

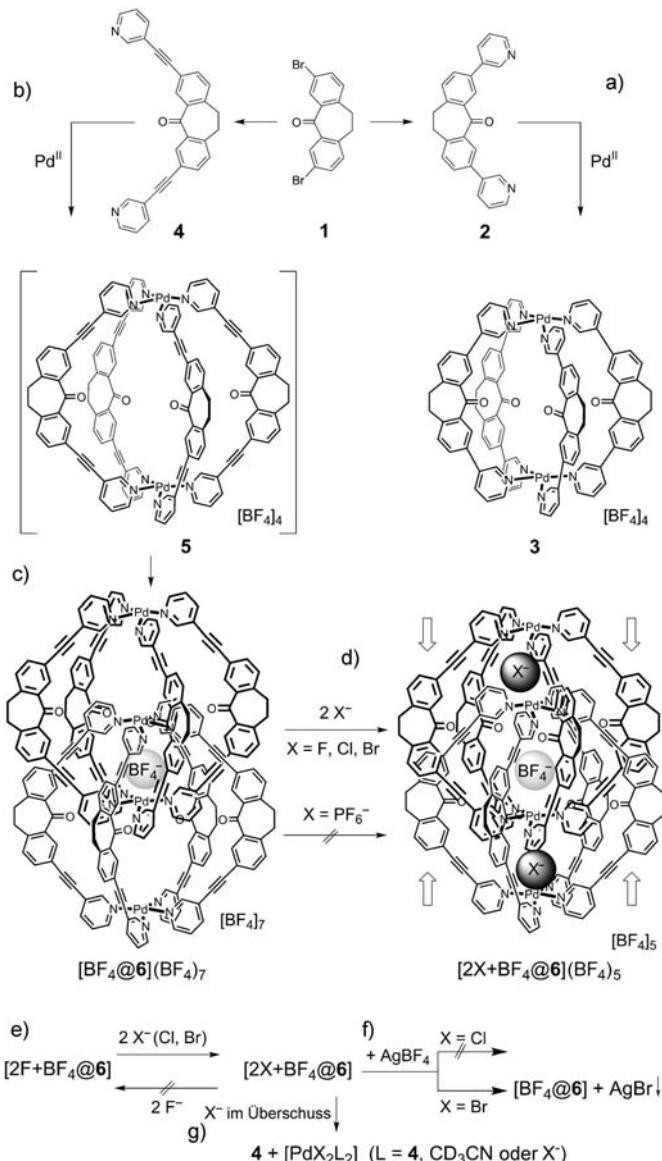
Allosterische Bindung von Halogenidionen durch ein neuartiges Dimer aus interpenetrierenden Koordinationskäfigen**

Sabrina Freye, Jakob Hey, Anna Torras-Galán, Dietmar Stalke, Regine Herbst-Irmer, Michael John und Guido H. Clever*

Das homotrope allosterische Binden von kleinen Molekülen oder Ionen an Enzyme, Transportproteine oder Unterstrukturen von zellulären Signalwegen ist ein häufiges Prinzip in biologischen Prozessen.^[1] Prominente Beispiele sind die positive Kooperativität der Sauerstoffbindung im Hämoglobin^[2] und die Regulation der Biosynthese einer Reihe von Metaboliten.^[3] Entsprechend dem von Monod, Wyman und Changeux für symmetrische Rezeptoren mit mehreren Untereinheiten eingeführten Modell (MWC-Modell) für die allosterische Bindung resultiert aus der Bindung des ersten Substratmoleküls an eine Untereinheit eine konzertierte Konformationsänderung für alle weiteren Bindungsstellen, wodurch die Substrataffinität in den nachfolgenden Bindungsprozessen verstärkt wird.^[4]

