

NMR-spektroskopische Strukturaufklärung eines verflochtenen Koordinationskäfigs mit der Form eines doppelten Kleeblattknotens**

David M. Engelhard, Sabrina Freye, Kristof Grohe, Michael John und Guido H. Clever*

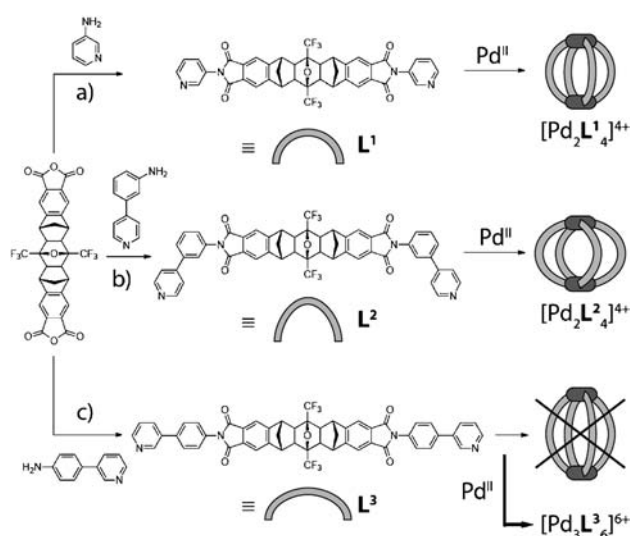
Das Verständnis und die Kontrolle der Topologie selbstorganisierter Strukturen spielt in der supramolekularen Chemie eine fundamentale Rolle. Speziell die topologisch nicht trivialen Knotenstrukturen erfahren ein zunehmendes Interesse, und dies nicht zuletzt aufgrund ästhetischer Aspekte.^[1] Wichtige, in den letzten Jahren synthetisierte Vertreter umfassen die Hopf-Verschlingung (2-Catenan),^[2] den Kleeblattknoten („trefoil knot“),^[3] den Salomonischen Knoten,^[4] den fünffach verschlungenen Knoten („pentafoil knot“)^[5] sowie die Borromäischen Ringe.^[6] In Kombination mit den wohldefinierten Hohlräumen innerhalb supramolekularer Käfige^[7] könnte die durch solche nicht triviale Topologien realisierte chirale und/oder niedrig-symmetrische Umgebung zu Entwicklungen auf dem Gebiet enzymähnlicher Nanoreaktoren beitragen.^[8]

Bei der Synthese solcher Knoten mithilfe von Koordinationschemie können zwei fundamentale Ansätze anhand der Rolle der beteiligten Metallionen unterschieden werden. Die etablierte Methode bedient sich dabei der Metallionen als Template,^[1,6,9,10] während im zweiten Ansatz die koordinierenden Metallionen integrale Bestandteile des verwobenen supramolekularen Aggregats darstellen. Während zahlreiche strukturell einfache Koordinationskäfige sowie Metall-organische Catenane und Rotaxane auf dem zweiten Prinzip beruhen,^[1b,11,12] ist die Zahl realisierter Knoten und Verschlingungen höherer Ordnung, welche diesem Muster folgen, immer noch begrenzt.^[13] Strukturell verwandt, aber topologisch verschieden sind ineinandergreifende Koordinationskäfige, in welchen zwei oder mehr metallvermittelte Käfige ein verflochtenes Aggregat ohne kovalente oder direkte dative Bindungen untereinander bilden.^[14]

Manchmal können subtile Veränderungen im Design eines Liganden, der für die Bildung einer topologisch simplen supramolekularen Struktur bekannt ist, zur Bildung eines neuen thermodynamischen Produkts mit drastisch abgewandelter Struktur führen. Wir berichten hier über einen solchen unerwarteten Fund und seine strukturelle Charakterisierung

durch das Zusammenspiel von hochauflösender Massenspektrometrie, verschiedenen NMR-Techniken und computergestützter Modellierung.

