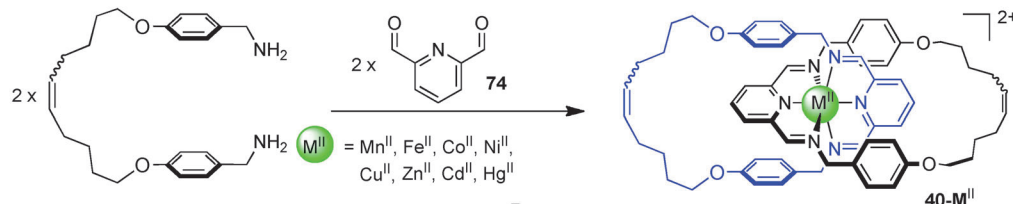
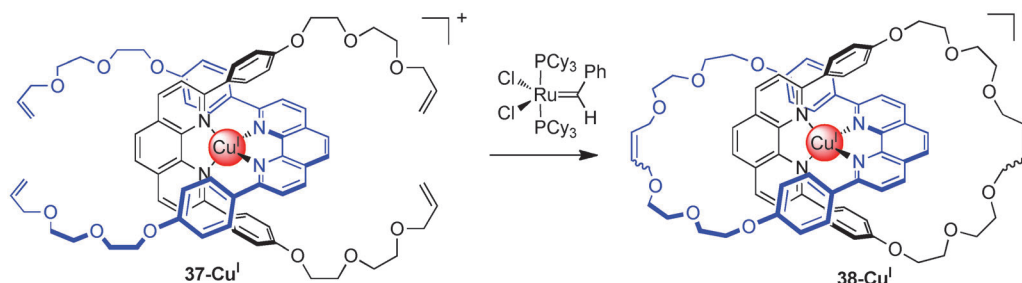
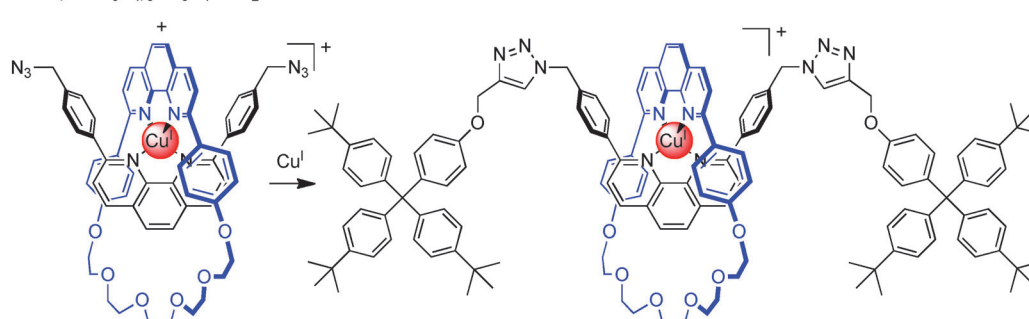
1.2.3. Metall-organische Strukturen: Bildung von Stoppnern, Verknüpfungen und Ringen durch Koordinationschemie

Neben ihrer Funktion als Template zur Bildung von Überkreuzungspunkten wurden Metallionen bei der Synthese verschlungener Moleküle eingesetzt, indem sie in das Kernstück der Komponenten selbst eingebaut wurden (siehe Abschnitt 4).^[20,90,92,93] In solchen Metall-organischen Systemen spielt das Metallion für gewöhnlich einfach eine strukturgebenden Rolle (Schema 12; Abbildung 4).^[94]

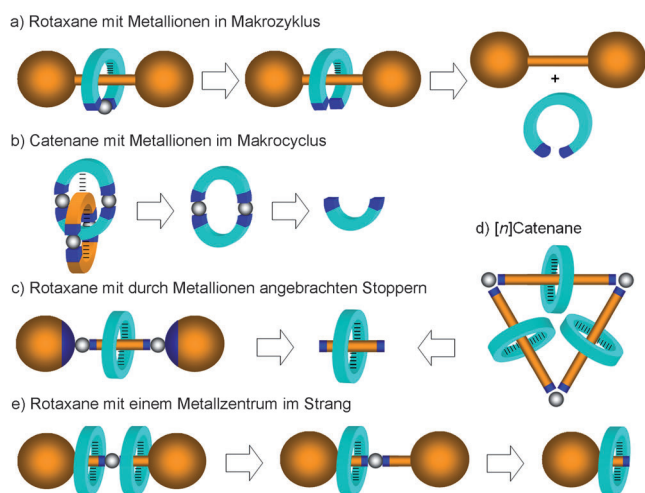
Mehrere verschiedene Koordinationsmotive wurden als lineare oder winkelförmige Verbindungsstücke zur Verknüpfung eingefädelter Komponenten (Abbildung 4 a,b) und zur Bildung potenziell funktioneller Stopper (Abbildung 4 c) verwendet.

1.2.4. Kombinieren von Koordinationschemie und Übergangsmetallkatalyse: Aktivtemplatsynthese^[100]

Wenngleich sich die passive Metalltemplatmethode als äußerst erfolgreiche Strategie zur Synthese von Catenanen und Rotaxanen herausstellte, nutzt diese die Vorteile der

a) Williamson-Ethersynthese: $R-OH + X-R' \rightarrow R-O-R'$ b) Glaser-Eglinton-Kupplung: $2 \times R-C\equiv C-H \rightarrow R-C\equiv C-C\equiv C-R$ c) Iminbildung: $R-NH_2 + R'-CHO \rightarrow R-N=CH-R'$ d) Ringschlussmetathese (RCM): $2 \times R-CH=CH_2 \rightarrow R-CH=CH-R$ e) Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-1,3-Cycloaddition (CuAAC): $R-N_3 + R'-C\equiv C-H \rightarrow R-N=N-C(R')=CH_2$ 

Schema 11. Methoden zum kovalenten Einfang verschlungener Strukturen: a) In frühen Synthesen von Catenanen und Rotaxanen über Metall-ionentemplate kam oft die Williamson-Ethersynthese zum Einsatz.^[1,21] b) Glaser-Eglinton-Kupplung von Acetylenen.^[85] c) Die Bildung von Iminbindungen^[84] ermöglicht den Aufbau von Catenanen, Rotaxanen und Verschlingungen unter thermodynamischer Kontrolle. d) Makrocyclisierungen durch Ringschlussmetathese (RCM).^[82,89] e) Bei Cu^I-katalysierten Azid-Alkin-1,3-Cycloadditionen (CuAAC)^[87,88] handelt es sich um eine der effektivsten modernen Methoden zum kovalenten Einfang.



Schema 12. Metallorganische Rotaxan- und Catenanstrukturen. Das „Zuklappen“ eines acyclischen Liganden durch ein Metallion kann a) Rotaxane mit einem metallkoordinierten Ring^[90] oder b) Catenane mit einem metallkoordinierten Ring erzeugen.^[91] Metallionen können auch zur Verknüpfung von Pseudorotaxanen verwendet werden, für die Bildung von c) mit Metallkomplexen abgeschlossenen Rotaxanen,^[20] d) $[n]$ Catenanen mit einem metallkoordinierten Ring^[92] und e) Rotaxanen mit einem metallkoordinierten Strang.^[93]

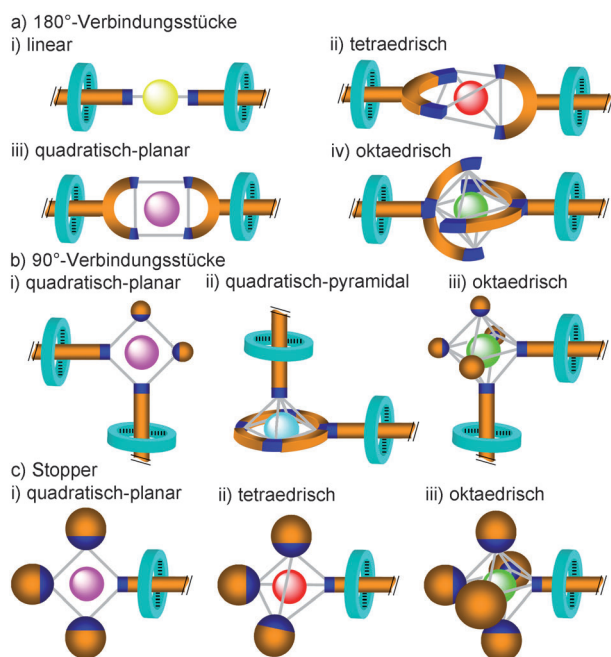
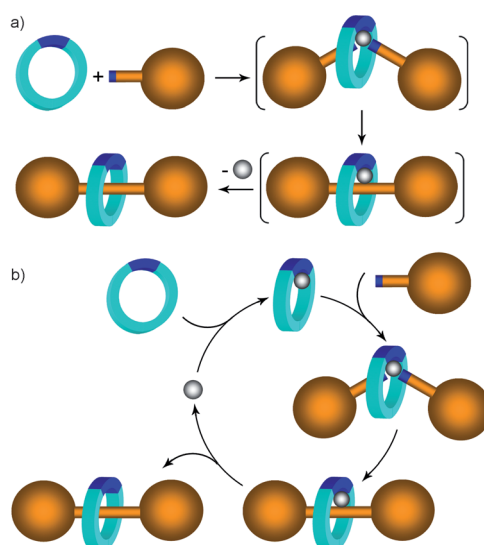


Abbildung 4. Koordinationsgeometrien von in metallorganische verschlungene Strukturen eingebauten Metallionen. a) 180°-Verbindungsstücke [für i) lineare,^[95] ii) tetraedische, iii) quadratisch-planare,^[96] und iv) oktaedrische Koordinationsgeometrien]; b) 90°-Verbindungsstücke [für i) quadratisch-planare^[91] sowie ii) pyramidale mit quadratischem Grundriss^[90] und iii) oktaedrische^[97] Koordinationsgeometrien]; c) außerdem wurden Koordinationskomplexe als „Stoppergruppen“ eingesetzt [für i) quadratisch-planare,^[98] ii) tetraedische^[99] und iii) oktaedrische^[20] Koordinationsmotive].

reichhaltigen Chemie der Metallionen nicht vollständig aus. Auf den Grundlagen der Übergangsmetallkatalyse aufbauend wurde vor kurzem eine neue Strategie eingeführt,^[101] bei der

Metalltemplationen eine zusätzliche aktive Rolle darin spielen, die entscheidende abschließende Bildung der kovalenten Bindung anzutreiben, die die verschlungene Struktur einfängt (d. h., das Metallion hat eine doppelte Funktion, nämlich die Wirkungsweise als Templat zum Verflechten der Vorläufermoleküle und als Katalysator zur Bildung der kovalenten Bindung zwischen den Reaktanten). Dieser Ansatz des „aktiven Metalltemplats“ ist auf eine Verwendung von Makrocyclen angewiesen, die Metallionen innerhalb ihrer Kavitäten endotopisch binden können. Das Metallion wird dahingehend ausgewählt, dass es die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen zwei passend funktionalisierten „halben Strängen“ vermitteln kann (Rotaxansynthese) oder den Ringschluss eines Vorläufers zu einem Makrocyclus bewirkt (Catenansynthese). Da die katalytische Spezies innerhalb des makrocyclischen Käfigs bewegungsunfähig ist, vermittelt das Metallion selektiv die Bildung neuer kovalenter Bindungen durch den Ring, was den Aufbau einer neuen mechanischen Verbindung zur Folge hat. Der Prozess des aktiven Metalltemplats ist schematisch sowohl als stöchiometrische (ein Äquivalent des Templats ist erforderlich) als auch als katalytische Variante (das aktive Templat wird im Laufe der Reaktion immer wieder umgesetzt) in Schema 13 abgebildet.



Schema 13. „Aktive“ Metalltemplatstrategie zur Darstellung verschlungener Moleküle. a) Das Metall spielt eine Doppelrolle, indem es sowohl die Liganden ansammelt und positioniert als auch die Bildung der kovalenten Bindung katalysiert, die die eingefädelte Struktur einfängt. b) Sofern das Metall im Laufe des Reaktionszyklus wieder umgesetzt werden kann, können substöchiometrische Mengen an Templat eingesetzt werden, eine Besonderheit, die normalerweise nicht für passive Templatreaktionen gilt.

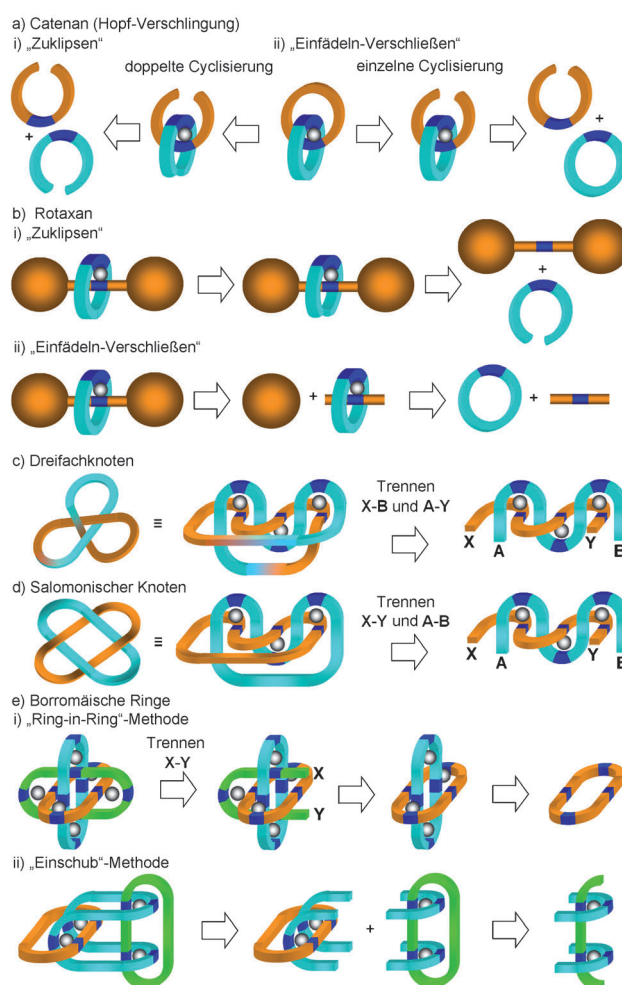
Mehrere Eigenschaften eines solchen synthetischen Zugangs zu mechanisch verbundenen Architekturen sind potenziell attraktiv: 1) Die inhärente Effizienz und Flexibilität des im Laufe der Reaktion mehrere Funktionen übernehmenden Makrocyclus-Metall-Komplexes; 2) die fehlende Notwendigkeit von permanenten Erkennungselementen, was die in Catenanen und Rotaxanen mögliche strukturelle Di-

versität erhöht und deren „spurlose“ Bildung ermöglicht; 3) in einigen Fällen sind nur substöchiometrische Mengen an aktivem Templat erforderlich (entsprechend der katalytischen Variante des aktiven Metalltemplats, Schema 13b); 4) die Strategie kann auf viele verschiedene Arten wohl bekannter übergangsmetallkatalysierter Reaktionen angewendet werden; 5) Reaktionen, die ausschließlich über ein eingefädelttes Intermediat ablaufen, können einen Zugang zu gegenwärtig unzugänglichen mechanisch verbundenen makromolekularen Architekturen ermöglichen; 6) die Anforderungen an die Koordination während der Schlüsselphasen des Katalysezyklus der Aktivtemplatreaktionen können einen Einblick in die Mechanismen metallkatalysierter Reaktionen ermöglichen; und die Methodik kann sogar 7) als Plattform zur Entdeckung neuer chemischer Reaktionen dienen.

Die erste Aktivmetalltemplatsynthese wurde im Jahr 2006 beschrieben^[101] und beruhte auf Kupfer(I)-katalysierten terminalen Alkin-Azid-1,3-Cycloadditionen (CuAAC) zum Aufbau eines [2]Rotaxans. Seitdem wurde das Konzept auf andere übergangsmetallvermittelte Reaktionen erweitert, z. B. auf oxidative Glaser-,^[102] Cadiot-Chodkiewicz-,^[103] und Pd^{II}-vermittelte Alkinkupplungen,^[104] oxidative Heck-Reaktion,^[105] Pd^{II}-katalysierte Michael-Additionen,^[106] Zn^{II}- und Cu^I-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen,^[107] Ni^{II}-Cu^I-katalysierte Alkin-Homokupplungen^[108] und eine Ni^{II}-katalysierte Alkylbromid-sp³-sp³-C-C-Homokupplung,^[109] sowie auf die Synthese von molekularen Transportern und Catenanen (siehe Abschnitt 3).

1.3. Verknüpfung von Überkreuzungspunkten zur Erzeugung verschiedener mechanisch verbundener Architekturen

Die Verknüpfung von Überkreuzungspunkten auf verschiedene Weisen (die Verbindung von „Über“- und „Unter“-kreuzungen und unterschiedliche Verbindungen der jeweiligen Endgruppen) bestimmt die Topologie und Struktur des Produkts. Ein Überblick über die verwendeten (oder vorgeschlagenen) Wege in der metallionengesteuerten Synthese verschlungener Moleküle wird in Schema 14 gegeben. Bei den grundlegendsten Methoden handelt es sich um simple über einfache oder zweifache Cyclisierungen führende Wege zu Catenanen (Schema 14a) und um die „Zuklips“- bzw. „Einfädeln-Verschließen“-Methode zur Rotaxanbildung (Schema 14b). Komplexere Topologien wie Dreifachknoten oder zweifach verschlungene [2]Catenane (Salomonische Verschlingungen) können abhängig von der Verknüpfung der Endgruppen prinzipiell aus einem gemeinsamen Intermediat hervorgehen (Schema 14c und d).^[110] Homozirkuläre Borromäische Verschlingungen wurden in einem bemerkenswerten Eintopfverfahren für die Anordnung aller drei Ringe mit den erforderlichen Verknüpfungen und Überkreuzungspunkten aufgebaut. Mögliche Wege zu homo- oder heterozirkulären Borromäischen Verschlingungen wurden auf Grundlage der „Ring-im-Ring“- bzw. der „Einschub“-Methode zur Verknüpfung eingefädelter Vorläufer vorgeschlagen (Schema 14e).^[111]



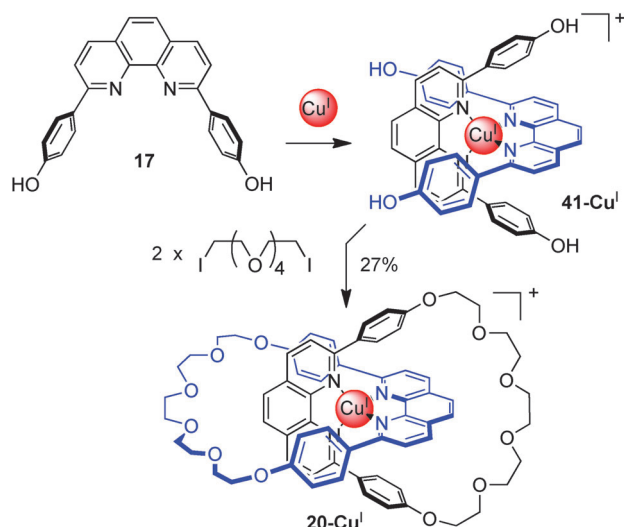
Schema 14. Passive Metalltemplatstrategien zur Herstellung von Rotaxanen, Catenanen, Knoten und Verschlingungen. In allen Beispielen werden zur Ansammlung und Organisation der Teilkomponenten vor dem Einfädeln der verschlungenen Architektur durch Bildung kovalenter Bindungen Metallionen eingesetzt. a) Catenane können entweder durch eine einzige Makrocyclisierung erhalten werden, für die ein vorgebildeter Makrocyclus und ein acyclischer Ligand eingesetzt werden, oder durch eine zweifache Makrocyclisierung zweier acyclischer Liganden. b) Rotaxane sind über eine „Einfädeln-Abschließen“-Strategie zugänglich, im Laufe derer eine Achse durch einen Makrocyclus gefädelt wird, die dann durch Koordination an ein Metallion an diesen komplexiert und ein „Pseudorotaxan“ erzeugt. Durch Bildung kovalenter Bindungen können dann Stoppergruppen eingeführt werden. c) Dreifachknoten und d) Salomonische Verschlingungen können prinzipiell aus einem gemeinsamen Intermediat gebildet werden, wobei das Ergebnis davon abhängt, welche Endgruppen mit welchen verknüpft werden.^[110] e) Borromäische Ringe waren über die „Ring-im-Ring“- oder die „Einschub“-Methode erhältlich.^[111]

2. Passive Metallionentemplatsynthese von Rotaxanen und Catenanen

2.1. Tetraedrische Geometrien

2.1.1. Cu^I(dpp)₂-System von Sauvage

Die klassische^[1] Strategie der Gruppe von Sauvage besteht aus der Komplexierung von zwei dpp-Liganden durch Cu^I auf eine Weise, die diese aufgrund der bevorzugten te-



Schema 15. Sauvages „Zuklipsen“ von 41-Cu^{I} durch eine zweifache Makrocyclisierung zur Herstellung des Catenats 20-Cu^{I} in 27% Ausbeute (für die Herstellung über eine einfache Makrocyclisierung siehe Schema 5).^[22] Das Catenat 20-Cu^{I} kann mit Kaliumcyanid quantitativ (zu **20**) demetalliert werden, und verschiedene weitere ein- und zweiwertige Übergangsmetallionen können durch den Catenanden komplexiert werden. Die Kinetik^[70,112] der Einführung von Li^{I} , Cu^{I} , Ag^{I} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} und Cd^{II} und deren Stabilität wurden mit elektrochemischen Methoden untersucht.^[71a,113] Die photophysikalischen Eigenschaften vieler Catenate dieser Art wurden ausführlich erforscht.^[114]

traedrischen Koordination des Metallions orthogonal ausgerichtet. Die Methode wurde zur Synthese vieler Arten an mechanisch verbundenen Molekülen verwendet.^[1,2] Zusätzlich zur ursprünglichen „Einfädelmethode“ (Schema 5)^[21,22] wurde das Catenat 20-Cu^{I} auch über eine zweifache Makrocyclisierung von 41-Cu^{I} zugänglich gemacht, wenngleich in niedrigerer Ausbeute (27% im Vergleich zu 42%, Schema 15). Das $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpp})_2$ -Motiv wurde mit zwei verschiedenen Strategien zur Herstellung verschlungener Verbindungen höherer Ordnung ($[\geq 3]$ Catenane, $[\geq 3]$ Rotaxane und Knoten) genutzt:

1. Aufbau von Helicaten mit mehreren $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpp})_2$ -Motiven (jeder $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpp})_2$ -Baustein entspricht einem Überkreuzungspunkt (siehe Abschnitt 1.3)) und Cyclisierung der Endgruppen. Abhängig von der Anzahl der Überkreuzungspunkte in den Helicaten und davon welche Endgruppen miteinander reagieren, werden einfach oder mehrfach verflochtene Catenane und Knoten erzeugt (Abbildung 5). Beispiele für diese Strategie sind in Abschnitt 5 aufgeführt.
2. Verknüpfung von Cu^{I} -komplexierten, eingefädelten Pseudorotaxankomplexen zur Bildung von $[n]$ Catenanen (Abbildung 6).

Die Verknüpfung von Pseudorotaxanen wurde von Sauvage zur Bildung von $[3]$ Catenanen genutzt, zunächst mithilfe von Williamson-Ethersynthesen^[116,117] und später durch oxidative Acetylenkupplungen (Abbildung 7),^[85,118] wobei in beiden Fällen Linker eingesetzt wurden, die zu kurz für intramolekulare Makrocyclisierungen waren. Diese Metallate konnten mit Kaliumcyanid demetalliert werden, und von

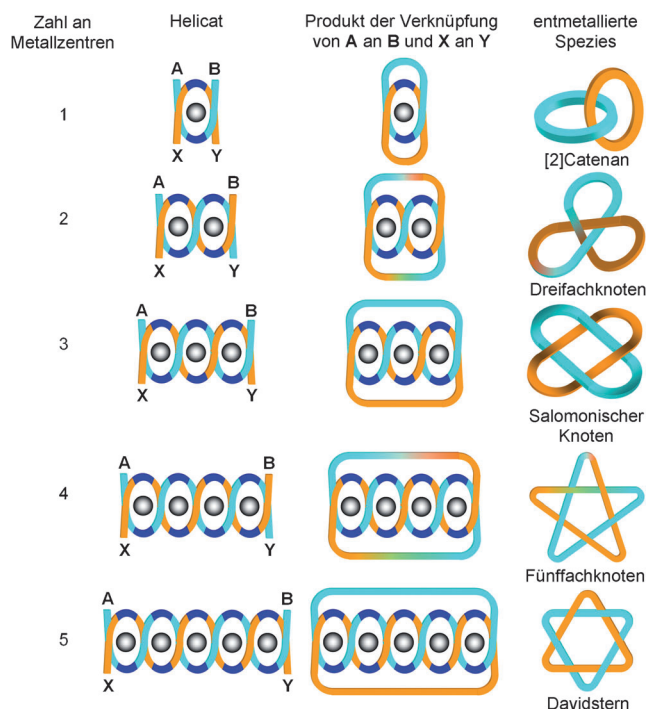


Abbildung 5. Sauvages Strategie zur Bildung von Catenanen und Knoten durch die Verknüpfung der Endgruppen eines linearen Metallionen-Helicats mit unterschiedlicher Zahl an Schleifen. Bis heute konnten nur die ersten drei Verbindungen ($[2]$ Catenane, Dreifachknoten und Salomonische Verschlingung) experimentell verwirklicht werden.^[115]

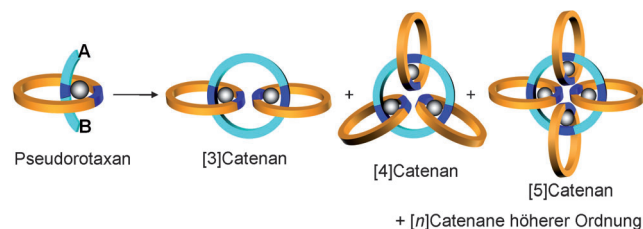


Abbildung 6. Die Verknüpfung von Pseudorotaxankomplexen zur Herstellung von Catenanen höherer Ordnung.

einer der metallfreien Verbindungen, dem $[3]$ Catenand (**42**), wurde eine Röntgenstruktur beschrieben (Abbildung 7a).^[117] Die Ausbeuten an 42-Cu^{I} und verwandten, mithilfe der Williamson-Ethersynthese hergestellten Strukturen, waren mit 2–6% nur gering, über eine oxidative Kupplung terminaler Acetylengruppen konnte das $[3]$ Catenan 43-Cu^{I} allerdings mit einer Ausbeute von 58% erhalten werden (Abbildung 7b).^[85,118–120] Bei dieser Synthese entstand außerdem ein Trimetallkomplex in 22% Ausbeute, der vorläufig als $[4]$ Catenat beschrieben wurde, welches aus einem zentralen 66-gliedrigen Hexainring mit drei peripheren 30-gliedrigen Ringen besteht. Darüber hinaus waren über diese Synthesemethode auch Homologe höherer Ordnung zugänglich, und die Elektrospray-Massenspektrometrie eines rohen Reaktionsgemischs lieferte den Beweis für Multiring- $[n]$ Catenate mit bis zu $n=7$.^[121] Ein verwandter Zugang von Vögtle und Sauvage setzte zur Bildung von $[4]$ Catenanen einen makrocyclischen Liganden ein.^[122] Kim benutzte später eine ähnli-

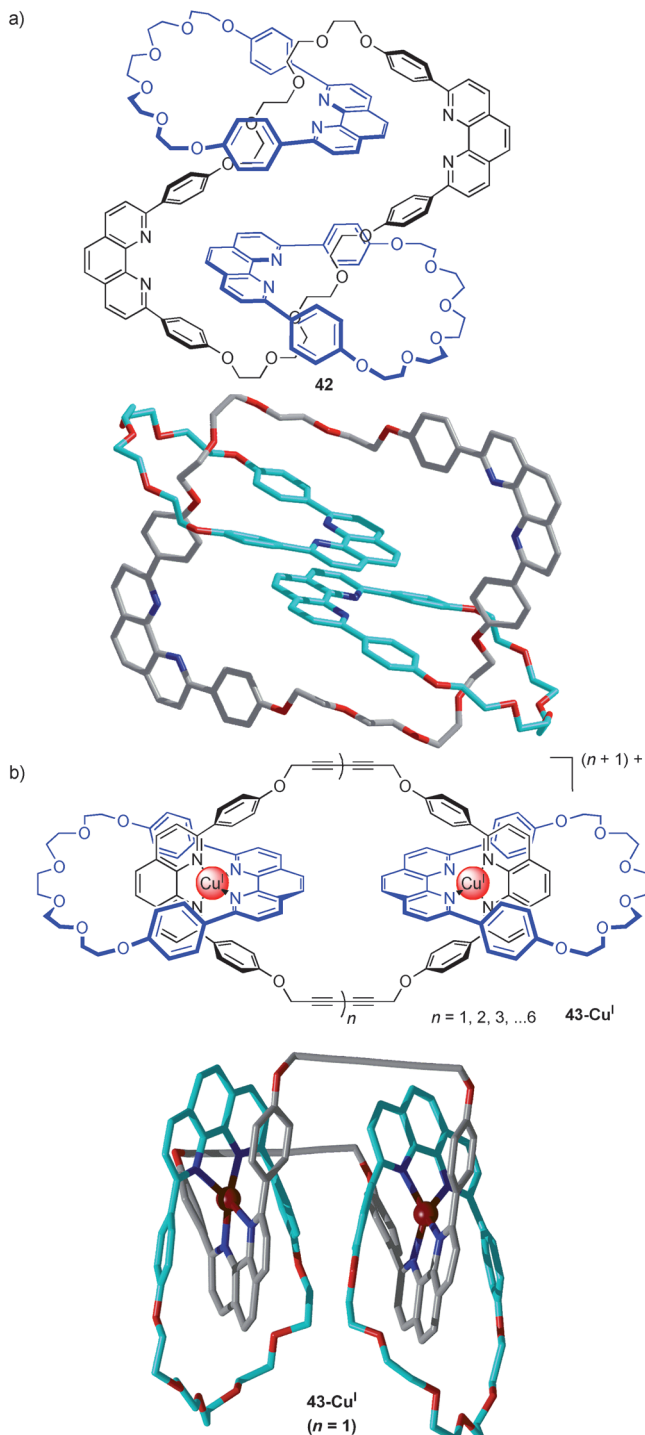
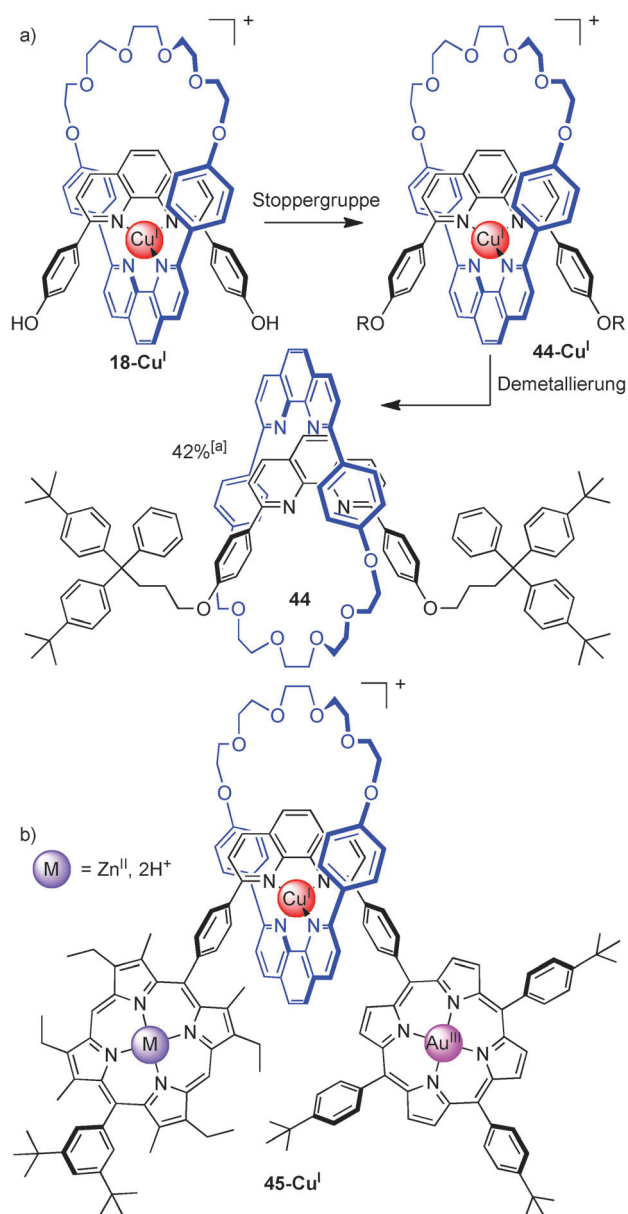


Abbildung 7. a) Das [3]Catenand **42**, aufgebaut von Sauvage durch Verknüpfung von Pseudorotaxanen über eine Williamson-Ethersynthese gefolgt von einer Demetallierung mit KCN (2% Gesamtausbeute).^[116,117] Ein kurzkettigeres Analogon wurde in höherer Ausbeute gebildet (6%), erwies sich aber als schwierig zu demetallisieren.^[117] Gemäß der Röntgenstruktur von **42** herrschen zwischen den beiden zentralen phen-Gruppen π - π -Wechselwirkungen mit einem Abstand von 3.40 Å. b) Das [3]Catenat **43-Cu^I**, gebildet über die Verknüpfung von Pseudorotaxanen durch Glaser-Kupplungen in 58% Ausbeute.^[85,119] Bemerkenswert sind die interkomponenten π - π -Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Phenylgruppen und den Phenathrolinbausteinen im Festkörper. Mithilfe dieser Synthesemethode konnten [n]Catenane höherer Ordnung (bis zu [7]Catenate) massenspektrometrisch detektiert werden.^[121]



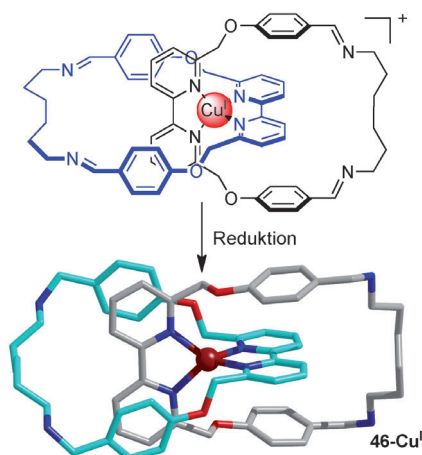
Schema 16. a) Gibsons Cu^I-Templat-synthese des [2]Rotaxans **44**.^[123] [a] Ausbeute über zwei Stufen. b) Sauvage stellte über eine ähnliche „Einfädeln-Abschließen“-Methode ein [2]Rotaxan **45-Cu^I** her, wobei er zum Abschließen die Bildung von Porphyrinen nutzte, und untersuchte den photoinduzierten Elektronentransfer zwischen den metallierten Porphyrinstoppnern.^[128]

che Strategie zur Bildung Metall-organischer „molekularer Perlenketten“^[92] (siehe Abschnitt 4.2.2).

Gibson stellte Rotaxane aus dem eingefädelten Pseudorotaxan-Komplex **18-Cu^I** her, indem er die makrocyclischen Cyclisierungsreaktionen durch eine einfache Derivatisierung mit sterisch anspruchsvollen Stoppergruppen ersetzte (Schema 16a).^[123] Eine Demetallierung mit festphasengebundene Cyanid ergab das [2]Rotaxan **44** in einer Gesamtausbeute von 42%. Sauvage synthetisierte das [2]Rotaxan **45-Cu^I**, wobei der Pseudorotaxan-Cu^I-Komplex in 25% Ausbeute durch eine Reaktion abgeschlossen werden konnte, in der ein zweiter Porphyrinbaustein aus dem Aldehyd am

Strang gebildet wurde (Schema 16b).^[124] [3]-^[125] und [5]Rotaxane^[126] höherer Ordnung wurden ebenfalls durch Verschließen von Cu^Idpp-Pseudorotaxanen mit Porphyringruppen synthetisiert.^[127]

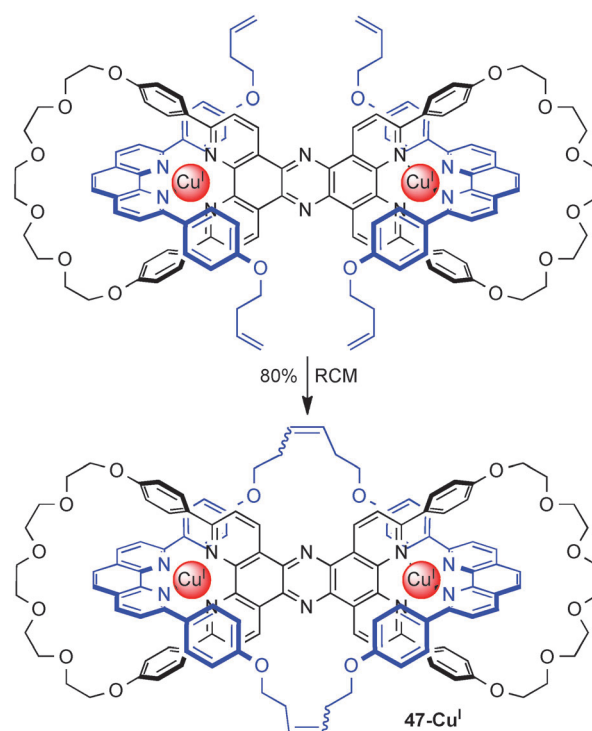
Alternative Methoden des kovalenten Einfangs wurden auch als Zugang zu verschlungenen Templatstrukturen mit nur einem Cu^I-Ion verwendet. Bei Lindoy und Mitarbeitern^[129] kam eine reversible Iminbildung mit einem Cu^I(bpy)₂-Kernstück (bpy = 2,2'-Bipyridin) zum Einsatz (Schema 17). Zur Vorhersage des wahrscheinlichen Ergebnisses von Ringschlussreaktionen (Catenan oder Achterform) mit Diaminen variabler Länge wurden Berechnungen angestellt. Die verschlungene Topologie von **46-Cu^I** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Schema 17).



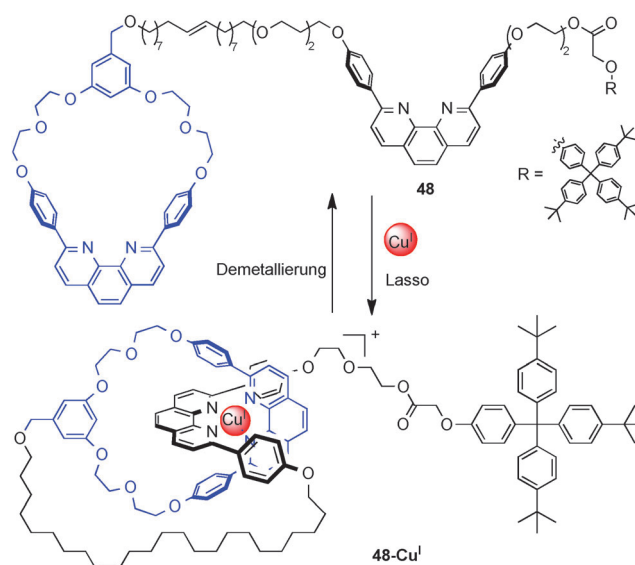
Schema 17. Lindoys [2]Catenat, basierend auf einem einzelnen Cu^I-Iontemplat mit Bipyridylliganden und aufgebaut unter thermodynamischer Kontrolle durch die Bildung von Iminbindungen. Obwohl die Catenan-Bildung laut ¹H-NMR-Spektroskopie quantitativ zu verlaufen schien, erwies sich die Imin-Reduktion als problematisch und ergab nur relativ geringe Ausbeuten (7%). Die Reduktion der Imingruppen ergab das [2]Catenat **46-Cu^I**, das durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.^[129] Im Unterschied zu vielen der Cu^I(dpp)₂-Catenate stehen die beiden Bindungsmotive von **46-Cu^I** im Festkörper nahezu vollkommen orthogonal zueinander (89.2°) und das Cu^I-Zentrum ist – innerhalb der durch die Ligandenbisswinkel auferlegten Grenzen – beinahe ideal tetraedrisch (N-Cu-N-Winkel: Ligandenbisswinkel 82.0(2)°, 82.9(2)°; übrige 123.4(2)°, 126.0(2)°).

Wie in Abschnitt 1.2.2 diskutiert, wurde durch die Entwicklung der Ringschlussmetathese von Olefinen die Effizienz beim Aufbau verschlungener Systeme durch die Verknüpfung von Cu^ITemplatpseudorotaxanen drastisch verbessert (Abbildung 6).^[89,130] Sauvage nutzte die RCM für die Herstellung zunehmend komplexerer Strukturen, wie z. B. des makrocyclischen „Handschellen“-Catenans **47-Cu^I** (Schema 18),^[131] dessen RCM-Reaktion langsam (innerhalb von 10 Tagen), aber mit guter Ausbeute (80%) abläuft.

Mayer verwendete kürzlich die Olefinmetathese zur Synthese eines [3]Catenans in 71% Ausbeute^[132] sowie eines nicht mechanisch verbundenen, aber „in sich selbst verfangenen“ Lassos **48-Cu^I**, welches durch eine reversible Komplexierung mit Cu^I eingefädelt und wieder entfädelt werden konnte (Schema 19).^[133]

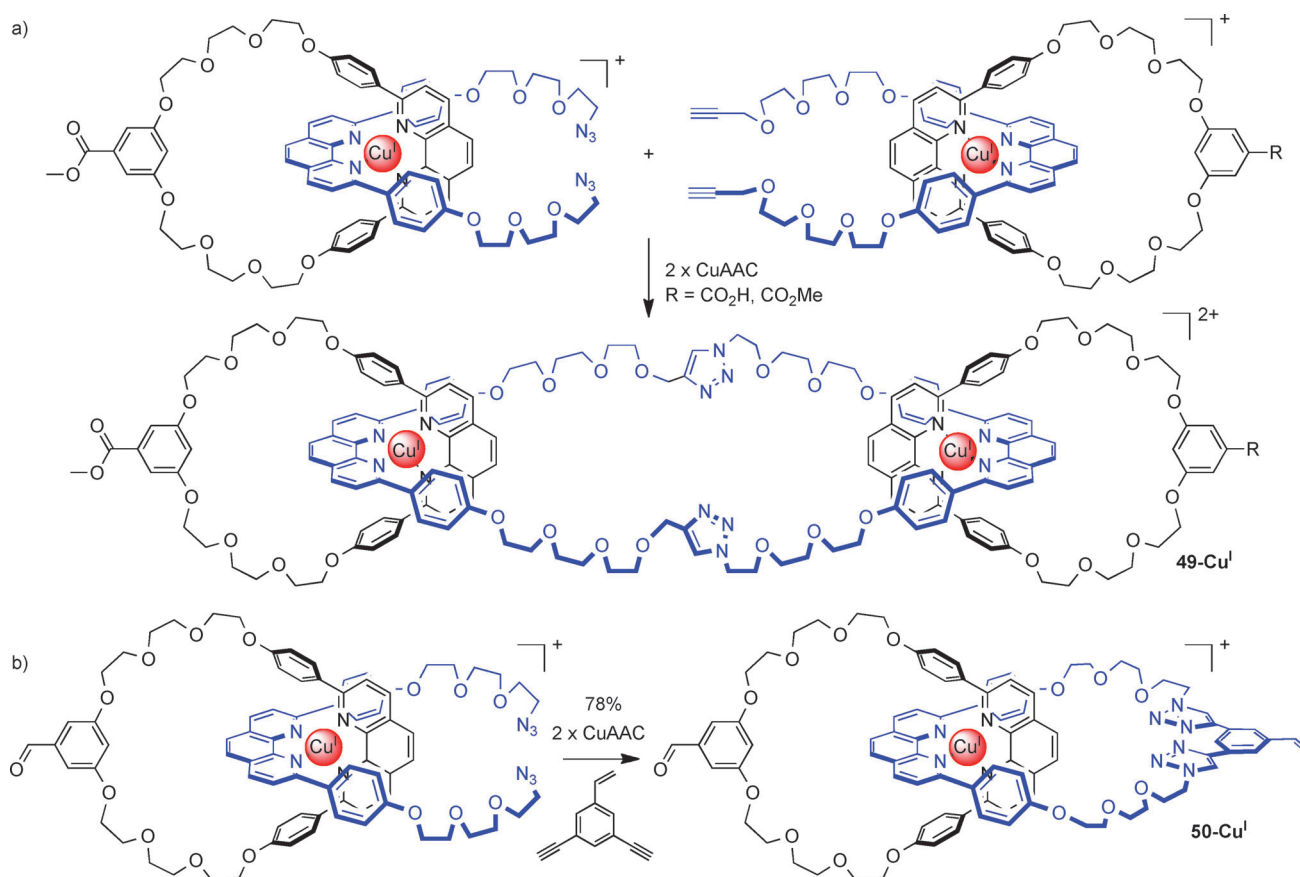


Schema 18. Sauvages „handschellenartige“ bis-makrocyclische Bausteine werden sich wegen des Prinzips der maximalen Besetzung von Bindungsstellen (siehe Abschnitt 1.2.2) quantitativ um Cu^I. Durch eine anschließende RCM wird das zweifach verflochtene Catenat **47-Cu^I** in 80% Ausbeute erzeugt.^[131]



Schema 19. Mayers „in sich selbst verfangenes [1]Rotaxan“ **48-Cu^I**, angeordnet um ein Cu^I-Templat.^[133]

Die CuAAC-Klickreaktion erwies sich als eine sehr effektive Methode zum Verschließen von Cu^I-komplexierten Pseudorotaxanbausteinen (siehe z. B. Schema 11 e).^[87,134] Diese Methode wurde von Megiatto, Schuster und Mitarbeitern zur Herstellung von mit Porphyrinen und mit [60]-Fullerenen ausgestatteten [2]Rotaxanen übernommen^[135,136] und kürzlich unter der Verwendung eines Cu^I-(dpp)₂-Kern-



Scheme 20. Die Verwendung von CuAAC-Klickreaktionen durch Megiatto, Schuster und Mitarbeiter zur Bildung von Catenanen. a) Unsymmetrische [3]Catenane wie **49-Cu^I** wurden in 65–70 % Ausbeute über drei Stufen aus den freien Liganden hergestellt.^[139] b) [2]Catenane wie **50-Cu^I** wurden mit nützlichen funktionellen Gruppen an der Peripherie in bis zu 92 % Ausbeute hergestellt.^[138]

stücks auf die Herstellung von [2]-^[137,138] und [3]Catenanen^[139] in bis zu 92 % Ausbeute erweitert (Schema 20). Dieser Ansatz ermöglichte die Herstellung unsymmetrisch funktionalisierter [3]Catenane (z. B. **49-Cu^I**) in guten Ausbeuten (65–70 % über drei Stufen)^[139] sowie von [2]Catenanen mit potenziell nützlichen funktionellen Gruppen an der Peripherie (z. B. **50-Cu^I**).^[138]

Die Gruppe von Sauvage nutzte die Effektivität der CuAAC-Reaktion zur Verknüpfung Cu^I-komplexierter Pseudorotaxane für die Herstellung komplexerer Strukturen wie z. B. einem [3]Rotaxan^[134] und einem cyclischen [4]Rotaxan (**51-Cu^I**)^[140] (Abbildung 8).

Sauvages Cu^I(dpp)₂-Templat wurde auch von anderen Arbeitsgruppen im Zusammenhang mit weniger gängigen Methoden zum kovalenten Einfang eingesetzt. Shinkai synthetisierte chirale [2]Catenane durch Anhängen von Boronsäuren an das dpp-Kernstück und ließ diese mit Kohlenhydraten reagieren.^[141] Eine Zusammenarbeit zwischen Sauvage und Stoddart erbrachte typische Templatmotive, die in ein [2]Catenat eingebaut waren, welches ein Cu^I(dpp)₂-Motiv dazu benutzte, die Liganden vor der „Zuklips“-Reaktion durch eine Alkylierung der terminalen Pyridine zur Bildung des Tetrapyridinium-Makrocyclus zu organisieren.^[142] Die Gruppe von Swager synthetisierte [2]Rotaxane über die Veresterung eines Cu^I-chelatisierten Bis(Acylchlorid)-bpy-

Bausteins.^[143] Saito erforschte die Grenzen zwischen Rotaxanen und Pseudorotaxanen, indem er mit einem Cu^I(dpp)₂-Templat und großen (33- bis 45-gliedrigen) Makrocyclen Rotaxane bildete.^[144] Sauvage und Diederich befestigten durch eine oxidative Acetylenkupplung (unter der Verwendung des Vorläufers in Schema 11 b) kovalent Fullerene und stellten so [2]Rotaxane zur Untersuchung elektrochemischer und photoinduzierter Prozesse her.^[145]

Eine interessante Eigenschaft verschlungener Moleküle ist deren Potenzial zur Bildung topologisch chiraler Strukturen.^[146] Sauvage fertigte über die Cu^I-Templat-synthese ein topologisch chirales Catenan an, dessen Chiralität auf der Unfähigkeit der Pentaethylglycolkette zum Wechsel von einer Seite des dpp-Liganden auf die andere beruht.^[147] Andere topologisch chirale Catenane^[148] wurden über die Verwendung unsymmetrischer Ringe zugänglich gemacht^[149] (z. B. **52-Cu^I**^[149a]), und klassische chirale Catenane konnten durch den Einbau asymmetrischer Kohlenstoffzentren erhalten werden,^[150] wie z. B. in **53-Cu^I** (Abbildung 9).^[150b]

Der gleiche Typ des Cu^I-komplexierten Pseudorotaxan-motivs wurde auch beim Aufbau von Catenanen und Rotaxanen eingesetzt, die für andere Koordinationsgeometrien maßgeschneiderte Ligandenbindungsstellen aufwiesen. Der Nutzen solcher Systeme liegt in ihrer prototypischen Rolle als molekulare Maschinen, denn mechanisch verbundene Kom-

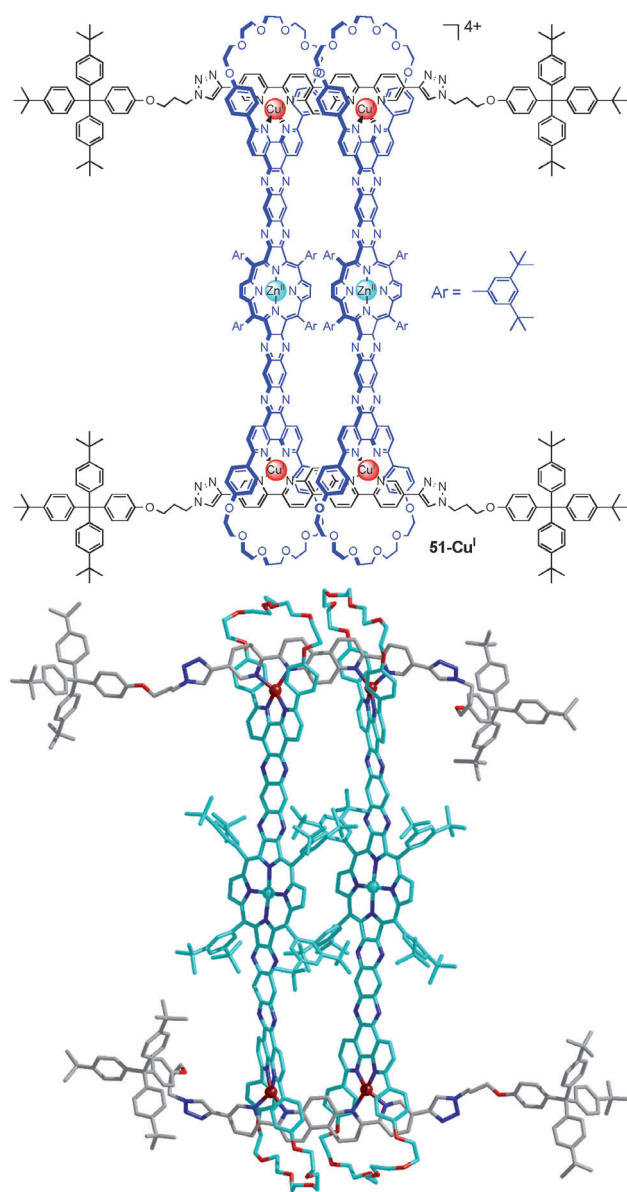


Abbildung 8. Sauvages cyclisches [4]Rotaxan **51-Cu^I**, dessen Metallzentren über lange konjugierte Liganden miteinander verbunden sind. Die vierfach abschließende CuAAC-Reaktion verlief langsam (5 Tage), aber mit hervorragender Ausbeute (95 %).^[140] Die Zn^{II}-Atome der Porphyrine sind fünffach koordiniert (unter anderem an axial angeordnete, nicht abgebildete Wassermoleküle). Der Zn^{II}-Zn^{II}-Abstand beträgt gemäß der Röntgenstruktur 8.67 Å, und das Molekül hat eine Länge von mehr als 64 Å.

ponenten können relativ zueinander weitausladende Bewegungen ausführen. Durch elektrochemisches Umschalten zwischen Cu^I und Cu^{II} wechselt die bevorzugte Geometrie des Metallions zwischen einer vierfachen tetraedrischen und einer fünffachen trigonal-bipyramidalen Koordination, was die mechanische Bewegung entweder durch Rotation des makrocyclischen Rings (wobei sich zwei Bindungsstellen an einem Ring befinden) oder durch Translation entlang des Strangs (auf dem Strang befinden sich mehrere Bindungsstellen) antreibt. Beispiele von Catenanen, in denen ein Ring in Bezug auf den anderen Ring rotieren kann (**54-Cu^I**/

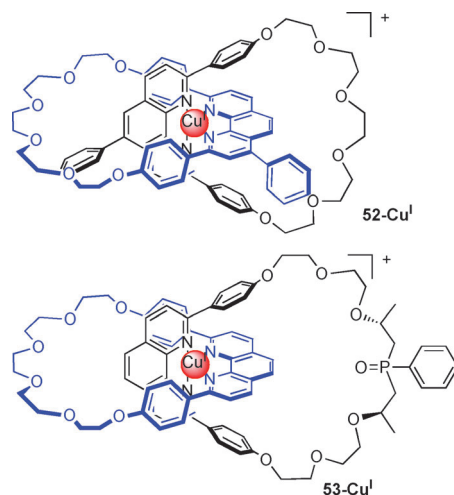


Abbildung 9. Chirale Catenane **52-Cu^I**^[149] und **53-Cu^I**^[150b] hergestellt mithilfe von Cu^I-Templat-synthesen.