Eine Reihe von selbstorganisierten supramolekularen oder kovalenten Verbindungen weisen Kavitäten für die Einlagerung von Gastmolekülen auf, die sich für die selektive Bindung von Anionen durch Wasserstoffbrückenbindungen,^[5] Anionen- π -Wechselwirkungen^[6] oder elektrostatische Anziehung zu positiv geladenen Untereinheiten wie Tetraalkylammonium-Ionen^[7] oder Metallkomplexen^[8,9] als nützlich erwiesen haben. Solche sorgfältig konstruierten Anionenbinder haben Potenzial in der Anwendung als Sensoren für anorganische oder biologisch vorkommende Anionen in Bereichen wie der Umweltanalytik oder der medizinischen Diagnostik.^[10] Werden solche Sensoren mit der Fähigkeit zur positiven allosterischen Bindung ausgestattet, können erhöhte Nachweisempfindlichkeiten erzielt werden.

Wir berichten hier über die Synthese, Struktur und allosterische Halogenidionenbindung eines Dimers aus zwei interpenetrierenden Koordinationskäfigen,^[11] das sich sowohl in Lösung als auch im Festkörper quantitativ aus einem einfach zugänglichen, bis-einzähnigen Pyridinliganden und quadratisch-planar koordinierten Palladium(II)-Ionen bildet.^[12,13] Das Ligandengrundgerüst basiert auf käuflich erhältlichem Dibenzosuberon, das selektiv zu Verbindung **1**^[14] (siehe Schema 1) bromiert wurde. Durch eine anschließende



[*] S. Freye, J. Hey, A. Torras-Galán, Prof. Dr. D. Stalke, Dr. R. Herbst-Irmer, Dr. M. John, Prof. Dr. G. H. Clever
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: gclever@gwdg.de
Homepage: <http://www.clever-lab.de>

[**] Diese Arbeit wurde durch das CaSuS-Programm des Bundeslandes Niedersachsen unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107184> zu finden.

Schema 1. Synthese von a) Käfig 3 und b) Käfig 5, der sich bei langer Erhitzen quantitativ in das Dimer [BF₄@6] umwandelt (c). Dieses neigt zur allosterischen Bindung von Halogenidionen mit sehr hoher Affinität und liefert so die Komplexe [2X+BF₄@6] (d). e) Chlorid und Bromid können Fluorid aus [2X+BF₄@6] verdrängen, aber nicht umgekehrt; f) Bromid kann mit Ag⁺ aus dem Wirt-Gast-Komplex gefällt werden, Chlorid dagegen nicht. g) Ein Überschuss an Halogenid führt zu Zersetzung von [2X+BF₄@6] unter Freisetzung des Liganden 4. Siehe Abbildung 4 für die Struktur der interpenetrierenden Käfige im Kristall.

Suzuki-Kreuzkupplung dieser Vorstufe wurde der Ligand **2** erhalten. Analog konnte der Ligand **4** über eine Sonogashira-Kreuzkupplung synthetisiert werden.

Die Zugabe von $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ zu **2** lieferte den verhältnismäßig kleinen Koordinationskäfig **3**, wie NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie belegen (Schema 1a und Hintergrundinformationen). Um einen etwas größeren Koordinationskäfig zu erhalten, setzten wir den Liganden **4** ebenfalls mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ um. Aus NMR-Spektren und ESI-Massenspektren folgte eindeutig eine kurzzeitige Bildung des monomeren Käfigs **5** (Zusammensetzung $[\text{Pd}_2\text{L}_4]^{4+}$; Schema 1b und Abbildung 1a,b), doch