Wie zuvor schon gezeigt werden konnte, führt die Selbstassemblierung der starren, doppelt einzähnigen Pyridyliganden **L**¹ mit der Metallquelle [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ zu einem nichtverflochtenen Koordinationskäfig der Zusammensetzung [Pd₂**L**₄]⁴⁺ (Schema 1a).^[15,16] Diese Architektur



Scheme 1. Synthese des kurzen Liganden **L**¹ (a) und der isomeren Liganden **L**² (b) und **L**³ (c), gefolgt von deren Umsetzung mit Pd^{II}-Ionen in Acetonitril zu dem kugelförmigen Koordinationskäfig [Pd₂**L**₄]⁴⁺, dem verbreiterten Derivat [Pd₂**L**₄]⁴⁺ und der unerwarteten Verbindung [Pd₃**L**₆]⁶⁺ (Gegenion in allen Fällen: BF₄⁻).

ermöglicht die Verkapselung von verschiedenen großen dianionischen Gästen und erlaubt, je nach deren Größe zwischen diskreten Wirt-Gast-Anordnungen und kettenförmigen, oligomeren Strukturen zu variieren.^[17] Basierend auf diesem Prinzip konnten neuartige pH-schaltbare (Pseudo)Rotaxane,^[12] ein zur lichtgesteuerten Kristallisation befähigtes System^[18] sowie diskrete Aggregate gestapelter Platinverbindungen vom Typ des Magnus'schen Salzes entwickelt werden.^[19]

Um größere Moleküle einlagern oder das Gast/Wirt-Verhältnis erhöhen zu können, ist die Kontrolle über die Größe des Hohlraums eine entscheidende Voraussetzung. Wir synthetisierten daher zwei neue isomere Liganden, die erwartungsgemäß die Käfigstruktur verbreitern (**L**²) oder entlang der Pd₂-Achse verlängern (**L**³) sollten (Schema 1 b,c),

[*] D. M. Engelhard, S. Freye, K. Grohe, 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 finanziert durch das DFG IRTG 1422. Wir danken Dr. H. Frauendorf für die HRMS-Messungen und Prof. Dr. C. Griesinger für den Zugang zu den NMR-Geräten des MPI für Biophysikalische Chemie, Göttingen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201200611> zu finden.

was im Fall von Ligand **L**² tatsächlich eintrat (siehe die Hintergrundinformationen).

Überraschenderweise führte dagegen Ligand **L**³ zur glatten Bildung eines Aggregats mit komplizierterer Struktur, dessen hochaufgelöstes Massenspektrum eindeutig eine Zusammensetzung $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$, bestehend aus sechs Liganden und drei Metallionen, anzeigte (siehe die Hintergrundinformationen).

Die zeitaufauflösende ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung der Bildung der Komplexe $[\text{Pd}_2\text{L}^2_4]^{4+}$ aus **L**² und $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ aus **L**³ zeigte weitere drastische Unterschiede. Innerhalb von 10 min nach Zugabe von Pd^{II} zu einer Lösung von **L**² in CD₃CN wird eine Verschiebung der Signale für die Pyridinprotonen zu tieferem Feld beobachtet. Dies ist charakteristisch für die quantitative Bildung des Koordinationskäfigs (Abbildung 1 a). Ähnlich der Umsetzung von **L**¹ mit Pd^{II} zum Käfig $[\text{Pd}_2\text{L}^1_4]^{4+}$ wurde keine Signalaufspaltung beobachtet,^[15] was auf die Erhaltung einer hohen Symmetrie hindeutet (Abbildung 1 b,c). Dagegen benötigt die vollständige Umsetzung von **L**³ mit Pd^{II}-Ionen zum Käfig $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ mehr als 10 h bei 60 °C (Abbildung 1 a). Diese bemerkenswert langsame Bildung des thermodynamischen Produkts ist ein Hinweis auf die komplizierte Struktur des Käfigs $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$, da die schnelle Bildung von Käfigen mit simpler Struktur, wie $[\text{Pd}_2\text{L}^1_4]^{4+}$, aus einem ähnlichen Dipyridylliganden und der Metallquelle $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ den schnellen Ligandenaustausch reflektiert, der in einem solchen System zu erwarten ist. In starkem Kontrast zu den bei $[\text{Pd}_2\text{L}^1_4]^{4+}$ und $[\text{Pd}_2\text{L}^2_4]^{4+}$ gemachten Beobachtungen ist darüber hinaus zu beobachten, dass die ¹H-NMR-Signale des Käfigs $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ in Sätze mit je vier (Ligandrückgrat) und je zwei Signalen (*p*-(3-Pyridyl)phenyl-Donorgruppen) von jeweils gleicher Intensität aufspalten. Die Ursache dafür kann nur eine Reduktion der lokalen Ligandensymmetrie sein. Erwähnenswert ist ebenfalls die Beobachtung von signifikanten Hochfeld- oder Tieffeldverschiebungen für eine Reihe von Rückgratssignalen, was als weiterer Hinweis für zahlreiche enge Kontakte zwischen den Liganden in einer hochgradig verflochtenen Struktur dient.