Cu^{II})^[151] sowie von Rotaxanen mit zwei (**55-Cu^I/Cu^{II}**) oder drei (**56-Cu^I/Cu^{II}**) Bindungsstellen auf der Achse sind in Abbildung 10 gezeigt. Außerdem wurde ein „molekularer Muskel“ **57-Cu^I/Zn^{II}** (Abbildung 11) beschrieben, der sich als Reaktion auf eine chemische Stimulation ausdehnt oder zusammenzieht.^[153] Diese Chemie wurde anderweitig ausführlich zusammengefasst.^[2,153]

2.1.2. Templatmotiv mit zwei Cu^I-Ionen

Unter der Verwendung eines Diamins sorgfältig ausgewählter Länge und Form setzte die Gruppe von Nischke eine reversible Iminbildung zum Aufbau des Catenans **58-Cu^I** ein, welches auf einem dimetallischen Bis-Cu^I-Helicatmotiv beruht (Schema 21).^[154] Die Reduktion der Imingruppen ergab den kinetisch stabile [2]Catenanden **59**, dessen verschlungene Struktur durch massenspektrometrische Experimente belegt wurde. Die Verwendung eines flexibleren Diamins für die Iminbildung über das Cu^I-Templat führte zu einem nichtverschlungenen Makrocyclus, was wieder den entscheidenden Einfluss illustriert, den kleine Änderungen in der Struktur des Liganden auf die Bildung der mechanischen Verbindung haben können (siehe Abschnitt 1.2.2).

2.2. Trigonal-bipyramidale Geometrien

Anders als beim Cu^I(dpp)₂-Motiv müssen zwei um ein fünffach koordiniertes Metallion angeordnete Liganden zwingend unterschiedlich sein. Sauvage benutzte Zn^{II}, das Koordinationskomplexe mit vier bis sechs Donoratomen bilden kann, zum Aufbau des Catenanden **60** unter der Verwendung eines Paares bestehend aus einem dreizähligen und einem zweizähligen Liganden (Schema 22).^[155]

Die anfängliche Komplexierung des dreizähligen Terpyridin(tpy)-basierten Makrocyclus mit Zn(OTf)₂ gefolgt von der Anbindung eines zweizähligen dpp-basierten Bausteins ergab den Pseudorotaxankomplex **61-Zn^{II}**. Eine RCM gefolgt von einer Hydrierung des Olefins führte zu dem fünffach

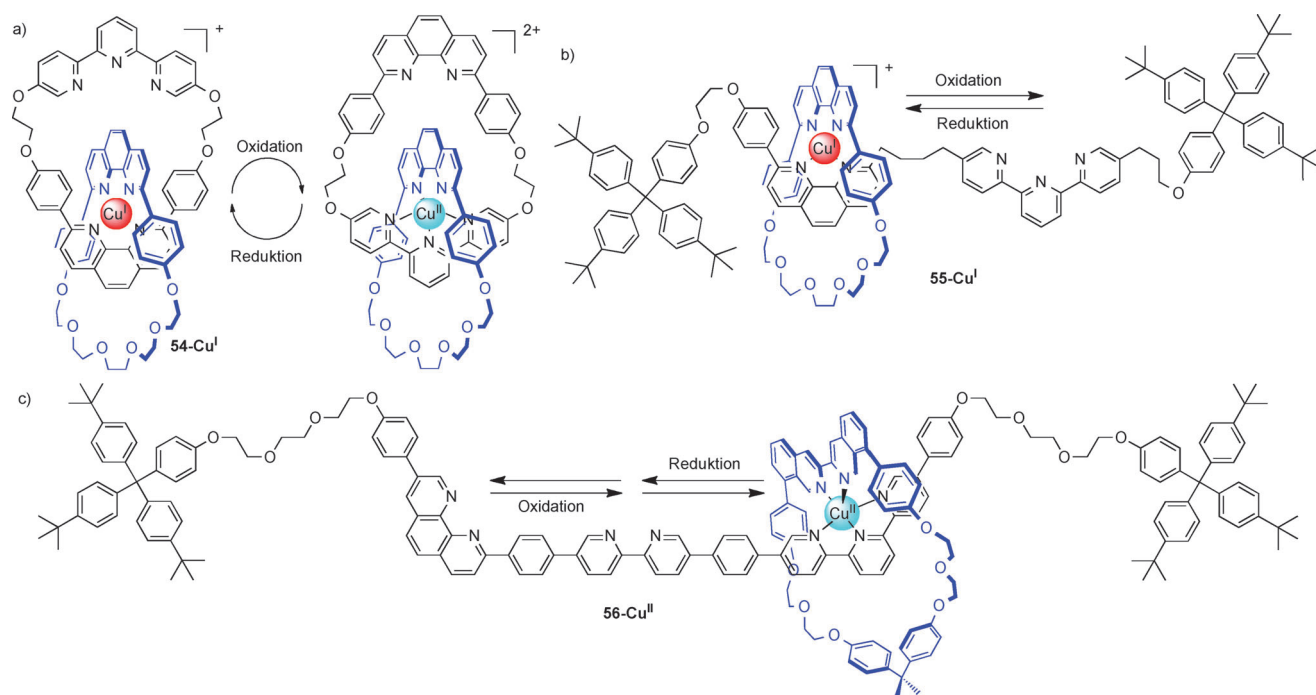


Abbildung 10. Rotaxane und Catenane der Sauvage-Gruppe, in denen die Redoxchemie von $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ zur Kontrolle der Cokoordination des Makrocyclen zwischen vier- und fünfzähligen Koordinationsarten ausgenutzt wird. a) Ein schaltbares $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -[2]Catenan **54-Cu^I**.^[151a,b] b) Ein redox-schaltbarer Transporter **55-Cu^I**.^[152a] c) Ein $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Transporter **56-Cu^I** mit drei Bindungsstellen auf der Achse, der als Reaktion auf elektronische Stimulation einen schnellen Transport zwischen den Bindungsstellen ermöglicht.^[152b] Für einen kürzlich erschienenen Aufsatz zu diesen schaltbaren Systemen siehe Lit. [2].

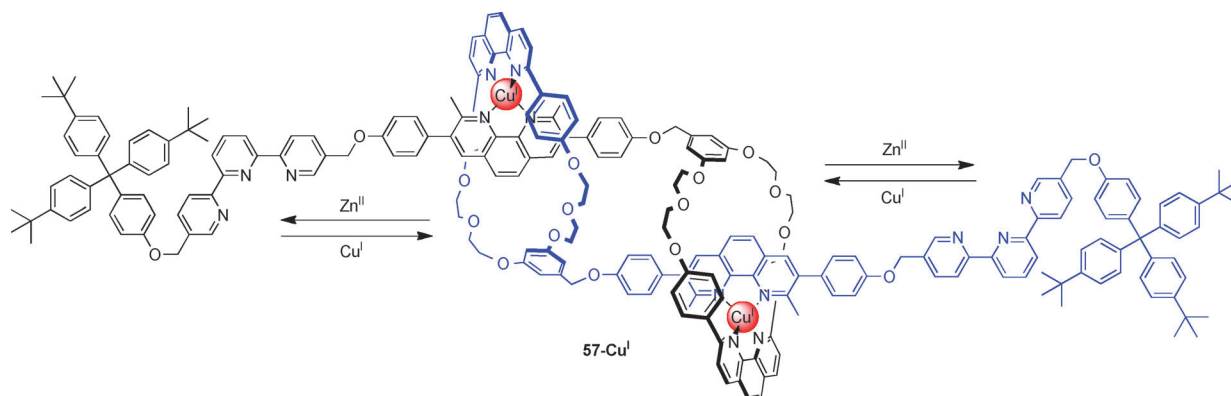
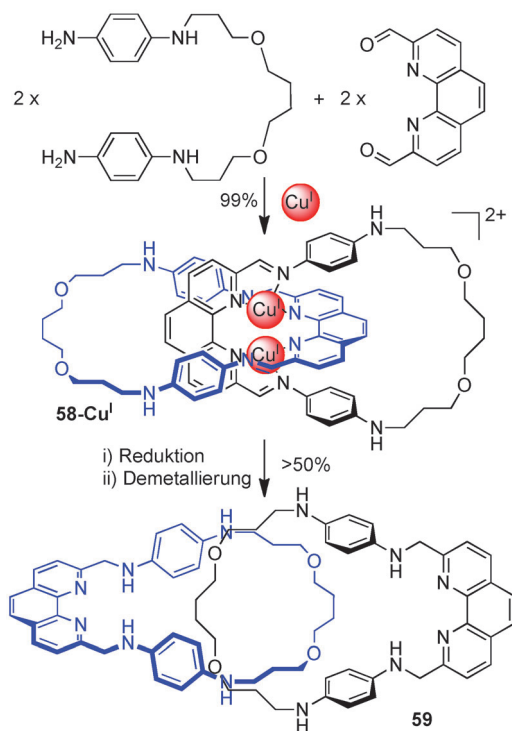


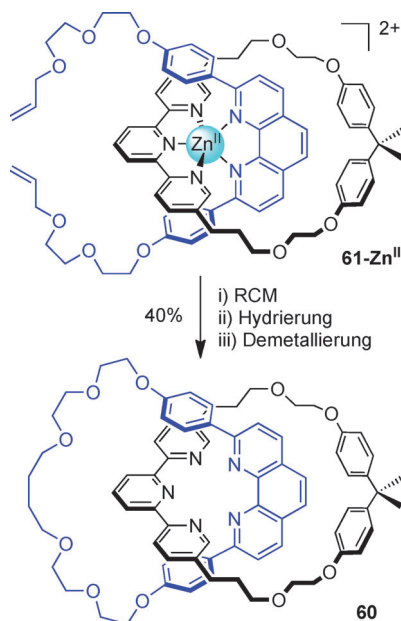
Abbildung 11. Der „molekulare Muskel“ **57-Cu^I**. Der eingefädelt Ligand kann durch eine Komplexierung des Phenanthrolinbausteins an das tetraedrische Cu^{I} in der verlängerten Form (wie hier abgebildet) oder durch Entkomplexierung und anschließende Bindung der Terpyridingruppen (und der Phenanthrolinliganden des Makrocyclen) an fünffach koordiniertes Zn^{II} in der zusammengezogenen Form festgehalten werden.^[153]

koordinierten Zn^{II} -Catenat **60-Zn^{II}**. Der metallfreie Catenand wurde durch Behandlung mit wässriger Base erhalten, und die verschlungene Struktur konnte mit Zn^{II} oder anderen einen Ligandensatz mit fünf Donoratomen unterstützenden Metallionen, wie z. B. Cu^{II} und Fe^{II} , remetalliert werden. Vor kurzem wurde Zn^{II} für ein Templat eingesetzt, mit dem aus dem klassischen dpp-Makrocyclen **19** und einem funktionalisierten tpy-Ligand ein Pseudorotaxan hergestellt wurde. Ausgehend von dieser Struktur wurde über CuAAC-Reaktionen mit geeignet funktionalisierten [3]Pseudorotaxanen ein lineares, mit zwei $\text{Cu}(\text{dpp})_2$ -Bausteinen ausgestattetes [5]Rotaxan in 75 % Ausbeute aufgebaut.^[156]

Ein weiteres Beispiel für die Verwendung von wahrscheinlich fünffach koordinierten Metallionen zur Steuerung der mechanischen Verbindung stammt aus der Gruppe von Sander. Zwei Li^+ -Ionen erhöhten die Bindungsstärke von Komponenten, die überwiegend durch π - π -Wechselwirkungen angeordnet waren, beim Aufbau eines Pseudorotaxans **62-Li^I**, das über eine RCM zu dem [2]Catenan **63** cyclisiert wurde (Schema 23).^[157] Die Röntgenstruktur des Pseudorotaxans wies vier Glycolsauerstoffatome auf, die jeweils an die Li^+ -Ionen koordinierten und außerdem eine fünfte von Wasser besetzte Koordinationsstelle. Eine Zusammenarbeit zwischen Sanders und Stoddart führte zur Verwendung dieses



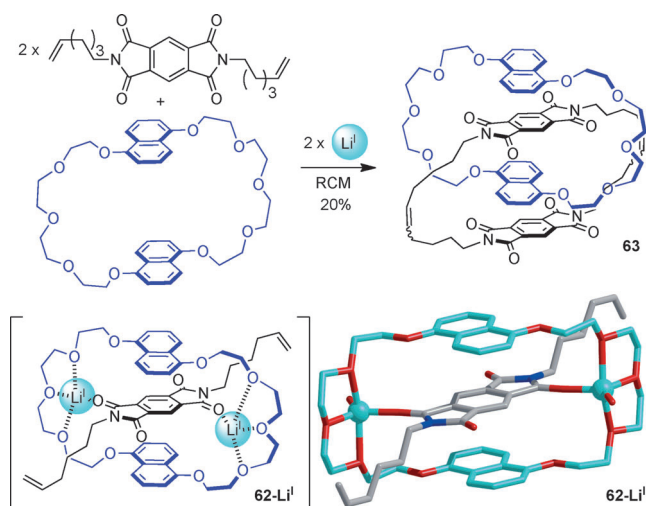
Schema 21. Nitschkes [2]Catenan **58-Cu^I**, basierend auf einem Templat mit zwei Cu^I-Ionen und aufgebaut unter thermodynamischer Kontrolle über die Bildung von Iminbindungen. Die Reduktion der Imingruppen und Abspaltung der Metallionen ergab den [2]Catenanden **59**.^[154]



Schema 22. Sauvages Synthese des [2]Catenans **60** über ein fünffach koordiniertes Zn^{II}-Ion als Templat mit tpy- und dpp-Liganden. Sowohl Cu^{II} als auch Fe^{II} bilden stabile fünffach koordinierte Komplexe mit **60**.^[155]

Motivs in der Synthese von molekularen [2]Rotaxantransportern.^[158]

Wenngleich nur wenige Beispiele verschlungener Strukturen beschrieben wurden, die über ein fünffach koordinier-



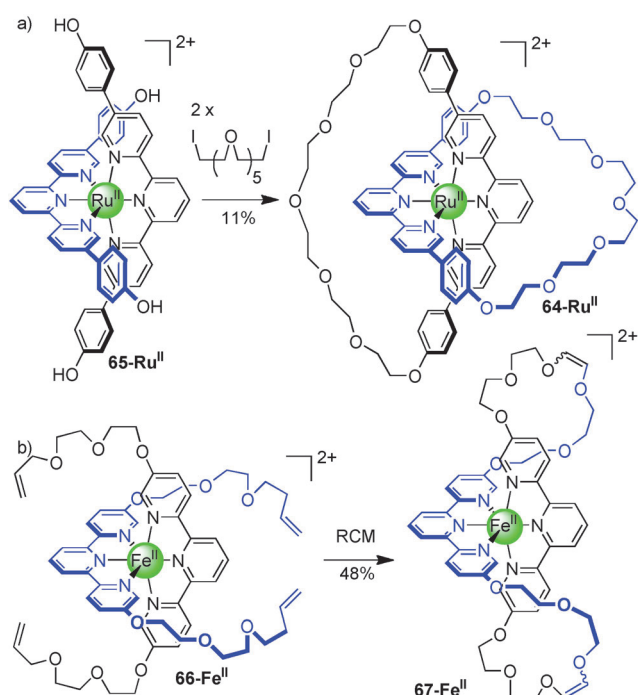
Schema 23. Sanders' Einsatz fünffach koordinierter Li^I-Ionen zur Unterstützung der Templatsynthese des [2]Catenans **63**. Zum Aufbau eines ähnlichen Catenans in 60% Ausbeute wurde ein Ligand mit verbesserten π -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen verwendet.^[157] Die abgebildete Röntgenstruktur zeigt den Pseudorotaxanvorläufer **62-Li^I**. Bemerkenswert sind die interkomponenten π - π -Wechselwirkungen (3.23 Å) im Festkörper.

tes Metallionentemplat aufgebaut wurden, sind mehrere Catenane und Rotaxane mit fünffach koordiniertem Bindungsmotiv bekannt, die über ein tetraedrisches Cu^I(dpp)₂-Motiv an einer separaten Bindungsstelle zur Steuerung der Templatsynthese hergestellt wurden. Die so erhaltenen Strukturen enthalten mehrere Erkennungsstellen an einer oder mehrerer der Komponenten, und deren unterschiedliche Koordinationseigenschaften können zum Austausch der relativen Positionen der verschlungenen Bestandteile genutzt werden (siehe Abbildung 10 und 11).^[2, 151, 152]

2.3. Oktaedrische Geometrien

2.3.1. Oktaedrischer „3+3“-Donorligandensatz

Einige der Schwierigkeiten, die durch die Verwendung eines „3+3“-Donorsatzes für die Synthese von Catenanen und Rotaxanen über Metallionentemplate entstehen, ähneln denjenigen, die für die Verwendung eines „2+2“-Donorsatzes für tetraedrisch koordinierende Template gelten: Das Vorhandensein der gleichen Anzahl an Donoratomen auf jedem Liganden bedeutet, dass die für den Aufbau heterozirkularer Catenane bzw. Rotaxane erforderliche Bildung heteroleptischer Komplexe nichttrivial ist (siehe Abschnitt 1.2.1.1). Obwohl die Idee, eine oktaedrische Koordinationsgeometrie für das Metallion zur Steuerung der Catenanbildung einzusetzen, bereits ein Jahrzehnt vor der Einführung von tetraedrischem Cu^I zu diesem Zweck vorgeschlagen wurde,^[19] wurde das erste um ein oktaedrisches Metallion aufgebaute Catenan erst 1991 von Sauvage und Ward beschrieben.^[159] Diese nutzten einen dreizähligen 5,5''-Diphenyl-tpy-Ligand zur Synthese des Catenats **64-Ru^{II}** (Schema 24a). Ein 5,5''-Substitutionsmuster wurde deswegen verwendet, weil es eine sterisch weniger gehinderte Bindungsstelle für das Metallion

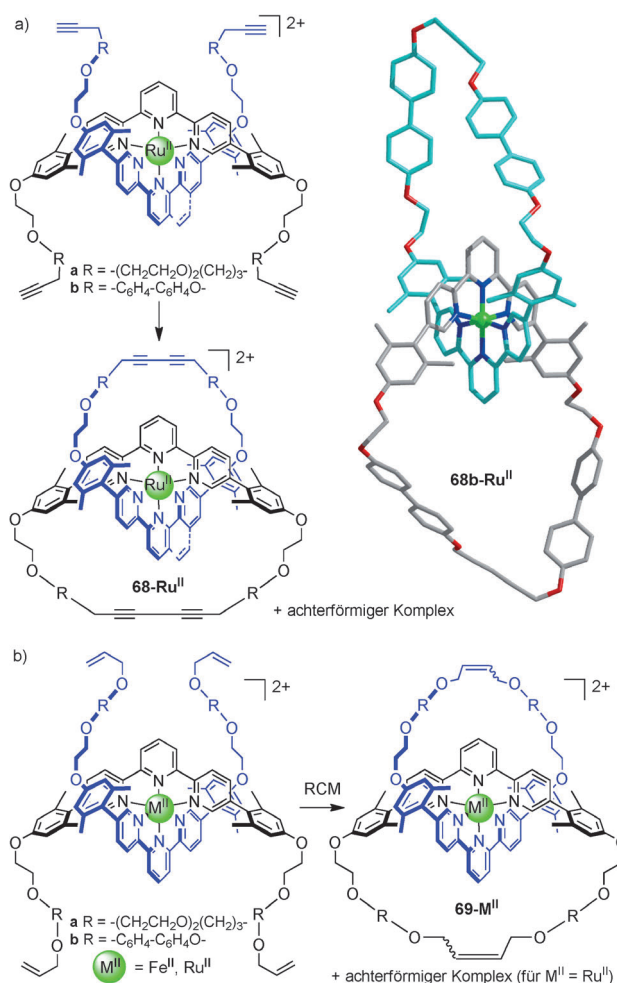


Schema 24. a) Sauvages oktaedrische Templatsynthese des Catenats **64-Ru^{II}** unter der Verwendung von Ru^{II} sowie einer Makrocyclisierung über eine Williamson-Ethersynthese des Präcatenats **65-Ru^{II}**.^[159] b) Versuche zur Verbesserung der Ausbeute durch eine Makrocyclisierung über eine RCM des Präcatenats **66-Fe^{II}** führten zum „achterförmigen“ Komplex **67-Fe^{II}**.^[160]

erzeugt als ein 6,6''-System. Eine zweifache Makrocyclisierung von **65-Ru^{II}** über eine Williamson-Ethersynthese ergab das [2]Catenat **64-Ru^{II}** in einer bescheidenen Ausbeute von 11%. Durch die Stabilität des Rutheniumcatenats wurde dessen Demetallierung unterdrückt, und Versuche zur Herstellung des labileren Fe^{II}-Analogons aus **66-Fe^{II}** durch RCM führten lediglich zur Bildung des achterförmigen Komplexes **67-Fe^{II}** (Schema 24b).^[160] Dies illustriert ein weiteres Mal (siehe Schemata 6–9) die wesentliche Rolle, die der Ligan-denbisswinkel, die Größe des Metalls und die Geometrie sowie die Wechselwirkungen zwischen den Liganden (Abschnitt 1.2.1) in der Metallionentemplatsynthese bei der Steuerung des mechanisch verbundenen Aufbaus spielen können.

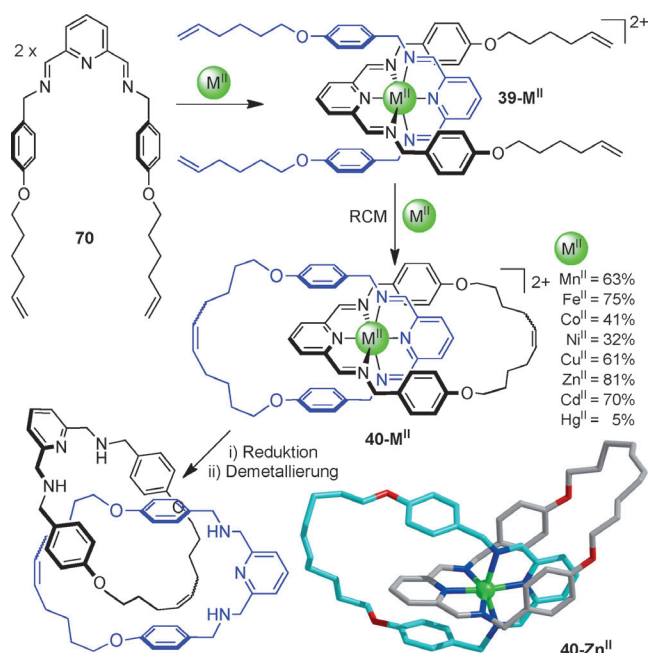
Siegel und Mitarbeiter entwickelten ein oktaedrisches Templat für die Catenansynthese, welches auf 5,5''-Manisyl-tpy- und 2-Pyridyl-phen-Liganden und Ru^{II}- oder Fe^{II}-Templaten beruht (Schema 25).^[161] Ru^{II}-Komplexe mit terminalen Olefinen oder Acetylengruppen wurden sowohl über RCM-Reaktionen als auch durch kupfervermittelte oxidative Acetylenkupplungen zu 1:2-Gemischen bestehend aus den Catenanen (**68a/69a-Ru^{II}**) und achterförmigen Komplexen cyclisiert. Der Einbau eines rigideren Biphenyllinkers (**68b/69b-Ru^{II}**) führte zu einem besseren Verhältnis (1:1) und, in Kombination mit Fe^{II} als Templation, zur Bildung eines [2]Catenans **69b-Fe^{II}** als einziges Produkt (Schema 25b).

Eine einfache Methode zur Herstellung von [2]Catenanen wurde mit einer Vielzahl zweiwertiger oktaedrischer Übergangsmetallionen entwickelt (Schema 26).^[84] Der Ligand **70**



Schema 25. Siegels Synthese von Catenanen an oktaedrischen Metallzentren unter der Verwendung von tpy-Liganden. Ein oktaedrisches Ru^{II}-Templat in Kombination mit a) einer Makrocyclisierung durch oxidative Acetylidkupplung bzw. b) RCM führte zu einem 1:2-Gemisch bestehend aus dem Catenan (**68a/b-Ru^{II}** bzw. **69a-Ru^{II}**) und den entsprechenden achterförmigen Komplexen. Bei Verwendung eines Fe^{II}-Templats mit starrerem Linkern und einer RCM-Makrocyclisierung wurde ausschließlich das Catenan **69b-Fe^{II}** gebildet.^[161] Gemäß der Röntgenstruktur von **68b-Ru^{II}** nimmt das Ru^{II}-Zentrum eine verzerrt oktaedrische Geometrie ein mit nahezu orthogonal zueinander stehenden tpy-Gruppen (79.1°).

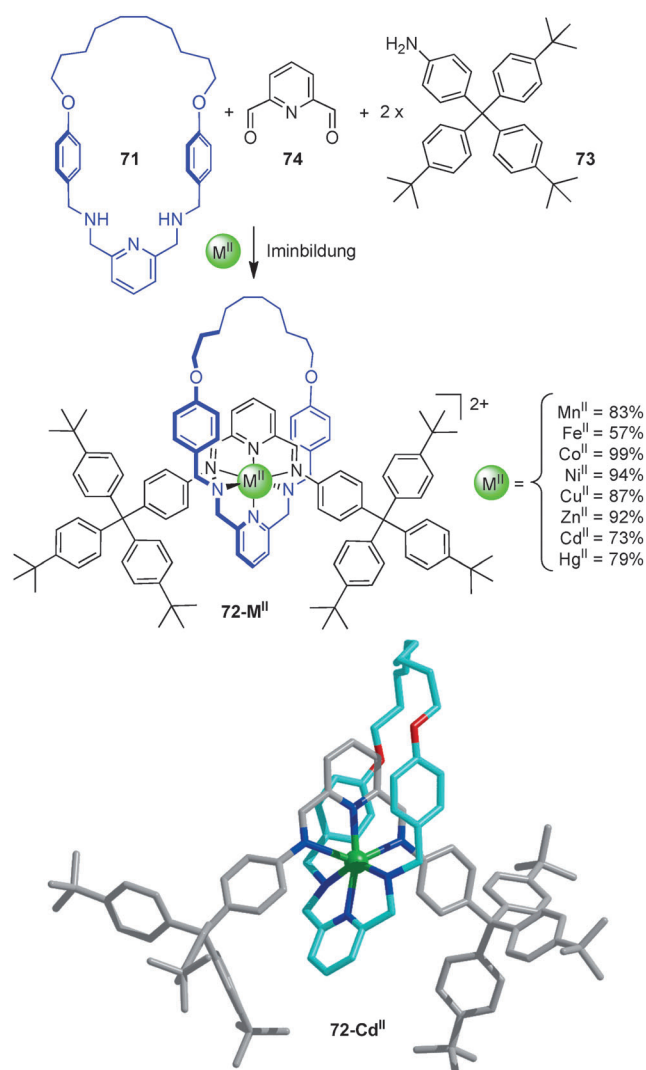
basiert auf der Struktur, die erfolgreich für den Aufbau von wasserstoffverbrückten Benzylamidcatenanen und -rotaxanen verwendet wurde.^[162] Er wurde für den Einbau eines dreizähligen 2,6-Diiminopyridinkoordinationsmotivs modifiziert, welches die Herstellung von Catenanen auf zwei verschiedenen Wegen erlaubt. Der Weg über den kinetischen Templateffekt verläuft über die Bildung des Präcatenatkomplexes **39-M^{II}**. Eine nachfolgende zweifache Macrocyclisierung durch RCM-Reaktionen zwischen den terminalen Alkinen erzeugte das [2]Catenan (**40-M^{II}**) in guten Ausbeuten. Alternativ kann der thermodynamische Templateffekt ausgenutzt werden, indem Catenate durch die reversible Bildung von Iminbindungen zwischen der Bis(benzylamin)-Kette und 2,6-Diformylpyridin in Gegenwart eines zweiwertigen Metallsalzes hergestellt werden (Schema 11d, Ab-



Schema 26. Oktaedrische [2]Catenate **40-M^{II}** mit verschiedenen zweiwertigen Metallionen, aufgebaut durch zweifache RCM-Reaktionen des Präcatenats **39-M^{II}** oder durch die Bildung von Iminbindungen (siehe Schema 11).^[84] Das Zn^{II}-Zentrum ist gemäß der Röntgenstruktur verzerrt oktaedrisch (*cis*-(N-Zn-N)-Bindungswinkel von 74.7(3)–99.7(3)° wegen der Ligandenbisswinkel), und die über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmten Ebenen der zwei Pyridinringe stehen nahezu perfekt orthogonal zueinander (89.8°). Stabilisierende π - π -Wechselwirkungen zwischen den Phenyl- und den „eingeklemmten“ Pyridylringen (Ringabstände von 3.10–3.38 Å) sind in beiden Liganden zu beobachten und spielen wahrscheinlich eine wichtige Rolle beim Aufbau der Catenane (siehe Abschnitt 1.2.2.2).

schnitt 1.2.2.2). Die Festkörperstrukturen mehrerer dieser Catenate weisen zwischen den Liganden aromatische π - π -Wechselwirkungen auf, die ein charakteristisches Merkmal von Benzylamidcatenanen und -rotaxanen sind und zur bevorzugten Anordnung verschlungener Strukturen anstelle der achterförmigen Isomere dienen (Schema 10, Abschnitt 1.2.1).

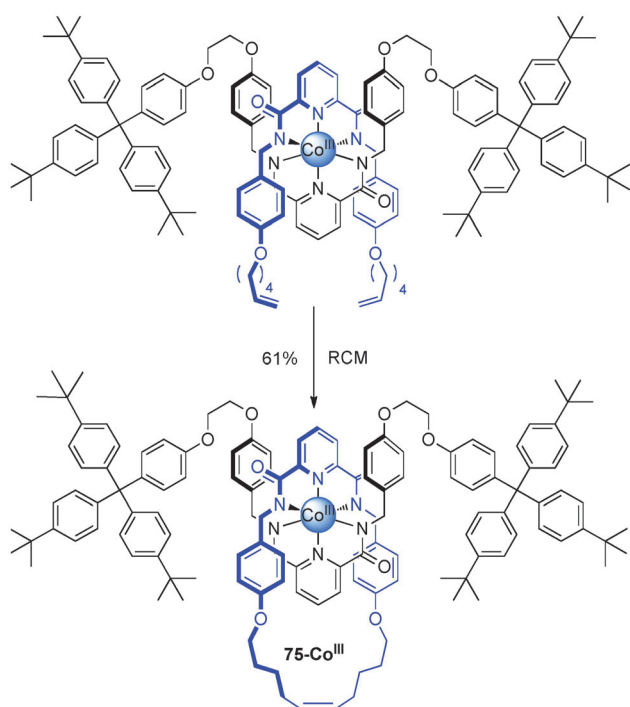
Obwohl in jedem Ligandenbaustein dieselbe Anzahl an Donoratomen vorhanden ist, konnten [2]Rotaxane mithilfe dieses Systems durch Ausnutzen des Prinzips der maximalen Besetzung von Bindungsstellen effizient hergestellt werden (Abschnitt 1.2.2.1).^[163] Unter der Verwendung eines vorgebildeten Bis(amin)-Makrocyclus **71** konnten die Rotaxane **72-M^{II}** durch die Bildung von Iminbindungen zwischen dem Anilinstopper **73** und 2,6-Diformylpyridin (**74**) in Gegenwart eines geeigneten zweiwertigen Metalls in guten bis hervorragenden Ausbeuten erhalten werden (57–99%) (Schema 27). Für den Nachweis, dass das Rotaxan thermodynamisch bevorzugt entstand, wurde der aminbasierte Makrocyclus **71** mit einem Äquivalent an Zn^{II} behandelt. Die Zugabe von zwei Äquivalenten des iminbasierten Strangs hatte die rasche Abstraktion des oktaedrischen Metallions aus dem Makrocyclus unter Bildung eines zweisträngigen Metallkomplexes zur Folge. Im Laufe von 24 h änderte sich die Produktverteilung allerdings und ergab das [2]Rotaxan **72-Zn^{II}** in quantitativer Ausbeute. Die Stabilität dieses



Schema 27. Oktaedrische auf Aminen/Iminen basierende [2]Rotaxane **72-M^{II}**, erhalten durch eine reversible Bildung von Iminbindungen und angeordnet um verschiedene zweiwertige Metallionentemplate.^[163] Wie für Cd^{II}-Komplexe üblich liegt gemäß der Röntgenstruktur des Rotaxans **72-Cd^{II}** eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie des Metalls vor mit *cis*-(N-Cd-N)-Bindungswinkeln von 68.6(2)–124.6(2)°.

[2]Rotaxans wurde den π - π -Wechselwirkungen zwischen dem Strang und dem Makrocyclus des Rotaxans zugeschrieben, die im Falle des zweisträngigen Metallkomplexes fehlten.

Mit demselben Grundgerüst gelang eine Modifizierung des Ligandensystems, welches unter der Verwendung eines 2,6-Pyridindicarboxamid-kordinierten Motivs auch mit harten, dreizähligen Metallionentemplaten wie Co^{III} funktionierte (Schema 7 und Schema 28).^[76] Das [2]Catenan **30-Co^{III}** (siehe Schema 7) und das [2]Rotaxan **75-Co^{III}** wurden entweder mithilfe eines an Co^{II} gebundenen, vorgebildeten Makrocyclus (im Falle des Catenans) oder Strangs (im Falle des Rotaxans) aufgebaut. Durch die Oxidation von Co^{II} zu Co^{III} wurden die Liganden an den entsprechenden Stellen arretiert (Co^{III} unterliegt einem sehr langsamen Ligandenaustausch), und mithilfe einer RCM wurde die verschlungene Struktur erzeugt. (Eine zweifache RCM von zwei Co^{III}-koordinierten Bis(olefin)-Liganden ergab das nichtverschlung-



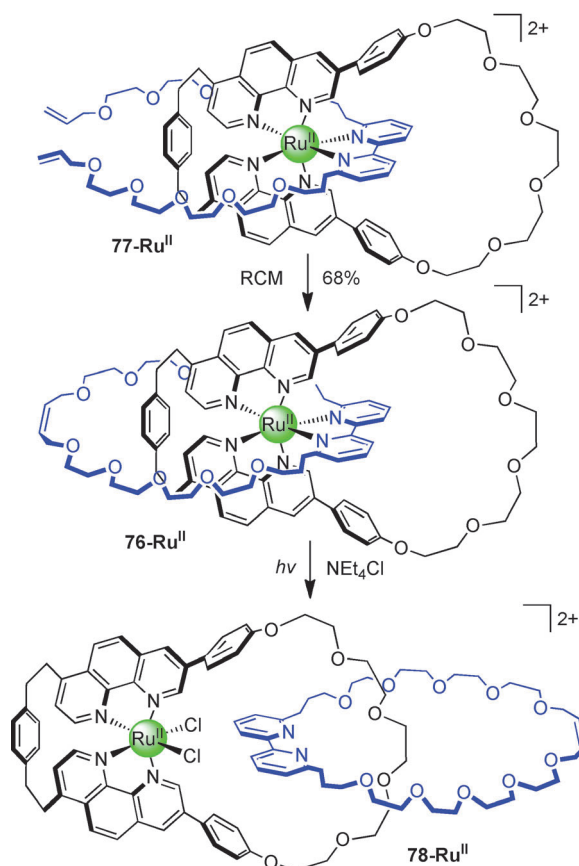
Schema 28. Co^{III} -Templatsynthese des [2]Rotaxans **75- Co^{III}** , aufgebaut durch eine Anordnung der einzelnen Bausteine um das labile Co^{II} -Zentrum herum gefolgt von einer Oxidation zu kinetisch stabilem Co^{III} .^[163] Für eine ähnliche [2]Catenatsynthese siehe Schema 7.^[76]

gene achterförmige Isomer; siehe Schema 7 in Abschnitt 1.2.2).

2.3.2. Oktaedrischer „4+2“-Donorligandensatz

Heteroleptische Komplexe (die für einen Zugang zu Rotaxanen und heterozirkularen Catenanen unerlässlich sind) sind bequem über oktaedrische Metallionen unter der Verwendung eines „4+2“-Satzes von Donoratomen an den Liganden zugänglich. Das Catenat **76- Ru^{II}** wurde in 68 % Ausbeute durch eine RCM von **77- Ru^{II}** aufgebaut (Schema 29).^[164] Im resultierenden Ru^{II} -Catenat kann der Bipyridylligand durch photochemische Anregung in Gegenwart von Chloridionen oder Acetonitril selektiv zu **78- Ru^{II}** dekomplexiert werden.^[165] Ein ähnliches System wurde durch die Methode der zweifachen Makrocyclisierung aufgebaut.^[165] Der Wechsel zu einem weniger gehinderten 4,4'-Substitutionsmuster am Bipyridylliganden ermöglichte die Herstellung eines [2]Catenats in 34 % Ausbeute mit Rh^{III} als Templatation.^[166]

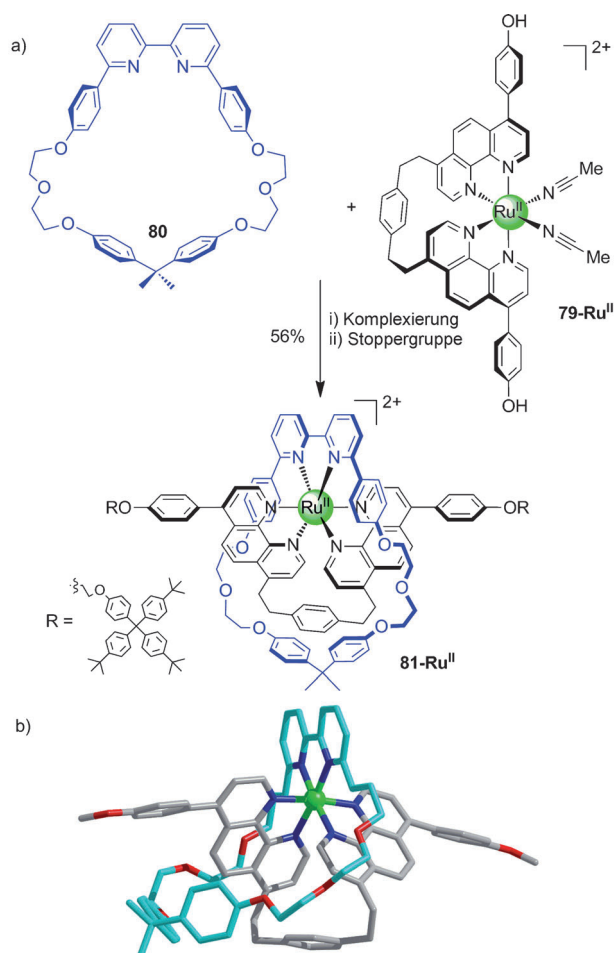
Ein ähnlicher oktaedrischer „4+2“-Donorligandensatz kam auch bei der Templatsynthese von Rotaxanen zum Einsatz (Schema 30).^[167] Der Ru^{II} -Komplex **79- Ru^{II}** wurde durch einen bipy-basierten Makrocyclus **80** komplexiert und ergab ein Pseudorotaxan, welches über eine Williamson-Ethersynthese kovalent eingefangen wurde und so das [2]Rotaxan **81- Ru^{II}** in 56 % Ausbeute ergab.^[167] Ebenso wie in dem Catenansystem^[164b] konnte die Dekomplexierung des bipy-Makrocyclus vom Metallzentrum photochemisch erreicht werden.



Schema 29. Sauvages oktaedrisches „4+2“-Motiv mit Ru^{II} als Templat. Eine RCM des Präcatenats **77- Ru^{II}** ergibt das [2]Catenat **76- Ru^{II}** in 68 % Ausbeute.^[164b] Behandlung von **76- Ru^{II}** mit einer Chloridquelle und Bestrahlung führt zum [2]Catenan **78- Ru^{II}** .^[165] Ein ähnliches [2]Catenan, das über einen Ringschluss durch eine zweifache RCM gebildet wurde, entstand in 46 % Ausbeute.^[165]

2.3.3. Oktaedrischer „2+2+2“-Donorligandensatz

Die Verflechtung von drei Strängen um ein einziges Metallionentemplat (siehe Schema 3 c für dreisträngige Helicate) eröffnet die Möglichkeit zum Aufbau zweifach eingefädelter Rotaxane und anderer komplexer verschlungener Architekturen. Die ersten Untersuchungen an solchen Metallionentemplatsystemen wurden von der Gruppe von Sauvage anhand von Bisochinolinliganden durchgeführt (Schema 31).^[168] Diese Systeme weisen einen mit dem dpp-System vergleichbaren Bisswinkel auf, ihre Form führt aber mit einem ausreichend großen Makrocyclus zu einer geringeren sterischen Hinderung um das Metallzentrum herum.^[152l,m,169] Dies ermöglichte einem oktaedrischen Metallion, an drei zweizählige Bisochinolinliganden zu koordinieren, davon ein Makrocyclus (**82**) und zwei acyclische Liganden (**83**), wodurch der zweifach eingefädelte „2+2+2“-Komplex **84- M^{II}** (mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}^{\text{II}}$ oder Co^{II}) erzeugt wurde (Schema 31).^[168] Eine Derivatisierung der Azidfunktionen der eingefädelten Achsen mit sterisch anspruchsvollen Gruppen über eine CuAAC-Reaktion ergab das [3]Rotaxan **85- M^{II} / M^{III}** . Obwohl die Metallkomplexe **85- Fe^{II}** und **85- Co^{III}** extrem stabil sind, dissoziieren diese Verbindungen bei der

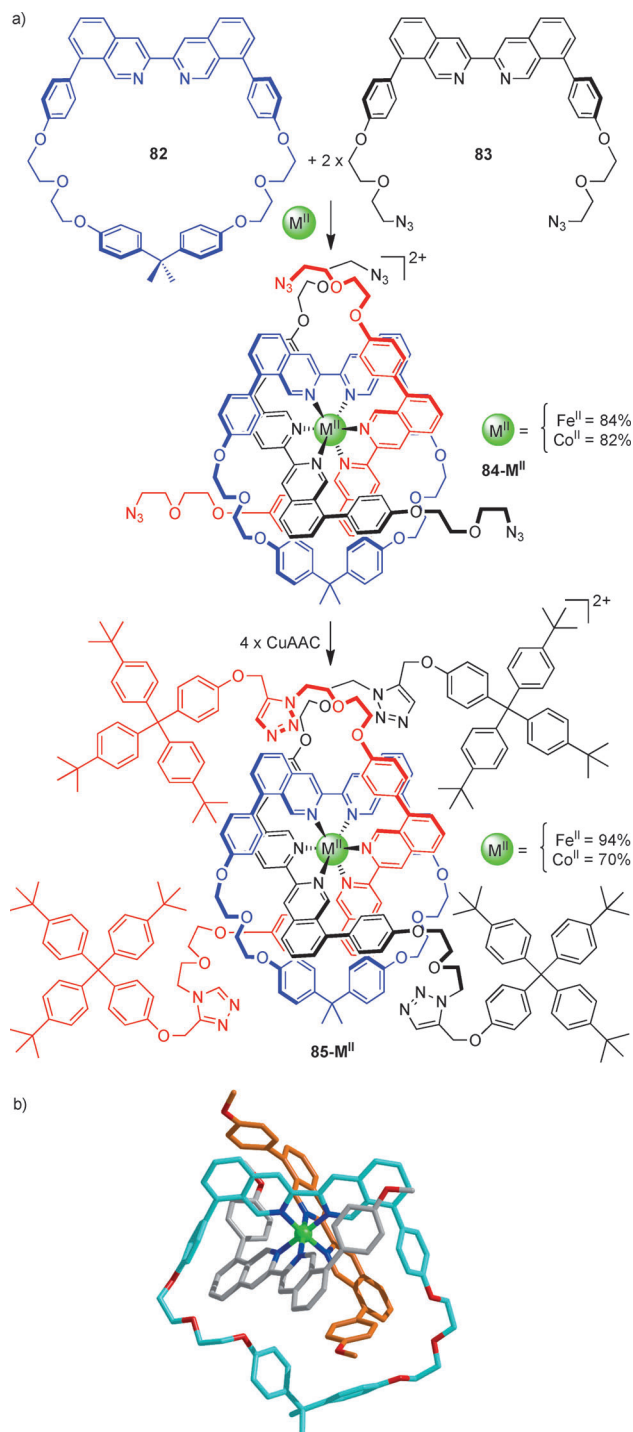


Schema 30. a) Sauvages oktaedrischer „4+2“-Aufbau des Rotaxans **81-Ru^{II}**. Der Strang **79-Ru^{II}** enthält zwei phen-Bausteine und der Makrocyclus **80** einen bipy-Baustein zur Koordination an ein oktaedrisches Metallion. Der Makrocyclus kann photochemisch (quantitativ) vom Metallzentrum verdrängt werden.^[167] b) Röntgenstruktur eines verwandten Ru^{II}-Pseudorotaxans (R = Me). Alle Bindungswinkel und -längen ähneln in dieser Koordination denjenigen von [Ru(phen)₂(bpy)](PF₆)₂ (CSD-Code UCUSIV), was darauf hindeutet, dass die eingefädelt Struktur relativ spannungsfrei ist.^[167a]

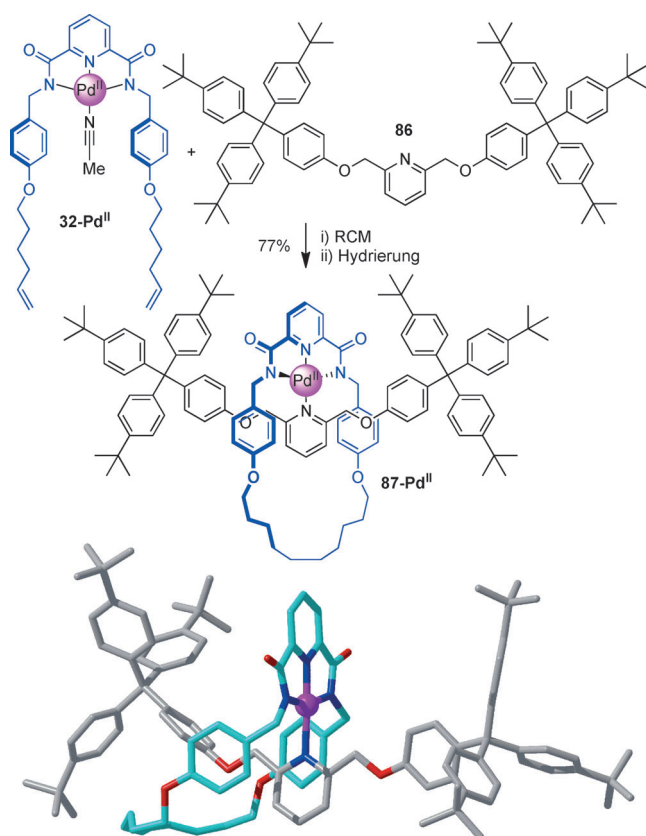
Demetallierung langsam, was zeigt, dass die sterisch anspruchsvollen Gruppen nicht groß genug für eine Unterdrückung des Entfädelns sind.

2.4. Quadratisch-planare Geometrien

Ein „3+1“-Donorligandensatz^[77] bildet zwingenderweise heteroleptische Komplexe, und der sterische Anspruch des dreizähligen Liganden kann zur Bildung von Überkreuzungspunkten für die Orientierung des einzähligen Liganden aus der Ebene der Donoratome heraus in einem quadratisch-planaren Koordinationskomplex ausgenutzt werden. Dies wiederum kann zur Erzeugung einer dreidimensionalen verschlungenen Struktur aus einem zweidimensionalen Template dienen. Ein dreizähliger Pyridin-2,6-dicarboxamid-Ligand wurde mit Pd^{II} komplexiert, wodurch **32-Pd^{II}** entstand



Schema 31. a) Die Bildung eines dreifach verflochtenen Komplexes eines Bischinolinliganden mit Fe^{II} bzw. Co^{II} ermöglicht die Synthese des zweifach eingefädelten [3]Rotaxans **85-M^{II}**.^[168] Im Falle von M = Co^{II} wird das Metall zunächst zu kinetisch inertem Co^{III} oxidiert, bevor die Klick-Reaktion stattfindet.^[168b] b) Röntgenstruktur eines verwandten Co^{III}-haltigen Pseudorotaxans, in dem die Bindungswinkel eine geringe Abweichung von einer ideal oktaedrischen Koordination aufweisen, was darauf hindeutet, dass die zweifach eingefädelte Struktur nicht sonderlich sterisch überfrachtet ist (die *cis*-N-Co-N-Bindungswinkel, 83.8(3)–95.1(3)°, weichen um weniger als 1.3° von den entsprechenden Winkeln in [Co(bpy)₃](ClO₄)₃·2 H₂O ab (CSD-Code: FIXKUT)).^[168]



Schema 32. Das [2]Rotaxan **87-Pd^{II}**, angeordnet um ein quadratisch-planares Pd^{II}-Templat durch eine RCM.^[170] Bemerkenswert sind die interkomponenten π - π -Wechselwirkungen im Festkörper. Die „abgeknickte“ Konformation des benzylichen Makrocyclus hat zur Folge, dass ein 2,6-disubstituierter Pyridylstrang zur Rotaxanbildung notwendig ist (ein 3,5-disubstituierter Strang bildet einen nichtverschlungenen astförmigen Komplex). Die Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum ähnelt derjenigen der in Schema 9 gezeigten Struktur.

(Schema 32). Substitution des Acetonitrilliganden mit einem 2,6-substituierten pyridinbasierten Strang **86** führte zur Bildung eines Prärotaxans, das infolge einer RCM und Hydrierung des so erhaltenen Olefins das [2]Rotaxan **87-Pd^{II}** in 77 % Ausbeute ergab.^[170] Die Kristallstruktur von **87-Pd^{II}** belegt die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie des Pd^{II}-Templats, und die Konformation des Makrocyclus offenbart die Gründe für einige Feinheiten des Ligandendesigns. Das 2,6-Substitutionsmuster des Pyridinbausteins des Strangs ist für die Bildung des verschlungenen Produkts unumgänglich, da mit einem 3,5-Substitutionsmuster die Makrocyclisierung bevorzugt ohne Einkreisung des Strangs abläuft und ein nichtverschlungener Ring-auf-Strang-Komplex gebildet wird. Die Einschränkungen auf die Freiheitsgrade der einzelnen Bestandteile verschlungener Moleküle zwingen die funktionellen Gruppen oft in ungewöhnliche Positionen. Das demetallierte [2]Rotaxan **87**^[170] wurde zur Demonstration von Bindungsmotiven wie z. B. gabelförmigen Pyridin-Amid-Pyridin-Wasserstoffbrücken genutzt, die in nichtverschlungenen Strukturen entweder gar nicht zu beobachten oder instabil sind.^[171] Unter der Verwendung der gleichen Grundstruktur für die Liganden sowie das Templat konnten [2]Catenane synthetisiert werden, allerdings war eine vorherige Bildung

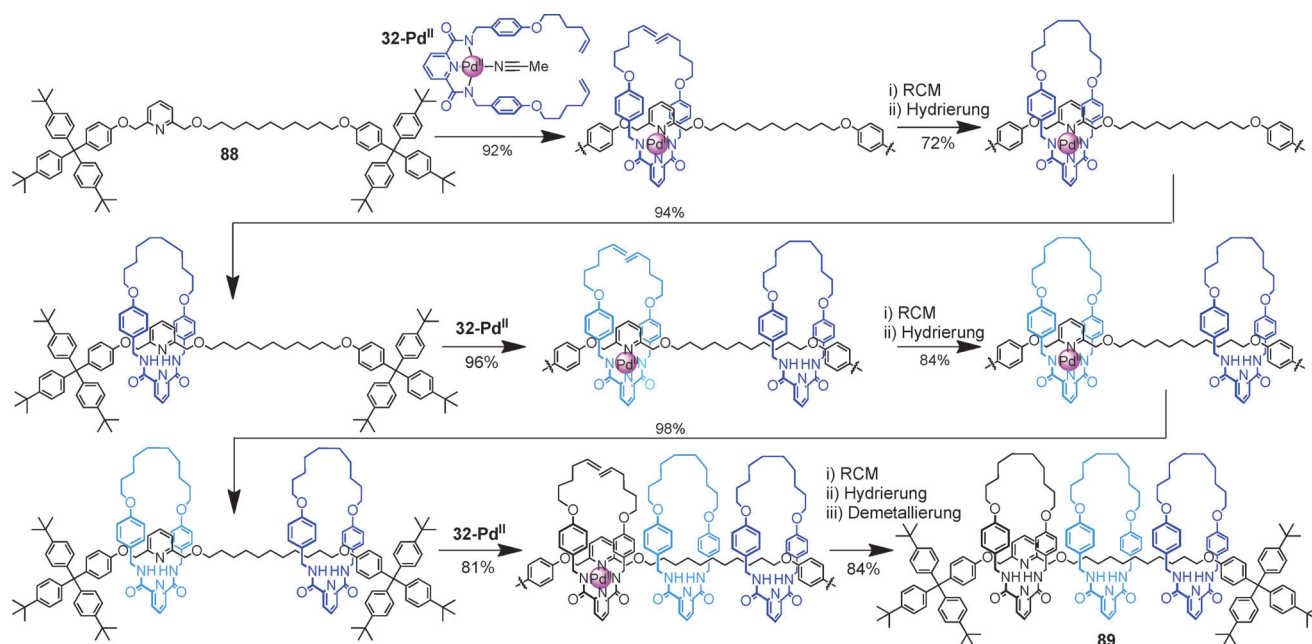
des einzähligen Makrocyclus erforderlich (siehe Schema 9, Abschnitt 1.2.2.1).^[78]

Ähnliche, auf derselben „3+1“-Methode basierende [2]Rotaxansynthesen wurden später von Takata und Hirao beschrieben^[172] und in jüngerer Zeit von Chiu,^[173] der die gleiche Art eines Pd^{II}-haltigen Makrocyclus verwendete. In beiden Fällen wurde das Vorläufermolekül, das Pseudorotaxan, durch eine Reaktion zwischen sterisch anspruchsvollen Isocyanatbausteinen und den terminalen Hydroxygruppen des Strangs verschlossen. Eine spätere Veröffentlichung zeigte, dass das Pd^{II}-Zentrum dazu fähig war, schrittweise Isomerisierungsreaktionen von Propargyl- bzw. Allylurethangruppen innerhalb des Strangs zu katalysieren, wodurch diese zu Oxazolidonen bzw. Oxazolidinonen umgewandelt wurden.^[174]

Die herausragende kinetische Stabilität der Pd^{II}-Komplexe macht dieses Templat besonders vielseitig. Die heteroleptischen Präcatenat- und Pseudorotaxankomplexe sind stabil genug für eine Reinigung durch Säulenchromatographie, was bedeutet, dass dieses Templatmotiv in einer Weise eingesetzt werden kann, wie es für dynamische Komplexe von Metallionen unmöglich ist.