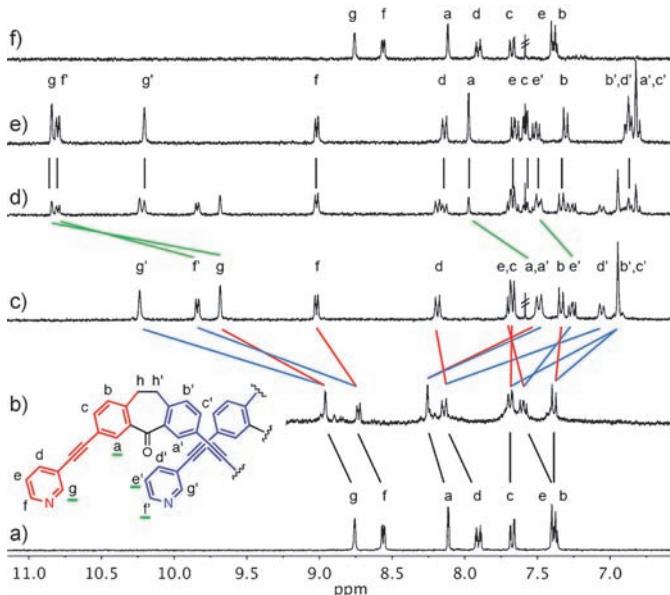


Abbildung 1. Die ^1H -NMR-Titration von **4** mit 0.5 Äquiv. Pd^{II} (a) führt zur Bildung eines monomeren Käfigs **5** (b), der zum Doppelkäfig $[\text{BF}_4@6]$ dimerisiert (0.35 mM; c). Anschließende Zugabe von 1.0 (d) oder 2.0 Äquiv. Cl^- (e) führt zur Bildung von $[\text{2Cl} + \text{BF}_4@6]$; f) Cl^- im Überschuss (8.0 Äquiv.) führt zur Zersetzung der Koordinationsverbindung unter Freisetzung von **4** (300 MHz, 298 K, CD_3CN).

bei längerem Erhitzen der Lösung entstand quantitativ eine neue Spezies, was sich in einer Aufspaltung der NMR-Signale in zwei gleich intensive Sätze wiederspiegeln (Schema 1c und Abbildung 1c). Basierend auf der Signalaufspaltung und den relativen chemischen Verschiebungen der detektierten NMR-Signale, einer NOESY-Analyse und molekulärmechanischer Modellierung postulierten wir die Bildung der hochsymmetrischen dimeren Struktur **6**, die anschließend mittels Massenspektrometrie genauer untersucht wurde (im weiteren Verlauf auch als $[\text{BF}_4@6]$ oder $[\text{BF}_4@6](\text{BF}_4)_7$ bezeichnet, wenn innere und/oder äußere Anionen betont werden sollen). Überraschenderweise wurden bei der hochauflösenden FTICR-ESI-massenspektrometrischen Untersuchung ausschließlich dimere Spezies der Zusammensetzung $[\text{2Cl} + \text{BF}_4@6]^{5+}$, $[\text{2Cl} + \text{BF}_4@6 + \text{BF}_4]^{4+}$ und $[\text{2Cl} + \text{BF}_4@6 + 2\text{BF}_4]^{3+}$ detektiert; andere Kombinationen von Gegenionen, die nach statistischer Verteilung zu erwarten gewesen wären, fehlten (Abbildung 2a). Die außergewöhnlich hohe Affinität