Unter den vier Symmetrievorschlägen für mögliche Ligandenumgebungen, die zu der bei $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ gefundenen Signalaufspaltung passen würden, können drei aufgrund der Zahl an beobachteten Signalen und Kopplungsmustern in den ¹H-, ¹⁹F- und HMBC-NMR-Spektren (siehe die Hintergrundinformationen, Abbildung S1) ausgeschlossen werden. Die einzige verbleibende Möglichkeit definiert sich durch vier unterscheidbare Quadranten A, B, C und D in der Umgebung einer einzigen Sorte des Liganden **L**³ (Abbildung 1 g). Die vollständige Zuordnung aller aromatischen ¹H-NMR-Signale ist in Abbildung 1 f gezeigt (siehe die Hintergrundinformationen für ¹⁹F-, ¹³C- und verschiedene 2D-NMR-Spektren).

Um eine plausible Struktur für $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ in Lösung zu identifizieren, ist es nun notwendig, alle entsprechend der Formel $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ möglichen und topologisch unterscheidbaren Aggregate herzuleiten und anhand der spektroskopischen Befunde zu bewerten. Wenn die sechs Liganden chemisch alle identisch sind und das „Prinzip der maximalen Belegung aller Verknüpfungsstellen“ erfüllt wird, müssen die verbindenden

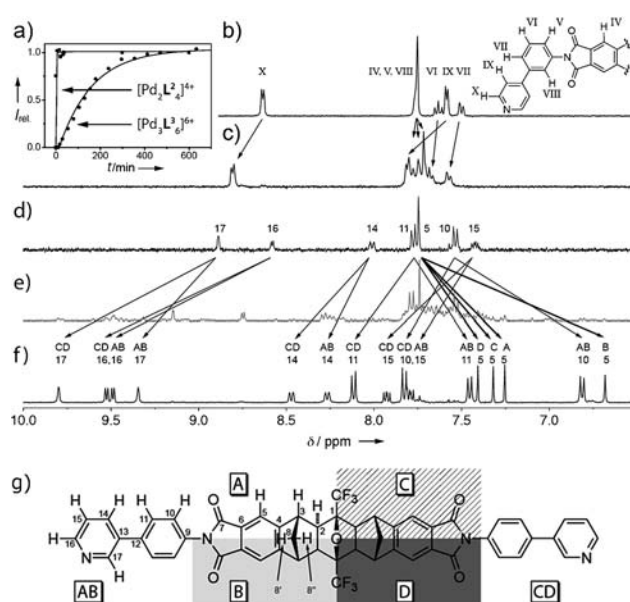


Abbildung 1. a) Zeitabhängige Bildung von $[\text{Pd}_2\text{L}^2_4]^{4+}$ und $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$. ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CD₃CN) bei 333 K von b) Ligand **L**², c) Käfig $[\text{Pd}_2\text{L}^2_4]^{4+}$, d) Ligand **L**³, e) intermediäre Mischung 17 min nach Metallzugabe und f) Endprodukt $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ nach Erwärmen auf 60 °C für 12 h. g) Darstellung der niedrig-symmetrischen Umgebung von Ligand **L**³ und Zuordnung der Signale. Nur eine C₁-symmetrische Umgebung von **L**³ in $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$, in der alle sechs Liganden äquivalent (aber komplett asymmetrisch von der restlichen supramolekularen Struktur umgeben) sind, ist mit allen 1D- und 2D-¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Daten vereinbar.

Pd^{II}-Ionen äquivalent sein und daher auf den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegen. Dies führt zu sieben unterschiedlichen Modellen (Abbildung 2). Die nicht verknöteten Fälle **M**¹ (achiral, Punktgruppe *D*_{3h}) und **M**² (chiral, *D*₃) stimmen nicht mit den vorgestellten Ergebnissen und Beobachtungen (langsame Bildung, ¹H-NMR-Signal-Verschiebungen und -Aufspaltungen aufgrund enger Interligandkontakte) überein. Unter den fünf verschränkten Strukturen **M**³–**M**⁷ (**M**³, **M**⁴, **M**⁶: chiral *D*₃; **M**⁵, **M**⁷ achiral *C*_{3h}) sollten die H–H-Interligandabstände erheblich voneinander abweichen.