Die robuste Natur der quadratisch-planaren Pd^{II}-Komplexe wurde bei der Synthese von Rotaxanen mit mehreren Ringen durch den wiederholten Gebrauch derselben Templatstelle auf der Achse **88** genutzt (Schema 33).^[175] Die Makrocyclen wurden auf iterative Weise durch die folgenden Schritte zugefügt: 1) Komplexierung der Pyridingruppe des Strangs oder Rotaxans an **32-Pd^{II}**; 2) Makrocyclisierung über eine RCM zur mechanischen Arretierung eines zusätzlichen Makrocyclus auf den Strang; 3) Demetallierung zur Erzeugung der metallfreien Pyridinkoordinationsstelle. Durch eine dreimalige Wiederholung dieses Ablaufs wurde das [4]Rotaxan **89** erzeugt. Prinzipiell ist der einzige limitierende Faktor bei der Synthese von Rotaxanen höherer Ordnung die Länge des Strangs.^[176] Dieses Konzept wurde dahingehend erweitert, dass die Sequenzen in Rotaxanen kontrolliert isomerisiert wurden, indem konstitutionell unterschiedliche Makrocyclen sequentiell in beliebiger Reihenfolge zum Strang gegeben wurden (**90a** und **90b**, Abbildung 12).^[177]

Der Einbau eines zweiten Heterocyclus in den Strangbaustein in Form eines 2,6-disubstituierten Dimethylaminopyridins (DMAP) ermöglichte die Synthese eines protonen-angetriebenen molekularen Transporters (Schema 34).^[178] Unter neutralen Bedingungen befindet sich der Pd^{II}-Makrocyclus bevorzugt am basischeren Heterocyclus (**DMAP-91-Pd^{II}**), nach Protonierung und Erhitzen auf 110°C verlagert sich der Makrocyclus jedoch an den weniger basischen Pyridinbaustein (**Py-91-Pd^{II}**). Behandlung mit Base und Erhitzen stellt die ursprüngliche Gleichgewichtsposition des bevorzugt an die DMAP-Bindungsstelle koordinierten Makrocyclus wieder her. Molekulare Transporter der zweiten Generation, die auf einem Makrocyclus mit unterschiedlichen sterischen Einschränkungen um das Metallzentrum beruhen, führten zu einer schnelleren Dynamik und einer höheren Positionselektivität sowohl in der protonierten als auch in der neutralen Form des Rotaxans.^[179]



Schema 33. Synthese des [4]Rotaxans **89** durch wiederholten Gebrauch einer einzigen Bindungsstelle des Templats auf der Achse. Der Aufbau erfolgt durch ein iteratives Verfahren bestehend aus 1) Komplexierung, 2) Makrocyclisierung, 3) Demetallierung mit n -facher Wiederholung zum Aufbau von n eingefädelten Ringen.^[175]

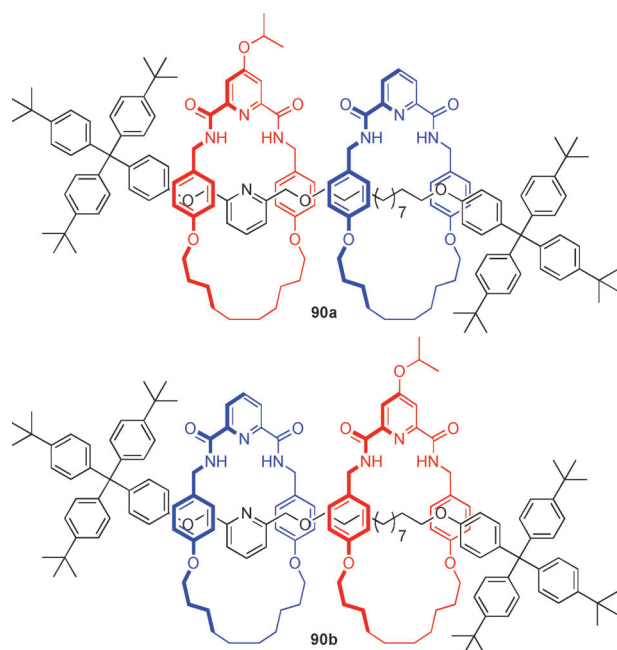
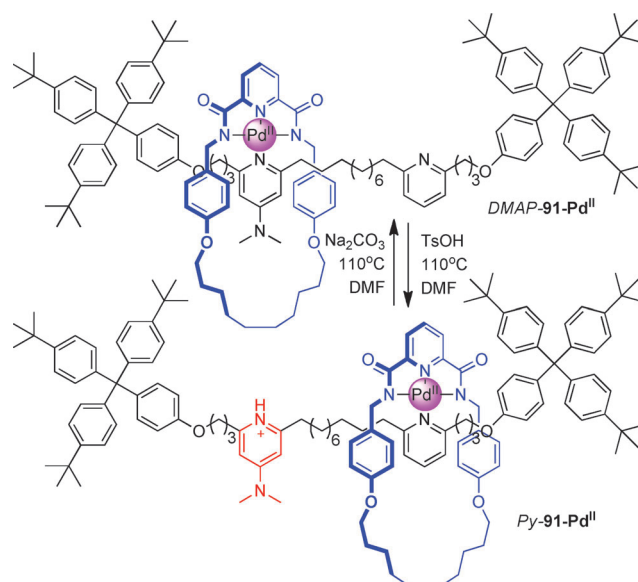


Abbildung 12. Sequenzisomerie in [3]Rotaxanen. Die Diastereomere **90a** und **90b** sind konstitutionell identisch mit Ausnahme der relativen Positionen der verschiedenen Makrocyclen auf dem Strang. Die Sequenz wird durch die Reihenfolge der Zugabe der Ringe zum Strang bestimmt.^[177]

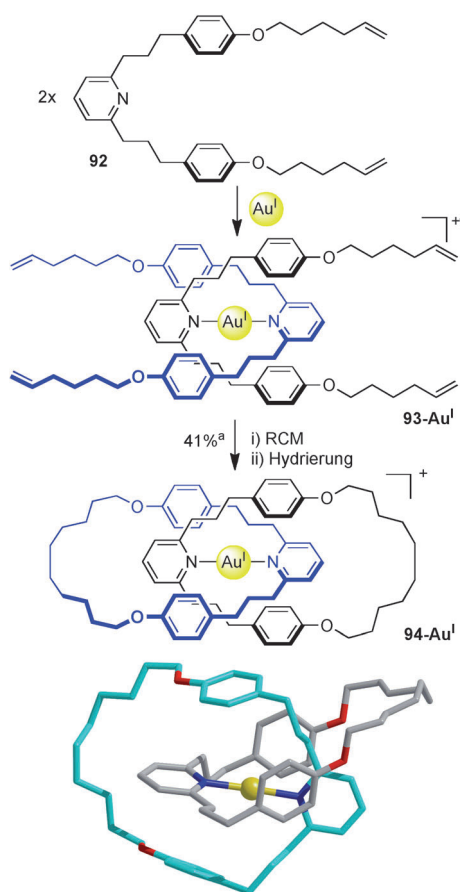
2.5. Lineare Geometrien

Die eindimensionale lineare Koordinationsgeometrie von Au^{I} wurde für den Templataufbau verschlungener Architekturen verwendet (Schema 35).^[180] Ein einzähniger Pyridinligand (**92**) koordiniert mit einer Stöchiometrie von 2:1 an Au^{I} und bildet so **93-Au^I**. Eine RCM gefolgt von Hydrierung



Schema 34. Ein bistabiler molekularer Transporter **91-Pd^{II}**.^[178] In Abwesenheit von Säure koordiniert das Pd^{II} -Zentrum bevorzugt an den stärker bindenden Ligand DMAP. Durch Zugabe von Säure wird selektiv die basischere Position des DMAP protoniert und der Makrocyclen an die freie Bindungsstelle des Pyridins verdrängt.

ergab das [2]Catenan **94-Au^I** in 41 % Ausbeute, wobei die Effizienz der Catenanbildung durch beim Aufstapeln der Liganden herrschende interkomponente Wechselwirkungen gefördert wurde. Die Röntgenstruktur des Au^{I} -[2]Catenats belegt die annähernd lineare Pyridin-Au^I-Pyridin-Koordinationsgeometrie. Darüber hinaus konnten Rotaxane über einen statistisch heteroleptischen Au^{I} -Komplex bestehend aus **92** und einem geeigneten Ligandenstrang hergestellt werden.



Schema 35. Die lineare Koordinationsgeometrie von Au^{I} ermöglicht die Synthese von Catenanen (oben) und Rotaxanen.^[180] Der N-Au-N-Winkel des Au^{I} -Catenats **94-Au^I** ist gemäß der Röntgenstruktur annähernd linear ($175.3(3)^\circ$). Bemerkenswert sind außerdem die verschobenen interkomponenten π - π -Wechselwirkungen. [a] Die Ausbeute ist auf den freien Liganden **92** bezogen.

3. Aktivtemplatsynthese

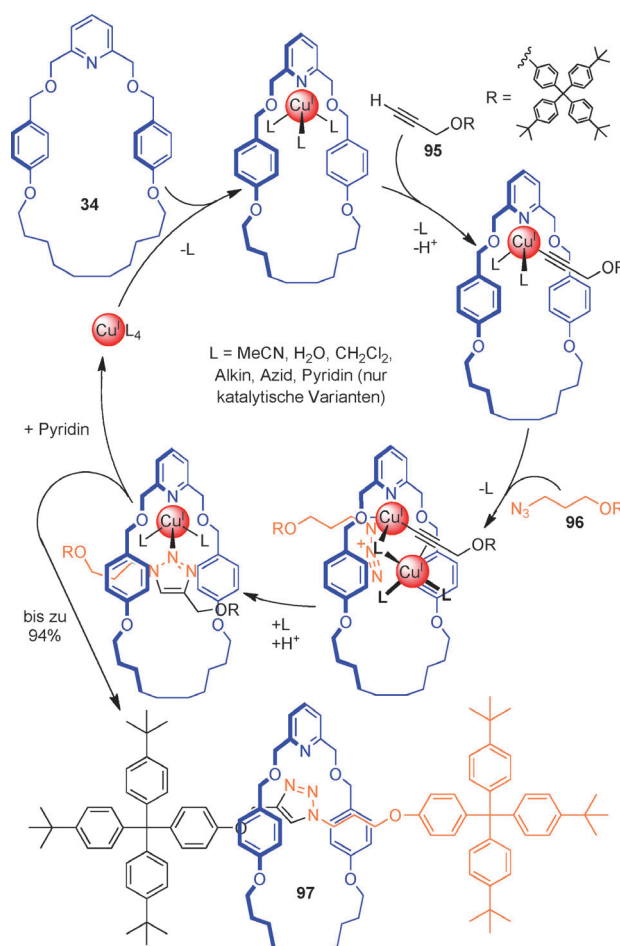
Das Hauptmerkmal der Aktivtemplatsynthese^[100] ist, dass – im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Systemen – das Metall beim Aufbau der verschlungenen Strukturen eine Doppelrolle spielt, indem es sowohl als Templat zum Verflechten oder Einfädeln der einzelnen Bausteine als auch als Katalysator zum kovalenten Einfang des verschlungenen Produkts dient. Im Unterschied zu den passiven Metalltemplatmethoden sind für die Verschlingung nicht zwangsläufig an jedem der Bausteine permanente Erkennungsmotive erforderlich (d.h., der Aufbau kann spurlos erfolgen) und das Templat kann oftmals in substöchiometrischen Mengen eingesetzt werden. Eine rasch wachsende Zahl verschiedener metallkatalysierter Reaktionen erwies sich als für die Aktivtemplatsynthese von Rotaxanen und Catenanen geeignet, einschließlich der Kupfer(I)-katalysierten Cycloaddition von terminalen Alkinen an Azide (die CuAAC-Klickreaktion), den palladium- und kupferkatalysierten Homo- und Heterokupplungen von Alkinen sowie den palladiumkatalysierten oxidativen Heck-Kupplungen und den Michael-Additionen. Außer zum Aufbau einfacher verschlungener Strukturen wurde diese Synthesestrategie

auch zur Konstruktion von schaltbaren molekularen Transportern mit schwachen interkomponenten Wechselwirkungen verwendet (eine Voraussetzung für einen schnellen Transport), und um Einblick in die Mechanismen übergangsmetallkatalysierter Reaktionen zu erhalten.

3.1. Kupfer(I)-katalysierte Aktivtemplat-Azid-Alkin-1,3-Cycloadditionen

3.1.1. [2]- und [3]Rotaxane

Die erste Aktivtemplatsynthese wurde im Jahr 2006 beschrieben. Hierbei wurde eine Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-1,3-Cycloaddition (CuAAC) zur Erzeugung von Rotaxanen aus dem Makrocyclus **34** eingesetzt, der sich durch einen einzähnigen Pyridinbaustein, einen alkinfunktionalisierten „Stopper“ **95** und einen azidfunktionalisierten „Stopper“ **96** auszeichnet (Schema 36). Mit einer stöchiometrischen Menge Cu^{I} wurde das [2]Rotaxan **97** in bis zu 94 % Ausbeute gebildet.^[101] Variationen des Verbindungsmotivs im Makrocyclus zeigten, dass auf diese Weise entweder ein- oder zweizählige macrocyclische Liganden [2]Rotaxane bilden konnten,^[181] und durch Zugabe von Pyridin konnte das

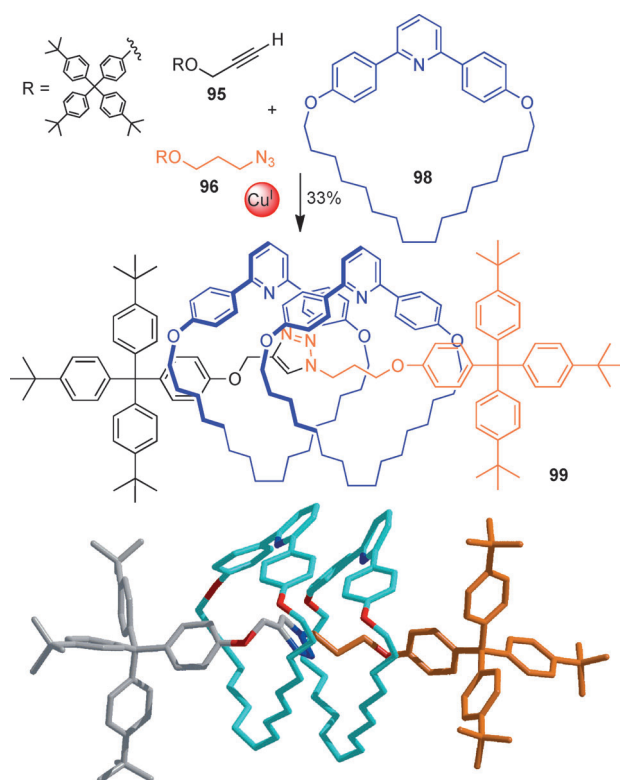


Schema 36. CuAAC-Aktivtemplatreaktion des Makrocyclus **34**, des Alkins **95** und des Azids **96** zur Bildung des [2]Rotaxans **97** in Gegenwart stöchiometrischer (94 % Ausbeute an **97**) und substöchiometrischer (20 mol % Cu^{I} , 82 % Ausbeute an **97**) Mengen an Cu^{I} .^[101]

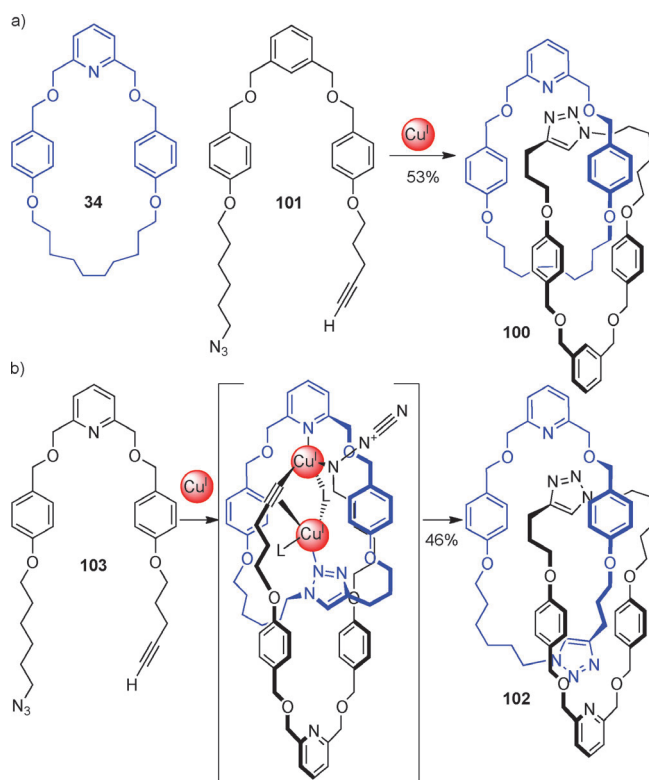
Metall im Laufe der Reaktion rezykliert werden (82% Ausbeute mit nur 20 Mol-% an Cu^{I}), was eine katalytische Variante des Aktivtemplataufbaus eröffnet. Sowohl die stöchiometrische als auch die katalytische Variante der Reaktion wurden zur Synthese komplexerer molekularer Zwei-Stationen-Transporter eingesetzt, in denen die Dynamik der Translokation des Makrocyclus durch Ligandenaustausch über eine Koordination an verschiedene Metallionen kontrolliert werden konnte (schnelle Hin- und Herbewegungen werden mit Cu^{I} beobachtet, langsame mit Pd^{II}). Unter den Bedingungen der Aktivtemplatreaktionen, die sich durch ein hohes Verhältnis von Makrocyclus (**98**): Cu^{I} auszeichnen, wurde unerwarteterweise das [3]Rotaxan **99** (zwei Makrocyclen auf einem Strang mit einem einzigen Triazolring) gebildet (Schema 37). Dies belegt, dass unter diesen Bedingungen der Mechanismus der Cu^{I} -katalysierten Cycloaddition von terminalen Alkinen an Azide ein reaktives Intermediat mit mindestens zwei Metallionen einschließt.

3.1.2. [2]Catenane

Die Aktivtemplatsynthese von [2]Catenanen über die CuAAC-Reaktion kann entweder durch eine Makrocyclisierung um einen vorgebildeten Makrocyclus erreicht werden (Schema 38a) oder durch die Bildung beider Ringe im Laufe der Reaktion (Schema 38b).^[182] Letztere Herangehensweise ist besonders anspruchsvoll, da das Metall die Bildung von



Schema 37. CuAAC-Aktivtemplatreaktion mit dem Makrocyclus **98**. Bei hohen Verhältnissen von Makrocyclus:Kupfer wird das [3]Rotaxan **99** gebildet (33% Ausbeute). Die Röntgenstruktur bestätigte zwei auf eine mit nur einem Triazolbaustein ausgestatteten Achse eingefädete pyridinhaltige Makrocyclen.^[181]

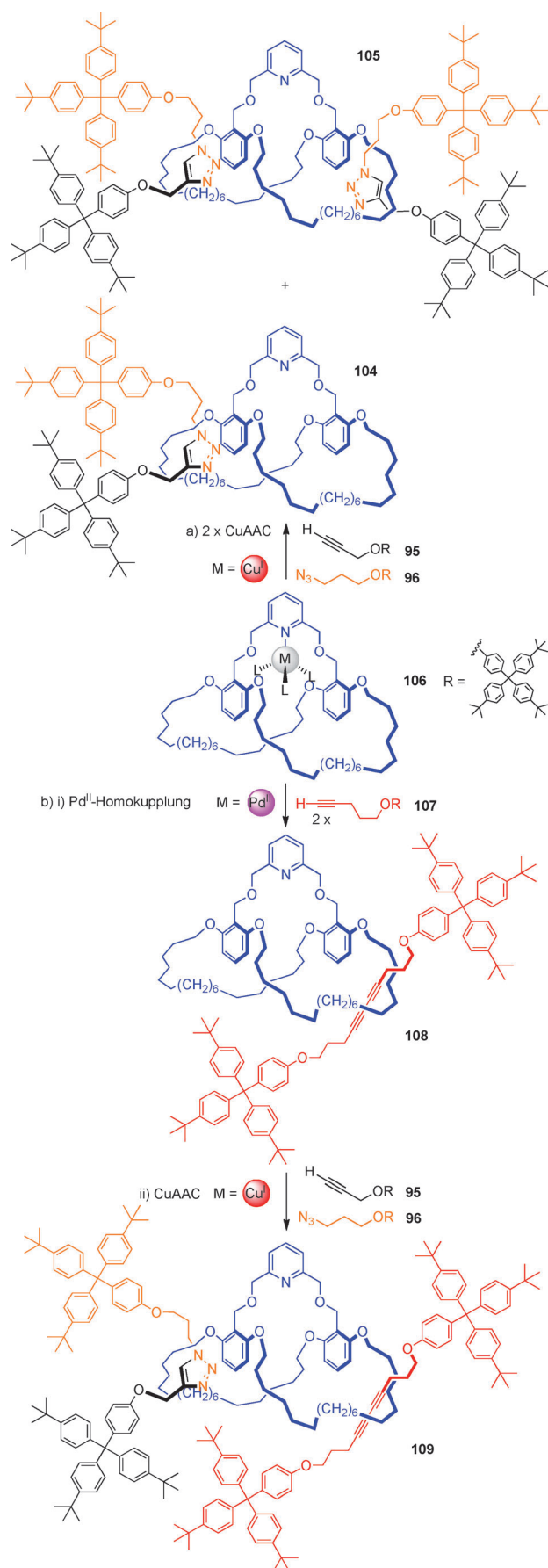


Schema 38. Aktivtemplatsynthese von Catenanen über die CuAAC-Reaktion. a) Das heterozirkuläre [2]Catenan **100**, erhalten aus dem Makrocyclus **34** und **101** in 53% Ausbeute. b) Das homozirkuläre [2]Catenan **102**, hergestellt in 46% Ausbeute durch aufeinander folgende CuAAC-Reaktionen mit zwei Äquivalenten **103**.^[182]

zwei kovalenten Bindungen katalysieren und zusätzlich als Templat für den Aufbau des verschlungenen Produkts wirken muss. Die Reaktion hängt in hohem Maße von der Konzentration ab, und [2]Catenane **102** können in bis zu 46% Ausbeute aus dem offenkettigen Vorläufer **103** hergestellt werden.^[182]

3.1.3. Makrobicyclische [3]Rotaxane: Bildung von Strängen durch zwei Ringe mit einer Templatbindungsstelle

Die Aktivtemplatsynthese eröffnet einen Zugang zu einer Klasse von mechanisch verbundenen Strukturen, die über die konventionellen passiven Templatmethoden nicht zugänglich sind. Durch den Einbau der das Metallion bindenden Gruppe an der Kreuzung zweier Ringe ist es möglich, eine Bindungsstelle des Templats zur Steuerung der Bildung der mechanischen Verbindungen durch beide Ringe zu nutzen, wodurch zwei Stränge gebildet werden, die je nach Reaktionsvorschrift entweder konstitutionell identisch oder unterschiedlich sind (Schema 39). [2]- und [3]Rotaxane (**104** bzw. **105**) wurden durch zwei aufeinander folgende CuAAC-Aktivtemplatreaktionen zwischen dem Alkin **95** und dem Azid **96** aus dem Makrobicyclus **106** hergestellt.^[183] Es wurden zwei Diastereomere des [3]Rotaxans **105** gebildet, die sich in den relativen Orientierungen der zwei Stränge im [3]Rotaxan unterscheiden (*syn-syn* und *syn-anti*).



Es ist sogar möglich, für die Bildung der zwei Stränge im makrobicyclischen [3]Rotaxan zwei verschiedene chemische Reaktionen zu benutzen, die durch verschiedene Metallionen katalysiert werden und auf zwei aufeinander folgenden verschiedenen Aktivtemplatreaktionen beruhen (Schema 39). Die Aktivtemplat- Pd^{II} -Alkin-Homokupplung (siehe Abschnitt 3.3.2) des Alkins **107** mit dem bicyclischen Makrocyclus **106** ergab das [2]Rotaxan **108** in 10 % Ausbeute. Durch eine anschließende Behandlung von **108** mit dem Alkin **95** und dem Azid **96** wurde über eine einfädelnde CuAAC-Aktivtemplatreaktion das [3]Rotaxan **109** (40 %) gebildet.

3.2. Aktivtemplat-Alkin-Alkin-Kupplungen

Metallkatalysierte Alkin-Alkin-Homo- und Alkin-Alkin-Heterokupplungen sind breit anwendbare Reaktionen, die oft mit hohen Ausbeuten verlaufen und eine Bis(alkin)-Gruppe in das Produkt einführen. Hierbei handelt es sich um eine rigide Struktureinheit für den Rotaxanstrang, die potenziell nützlich im Hinblick auf Anwendungen in der Materialforschung (isolierte molekulare Drähte) und in molekularen Maschinen (starre, nicht faltbare Achsen) ist. Dementsprechend wurden mehrere Aktivtemplat-Alkin-Alkin-Kupplungsreaktionen unter Einsatz verschiedener Metallionen entwickelt.

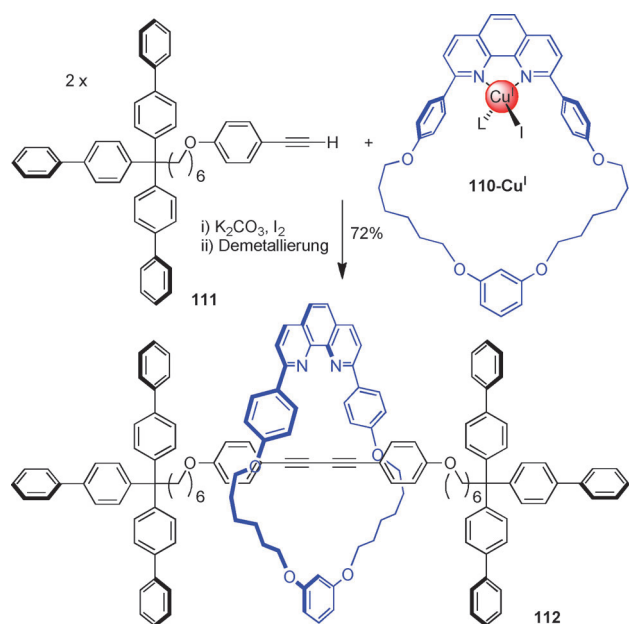
3.2.1. Cu^I -vermittelte Alkin-Homokupplung (Glaser-Kupplung)

Saito und Mitarbeiter beschrieben die Aktivtemplat-synthese von Rotaxanen unter der Verwendung eines dpp-Makrocyclus **110** und der Cu^I -katalysierten oxidativen Glaser-Homokupplung des Arylalkinstoppers **111** (Schema 40).^[102] Durch die Aktivtemplatreaktion nach Glaser wurde das [2]Rotaxan **112** in 72 % Ausbeute erzeugt (Schema 40). Mit dieser Methode konnten außerdem [2]Catenane in 64 % Ausbeute hergestellt werden.^[184] In allen Beispielen benötigten die Reaktionen mindestens quantitative Mengen des Metalls (d.h., der Katalysator/das Templat wird im Laufe der Reaktion nicht rezykliert).

3.2.2. Pd^{II} -vermittelte Alkin-Homokupplung

Die Verwendung von Pd^{II} als Katalysator zur Bildung von Alkin-Alkin-Bindungen ermöglicht den Einsatz substöchiometrischer Mengen des Aktivtemplat-Metallions (Schema 41).^[104] Im Laufe der Reaktion werden die Alkingruppen durch eine Transmetallierung des Kupferacetylids **113- Cu^I** an gegenüberliegende Seiten des makrocyclischen Pd^{II} -Komplexes **34- Pd^{II}** addiert. Eine konzertierte *trans-cis*-

Schema 39. Aktivtemplat-synthese von zwei eingefädelten Achsen über eine Ligationsstelle eines Makrocyclus. a) [3]Rotaxan **105**, in dem beide Stränge durch CuAAC-Reaktionen gebildet wurden (von den zwei erzeugten Diastereomeren wird nur das *syn-syn*-[3]Rotaxan gezeigt). b) [3]Rotaxan **109**, in dem die verschiedenen Stränge durch aufeinander folgende Aktivtemplatreaktionen aufgebaut wurden: der erste durch eine Pd^{II} -katalysierte Alkin-Homokupplung (zur Herstellung von **108**) und der zweite durch eine CuAAC-Aktivtemplatreaktion.^[183]

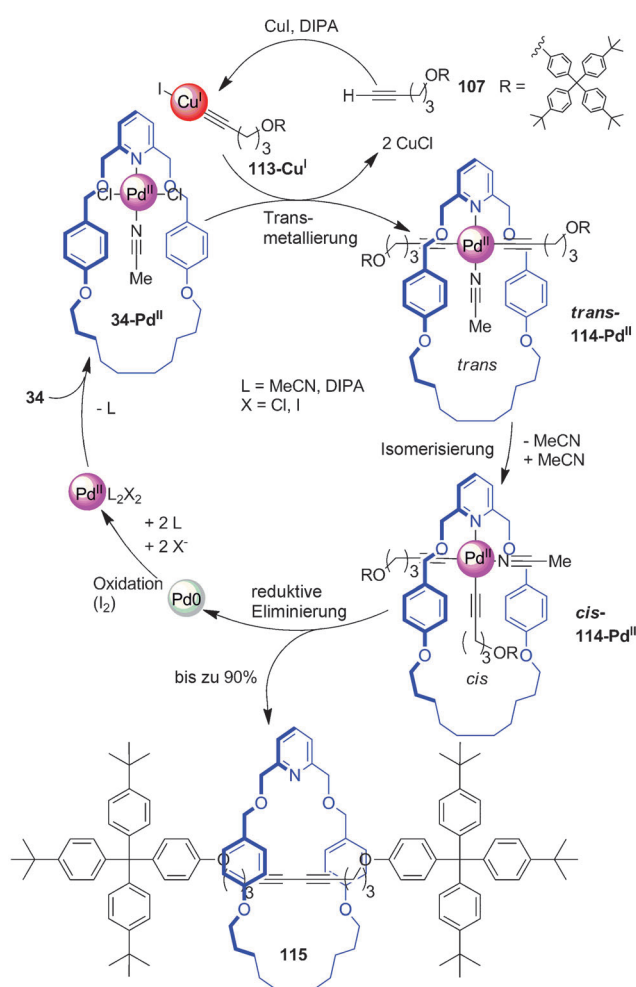


Schema 40. Saitos oxidative Aktivtemplat-Cu^I-Homokupplung (Glaser-Kupplung) des Aryl-Alkin-Stoppers **111** zur Herstellung des Rotaxans **112** in 72 % Ausbeute.^[102]

Isomerisierung von **114-Pd^{II}**, in der die Liganden nicht vom Pd^{II}-Zentrum abgelöst werden und so die Erhaltung der eingefädelten Geometrie gewährleisten, ermöglicht die Bildung einer C-C-Bindung durch eine reduktive Eliminierung von *cis*-**114-Pd^{II}** unter Bildung des [2]Rotaxans **115**. Tatsächlich führen sowohl stöchiometrische als auch substöchiometrische Mengen an Pd^{II} zu guten Umsätzen des alkinfunktionalisierten Stoppers **107** zum [2]Rotaxan **115**. Bedingungen, die 5–10 Mol-% Pd^{II} und Iod zur Reoxidation von Pd⁰ zu Pd^{II} verwenden, ergeben jedoch höhere Ausbeuten an [2]Rotaxan (90 %) im Vergleich zur stöchiometrischen Reaktion (61 %).^[104] Diese Reaktion wurde in Verbindung mit der Cu^I-katalysierten Aktivtemplat-CuAAC-Reaktion zur Bildung eines [3]Rotaxans aus einem bicyclischen Makrocyclus mit zwei unterschiedlichen, durch aufeinander folgende aktive Templatreaktionen gebildeten Achsen eingesetzt (Schema 39).^[183]

3.2.3. Cu^I-vermittelte Alkin-Alkin-Heterokupplung (Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung)

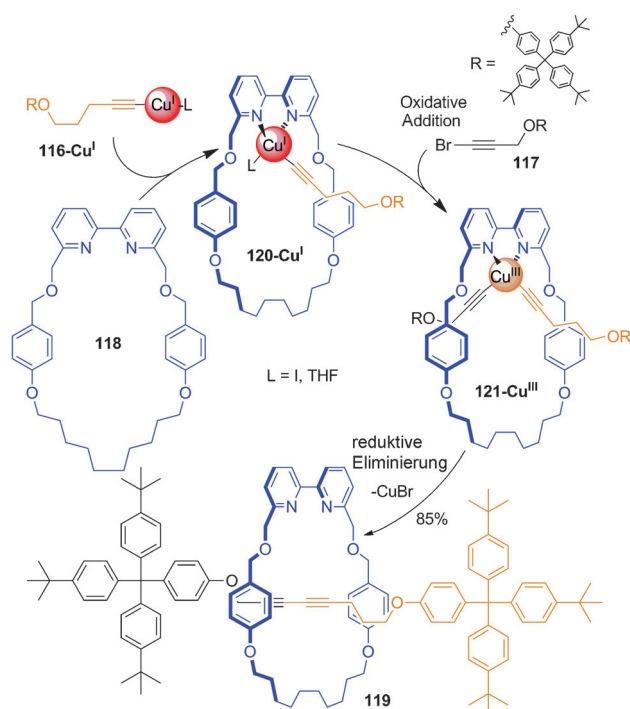
Homokuppelnde Aktivtemplatreaktionen können nur für die Herstellung von Rotaxanen mit symmetrischen Achsen verwendet werden. Die Aktivtemplatkreuzkupplung von Alkinen zur Bildung von Rotaxanen mit unsymmetrischen Achsen wurde anhand der Cu^I-katalysierten Reaktion eines Kupferacetylids mit Bromalkinen nach Cadiot-Chodkiewicz demonstriert (Schema 42).^[103] Die Reaktion von **116-Cu^I** mit **117** in Gegenwart eines bipy-Makrocyclus **118** führte in 85 % Ausbeute zum [2]Rotaxan **119** mit einer Selektivität von > 98 % für das Hetero- gegenüber dem Homokupplungsprodukt. Es wird angenommen, dass die Reaktion über eine Koordination von **116-Cu^I** an den zweizähligen Makrocyclus



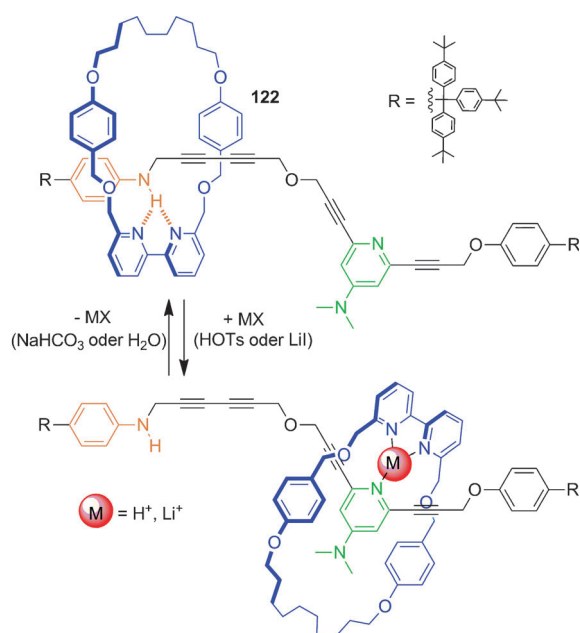
Schema 41. Pd^{II}-katalysierte Aktivtemplat-Homokupplung des Alkins **107** in Gegenwart des pyridinbasierten Makrocyclus **34** zur Herstellung des [2]Rotaxans **115**. Die Reaktion läuft entweder mit stöchiometrischen (61 % Ausbeute) oder substöchiometrischen (90 % Ausbeute mit 5 Mol-% Pd^{II}) Mengen an Metall ab.^[104] DIPA = Diisopropylamin.

118 unter Bildung von **120-Cu^I** verläuft (Schema 42). Durch die oxidative Addition von **117** wird das mutmaßliche Intermediat **121-Cu^{III}** gebildet, in dem beide Acetylide durch eine Koordination an Cu^{III} an den Makrocyclus koordiniert sind. Eine anschließende reduktive Eliminierung ergibt das [2]Rotaxan **119**.

Anhand dieser Reaktion konnte der potenzielle Nutzen einer spezifischen Eigenschaft der meisten Aktivtemple demonstriert werden: Die am Aufbau der verschlungenen Struktur beteiligten Wechselwirkungen bleiben in den Produkten nicht bestehen. Ein umschaltbarer rotaxanbasierter molekularer Transporter **122** wurde mithilfe einer Aktivtemplat-Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion eines alkinderivatisierten Anilins und Dimethylaminopyridinbausteinen (DMAP) in Gegenwart eines bipy-Makrocyclus **118** aufgebaut (Schema 43). Die Position des Rings in **122** wurde durch Wasserstoffbrücken zwischen dem Bipyridylmakrocyclus und der Anilingroup des Strangs bestimmt. Eine Protonierung der DMAP-Gruppe oder eine Koordination an Li^I bedeutet, dass die günstigsten interkomponenten Wechselwirkungen



Scheme 42. Aktivtemplatsynthese nach Cadiot-Chodkiewicz des [2]Rotaxans **119** (mit einem unsymmetrischen Bis(alkin)-Strang) in 85 % Ausbeute.^[103]



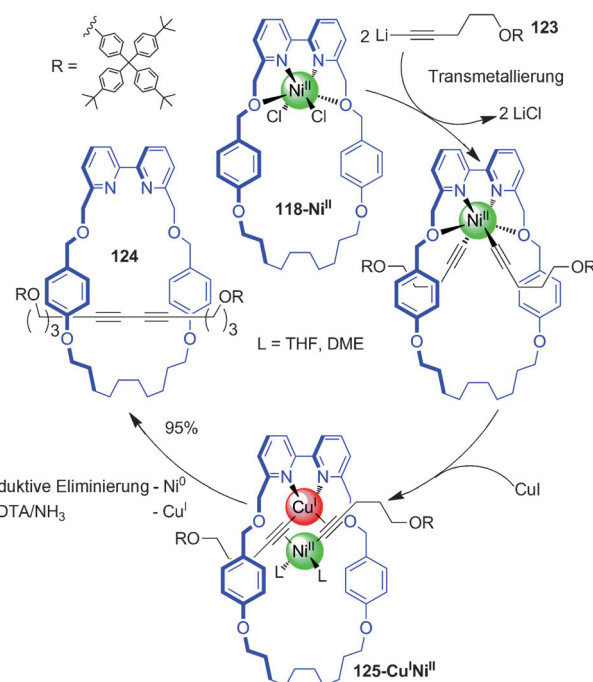
Scheme 43. Ein molekularer Transporter **122** mit schwachen interkomponenten Wechselwirkungen (schnelle Pendeldynamik), synthetisiert über eine Aktivtemplatreaktion nach Cadiot-Chodkiewicz. Die Position des Makrocyclus auf der Achse änderte sich bei Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure (oder Lithiumiodid); durch Zugabe von Base (oder Wasser) wandert der Makrocyclus zurück in die Ausgangsposition.^[103]

dann herrschen, wenn der Makrocyclus an die DMAP-Gruppe verlagert wird. Die Position des Rings im Rotaxan

wird somit durch wesentlich schwächere interkomponente Kräfte bestimmt als für gewöhnlich durch passive Templatmethoden in das molekulare Transportsystem eingeführt werden. Starke interkomponente Anziehungskräfte dämpfen zwangsläufig die Dynamik von Rotaxanen.^[103]

3.2.4. Ni^{II}-Cu^I-vermittelte Alkin-Homokupplungen

Während des Versuchs, Ni^{II}-vermittelte aktive Templatssysteme zu entwickeln, wurde eine ungewöhnliche dimetallische Ni^{II}-Cu^I-Alkin-Homokupplung entdeckt und zur Aktivtemplatsynthese von Rotaxanen angewendet (Schema 44).^[108]

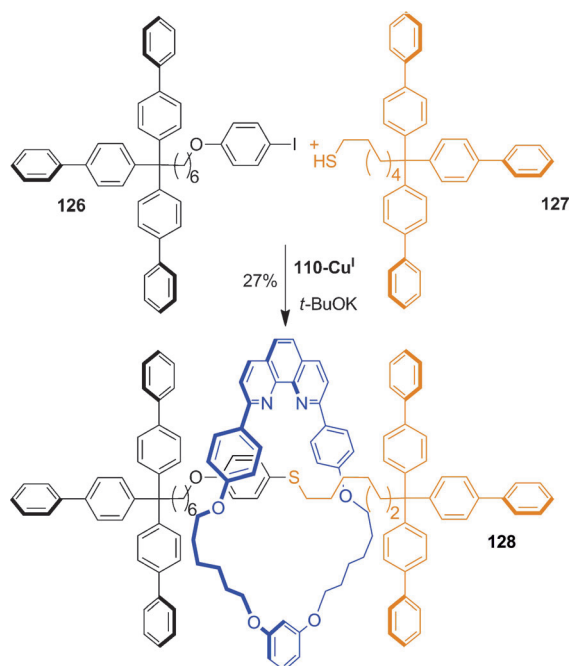


Scheme 44. Aktivtemplatsynthese des [2]Rotaxans **124** durch eine Ni^{II}-Cu^I-vermittelte Alkin-Homokupplung von **123**. Das [2]Rotaxan **124** wurde in bis zu 95 % Ausbeute gebildet.^[108] DME = Dimethoxyethan; EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure.

Die Behandlung des Ni^{II}-komplexierten Makrocyclus **118-Ni^{II}** mit einem Lithiumacetylid (**123**) ergab einen eingefädelten Ni^{II}-Bis(acetylid)-Komplex. Die Addition von Kupferiodid führt zur Bildung des [2]Rotaxans **124** in 95 % Ausbeute (die höchste bis heute beschriebene Ausbeute für eine Aktivtemplat-Alkin-Alkin-Kupplungsreaktion). Die Effektivität der Anwesenheit von sowohl Nickel als auch Kupfer kann durch die Natur eines π -aktivierten, σ -gebundenen, dimetallischen Intermediats **125-Cu^INi^{II}** erklärt werden, in dem der Ersatz eines Cu^I-Ions im klassischen dimetallischen Intermediat der Glaser-Reaktion durch Ni^{II} die reduktive Eliminierung der Acetylidliganden fördert (Schema 44). Das System könnte sich als nützlich für die Entwicklung von katalytischen Alkinkupplungsreaktionen mit gemischten Metallen erweisen und außerdem ein äußerst effektiver Weg zu Rotaxanen mit Bis(alkin)-Strängen sein.

3.3. Bildung von Ullmann-C-S-Bindungen über aktive Template

Saito und Mitarbeiter verwendeten den dpp-basierten Makrocyclus **110** (siehe Schema 40) für eine Cu^I-katalysierte Bildung von Ullmann-C-S-Bindungen über aktive Template.^[102] Das Aryliodid **126** und der thiofunktionalisierte Stopper **127** ergaben das [2]Rotaxan **128** in einer bescheidenen Ausbeute von 27 % (Schema 45).^[102]

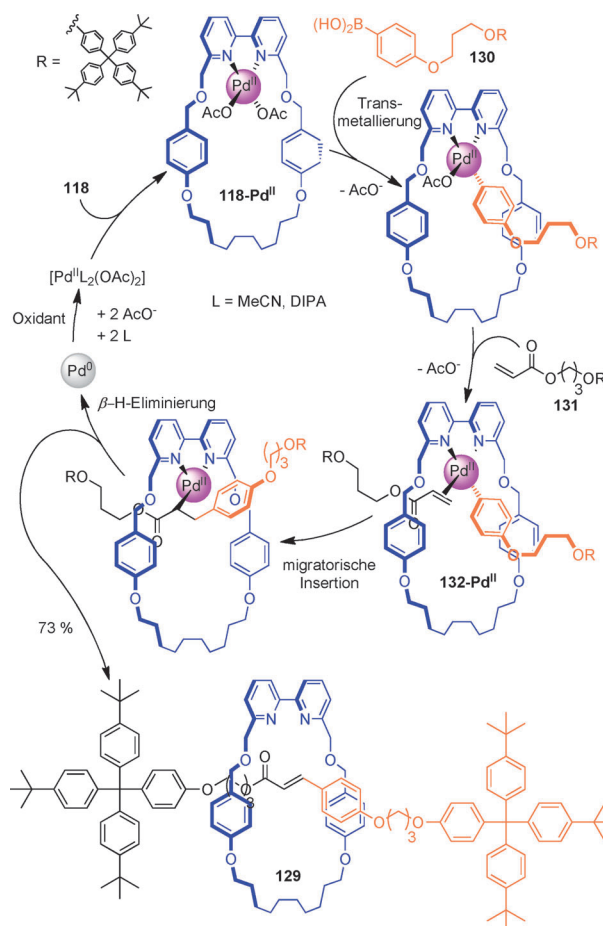


Schema 45. Saitos Cu^I-katalysierte Bildung einer Ullmann-C-S-Bindung über ein aktives Template zur Herstellung des [2]Rotaxans **128** in 27 % Ausbeute.^[102]

3.4. Pd^{II}-katalysierte oxidative Aktivtemplat-Heck-Kupplungen

Bemühungen, die Vielzahl der verfügbaren Pd⁰-vermittelten Kupplungsreaktionen^[185] für die Aktivtemplatsynthese zu nutzen, erwiesen sich bisher als erfolglos, da eine Koordination von Pd⁰ an den Makrocyclus und die Liganden (was für den Einfädelvorgang zwingend notwendig ist) innerhalb des Katalysezyklus schwierig ist. Bei der oxidativen Heck-Reaktion handelt es sich jedoch um eine Pd^{II}-katalysierte Variante, in der Arylboronsäuren mit aktivierten Olefinen gekuppelt werden, und diese Reaktion erwies sich als geeignet für die aktive Templatsynthese von Rotaxanen (Schema 46).^[105]

Unter der Verwendung von nur 10 Mol-% Pd(OAc)₂ wurde das [2]Rotaxan **129** aus dem bipy-basierten Makrocyclus **118**, der Arylboronsäure **130** und dem Acrylsäureester **131** in Gegenwart von Benzophenon und atmosphärischem Sauerstoff in 73 % Ausbeute hergestellt. Nach Verminderung der Palladiummenge auf 1 Mol-% gelang die Herstellung des [2]Rotaxans noch mit 66 % Ausbeute (d.h., das Metalltemplate/der Katalysator durchlief im Laufe der Reaktion den Katalysezyklus 65-mal). Der für die Bildung des Rotaxans vorgeschlagene Mechanismus ist in Schema 46 abgebildet.



Schema 46. Oxidative Aktivtemplat-Heck-Reaktion zwischen dem alkenfunktionalisierten Stopper **131** und dem boronsäurefunktionalisierten Stopper **130** in Gegenwart eines bipy-Makrocyclus **118** zur Herstellung des [2]Rotaxans **129** in guter Ausbeute mit substöchiometrischen Mengen an Pd^{II} (72 % Ausbeute mit 10 Mol-%, 66 % Ausbeute mit 1 Mol-%).^[105]

Eine Transmetallierung der Boronsäure **130** durch den makrocyclischen Pd^{II}-Komplex **118-Pd^{II}** gefolgt von einer π -Koordination an das Alken **131** führt zum Komplex **132-Pd^{II}**, der durch an gegenüberliegenden Seiten des Makrocyclus koordinierte Gruppen gekennzeichnet ist. Durch eine migratorische Insertion mit anschließender β -Hydrid-Eliminierung wird die kovalente Bindung durch den Käfig von **118** gebildet und somit das [2]Rotaxan **129** erzeugt. Eine Reoxidation von Pd⁰ zu Pd^{II} mit O₂-Benzophenon regeneriert den katalytisch aktiven Komplex **118-Pd^{II}** und ermöglicht eine Durchführung der Reaktion mit substöchiometrischen Mengen Palladium.

Die Aktivtemplatreaktion funktioniert gut für Vinylester, Vinylketone sowie Styrole und erwies sich als tolerant sowohl gegenüber elektronenreichen als auch elektronenarmen Arylboronsäuren und Alkenboronsäuren.^[105]

3.5. Aktivtemplat-Lewis-Säure-Katalyse

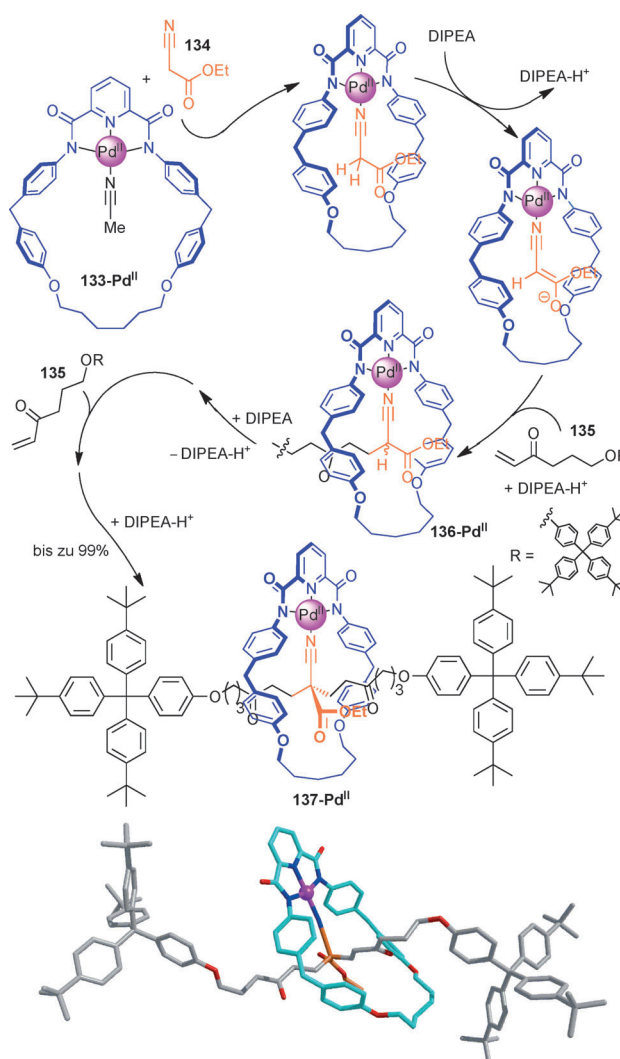
Die meisten Aktivtemplat-synthesen umfassen eine direkte Verbindung des Metalls mit den funktionellen Gruppen, die unmittelbar an der Bildung der kovalenten Bindungen beteiligt sind, laufen also an Bindungsstellen ab, die im verschlungenen Produkt chemisch verändert vorliegen. Eine Ausnahme sind Aktivtemplatreaktionen, in denen die Koordination der Metallionen dazu dient, eine chemische Reaktion an einer benachbarten Bindungsstelle zu begünstigen. In solchen Fällen wird die ursprüngliche Koordinationsgruppe im Endprodukt auf eine ähnliche Weise beibehalten wie in der konventionellen passiven Templat-synthese.

3.5.1. Durch Koordination begünstigte Michael-Addition

Der Aufbau von Rotaxanen gelang mit außergewöhnlicher Effizienz über eine zweifache Pd^{II}-vermittelte Michael-Addition (Schema 47).^[106] Durch Koordination an den makrocyclischen Pd^{II}-Komplex **133-Pd^{II}** wird Ethylcyanoacetat **134** für eine Deprotonierung mit *N,N*-Diisopropylethylamin (DIPEA) aktiviert (Schema 47). Das resultierende Enolat, das immer noch innerhalb des makrocyclischen Käfigs gebunden ist, geht eine konjugierte 1,4-Addition an das Vinylketon **135** ein, wodurch der „einfach-abgeschlossene“ makrocyclische Pd^{II}-Komplex **136-Pd^{II}** erzeugt wird. Eine zweite Michael-Addition bildet den [2]Rotaxankomplex **137-Pd^{II}** in Ausbeuten von bis zu 99%. Die Röntgenstruktur (Schema 47) belegt, dass das Koordinationsmotiv im Rotaxanprodukt vollständig erhalten bleibt. Im demetallierten [2]Rotaxan pendelt der Amidmakrocyclus zwischen den beiden Ketogruppen des Strangs hin und her.