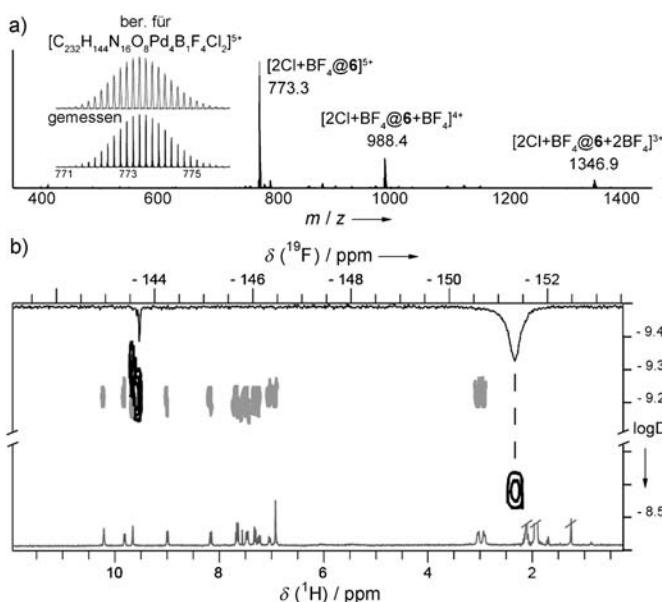


Abbildung 2. a) FTICR-ESI-Massenspektrum von $[\text{2Cl} + \text{BF}_4@6 + n\text{BF}_4]$ mit $n=0-2$. b) Die Überlagerung der ^{19}F - und ^1H -DOSY-NMR-Spektren von $[\text{BF}_4@6]$ zeigt, dass eines der BF_4^- -Ionen fest im Innern des Doppelkäfigs **6** eingekapselt ist ($\log D$ = Logarithmus des Diffusionskoeffizienten D).

des kationischen Doppelkäfigs zu Chloridionen zeigte sich darin, dass das ESI-Massenspektrum ausschließlich Signale von chloridhaltigen Spezies enthielt. Es ist anzunehmen, dass diese Chloridionen aus einer schwer zu vermeidenden Kontamination des Massenspektrometers resultieren.^[15] Alle Signale lassen zudem auf genau ein fest eingekapseltes BF_4^- -Gegenion schließen (siehe unten).

Daraufhin untersuchten wir die Affinität von $[\text{BF}_4@6]$ gegenüber Chloridionen in einem ^1H -NMR-Titrationsexperiment (Abbildung 1d und e sowie Hintergrundinformationen). Die Zugabe eines Äquivalents NBu_4Cl pro Dimer $[\text{BF}_4@6]$ führte zur Bildung einer neuen Spezies in Lösung, wobei sich mehrere charakteristische NMR-Signale signifikant verschoben (allerdings ohne weitere Aufspaltung). Das gleichzeitige Vorliegen dieser neuen hochsymmetrischen Spezies neben dem ursprünglichen Dimer $[\text{BF}_4@6]$ im Verhältnis 1:1 (Abbildung 1d) weist auf eine sehr starke Bindung der zugegebenen Halogenidionen im supramolekularen Addukt hin. Zudem konnten auf der NMR-Zeitskala keine Austauschprozesse zwischen den beiden Spezies beobachtet werden. Die nachfolgende Zugabe eines weiteren Äquivalents Chloridionen resultierte in einer vollständigen Umwandlung des restlichen Anteils an $[\text{BF}_4@6]$ in das neue Produkt, das durch ESI-Massenspektrometrie als $[\text{2Cl} + \text{BF}_4@6]^{5+}$ identifiziert wurde. Es konnten weder durch Massenspektrometrie noch durch NMR-Spektroskopie Hinweise auf das Vorliegen signifikanter Mengen eines Intermediats $[\text{Cl} + \text{BF}_4@6]^{6+}$ gefunden werden (wegen dessen niedrigerer Symmetrie wäre eine ausgeprägte Aufspaltung der ^1H -NMR-Signale zu erwarten). Wir sehen diese Beobachtung als ein starkes Argument für ein positives allosterisches Bindungsverhalten des beschriebenen Systems an. Darüber hinaus erlauben die NMR-spektroskopisch beobachteten Verände-

rungen bei der Zugabe von Chlorid (grüne Linien in Abbildung 1) die Zuordnung der gebundenen Chloridionen zu den beiden symmetriäquivalenten äußeren Kavitäten der Doppelkäfigstruktur. Wir postulieren daher, dass die Bindung des ersten Chloridions in einer dieser Taschen zu einer konzentrierten Strukturänderung der beiden interpenetrierenden Käfige führt. Dabei wird die Chloridbindungsaffinität der zweiten Bindungstasche durch Präorganisation enorm gesteigert. Diese Hypothese wird durch die Beobachtung einer Stauchung des Doppelkäfigs um 4% nach Zugabe von Chloridionen gestützt, wie den DOSY-NMR-Messungen (DOSY = Diffusion-Ordered Spectroscopy) an einer 1:1-Mischung aus $[BF_4@6]$ und $[2Cl + BF_4@6]$ entnommen werden kann (Hintergrundinformationen).