Der Vergleich der aus dem NOESY-Spektrum von $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ experimentell bestimmten Interligandabstände mit den aus unbeschränkten, semiempirischen PM6-Geometrieoptimierungen berechneten Abständen^[20] aller Modelle ergab einen wichtigen Einblick in die Struktur in Lösung (Abbildung S8 und S9).

Zusammengenommen stimmen die NOE-Ergebnisse nur mit der chiralen Walnuss-förmigen Struktur **M**⁶, noch besser aber mit der verwandten achiralen Struktur **M**⁷ überein: Alle im NOESY-Spektrum beobachteten Interligandkontakte konnten quantifiziert werden, indem sie auf einen Satz aus H–H-Intraligandabständen im starren Rückgrat von **L**¹ (erhalten aus der Kristallstruktur von $[\text{Pd}_2\text{L}^1_4]^{4+}$)^[15] referenziert wurden (siehe die Hintergrundinformationen). Der Vergleich der experimentell ermittelten mit den berechneten Abständen zeigt eindeutig, dass der doppelte Kleeblattknoten **M**⁷ am besten korreliert, **M**⁶ etwas schlechter passt und die Strukturen **M**¹–**M**⁵ überhaupt keine Korrelation zeigen (Abbildung

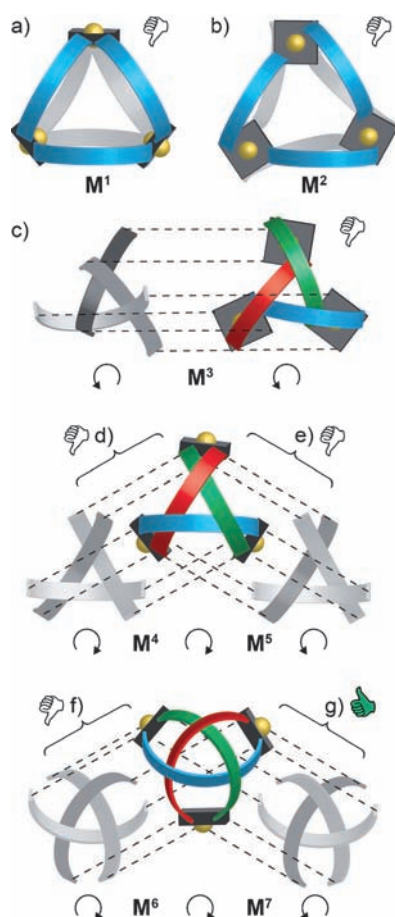


Abbildung 2. Unter allen möglichen Topologien, sechs doppelt einzählige Liganden L^3 um drei quadratisch-planar koordinierte Pd^{II} -Ionen in einer $[Pd_3L_3]^{6+}$ -Struktur zu gruppieren, können die Modelle M^1 – M^5 (a–e) aufgrund von Symmetrieüberlegungen und einer NOE-NMR-Analyse (siehe die Hintergrundinformationen) ausgeschlossen werden. Das chirale, D_3 -symmetrische Modell M^6 und das achirale, C_{3h} -symmetrische Modell M^7 (*meso*) setzen sich beide aus zwei chiralen Kleeblatt-knoten-förmigen Hemisphären zusammen und ergeben eine Walnuss-förmige Struktur. NOESY-Daten, Modellierungsergebnisse und NMR-Titrationsexperimente mit einem homochiralen Gast stützen das Modell M^7 als Darstellung der korrekten Topologie.

gen S11 und S12). Als weiterer Faktor zugunsten des Modells M^7 zeigten Einzelpunkt-Energieberechnungen auf DFT-B3LYP/LANL2DZ-Niveau mit den PM6-geometrieoptimierten Modellen M^6 und M^7 eine um $113.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ niedrigere Energie für M^7 , was auf eine höhere Stabilität dieser Struktur hindeutet. Die Energiedifferenz könnte aus den Koordinationsgeometrien der Pd^{II} -Ionen resultieren, die aus den uneingeschränkten Strukturoptimierungen hervorgingen: Während alle $\{Pd(Pyridin)_4\}$ -Einheiten des Modells M^7 zu einer perfekten quadratisch-planaren Geometrie konvergierten, zeigten sie im Modell M^6 deutliche Abweichungen von der perfekten Geometrie.