3.5.2. Durch Koordination begünstigte Diels-Alder-Cycloaddition

Die Aktivierung funktioneller Gruppen durch Koordination an ein Metallion wurde außerdem bei der Aktivtemplat-Rotaxanbildung über Diels-Alder-Reaktionen genutzt.^[107] Die Koordination von Zn^{II} oder Cu^{II} an den dreizähligen Makrocyclus **34** erzeugt einen Komplex, in dem der Acryloylimidazolidinonbaustein **138** für die Reaktion mit einem Dien aktiviert ist. Die sterische Überfrachtung des Makrocyclus hat zur Folge, dass das Dienophil bevorzugt mit einem 2-substituierten Cyclopentadien (**139**) reagiert und nicht mit dem im Gleichgewicht vorhandenen 1-substituierten Cyclopentadien, wodurch nur eines der vier möglichen Rotaxanisomere mit 90–99% Selektivität gebildet wird (**140**, Schema 48). Die Eigenschaften der ursprünglichen Metallbindungsstelle, die im Rotaxan im Wesentlichen unverändert erhalten bleibt, wurden zur Konstruktion eines molekularen Transporters genutzt, in dem die Position des Makrocyclus in Abhängigkeit von den Koordinationsansprüchen verschiedener Metallionen kontrolliert werden konnte.^[107]

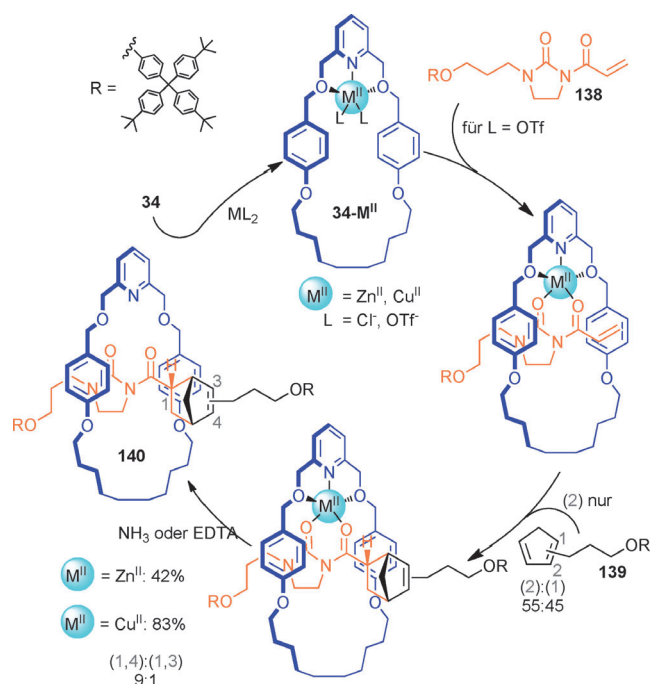


Schema 47. Aktivtemplat-Michael-Addition von vier Komponenten zur Synthese des [2]Rotaxans **137-Pd^{II}** in bis zu 99% Ausbeute. Die Röntgenstruktur des [2]Rotaxans offenbart ein sowohl an den Makrocyclus als auch an den Strang koordiniertes Pd^{II}-Zentrum.^[106] DIPEA = Diisopropylethylamin.

3.6. Aktivtemplat-Alkyl-Alkyl-Kupplung

3.6.1. Ni^{II}-vermittelte C(sp³)-C(sp³)-Homokupplung

Die strikten Anforderungen an die Koordination im Zuge der Bildung kovalenter Bindungen bedeuten, dass die Aktivtemplat-synthese als nützliche Methode zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus und sogar als Quelle zur Entdeckung von Reaktionen dienen kann. Während der Erforschung von Möglichkeiten zum Einsatz von Ni^{II}-vermittelten Kreuzkupplungen von Alkylhalogeniden mit Zinkaten zur Aktivtemplat-synthese von Rotaxanen wurde eine in hohen Ausbeuten ablaufende Ni^{II}-katalysierte C(sp³)-C(sp³)-Homokupplung nichtaktivierter Alkylbromide entdeckt.^[109,186] Die Aktivtemplat-Rotaxanbildung, die diese ungewöhnliche Transformation ermöglicht, beruht auf einem pybox-Makrocyclus und wurde in Anlehnung an Untersuchungen zur enantioselektiven Kreuzkupplung von racemischen Alkylbromiden mit Alkylnucleophilen von Fu und Mitarbeitern



Schema 48. Lewis-Säure-vermittelte Diels-Alder-Aktivtemplatsynthese des [2]Rotaxans **140** aus dem Imidazolidinon-Dienophil **138** und dem Dien **139**. Die Aktivtemplatreaktion selektiert 2-substituierte Cyclopentadiene gegenüber 1-substituierten Cyclopentadienen für die Reaktion mit dem Dienophil zur Bildung von **140**.^[107]

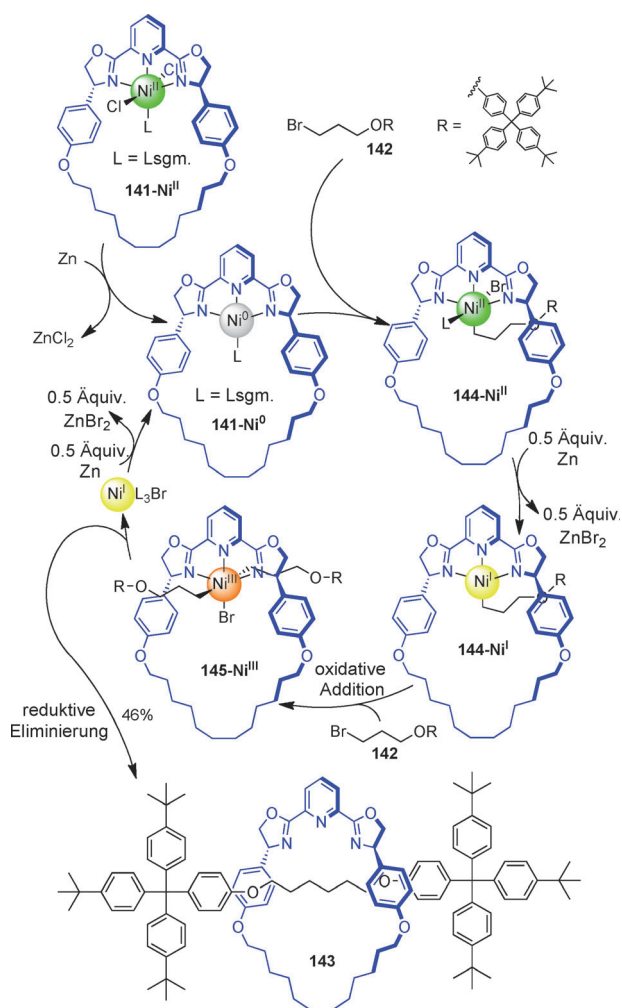
durchgeführt.^[187] Die Reaktion von **141** mit dem Alkylbromid **142** in Gegenwart von Ni^{II} und Zn^0 ergab das [2]Rotaxan **143** in bis zu 46 % Ausbeute (Schema 49). Der Mechanismus schließt wahrscheinlich eine Reduktion von $141-Ni^{II}$ zu $141-Ni^0$ durch Zn^0 ein. Durch eine oxidative Addition von **142** an $141-Ni^0$ wird das Intermediat $144-Ni^{II}$ gebildet, welches von Zn^0 zu $144-Ni^I$ reduziert wird. Eine zweite oxidative Addition von **142** bildet $145-Ni^{III}$, welches eine reduktive Eliminierung unter Bildung des [2]Rotaxans (**143**) eingeht.

4. Metall-organische verschlungene Architekturen

Neben ihrem Einsatz als Template aufgrund ihrer Koordinationschemie und ihrer katalytischen Eigenschaften wurden Metallionen auch als integraler Bestandteil von einer oder mehrerer Komponenten in Catenane, Rotaxane und Knoten eingebaut. Die Fortschritte auf diesem Gebiet haben zu effektiven Synthesewegen für sowohl einfache verschlungene Architekturen als auch solchen höherer Ordnung geführt. Die Gegenwart von Metallionen ermöglicht es, die elektrochemischen, magnetischen oder katalytischen Eigenschaften der Metallzentren mit einem dynamischen Verhalten zu kombinieren, welches oft mit mechanisch verbundenen Molekülen assoziiert wird.

4.1. Metall-organische Rotaxane

Koordinationskomplexe können entweder über den Makrocyclen oder über den Strang in Rotaxane eingebaut



Schema 49. Eine neue Ni-vermittelte $C(sp^3)-C(sp^3)$ -Aktivtemplatkupplung zur Synthese des [2]Rotaxans **143**. Für die Erzeugung des Rotaxans werden zwei Äquivalente des nichtaktivierten Alkylbromids **142** durch den makrocyclischen Käfig hindurch gekuppelt. Der Reaktionsweg führte zur Entwicklung einer allgemeinen Methode für Homokupplungen von Alkylbromiden.^[109]

werden, wo sie verschiedene Teile der Achse verbinden oder als sterisch anspruchsvolle terminale Gruppen dienen können, die ein Entfädeln verhindern.

4.1.1. Metallionen-Koordination innerhalb der Achse

Eine Veröffentlichung aus dem Jahr 1987^[93] von Richey lieferte den Beweis dafür, dass Diarylmagnesiumverbindungen rotaxanähnliche Komplexe mit Kronenethern bilden konnten (z. B. **146-Mg^{II}**, Abbildung 13a). Dies wurde später von Bickelhaupt und Mitarbeitern bestätigt, die die Röntgenstruktur der verwandten (1,3-Xylyl-[18]Krone-5)diphenylmagnesium-Verbindung **147-Mg^{II}** ermittelten (Abbildung 13b).^[188] Die Gruppe von Bickelhaupt stellte außerdem ein Organomagnesium[2]catenan^[189] **148-Mg^{II}** und ein bicyclisches [3]Rotaxan her.^[190] Die primäre Antriebskraft dieser Systeme zum Einfädeln sind elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem Mg^{II} -Ion und dem elektronenreichen

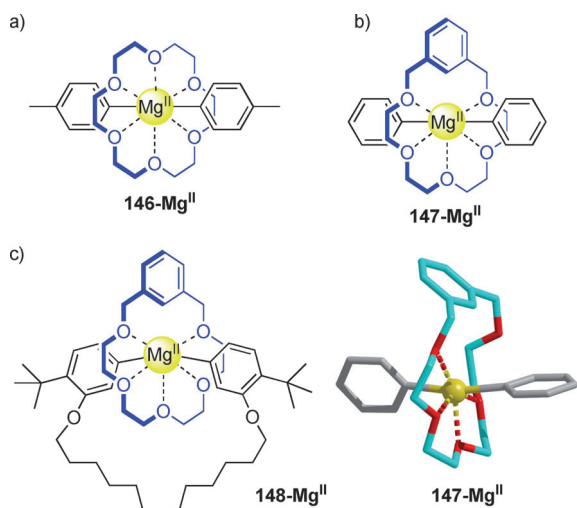


Abbildung 13. a) Richeys rotaxanähnlicher Mg^{II} -Komplex **146-Mg^{II}**.^[93] b) Bickelhaupts verwandte Verbindung **147-Mg^{II}**.^[188] (einschließlich Röntgenstruktur) und c) das [2]Catenan **148-Mg^{II}**.^[189]

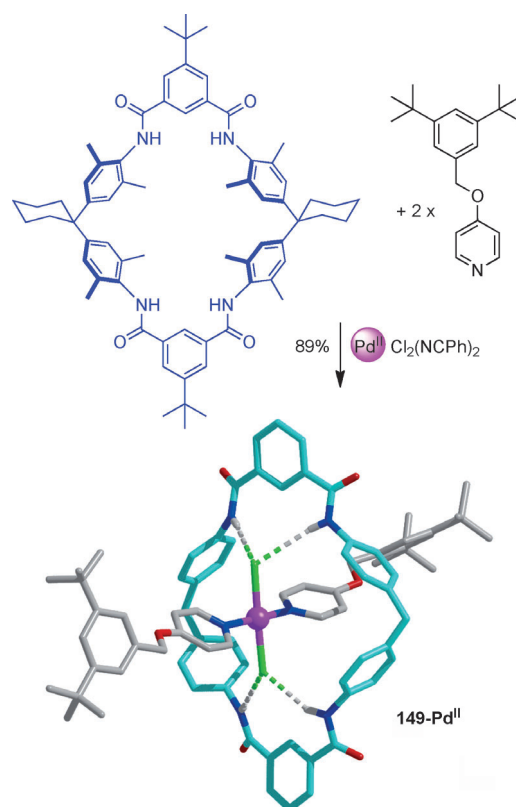
Kronenether, wobei die Arylgruppen aus den gegenüberliegenden Seiten des Kronenetherrings herausragen.

Die Koordination von Liganden in der zweiten Sphäre von Metallionen wurde als Methode zur Bildung verschlungener Strukturen eingeführt, wobei das Metallzentrum sowohl als Templat zur Bildung von Überkreuzungspunkten wirkt als auch als Verbindungsbaustein.^[191] Wisner beschrieb die Bildung von [2]Rotaxanen (z. B. **149-Pd^{II}**) mit metallhaltigen Achsen durch eine reversible Koordination in der zweiten Sphäre.^[191] Die Verschlingung wird durch interkomponente Wasserstoffbrücken zwischen *trans*-Palladium(II)dichlorid-Komplexen und Isophthalamidgruppen angetrieben (Schema 50).^[192] Bromid-^[193] und Thiocyanatliganden^[194] ergeben ebenfalls verschlungene Strukturen. Die Koordination in der zweiten Sphäre durch Ionenpaare zwischen einem anionischen macrocyclischen Metallkomplex und einem kationischen Strang wurde zum Aufbau eines molekularen [2]Rotaxantransporters **150-Pd^{II}** verwendet (Schema 51).^[9c]

4.1.2. Koordinationskomplexe als Stopper

Das erste Beispiel für eine metallhaltige verschlungene Struktur stammt aus dem Jahr 1981 von Ogino, der einen eingefädelt 1,2-Diaminododecan- α -cyclodextrin-Einschlusskomplex (CD) mit $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$, (en = 1,2-Diaminoethan) abhing und so das [2]Rotaxan **151-Co^{III}** in 19% Ausbeute erhielt (Schema 52).^[20] Ähnliche CD-haltige Rotaxane wurden später unter der Verwendung von Stoppern, die Co^{III} ,^[195] Fe^{II} ,^[196] Pt^{II} ,^[197] Ru^{II} ^[198] oder gemischtvalente heteronukleare Metallkomplexe (Fe^{II} und Ru^{III}) enthielten, hergestellt.^[199] Auf eine ähnliche Weise synthetisierten Kim et al. ein mit einem Mn^{III} -Stopper abgeschlossenes [2]Rotaxan, wobei ein Cucurbituril als Makrocyclen verwendet wurde.^[200]

Loeb und Mitarbeiter modifizierten das klassische Alkylviologen-Kronenethersystem von Stoddart für den Aufbau von Pseudorotaxanen^[201] bestehend aus elektronenreichen

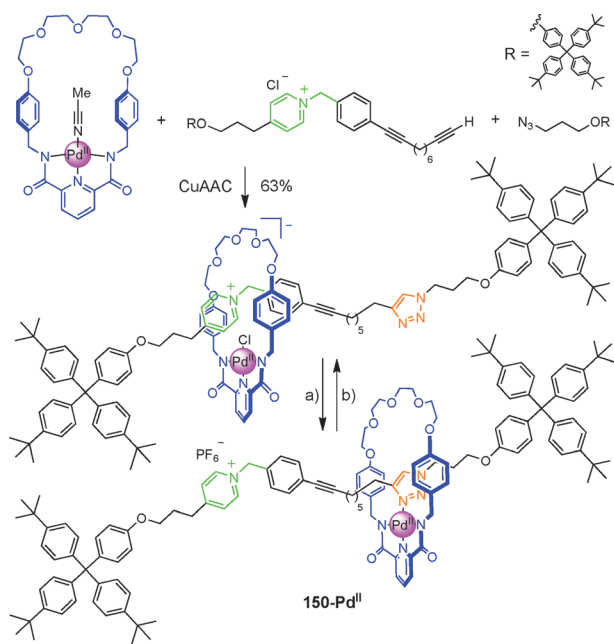


Schema 50. Wisners Rotaxan **149-Pd^{II}**.^[191] angeordnet sowohl um die erste als auch die zweite Koordinationssphäre. Da die Liganden keine Einschränkungen auf die Bindungswinkel ausüben, nimmt das Pd^{II} -Zentrum eine nahezu ideale quadratisch-planare Geometrie an. Die $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Abstände betragen 2.54–2.86 Å, die N-H-Cl -Winkel 152–162°. Cyclohexan und *tert*-Butylgruppen des Makrocyclen wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

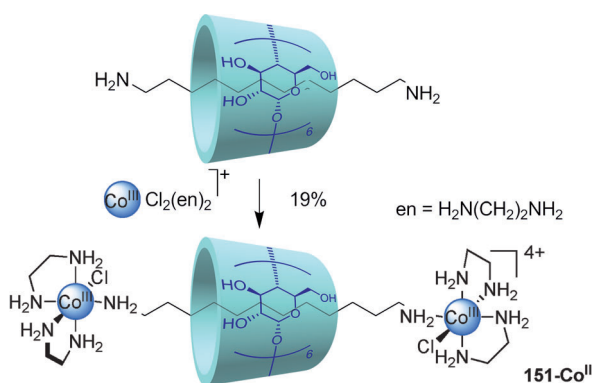
Dibenzo-[24]Krone-8- (DB24C8) und elektronenarmen Bis-(4,4'-Bipyridinium)ethan-Bausteinen über $\text{CH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken und π - π -Wechselwirkungen. Durch Abfangen der Koordination des eingefädelt Wirt-Gast-Komplexes mit einem Pd^{II} -Komplex wurde das [2]Rotaxan **152-Pd^{II}** in quantitativer Ausbeute gebildet (Schema 53 a).^[98] Dieselbe Methode wurde zum Aufbau von Ru^{II} - und Fe^{II} -Bis(terpyridin)[2]rotaxanen verwendet, die interessante photoelektronische Transferfunktionen aufwiesen.^[202] Darüber hinaus wurden CoBr_3^- - und MnBr_3^- -Gruppen als Stopper in verwandte Systeme eingebaut.^[99] Balzani, Stoddart und Mitarbeiter nutzten einen Ru^{II} -Komplex sowohl als Stopper als auch als Photosensibilisator in einem molekularen Transporter, in dem die bevorzugte Position des Rings vorübergehend durch sichtbares Licht umgeschaltet werden kann (Schema 53 b, **153-Ru^{II}**).^[203] Andere Metallionenkomplexe (einschließlich Co^{II} .^[204] und Ru^{II} -Komplexe^[205]) wurden ebenfalls als Stoppergruppen in Rotaxanen eingesetzt.

4.1.3. Ferrocen- und Porphyrinbausteine als Stopper

Im Hinblick auf ihre interessanten elektrochemischen, photochemischen und katalytischen Eigenschaften wurden sowohl Ferrocen- als auch Porphyrinderivate in verschiedene



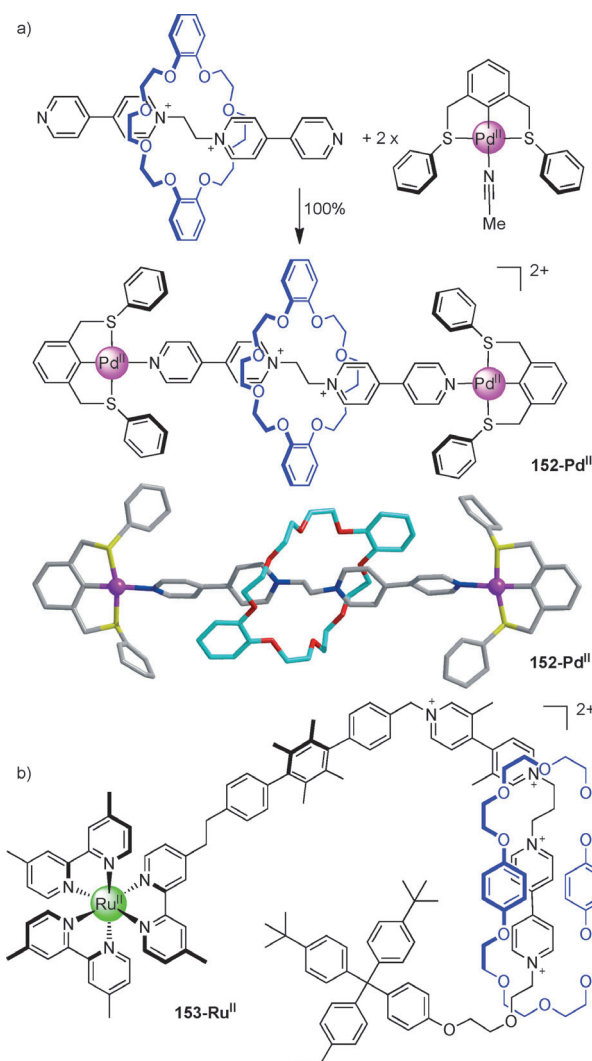
Schema 51. Koordination in der zweiten Sphäre eines Pd^{II}-Komplexes beim Aufbau eines Ionenpaar-[2]Rotaxantransporters **150-Pd^{II}**.^[9c] Der kovalente Einfang des eingefädelten Komplexes gelang über eine CuAAC-Reaktion. Die Position des Makrocyclus konnte kontrolliert werden durch a) Zugabe von AgPF₆ (wodurch Cl⁻ abgefangen und somit die Bindung eines Triazolbausteins an das Pd^{II}-Zentrum ermöglicht wurde) und b) Zugabe von Bu₄NCl (wodurch PF₆⁻ durch Cl⁻ ersetzt wurde, welches an Pd^{II} koordiniert).



Schema 52. Ogino's α-CD-[2]Rotaxan (**151-Co^{III}**), abgeschlossen mit Co^{III}en₂Cl-Bausteinen.^[20]

Rotaxanstrukturen eingebaut.^[127,135,207] Der gängigste präparative Zugang zu solchen Systemen ist die Verwendung organometallischer Bausteine zum kovalenten Einfang eines Pseudorotaxankomplexes (z. B. Schema 54).

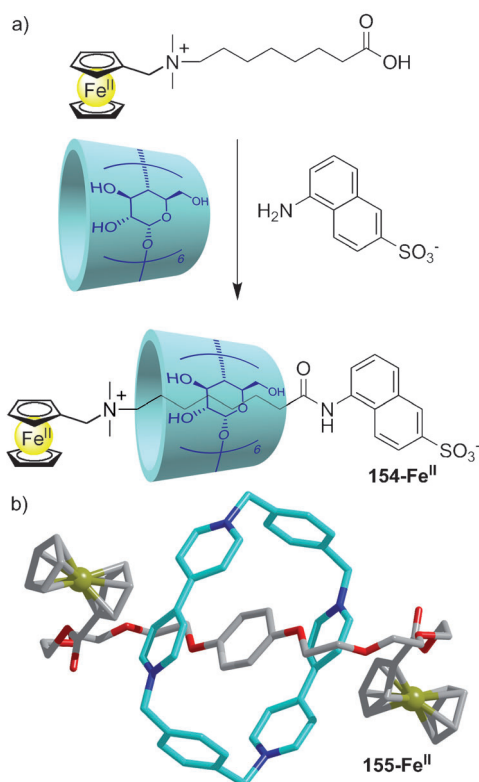
Aufbauend auf einer Veröffentlichung aus dem Jahr 1991, in der Einschlusskomplexe von α/β-CDs mit Alkylammoniumferrocen-Derivaten beschrieben werden,^[208] nutzten Kaißer und Mitarbeiter eine Amidkupplung, um einen eingefädelten α-CD-Alkylammoniumkomplex mit Ferrocenylchlorid abzuschließen und so das [2]Rotaxan **154-Fe^{II}** in einer mäßigen Ausbeute von 15 % zu bilden.^[209] Ihre Forschungsarbeiten regten die Entwicklung mehrerer durch Ferrocen-



Schema 53. a) Das [2]Rotaxan **152-Pd^{II}** von Loeb und Mitarbeitern, hergestellt durch Koordination von Pd^{II}-Stopperrn an terminale Pyridylgruppen eines auf Bispyridiniummethan basierenden [2]Pseudorotaxans,^[98] b) die mit Ru^{II}-Tris(bipyridin)-Stopperrn abgeschlossenen photoschaltbaren molekularen Transporter (**153-Ru^{II}**) von Stoddart, Balzani und Mitarbeitern.^[203]

nylstopper abgeschlossener Rotaxane an,^[135,207] wie z. B. **155-Fe^{II}**.^[210] Takata und Mitarbeiter zeigten, dass 1-Ferrocen-carboxylat ein hervorragender Baustein zum Aufbau von [2]Rotaxanen ist, die aus einem Kronenether-Makrocyclus und Alkylammoniumsträngen bestehen.^[211] Osakada et al. stellten ähnliche [2]- und [3]Rotaxane her, indem sie zum Einbau der Stoppergruppen Kreuzmetathesen von Alkenen einsetzten,^[206,212] und Beer et al. verwendeten sterisch anspruchsvolle Ferrocenderivate zur Synthese von auf Oberflächen angeordneten Rotaxansensoren wie **156-Fe^{II}** (Schema 55).^[213]

Axial koordinierte porphyrinähnliche Stopper (z. B. Vitamin B12, Cobalamin) wurden von Kräutler et al. in Rotaxansysteme eingeführt.^[214] Die elektrochemische Synthese (50 % Ausbeute) führte zur Bildung stabiler Co-C-Bindungen aus 1,12-Dibromdodecan und vorgebildetem Cobalamin. Branda et al. nutzten die axiale Koordination eines substitu-

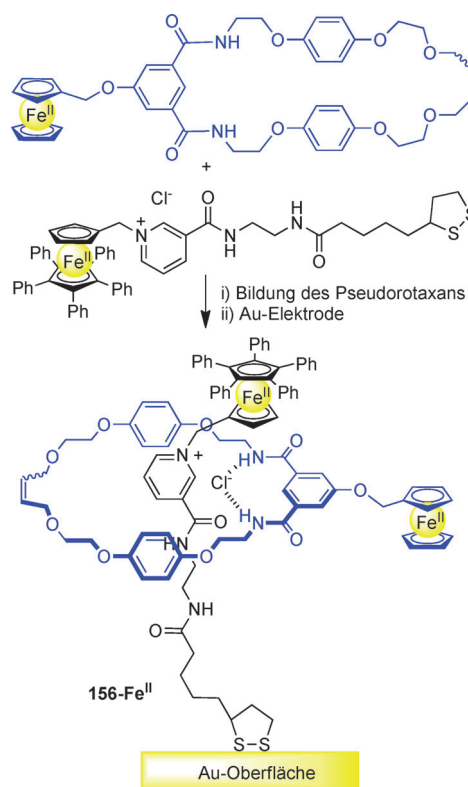


Schema 54. a) Ferrocengruppen als Stopper für Rotaxane wurden im Jahr 1991 von Käfer eingeführt, wodurch **154-Fe^{II}** gebildet werden konnte.^[208] b) Röntgenstruktur eines durch Ferrocen abgeschlossenen Rotaxans **155-Fe^{II}**, beschrieben von Harriman und Mitarbeitern.^[210]

ierten Pyridinstrangs an einen Ru^{II}-Metalloporphyrinkomplex zur Bildung des [2]Rotaxans **157-Ru^{II}**, mit dem Ziel, photochemische Ladungsübertragungen zwischen den Chromophoren zu untersuchen (Schema 56a).^[215] Die Gruppen von Gunter und Sanders verschlossen ein [2]Pseudorotaxan bestehend aus einem pyridylterminierten Naphthodiimidstrang umgeben von einem Kronenether-Makrocyclus mit verschiedenen Metalloporphyrinen und bildeten so die [2]Rotaxane **158-M** (M = Zn^{II}, Ru^{II} und Rh^{III}) (Schema 56b).^[216] Die Labilität der koordinativen Metall-Ligand-Bindungen ermöglichte die Bildung der Rotaxane unter thermodynamischer Kontrolle bei Raumtemperatur. Dasselbe System wurde zu Herstellung von an Polymerträger gebundenen Rotaxanen eingesetzt.^[217] Diese Methode wurde auch mit pyridylterminierten Dialkylammonium-Kronenether-Pseudorotaxanen unter der Verwendung von Rh^{III}-Metalloporphyrinkomplexen als Stoppergruppen genutzt.^[218] Porphyringruppen kamen außerdem als Stopper für [2]Rotaxane, die über amidbasierte Wasserstoffbrücken aufgebaut wurden, zum Einsatz.^[219] Porphyrinhaltige Rotaxane und Catenane wurden vor kurzem in einer Übersicht zusammengefasst.^[127]

4.1.4. Rotaxane mit Metall-organischen Macrocyklen

Labile Metall-Pyridin-Bindungen in Metall-organischen Macrocyklen wurden über die reversible Bildung bzw. Spaltung von Bindungen für den Aufbau Metall-organischer Ro-

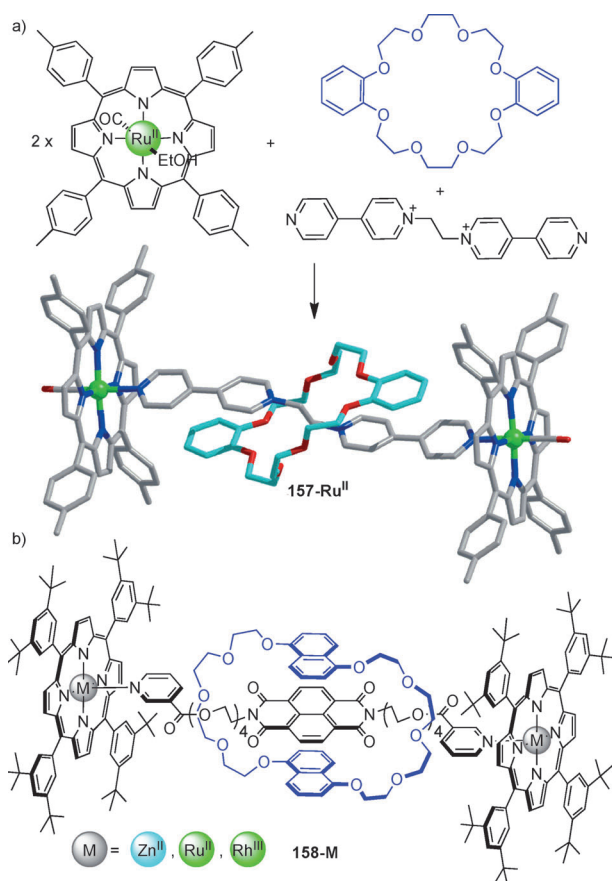


Schema 55. Mithilfe eines Anionentemplats stellten Beer et al. das [2]Rotaxan **156-Fe^{II}** her, welches an dem einen Ende mit einem Penta-phenylferrocenbaustein und an der anderen Seite mit einer Goldfläche abgeschlossen war. Dieses Molekül kann als redoxaktiver Chlorid-Sensor fungieren.^[213]

taxane genutzt. Jeong et al. nutzten Os^{VI}-Eckbausteine zur Erzeugung der Rotaxane **159a-Os^{VI}** und **159b-Os^{VI}** über einen Anklebmechanismus, der durch die Bildung von NH...O-Wasserstoffbrücken zwischen den einzelnen Komponenten angetrieben wurde (Schema 57).^[97] In späteren Beispielen wurden Pd^{II}- und Pt^{II}-Eckbausteine eingebaut, um [2]Rotaxane^[220] sowie homodimetallische Os^{VI}-Makrocyclen zum Aufbau von [2]- und [3]Rotaxanen zu bilden.^[221] Alle diese Beispiele liegen in einem Gleichgewicht mit ihren nichtverschlungenen Bestandteilen vor. Ein Re^I-koordinierter Metallomakrocyclen erwies sich als kinetisch stabil bei Raumtemperatur, was die Isolation des [2]Rotaxans **159-Re^I** in 62 % Ausbeute ermöglichte.^[220] Außerdem wurde ein verwandter molekularer [2]Rotaxantransporter hergestellt.^[222]

Hunter et al. nutzten die axiale Koordination zwischen Pyridin- und Zink(II)-porphyrinen zum Aufbau geeigneter Makrocyclen zur Bildung von Rotaxanen.^[90] Die Anordnung des Rotaxans **160-Zn^{II}** wird durch die Amid-Amid-Wasserstoffbrücken zwischen dem Makrocyclen **161-Zn^{II}** und dem Terephthalamidstrang **162** angetrieben (Schema 58). Osakada und Mitarbeiter beschrieben die Synthese von [2]Rotaxanen (mithilfe eines Kronenether-Ammoniumion-Templats), in dem Ferrocengruppen einen Teil des Makrocyclen bilden und den resultierenden Strukturen interessante photochemische und elektrochemische Eigenschaften verleihen.^[223]

Eines der größten bis heute hergestellten synthetischen Pseudorotaxane (**163-M^{II}**) wurde vor kurzem von Shionoya



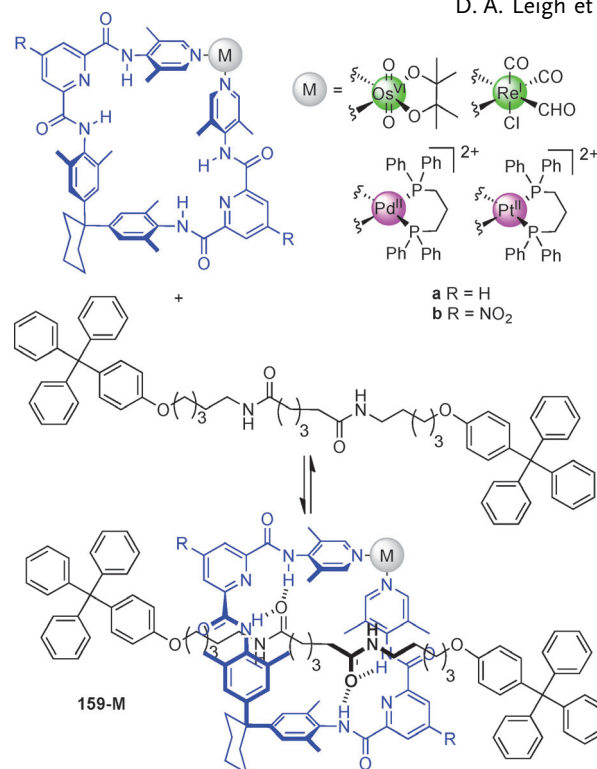
Schema 56. Durch Porphyrin abgeschlossene [2]Rotaxane von a) Branda (**157-Ru^{II}**)^[215] sowie b) Sanders und Gunter (**158-M^{II}**).^[216]

und Clever beschrieben (Schema 59).^[224] Unter der Verwendung eines Käfigs, der durch koordinative Pd^{II}- oder Pt^{II}-Bindungen zusammengehalten wird, wurde das Pseudorotaxan **163-M^{II}** durch eine Verzerrung der Öffnungen des vorgebildeten Käfigs aufgebaut oder, im Falle von Pd^{II}, durch eine reversible Spaltung bzw. Bildung labiler Pd-N-Bindungen.

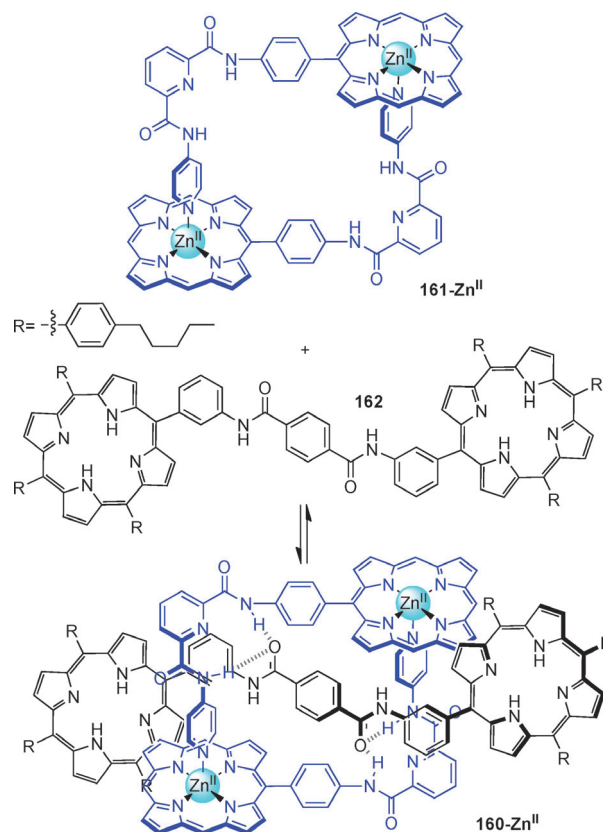
Darüber hinaus wurden Rotaxane wie **164-Pd^{II}** hergestellt, in denen die Metallkoordination dazu dient, die Größe des makrocyclischen Käfigs zu vermindern, sodass dieser nicht mehr die sterisch anspruchsvollen Stopper passieren kann. Asakawa und Mitarbeiter führten dieses „Einfädeln-Schrumpfen“-Konzept ein, indem sie einen Makrocyclus, der sowohl Kronenether als auch Salophenreste enthielt, verwendeten (Schema 60).^[225] Die Strategie wurde auf mit Porphyrinstoppern abgeschlossene [2]Rotaxane und makrobiyclische [3]Rotaxane erweitert.^[226] Die Verwendung größerer Stopper sowie von Ni^{II}-Zentren belegte, dass [2]Rotaxane mithilfe reversibler Ringöffnungen bzw. Ringschlüsse^[227] des Salenmakrocyclus unter thermodynamischer Kontrolle gebildet werden konnten.^[228]

4.1.5. Organisch-anorganische Hybrid-Rotaxane

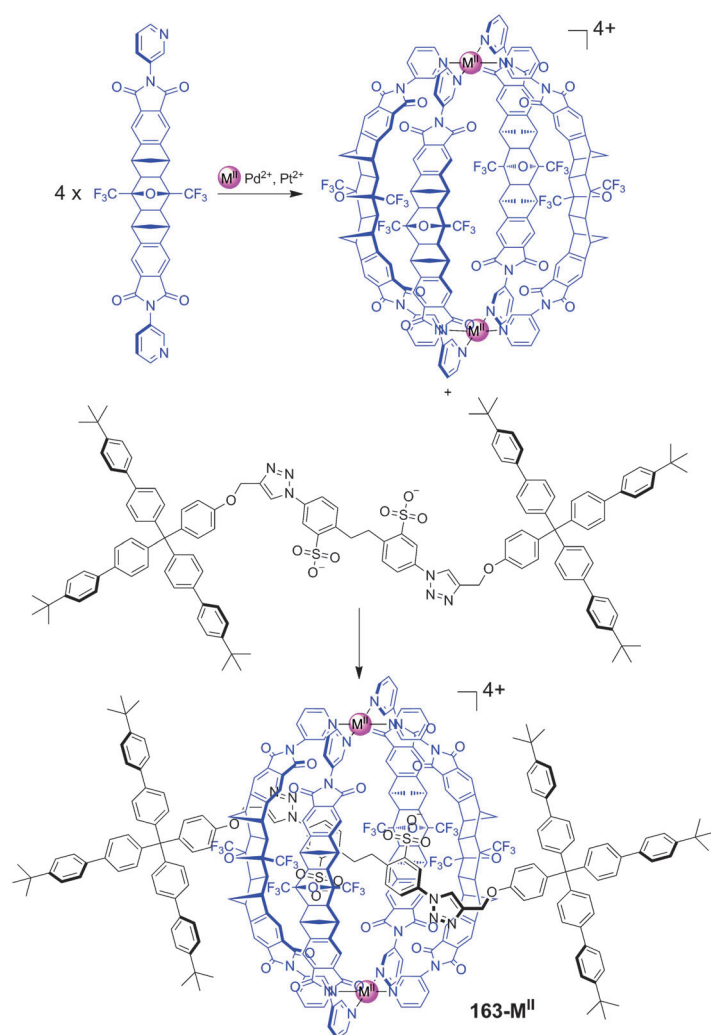
Zusätzlich zu der Verwendung koordinativer Bindungen zur Verknüpfung organischer Liganden für die Bildung verschlungener Moleküle wurden organisch-anorganische



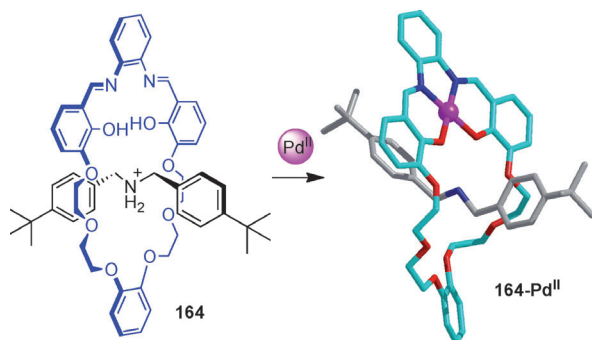
Schema 57. [2]Rotaxane von Jeong et al., in denen dynamische Metall-Ligand-Bindungen eine Möglichkeit zum Verschlingen bieten.^[97,221] Die [2]Rotaxane **159a/b-Os^{VI}**, **159a-Pd^{II}** und **159a-Pt^{II}**^[220] liegen in einem Gleichgewicht mit ihren nichtverschlungenen Bausteinen vor. Das [2]Rotaxan **159a-Re^I** erwies sich als kinetisch stabil bei Raumtemperatur.^[220]



Schema 58. Hunters [2]Rotaxan **160-Zn^{II}**, aufgebaut durch eine dynamische Bildung des Zn^{II}-Porphyrin-Makrocyclus **161-Zn^{II}**.^[90]

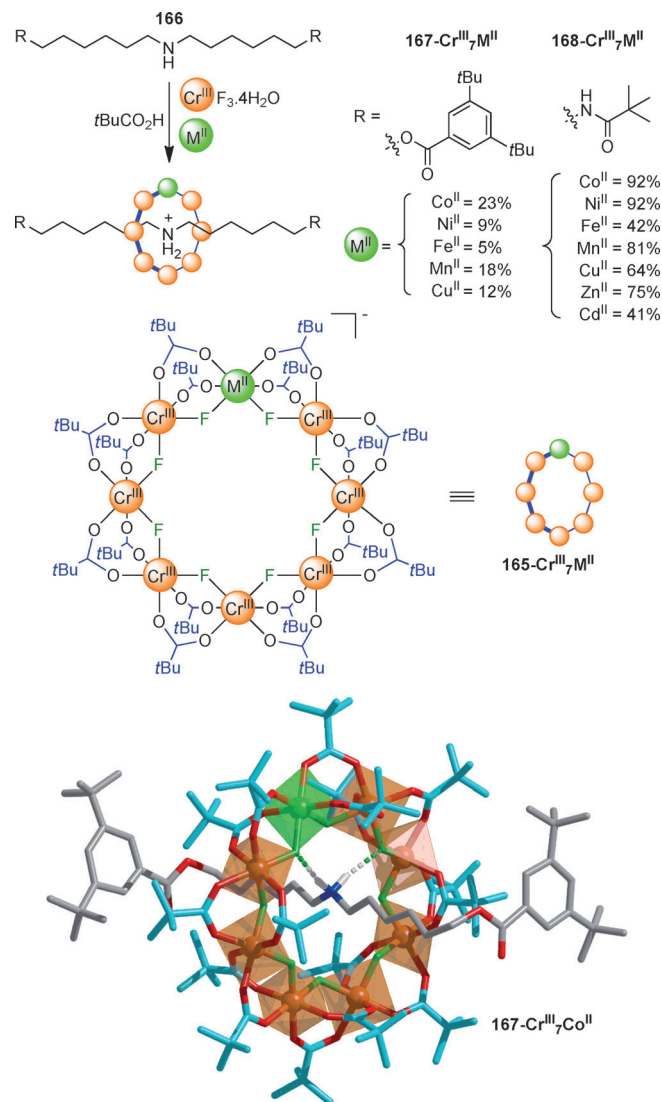


Schema 59. Clever und Shionoyas große Pseudo[2]rotaxane **163-M^{II}** mit aus Pd^{II} und Pt^{II} gebildeten Käfigen und eingefädelt von sterisch (sehr) anspruchsvollen Stoppern.^[224] Entfädeln erfolgt durch Zugabe von Säure.



Schema 60. Asakawas „Einfädeln-Schrumpfen“-Strategie zur Herstellung von Rotaxanen. Die Größe des Pseudorotaxankäfigs in **164** schrumpft durch die Pd^{II}-Koordination innerhalb des Makrocycls, sodass der Makrocycl die Stopper nicht mehr passieren kann und das Rotaxan **164-Pd^{II}** bildet.^[225] Die Ausbeute beträgt 30% ausgehend vom freien Makrocycl und dem Strang.

Hybrid-Rotaxane aus organischen Strängen und heterometallischen Ringen aufgebaut, die aus acht oder mehr durch



Schema 61. Organisch-anorganisches Hybrid-Rotaxan **167-Cr^{III},Co^{II}**, aufgebaut in Pivalinsäure bei 140°C. Die Polyeder in der Röntgenstruktur repräsentieren die oktaedrische Koordinationsgeometrie der Metallionen.^[229,231] Das Co^{II}-Ion ist über die acht Metallbindungsstellen in jedem heterometallischen Reifen verteilt. NH...F-Wasserstoffbrücken wirken als Templat für den Aufbau mit H...F-Abständen von 2.03 und 2.01 Å und N-H-F-Winkeln von 168.9 und 168.2°. Darüber befindet sich das Fluoridion, das sich zwischen den zwei Metallzentren befindet, nahe genug an beiden Ammoniumprotonen, um zur elektrostatischen Stabilisierung des interkomponenten Bindungsmotivs beizutragen (d. h., es trägt zu einem Motiv bei, das als lange und schwach ausgerichtete NH...F-Wasserstoffbrücken aufgefasst werden kann, die nicht in der Abbildung gezeigt werden): NH...F = 2.38 und 2.56 Å, N-H-F-Winkel von 114.2 und 101.7°.

Alkylcarboxylate und Fluoridanionen verbrückten Metallionen bestehen (Schema 61).^[229,230] In einem Verfahren zum Zusammenbau von 33 Komponenten ordnete sich der Makrocycl **165-Cr^{III},Co^{II}** um die Achse **166** an, wodurch das [2]Rotaxan **167-Cr^{III},Co^{II}** erzeugt wurde.^[229]

Bei dem Rotaxan **167-Cr^{III},Co^{II}** handelt es sich um ein neutrales Molekül; die positive Ladung am sekundären Ammoniumstrang wird durch die verbleibende Ladung des

heterocyclischen Makrocyclus ausgeglichen, der aus 24 anionischen Liganden besteht (8 Fluorid- und 16 Pivalatgruppen) und an sieben dreiwertige Cr^{III} -Kationen und nur ein zweiwertiges Co^{II} -Kation gebunden ist. Ionenpaarungen und Wasserstoffbrücken zwischen der sekundären Ammoniumgruppe und den Fluoridliganden des heterometallischen Rads steuern die Anordnung der verschlungenen Struktur. Ein Wechsel des zweiwertigen Ions von Co^{II} zu Ni^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} , Zn^{II} , Cu^{II} oder Cd^{II} hatte ebenfalls eine Bildung von [2]Rotaxanen zur Folge (Schema 61).^[231] Durch die Verwendung von stabileren Stoppergruppen und Additiven für den Templataufbau der heterometallischen Ringanordnung, konnten [2]Rotaxane (**168- Cr^{III} $_7\text{M}^{\text{II}}$**) in bis zu 92 % Ausbeute gebildet werden.^[231] Mithilfe zweier sekundärer Ammoniumbindungsstellen auf dem Strang in geeignetem Abstand konnten aus dem Cr^{III} - Co^{II} -Makrocyclus ein [3]Rotaxan (**169- Cr^{III} $_{14}\text{Co}^{\text{II}}$** , Abbildung 14a) und ein molekularer [2]Rotaxantransporter synthetisiert werden.^[229] Ausgehend von dem Strang mit zwei Ammoniumbindungsstellen und Cu^{II} als zweiwertiges Metallion wurde ein bemerkenswertes [4]Rotaxan (**170- Cr^{III} $_{20}\text{Cu}^{\text{II}}$**) bestehend aus zwei dodekametallischen Ringen, die beide zwei Stränge umkreisen, in 37 % Ausbeute aus 98 Komponenten aufgebaut (Abbildung 14b).^[229]

4.1.6. Metallzentren als Verbindungsstücke in Rotaxanen höherer Ordnung

Die reversible Bildung von koordinativen Metall-Ligand-Bindungen zur Verknüpfung von Pseudorotaxanen erwies sich sowohl in Lösung als auch im Festkörper als nützlich für den Aufbau von $[n]$ Rotaxanstrukturen höherer Ordnung.

Metallionen dienten dazu, eingefädelt Cyclodextrin- bzw. Cucurbiturilkomplexe in Rotaxane einzubauen. Zum Beispiel beschrieben Anderson und Mitarbeiter ein auf α -Cyclodextrin basierendes [3]Rotaxan (**171- Co^{III}**), welches durch eine Koordination von zwei Pseudo[2]rotaxanen an Co^{III} hergestellt worden war (Schema 62).^[232] Ein auf Cyclodextrin basierendes [5]Rotaxan wurde von Osakada und Mitarbeitern beschrieben, welches auf einer Pd^{II} - bzw. Pt^{II} -Koordination zur Verbrückung zweier Pseudo[3]rotaxane beruht.^[233] Kim et al. demonstrierten die Konstruktion von 1D-Polyrotaxanen wie **172- Ag^{I}** durch die Verwendung von Co^{II} ,^[95] Ni^{II} ,^[95] Cd^{II} ,^[95] Cu^{II} ,^[95,200] oder Ag^{I} ,^[95,234–236] als „Verbindungsstücke“ in einem linearen Netzwerk aus Pseudorotaxan-Cucurbituril-Bis(pyridyl)-Bis(dialkylammonium)-Bausteinen, die aufgrund interkomponenter Wasserstoffbrücken eingefädelt wurden (Schema 63). Lui und Mitarbeiter^[237] stellten verwandte, auf 4,4'-Bipyridin und Cyclodextrinen basierende und durch Ni^{II} ,^[237a] oder Cu^{II} -Ionen^[237b] bzw. Ru^{II} -(bpy)₂-Gruppen^[238] verknüpfte 1D-Polyrotaxane her. Eine Vielzahl an 1D-,^[95,234–236] 2D-,^[95,234,236,239] und 3D-Polyrotaxannetzwerken^[236,240] wurde aufgebaut, indem verschiedene Metallzentren eingesetzt wurden, die unterschiedliche Koordinationsgeometrien annehmen, und zur Steuerung der strukturellen Geometrie der Netzwerke an unterschiedliche Gegenionen koordinieren.^[236]

Das von Loeb eingeführte Pseudorotaxanmotiv mit einem DB24C8-Kronenether-1,2-Bis(pyridiniummethan)-Kation^[5c]

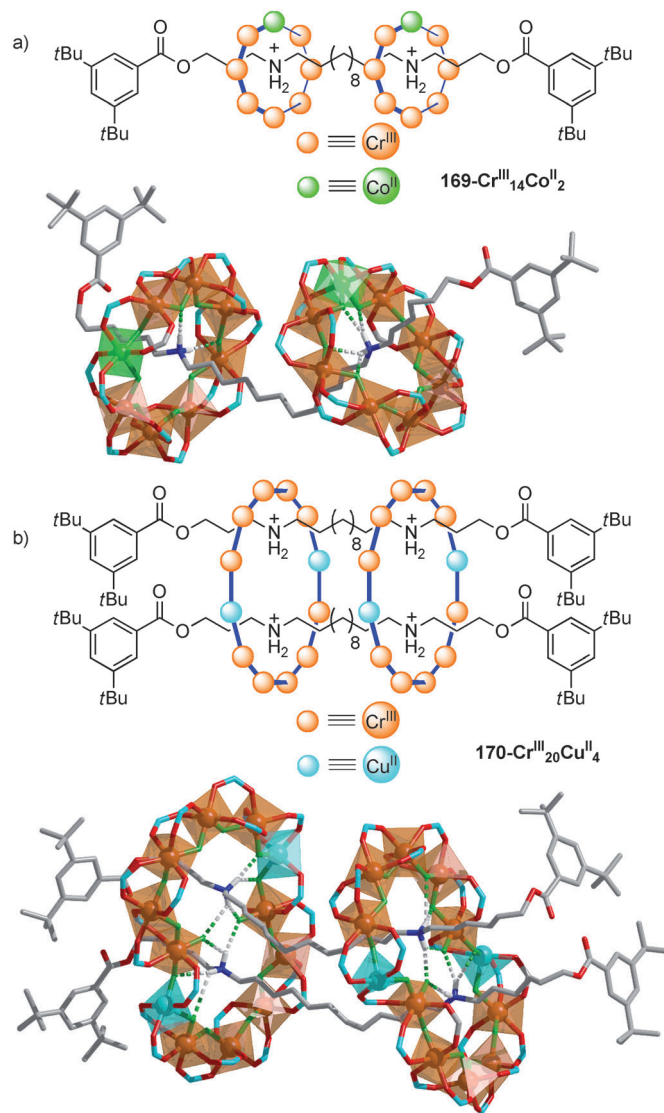
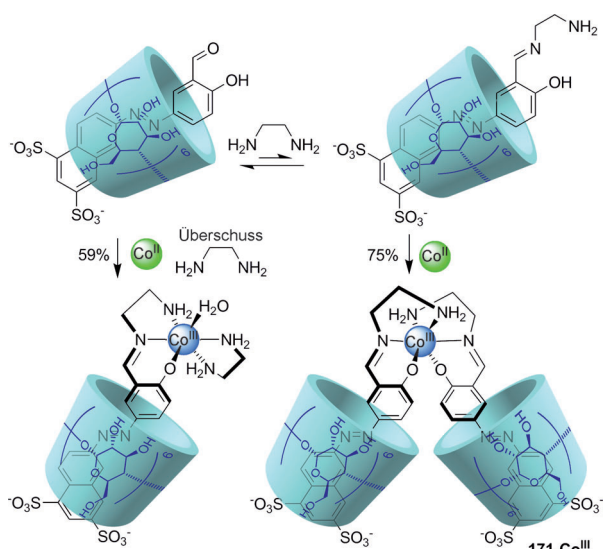
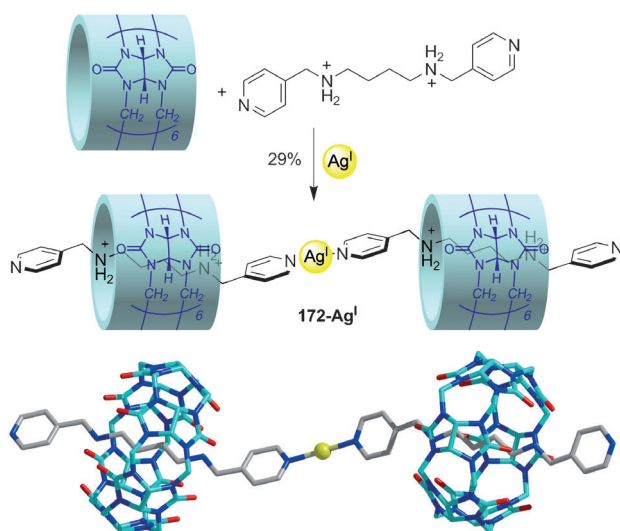


Abbildung 14. Organisch-anorganisches a) Hybrid-[3]Rotaxan **169- Cr^{III} $_{14}\text{Co}^{\text{II}}$** und b) Hybrid-[4]rotaxan **170- Cr^{III} $_{20}\text{Cu}^{\text{II}}$** , aufgebaut in Pivalinsäure bei 140 °C. Die Polyeder in der Röntgenstruktur spiegeln die Koordinationsgeometrien der Metallionen wider (die *t*Bu-Gruppen des Pivalats wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet).^[229] In **169- Cr^{III} $_{14}\text{Co}^{\text{II}}$** ist das zweiwertige Metallion, Co^{II} , über die acht Metallbindungsstellen jedes heterometallischen Rings verteilt (analog dem [2]Rotaxan **167- Cr^{III} $_7\text{Co}^{\text{II}}$**); in **170- Cr^{III} $_{20}\text{Cu}^{\text{II}}$** sind die zweiwertigen Cu^{II} -Ionen an den abgebildeten Positionen lokalisiert. Die Röntgenstruktur deutet auf interkomponente Wasserstoffbrücken hin, die für den Templataufbau der verschlungenen Struktur verantwortlich sind. Längen der Wasserstoffbrücken und Winkel: **169- Cr^{III} $_{14}\text{Co}^{\text{II}}$** NH...F 2.03–2.31 Å, N-H-F 138.6–159.1°; **170- Cr^{III} $_{20}\text{Cu}^{\text{II}}$** NH...F 1.84–2.85 Å, N-H-F 109.8–170.4°.