Als Nächstes untersuchten wir die Aufnahme der (Pseudo)halogenidionen Fluorid, Bromid, Iodid und Hexafluorophosphat (Schema 1 d und Hintergrundinformationen). Die Daten aus NMR-basierten Titrations- und Konkurrenzexperimenten ließen den Schluss zu, dass die relative Bindungsstärke in der Reihenfolge Chlorid > Bromid > Fluorid abnimmt (Schema 1 e und Hintergrundinformationen). Iodid führt zur Zersetzung der Koordinationsverbindung, und die Zugabe der großen PF_6^- -Ionen hatte keinerlei beobachtbare Auswirkung. Darüber hinaus konnten wir zeigen, dass gebundenes Bromid durch Zugabe von $AgBF_4$ in Form von $AgBr$ aus $[2Br + BF_4@6]$ ausgefällt werden kann, während der chloridhaltige Komplex $[2Cl + BF_4@6]$ durch die Zugabe von Silberionen nicht beeinflusst wird (Abbildung 3, Schema 1 f und Hintergrundinformationen). Die Tatsache, dass die Zugabe von Ag^+ -Ionen zur Lösung von $[2Cl + BF_4@6]$ keine sichtbaren Veränderungen im NMR-Spektrum (und auch keine Niederschlagsbildung) bewirkt, erlaubt uns, unter Berücksichtigung des Löslichkeitsprodukts von $AgCl$ in Acetonitril, die Untergrenze für die Nettobindungskonstante für zwei Chloridionen zu $K_{net} \approx 3.8 \times 10^{24} M^{-2}$ abzuschätzen (siehe die Hintergrundinformationen).^[16]

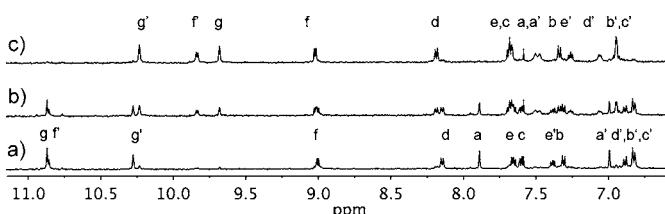


Abbildung 3. Beim Titrieren von $[2Br + BF_4@6]$ (a) mit einem (b) oder zwei Äquivalenten $AgBF_4$ (c) wurde das Spektrum von $[BF_4@6]$ vollständig zurückhalten (unter Fällung von $AgBr$). Ein analoges Experiment mit $[2Cl + BF_4@6]$ führte weder zu spektralen Änderungen noch zur Bildung eines Niederschlags (siehe die Hintergrundinformationen). (Versuchsbedingungen: 300 MHz, 293 K, CD_3CN .)

Des Weiteren ist es interessant festzuhalten, dass die Zugabe von Halogenidionen im Überschuss zu einer Zersetzung der Käfigstruktur unter Freisetzung von **4** führt (Schema 1 g und Abbildung 1 f).

Da laut ESI-Massenspektrometrie immer mindestens ein BF_4^- -Gegenion eng mit dem dimeren Käfig verknüpft ist, untersuchten wir im Anschluss die Probe mittels ^{19}F -NMR-Spektroskopie (Abbildung 2 b). In dem bei 298 K aufge-

nommenen ^{19}F -NMR-Spektrum sind zwei Signale in einem Intensitätsverhältnis von näherungsweise 1:7 enthalten (Abbildung 2 b, obere Achse). Während das größere, breitere Signal bei -151.4 ppm hervorragend mit dem Signal von freiem Tetrafluororborat in Acetonitril (-151.9 ppm) korreliert, wurde der kleinere und schärfere Peak bei -143.6 ppm einem BF_4^- -Ion zugeordnet, das fest gebunden in der mittleren Kavität des Übermoleküls $[BF_4@6]$ vorliegt.^[17] Diese Hypothese wurde zudem durch den Vergleich der 1H - und ^{19}F -NMR-DOSY-Spektren von $[BF_4@6]$ gestützt (Abbildung 2 b).