Das Modell M^7 besteht aus zwei zueinander enantiomeren Hemisphären, jede davon in Form eines Kleeblattknotens, und ist daher achiral (*meso*). Um weitere Belege für die insgesamt achirale Natur des vorgeschlagenen Modells zu erhalten, wurde ein durch 1H -NMR-Spektroskopie verfolgtes

Titrationsexperiment mit einem enantiomerenreinen Camphersulfonat als Gast durchgeführt. Es konnte eine quantitative Einkapselung im Hohlraum von Struktur M^7 gezeigt werden.^[21] Auch die HRMS-Spektren deuteten auf die Bildung eines 1:1-Wirt-Gast-Addukts hin (siehe die Hintergrundinformationen). Beide Enantiomere des Gasts zeigen dasselbe Verhalten: Neben den erwarteten Signalverschiebungen bestimmter, zum Käfig gehörenden Protonen konnte bei Zugabe des Gasts keine Signalaufspaltung beobachtet werden. Diese Beobachtung deckt sich mit dem *meso*-Modell M^7 , da die achirale Struktur nicht zwischen den zwei optischen Isomeren des chiralen Sulfonats unterschieden können sollte. Dagegen sollte eine racemische Mischung basierend auf einer Struktur gemäß Modell M^6 unterschiedliche Signalsätze für die beiden diastereomeren Wirt-Gast-Systeme zeigen („Matched“- und „Mismatched“-Fall).

Abbildung 3 zeigt verschiedene Darstellungsweisen des PM6-geometrieoptimierten Modells M^7 , welches in voller Übereinstimmung mit der Zusammensetzung $[Pd_3L_3]^{6+}$ (wie

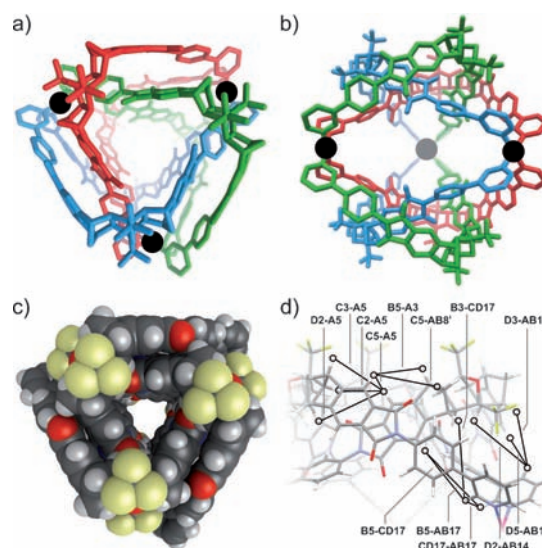


Abbildung 3. Stabmodelle in a) Drauf- und b) Seitenansicht (Pd -Ionen als schwarze Kugeln hervorgehoben) und c) Kalottenmodell von $[Pd_3L_3]^{6+}$ mit einer M^7 (PM6, Gaussian 09) entsprechenden Topologie basierend auf 52 nicht symmetrieäquivalenten (40 nicht trivialen) NOESY-Kontakten (zusammen 312). Eine Auswahl von Interligandkontakten ist in (d) dargestellt. Für eine weitergehende Analyse siehe die Hintergrundinformationen.

aus dem ESI-MS-Spektrum abgeleitet), allen beobachteten 1H -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Signalverschiebungen, -Aufspaltungen und -Kopplungen, sowie den Werten der gemessenen NOE-Kontakte innerhalb des experimentellen Fehlers, den relativen DFT-Energien und dem Test auf Chiralität durch Verwendung einer homochiralen Gastverbindung ist. Darüber hinaus enthält das berechnete Modell M^7 keine chemisch kontraintuitiven Strukturmerkmale, wie überlange Bindungen, übergroße Winkel oder unpassend kleine nicht-kovalente Kontakte (im Unterschied zu den berechneten Strukturen für M^3 – M^5 ; siehe die Hintergrundinformationen).