(siehe Schema 53a) diene der Erzeugung der [2]Rotaxane **173- Co^{II}** und **173- Mn^{II}** durch Reaktion des Pseudo[2]rotaxans mit den anionischen Metallkomplexen $[\text{CoBr}_3]^-$ oder $[\text{MnBr}_3]^-$ in einem Verhältnis von 2:1 (Abbildung 15a).^[99] Eine Behandlung des Pseudorotaxans mit Co^{II} - oder Zn^{II} -Tetrafluorborat in einer Stöchiometrie von 1:1 in einem koordinierenden Lösungsmittel führte zu 1D-Polyrotaxanen, die als „Metall-organische Rotaxangerüste“ (metal-organic rotaxane frameworks, MORFs) bezeichnet werden,^[241] wo-



Schema 62. Andersons [3]Rotaxan **171-Co^{III}** aufgebaut aus α -Cyclodextrin und Co^{II} . Unter den Reaktionsbedingungen wird Co^{II} zu kinetisch stabilem Co^{III} oxidiert, wodurch das [3]Rotaxan erzeugt wird. Mit einem Überschuss an Diamin zur Konkurrenz um die koordinierenden Bindungsstellen des Metallions konnten auch [2]Rotaxane gebildet werden.^[232]



Schema 63. Um Silber(I) angeordnetes 1D-Polyrotaxan (**172-Ag^I**), hergestellt von Kim und Mitarbeitern.^[234] Der N-Ag-N-Winkel ist im Festkörper annähernd linear ($170.0(5)^\circ$). Lineare Bis(pyridyl)-Liganden mit verschiedenen Übergangsmetallen wurden zum Aufbau von 1D-, 2D- und 3D-Polyrotaxanen verwendet.^[95, 236] Der Wirt-Gast-[2]Pseudorotaxan-Komplex wurde in Wasser präorganisiert und dann mit dem Metallion in Methanol versetzt.

hingegen die Reaktion in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln zu 2D-Netzwerken führte (**174-Cd^{II}**, Abbildung 15b).^[241] Der Aufbau von 3D-Anordnungen gelang durch die Verwendung von Lanthanoidionen (Sm^{III} , Eu^{III} , Gd^{III} , Tb^{III} und Yb^{III}) mit N-Oxid-Derivaten des DB24C8-Bis(bipyridinium-methan)-Liganden.^[242] Kürzlich wurden 1D-Polyrotaxane mit nichtkoordinierenden Gegenionen aufgebaut, die in den

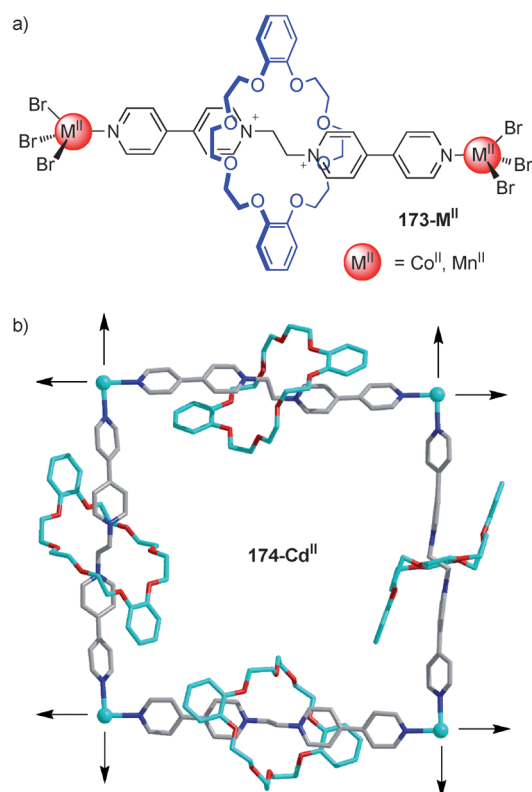


Abbildung 15. Ablauf des Aufbaus von Rotaxanstrukturen höherer Ordnung aus a) einzelnen [2]Rotaxanen (**173-Co^{II}** und **173-Mn^{II}**)^[99] zu b) 2D-Polyrotaxananordnungen (**174-Cd^{II}**).^[241] Die schwarzen Pfeile geben die Richtung der Repetiereinheiten an. Zusätzlich wurden als „MORFs“ bezeichnete 3D-Polyrotaxane angeordnet.^[242] Die Cd^{II}-Ionen in **174-Cd^{II}** sind nahezu ideal oktaedrisch (*cis*-N-Cd-N-Winkel von $88.4(2)^\circ$ – $92.7(2)^\circ$) mit einem BF_4^- -ion und einem Wassermolekül zur Vervollständigung der Koordinationssphäre.

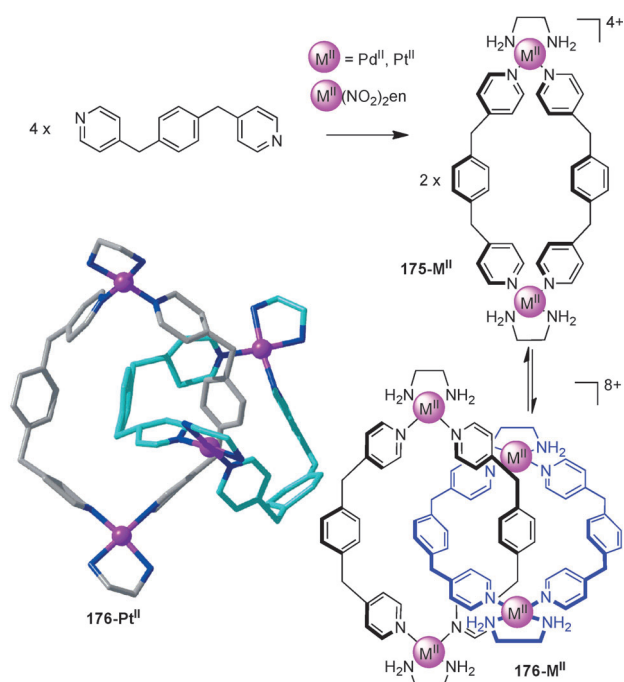
Makrocyclus eingegliedert waren und so die Ladungen des Metallzentrums ausglich und die Notwendigkeit für zusätzliche anionische Liganden beseitigten.^[243]

4.2. Metall-organische Catenane

Koordinationskomplexe können in die Bestandteile von Catenanen eingebaut werden. Die Labilität von Metall-Ligand-Bindungen wurde oftmals zum Aufbau von Catenanen unter thermodynamischer Kontrolle genutzt.

4.2.1. Selbstorganisierte metall-organische Catenane

Der Einsatz dynamischer Metall-Ligand-Koordinationen zum Aufbau verschlungener Molekül wurde durch Fujita et al. entwickelt, nachdem beobachtet worden war, dass Pd^{II} -Makrocyclen angetrieben durch die Bildung hydrophober Bindungen in wässrigen Lösungen zu [2]Catenanen reagieren (Schema 64).^[91, 244, 245] In basischen wässrigen Lösungen verschlingt der Makrocyclus **175-Pd^{II}** spontan unter Bildung des [2]Catenans **176-Pd^{II}** (ein Vorgang, der von den Autoren mit dem Verknüpfen „magischer“ Ringe durch einen Zauberer verglichen wird).^[91] Bei niedrigen Konzentrationen liegt das

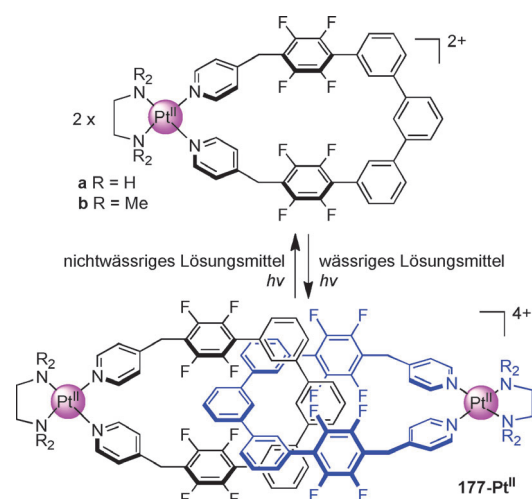


Schema 64. Fujitas [2]Catenansynthese „magischer Ringe“ unter Ausnutzung dynamischer Metall-Ligand-Wechselwirkungen und angetrieben durch die Bildung hydrophober Bindungen. Das Gleichgewicht zwischen dem Makrocyclus **175-M** und dem [2]Catenan **176-M** wird durch hohe Salzkonzentrationen (NaNO_3 in D_2O) dahingehend beeinflusst, dass die Catenanbildung stark bevorzugt wird; der Einsatz von Gastmolekülen oder weniger polaren Lösungsmitteln (D_2O /Glycerol-Gemischen) führt zur bevorzugten Bildung separater Makrocyclen.^[91, 245]

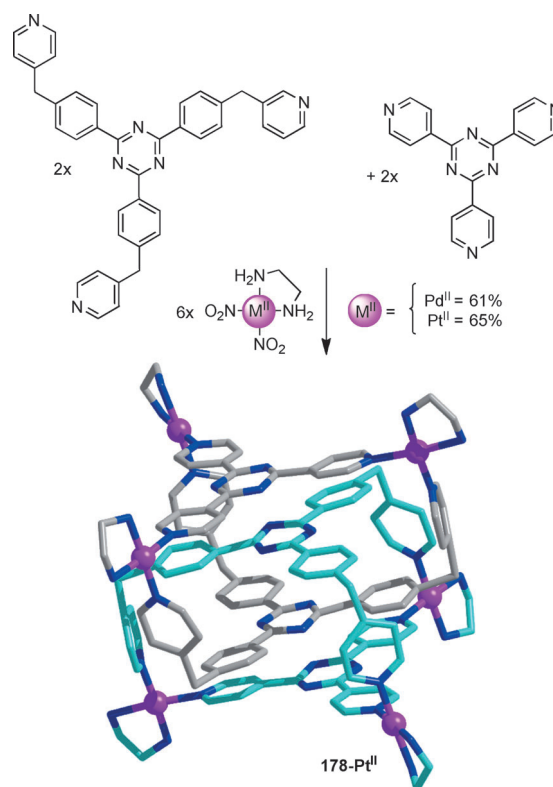
Gleichgewicht auf der Seite des Makrocyclus, bei hohen Konzentrationen jedoch (oder bei hohen Salzkonzentrationen zur Vergrößerung des hydrophoben Effekts) wird nahezu quantitativ das [2]Catenan gebildet.^[246] Verwendet man Pt^{II} anstelle von Pd^{II} , erfordert die langsamere Dynamik des Ligandenaustauschs zur Bildung des [2]Catenans **176-Pt** höhere Temperaturen.^[247] Die Strategie wurde erweitert auf die Bildung von chiralen,^[150c] (komplementären) Mischligand-Catenanen,^[248] Mischmetall-Catenanen (Pd^{II} und Pt^{II})^[249] sowie cyclischen^[250] und linearen^[251] Catenanen höherer Ordnung.

Die photochemische Labilität einiger Arten an Pt^{II} -Pyridin-Bindungen ermöglichte die Herstellung des [2]Catenans **177-Pt**, welches als Reaktion auf Lichteinwirkung aufgebaut und wieder zerlegt werden konnte (Schema 65).^[252] Ebenso wie in den vorherigen Beispielen wird die Catenanbildung durch hydrophobe Effekte angetrieben, was einen Wechsel des Lösungsmittels und/oder der Konzentration zur Änderung der Gleichgewichtsposition in Bezug auf eine Bevorzugung von entweder dem Catenan oder den separaten Makrocyclus möglich macht.

Die Gruppe von Fujita erweiterte dieses Aufbauprinzip auf die Erzeugung eines dreifach verschlungenen molekularen Käfigs in einer zehn Komponenten umfassenden Selbstorganisation im Eintopfverfahren.^[253] Zwei Äquivalente zweier verschiedener tripodaler einzähniger pyridylbasierter Liganden mit sechs Äquivalenten eines quadratisch-planaren

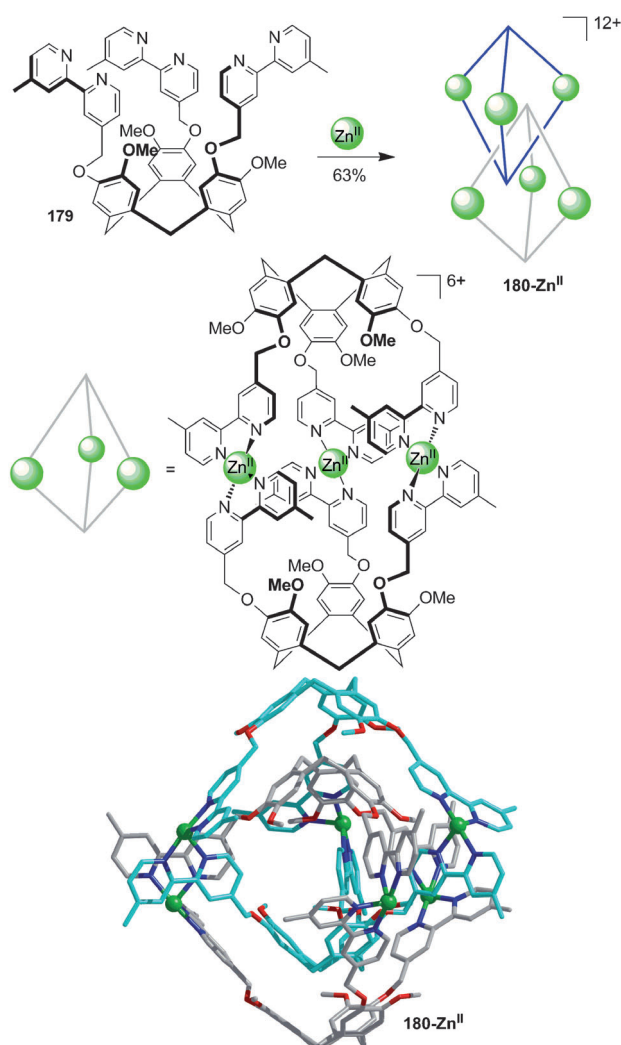


Schema 65. Fujitas photoschaltbares molekulares Schloss **177-Pt**.^[252] UV-Licht macht die Pt^{II} -N-Bindungen labiler, was eine Umlagerung zu der thermodynamisch stabilsten Anordnung erlaubt. Die Catenanbildung wird in polaren Lösungsmitteln durch hydrophobe Effekte angetrieben, die durch eine „Entriegelung“ in nichtwässrigen Lösungsmitteln umgekehrt werden können.



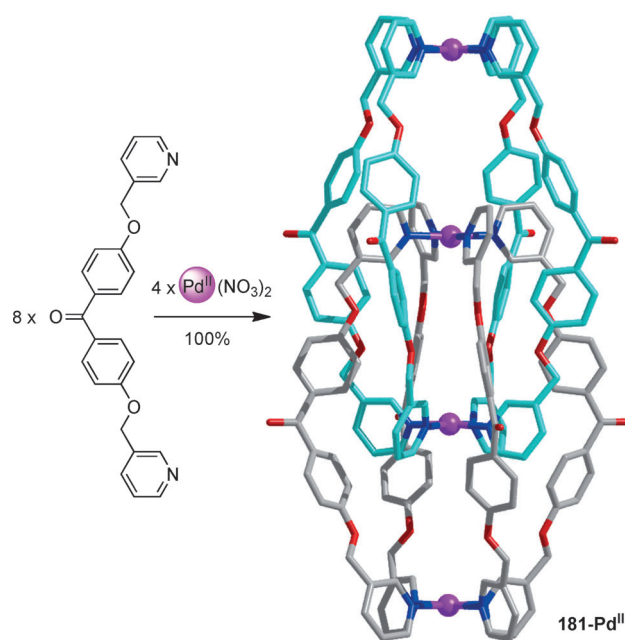
Schema 66. Fujitas dreifach verschlungene Käfige **178-Pt**, die beim Vermischen der zehn Komponenten spontan gebildet werden.^[253] Die Pt^{II} -Ionen weisen fast ideale quadratisch-planare Geometrien auf (*cis*-N-Pt-N-Bindungswinkel $86.6(1)$ – $93.4(1)^\circ$), und erhebliche interkomponente π - π -Wechselwirkungen sind ein wesentliches Merkmal des Festkörpers.

Metalls, Pd^{II} oder Pt^{II} , in D_2O führten zur spontanen Bildung des verschlungenen molekularen Käfigs **178-M** in 61–65 % Ausbeute (Schema 66).



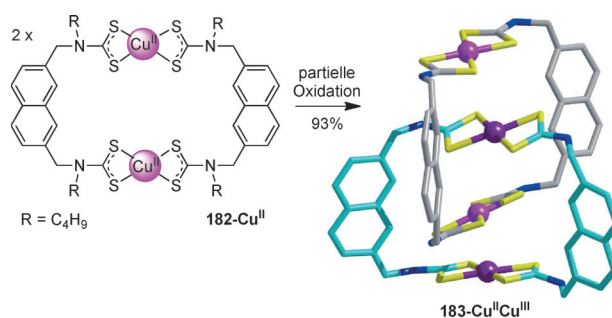
Schema 67. Hardies dreifach verschlungene Käfige **180-Zn^{II}**, konstruiert aus zwei bipy-derivatisierten Cyclotrivertriylen-Bausteinen und drei oktaedrischen Metallionen. Im Festkörper werden zwei Koordinationsstellen jedes Zn^{II} -Ions von den beiden Sauerstoffatomen eines Nitrat-anions besetzt (zur besseren Übersicht nicht abgebildet).^[254]

Eine topologisch ähnliche verschlungene Käfigstruktur wurde von Hardie und Mitarbeitern beschrieben, die Zn^{II} - oder Co^{II} -Ionen zur Verknüpfung bipy-derivatisierter Cyclotrivertriylen-Bausteine verwendeten (Schema 67).^[254] Die Reaktion von zwei Äquivalenten **179** in Gegenwart von drei Äquivalenten Zn^{II} in DMSO erzeugte den verschlungenen Käfig **180-Zn^{II}** in 63% Ausbeute.^[255] Auf ähnliche Weise nutzten Kuroda und Mitarbeiter einen pyridinfunktionalisierten Benzophenonligand und Pd^{II} -Ionen zur Bildung der vierfach verschlungenen Käfige **181-Pd^{II}** (Schema 68).^[256] Bemerkenswert ist, dass sich in DMSO-Lösung rasch einzelne Käfige bilden, die sich beim Erhitzen in der verschlungenen Form anordnen, welche thermodynamisch stabil ist. Die Triebkraft für die Verschlingung ist in beiden Systemen wahrscheinlich eine Kombination aus solvophoben Kräften (Verdrängung von schlecht solvatisierten DMSO-Molekülen aus den Kavitäten des Käfigs) und interkomponenten aromatischen π - π -Wechselwirkungen.^[257]



Schema 68. Kurodas vierfach verschlungene Käfige **181-Pd^{II}**. Da die Liganden keine Einschränkungen auf die Bisswinkel ausüben, sind die Pd^{II} -Zentren annähernd ideal quadratisch-planar (*cis*-N-Pd-N-Winkel 89.9(2)–90.0(5)°). Die Struktur im Festkörper ist hochsymmetrisch, und alle vier Pd-Atome liegen auf einer vierzähligen Drehachse.^[256]

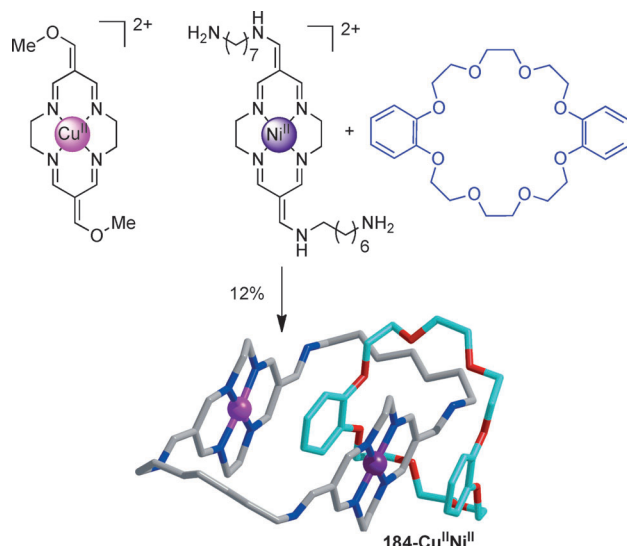
Eine neue Art von metall-organischen Catenanen wurde zufälligerweise von Beer und Mitarbeitern entdeckt, als der Bis- Cu^{II} -Dithiocarbamat-Makrocyclus **182-Cu^{II}** teilweise chemisch durch Eisen(III)-chlorid oxidiert wurde (Schema 69).^[96] Das daraus folgende gemischvalente [2]Catenan **183-Cu^{II}Cu^{III}** wurde in 93% Ausbeute erhalten, und die Festkörperstruktur offenbarte, dass jedes Metallion in einer vierfach koordinierten quadratisch-planaren Umgebung angeordnet ist. Es wird vermutet, dass Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen dem Cu^{II} - und dem Cu^{III} -Zentrum im



Schema 69. Beers gemischvalentes Cu^{II} - Cu^{III} -Catenan **183-Cu^{II}Cu^{III}**, gebildet durch eine partielle Oxidation und Umlagerung des Cu^{II} -Makrocyclus **182-Cu^{II}** (die *n*Butyl-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet).^[96] Die Röntgenstruktur zeigt vier nichtäquivalente Kupferzentren, die eine verzerrt quadratisch-planare Geometrie annehmen, welche durch den Ligandenbisswinkel eingeschränkt ist (*cis*-S-Cu-S-Winkel: 76.3(4)–79.6(4)° und 101.2(4)–104.3(4)°). Die Kupferionen verschiedener Oxidationsstufen, Cu^{II} und Cu^{III} , haben durchschnittliche Cu-S-Bindungsängen von 2.29(1) bzw. 2.25(1) Å. Die Cu-Cu-Abstände reichen von 3.87–3.92 Å.

Zusammenhang mit schwachen intermolekularen S...Cu-Wechselwirkungen die Bildung des Catenans antreiben. Diese Argumentation wurde später auf die Synthese „magischer Ringe“ von Cu^{II}-Au^{III}-Mischmetallcatenanen übertragen.^[258] Verschiedene Abstandhalter zwischen den Dithiocarbamatbausteinen wurden erforscht, die höchsten Ausbeuten an Catenanen wurden aber mit dem ursprünglichen Naphthyl-Abstandhalter erzielt.

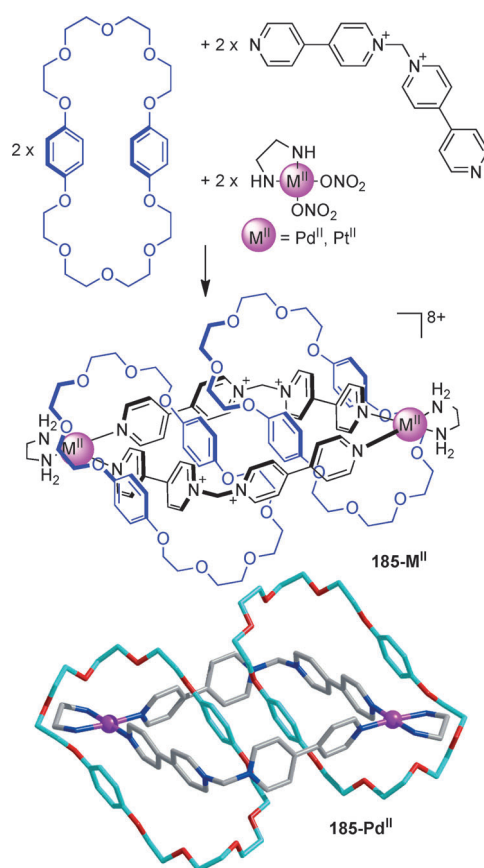
Korybut-Daszkiewicz und Mitarbeiter stellten Catenane her, die einen Kronenether enthalten, der in einen großen Makrocyclus mit zwei Cyclenringen mit gleichen^[259] oder verschiedenen^[260] Metallionen eingefädelt ist (Schema 70).



Schema 70. Korybut-Daszkiewicz's [2]Catenane, bestehend aus Kronenethern und Mischmetallcyclen, in denen die Position des Kronenethers elektrochemisch umgeschaltet werden kann.^[259–261] Die Kristallstruktur von **184-Cu^{II}Ni^{II}** offenbart interkomponente π - π -Wechselwirkungen zwischen den elektronenreichen Aromaten des Kronenethers und den elektronenarmen Cyclenbausteinen.

Die Catenanbildung wird durch die Affinität der elektronenreichen aromatischen Ringe des Kronenethers zu den elektronenarmen Cyclenbausteinen begünstigt. In Lösung und im Festkörper ist der Kronenether oberhalb des Ni^{II}-Zentrums angeordnet (siehe die Kristallstruktur von **184-Cu^{II}Ni^{II}**, Schema 70). Cu^{II} wird allerdings leichter als Ni^{II} oxidiert, und das resultierende Cu^{III}-Zentrum bietet eine effektive elektronenarme Positionsmöglichkeit für den π -Donormakrocyclus. Durch eine anschließende Oxidation des Nickels wandert der Kronenether an seine ursprüngliche Bindungsstelle zurück.

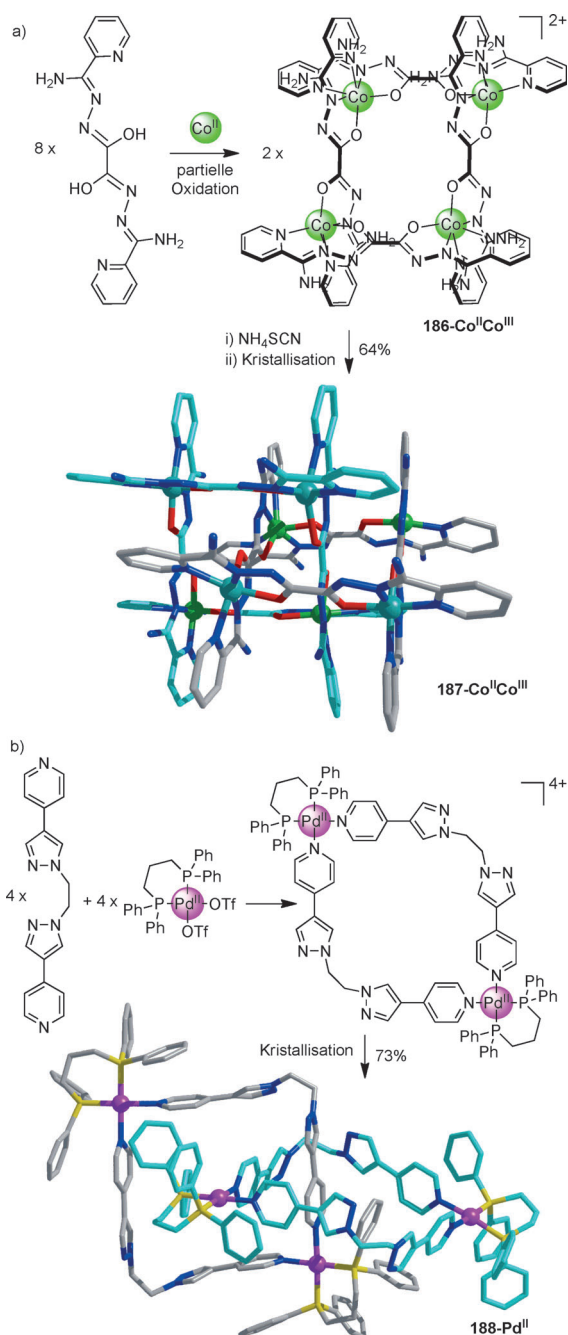
Quintela und Mitarbeiter modifizierten die durch Stoddart für die Synthese von Catenanen und Rotaxanen eingeführte Viologengruppe,^[262] sodass Catenane mithilfe von Metallionenverbindungsstücken in einem der Ringe aufgebaut werden können.^[263] Pd^{II}- bzw. Pt^{II}-Komplexe wurden dazu verwendet, [2]-^[263] und [3]Catenane^[264] aus Kronenethern und viologenähnlichen Liganden in guten Ausbeuten aufzubauen (z. B. 70 % für **185-Pt^{II}**, Schema 71).^[265] Günstige aromatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken



Schema 71. Quintelas [3]Catenan **185-Pd^{II}** mit zwei Pd^{II}-Eckbausteinen.^[264a] Diese Arten von Metallomakrocyclen wurden im Hinblick auf ihre Einschlusskomplexe untersucht.^[264c] Ebenso wie in Fujitas Systemen sind die Pd^{II}-Zentren im Festkörper nahezu vollkommen quadratisch-planar (mit *cis*-N-Pd-N-Bindungswinkeln von 84.0(1)–95.4(1)°). Ein NH-Proton ist an einer Wasserstoffbrücke mit einem Sauerstoff der Glycolkette beteiligt (mit einem N...O-Abstand von 3.023(4) Å). Für ein ähnliches System siehe Schema 89.

zwischen dem Makrocyclus des Kronenethers und den Bis(amin)-Liganden der Metalleckbausteine (siehe Kristallstruktur, Schema 71) fördern die Bildung von [3]Catenanen. Indem sie die Wasserstoffbrückendonorfähigkeit der Eckbausteine durch Methylierung des Bis(amin)-Liganden unterdrückten, gelang Stoddart und Mitarbeitern die bevorzugte Bildung eines Ring-im-Ring-Komplexes anstelle des [3]Catenans.^[266]

Kristallpackungskräfte begünstigen die Bildung von Catenanen.^[257] Die vierkernigen [Co^{II}₂Co^{III}₂](2-Picolylaminoxal-säuredihydrazid)₄-Bausteine, die in Lösung Rechteckstrukturen vom Typ **186-Co^{II}Co^{III}** bilden, kristallisieren in Gegenwart von NH₄SCN als einzelne [2]Catenane **187-Co^{II}Co^{III}** (Schema 72a).^[267] Auf ähnliche Weise bildet ein Pd^{II}-koordinierter Ligandensatz, welcher in Lösung weitgehend als Metallomakrocyclus vorliegt, im Festkörper das [2]Catenan **188-Pd^{II}** (Schema 72b). Ein besonderes Merkmal der Röntgenstruktur sind beträchtliche π - π -Wechselwirkungen (Schema 72b).^[268]



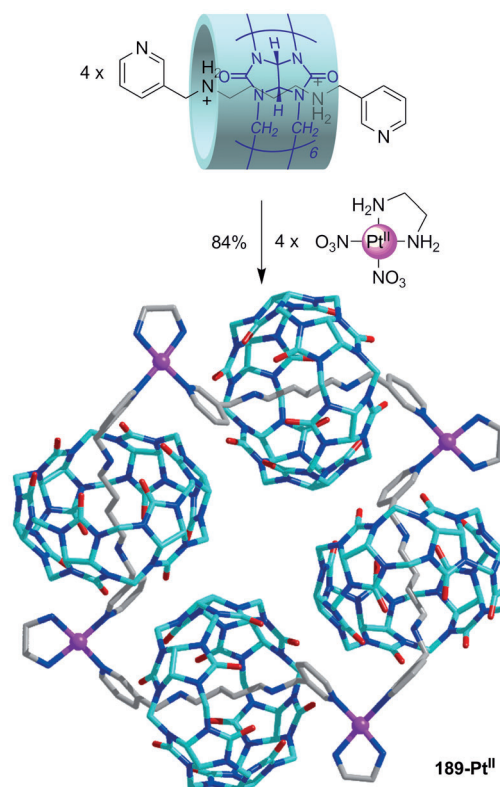
Schema 72. Durch Kristallisation angetriebene Bildung von a) Thompsons Co^{III}-Co^{III}-[2]Catenan **187-Co^{III}-Co^{III}**.^[267] Die Festkörperstruktur zeigt zwei Arten an verzerrt oktaedrischen Metallzentren (Co^{III}-Zentren mit *cis*-N-Co-N-Bindungswinkeln von 81.0(3)-103.0(3)°; Co^{II}-Zentren mit *cis*-(N-Co-N)-Bindungswinkeln von 73.7(3)-120.0(3)°). b) Battens Pd^{II}-koordiniertes [2]Catenan **188-Pd^{II}**.^[268]

4.2.2. Metallzentren als Verbindungsstücke für Pseudorotaxane zur Bildung von Catenanen

Metallionen kamen auch beim Ringschluss von Pseudorotaxanstrukturen zu Catenanen zum Einsatz (siehe Schema 12d und Abbildung 6). Yu und Mitarbeiter nutzten zur Herstellung eines [2]Catenans Zn^{II}-Porphyrin-Pinzetten, um die Enden eines einen Ammonium-Kronenether tragenden

Bis(pyridyl)-Strangs zu verschließen.^[269] Sanders und Mitarbeiter bildeten [2]Catenane über eine Zn^{II}-bpy-Koordination zum Verschlingen eines elektronenreichen Dinaphtho-Kronenethers und elektronenarmer Naphthodiimid-Bausteine.^[270]

Durch den Wechsel von einer polyrotaxanbildenden linearen Ag^I-Koordination (siehe Schema 64) zu einem 90°-(en)Pt^{II}-Verbindungsstück, verknüpften Kim et al. drei Cucurbituril-Bis(ammoniumbutan)-Pseudorotaxane in einem Ring zur Bildung einer „molekularen Perlenkette“, einem [4]Catenan, in 90 % Ausbeute (Schema 73).^[92,236] Mit einem

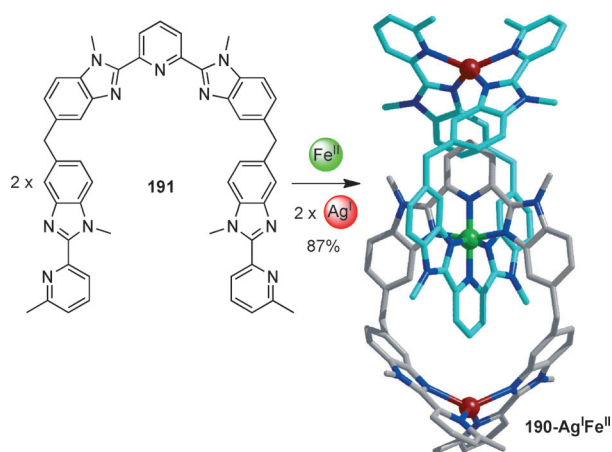


Schema 73. Kims Synthese einer „molekularen Perlenkette“, dem [5]Catenan **189-Pt^{II}**, aufgebaut aus aufgefädelten Cucurbituril-Makrocyclen und Pt^{II}(en)-Anschlussbausteinen.^[92,271]

geänderten Substitutionsmuster der Pyridylgruppe von einer 4- zu einer 3-Substitution gelang bei ansonsten gleicher Vorschrift die Herstellung des [5]Catenans **189-Pt^{II}** in 84 % Ausbeute.^[271] Ein phen-haltiger Strang wurde ebenfalls zur Herstellung eines verwandten Cu^{II}-haltigen [5]Catenans eingesetzt, wobei zwei Pseudo[3]rotaxane über fünf- und sechsfach koordinierende Cu^{II}-Ionen zusammengeschlossen wurden.^[272]

4.2.3. Koordinations-Einfang von Metalltemplatcatenanen

Die Koordination von Metallionen wurde zum Ringschluss von an Metalltemplaten angeordneten Catenanen eingesetzt (siehe Abschnitt 2). Piguet et al. stellten das Catenan **190-Ag^IFe^{II}** her, indem sie zwei Bausteine **191**, welches ein dreizähliges Koordinationsmotiv aufweist, um ein okta-

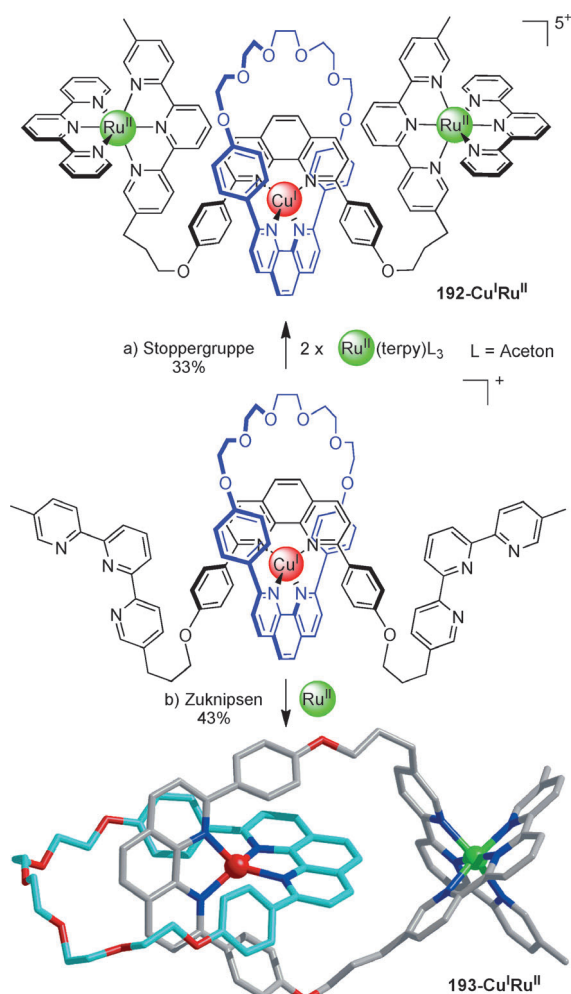


Schema 74. Piguets dreikerniges [2]Catenan **190-Ag^IFe^{II}**, angeordnet um ein oktaedrisches Fe^{II}-Ion und koordinativ eingefangen durch zwei Ag^I-Ionen.^[273a] Die abgebildete Kristallstruktur zeigt das *meso*-Diastereomer von **190-Ag^IFe^{II}**.^[273b] Die Ag^I-Geometrie ist deutlich verzerrt-tetraedrisch (N-Ag-N-Bindungswinkel von 72.6(3)–135.3(3)°).

edrisches Fe^{II}-Zentrum anordneten, gefolgt von einer Koordination der zweizähligen Endgruppen an Ag^I-Ionen (Schema 74).^[273] Ein ähnliches [2]Catenan wurde unerwarteterweise von Ward und Mitarbeitern während ihrer Forschungsarbeiten an aus Ag^I, Hg^I und Hg^{II} und mehrzähligen Pyrazol-Pyridin-Liganden gebildeten Helicaten erhalten.^[274] Die Kristallstruktur offenbarte, dass ein Hg^{II}-Ion als ein verzerrt oktaedrisches Templat wirkte, das den zentralen dreizähligen Baustein jedes Liganden ausrichtete, während zwei weitere Hg^{II}-Ionen die Arme jedes Liganden koordinativ über N- und C-Donatoren verbanden, die durch Cyclometallierung an einen Pyrazolyling gebildet worden waren.

Sauvage et al. verwendeten Ru^{II}-Terpyridinkomplexe sowohl als Stoppergruppen in Cu^I(dpp)₂-Rotaxanen^[275] (z. B. **192-Cu^IRu^{II}**) als auch als Verbindungsstücke zum Schließen eines Rings bei der Catenanbildung^[276–278] (z. B. **193-Cu^IRu^{II}**) (Schema 75).^[277] Die dpp- und die terpy-Gruppen standen für die Komplexierung an Cu^I nicht in Konkurrenz zueinander, was die Vorteile der Verwendung von Metallionen mit besonders bevorzugten Koordinationsgeometrien demonstriert (siehe Abschnitt 1.2.1.1). Die unterschiedlichen Labilitäten der Metall-Ligand-Koordinationsbindungen haben zur Folge, dass das Cu^I-Templat sowohl aus dem Rotaxan als auch aus dem Catenan entfernt werden konnte, ohne die Ru^{II}-Komplexe zu zerstören. Darüber hinaus wurden ähnliche Catenane mit drei verschiedenen Metallen und verwandten Ligandensystemen unter der Verwendung von Cu^I und Ru^{II} mit Cu^{II}, Co^{II}, Zn^{II} oder Fe^{II} hergestellt.^[278]

Mithilfe einer zuvor für die Synthese von [2]Rotaxanen eingesetzten Templatstrategie, die die Wechselwirkungen in der zweiten Sphäre nutzt (Schema 50), stellten Wisner et al. das [2]Catenan **194-Pd^{II}** her (Schema 76). Hierbei ordnet sich ein acyclischer Ligand **195** bei Zugabe von [PdCl₂(PhCN)₂] spontan zum [2]Catenan **194-Pd^{II}** an.^[279] Puddephatt et al. nutzten ein ähnliches Motiv und eine *trans*-Pyridin-PdCl₂-Koordination zur Erzeugung eines [2]Catenans.^[280]

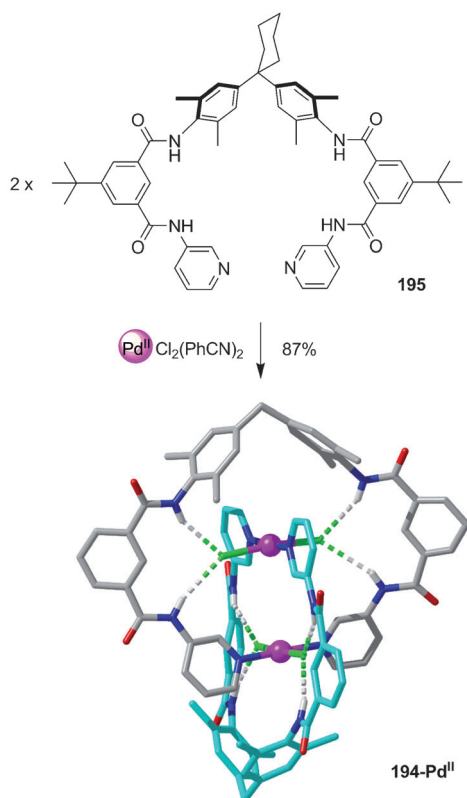


Schema 75. Sauvages Verwendung oktaedrischer Ru^{II}-Ionen zum koordinativen Einfang a) des [2]Rotaxans **192-Cu^IRu^{II}**,^[275] in dem das Metallion als Stopper dient, und b) des [2]Catenans **193-Cu^IRu^{II}**, in dem das Metallion ein wesentlicher Bestandteil eines Makrocyclus ist.^[276–278]

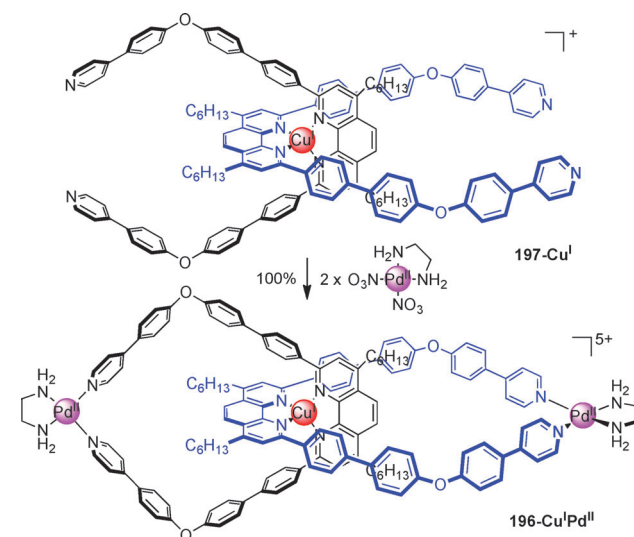
Eine Pd^{II}-Koordination diente zum quantitativen Ringschluss von Liganden, die mithilfe des Cu^I-dpp₂-Templatmotivs verflochten worden waren, zur Bildung des [2]Catenans **196-Cu^IPd^{II}** (Schema 77).^[281] Dasselbe Ligandensystem, **197-Cu^I**, wurde mit Ru^{II}-Bis(phen)-Komplexen zu einem [2]Catenan cyclisiert.^[282]

In einer ähnlichen Strategie nutzten Sauvage et al. Bis(pyridyl)-Liganden zur Verbrückung von Metallzentren von Zn^{II},^[283] oder Rh^{III}-haltigen,^[274] an ein Cu^I(dpp)₂-Kernstück angehängten Porphyrinen zur Erzeugung von [2]Catenanen. Weitere Beispiele für Metall-organische Catenane, in denen Metallionen sowohl als Template als auch als verbrückendes Element agieren, umfassen den Einsatz von neunfach koordiniertem Ba^{II} zur Bildung des Catenans **198-Ba^{II}** durch Rees und Mitarbeiter (Abbildung 16).

Die Nutzung der Metallionenkoordination zur Bildung von Ringen innerhalb eines Catenans wurde von Bäuerle und Mitarbeitern weiterentwickelt, die die Synthese eines bemerkenswerten, vollständig aus π -konjugierten Oligothiophen-Ringen aufgebauten [2]Catenans beschrieben (Schema 78).^[286] Mithilfe eines Cu^I(phen)₂-Motivs wurde das



Schema 76. Wisners Verwendung von Pd^{II}-Ionen zum Aufbau des metallorganischen [2]Catenans **194-Pd^{II}** durch Koordination in der ersten und der zweiten Sphäre.^[279] (Für ein verwandtes [2]Rotaxan siehe Schema 50.) NH...Cl-Abstände und Winkel: 2.46–2.74 Å; N-H-Cl 151–163°. Cyclohexan und *tert*-Butylgruppen des Makrocyclus wurden zur besseren Übersicht weggelassen.



Schema 77. Kombination aus Sauvages Cu^I-dpp₂-Motiv und Fujitas Pd^{II}-Pyridyl-„Zuklips“-Strategie zur Herstellung des Catenats **196-Cu^IPd^{II}**.^[281]

[2]Catenan **199-Cu^IPt^{II}** durch Insertion von Pt^{II} zur Verbrückung der terminalen Alkine synthetisiert. Eine iodvermittelte reduktive Eliminierung von Platin ergab das [2]Catenan

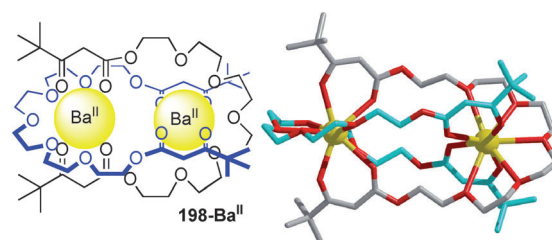
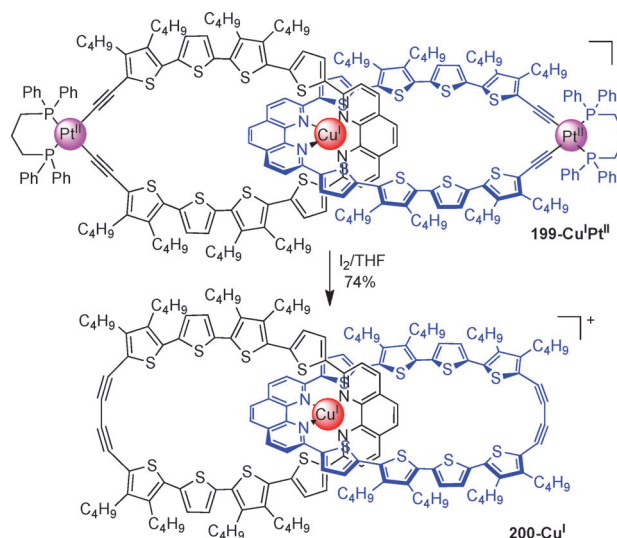


Abbildung 16. Rees' Catenan **198-Ba^{II}**, angeordnet in den Koordinationsphären zweier Bariumionen. Jedes Ba^{II}-Ion koordiniert gemäß der Röntgenstruktur an neun Sauerstoffatome.^[285]



Schema 78. Bäuerles π -konjugiertes Catenat, angeordnet um ein Cu^I-phen-Motiv. Die Pt^{II}-Koordination dient dem Ringschluss vor der reduktiven Eliminierung zur Erzeugung des Catenats **200-Cu^I**.^[286b]

200-Cu^I. Das Cu^I-Ion des Templats konnte durch Behandlung mit Kaliumcyanid entfernt werden, wodurch ein [2]Catenan gebildet wurde, in dem jeder Makrocyclus aus einer ununterbrochenen Sequenz an ungesättigten Zentren besteht.^[286b]

4.2.4. Durch Metall-Metall-Wechselwirkungen gebildete Catenane

Gold(I) wurde zur Synthese verschiedener anorganischer Catenane eingesetzt, in denen aurophile Wechselwirkungen die Triebkraft für die Catenanbildung sind. Mingos et al. beschrieben ein metallorganisches Au^I-Catenan, **201-Au^I₁₂** (Abbildung 17a),^[287] in dem jeder Makrocyclus sechs Au^I-Ionen enthält, die auf verschiedene Koordinationsarten miteinander verknüpft sind. Darüber hinaus wurden Catenane über Au^I-Thiolat-Wechselwirkungen zugänglich gemacht.^[288] Che und Mitarbeiter berichteten über einen mechanisch verbundenen Vorläufer (**202-Au^I₁₁**) des antirheumatischen Au^I-Wirkstoffs Auranofin (Abbildung 17b).^[289]

Puddephatt und Mitarbeiter berichteten über eine Klasse von metallorganischen Catenanen, die aus Au^I-Ionen sowie Bis(alkinyl)- und Bis(phosphan)-Liganden aufgebaut waren.^[290] Die Reaktion von Au^I-Acetylenen wie **203-Au^I** mit Bis(phosphan)-Liganden mit verschiedenen Spacern (z. B.

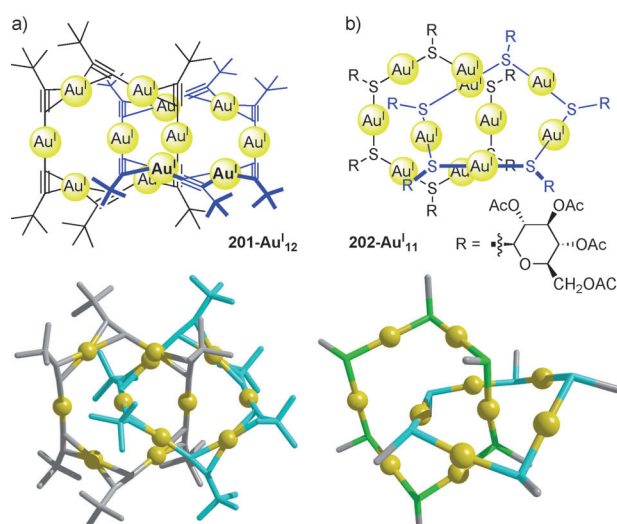
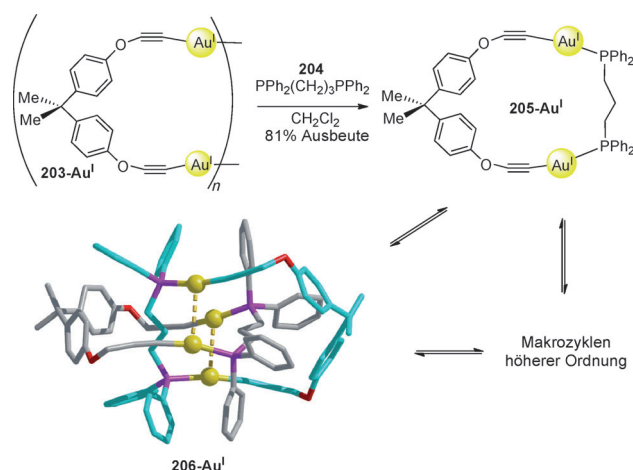


Abbildung 17. Gold(I)-catenane von a) Mingos et al.,^[287] **201-Au₁₂**, und b) Che et al.,^[289] **202-Au₁₁**. Die Schwefelatome sind in Grün und die Kohlenstoffatome in Hellblau dargestellt, die peripheren Glycosylate sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Struktur von **201-Au₁₂** enthält sechs kristallographisch unabhängige Au^I-Atome, von denen nur zwei eine lineare Koordinationsgeometrie aufweisen (C-Au-C-Bindungswinkel von 176.3(1) und 177.8(1)°); die übrigen Au^I-Ionen sind dihapatisch (η^2) an ein oder zwei Acetylengruppen gebunden. Der innere Kern der Struktur von **202-Au₁₁** ist aus elf kristallographisch nichtäquivalenten linearen Au^I-Ionen aufgebaut, die von Thiolataniolen verbrückt werden (S-Au-S-Winkel 165.5(4)–179.8(4)°). Der Abstand zwischen den beiden „nichtbindenden“ Au^I-Atomen beträgt 3.149(2) Å.