Ein ^{19}F -NMR-spektroskopisches Austauschexperiment (EXSY) ergab, dass das eingekapselte BF_4^- -Ion und die äußeren BF_4^- -Ionen in Lösung nicht austauschen (bei niedrigeren Temperaturen konnte allerdings ein Austausch zwischen zwei weiteren, lose in den äußeren Taschen gebundenen BF_4^- -Ionen und den BF_4^- -Ionen außerhalb des Komplexes beobachtet werden). Die Aufnahme von Chlorid konnte nicht nur durch 1H -NMR-Titrationsexperimente, sondern auch im ^{19}F -NMR-Spektrum verfolgt werden, da das Signal des eingekapselten BF_4^- -Ions bei Chloridzugabe um -9.3 ppm verschoben wurde (siehe die Hintergrundinformationen).

Die auf Basis der Untersuchungen in Lösung postulierte Doppelkäfigstruktur konnte durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig bewiesen werden (Abbildung 4). Die Struktur

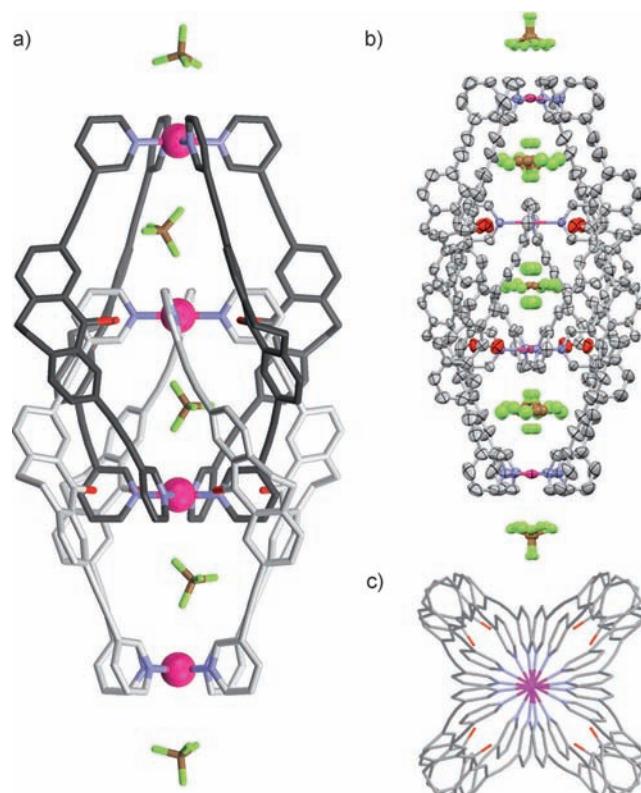


Abbildung 4. Die Struktur von $[BF_4@6](BF_4)_7$ im Kristall: a) die interpenetrierende Käfigstruktur (Pd-Ionen sind hervorgehoben); b) die fehlgeordneten Positionen der drei eingekapselten und der zwei äußeren BF_4^- -Ionen; c) Blick entlang der Pd_4 -Achse. Weitere kristallographische Daten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

wurde in der Raumgruppe *P4/nnc* gelöst und verfeinert. Die asymmetrische Einheit umfasst 1/8 des Doppelkäfigs. Jeder Doppelkäfig weist eine helicale Chiralität auf, und die Elementarzelle enthält je ein Molekül beider Enantiomere. Zudem liegen jeweils drei verkapselte Tetrafluoroborat-Ionen pro Doppelkäfig vor, wobei jedes Anion von zwei Pd^{2+} -Ionen eingefasst wird. Alle Pd^{2+} -Ionen liegen auf der C_4 -Hauptachse mit einem Pd-Pd-Abstand von 24.436(3) Å zwischen den beiden äußersten Palladiumionen. Der Abstand zwischen einem inneren und dem benachbarten äußeren Pd^{2+} -Ion beträgt 8.093(3) Å, und die beiden inneren Pd^{2+} -Ionen sind 8.251(3) Å voneinander entfernt (weitere kristallographische Daten sind in den Hintergrundinformationen zu finden).