204) ergab in Abhängigkeit von den eingesetzten Bausteinen verschiedene Makrocyclen (z. B. **205-Au^I**), [2]Catenane (z. B. **206-Au^I**) und Strukturen höherer Ordnung (Schema 79). Im Falle des **206-Au^I** enthaltenden Systems wurden die Catenane durch Kristallisation isoliert, beim Lösen in Dichlormethan zerfiel das System binnen mehrerer Tage jedoch wieder zum nichtverschlungenen Makrocyclus nebst anderen Oligomeren höherer Ordnung.^[291] Weitere strukturelle Permutationen wurden untersucht,^[292–294] die in Abhängigkeit von der Länge des Linkers^[289,292] und den Substituenten am Verbrückungsbaustein (**204-Au^I**)^[293,295] zu kontrollierten topologischen Ergebnissen führten. Diese Art des auerophilen Aufbaus wurde von Raubenheimer und Barbour auf Rotaxanstrukturen erweitert, die unter der Verwendung eines Au^I-Diphosphinstrangs N-heterocyclische Carbene in eine makrocyclische Tris-Au^I-Spezies einbauten.^[296]

4.3. Polycatenane und Durchdringungsnetzwerke

Durchdringungsstrukturen und verkettete Architekturen, die durch schwache oder reversibel gebildete Bindungen charakterisiert sind, sind häufig im Festkörper von Koordinationskomplexen zu beobachten.^[298,299] Diese Strukturen entstehen nicht aufgrund besonderer Erkennungsmotive zwischen den einzelnen Bausteinen, wie es in Lösung der Fall ist, sondern vielmehr, weil „die Natur Vakuen verabscheut“. Im Festkörper äußert sich dies durch die Tendenz zu gefüllten Hohlräumen, die Van-der-Waals-Wechselwirkungen maxi-



Schema 79. Kontrolle des topologischen Ergebnisses von Cyclisierungsreaktionen durch sorgfältiges Design der Liganden zur Herstellung des Catenans **206-Au^I** über auerophile Wechselwirkungen.^[291,294] Die P-Au-C-Winkel der zwei kristallographisch nicht äquivalenten Catenane in **206-Au^I** betragen 166.3(1)–174.9(8)°; die interkomponenten Au-Au-Abstände betragen 3.216(2)–3.686(2) Å. Unter Verwendung eines *n*-Propylbis(phosphan)-Linkers mit *n* = 3 wurde ein Gemisch bestehend aus Makrocyclus, [2]Catenan und Makrocyclen höherer Ordnung erhalten, aus dem das Catenan durch Kristallisation in 68% Ausbeute isoliert werden konnte.^[291] Kürzere Abstandhalter (Ethyl) führten ausschließlich zur Bildung des Makrocyclus, und ein *n*-Butyl-Abstandhalter ergab lediglich das [2]Catenan. Verschiedene Substituenten an der zentralen Methylengruppe der Bis(alkin)-Verbrückung dienen dazu, selektiv Makrocyclen, Catenane^[293,295] oder eine Salomonische Verschlingung zu erzeugen^[297] (siehe Schema 88).

mieren und die Energie der resultierenden Struktur minimieren.

Ein Beispiel für ein lineares Poly[*n*]catenansystem ist **207-Ag^I**, das im Festkörper durch die Selbstorganisation von Ag^I und Bis-(2-Methylimidazolyl)methan-Liganden gebildet wurde (Abbildung 18).^[300] Geerts und Sauvage verknüpften Cu^I(dpp)₂-Catenane kovalent zur Bildung kurzer mechanisch verbundener Polymere.^[299a] Durchdringungsnetzwerke und verkettete Polycatenanstrukturen, von denen einige interessante Eigenschaften mit Potenzial für die Gasspeicherung, die Molekülerkennung oder die Katalyse aufweisen, wurden an anderer Stelle zusammengefasst.^[298]

5. Knoten und Verschlingungen höherer Ordnung

Knoten^[301] sind mathematisch definiert als eine verflochtene geschlossene Schlaufe, die durch ihre „Kreuzungszahl“ (Anzahl der zur zweidimensionalen Darstellung des Knotens benötigten Überkreuzungspunkte) charakterisiert ist, ebenso wie durch ein zweites Identifizierungsmerkmal (der „Ordnung“ des Knotens), welches in modernen Knotentabellen oft durch einen tiefgestellten Zahlenindex zur eindeutigen Festlegung der Topologie angegeben wird.^[302] Der Dreifachknoten mit nur drei Überkreuzungspunkten ist der einfachste nichttriviale Knoten (gemäß den Originalknotentabellen von Tait als 3A bezeichnet bzw. als 3₁ in den meisten modernen Knotentabellen^[302]), und die Komplexität nimmt mit stei-

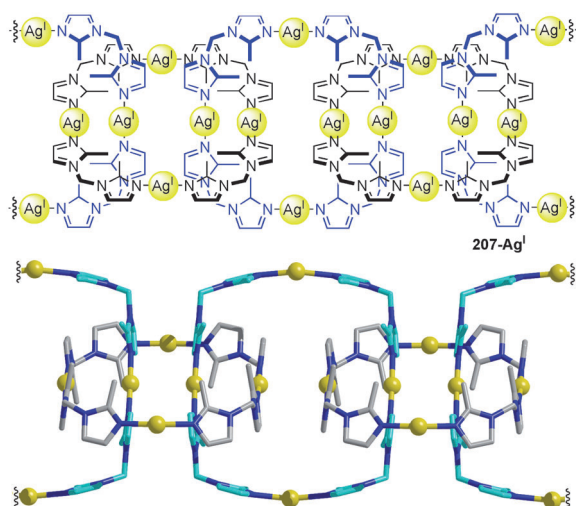


Abbildung 18. $[n]$ Catenan **207-Ag⁺**, aufgebaut aus durch Ag⁺-Ionen verbundene Bis-(2-Methylimidazolyl)methan-Liganden.^[300] Die Kohlenstoffatome des einen Rings sind in Hellblau abgebildet und die des anderen in Grau. Die vier verschiedenen Ag⁺-Zentren weisen N-Ag-N-Winkel von 164.7(4)–177.9(2)° auf mit Ag...Ag-Abständen zwischen den einzelnen Bausteinen von 3.656(2) und 3.875(1) Å.

genden Kreuzungszahlen rasch zu. Im Unterschied zu Knoten, die aus nur einer Komponente bestehen, bestehen Verschlingungen aus zwei oder mehr einzelnen Bausteinen, die nicht getrennt werden können, ohne die Konnektivität von mindestens einer Komponente brechen zu müssen. Verschlingungen können mathematisch durch ihre Kreuzungszahl und die Anzahl der Bausteine charakterisiert werden sowie, analog den Knoten, durch zusätzliche Identifikationsmerkmale zur eindeutigen Bestimmung der Topologie der Verschlingung. Die einfachste nichttriviale Verschlingung ist die Hopf-Verschlingung, die aus zwei Ringen mit zwei Überkreuzungspunkten besteht (d.h. die Topologie eines simplen [2]Catenans aufweist). Bei Brunnschen Verkettungen handelt es sich um Systeme höherer Ordnung, deren Bestandteile nicht getrennt werden können, ohne einen Ring zu brechen, in denen aber keine zwei Ringe direkt verknüpft sind. Das einfachste Beispiel für eine Brunnsche Verkettung sind die Borromäischen Ringe (siehe Abschnitt 5.5).

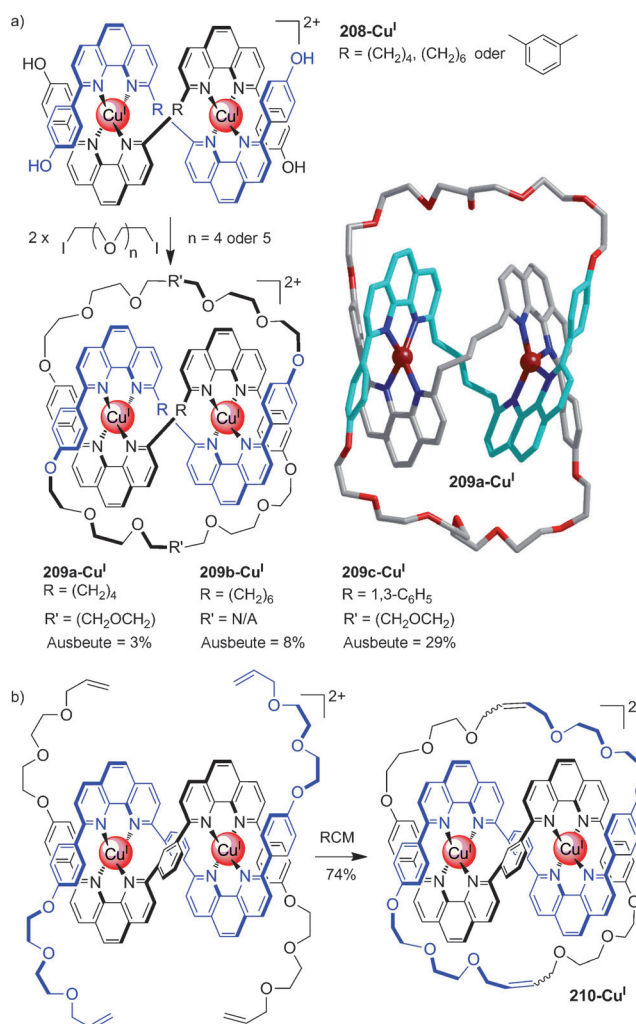
Molekulare Knoten und Verwicklungen sind wichtige Strukturelemente bei einigen Arten der DNA sowie Proteinen und können signifikant zu den Eigenschaften synthetischer Polymere beitragen.^[18] Die Synthese spezifischer molekularer Knoten und Verschlingungen höherer Ordnung stellt eine echte Herausforderung an die Synthesestrategien und die Fähigkeiten von Chemikern dar. Bemerkenswerterweise wurde von den 249 Primknoten mit drei bis zehn Überkreuzungspunkten bis heute nur eine Art, der Dreifachknoten, durch Totalsynthese hergestellt.^[303] Sauvage erweiterte die für die Bildung von Catenanen angewendete Strategie zur Verknüpfung von Helicaten mit mehreren Schlaufen (Abbildung 5) auf die Synthese des ersten molekularen Dreifachknotens^[304] und versuchte erfolglos, diese zur Herstellung höherer Primknoten zu nutzen. Im Laufe der letzten zwanzig Jahre entstanden andere Metalltemplatstrategien im Hinblick auf Knoten und Verschlingungen. Ver-

knotete molekulare Architekturen wurden auch unter der Verwendung von auf Wasserstoffbrücken beruhenden Templaten oder der DNA erhalten, Methoden die anderweitig zusammengefasst wurden.^[305]

5.1. Molekulare Dreifachknoten

5.1.1. Dreifachknoten mittels zweier tetraedrischer Metalltemplat

Die Synthese molekularer Dreifachknoten durch eine Verknüpfung von Cu(dpp)₂-Templatmotiven zur Bildung von



Schema 80. Sauvages Synthese der Dreifachknoten **209-Cu^I**^[304, 306, 307] und **210-Cu^I**.^[308] Die Ausbeuten der Knoten vom Typ **209-Cu^I** konnten durch Anpassung der Abstandhalter R und R' verbessert werden. Die Einführung eines längeren Abstandhalters R (**209b**) ermöglichte die Bildung eines stabileren Helicativorläufers und führte zu einer geringfügig höheren Ausbeute (8% anstelle von 3%). Die Verwendung eines starren Phenylen-Abstandhalters R (**209c**) stabilisierte den Helicativorläufer weiter und hatte einen deutlich höheren Anstieg der Ausbeute zur Folge (auf 29%). Die Röntgenstruktur von **209a-Cu^I** ist abgebildet. Die Bindungswinkel sind im Vergleich zu den nichtverschlungenen Cu(dpp)₂-Komplexen verzerrt (Ligandenbisswinkel 78.8(9)–83.5(10)°; andere N-Cu-N-Winkel von 112.7(9)–143.1(11)°). Man beachte, dass der kurze Abstandhalter im dpp eine beträchtliche dpp-dpp- π -Stapelung erlaubt. Für andere Kristallstrukturen siehe Lit. [309b] und [310].

Doppelhelices wie **208-Cu^I** ist in Schema 80 abgebildet. Der kovalente Einfang der drei Überkreuzungspunkte in **208-Cu^I** durch die Bildung von Williamson-Etherbindungen ergab den molekularen Dreifachknoten **209-Cu^I** in 3 % Ausbeute.^[304] Die molekulare Topologie wurde durch mehrere Analysetechniken untersucht und später endgültig durch eine Röntgenstruktur belegt (Schema 80).^[306] Eine ¹H-NMR-Analyse des Bis-Cu^I-Helicats **208-Cu^I** zeigte, dass eine signifikante Menge des einkernigen Cu^I-Komplexes vorhanden war, d. h., der Ligand hatte sich gefaltet, um als vierzähliger Ligand für ein Cu^I-Zentrum wirken zu können. Dementsprechend wurden verschiedene Abstandhalter getestet, um eine engere Verflechtung im Helicat hervorzurufen, die eine verbesserte Ausbeute (bis zu 29 %) des Dreifachknotens **209-Cu^I** zur Folge hatte (Schema 80 a).^[307] Der Einsatz milder Reaktionen zum kovalenten Einfang in hohen Ausbeuten, wie z. B. die Ringschlussmetathese von Olefinen (siehe Abschnitt 1.2.2.3) analog den Synthesen von [2]Catenanen (Schema 11 c), führte zu signifikant höheren Ausbeuten an verknoteten Produkten wie dem **210-Cu^I**, welches in 74 % Ausbeute synthetisiert wurde.^[308] Aus mehreren Untersuchungen dieser Serie von molekularen Knoten gingen Erforschungen der Chiralität,^[309] die Einführung anderer Metallionen,^[310] die Kinetik der Demetallierung^[311] und elektrochemische Behandlungen der verflochtenen Strukturen hervor.^[312]

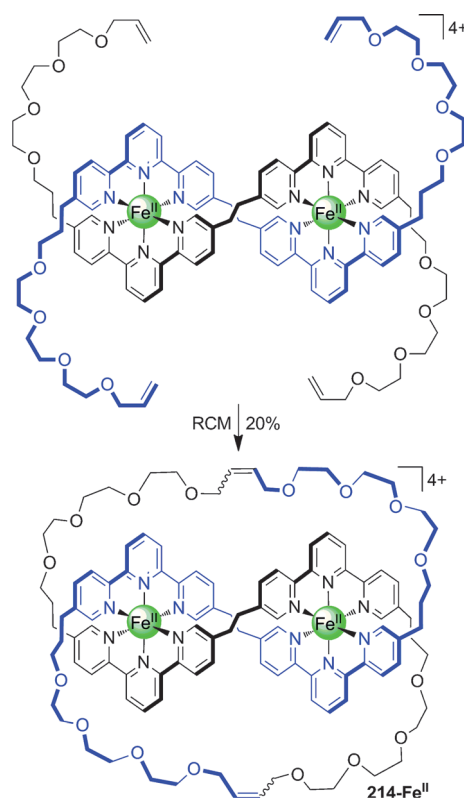
5.1.2. Stereoselektive Synthese eines Dreifachknotens mittels zweier tetraedrischer Metalltemplate

Ein Dreifachknoten ist intrinsisch topologisch chiral, d. h., die Struktur kann nicht zu ihrem Spiegelbild umgestaltet werden. Unter der Verwendung achiraler Liganden werden Dreifachknoten als racemische Gemische produziert. Mit Hilfe der chiralen Liganden **211** gelang von Zelewsky, Sauvage und Mitarbeitern die Bildung des Doppelhelicats **212-Cu^I** mit einem einfachen helicalen Drehsinn. Eine Cyclisierung unter den Bedingungen der RCM erzeugte einen homochiralen Dreifachknoten, **213-Cu^I**, in 74 % Ausbeute (Schema 81).^[313] Die einheitliche Händigkeit des Knotens wurde aus der Gegenwart eines starken Signals im Circular-

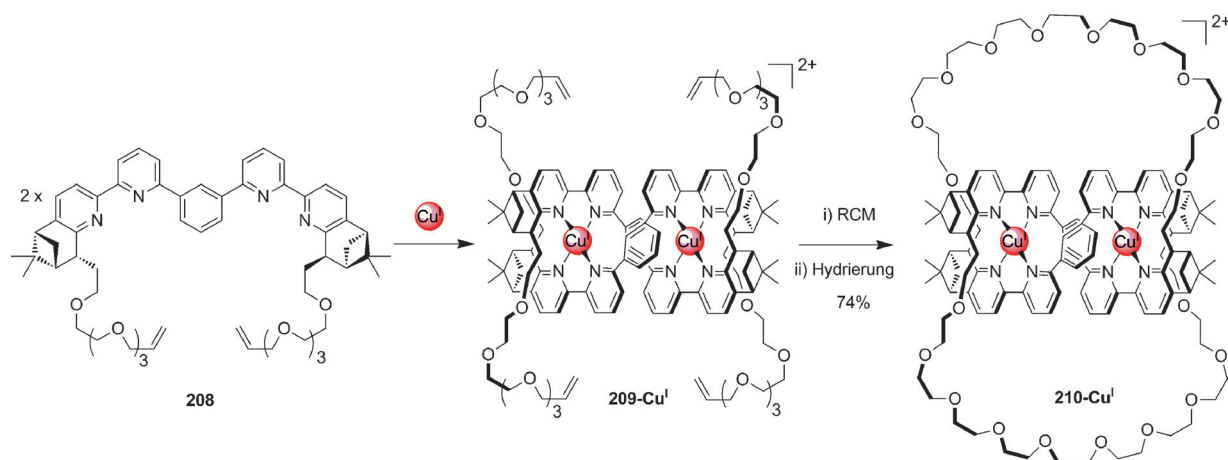
dichroismusspektrum von **213-Cu^I** ermittelt. Demetallierung ergab den metallfreien homochiralen Knoten.

5.1.3. Dreifachknoten mittels zweier oktaedrischer Metalltemplate

Die Verknüpfung verlängerter Helicate wurde ebenfalls beim Aufbau eines Dreifachknotens um ein oktaedrisches Metallionenzentrum eingesetzt (Schema 82). Von Terpyridin abstammende Liganden und Fe^{II}-Ionen dienten zur Bildung



Schema 82. Sauvages molekularer Knoten **214-Fe^{II}**, synthetisiert aus auf oktaedrischen Metallionen basierenden Helicaten.^[308b]

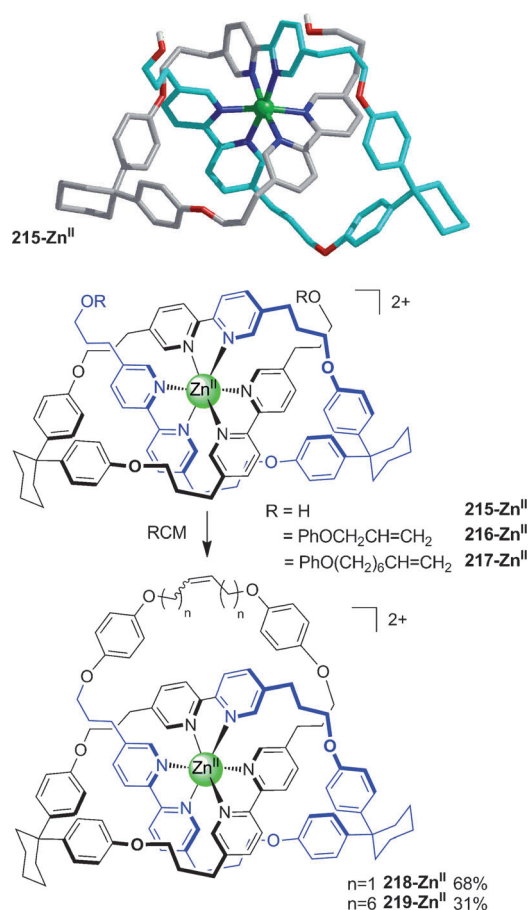


Schema 81. Stereoselektive Synthese des homochiralen Dreifachknotens **213-Cu^I** aus dem chiralen Bis(bipyridin)-Ligand **211** nach von Zelewsky und Sauvage.^[313]

eines Helicatvorläufers, und durch eine RCM wurde erfolgreich der Dreifachknoten **214-Fe^{II}** in 20% Ausbeute erzeugt.^[308b] (Für den Versuch der Synthese eines [2]Catenans mit einem ähnlichen Terpyridinmotiv siehe Abschnitt 2.3.1, Schema 24.^[160])

5.1.4. Dreifachknoten mittels einem oktaedrischen Metalltemplat

Ein interessantes Beispiel für eine offene, um ein oktaedrisches Metallzentrum angeordnete Knotenstruktur wurde von Hunter und Mitarbeitern im Jahr 2001 beschrieben (Schema 83).^[314] Ein oktaedrisches Zn^{II}-Templat wurde zum Verflechten eines mehrzähligen Liganden mit drei Bipyridylbausteinen zu einer offenen knotenförmigen Konformation **215-Zn^{II}** verwendet. Die Struktur wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Der Faltvorgang ist vollständig reversibel. Durch Zugabe von Chloridionen wurde der Ligand regeneriert, und durch anschließenden Zusatz von Silbersalzen (zum Ausfällen der Chloridionen als AgCl) wird der offene Knotenkomplex wieder angeordnet. In einer kürzlich erschienenen Studie konnte gezeigt werden, dass der offene Knoten zu einem Dreifachknoten geschlossen werden kann, und zwar entweder durch eine zweifache Veresterung



Schema 83. Hunters offene Knotenderivate **215/216/217-Zn^{II}**,^[314] die zu den Dreifachknoten **218/219-Zn^{II}** cyclisiert werden konnten.^[315] Gemäß der Festkörperstruktur des offenen Knotens nimmt das Zn^{II}-Ion eine schwach verzerrt oktaedrische Geometrie an (N...Zn-Bindungslängen 2.110(8)–2.176(7) Å, cis-(N-Zn-N)-Winkel 76.8(3)–99.5(3)°).

der beiden terminalen Alkohole in **215-Zn^{II}** oder durch eine Ringschlussmetathese von **216/217-Zn^{II}** zu **218/219-Zn^{II}**.^[315] Die Abspaltung des Zn^{II}-Templats aus **219-Zn^{II}** gelang mit Li₂S.

5.2. Molekulare Kompositknoten

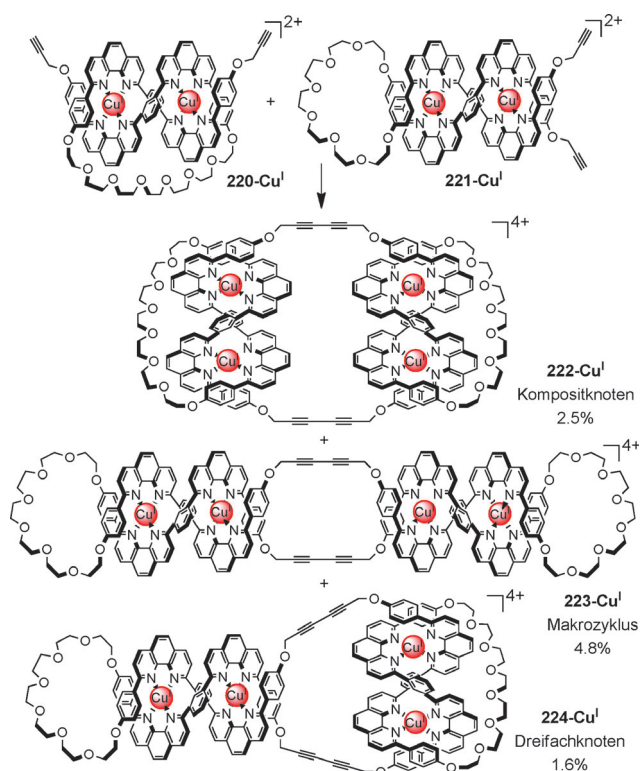
Bei Kompositknoten handelt es sich um verflochtene geschlossene Schleifen, die als Summe von zwei oder mehr Primknoten beschrieben werden können. Die einfachsten Kompositknoten leiten sich aus der Zusammenfassung zweier Dreifachknoten ab. Diese Addition kann auf zwei Arten stattfinden: Werden zwei Dreifachknoten derselben Händigkeit kombiniert, entsteht ein Altweiberknoten, der topologisch chiral ist, wohingegen bei der Kombination von zwei Dreifachknoten entgegengesetzter Händigkeit eine *meso*-Spezies, ein Kreuzknoten, entsteht. Kompositknoten können beim Mischen von zwei beliebigen Primknoten entstehen, was bedeutet, dass sogar bei einer relativ geringen Zahl von Überkreuzungspunkten die Zahl möglicher Kompositknoten rasch enorm ansteigt.

5.2.1. Kreuz- und Altweiberknoten mittels vier tetraedrischer Metalltemplate

Sauvage und Mitarbeiter synthetisierten molekulare Kompositknoten, indem sie ihre Strategie zur Verknüpfung linearer Helicate anwendeten (Abbildung 5).^[316] Die Isomere **220-Cu^I** und **221-Cu^I** bildeten sich im Laufe der Cu^I-Komplexierung des offenkettigen Vorläuferliganden in einem Verhältnis von 3:7 (Schema 84). Bei der Cyclodimerisierung dieses Gemischs über eine Glaser-Eglinton-Kupplung von Alkinen wurden drei Reaktionen beobachtet: Durch eine Homokupplung von **220-Cu^I** werden die gewünschten Kreuz- und Altweiberknoten **222-Cu^I** gebildet, die Homokupplung von **221-Cu^I** ergibt den großen Makrocyclus **223-Cu^I**, und eine Heterokupplung der beiden Isomere erzeugt den Dreifachknoten **224-Cu^I**. Die Kreuz-/Altweiberknoten wurden säulenchromatographisch in 2.5% Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch entfernt und in ihrer metallierten und demetallierten Form vollständig charakterisiert.

5.3. Molekulare Salomonische Verschlingungen

Eine Salomonische Verschlingung (die Topologie ist traditionell eigentlich als „Salomonischer Knoten“ bekannt, da es sich aber eher um eine Verschlingung handelt, haben Chemiker diesen für molekularstrukturelle Zwecke umbenannt)^[317] ist aus zwei Komponenten zusammengesetzt, die über vier Überkreuzungspunkte miteinander verschlungen sind (Abbildung 5). Die Struktur entspricht der eines [2]Catenans mit zwei zusätzlichen Überkreuzungspunkten – also einem „doppelt verschlungenen“ [2]Catenan. Ebenso wie Dreifachknoten sind Salomonische Verschlingungen intrinsisch chiral.

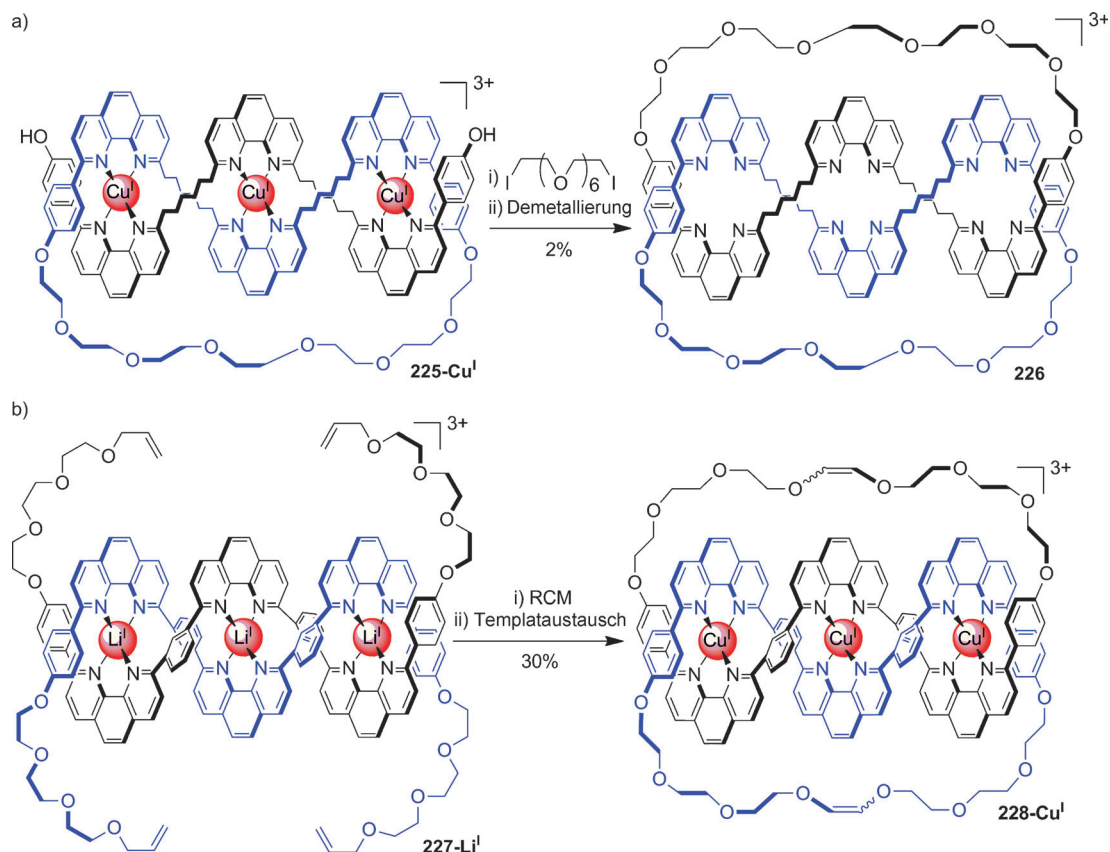


Schema 84. Sauvages Synthese eines molekularen Kompositknotens über eine oxidative Acetylenkupplung von zwei Dreifachknotenvorläufern.^[316]

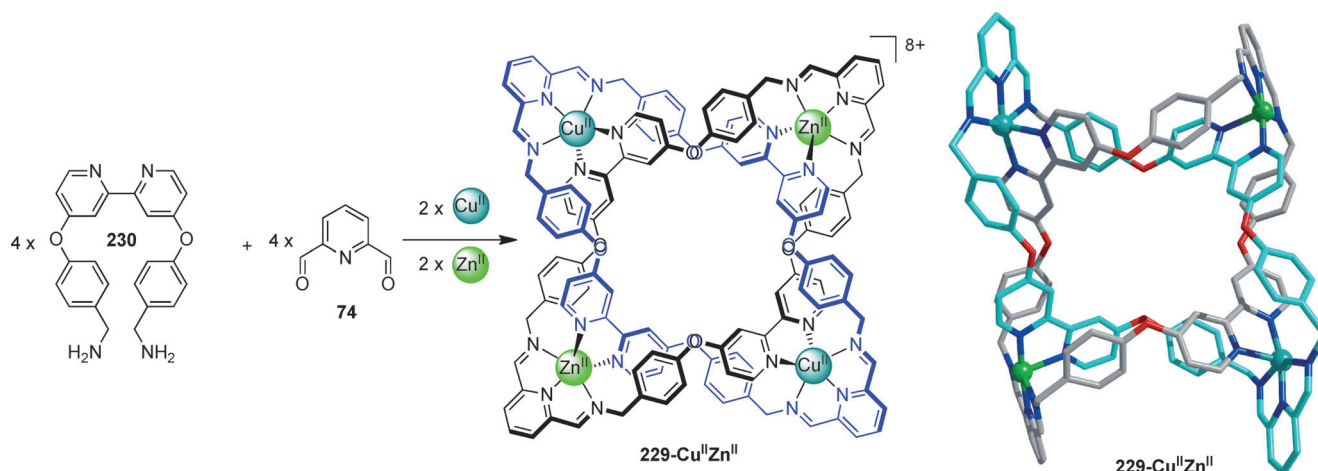
5.3.1. Salomonische Verschlingungen mittels dreier tetraedrischer Metalltemplate

Die Gruppe von Sauvage stellte molekulare Salomonische Verschlingungen durch eine Cyclisierung der von drei dpp-Koordinationsbausteinen abstammenden Endgruppen von Helicaten her (Abbildung 5).^[318] Die Cyclisierung von **225-Cu^I** wurde mithilfe einer Williamson-Ethersynthese erzielt. Der verkettete Komplex **226-Cu^I** (Schema 85) erwies sich als instabil, weswegen die Reinigung erst nach der Demetallierung unternommen wurde, wodurch metallfreies **226** in 2% Ausbeute erhalten wurde.^[318] Eine verbesserte Synthese gelang mit der stabileren zweisträngigen Tri-Li^I-Helix **227-Li^I** in Kombination mit einer Cyclisierung durch RCM zum zweifach verflochtenen Catenan **228-Li^I**.^[319] Schwierigkeiten bei der Reinigung verhinderten die Isolierung des Catenans **228-Li^I**. Stattdessen wurde dieses in das Kupferanalogon **228-Cu^I** umgewandelt, welches einfacher zu reinigen war und in 30% Ausbeute isoliert werden konnte. Eine katalytische Hydrierung gefolgt von Demetallierung ergab die metallfreie Salomonische Verschlingung.

Diese Strategie, mehrere Überkreuzungspunkte linearer Helicate (Abbildung 5) zur Synthese von Knoten und Verschlingungen zu benutzen, könnte theoretisch auf die Synthese eines Fünffachknotens und einer „Davidstern“-Verschlingung ebenso wie Topologien höherer Ordnung erweitert werden. Bis heute sind allerdings Salomonische Ver-



Schema 85. Sauvages ursprüngliche (**226-Cu^I**)^[318] und verbesserte (**228-Li^I/Cu^I**)^[319] Synthese von Salomonischen Verschlingungen.



Schema 86. Stoddarts Salomonische Verschlingung **229-Cu^{II}Zn^{II}**, aufgebaut über die Bildung von Iminbindungen um ein mehrkerniges Cu^{II}- und Zn^{II}-Ionen-templat.^[317] Die Struktur weist ein kristallographisch unabhängiges oktaedrisches Metallzentrum auf (für sowohl Cu^{II} als auch Zn^{II}) mit einem koordinierten Trifluoracetatanion (zur besseren Übersicht nicht abgebildet). Die Kristallstruktur zeichnet sich durch erhebliche interkomponente π - π -Wechselwirkungen aus.

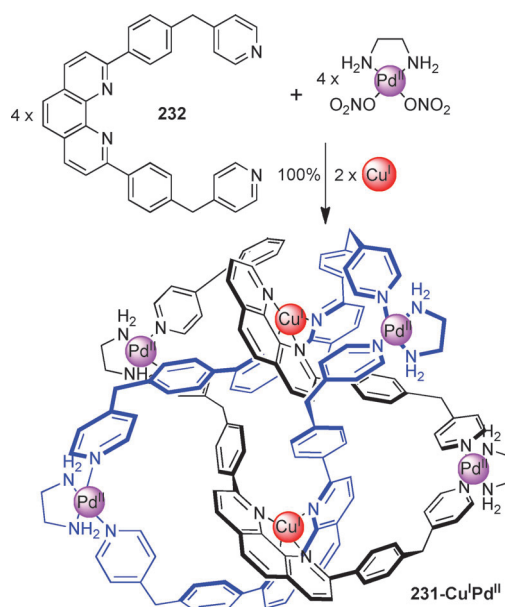
schlingungen die komplexesten, auf diese Weise synthetisierten Topologien.^[115]

5.3.2. Salomonische Verschlingungen mittels vier fünffach koordinierter Metalltemplat

Stoddart und Mitarbeiter setzten dynamische Reaktionen zur Bildung von Bindungen mit verschiedenen Metalltemplatbindungsstellen für den Aufbau topologisch komplexer Strukturen wie Salomonischen Verschlingungen und Borromäischen Ringen ein (siehe Abschnitt 5.5.4). Die Salomonische Verschlingung **229-Cu^{II}Zn^{II}** war ein unerwartetes Produkt der Reaktion aus jeweils vier Äquivalenten der Liganden **74** und **230** und jeweils zwei Äquivalenten an Zn^{II}- und Cu^{II}-Ionen, wobei die Verschlingung durch Kristallisation isoliert wurde (Schema 86).^[317] Kürzlich wurde eine all-Zn^{II}-Salomonische Verschlingung als Nebenprodukt einer Reaktion, die auch Borromäische Ringe erzeugt, isoliert (siehe Abschnitt 5.5.4).^[320] Die Faktoren, durch die die Bildung von Salomonischen Verschlingungen im Vergleich zu Borromäischen Ringen bevorzugt wird, sind noch unklar.^[320]

5.3.3. Metall-organische Salomonische Verschlingungen

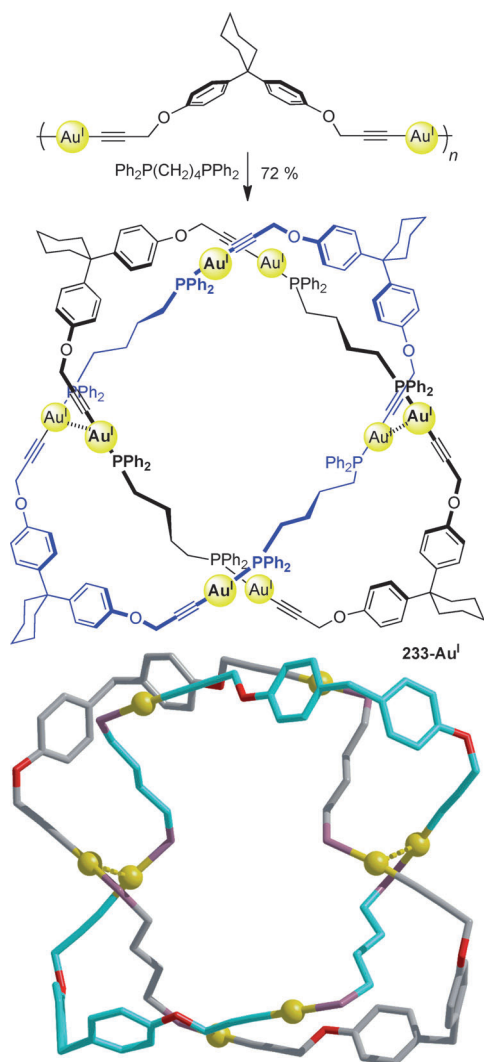
Sauvage und Fujita kombinierten Metall-Templat- mit Metall-Konnektor-Methoden (siehe auch Schema 77, Abschnitt 4.2.3) zur Herstellung von sowohl einfach (**196-Cu^IPd^{II}**) als auch zweifach (**231-Cu^IPd^{II}**) verschlungenen [2]Catenanen. Frühe Versuche resultierten in der zufälligen Bildung der topologisch komplexeren Salomonischen Verschlingungen (**231-Cu^IPd^{II}**, Schema 87).^[321] Der zweizählige Ligand **232** ist zu klein für die Bildung simpler einfach verflochtener [2]Catenane aus einem Cu^I-Ion, zwei Pd^{II}-Ionen und zwei dpp-basierten Liganden. Stattdessen ordneten sich zwei Cu^I-Ionen, vier Pd^{II}-Ionen und vier Äquivalente von **232** so an, dass ein größeres [2]Catenan mit vier Überkreuzungspunkten, **231-Cu^IPd^{II}**, gebildet wurde. Die Salomonische Verschlingung war das bevorzugte Produkt, unabhängig



Schema 87. Fujitas und Sauvages Salomonische Verschlingung **231-Cu^IPd^{II}**.^[321]

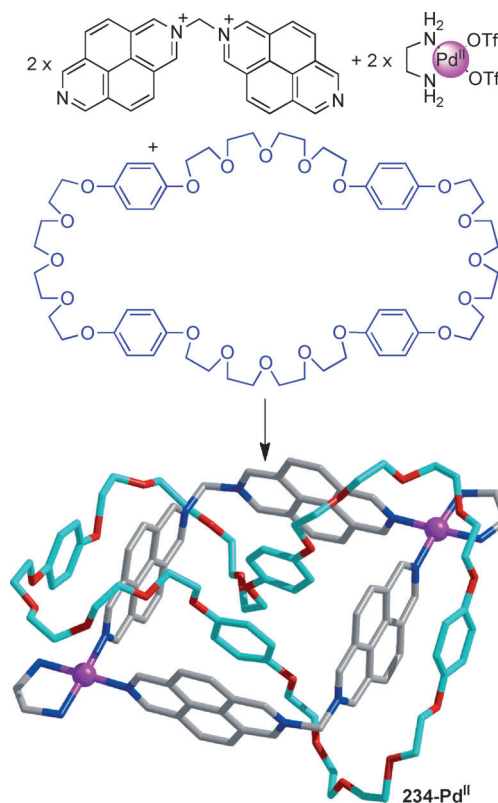
von der Reihenfolge der Zugabe der Metallionen. Die Verwendung eines größeren, zweizähligen Makroliganden führte zur Bildung der simplen Hopf-Verschlingung, dem [2]Catenan **196-Cu^IPd^{II}** (Schema 77).^[281]

Aufbauend auf ihren Au-Catenansystemen^[294] (Schema 79) beschrieben Puddephatt und Mitarbeiter die Bildung eines „zweifach umflochtenen“ [2]Catenans (der Salomonischen Verschlingung **233-Au^I**), die durch aurophile Wechselwirkungen angeordnet wurde.^[295,297] Der Einbau einer Diphenylcyclohexylgruppe als Abstandhalter ändert die Topologie des Produkts der catenanbildenden, in Schema 79 abgebildeten Reaktionen zur Salomonischen Verschlingung **233-Au^I** (Schema 88). Die Topologie wurde röntgenkristallographisch ermittelt.



Schema 88. Synthese von Puddephatt und Mitarbeitern der Salomonischen Verschlingung **233-Au^I** über aurophile Wechselwirkungen.^[297] Im Festkörper sind die P-Au-C-Winkel annähernd linear (170.9(12)–177.9(9)°) mit interkomponenten Au-Au-Abständen von 3.130(2) und 3.239(2) Å. In der Kristallstruktur sind die Diphenylphosphanyl- und die Cyclohexylgruppen zur besseren Übersicht nicht abgebildet.

Vor kurzem beschrieben Quintela und Mitarbeiter die Synthese einer Salomonischen Verschlingung **234-Pd^{II}**^[322] (Schema 89) unter Ausnutzung von π -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen für den Templataufbau der molekularen Verschlingung und Pyridyl-Pd^{II}- oder Pyridyl-Pt^{II}-koordinierten Bindungen (siehe auch den Aufbau des [3]Catenans **185-Pd^{II}**,^[264] Schema 71). Die palladiumhaltige Salomonische Verschlingung steht bei Raumtemperatur im Austausch mit ihren nichtverschlungenen Bausteinen, die platinhaltige molekulare Verschlingung konnte aber in 61 % Ausbeute isoliert werden. Ein Diazopyrinderivat (**234-Pd^{II}**) wurde kristallisiert, und die zweifach verflochtene Natur dieser molekularen Verschlingung wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Schema 89).



Schema 89. Quintelas Salomonische Verschlingung **234-Pd^{II}**.^[322] Im Festkörper wechselwirken die Aminprotonen der Ethylendiaminliganden über Wasserstoffbrücken mit der Glycolkette (NH...O 2.18 Å) und einem Triflat-Gegenion. Zwischen den Pyren- und Hydrochinol-Einheiten sind ausgeprägte π - π -Wechselwirkungen zu beobachten (3.39 und 3.51 Å), bei einem großen Abstand zwischen den internen Hydrochinolgruppen (3.72 Å). Siehe Schema 71 für eine verwandte Struktur.

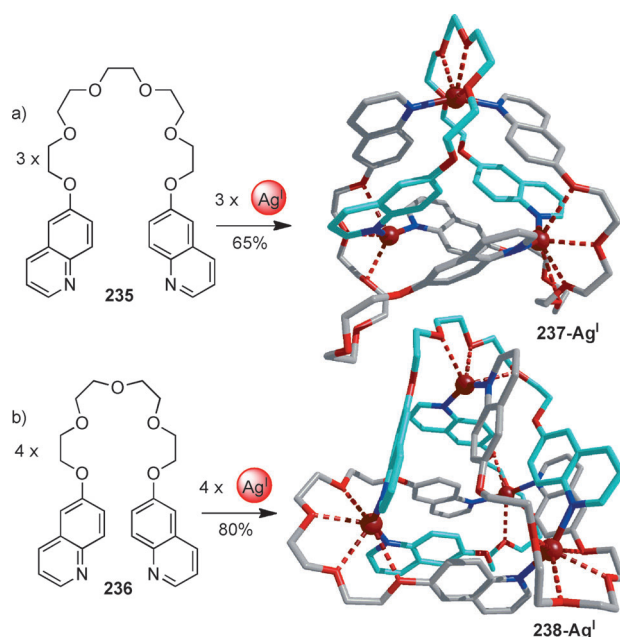
5.4. Andere Metall-organische „Metallaknoten“

5.4.1. Silver(I)-„Metallaknoten“

Zwei Beispiele von Metall-organischen, auf einer Ag^I-Koordination an Chinolinliganden basierenden Knoten stammen aus der Gruppe von Hosseini (Schema 90).^[323] Subtile Änderungen des Liganden, Pentaethylenoxy **235** oder Tetraethylenoxy **236**, haben einen signifikanten Einfluss auf die Konstitution der Knoten. Der größere Ligand **235** führte zu einem dreikernigen Metallaknoten **237-Ag^I**, wohingegen der kleinere Ligand **236** den vierkernigen Metallaknoten **238-Ag^I** ergab.

5.4.2. Metall-organische „Salomonische Würfel“

Hardie und Mitarbeiter beschrieben den Aufbau eines „Salomonischen Würfels“ (**239-Pd^{II}**), einer zur Salomonischen Verschlingung verwandten Käfigstruktur (Schema 91).^[324] Durch Verbrückungen der Pd^{II}-Liganden zwischen den einzelnen Ringen werden acht dreifach gebundene Zentren ähnlich einem Würfel geschaffen, die Teil der zweifach umflochtenen Topologie des Pd^{II}₄L₄-Systems sind. Die bemerkenswerte Struktur wurde in DMSO ausgehend vom Ligand **240** und Pd^{II}(NO₃)₂ aufgebaut. Das Pro-



Schema 90. Hosseini's Metall-organische Knoten. In Abhängigkeit von der Größe des Polyetherbausteins wird entweder a) der dreikernige Knoten **237-Ag^I** oder b) der vierkernige Knoten **238-Ag^I** gebildet.^[323] Im Festkörper kann jedes Ag^I-Zentrum als vorwiegend N-koordiniert angenommen werden, mit N-Ag-N-Winkeln von 146.5(6)–157.3(3)° und Ag-N-Bindungslängen von 2.18(2)–2.24(2) Å. Im Falle von **237-Ag^I** ist jedes Ag^I-Atom schwach an zwei Sauerstoffatome koordiniert (Ag-O-Abstände 2.60(1)–2.62(3) Å). In **238-Ag^I** wechselwirkt jedes der Ag^I-Zentren mit vier Sauerstoffatomen der Glycolketten (Ag-O-Abstände von 2.60(2)–3.09(2) Å).

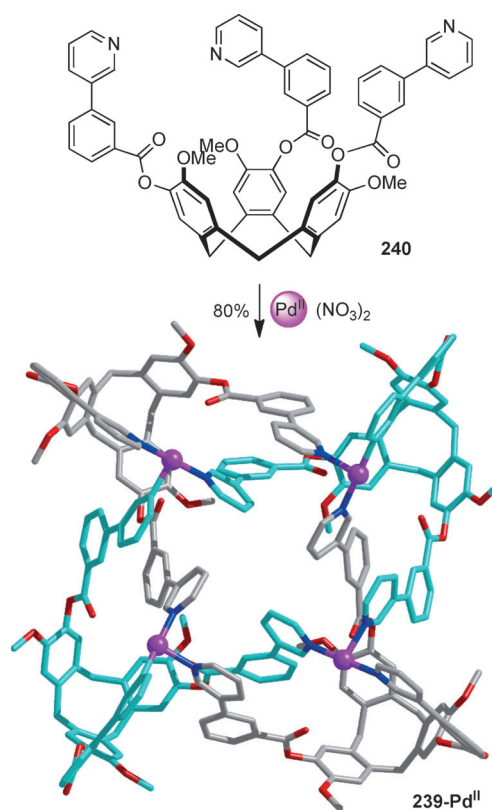
dukt, **239-Pd^{II}**, konnte nach Kristallisation in 80 % Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 72 für weitere Beispiele von durch Kristallisation angetriebenen Catenanbildungen).^[257]

5.5. Molekulare Borromäische Ringe

Borromäische Ringe^[325] sind Brunnsche Verschlingungen, die aus drei Ringen bestehen, von denen jeder durch einen der anderen Ringe gefädelt (aber nicht abgeschlossen) ist und vom anderen aufgefädelt wird. Obwohl jeder Ring mit keinem einzigen anderen Ring verschlungen ist, kann der Gesamtaufbau nicht getrennt werden, ohne dass einer dieser Ringe gebrochen wird. Synthetische molekulare Borromäische Ringe wurden erstmals von Seeman und Mitarbeitern mit DNA synthetisiert,^[326] und die molekularen Strategien^[111] hierzu reichten von mehrstufigen „Einschub“-^[327] und „Ring-im-Ring“-Methoden^[328–330] bis hin zur Metall-organischen Selbstorganisation^[331] und einem bemerkenswerten, aus 18 Komponenten erfolgenden mehrfachen Metallionentemplataufbau im Eintopfverfahren.^[332]

5.5.1. Metall-organische Borromäische Ringe

Die ersten molekularen Borromäischen Ringstrukturen, die Metallionen enthielten, wurden per Zufall von Champness, Schröder und Mitarbeitern entdeckt.^[331] In Gegenwart

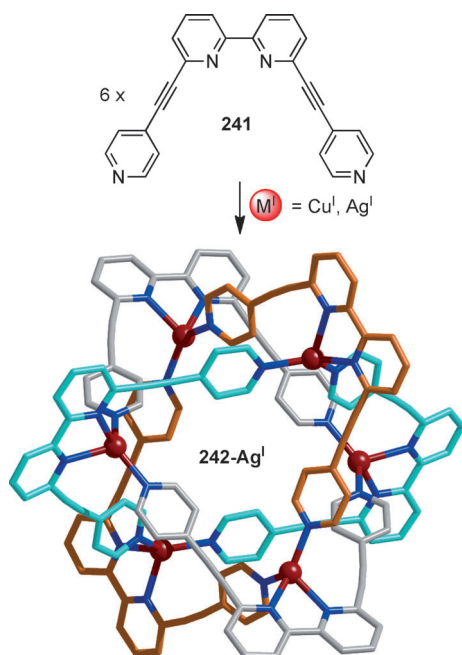


Schema 91. Hardies „Salomonischer Würfel“ **239-Pd^{II}**.^[324] Im Festkörper sind alle Pd^{II}-Zentren kristallographisch äquivalent und fünffach koordiniert, unter anderem schwach an Nitratanionen zur Vervollständigung der Koordinationssphäre (hier zur besseren Übersicht nicht abgebildet). Bindungswinkel [°]: N-Pd-N: 89.0(3), 90.8(3), 178.1(5); N-Pd-O_{in-der-Ebene}: 163.3(4), 92.0(3), 88.7(4); N-Pd-O_{aus-der-Ebene-heraus}: 152.6(5), 96.5(5), 82.9(5); O-Pd-O: 43.7(5). Pd-N-Bindungslängen 2.01(1)–2.03(1) Å; Pd-O-Bindungslängen 2.31(1)–2.50(2) Å.

der tetraedrischen Metalltemple Cu^I und Ag^I ordnet sich der Ligand **241** spontan in einer Struktur an, die der Topologie Borromäischer Ringe ähnelt, wenn auch mit Metall-Ligand-Bindungen zwischen den Makrocyclen (Schema 92). Die Cu^I-Struktur (**242-Cu^I**) erwies sich sowohl in der festen Phase als auch in Lösung als stabil, wohingegen **242-Ag^I** nur im festen Zustand isoliert werden konnte und aufgrund der Labilität der Ag-Pyridin-Bindung in Acetonitril instabil war. Im zentralen Käfig der Borromäischen Ringe wurde eine Einkapselung eines einzelnen Gegenions beobachtet, was darauf hindeutet, dass das Anion ebenfalls als Templat für die Anordnung wirken kann. Eine verwandte Struktur wurde durch Schmittel et al. beschrieben, die einen phen-Liganden mit ähnlich positionierten Pyridylgruppen verwendeten.^[331b]

5.5.2. Einschubmethode mittels zweier oktaedrischer Metall-temple

Eine Strategie, die im Hinblick auf molekulare Borromäische Ringe verfolgt wurde, umfasst eine „Einschubmethode“ (siehe Schema 14eii, Abschnitt 1.3). Siegel und Mitarbeiter konstruierten einen Einschubbaustein **243-Ru^{II}**, der auf einer orthogonalen Positionierung dreizähliger Mo-



Schema 92. Metall-organischer, Borromäischen Ringen ähnelnder Komplex **242-Cu^I/Ag^I** nach Champness und Schröder.^[331] Alle Ag^I-Zentren sind äquivalent und nehmen eine verzerrt oktaedrische Geometrie an (Ligandenbisswinkel 69.6(2)° mit übrigen N-Ag^I-N-Winkeln 102.6(2)-131.7(2)°).

lekülfragmente durch oktaedrische Ru^{II}-Ionen beruht und möglicherweise im Hinblick auf die Synthese Borromäischer Ringe weiterentwickelt werden könnte (Abbildung 19).^[327]

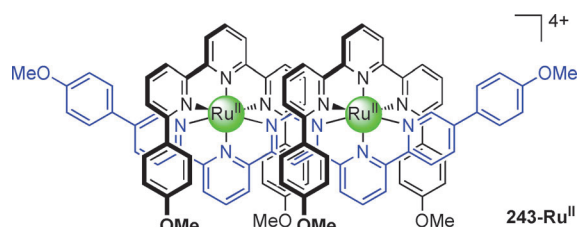


Abbildung 19. Siegels Einschubkomplex **243-Ru^{II}** als Teil einer Strategie zur Synthese von Borromäischen Ringen (Schema 14 e,ii, Abschnitt 1.3).^[327]

5.5.3. Ring-im-Ring-Methoden mittels zweier tetraedrischer oder zweier oktaedrischer Metalltemplate

Ein „Ring-im-Ring“-Zugang (Schema 14ei) zu Borromäischen Ringen wurde erforscht, der das Einfädeln eines vorgebildeten Makrocyclus durch die Kavität eines zweiten Makrocyclus beinhaltet. Ein dritter Ring müsste dann so eingebaut werden, dass er durch den einen Ring gefädelt wird, während er den anderen umschließt. Die Gruppe von Stoddart beschrieb eine auf Ammonium-Kronenether-Wechselwirkungen basierende Ring-im-Ring-Anordnung,^[328] und Berichte zweier anderer Gruppen zur Verwendung von Metall-Ligand-Koordinationen zur Erzeugung von Ring-im-Ring-Komplexen folgten. Schmittel et al. verwendete das te-

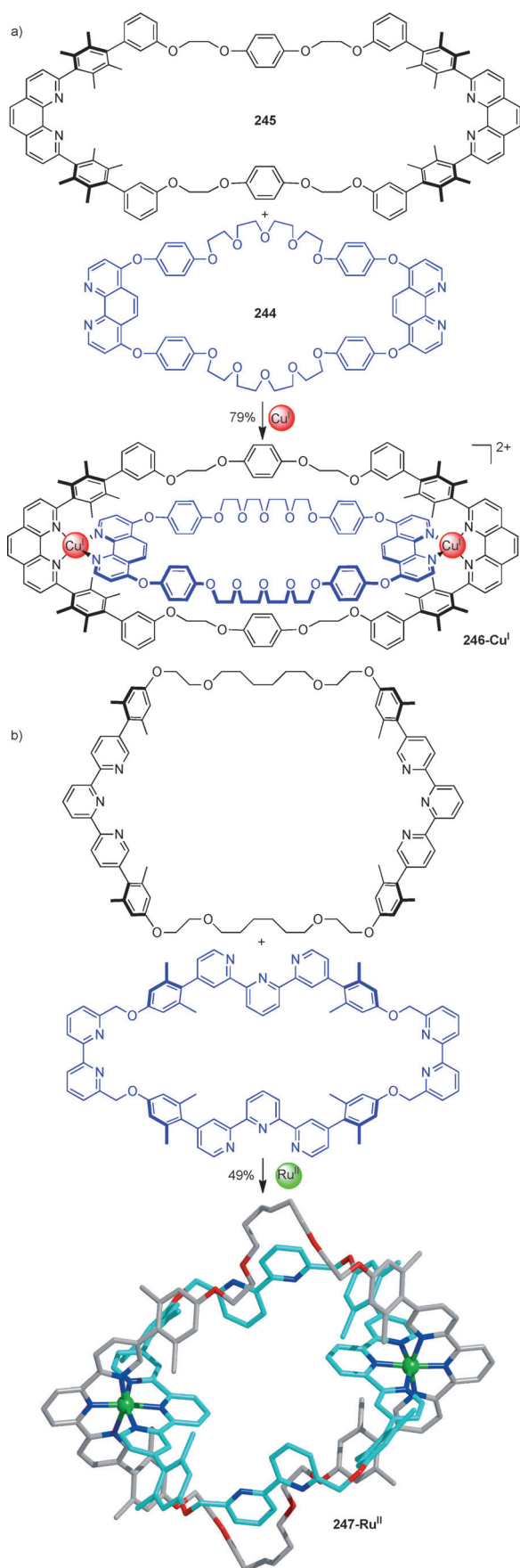
traedrische Cu^I(phen)₂-Motiv, wobei ein Makrocyclus (**244**) zwei exotope phen-Gruppen aufwies, während der andere (**245**) zwei komplementäre endotope dpp-Bindungsstellen hatte (Schema 93a). Durch Behandlung mit Cu^I wurde der Ring-im-Ring-Komplex **246-Cu^I** in 79 % Ausbeute erzeugt.^[329] Die Gruppe von Siegel verwendete ein oktaedrisches Metall-Terpyridin-Motiv mit zwei vakanten, in den einen Ring eingebauten bipy-Bausteinen zum Aufbau des Ring-im-Ring-Komplexes **247-Ru^{II}** in 49 % Ausbeute (Schema 93b).^[330] Bisher gibt es keine Veröffentlichungen zur weiteren Ausarbeitung dieser Ring-im-Ring-Strategien im Hinblick auf entweder Borromäische Ringe oder andere Verschlingungen höherer Ordnung.

5.5.4. Molekulare Borromäische Ringe mittels sechs fünffach koordinierter Metalltemplate

Eine Eintopf-Metalltemplatsynthese von molekularen Borromäischen Ringen wurde von Stoddart und Mitarbeitern beschrieben.^[332,333] Sechs Zn^{II}-Metallionen steuern die Anordnung von sechs bipy-basierten Liganden **230** mit terminalen primären Aminogruppen und sechs 2,6-Diformylpyridinliganden **74** zur Bildung von **248-Zn^{II}** (Schema 94). Die homozirkulare Borromäische Ringstruktur wurde durch eine Röntgenstruktur bestätigt, die auch nichtkovalente Wechselwirkungen offenbarte, welche wahrscheinlich den Prozess des Zusammenbaus unterstützen. Jeder bipy-Baustein wird in einem Abstand, der gut für π - π -Wechselwirkungen geeignet ist, von einem Paar an phenolischen Ringen flankiert. Eine Reduktion der Iminbindungen mit NaBH₄ zur Bildung sekundärer Amine gefolgt von einer Demetallierung mit Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, 22 °C, 5 Tage) ergab die metallfreien Borromäischen Ringe.^[334] Andere Borromäische Ringe mit unterschiedlicher Substitution am Pyridinring bilden sich durch Selbstorganisation,^[335,336] und die resultierenden Anordnungen befanden sich untereinander in dynamischem Austausch.^[335] Die Einführung angehängter Alkengruppen ermöglichte eine einfache Funktionalisierung durch Kreuzmetathese,^[337] angehängte Thiolgruppen erlaubten ein Anbinden an Goldoberflächen,^[338] und durch Einbeziehung chiraler Gruppen in die Komponenten konnten chirale Borromäische Ringe erzeugt werden.^[339] Die Synthese von Borromäischen Ringen unter der Verwendung derselben oder ähnlichen Liganden, aber mit anderen Übergangsmetallen (Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{II} und Cd^{II}) als Template wurde ebenfalls verwirklicht.^[320]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die in den 1960er Jahren zur Synthese von Makrocyclen eingeführten kinetischen und thermodynamischen Metall-templateeffekte erwiesen sich als Schlüsselemente für die Entwicklung immer effektiverer Synthesewege zu immer komplexeren molekularen Topologien (Abschnitt 1). Die von Sauvage in den 1980er Jahren entwickelten tetraedrischen Cu^I-Templatensysteme wurden in den letzten Jahren auf Templatensysteme erweitert, die auf allen gängigen Metallkoordinationsgeometrien beruhen (oktaedrisch, trigonal-bipyrami-

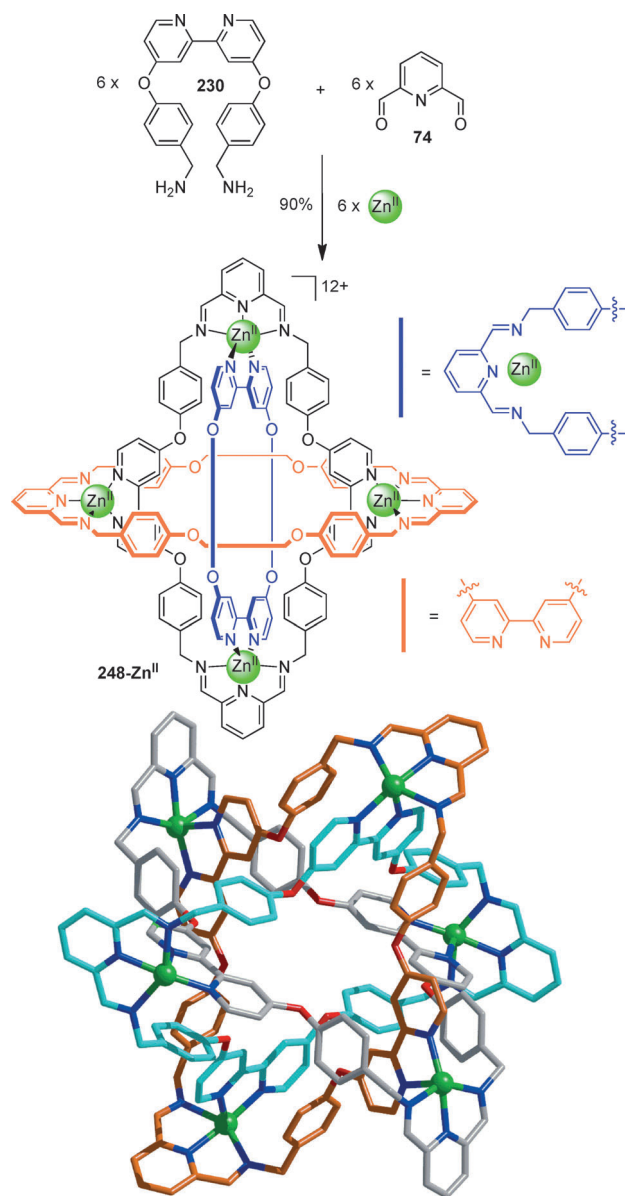


dal, quadratisch-planar und linear; Abschnitt 2), mit Taktiken, denen die maximale Besetzung von Bindungsstellen, die Form der Liganden, stereoelektronische Effekte und nicht-kovalente Wechselwirkungen zwischen den Komponenten zugrunde liegen und die den Aufbau bestimmter Drehwinkel und eine Begünstigung des Ringschlusses oder das Einfädeln unterstützen. Die kinetische Stabilität einiger Metall-Ligand-Bindungen ermöglicht es, Metall-organische Ligandensysteme (z. B. quadratisch planare Pd^{II} -Templatkomplexe) zu isolieren, zu reinigen und als stabile, eigenständige Bausteine zu verwenden, wohingegen die Labilität anderer Metall-Ligand-Koordinationen eine dynamische Anordnung von Strukturen um mehrere Metallionen unter thermodynamischer Kontrolle erlaubt. Durch die Entwicklung hocheffektiver Methoden zum kovalenten Einfang supramolekularer Intermediate (insbesondere durch RCM und CuAAC) konnten die Ausbeuten vieler Strategien zur mechanischen Verknüpfung drastisch verbessert werden (Abschnitt 1.2.2). Metallionen selbst wurden in hohem Maße zum „koordinativen Einfang“ eingefädelter oder verflochtener organischer Bausteine genutzt, wodurch sie zu einem intrinsischen Teil der verschlungenen Struktur selbst wurden (Abschnitt 4). Es wurden Systeme entwickelt, deren Templatbindungsstellen repetitiv zur Steuerung der Anordnung mehrerer Liganden genutzt werden können, was bedeutet, dass die Anzahl verschlungener Bausteine eines Aufbaus nicht länger auf die Anzahl an verfügbaren Templatbindungsstellen begrenzt ist.

Nicht nur die Koordinationseigenschaften (Geometrien und Bindungsarten) von Metallionen wurden genutzt – auch die katalytischen Eigenschaften von Metallen dienten dazu, aktiv Reaktionen zur Bildung kovalenter Bindungen in den bestimmten Bereichen anzutreiben, die zum Aufbau mechanisch verbundener Strukturen erforderlich sind (Abschnitt 3). Im Rahmen von über Catenane und Rotaxane hinausgehenden Forschungen ermöglichten Metalltemplatmethoden Syntheschemikern einen Zugang zu den einfachsten Klassen von Knoten und Verschlingungen höherer Ordnung (Abschnitt 5). Wenngleich bis heute nur die grundlegendsten solcher Architekturtypen hergestellt wurden, entwickeln sich die Synthesestrategien und Techniken, die eine Verwirklichung weitaus komplizierterer Strukturen ermöglichen werden, rasch weiter. Die durch solche Strukturen bedingten Herausforderungen – z. B. die Anordnung bisher unerreichbarer molekularer Architekturen wie Fünffachknoten, Davidsterne (also dreifach verschlungenen [2]Catenanen), Whitehead-Verschlingungen oder Brunnscher Verschlingungen mit 12 Kreuzungen – können in ihrer Komplexität vergleichbar mit den anspruchsvollsten Naturstoffen sein.

Eine Motivation für die Bewältigung solcher Herausforderungen ist, dass die Grenzen des in der Synthese Erreichbaren erweitert werden, was der kontinuierlichen Verbesserung der verfügbaren Hilfsmittel (sowohl was die Chemie als auch die Strategie angeht) zum Aufbau von Molekülen dient. Wie die Biologie veranschaulicht, bietet die Organisation von

Schema 93. a) Schmittels (246-Cu^{I})^[329] und b) Siegels ($247\text{-Ru}^{\text{II}}$)^[330] Ring-im-Ring-Komplexe sowie Modellwege zur Positionierung von zwei der drei Makrocyclen Borromäischer Ringe.



Schema 94. Stoddarts Borromäische Ringe **248-Zn^{II}**.^[332] Die Kohlenstoffatome jedes Makrocyclus sind in verschiedenen Farben abgebildet – grau, hellblau und orange. Die Anionen, die im Festkörper die sechste Koordinationsstelle besetzen, wurden zur besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Zn^{II}-Zentren sind alle kristallographisch äquivalent und nehmen verzerrt oktaedrische Geometrien an (*cis*-N-Zn^{II}-N-Bindungswinkel 72.5(2)–109.5(3)°). Zwischen den Phenylringen und den Bipyridingruppen finden ausgeprägte π - π -Wechselwirkungen statt (Abstände von 3.51 und 3.72 Å).

topologisch komplexer Materie auf molekularer Ebene auch ein enormes Potenzial zur Kontrolle der Dynamik von Bausteinen in Systemen molekularer Maschinen und, ganz allgemein, zur Entwicklung funktioneller molekularer, supramolekularer oder makromolekularer Systeme. Metallgesteuerte Synthesen erweisen sich als leistungsfähige, mannigfaltige und zunehmend anspruchsvolle Wege, auf diese Strukturen zuzugreifen.

7. Addendum (August 2011)

Seit der Annahme dieses Aufsatzes zur Veröffentlichung hat sich dieses Gebiet rapide weiterentwickelt. Unter anderem sind auch mehrere Übersichtsartikel zu Themen wie der Verknüpfung heterometallischer Ringe (Winpenny),^[340] Bis-isochinolin-Shuttles (Sauvage)^[341] und Templaten für den Aufbau von Rotaxanen und Catenanen (Tian)^[342] erschienen.

Sauvage und Mitarbeiter berichteten über die Weiterentwicklung ihres [4]Rotaxans **51-Cu^I** (Abbildung 8) durch die Bindung von Tetrathiafulvalen zwischen den Porphyrin-Ebenen.^[343] Unter Verwendung des klassischen dpp-Makrocyclus **19** (Schema 5) und einer Achse mit sowohl zwei- als auch dreizähligen Domänen gelang die Herstellung eines linearen [5]Rotaxans durch eine modulare Strategie.^[156] Ebenfalls berichtet wurde über die verwandten [2]-, [3]- und [4]Rotaxane, die die gleiche Achse, aber unterschiedliche Zahlen aufgefädelter Makrocyclen enthalten, und die das Potenzial haben, als Multiring-Shuttles zu agieren.^[344] Beer und Mitarbeiter verwendeten ein Pyridyl-*N*-oxid-Motiv zur Koordination von Alkalimetallen (M = Ba^{II} oder Na^I) zur Templatbildung von [2]Rotaxanen.^[345] Eine sicherere Methode zur Demetallierung des klassischen Cu^I(dpp)₂-Motivs – mittels NH₄OH anstatt des hoch giftigen KCN – wurde durch Schuster et al. beschrieben;^[346] die Methode könnte sich als eine sehr nützliche und universelle Prozedur erweisen. Dieselbe Arbeitsgruppe berichtete auch über die Eigenschaften des photoangeregten Zustands von Porphyrin- und Fulleren-Rotaxanen (siehe Schema 20 für verwandte Strukturen).^[347]

Die Aktivmetalltemplatstrategie wurde weiter verfeinert. Die Verwendung kleinerer Makrocyclen lieferte bis zu quantitative Ausbeuten mithilfe der CuAAC-Reaktion (mit einer stöchiometrischen Menge von Halbsträngen) und erlaubte die Verwendung von kleineren, kommerziell erhältlichen Stoppereinheiten, was diesen Zugang zu einer der ergiebigsten und einfachsten Routen zu stabilen verzahnten Strukturen macht.^[348] Mithilfe der Ni^{II}-katalysierten Alkyl-Alkyl-Homokupplung (Schema 49) wurden mehrere Achsen durch einen einzelnen großen Makrocyclus gefädelt und [3]Rotaxane in bis zu 51 % Ausbeute gebildet.^[349] Diese erwiesen sich trotz der großen Ringgrößen als stabil beim Entfädeln (anders als frühere Beispiele, siehe Schema 31). Im Prinzip könnte dieser Ansatz Rotaxane mit sovielen Achsen zugänglich machen, wie es die Ring- und Stoppergröße erlaubt. Anderson und Mitarbeiter nutzten eine durch ein Aktivmetalltemplat gelenkte Kupfer-vermittelte Glaser-Kupplung^[102] zur Bildung von [2]Rotaxanen mit Butadiin-verknüpften Porphyrin-Dimeren, die durch einen phen-Makrocyclus gefädelt waren (in Ausbeuten bis zu 61 %).^[350] Das Verfahren wurde genutzt, um mithilfe einer Palladium-katalysierten Alkin-Homokupplung ein spektakuläres [4]Catenan mit cyclischem Porphyrin-Hexamere in 62 % Ausbeute herzustellen. Ein Nebenprodukt der Reaktion, das sich als ein [7]Catenan erwies, wurde in 6 % Ausbeute isoliert. Aktivtemplatsynthesen wurden kürzlich auch als eine Strategie zum Aufbau molekularer Dreifachknoten eingebunden.^[351]

Mehrere neue Rotaxane, die Metallkomplexe als Stoppergruppen oder Achsenbestandteile enthalten, wurden beschrieben. Kronenether-basierte Pseudorotaxane mit anhäng-

genden Pyridylgruppen wurden mit Ru^{II} -Porphyrinen oder Pd^{II} -pybox-Komplexen (pybox = 2,6-Bis(4-phenyl-2-oxazolinyl)pyridin) gedeckelt.^[352] Die Arbeitsgruppen von Stoddart und Sauvage beschrieben ein neues Rotaxan mit $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ -Stopper, in dem das Ru^{II} -Zentrum als Photosensibilisator wirkt (in Gegenwart eines Elektronendonors), um die Viologen-Einheit zum Radikalkation zu reduzieren und Schaltverhalten zu induzieren.^[353] Sun et al. stellten ebenfalls ein Cucurbituril-Viologen-Rotaxan mit $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3$ -Stoppern in 21 % Ausbeute her^[354] und untersuchten dessen photoinduzierten Elektronentransfer. Ferrocengruppen wurden von Osaka et al. als Stoppergruppen für Rotaxane mit anhängenden Pd^{II} -Komplexen verwendet, die die Mizoroki-Heck-Ringschlussreaktion effizienter katalysierten als Palladium(II)-acetat.^[355] Beer et al. beschrieben ein Rotaxan, das eine Achse mit Ferrocen im Zentrum enthielt, das zum elektrochemischen Nachweis von Chlorid- und Sulfationen befähigt war.^[356] Ein verwandtes System mit einem am Makrocyclen anhängenden Ferrocen wurde ebenfalls beschrieben.^[357] Berichtet wurde auch über „verzweigte“ [3]Rotaxan-Shuttles mit Pd^{II} - oder Pt^{II} -Ionen im Zentrum, die durch Photoisomerisierung einer Azobenzoleinheit betrieben werden,^[358] und über rotaxanartige Strukturen mit axial koordinierten $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Cyclam})$ -Komplexen (topologisch verwandt mit den in Abbildung 13 gezeigten Mg^{II} -Spezies).^[359] Ein $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpp})_2$ -Kern mit anhängenden Pyridylgruppen wurde an die Zn^{II} -Zentren eines Porphyrin-Dimers koordiniert, um ein 43-gliedriges Metall-organisches Catenan in quantitativer Ausbeute zu bilden.^[360] Das Aggregat besitzt eine hohe Assoziationskonstante aufgrund eines hohen Grades an Präorganisation und der komplementären räumlichen Orientierung der Komponenten. Aufbauend auf ihrer früheren Strategie (180-Zn^{II}, Schema 67) führten Hardie und Mitarbeiter Ag^{I} -Ionen in neuartige, dreifach verzahnte Käfige ein.^[361] Durch geringfügige Modifikation der Liganden konnten entweder verzahnte oder nichtverzahnte Aggregate gebildet werden.

Neue Metall-organische Rotaxangerüste (MORFs) wurden durch Sessler und Mitarbeiter ausgehend von einer makrocyclischen Tetraimidazolium-„Box“, einem Naphthalindicarboxylat-Brückenliganden und Zn^{II} -Kationen entwickelt (siehe Abbildung 15 für die verwandten, durch Loeb eingeführten Konzepte).^[362] Loeb et al. synthetisierten neue [2]Rotaxane mit aromatischen Stickstoffdonoren am Kronenether-Makrocyclen, die als Liganden zur Koordination von Cd^{II} -Ionen zur Bildung ausgedehnter Polyrotaxansysteme wirken.^[363] Beispiele klassischer polycatenierter Netzwerke sind die durch Yang, Ma und Mitarbeiter beschriebenen Systeme mit rotaxanartigen Bausteinen^[364] und einem bemerkenswerten 54-fachen verschachtelten Koordinationsnetzwerk,^[365] das demonstriert, welche Komplexität durch metallgelenkte Aggregation erreicht werden kann.

Ein topologisch interessantes verknotetes Cyclophan wurde von Siegel et al.^[366] aus Diphenylbipyridin-Liganden und Cu^{I} -Ionen aufgebaut; die Synthese folgte einer früheren Strategie zum Aufbau offener Analoga.^[367] Entfernen des zentralen Templats würde zu einem Dreifachknoten führen. Das erste Beispiel einer neuen Klasse verwobener Moleküle – „Gewirre“^[368] – wurde durch Lindoy und Mitarbeiter vorge-

stellt.^[369] Anders als die anderen Strukturen in diesem Aufsatz sind „Gewirre“ keine Verschlingungen oder Knoten, sie weisen aber Verzweigungspunkte auf, die mehrere Konnektoren zusammenfügen, sodass ein „verzweigter Knoten“ entsteht. Das aus 20 Bestandteilen bestehende „universelle Dreier-Gewirr“ wurde mithilfe von Fe^{II} -Ionen und Bis- β -diketon-Liganden (zur Bildung der $[\text{Fe}_8\text{L}_{12}]$ -Struktur) in 97 % Ausbeute aufgebaut (nach dreimonatiger Kristallation).

Das $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpp})_2$ -Templat fand ebenfalls neue Anwendungen. Nach Funktionalisierung mit terminalen Thiolgruppen wurde es verwendet, um durch Koordination an Silber- oder Gold-Nanopartikel catenierte Spezies zu bilden.^[370] Die verzahnten Nanopartikel zeigten intensive Raman-Spektren, die als Sensoren Anwendung finden könnten.^[370] Mit der geeigneten Funktionalisierung kann das $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpp})_2$ -Templat als Initiator für die Atomtransferradikalpolymerisation (ATRP) zur Bildung verzahnter Polymerringe wirken.^[371] Dies könnte sich als eine wirksame Route zu höheren verknoteten Polymerstrukturen mit nützlichen physikomechanischen Eigenschaften erweisen.

Die CuAAC-Klickreaktion ist weiterhin von größtem Interesse als eine Methode zum kovalenten Einfang,^[88] und viele der obigen Beispiele nutzen diese vielseitige Reaktion aus.^[344, 345, 348, 353, 372]

Inspiziert durch Sauvages Strategie zum Aufbau komplexer molekularer Topologien durch Verschlingung der Endgruppen verflochtener Metallkomplexe (Abbildung 5),^[115] die richtungsweisenden Arbeiten Lehns zur Entwicklung zirkulärer Helicate (Schema 4)^[59] sowie durch viele der Strategien und Taktiken, die in diesem Aufsatz diskutiert wurden (Abschnitte 1.1, 1.2 und 1.3), wurde der erste synthetische molekulare Fünffachknoten mittels metall- und anionengelenkter Selbstorganisation in Kombination mit reversibler Imin-Bildung hergestellt.^[373] Mehr als sechs Milliarden Primknoten sind in der Mathematik bekannt.^[301d, 374] Die Zahl derer,^[303] die durch chemische Synthese erzeugt wurden, steht nun bei drei.

Wir danken Dr. A. M. Fuller und Dr. D. B. Walker für ihre Hilfe bei Erstellen dieses Aufsatzes und Prof. Len Lindoy für hilfreiche Diskussionen. Wir danken für Stipendien an J.E.B. (Schweizerischer Nationalfonds) und B.A.B. (Marie-Curie-Stiftung) sowie dem EPSRC und ERC für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 16. Dezember 2010
Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen

- [1] a) Der Artikel „Interlacing Molecular Threads on Transition Metals: Catenands, Catenates, and Knots“: (J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 319–327) ist ein hervorragender Bericht zu den Überlegungen hinter den von der Straßburger Gruppe durchgeführten Arbeiten zur Synthese von Catenanen und Knoten aus den Jahren bevor weitere Arten an Templatverfahren zu verschlungenen Molekülen entwickelt wurden. Für weitere Übersichten zu den frühen Arbeiten aus der Gruppe von Sauvage siehe: b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 795–810; c) J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, C. Hemmert, A. K. Khemiss, D. Mitchell, J.-P.

- Sauvage, J. Weiss, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 1027–1034; d) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1990**, 46, 503–512; e) J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66, 1543–1550; f) J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Elsevier, Oxford, **1996**, S. 43–83; g) *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [2] Übersichten zu verschlungenen Metalltemplatensystemen als Prototypen molekularer Maschinen: a) J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 611–619; b) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gaviña, M. C. Jiménez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 477–487; c) C. Dietrich-Buchecker, M. C. Jiménez-Molero, V. Sartor, J.-P. Sauvage, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 1383–1393; d) J.-P. Collin, V. Heitz, S. Bonnet, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 1063–1074; e) J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 29–62; f) S. Bonnet, J.-P. Collin, M. Koizumi, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1239–1250; g) B. Champin, P. Mobian, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 358–366; h) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 72–196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 72–191; i) S. Durot, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10557–10570.
- [3] Statistische und gesteuerte Methoden zum Aufbau verschlungener Strukturen: a) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**; b) G. Schill, C. Zürcher, *Naturwissenschaften* **1971**, 58, 40–45; neuere Beispiele: c) A. Godt, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1639–1654; d) T. Umehara, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13981–13988.
- [4] Allgemeine Übersichten zur Verwendung von Templaten zur Herstellung verschlungener Strukturen: a) R. Hoss, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 389–398; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 375–384; b) D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725–2829; c) M. Fujita in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Elsevier, Oxford, **1996**, S. 253–282; d) M.-J. Blanco, M. Consuelo Jimenez, J.-C. Chambron, V. Heitz, M. Linke, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 293–305; e) D. A. Leigh, A. Murphy, *Chem. Ind.* **1999**, 178–183; f) T. J. Hubin, D. H. Busch, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 5–52; g) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, C. Hamann, D. Jouvenot, J.-M. Kern, P. Mobian, J.-P. Sauvage in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7, **2004**, S. 303–326; h) F. Aricó, J. D. Badjic, S. J. Cantrill, A. H. Flood, K. C. F. Leung, Y. Liu, J. F. Stoddart, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 249, 203–259; i) P. Gaviña, S. Tatay, *Curr. Org. Synth.* **2010**, 7, 24–43.
- [5] Übersichten zur Verwendung von π -elektronenreichen/ π -elektronenarmen Wechselwirkungen zur Herstellung verschlungener Strukturen: a) J. F. Stoddart, H.-R. Tseng, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4797–4800; b) K. E. Griffiths, J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **2008**, 80, 485–506; c) S. J. Loeb, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 226–235; weitere Beispiele: d) D. G. Hamilton, J. K. M. Sanders, J. E. Davies, W. Clegg, S. J. Teat, *Chem. Commun.* **1997**, 897–898; e) H. Y. Au-Yeung, G. D. Pantos, J. K. M. Sanders, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 10466–10470.
- [6] Beispiele zur Verwendung amidbasierter Template zur Bildung verschlungener Strukturen: a) C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5303–5311; b) F. Vögtle, S. Meier, R. Hoss, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1628–1631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1619–1622; c) A. G. Johnston, D. A. Leigh, R. J. Pritchard, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1324–1327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1209–1212; d) A. G. Johnston, D. A. Leigh, L. Nezhat, J. P. Smart, M. D. Deegan, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1327–1331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1212–1216; e) A. G. Johnston, D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, M. D. Deegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10662–10663; f) D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 752–756; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 728–732; g) F. G. Gatti, D. A. Leigh, S. A. Nepogodiev, A. M. Z. Slawin, S. J. Teat, J. K. Y. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5983–5989; h) M. Asakawa, G. Brancato, M. Fanti, D. A. Leigh, T. Shimizu, A. M. Z. Slawin, J. K. Y. Wong, F. Zerbetto, S. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2939–2950; i) T. Da Ros, D. M. Guldi, A. Farran Morales, D. A. Leigh, M. Prato, R. Turco, *Org. Lett.* **2003**, 5, 689–691; j) G. Bottari, D. A. Leigh, E. M. Pérez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13360–13361; k) J. S. Hannam, S. M. Lacy, D. A. Leigh, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, S. G. Stithell, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3322–3326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3260–3264; l) D. A. Leigh, M. A. F. Morales, E. M. Pérez, J. K. Y. Wong, C. G. Saiz, A. M. Z. Slawin, A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, A. M. Brouwer, W. J. Buma, G. W. H. Worpel, S. León, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3122–3127; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3062–3067; m) „Molecular Machines“ (Hrsg.: T. R. Kelly): E. R. Kay, D. A. Leigh, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 262, 133–177.
- [7] Beispiele zur Verwendung von Ammonium-Kronenether-Templaten zur Bildung verschlungener Strukturen: a) S. J. Cantrill, A. R. Pease, J. F. Stoddart, *Dalton* **2000**, 3715–3734; b) J. D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, 303, 1845–1849; c) V. Serreli, C.-F. Lee, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Nature* **2007**, 445, 523–527; d) D. A. Leigh, A. R. Thomson, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8411–8416.
- [8] Beispiele zur Verwendung von DNA, RNA oder Proteinen zum Aufbau künstlicher verschlungener Strukturen: a) N. C. Seeman, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 357–363; b) N. C. Seeman, H. Wang, X. Yang, F. Liu, C. Mao, W. Sun, L. Wenzler, Z. Shen, R. Sha, H. Yan, M. H. Wong, P. Sa-Ardyen, B. Liu, H. Qiu, X. Li, J. Qi, S. M. Du, Y. Zhang, J. E. Mueller, T.-J. Fu, Y. Wang, J. Chen, *Nanotechnology* **1998**, 9, 257–273; c) L. Z. Yan, P. E. Dawson, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3737–3739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3625–3627; d) D. Ackermann, T. L. Schmidt, J. S. Hannam, C. S. Purohit, A. Heckel, M. Famulok, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 436–442.
- [9] Beispiele zur Verwendung von Ionenpaarbildungen zum Aufbau verschlungener Strukturen: a) D. J. Hoffart, J. Tiburcio, A. de La Torre, L. K. Knight, S. J. Loeb, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 103–107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 97–101; b) E. Lestini, K. Nikitin, H. Müller-Bunz, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1095–1106; c) M. J. Barrell, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8156–8159; *Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8036–8039; d) Y. Nakatani, Y. Furusho, E. Yashima, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5595–5599; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5463–5467.
- [10] Beispiele zur Verwendung hydrophober Wechselwirkungen zum Aufbau verschlungener Strukturen: a) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 249–264; b) M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417–425; c) S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1959–1976; e) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 53–61; f) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 369–378; d) M. J. Frampton, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1046–1083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1028–1064.
- [11] Übersichten zur Verwendung von Anionentemplaten beim Aufbau verschlungener Strukturen: a) M. S. Vickers, P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 211–225; b) K. M. Mullen, P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1701–1713; weitere Beispiele: c) C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2692–2697; d) J. M. Mahoney, R. Shukla, R. A. Marshall, A. M. Beatty, J. Zajicek, B. D. Smith, J.

- Org. Chem.* **2002**, 67, 1436–1440; e) P. Ghosh, O. Mermagen, C. A. Schalley, *Chem. Commun.* **2002**, 2628–2629.
- [12] Verwendung von RadikaltEMPLATEN zum Aufbau verschlungener Strukturen: H. Li, A. C. Fahrenbach, S. K. Dey, S. Basu, A. Trabolsi, Z. Zhu, Y. Y. Botros, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8436–8441; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8260–8265.
- [13] Übersichten zur Synthese verschlungener Moleküle über reversible Reaktionen: a) C. D. Meyer, C. S. Joiner, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1705–1723; b) P. C. Haussmann, J. F. Stoddart, *Chem. Rec.* **2009**, 9, 136–154.
- [14] Details zu Recherchen zu Koordinationskomplexen in der CSD: a) A. G. Orpen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 398–406. Bezüglich des Softwareprogramms Conquest für Strukturrecherchen siehe: b) I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, 58, 389–397.
- [15] H. L. Frisch, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3789–3795.
- [16] D. M. Lemal, persönliche Mitteilung an D.A.L., 21. Dezember 2010.
- [17] a) Wasserman schreibt die Urheberschaft des Vorschlags einer vielstufigen Catenansynthese L. Friedman, damals Doktorand an der Ohio State University, im Jahr 1956 zu (E. Wasserman in *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots* (Hrsg.: J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, Kap. 1). Neben Lemal und Wasserman versuchten sich Mitte bis Ende der 50er Jahre noch mindestens vier weitere Gruppen am Problem der Catenansynthese: Lüttringhaus (Freiburg), Cramer (Heidelberg), Köhler und Dietrich (Tübingen) und von Gulick (Oregon), siehe: b) D. M. Walba, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3161–3212. Bezüglich der ersten Berichte zu Versuchen der Catenansynthese: c) A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, F. M. Henglein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, 613, 185–198; d) A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 137.
- [18] G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 567–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 546–547.
- [19] Für Sokolovs Hinweis „Koordinationsverbindungen von Metallen können als Gerüste zum Aufbau von Catenoidstrukturen verwendet werden“ siehe: V. I. Sokolov, *Usp. Khim.* **1973**, 42, 1037–1059. (Englische Übersetzung: *Russ. Chem. Rev.* **1973**, 42, 452–463).
- [20] a) H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1303–1304; b) H. Ogino, K. Ohata, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3312–3316.
- [21] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5095–5098.
- [22] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3043–3045.
- [23] Mehrere frühe Beispiele für die Synthese von Makrocyclen durch Metalltemplatteffekte sind bekannt, wenngleich die ringförmige Beschaffenheit der Produkte zu dieser Zeit nicht immer wahrgenommen wurde: Im Jahr 1898 kondensierte Posner (versehentlich) 2-Aminobenzaldehyd in Gegenwart von Zn^{II} , hierzu siehe: a) T. Posner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 656–660. Für die Wiederholung dieser Reaktion durch Seidel 28 Jahre später siehe: b) F. Seidel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1926**, 59, 1894–1908. Für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung, der später der Makrocyclus **4** zugeschrieben wurde, siehe Lit. [28a]. Eine Übersicht über diese Systeme: c) A. G. Kolchinski, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 174, 207–239. Ein weiteres sehr frühes Beispiel ist das im Jahr 1927 hergestellte Cu^{II} -Phthalocyanin (d) H. de Diesbach, E. von der Weid, *Helv. Chem. Acta* **1927**, 10, 886–888), das 1934 von Linstead korrekt identifiziert (und benannt) wurde, hierzu siehe: e) R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1016–1017; f) C. E. Dent, R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1027–1031; g) C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1033–1039; h) G. T. Byrne, R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1017–1022; i) R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1022–1027. Fast zur gleichen Zeit wurde 1928 außerdem ein Metall-ophthalocyaninkomplex in Grangemouth (25 Meilen nördlich von Edinburgh) bei Scottish Dyes Ltd (welches später ein Teil von ICI wurde) zufällig synthetisiert; hierzu siehe Lit. [23e].
- [24] Nahezu zeitgleich mit dem Bericht von Busch erforschte Curtis ausführlich Kondensationsreaktionen von Aldehyden mit Aminen in Gegenwart von Metallsalzen, wodurch eine Substanz als der erste nichtaromatische Tetraazamakrocyclus hergestellt (a) N. F. Curtis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4409–4413) und erkannt wurde (b) N. F. Curtis, D. A. House, *Chem. Ind.* **1961**, 1708–1709; hierzu siehe: c) D. A. House, N. F. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3248–3250; d) N. F. Curtis, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, 3, 3–47. Später wurde darauf hingewiesen (siehe Lit. [31]), dass diese Cyclisierungsreaktionen, für die die Wirkungsweise des Metalls nicht genau bestimmt werden konnte, das Ergebnis aufeinanderfolgender thermodynamischer und kinetischer Templatreaktionen sei.
- [25] Übersichten zu Templateffekten: a) D. H. Busch, *Science* **1971**, 171, 241–248; b) D. H. Busch, N. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 119–154. Für historische Ansichten, Prinzipien und Perspektiven zu Templateffekten siehe: c) D. H. Busch, A. L. Vance, A. G. Kolchinski in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Elsevier, Oxford, **1996**, S. 1–42; d) „Templates in Organic Synthesis: Definitions and Roles“: S. Anderson, H. L. Anderson in *Templated Organic Synthesis* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, Kap. 1, S. 1–38; e) D. H. Busch, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 249, 1–65; f) ein Interview mit D. H. Busch, siehe: D. H. Busch, J. A. Heppert, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 1593–1606.
- [26] Ein vorausschauender Vorschlag, dass Synthesechemiker Versuche zur Nachahmung der mit biologischen Templaten beobachteten Selektivitäten unternehmen sollten, wurde durch Todd formuliert: A. R. Todd in *Perspectives in Organic Chemistry* (Hrsg.: A. R. Todd), Interscience, London, **1956**, S. 263.
- [27] Bezüglich der ersten Diskussionen von Templateffekten: a) M. C. Thompson, D. H. Busch, *Chem. Eng. News* **1962**, 17, 57; b) M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1762–1763.
- [28] Buschs erste Untersuchungen von 4-Ni^{II} : a) G. A. Melson, D. H. Busch, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 223–224; b) G. A. Melson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4830–4833.
- [29] Spätere Untersuchungen von 4-M^{II} : a) G. A. Melson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4834–4837; b) G. A. Melson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1706–1710; c) D. H. Busch, S. C. Cummings, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1220–1224; d) V. Katovic, S. C. Vergez, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1716–1720; e) A. M. Tait, D. H. Busch, *Inorg. Synth.* **1978**, 18, 30–36.
- [30] Bezüglich des ersten bewussten Einsatz kinetischer Templateffekte siehe: a) M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3651–3656; b) E. L. Blinn, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 820–824.
- [31] Für Erläuterungen zu thermodynamischen und kinetischen Templateffekten siehe: M. C. Thompson, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 213–217.
- [32] Das erste Beispiel eines Templateffekts, in dem ein Ligand ein Metallion vollständig einschloss: a) J. D. Curry, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 592–594; b) ein verwandter quadratisch-planarer Ni^{II} -Komplex: J. L. Karn, D. H. Busch, *Nature* **1966**, 211, 160–162; c) ein ähnlicher siebenfach koordinierter Fe^{III} -Komplex: S. M. Nelson, P. Bryan, D. H. Busch, *Chem. Commun.* **1966**, 641–642.

- [33] Busch definierte ein chemisches Templat folgendermaßen: „Ein chemisches Templat organisiert die Anordnung von Atomen bezüglich eines oder mehrerer geometrischer Orte mit dem Ziel, eine bestimmte Verknüpfung von Atomen zu erreichen.“ D. H. Busch, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, *12*, 389–395.
- [34] Der Begriff „thermodynamischer Templateffekt“ kann sich auf die Bildung von Spezies beziehen, die kinetisch fixiert sind und dadurch nicht am dynamischen Austausch mit anderen Komponenten teilnehmen. Es ist nicht zwingend erforderlich, dass es sich hierbei um die thermodynamisch bevorzugten Produkte handelt. Siehe auch Lit. [54].
- [35] Proximity-Effekte sind in der Enzymkatalyse allgemein bekannt: „Da enzymkatalysierte Reaktionen am aktiven Zentrum eines Proteins ablaufen, sind Proximity-Effekte, die durch die hohen effektiven Konzentrationen reaktiver Gruppen hervorgerufen werden, für enzymkatalysierte Reaktionen von großer Wichtigkeit.“ (a) „Enzyme Catalysis: Chemical Strategies“: T. D. H. Bugg, *Wiley Encycl. Chem. Biol.* **2009**, *1*, 653–663; b) eine Diskussion zur Templatsynthese von Benzo-[18]Krone-6 im Hinblick auf Proximity-Effekte: G. Illuminati, L. Mandolini, B. Masci, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 555–563; c) G. Ercolani, L. Mandolini, B. Masci, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6146–6149.
- [36] E. Bamberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1927**, *60*, 314–319.
- [37] Mit Ni^{II} wurden sowohl tetrameres 4-Ni^{II} als auch ein trimerer Komplex (in nahezu gleichen Mengen) erhalten,^[29a,b] da letzterer facial an oktaedrisches Ni^{II} koordinieren kann.^[25e,27]
- [38] Der kinetische Templateffekt erfordert oftmals Komplexe, die gegenüber Substitutionsreaktionen inert sind. Es ist allerdings möglich, dass der koordinierte Ligand für eine Reaktion vom Metall abgespalten werden muss oder, alternativ, dass das Metall den Ligand für weitere Reaktionen aktivieren muss (wie im Falle der Metallkatalyse). Die einzige Voraussetzung ist, dass das Metallzentrum dazu beiträgt, die zwei reaktiven Gruppen räumlich näher zusammenzuführen.
- [39] In diesem Beispiel werden die koordinierten Schwefelatome durch die Koordination deaktiviert, und obwohl sie im koordinierten Zustand reagieren können, ist ein Reaktionsverlauf über nichtkoordiniertes Sulfid wahrscheinlicher. Hierzu siehe Lit. [38].
- [40] Die Vorgehensweise über Metalltemplate wurde mit der Beschreibung eines Clathrochelatkompleses von Boston und Rose im Jahr 1968 erstmals auf drei Dimensionen erweitert: a) D. R. Boston, N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6859–6860; weitere frühe Metalltemplatkäfigverbindungen: b) J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2472–2478; c) J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3500–3502.
- [41] a) I. I. Creaser, J. M. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, J. Springborg, R. J. Geue, M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3181–3182. Sargeson stellte weitere Käfigkomplexe her, z. B.: b) R. J. Geue, T. W. Hambley, J. M. Harrowfield, A. M. Sargeson, M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5478–5488. Diese und andere Derivate werden nach wie vor als supramolekulare Synthone untersucht; siehe z. B.: c) J. Clark, A. Crispini, P. S. Donnelly, L. M. Engelhardt, J. M. Harrowfield, S.-H. Jeong, Y. Kim, G. A. Koutsantonis, Y. H. Lee, N. A. Lengkeek, M. Mocerino, G. L. Nealon, M. I. Ogden, Y. C. Park, C. Pettinari, L. Polanzan, E. Rukmini, A. M. Sargeson, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, P. Thuery, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1246–1260.
- [42] Bezüglich der Entdeckung der Templatsynthese von Kronenethern: a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496; b) C. J. Pedersen, *Aldrichimica Acta* **1971**, *4*, 1–4; c) C. J. Pedersen, *Science* **1988**, *241*, 536–540. Bezüglich der Entwicklung der Wirt-Gast-Chemie von Kronenethern durch Cram: d) D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1974**, *183*, 803–809; e) D. J. Cram, *Science* **1983**, *219*, 1177–1183; f) D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009–1020; g) D. J. Cram, *Science* **1988**, *240*, 760–767. Bezüglich der Entwicklung und Untersuchung von Cryptaten durch Lehn: h) B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 2889–2892; i) J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871–892; j) J. M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49–57.
- [43] Eine detaillierte Diskussion von Makrocycluskomplexen: a) L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, **1989**. Die Metalltemplatsynthese von Cyclam: b) E. K. Barefield, F. Wagner, A. W. Herlinger, A. R. Dahl, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 220–225; wichtige frühe Synthesen von Dibenzo-tetraaza[14]annulen- Makrocyclusderivaten: c) E. G. Jaeger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *364*, 177–191.
- [44] Weitere Beispiele zu mithilfe von Metalltemplatmethoden hergestellten Käfigen: a) T. J. McMurry, S. J. Rodgers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3451–3453; b) D. F. Perkins, L. F. Lindoy, A. McAuley, G. V. Meehan, P. Turner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 532–537.
- [45] Weitere neuere Beispiele zur Verwendung von Metalltemplaten in der Synthese: a) F. E. Hahn, V. Langenhahn, T. Lügger, T. Pape, D. Le Van, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3825–3829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3759–3763; b) P. G. Edwards, R. Haigh, D. Li, P. D. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3818–3830; c) O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pape, A. Hepp, P. G. Edwards, P. D. Newman, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 306–317; d) P. O. Lagaditis, A. A. Mikhailine, A. J. Lough, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1094–1102; e) Übersicht zur templatgesteuerten Synthese von Makrocyclen: f) Z. R. Laughrey, B. C. Gibb, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 67–125; g) L. Fabbrizzi, M. Licchelli, L. Mosca, A. Poggi, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1628–1636.
- [46] C. M. Harris, E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc. A* **1969**, *5*, 746–753.
- [47] C. J. Carrano, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5371–5374.
- [48] a) D. Wester, G. J. Palenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 74–75; b) D. Wester, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 755–761; c) G. Struckmeier, U. Thewalt, J. H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 278–279; eine ähnliche, später beschriebene Struktur: d) W. S. Sheldrick, J. Engel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 5–6.
- [49] G. C. van Stein, H. van der Poel, G. van Koten, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, P. S. Pregosin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1016–1018.
- [50] Bezüglich des ersten verflochtenen Komplexes von Lehn et al.: a) J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. van Meerssche, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 413–420; Lehn prägte später den Begriff „Helicat“ zur Beschreibung dieser Architekturklasse: b) J. M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565–2569.
- [51] Übersichten zu selbstorganisierten Helicaten: a) E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013–10059; b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3497; c) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005–2062.
- [52] Lehn führte das Prinzip der „Selbstorganisation“ und der „Selbsterkennung“ von Helicaten ein, hierzu siehe: a) J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121–1122; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1095–1097; b) R. Kramer, J. M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1993**, *90*, 5394–5398.
- [53] Übersichten zur Thermodynamik der Selbstorganisation mehrkerniger Systeme (einschließlich Helicaten): a) C. Piguet,

- M. Borkovec, J. Hamacek, K. Zeckert, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 705–726; b) J. Hamacek, M. Borkovec, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5217–5226; c) J. Hamacek, M. Borkovec, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5227–5237.
- [54] Obwohl die Begriffe „thermodynamisches Templat“ und „thermodynamische Kontrolle“ in der Literatur manchmal synonym verwendet werden, haben sie eigentlich zwei sehr unterschiedliche Bedeutungen: Gemäß der von Busch eingeführten Bedeutung,^[27] bezieht sich „thermodynamisches Templat“ (auch „Gleichgewichtstemplat“ genannt) auf eine Reaktion, in der sich die Zusammensetzung eines dynamischen Gemischs durch die Bildung eines Komplexes aus einer oder mehrerer der Komponenten und einem Templat ändert. Nach dem Prinzip von Le Châtelier werden die Reaktanten zu einem durch das Templat begünstigten Produkt umgewandelt. Bei diesem Produkt kann es sich um das thermodynamisch stabilste handeln, oder dessen Bildung kann eine kinetische Senke sein (z. B. in Form von Kristallisation), was eine nicht (vollständig) reversible Bildung bedeutet. Systeme unter „thermodynamischer Kontrolle“ involvieren zwangsläufig reversible Reaktionen zwischen den reaktiven Spezies, und das Hauptprodukt ist per Definition immer das thermodynamisch stabilste Produkt.
- [55] Frühe Beispiele zu aus Oligopyridinliganden gebildeten Helicaten: a) E. C. Constable, M. G. B. Drew, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1600–1601; b) M. Barley, E. C. Constable, S. A. Corr, R. C. S. McQueen, J. C. Nutkins, M. D. Ward, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2655–2662.
- [56] a) A. F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1530–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1490–1492; b) das erste, mit zwei Metallionen gebildete Dreifachhelicat wurde von Harris und McKenzie beschrieben; siehe Lit. [46].
- [57] R. Krämer, J. M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 764–767; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703–706.
- [58] Ein Beispiel eines aus zwei verschiedenen Strängen (einer mit bpy-Gruppen und der andere mit tpy-Gruppen) und Cu^{II} gebildeten Helicats: B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 1397–1400.
- [59] Ein frühes Beispiel eines zirkularen Helicats: a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840; b) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956–10962; c) für eine Diskussion zur Rolle des Anions als Templat bei der Anordnung dieser Systeme siehe: B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, E. Leize, A. van Dorsselaer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3458–3460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3265–3268.
- [60] C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5291–5294.
- [61] a) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, J. R. Kirchoff, D. R. McMillin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 513–515; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5091–5094.
- [62] M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 244–247.
- [63] Sauvage führte als Bezeichnung für Metallkomplexe von Catenanen den Begriff „Catenate“ ein. Die freien, verschlungenen Liganden werden „Catenanden“ genannt; siehe Lit. [22].
- [64] Der kovalente Einfang bezieht sich auf einen Prozess, der eine supramolekulare Struktur durch die Einführung kovalenter Bindungen stabilisiert, deren Bildung die Gesamtstruktur der eingenommenen Anordnung nicht signifikant verändert. Übersicht hierzu: a) J. D. Hartgerink, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2004**, *8*, 604–609; b) L. J. Prins, P. Scrimin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2324–2343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2288–2306.
- [65] Eine Übersicht, die sich mit den Atomorbitalen, der Symmetrie und den Koordinationsgeometrien von Metallkomplexen beschäftigt: R. B. King, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 141–168.
- [66] Ideal tetraedrische Zentren orientieren zwei zweizählige Liganden orthogonal zueinander in einer „2+2“-Anordnung. Oktaedrische Zentren wurden auf drei verschiedene, in Abbildung 2c gezeigte Koordinationsarten verwendet: einem „3+3“-Koordinationsmotiv, in dem zwei dreizählige Liganden in der *mer*-Konfiguration an das Metallzentrum binden und die zwei Liganden orthogonal zueinander angeordnet werden, und „4+2“- sowie „2+2+2“-Koordinationsmotiven, die vierzählige und/oder *cis*-zweizählige Liganden verwenden. Trigonal-bipyramidale Anordnungen (Abbildung 2b) ermöglichen einen „3+2“-Ansatz, in dem die Liganden ebenfalls orthogonal zueinander angeordnet sein können.
- [67] In den einfachsten Fällen, in denen keine Ligandenfeldeffekte zu beobachten sind (wie im Falle der Hauptgruppenmetalle oder der Übergangsmetallionen mit d⁰-, d⁵- und d¹⁰-Konfigurationen [hierzu siehe a) R. J. Deeth in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 2 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Oxford, **2004**, S. 439–442]), sollte die Anordnung der Liganden um das Metallion in Übereinstimmung mit den VSEPR-Regeln erfolgen; siehe Lit. [51a] und b) R. J. Gillespie, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1315–1327. Dies bedeutet, dass ohne Ligandenfeldstabilisierung die Koordinationsgeometrie nur durch die Größe sowie elektrostatische und kovalente Bindungsfaktoren bestimmt wird. Andere häufig verwendete Metallionen sind Ru^{II} und Fe^{II} (beide d⁶), die für gewöhnlich pseudo-oktaedrische Low-Spin-Komplexe bilden, Pd^{II} (d⁸), welches fast ausschließlich quadratisch-planare Komplexe bildet, und Zn^{II} (d¹⁰), welches typischerweise fünffach koordiniert. Co^{II}, Co^{III} und Fe^{III} bilden im Allgemeinen oktaedrische Komplexe. Obwohl es sich bei Ag^I und Au^I ebenfalls um d¹⁰-Ionen handelt, sind diese deutlich größer als Cu^I, und es gibt wenige chemische Ähnlichkeiten mit diesen; siehe c) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**.
- [68] Die thermodynamische Stabilität eines Metall-Ligand-Komplexes bezieht sich sowohl auf die Präorganisation des Liganden als auch auf die Metall-Ligand-Komplementarität: P. Comba, W. Schiek, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 21–29. Dies ist der Grund dafür, dass eine Übereinstimmung der bevorzugten Koordination des Metalls mit der von den Liganden bereitgestellten Umgebung von entscheidender Bedeutung für eine thermodynamische Bevorzugung der gewünschten Struktur ist.
- [69] Dass nur eine begrenzte Auswahl an Metallionen eingesetzt wurde, lag zum Teil daran, dass diamagnetische Metallionen (wie Cu^I, Ag^I, Zn^{II}, Cd^{II}, Pd^{II}, Low-Spin-Fe^{II} und Ru^{II}) verwendet werden sollten, um Standard-NMR-Techniken zur Untersuchung der erhaltenen Komplexe anwenden zu können.
- [70] Eine detaillierte Untersuchung zur Kinetik der Bildung von **20-Cu^I** und der durch den Catenand-Effekt hervorgerufenen Stabilität: a) A. M. Albrecht-Gary, Z. Saad, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3205–3209. Untersuchungen zur Kinetik und Stabilität der Komplexbildung von Cu^I-, Ag^I-, Li^I-, Co^{II}-, Zn^{II}- und Cd^{II}-Ionen durch das Catenand **20**: b) A. M. Albrecht-Gary, C. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1467–1472; c) F. Arnaud-Neu, E. Marques, M. J. Schwing-Weill, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J. Weiss, *New J. Chem.* **1988**, *12*, 15–20.
- [71] Mehrere weitere Catenate (mit Li^I, Ni^{II}, Zn^{II}, Cd^{II}) konnten hergestellt werden, während sich die nichtverschlungenen Analoga als zu instabil zur Isolierung herausstellten, was die