Das hier vorgestellte Dimer aus interpenetrierenden Koordinationskäfigen weist eine enorm hohe Affinität für Chloridionen auf, die allosterisch gebunden werden, wobei eine Strukturänderung gemäß dem MWC-Modell für die kooperative Bindung nachgewiesen werden konnte. Wir glauben, dass unsere Beobachtungen von Bedeutung für das Verständnis von gastinduzierten Strukturänderungen in künstlichen und natürlichen Systemen sind. Darüber hinaus könnten aus der quantitativen Selbstorganisation dieses hochsymmetrischen Komplexes ausgehend von einem einfachen Liganden Hilfestellungen beim Aufbau von (verflochtenen) supramolekularen Strukturen ableitbar sein. Wir nehmen an, dass sowohl enthalpische Gründe (π - π -Stapelwechselwirkung zwischen den Liganden und Pd^{2+} - BF_4^- -Coulomb-Wechselwirkungen) als auch entropische Faktoren (Freisetzung von Lösungsmittelmolekülen bei der Dimerisierung) eine wesentliche Rolle bei der Entstehung des Doppelkäfigs als thermodynamisch günstigstes Produkt spielen. Diese Faktoren sind zurzeit Gegenstand unserer weiterführenden Untersuchungen, ebenso wie die Klärung der Frage, welchen Einfluss Veränderungen an der zentralen Carbonylgruppe des Liganden auf die Stöchiometrie und den Mechanismus der Käfigbildung haben.

Experimentelles

Die Liganden **2** und **4** wurden aus 3,7-Dibromdibenzosuberon **1** durch palladiumkatalysierte Kreuzkupplung erhalten (siehe die Hintergrundinformationen). Die Käfige **3** und **5** wurden durch Zugabe von 0.5 Äquiv. $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ zu einer Suspension der Liganden in Acetonitril gebildet. Während sich **3** als stabiles Produkt innerhalb von 15 min bei 70°C bildete, wandelte sich das in gleicher Zeit (bei Raumtemperatur) kinetisch gebildete Intermediat **5** innerhalb von 24 h bei 70°C quantitativ in das Dimer $[\text{BF}_4]@$ **6** um. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels aus der Lösung von $[\text{BF}_4]@$ **6**(BF_4)₇ in Acetonitril erhalten werden. Ein Einkristall wurde mithilfe der X-Temp-2-Vorrichtung^[18] ausgewählt und auf die Spitze einer Glasfaser montiert. Die Daten wurden mit einem 3D-Goniometer der Firma Bruker, ausgestattet mit einem SMART-6000-Detektor und einer Cu-Drehanode, gesammelt. Die Datenintegration wurde mit SAINT,^[19] die Absorptionskorrektur und die Skalierung mit SADABS^[20] ausgeführt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen F^2 mit SHELLXL verfeinert.^[21] Die Hintergrundinformationen enthalten weitere Details. CCDC 844925 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kos-

tenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 11. Oktober 2011,
veränderte Fassung am 18. November 2011
Online veröffentlicht am 17. Januar 2012

Stichwörter: Anionen-Erkennung · Interpenetrierung · Käfigverbindungen · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