- Stabilität verschlungener Anordnungen verdeutlicht: a) C. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7791–7800. Das beeindruckendste Beispiel ist die Herstellung eines luftstabilen tetraedrischen Ni^I-Komplexes: b) C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, J.-M. Kern, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3498–3502. Pd^{II} (d⁸) koordinierte zwar an das Catenand **20**, nahm aber dennoch seine bevorzugte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie ein, indem es eine Orthometallierung einer Phenylgruppe einging und so die durch das Catenand auferlegte Tetraedergeometrie vermied: c) A. J. Blake, C. O. Dietrich-Buchecker, T. I. Hyde, J. P. Sauvage, M. Schröder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1663–1665.
- [72] Durch eine Zweielektronenreduktion des Catenans **20**-Cu^I wurde ein anionischer Kupferkomplex gebildet, was die Fähigkeit des Catenans zur Stabilisierung niedrigerer Oxidationsstufen demonstriert: Zitat [71a].
- [73] Der destabilisierende Effekt des Catenands auf hohe Oxidationsstufen zeigte sich dadurch, dass die Bildung von Catenaten mit Fe^{III} oder Co^{III} und dem Catenand **20** erfolglos blieb (stattdessen wurde der Ligand oxidiert); Lit. [71a].
- [74] Piguet und Mitarbeiter diskutieren detailliert die Thermodynamik der Selbstorganisation im Zusammenhang mit mehrkernigen Komplexen: a) Lit. [53b–d]; b) J. Hamacek, M. Borkovec, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2006**, 1473–1490; c) T. Riis-Johannessen, N. Dalla Favera, T. K. Todorova, S. M. Huber, L. Gagliardi, C. Piguet, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12702–12718; d) C. Piguet, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 6209–6231.
- [75] Intermolekulare Reaktionen (d.h. Reaktionen zwischen Komplexen) führen zur Bildung von Oligomeren, und historisch ist dies der maßgebliche Faktor für die bei der Herstellung verschlungener Strukturen beobachteten niedrigen Ausbeuten. Dieses Problem kann durch hochverdünnte Reaktionsbedingungen vermindert werden.
- [76] D. A. Leigh, P. J. Lusby, R. T. McBurney, A. Morelli, A. M. Z. Slawin, A. R. Thomson, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3762–3771.
- [77] C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Dalton Trans.* **2003**, 3770–3775.
- [78] a) A.-M. L. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12612–12619; b) D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *Chem. Commun.* **2005**, 4919–4921.
- [79] N. S. Zefirov, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 3193–3202.
- [80] S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 102–111.
- [81] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2541–2558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2327.
- [82] Die höhere Ausbeute bei der Cyclisierung des Komplexes im Vergleich zur Cyclisierung des freien Liganden ist ein Beweis für die stabilisierenden Wechselwirkungen: a) B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1365–1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1308–1310; b) M. Weck, B. Mohr, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5463–5471.
- [83] a) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039–2041; b) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110.
- [84] D. A. Leigh, P. J. Lusby, S. J. Teat, A. J. Wilson, J. K. Y. Wong, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1586–1591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1538–1543.
- [85] C. O. Dietrich-Buchecker, A. Khemiss, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1376–1378.
- [86] a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708–2711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599. Für ein CuAAC-Protokoll zur Synthese von Mischmetallkomplex-Rotaxanen, das Metallkomplexe toliert, siehe: b) D. González Cabrera, B. D. Koivisto, D. A. Leigh, *Chem. Commun.* **2007**, 4218–4220.
- [87] P. Mobian, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4907–4909. In einer späteren Untersuchung wurde der bpy-Baustein durch eine phen-basierte Gruppe ersetzt, allerdings führte das inertere [Cu^I(phen)₂]-Motiv zu einer nur geringfügig höheren Ausbeute an Rotaxan (67%): S. Durot, P. Mobian, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8496–8503.
- [88] K. D. Hänni, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1240–1251.
- [89] C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185–186*, 167–176.
- [90] C. A. Hunter, C. M. R. Low, M. J. Packer, S. E. Spey, J. G. Vinter, M. O. Vysotsky, C. Zonta, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2750–2754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2678–2682.
- [91] M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, *367*, 720–723.
- [92] D. M. Whang, K. M. Park, J. Heo, P. Ashton, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4899–4900.
- [93] H. G. Richey, D. M. Kushlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2510–2512.
- [94] Andere Templatwechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken, π -Donor-/ π -Akzeptor- und hydrophobe Wechselwirkungen sowie Anionentemplate steuern für gewöhnlich die Bildung der Überkreuzungspunkte, bevor das Metallion die Teilkomponenten miteinander verbindet.
- [95] K. M. Park, D. Whang, E. Lee, J. Heo, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 498–508.
- [96] M. E. Padilla-Tosta, O. D. Fox, M. G. B. Drew, P. D. Beer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4365–4369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4235–4239.
- [97] K.-S. Jeong, J. S. Choi, S.-Y. Chang, H.-Y. Chang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1758–1761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1692–1695.
- [98] S. J. Loeb, J. A. Wisner, *Chem. Commun.* **1998**, 2757–2758.
- [99] G. J. E. Davidson, S. J. Loeb, N. A. Parekh, J. A. Wisner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3135–3136.
- [100] J. D. Crowley, S. M. Goldup, A.-L. Lee, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1530–1541.
- [101] V. Aucagne, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2186–2187.
- [102] S. Saito, E. Takahashi, K. Nakazono, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5133–5136.
- [103] J. Berná, S. M. Goldup, A.-L. Lee, D. A. Leigh, M. D. Symes, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4464–4468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4392–4396.
- [104] J. Berná, J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Hänni, A.-L. Lee, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5811–5815; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5709–5713.
- [105] J. D. Crowley, K. D. Hänni, A.-L. Lee, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12092–12093.
- [106] S. M. Goldup, D. A. Leigh, P. J. Lusby, R. T. McBurney, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3429–3432; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3381–3384.
- [107] J. D. Crowley, K. D. Hänni, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5309–5314.
- [108] J. D. Crowley, S. M. Goldup, N. D. Gowans, D. A. Leigh, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6243–6248.
- [109] S. M. Goldup, D. A. Leigh, R. T. McBurney, P. R. McGonigal, *A. Plant, Chem. Sci.* **2010**, *1*, 383–386.
- [110] Intramolekulare Cyclisierungen zwischen „A + Y“[–] und „B + X“[–]-Termini führen zu einem Dreifachknoten, wohingegen intermolekulare Cyclisierungen zwischen „A + B“[–] und „X + Y“[–] zweifach verflochtene Ringe ergeben (Salomonische Verschlingung).
- [111] Borromäische Ringe (Schema 14e) können prinzipiell durch die „Ring-im-Ring“-Methode aufgebaut werden. Ausgehend

- von einem Makrocyclus (orange) kann ein zweiter Makrocyclus (blau) mithilfe zweier Metallionen als Anker innerhalb des Käfigs des orangefarbenen Rings ausgerichtet werden. Ein dritter Prämakrocyclus (grün) kann dann außerhalb des orangefarbenen Rings durch den Hohlraum des blauen Rings hindurch positioniert werden. Eine Cyclisierung der Termini des grünen Rings fängt dann das verschlungene Molekül ein. Alternativ kann prinzipiell auch die „Einschub“-Strategie angewendet werden (Schema 14e,ii). Hierzu siehe die Abschnitte 5.5.2 und 5.5.3.
- [112] Der Einbau von Phenylgruppen in den Positionen 4 und 7 des phen-Bausteins eines Makrocyclus vermindert die konformative Freiheit des Systems (eine Rotation des makrocyclischen Rings ist unmöglich), wodurch die Geschwindigkeit der Demetallierung um zwei Größenordnungen im Vergleich zum Catenat **20-Cu^I** herabgesetzt wird: a) A. M. Albrecht-Gary, C. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1325–1327.
- [113] Elektrochemische Untersuchungen zeigten, dass die Bildung von Li^I- und Cd^{II}-Catenaten zwei kinetisch beobachtbare Schritte und eine negative Aktivierungsenthalpie beinhalten: A. M. Albrecht-Gary, C. Dietrich-Buchecker, Z. Saad, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 280–282.
- [114] Photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften des Catenans **20-M** im Zusammenhang mit verschiedenen Metallionen: a) N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3241–3247; b) N. Armaroli, M. A. J. Rodgers, P. Ceroni, V. Balzani, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-M. Kern, A. Bailal, J.-P. Sauvage, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 241, 555–558.
- [115] C. Dietrich-Buchecker, B. Colasson, D. Jouvenot, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4374–4386.
- [116] J.-P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6108–6110.
- [117] J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8711–8713.
- [118] Zur selektiven Erzeugung von [3]Catenaten entschieden sich Sauvage und Mitarbeiter für einen über eine einzige Cyclisierung verlaufenden Syntheseweg. Zur selektiven Bildung von [3]Catenaten nutzten Sauvage und Mitarbeiter einen Ansatz mittels einfacher Cyclisierung. Zwei dpp-basierte Makrocyclen (verwandt mit dem Makrocyclus **19**) wurden auf einen Liganden mit zwei dpp-Einheiten und terminalen Alkinen aufgefädelt. Eine Glaser-Kupplung wurde verwendet, um das [3]Pseudorotaxan unter Bildung des [3]Catenats in 48% Ausbeute zu schließen: J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, J.-L. Weidmann, *Tetrahedron* **1996**, 52, 10921–10934.
- [119] Photophysikalische Untersuchungen an homo- und heterometallischen Komplexen des Catenands **43**: a) C. O. Dietrich-Buchecker, C. Hemmert, A. K. Khemiss, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8002–8008; b) N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, J.-P. Sauvage, C. Hemmert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4033–4035; c) N. Armaroli, V. Balzani, F. Barigelli, L. De Cola, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, C. Hemmert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5211–5217.
- [120] Röntgenstruktur von **43-Cu^I**: C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, A. K. Khemiss, J.-P. Kintzinger, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 711–714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 661–663.
- [121] F. Bitsch, C. O. Dietrich-Buchecker, A. K. Khemiss, J.-P. Sauvage, A. van Dorsselaer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4023–4025.
- [122] C. Dietrich-Buchecker, B. Frommberger, I. Luer, J.-P. Sauvage, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1526–1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1434–1437.
- [123] C. Wu, P. R. Lecavalier, Y. X. Shen, H. W. Gibson, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 569–572.
- [124] J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1131–1133.
- [125] J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12378–12384.
- [126] a) N. Solladié, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 957–960; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 906–909; b) N. Solladié, J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3684–3692.
- [127] Übersicht zu porphyrinhaltigen Catenanen und Rotaxanen: J. A. Faiz, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 422–442.
- [128] J.-C. Chambron, A. Harriman, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6109–6114.
- [129] Bei dem resultierenden [2]Catenan handelt es sich um das erste mit einem Cu^I(bpy)₂-Kernstück hergestellte Catenan: J. R. Price, J. K. Clegg, R. R. Fenton, L. F. Lindoy, J. C. McMurtrie, G. V. Meehan, A. Parkin, D. Perkins, P. Turner, *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 1014–1019.
- [130] Der erste Versuch zur Bildung von Catenanen durch Olefinmetathese wurde in den frühen 1970er Jahren unternommen: a) R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2132–2133; b) D. A. Ben-Efraim, C. Batich, E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2133–2135.
- [131] a) J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2005**, 5310–5312; b) J. Frey, T. Kraus, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7584–7594.
- [132] M. Gupta, S. Kang, M. F. Mayer, *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 2946–2950.
- [133] Z. Xue, M. F. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3274–3276.
- [134] a) J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4592–4593; b) J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, K. Rissanen, *New J. Chem.* **2009**, 33, 2148–2154; c) J.-P. Collin, J. Frey, V. Heitz, J.-P. Sauvage, C. Tock, L. Allouche, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5609–5620.
- [135] a) D. I. Schuster, K. Li, D. M. Guldi, *C. R. Chim.* **2006**, 9, 892–908; b) J. D. Megiatto, Jr., R. Spencer, D. I. Schuster, *Org. Lett.* **2009**, 11, 4152–4155; c) J. D. Megiatto, Jr., K. Li, D. I. Schuster, A. Palkar, M. A. Herranz, L. Echegoyen, S. Abwandner, G. de Miguel, D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 14408–14419.
- [136] Der photoinduzierte Elektronentransfer wurde auch im Zusammenhang mit einem verwandten, ohne CuAAC-Chemie hergestellten [2]Rotaxan untersucht: M. Jakob, A. Berg, R. Rubin, H. Levanon, K. Li, D. I. Schuster, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5846–5854.
- [137] a) J. D. Megiatto, Jr., D. I. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12872–12873; b) J. D. Megiatto, Jr., D. I. Schuster, *New J. Chem.* **2010**, 34, 276–286.
- [138] J. D. Megiatto, Jr., D. I. Schuster, S. Abwandner, G. de Miguel, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3847–3861.
- [139] J. D. Megiatto, Jr., D. I. Schuster, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5444–5448.
- [140] a) J.-P. Collin, F. Durola, J. Frey, V. Heitz, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, K. Rissanen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6840–6850; b) Beim Entfernen des Cu^I-Templats aus dem cyclischen [4]Rotaxan kollabierte die Struktur. Die metallfreie Spezies wirkte nicht mehr als molekularer Rezeptor, und der Triazolbaustein des Strangs koordiniert an das Zn^{II} des Porphyrins: J.-P. Collin, F. Durola, V. Heitz, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 10370–10373; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 10172–10175.
- [141] M. Yamamoto, M. Takeuchi, S. Shinkai, *Tetrahedron* **2002**, 58, 7251–7258.
- [142] D. B. Amabilino, C. O. Dietrich-Buchecker, A. Livoreil, L. Pérez-García, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3905–3913.

- [143] a) M. J. MacLachlan, A. Rose, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9180–9181; b) P. H. Kwan, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5902–5909; c) P. H. Kwan, T. M. Swager, *Chem. Commun.* **2005**, 5211–5213.
- [144] S. Saito, K. Nakazono, E. Takahashi, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7477–7480.
- [145] a) F. Diederich, C. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 781–782; b) N. Armaroli, F. Diederich, C. O. Dietrich-Buchecker, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 406–416.
- [146] Eine Übersicht zur topologischen Chiralität: J.-C. Chambron, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 131–162.
- [147] C. O. Dietrich-Buchecker, A. Edel, J. P. Kintzinger, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 333–344.
- [148] Ein interessantes Beispiel eines achiralen Catenans, das in jeder Konformation chiral ist: J.-C. Chambron, J.-P. Sauvage, K. Mislow, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4085–4096.
- [149] Beispiele topologisch chiraler, aus achiralen Makrocyclen gebildeten Catenanen: a) D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 985–987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 930–931; b) J.-C. Chambron, D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4625–4631; c) wenngleich ursprünglich als Racemat isoliert, gelang später eine Trennung der Enantiomere mittels chiraler HPLC: Y. Kaida, Y. Okamoto, J.-C. Chambron, D. K. Mitchell, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1019–1022.
- [150] Beispiele von Metalltemplatcatenanen mit chiralen Gruppen: a) M. Koizumi, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 770–775; b) A. Theil, C. Mauve, M.-T. Adeline, A. Marinetti, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2158–2161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2104–2107. c) Beispiel für die Bildung eines chiralen Metall-organischen Catenans mithilfe von Pd^{II}-Ionen: A. Hori, A. Akasaka, K. Biradha, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3403–3406.
- [151] Systeme mit zwei Bindungsstellen am makrocyclischen Ring: a) A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399–9400; b) D. J. Cárdenas, A. Livoreil, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11980–11981; c) A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12114–12124; d) F. Baumann, A. Livoreil, W. Kaim, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1997**, 35–36; e) G. Periyasamy, A. Sour, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, F. Remacle, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6219–6229.
- [152] Molekulare Transporter, die auf einer elektrochemischen Cu^I/Cu^{II}-Umschaltung beruhen: a) P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3521–3524; b) L. Raehm, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3310–3317; c) N. Armaroli, V. Balzani, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4397–4408; d) J.-M. Kern, L. Raehm, J.-P. Sauvage, B. Divisia-Blohorn, P.-L. Vidal, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1555–1560; e) N. Weber, C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6780–6792; f) I. Poleschak, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2004**, 474–476; g) U. Létinois-Halbes, D. Hanss, J. M. Beierle, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5753–5756; h) F. Durola, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3607–3610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3537–3540; i) G. Periyasamy, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, R. D. Levine, F. Remacle, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1310–1313; j) J.-P. Collin, F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8684–8687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8532–8535; k) F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4124–4134; für den Transporter **56** und verwandte Systeme, siehe: l) J.-P. Collin, F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 34–43; m) F. Durola, J.-P. Sauvage, O. S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1748–1759.
- [153] Metallkomplexierte „molekulare Muskel“: a) M. C. Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3422–3425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284–3287; b) M. C. Jiménez-Molero, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1456–1466; c) für Übersichten zu diesen und verwandten Systemen siehe Lit. [2a].
- [154] M. Hutin, C. A. Schalley, G. Bernardinelli, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4069–4076.
- [155] C. Hamann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1877–1883.
- [156] J.-P. Collin, S. Durot, M. Keller, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, M. Cetina, K. Rissanen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 947–957.
- [157] G. Kaiser, T. Jarroson, S. Otto, Y.-F. Ng, A. D. Bond, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1993–1996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1959–1962.
- [158] a) S. A. Vignon, T. Jarroson, T. Iijima, H.-R. Tseng, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9884–9885; b) T. Iijima, S. A. Vignon, H.-R. Tseng, T. Jarroson, J. K. M. Sanders, F. Marchioni, M. Venturi, E. Apostoli, V. Balzani, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6375–6392.
- [159] J.-P. Sauvage, M. Ward, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3869–3874.
- [160] N. Belfrekh, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5169–5172.
- [161] J. C. Loren, P. Gantzel, A. Linden, J. S. Siegel, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3105–3116.
- [162] a) T. D. Kidd, D. A. Leigh, A. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1599–1600; b) E. M. Pérez, D. T. F. Dryden, D. A. Leigh, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12210–12211; c) D. A. Leigh, E. M. Pérez, *Chem. Commun.* **2004**, 2262–2263; d) J. V. Hernández, E. R. Kay, D. A. Leigh, *Science* **2004**, *306*, 1532–1537; e) J. Berná, D. A. Leigh, M. Lubomska, S. M. Mendoza, E. M. Pérez, P. Rudolf, G. Teobaldi, F. Zerbetto, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 704–710; f) D. S. Marlin, D. González Cabrera, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 83–89; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 77–83; g) D. S. Marlin, D. González Cabrera, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1413–1418; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1385–1390; h) M. Alvarez-Pérez, S. M. Goldup, D. A. Leigh, A. M. Z. Slawin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1836–1838; i) G. Fioravanti, N. Haraszkiwicz, E. R. Kay, S. M. Mendoza, C. Bruno, M. Marcaccio, P. G. Wiering, F. Paolucci, P. Rudolf, A. M. Brouwer, D. A. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2593–2601; j) A. Fernandes, A. Viterisi, F. Coutrot, S. Potok, D. A. Leigh, V. Aucagne, S. Papot, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6565–6569; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6443–6447; k) S. Smolarek, A. M. Rijs, J. S. Hannam, D. A. Leigh, M. Drabbels, W. J. Buma, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12902–12903; l) M. R. Panman, P. Bodis, D. J. Shaw, B. H. Bakker, A. C. Newton, E. R. Kay, A. M. Brouwer, W. J. Buma, D. A. Leigh, S. Woutersen, *Science* **2010**, *328*, 1255–1258; m) D. M. D'Souza, D. A. Leigh, L. Mottier, K. M. Mullen, F. Paolucci, S. J. Teat, S. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9465–9470.
- [163] L. Hogg, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. Morelli, S. Parsons, J. K. Y. Wong, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1238–1241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1218–1221.
- [164] a) P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2016–2017; b) J.-C. Chambron, J.-P. Collin, V. Heitz, D. Jouvenot, J.-M. Kern, P. Mobian, D. Pomeranc, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1627–1638.
- [165] F. Aricó, P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1887–1890.
- [166] P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8633–8637.

- [167] a) D. Pomeranc, D. Jouvenot, J.-C. Chambron, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4247–4254; b) J.-P. Collin, D. Jouvenot, M. Koizumi, J.-P. Sauvage, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1850–1855.
- [168] a) A. I. Prikhod'ko, F. Durola, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 448–449; b) A. I. Prikhod'ko, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6794–6807.
- [169] a) F. Durola, L. Russo, J.-P. Sauvage, K. Rissanen, O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8749–8753; b) F. Durola, J.-P. Sauvage, O. S. Wenger, *Chem. Commun.* **2006**, 171–173.
- [170] A.-M. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, I. D. H. Oswald, S. Parsons, D. B. Walker, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4004–4008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3914–3918.
- [171] D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4633–4640; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4557–4564.
- [172] Y. Furusho, T. Matsuyama, T. Takata, T. Moriuchi, T. Hirao, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 9593–9597.
- [173] W.-C. Hung, L.-Y. Wang, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-H. Chiu, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 267–270.
- [174] Bezeichnenderweise konnte gezeigt werden, dass diese Reaktionen nur dann abliefen, wenn die Achse durch den makrocyclischen Ring hindurchgefädelt war. Die Kombination aus einem abgeschlossenen Strang und einem geschlossenen Makrocyclus ergab kein Produkt, wohingegen andere Kombinationen (nichtabgeschlossene Stränge mit einem geschlossenen Pd-Makrocyclus oder abgeschlossene Stränge mit einem acyclischen Pd-Komplex) zu Isomerisierungsprodukten führten. Für Details siehe: N. Miyagawa, M. Watanabe, T. Matsuyama, Y. Koyama, T. Moriuchi, T. Hirao, Y. Furusho, T. Takata, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1920–1922.
- [175] A.-M. L. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5103–5107; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5015–5019.
- [176] Demgegenüber erforderte eine andere [n]Rotaxansynthese den Einbau von n–1 Bindungsstellen in den Strang: J. Wu, K. C.-F. Leung, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 17266–17271.
- [177] A.-M. L. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4954–4959.
- [178] J. D. Crowley, D. A. Leigh, P. J. Lusby, R. T. McBurney, L.-E. Perret-Aebli, C. Petzold, A. M. Z. Slawin, M. D. Symes, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15085–15090.
- [179] D. A. Leigh, P. J. Lusby, R. T. McBurney, M. D. Symes, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2382–2384.
- [180] S. M. Goldup, D. A. Leigh, P. J. Lusby, R. T. McBurney, A. M. Z. Slawin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7107–7111; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6999–7003.
- [181] V. Aucagne, J. Berná, J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, A. Viterisi, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11950–11963.
- [182] S. M. Goldup, D. A. Leigh, T. Long, P. R. McGonigal, M. D. Symes, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15924–15929.
- [183] S. M. Goldup, D. A. Leigh, P. R. McGonigal, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 315–320.
- [184] Y. Sato, R. Yamasaki, S. Saito, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 512–515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 504–507.
- [185] a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysis: New Perspectives for the 21st Century*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, **2004**; b) *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Vol. 1, 2. Aufl. (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [186] Die Reaktion wurde unabhängig hiervon zu etwa der gleichen Zeit von der Gruppe von Weix entdeckt: M. R. Prinsell, D. A. Everson, D. J. Weix, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5743–5745.
- [187] a) C. Fischer, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4594–4595; b) F. O. Arp, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10482–10483; c) B. Saito, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9602–9603; d) S. W. Smith, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12645–12647.
- [188] P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4845–4846.
- [189] G.-J. M. Gruter, F. J. J. de Kanter, P. R. Markies, T. Nomoto, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12179–12180.
- [190] G. P. M. van Klink, T. Nomoto, M. Lutz, A. L. Spek, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 154–159.
- [191] B. A. Blight, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Chem. Commun.* **2006**, 4593–4595.
- [192] a) B. A. Blight, K. A. Van Noortwyk, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1523–1528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1499–1504; b) B. A. Blight, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1920–1927.
- [193] B. A. Blight, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 205–211.
- [194] B. A. Blight, X. Wei, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8445–8447.
- [195] a) K. Yamanari, Y. Shimura, *Chem. Lett.* **1982**, 1959–1962; b) K. Yamanari, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 2283–2289; c) K. Yamanari, Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 1596–1603.
- [196] a) R. S. Wylie, D. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3136–3138; b) D. H. Macartney, C. A. Waddling, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5912–5919; c) A. P. Lyon, D. H. Macartney, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 729–736; d) V. X. Jin, D. H. Macartney, E. Buncel, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 195–201.
- [197] V. X. Jin, D. H. Macartney, E. Buncel, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 2091–2097.
- [198] Eine Suzuki-Kupplung wurde bei der Herstellung des Rotaxans aus einem im β -CD-Makrocyclus enthaltenen Diboronsäureester eingesetzt: G. Chen, J. Xia, Z. Li, G.-A. Yu, S. Jin, S. H. Liu, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 323–326.
- [199] A. D. Shukla, H. C. Bajaj, A. Das, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 460–462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 446–448.
- [200] D. Whang, Y.-M. Jeon, J. Heo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11333–11334.
- [201] S. J. Loeb, J. A. Wisner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3010–3013; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2838–2840.
- [202] a) Lit. [5c]; b) G. J. E. Davidson, S. J. Loeb, *Dalton Trans.* **2003**, 4319–4323; c) G. J. E. Davidson, S. J. Loeb, P. Passaniti, S. Silvi, A. Credi, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3233–3242.
- [203] a) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, K. R. Dress, E. Ishow, C. J. Kleverlaan, O. Kocian, J. A. Preece, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3558–3574; b) V. Balzani, M. Clemente-Léon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 1178–1183; c) E. R. Kay, D. A. Leigh, *Nature* **2006**, *440*, 286–287; d) V. Balzani, G. Bergamini, P. Ceroni, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2456–2469.
- [204] Y. Tokunaga, N. Ohiwa, G. Ohta, Y. Yamauchi, T. Goda, N. Kawai, T. Sugihara, Y. Shimomura, T. Hoshi, *Heterocycles* **2009**, *77*, 1045–1056.
- [205] Alkinylterminierte Pseudorotaxane, die zur Bildung von [2]Rotaxanen durch eine Hydrometallierung mit [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] abgeschlossen wurden: H. Sasabe, N. Kihara, K. Mizuno, A. Ogawa, T. Takata, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 212–213.
- [206] Eine neuere Übersicht zu Rotaxanen mit Fe^{II}-, Pd^{II}- und Pt^{II}-haltigen Achsen: Y. Suzaki, T. Taira, K. Osakada, M. Horie, *Dalton Trans.* **2008**, 4823–4833.
- [207] Weitere ferrocenhaltige Rotaxane: a) A. C. Benniston, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1553–1555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1459–1461; b) J.-S. Marois, J.-F. Morin, *Langmuir* **2008**, *24*, 10865–10873.

- [208] R. Isnin, C. Salam, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 35–41.
- [209] R. Isnin, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8188–8190.
- [210] A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5275–5291.
- [211] a) N. Kihara, M. Hashimoto, T. Takata, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1693–1696; b) G. A. Rajkumar, A. S. D. Sandanayaka, K.-I. Ikeshita, Y. Araki, Y. Furusho, T. Takata, O. Ito, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6516–6525; c) A. S. D. Sandanayaka, H. Sasabe, Y. Araki, N. Kihara, Y. Furusho, T. Takata, O. Ito, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 186–192.
- [212] a) Y. Suzuki, K. Osakada, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 374–375; b) Y. Suzuki, K. Osakada, *Dalton Trans.* **2007**, 2376–2383.
- [213] S. R. Bayly, T. M. Gray, M. J. Chmielewski, J. J. Davis, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2007**, 2234–2236.
- [214] B. Hannak, G. Farber, R. Konrat, B. Krautler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2313–2314.
- [215] K. Chichak, M. C. Walsh, N. R. Branda, *Chem. Commun.* **2000**, 847–848.
- [216] M. J. Gunter, N. Bampas, K. D. Johnstone, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 166–173.
- [217] a) K. D. Johnstone, N. Bampas, J. K. M. Sanders, M. J. Gunter, *Chem. Commun.* **2003**, 1396–1397; b) K. M. Mullen, K. D. Johnstone, M. Webb, N. Bampas, J. K. M. Sanders, M. J. Gunter, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 278–286; c) K. M. Mullen, K. D. Johnstone, D. Nath, N. Bampas, J. K. M. Sanders, M. J. Gunter, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 293–303.
- [218] a) M. Asakawa, T. Ikeda, N. Yui, T. Shimizu, *Chem. Lett.* **2002**, 174–175; b) T. Ikeda, M. Asakawa, M. Goto, Y. Nagawa, T. Shimizu, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3744–3751; c) T. Ikeda, M. Asakawa, T. Shimizu, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 870–873.
- [219] M. J. Gunter, S. M. Farquhar, K. M. Mullen, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1443–1449.
- [220] S.-Y. Chang, H.-Y. Jang, K.-S. Jeong, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1535–1541.
- [221] S.-Y. Chang, J. S. Choi, K.-S. Jeong, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2687–2697.
- [222] S. Y. Chang, K. S. Jeong, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4014–4019.
- [223] Y. Suzuki, E. Chihara, A. Takagi, K. Osakada, *Dalton Trans.* **2009**, 9881–9891.
- [224] G. H. Clever, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11792–11796.
- [225] a) I. Yoon, M. Narita, T. Shimizu, M. Asakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16740–16741; b) in einer ähnlichen, rein organischen Synthesestrategie wird ein Makrocyclus zunächst auf eine an einer Seite abgeschlossene Achse aufgefädelt, anschließend erzeugt eine thermische Cyclisierungsreaktion den zweiten Stopper und somit das [2]Rotaxan: C.-W. Chiu, C.-C. Lai, S.-H. Chiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3500–3501.
- [226] M. Narita, I. Yoon, M. Aoyagi, M. Goto, T. Shimizu, M. Asakawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4229–4237.
- [227] Andere Beispiele für dynamische Ringöffnungen und Ringschlüsse in der Catenan- und Rotaxansynthese: a) Lit. [162]; b) J. S. Hannam, T. J. Kidd, D. A. Leigh, A. J. Wilson, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1907–1910; c) R. L. E. Furlan, S. Otto, J. K. M. Sanders, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 4801–4804.
- [228] I. Yoon, M. Narita, M. Goto, T. Shimizu, M. Asakawa, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2341–2344.
- [229] a) C.-F. Lee, D. A. Leigh, R. G. Pritchard, D. Schultz, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. Winpenny, *Nature* **2009**, *458*, 314–318; b) E. K. Brechin, L. Cronin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7082–7083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6948–6949.
- [230] Organisch-anorganische Polypseudorotaxane, die durch die Anordnung großer ringförmiger Polyoxomolybdate um starre organische Polymere gebildet wurden: M. A. Alam, Y. S. Kim, S. Ogawa, A. Tsuda, N. Ishii, T. Aida, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2100–2103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2070–2073.
- [231] B. Ballesteros, T. B. Faust, C.-F. Lee, D. A. Leigh, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, D. Schultz, S. J. Teat, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15435–15444.
- [232] A. G. Cheetham, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 457–462.
- [233] a) T. Taira, Y. Suzuki, K. Osakada, *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 182–183; b) T. Taira, Y. Suzuki, K. Osakada, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 895–902.
- [234] D. Whang, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 451–452.
- [235] D. Whang, J. Heo, C.-A. Kim, K. Kim, *Chem. Commun.* **1997**, 2361–2362.
- [236] a) Übersicht zu Cucurbiturilrotaxan- und Cucurbiturilvatenansystemen: K. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 96–107; b) Übersicht zu polymeren Rotaxanen mit Schwerpunkt auf Cyclodextrinsystemen: A. Harada, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, Y. Takashima, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5974–6023.
- [237] a) Y. Liu, Y.-L. Zhao, H.-Y. Zhang, H.-B. Song, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3382–3385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3260–3263. In einem ähnlichen Beispiel, in dem Cu^{II} zusammen mit γ -CD verwendet wurde, wurde eine doppelt eingefädelt Struktur erhalten: b) Y. W. Yang, Y. Chen, Y. Liu, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3014–3022.
- [238] Y. Liu, S.-H. Song, Y. Chen, Y.-L. Zhao, Y.-W. Yang, *Chem. Commun.* **2005**, 1702–1704.
- [239] E. Lee, J. Kim, J. Heo, D. Whang, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 413–416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 399–402.
- [240] In diesem Beispiel wurde Tb³⁺ als Metallion eingesetzt: E. Lee, J. Heo, K. Kim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2811–2813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2699–2701.
- [241] G. J. E. Davidson, S. J. Loeb, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 78–81; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 74–77.
- [242] a) D. J. Hoffart, S. J. Loeb, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 923–926; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 901–904; b) S. J. Loeb, *Chem. Commun.* **2005**, 1511–1518.
- [243] L. K. Knight, V. N. Vucotic, E. Viljoen, C. B. Caputo, S. J. Loeb, *Chem. Commun.* **2009**, 5585–5587.
- [244] Übersichten siehe Lit. [10a,b,e,f].
- [245] Eine Diskussion des Mechanismus der Catenanbildung in diesen Systemen: M. Fujita, F. Ibukuro, H. Seki, O. Kamo, M. Imanari, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 899–900.
- [246] Eine spätere Publikation beschrieb DOSY-Nachweise für die Bildung von Catenanen höherer Ordnung unter der Verwendung dieser Methode: A. Hori, K. Kumazawa, T. Kusukawa, D. K. Chand, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4142–4149.
- [247] M. Fujita, F. Ibukuro, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4175–4176.
- [248] M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 611–612.
- [249] A. Hori, H. Kataoka, T. Okano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2003**, 182–183.
- [250] a) A. Hori, K. Yamashita, T. Kusukawa, A. Akasaka, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2004**, 1798–1799; b) A. Hori, T. Sawada, K. Yamashita, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4974–4977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4896–4899.
- [251] K. Yamashita, A. Hori, M. Fujita, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 8435–8439.
- [252] a) K. Yamashita, M. Kawano, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1850–1851; b) K. Yamashita, K. Sato, M. Kawano, M. Fujita, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 264–270.
- [253] M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* **1999**, *400*, 52–55.
- [254] A. Westcott, J. Fisher, L. P. Harding, P. Rizkallah, M. J. Hardie, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2950–2951.
- [255] Hardie gelang der Aufbau des Käfigkomplexes (**179-Zn^{II}**) unter der Verwendung von Co^{II} als Ersatz für Zn^{II}. Im Co^{II}-System konnte durch eine ES-MS-Untersuchung lediglich das [2]Ca-

- tenan nachgewiesen werden, während „keinerlei Hinweis auf eine einzige Käfigspezies“ gefunden wurde.
- [256] M. Fukuda, R. Sekiya, R. Kuroda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 718–722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 706–710.
- [257] Ein ähnliches, vollständig organisches Beispiel dreifach verschlungener Käfige, deren Aufbau offenbar durch Kristallisation angetrieben wird: a) T. Hasell, X. Wu, J. T. A. Jones, J. Bacsá, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 750–755; b) J. E. Beves, D. A. Leigh, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 708–710.
- [258] W. H. Wong, J. Cookson, E. A. L. Evans, E. J. L. McInnes, J. Wolowska, J. P. Maher, P. Bishop, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2005**, 2214–2216.
- [259] a) B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9356–9366; b) A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, B. Korybut-Daszkiewicz, A. Tomkiewicz, J. Mroziński, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5513–5522.
- [260] a) B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1700–1704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1668–1672; b) R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, A. Rogowska, J. Szydłowska, A. Więckowska, S. Domagała, K. Woźniak, *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1463–1470.
- [261] B. Korybut-Daszkiewicz, R. Bilewicz, K. Woźniak, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1637–1660.
- [262] a) P. R. Ashton, B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1608–1611; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1550–1553; b) P. R. Ashton, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1404–1408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1396–1399.
- [263] M. Chas, E. Pia, R. Toba, C. Peinador, J. M. Quintela, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6117–6119.
- [264] a) V. Blanco, M. Chas, D. Abella, C. Peinador, J. M. Quintela, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13978–13986; b) M. Chas, V. Blanco, C. Peinador, J. M. Quintela, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 675–678; c) V. Blanco, D. Abella, E. Pía, C. Platas-Iglesias, C. Peinador, J. M. Quintela, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4098–4107; d) V. Blanco, A. Guitérrez, C. Platas-Iglesias, C. Peinador, J. M. Quintela, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6577–6583.
- [265] Für einen strukturell ähnlichen Zugang siehe: a) Y. Liu, A. Bruneau, J. He, Z. Abliz, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 765–768; b) G. Koshkaryan, K. Parimal, J. He, X. Zhang, Z. Abliz, A. H. Flood, Y. Liu, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10211–10218.
- [266] R. S. Forgan, D. C. Friedman, C. L. Stern, C. J. Bruns, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5861–5863.
- [267] T. S. M. Abedin, L. K. Thompson, D. O. Miller, *Chem. Commun.* **2005**, 5512–5514.
- [268] J. Lu, D. R. Turner, L. P. Harding, L. T. Byrne, M. V. Baker, S. R. Batten, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10372–10373.
- [269] J. Wu, F. Fang, W.-Y. Lu, J.-L. Hou, C. Li, Z.-Q. Wu, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, Y.-H. Yu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2897–2905.
- [270] A. C. Try, M. M. Harding, D. G. Hamilton, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1998**, 723–724.
- [271] K.-M. Park, S.-Y. Kim, J. Heo, D. Whang, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2140–2147.
- [272] S.-G. Roh, K.-M. Park, G.-J. Park, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 671–675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 637–641.
- [273] a) C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9092–9102; b) C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, B. Bocquet, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 618–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 582–584.
- [274] S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, W. Clegg, R. W. Harrington, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2006**, 4996–5013.
- [275] D. J. Cárdenas, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1996**, 1915–1916.
- [276] D. J. Cárdenas, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2656–2664.
- [277] D. J. Cárdenas, J.-P. Collin, P. Gaviña, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, N. Armaroli, L. Flamigni, V. Vicinelli, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5481–5488.
- [278] D. J. Cárdenas, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2777–2783.
- [279] B. A. Blight, J. A. Wisner, M. C. Jennings, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2893–2896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2835–2838.
- [280] T. J. Burchell, D. J. Eisler, R. J. Puddephatt, *Dalton Trans.* **2005**, 268–272.
- [281] a) C. Dietrich-Buchecker, N. Geum, A. Hori, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2001**, 1182–1183; b) C. Dietrich-Buchecker, B. Colasson, M. Fujita, A. Hori, N. Geum, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5717–5725.
- [282] B. X. Colasson, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1895–1901.
- [283] a) M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **2008**, 5396–5398; b) M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4409–4417.
- [284] M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1825–1829.
- [285] S. L. Castro, O. Just, W. S. Rees, Jr., *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 963–965; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 933–935.
- [286] a) M. Ammann, A. Rang, C. A. Schalley, P. Bäuerle, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1940–1948; b) P. Bäuerle, M. Ammann, M. Wilde, G. Götz, E. Mena-Osteritz, A. Rang, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 367–372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 363–368.
- [287] D. M. P. Mingos, J. Yau, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2045–2047; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1894–1895.
- [288] M. R. Wiseman, P. A. Marsh, P. T. Bishop, B. J. Brisdon, M. F. Mahon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12598–12599.
- [289] S. S.-Y. Chui, R. Chen, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1651–1654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1621–1624.
- [290] Übersichten: a) R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *216*, 313–332; b) N. C. Habermehl, M. C. Jennings, C. P. McArdle, F. Mohr, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2005**, *24*, 5004–5014; c) N. C. Habermehl, D. J. Eisler, C. W. Kirby, N. L.-S. Yue, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2006**, *25*, 2921–2928; d) R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2012–2027.
- [291] C. P. McArdle, M. J. Irwin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3571–3573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3376–3378.
- [292] C. P. McArdle, M. J. Irwin, M. C. Jennings, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 723–734.
- [293] a) F. Mohr, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 217–223; b) C. P. McArdle, S. Van, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3959–3965; c) F. Mohr, D. J. Eisler, C. P. McArdle, K. Atieh, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *670*, 27–36.
- [294] N. C. Habermehl, F. Mohr, D. J. Eisler, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.* **2006**, *84*, 111–123.
- [295] C. P. McArdle, M. C. Jennings, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3572–3583.
- [296] U. E. I. Horvath, J. M. McKenzie, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour, *Chem. Commun.* **2009**, 6598–6600.
- [297] C. P. McArdle, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3977–3980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3819–3822.

- [298] a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1558–1595; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494; b) L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 247–289; c) Z. Niu, H. W. Gibson, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6024–6046.
- [299] Für Beispiele von verketteten Strukturen, Durchdringungsnetzwerken, Gerüsten, Netzen und Metall-organischen Gerüsten (MOFs) siehe: a) Beispiel eines mithilfe von Sauvages $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dpp})_2$ -Motiv gebildeten Polycatenans: b) J.-L. Weidmann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, Y. Geerts, D. Muscat, K. Müllen, *Chem. Commun.* **1996**, 1243–1244; c) J.-L. Weidmann, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, D. Muscat, S. Mullins, W. Köhler, C. Rosenauer, H. J. Räder, K. Martin, Y. Geerts, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1841–1851; d) über 4,4'-Bipyridin aufgebaute Gerüste: A. J. Blake, M. T. Brett, N. R. Champness, A. N. Khlobystov, D.-L. Long, C. Wilson, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2001**, 2258–2259; e) N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 401–404; f) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762–1765; g) eine Diskussion zur Verwendung eines dynamischen Gerüsts zum Binden von Gasen und Ionen: O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 92–93; h) ein Beispiel eines Durchdringungsnetzwerks, das sich durch eine hysteretische CO_2 -Aufnahme auszeichnet: K. L. Mulfort, O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 276–281.
- [300] a) C.-M. Jin, H. Lu, L.-Y. Wu, J. Huang, *Chem. Commun.* **2006**, 5039–5041; b) C.-M. Jin, L.-Y. Wu, H. Lu, Y. Xu, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 215–218.
- [301] Allgemeine Übersichten zu Knoten: a) C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 277–285; b) C. Dietrich-Buchecker, B. X. Colasson, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 261–283; c) D. Andrae, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 873–882; d) E. E. Fenlon, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5023–5035; e) D. B. Amabilino, L. Pérez-García, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1562–1571.
- [302] Der Gebrauch der Kreuzungszahl zur Charakterisierung und Ordnung von geknoteten Topologien wurde erstmals von dem Edinburgher Mathematiker Peter Tait eingeführt. Für ein Beispiel zu Tait's Knotentabellen siehe: a) P. G. Tait, *Trans. R. Soc. Edinburgh* **1883–1884**, *32*, 327–342. <http://www.maths.ed.ac.uk/~aar/knots/>; Die Verwendung der Kreuzungszahl in Kombination mit der Ordnung eines Knoten wurde im Jahr 1926 von Alexander und Briggs eingeführt: b) J. W. Alexander, G. B. Briggs, *Ann. Math.* **1926–1927**, *28*, 562–586; c) D. Rolfsen, *Knots and Links*, Publish or Perish, Berkeley, **1976**.
- [303] Der topologisch triviale Unknoten (jeder einfache Ring oder Makrocyclus) und der Dreifachknoten sind die einzigen Primknoten, die bisher aus kleinen Molekülen synthetisiert wurden,^[373] allerdings sind DNA-Stränge mit der Konnektivität von Primknoten höherer Ordnung bekannt. Für die Synthese eines achterförmigen (4_1) Knotens siehe: a) S. M. Du, B. D. Stollar, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1194–1200. Für einen three-twist (5_2) und einen endlosen (7_4) Knoten siehe: b) A. Bucka, A. Stasiak, *Nucleic Acids Res.* **2002**, *30*, 24e.
- [304] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192–194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 189–192.
- [305] a) Eine Übersicht zu synthetischen DNA-Knoten: N. C. Seeman, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3408–3428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3220–3238; b) eine Übersicht zu Knoten, die über auf Wasserstoffbrücken beruhenden Templaten aufgebaut wurden: O. Lukin, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1480–1501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1456–1477; c) ein Beispiel eines synthetischen, aus Aminosäurebausteinen konstruierten Knotens: M. Feigel, R. Ladberg, S. Engels, R. Herbst-Irmer, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5827–5831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5698–5702.
- [306] C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202–1204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154–1156.
- [307] Für detaillierte Untersuchungen zu dieser Art von Knoten siehe: a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-P. Kintzinger, P. Maltèse, C. Pascard, J. Guilhem, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 931–942; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3625–3628; c) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2231–2232.
- [308] a) C. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1997**, 2053–2054; b) G. Rapenne, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 994–1001.
- [309] Bezüglich der Abtrennung eines enantiomerenreinen Isomers siehe: a) G. Rapenne, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10932–10933; b) C. O. Dietrich-Buchecker, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1432–1439; c) chiroptische Untersuchung: S. C. J. Meskers, H. P. J. Dekkers, G. Rapenne, J.-P. Sauvage, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2129–2134.
- [310] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, P. Ceroni, V. Balzani, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1190–1193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1119–1121; b) C. Dietrich-Buchecker, N. G. Hwang, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 911–914.
- [311] M. Meyer, A.-M. Albrecht-Gary, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4599–4607.
- [312] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11237–11244.
- [313] L.-E. Perret-Aebi, A. von Zelewsky, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4582–4585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4482–4485.
- [314] H. Adams, E. Ashworth, G. A. Breault, J. Guo, C. A. Hunter, P. C. Mayers, *Nature* **2001**, *411*, 763.
- [315] a) J. Guo, P. C. Mayers, G. A. Breault, C. A. Hunter, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 218–222; b) E. E. Fenlon, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 156–157.
- [316] R. F. Carina, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9110–9116.
- [317] C. D. Pentecost, K. S. Chichak, A. J. Peters, G. W. V. Cave, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 222–226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 218–222.
- [318] a) J.-F. Nierengarten, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 375–376; b) C. Dietrich-Buchecker, E. Leize, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, A. van Dorsselaer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2257–2258.
- [319] C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **1999**, 615–616.
- [320] C. D. Meyer, R. S. Forgan, K. S. Chichak, A. J. Peters, N. Tangchaivang, G. W. V. Cave, S. I. Khan, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12570–12581.
- [321] F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11014–11015.
- [322] C. Peinador, V. Blanco, J. M. Quintela, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 920–921.
- [323] J. Bourlier, A. Jouaiti, N. Kyritsakas-Gruber, L. Allouche, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2008**, 6191–6193.
- [324] T. K. Ronson, J. Fisher, L. P. Harding, P. J. Rizkallah, J. E. Warren, M. J. Hardie, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 212–216.
- [325] C. Liang, K. Mislow, *J. Math. Chem.* **1994**, *16*, 27–35.
- [326] C. Mao, W. Sun, N. C. Seeman, *Nature* **1997**, *386*, 137–138.
- [327] M. Benaglia, F. Ponzini, C. R. Woods, J. S. Siegel, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 967–969.

- [328] S.-H. Chiu, A. R. Pease, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 280–284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 270–274.
- [329] M. Schmittel, A. Ganz, D. Fenske, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2289–2292.
- [330] J. C. Loren, M. Yoshizawa, R. F. Haldimann, A. Linden, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5880–5883; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5702–5705.
- [331] a) O. V. Dolomanov, A. J. Blake, N. R. Champness, M. Schröder, C. Wilson, *Chem. Comm.* **2003**, 682–683; b) für eine verwandte Struktur, siehe: M. Schmittel, B. He, J. Fan, J. W. Bats, M. Engeser, M. Schlosser, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8192–8200.
- [332] a) K. S. Chichak, S. J. Cantrill, A. R. Pease, S. H. Chiu, G. W. V. Cave, J. L. Atwood, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *304*, 1308–1312; b) C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4499–4501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4399–4401; c) S. J. Cantrill, K. S. Chichak, A. J. Peters, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 1–9.
- [333] C. D. Pentecost, N. Tangchaivang, S. J. Cantrill, K. S. Chichak, A. J. Peters, J. F. Stoddart, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 855–859.
- [334] A. J. Peters, K. S. Chichak, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2005**, 3394–3396.
- [335] K. S. Chichak, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Chem. Commun.* **2005**, 3391–3393.
- [336] K. S. Chichak, A. J. Peters, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7956–7962.
- [337] C. R. Yates, D. Benítez, S. I. Khan, J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2433–2436.
- [338] G. D. Scott, K. S. Chichak, A. J. Peters, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, H. W. Jiang, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 113404–113407.
- [339] C. D. Pentecost, A. J. Peters, K. S. Chichak, G. W. V. Cave, S. J. Cantrill, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4205–4210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4099–4104.
- [340] G. A. Timco, T. B. Faust, F. Tuna, R. E. P. Winpenny, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3067–3075.
- [341] F. Durola, J. Lux, J.-P. Sauvage, O. S. Wenger, *Supramol. Chem.* **2010**, *23*, 42–52.
- [342] D.-H. Qu, H. Tian, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1011–1015.
- [343] J.-P. Sauvage, Y. Trolez, D. Canevet, M. Sallé, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 2413–2416.
- [344] J.-P. Collin, S. Durot, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, *New J. Chem.* **2011**, DOI: 10.1039/C1NJ20213H.
- [345] L. M. Hancock, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6012–6014.
- [346] J. D. Megiatto, D. I. Schuster, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1808–1811.
- [347] M. Jakob, A. Berg, H. Levanon, D. I. Schuster, J. D. Megiatto, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5044–5052.
- [348] H. Lahlali, K. Jobe, M. Watkinson, S. M. Goldup, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4237–4241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4151–4155.
- [349] H. M. Cheng, D. A. Leigh, F. Maffei, P. R. McGonigal, A. M. Z. Slawin, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12298–12303.
- [350] M. J. Langton, J. D. Matichak, A. L. Thompson, H. L. Anderson, *Chem. Sci.* **2011**, DOI: 10.1039/C1SC00358E.
- [351] P. E. Barran, H. L. Cole, S. M. Goldup, D. A. Leigh, P. R. McGonigal, M. D. Symes, J. Wu, M. Zengerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, DOI: 10.1002/anie.201105012.
- [352] S. Shinoda, T. Maeda, H. Miyake, H. Tsukube, *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 244–248.
- [353] H. Li, A. C. Fahrenbach, A. Coskun, Z. Zhu, G. Barin, Y.-L. Zhao, Y. Y. Botros, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6914–6920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6782–6788.
- [354] T. K. Monhaphol, S. Andersson, L. Sun, *Chem. Eur. J.* **2011**, DOI: 10.1002/chem.201002618.
- [355] Y. Suzuki, K. Shimada, E. Chihara, T. Saito, Y. Tsuchido, K. Osakada, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3774–3777.
- [356] N. H. Evans, C. J. Serpell, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8775–8777.
- [357] N. H. Evans, P. D. Beer, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 92–100.
- [358] L. Zhu, M. Lu, D. Qu, Q. Wang, H. Tian, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4226–4233.
- [359] Z. Cao, W. P. Forrest, Y. Gao, P. E. Fanwick, Y. Zhang, T. Ren, *Inorg. Chem.* **2011**, DOI: 10.1021/ic200836v.
- [360] M. Beyler, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1751–1757.
- [361] J. J. Henkelis, T. K. Ronson, L. P. Harding, M. J. Hardie, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6560–6562.
- [362] H.-Y. Gong, B. M. Rambo, W. Cho, V. M. Lynch, M. Oh, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5973–5975.
- [363] D. J. Mercer, V. N. Vukotic, S. J. Loeb, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 896–898.
- [364] H. Wu, H.-Y. Liu, Y.-Y. Liu, J. Yang, B. Liu, J.-F. Ma, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1818–1820.
- [365] H. Wu, J. Yang, Z.-M. Su, S. R. Batten, J.-F. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11406–11409.
- [366] K. I. Arias, E. Zysman-Colman, J. C. Loren, A. Linden, J. S. Siegel, *Chem. Commun.* **2011**, 9588.
- [367] C. R. Woods, M. Benaglia, S. Toyota, K. Hardcastle, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 771–773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 749–751.
- [368] T. Castle, M. E. Evans, S. T. Hyde, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1484–1492.
- [369] F. Li, J. K. Clegg, L. F. Lindoy, R. B. Macquart, G. V. Meehan, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 205.
- [370] C. A. Otter, P. J. Patty, M. A. K. Williams, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Nanoscale* **2011**, *3*, 941–944.
- [371] A. Bunha, M. C. Tria, R. Advincula, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9173–9175.
- [372] J.-P. Collin, S. Durot, M. Keller, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, M. Cetina, K. Rissanen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 947–957.
- [373] J.-F. Ayme, J. E. Beves, D. A. Leigh, R. T. McBurney, K. Rissanen, D. Schultz, eingereicht.
- [374] *Handbook of Knot Theory* (Hrsg.: W. W. Menasco, M. B. Thistlethwaite), Elsevier, Amsterdam, **2005**.