- [1] J.-P. Changeux, S. J. Edelstein, *Science* **2005**, *308*, 1424.
- [2] S. J. Edelstein, *Nature* **1971**, *230*, 224.
- [3] M. F. Perutz, *Q. Rev. Biophys.* **1989**, *22*, 139.
- [4] a) J. Monod, J. Wyman, J.-P. Changeux, *J. Mol. Biol.* **1965**, *12*, 88; für supramolekulare Beispiele siehe: b) J. L. Sessler, E. Tomat, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4184; c) H. Kawai, R. Katoono, K. Nishimura, S. Matsuda, K. Fujiwara, T. Tsuji, T. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5034.
- [5] a) P. A. Gale, S. E. García-Garrido, J. Garric, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 151; b) K.-J. Chang, D. Moon, M. S. Lah, K.-S. Jeong, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7926; c) Y. Li, A. H. Flood, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2649.
- [6] G. Gil-Ramírez, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, P. Ballester, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4114.
- [7] F. P. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5161.
- [8] a) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7010; b) G. H. Clever, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11792; c) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9973; d) G. H. Clever, W. Kawamura, M. Shionoya, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4689; e) G. H. Clever, W. Kawamura, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2012**, DOI: 10.1002/ange.201108197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, DOI: 10.1002/anie.201108197.
- [9] C. R. Bondy, P. A. Gale, S. J. Loeb, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5030.
- [10] a) J. L. Sessler, P. Gale, W.-S. Cho, S. J. Rowan, *Anion Receptor Chemistry (Monographs in Supramolecular Chemistry)*, Royal Society of Chemistry, **2006**; b) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. Aufl., Wiley, Wiltshire, UK, **2009**; c) M. M. Meinholtz, E. Carl, E. Kriemen, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2011**, 10948.
- [11] Für andere Beispiele interpenetrierender Käfigstrukturen siehe: a) M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* **1999**, *400*, 52; b) Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5832; c) M. Fukuda, R. Sekiya, R. Kuroda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 706; d) A. Westcott, J. Fisher, L. P. Harding, P. Rizkallah, M. J. Hardie, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2950; e) T. Hasell, X. Wu, J. T. A. Jones, J. Bacsa, A. Steiner, T. Mitra, A. Trewin, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 750; f) J. Heine, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10018; g) J. J. Henkelis, T. K. Ronson, L. P. Harding, M. J. Hardie, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6560.
- [12] Übersichtsartikel zu Koordinationskäfigen: a) J. S. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825; b) D. J. L. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136; c) D. M. Vriezema, M. C. Aragones, J. A. A. W. Elemans, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445; siehe auch: d) R. W. Saalfrank, N. Löw, S. Kareth, V. Seitz, F. Hampel, D. Stalke, M. Teichert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 172;

- e) R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, F. W. Heinemann, R. Puchta, W. Bauer, D. Stern, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8941; f) M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756.
- [13] Einige andere Gruppen haben ebenfalls über Koordinationskäfige der Zusammensetzung $[M_2L_4]^{4+}$ berichtet, in denen M ein quadratisch-planar koordiniertes Metallion wie Pd^{II} oder Pt^{II} und L ein verbrückender Bispyridylligand ist; siehe beispielsweise: a) D. A. McMorran, P. J. Steel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3295; b) D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2001**, 1652; c) C. Su, Y. P. Cai, C. Chen, M. D. Smith, W. Kaim, H. C. zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8595; d) N. L. S. Yue, D. J. Eisler, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7671; e) P. Liao, B. W. Langloss, A. M. Johnson, E. R. Knudsen, F. S. Tham, R. R. Julian, R. J. Hooley, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4932; f) N. Kishi, Z. Li, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11438.
- [14] Y. Wei, C.-T. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7478.
- [15] Selbst wenn vor der ESI-FTICR-Messung keine Chloridionen zur Probe gegeben wurden, enthielten die Spektren ausschließlich die abgebildeten Signale für chloridhaltige Doppelkäfige. Wir erklären diese Beobachtung mit der extrem hohen Bindungsaffinität von $[BF_4@6]$ und dem Vorliegen von ausreichend großen Mengen des ubiquitären Chlorids im Massenspektrometer.
- [16] D. C. Luehrs, R. T. Iwamoto, J. Kleinberg, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 201.
- [17] Für ein anderes Beispiel der ^{19}F -NMR-Analyse von verkapseltem BF_4^- siehe: S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2808.
- [18] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619; b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178.
- [19] Bruker, SAINT v7.68 A, Madison, **2009**.
- [20] G. M. Sheldrick, SADABS **2008**/2, Göttingen, **2008**.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.