Ein Vergleich der hydrodynamischen Radien, erhalten aus DOSY-NMR-Spektren („diffusion-ordered spectroscopy“) aller drei Koordinationsverbindungen in CD_3CN , zeigt die erwartete Größenzunahme in der Reihenfolge $[\text{Pd}_2\text{L}^1_4]^{4+} \ll [\text{Pd}_2\text{L}^2_4]^{4+} < [\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ (siehe die Hintergrundinformationen). Die Größenzunahme zwischen $[\text{Pd}_2\text{L}^2_4]^{4+}$ und $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ ist dabei kleiner als zwischen $[\text{Pd}_2\text{L}^1_4]^{4+}$ und $[\text{Pd}_2\text{L}^2_4]^{4+}$ (obwohl die Zunahme der Molmasse des ersten Falls die des zweiten Falls um das Dreifache übersteigt) was durch die verknottete Struktur des Modells **M**⁷ und die daraus resultierende dichte Packung des supramolekularen Aggregats erklärt werden kann.

Diese dichte Packung scheint durch sechs π - π -Wechselwirkungen zwischen den Phthalimideinheiten von benachbarten Liganden stabilisiert zu werden. Zusätzliche Stabilisierung könnte durch sechs Wasserstoffbrücken zwischen den B7-Carbonyl-Sauerstoffatomen und den Protonen AB8-H' hervorgerufen werden (Abstand: 2.3 Å). Tatsächlich zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$, dass dieses Proton im Vergleich zum freien Liganden **L**³ um $\delta = 0.4$ ppm zu tiefem Feld verschoben ist, während das Signal des nach außen zeigenden Protons AB8-H'' eine schwache Hochfeldverschiebung um $\delta = 0.1$ ppm erfährt (siehe die Hintergrundinformationen). Für den Ligand **L**² ist eine solche verwobene Struktur nicht möglich, da die stärker gewinkelte Struktur eine dichte Annäherung der Liganden zu verhindern scheint. Zusätzlich zeigt die Betrachtung von Modell **M**⁷, dass **L**¹ zu kurz für solch eine Verschachtelung ist.

Zusammenfassend konnten wir, basierend auf den subtilen Strukturunterschieden zwischen den beiden isomeren Liganden **L**² und **L**³, sowohl den nicht verknotteten Käfig $[\text{Pd}_2\text{L}^2_4]^{4+}$ als auch den verwobenen Käfig $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ erhalten. Mit der Hilfe von HRMS- und NMR-Techniken konnte eine einzige plausible Struktur in Lösung für $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ unter mehreren unterschiedlichen Koordinationstopologien identifiziert werden. Die Korrelation zwischen den gemessenen NOE-Abständen mit den aus geometrieoptimierten Modellen für alle Topologien bestimmten Werten lässt auf einen achiralen Käfig in Übereinstimmung mit dem Modell **M**⁷ schließen. Diese beispiellose Knotenstruktur konnte durch die Bildung eines 1:1-Wirt-Gast-Komplexes mit chiralen Camphersulfonaten gestützt werden.

Unserer Ansicht nach ist dieser Komplex mit der Form eines doppelten Kleeblattknotens eine bemerkenswerte supramolekulare Architektur, die zu den wenigen bisher berichteten Beispielen beiträgt, in denen die Metallionen keine Template darstellen, sondern integraler Bestandteil der Struktur sind.^[1,13] Der einzigartigen Bandform des Ligenrückgrats (mit diagnostischen Protonen in allen vier Quadranten der starren Struktur, aber ohne jegliche Rotationsfreiheitsgrade) ist es zu verdanken, dass wir allein auf der Basis von NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden die Struktur in Lösung plausibel aufklären konnten. Ebenso wie sich die Anwendung dieser Methoden in den letzten Jahren als unerlässlich für die Strukturaufklärung nichtkristalliner Proteine und Nukleinsäurestrukturen erwiesen haben,^[22] so wird die strukturelle Charakterisierung großer supramolekularer Aggregate sicherlich ebenso von der Weiterentwicklung dieser Methoden profitieren. Unsere

momentanen Bestrebungen richten sich daher auf die Idee, moderne NMR-Techniken wie die Analyse von dipolaren Restkopplungen (residual dipolar couplings, RDCs)^[23] auf das Gebiet der supramolekularen Assemblierung zu übertragen.^[24]

Darüber hinaus könnten sich mögliche Anwendungen für den Komplex $[\text{Pd}_3\text{L}^3_6]^{6+}$ auf dem Gebiet der selektiven Erkennung und der Katalyse in abgeschlossenen Umgebungen ergeben. Momentan erforschen wir weiter die Wirt-Gast-Chemie dieses Walnuss-förmigen Komplexes und die Kontrolle über dessen Chiralität.

Eingegangen am 21. Januar 2012

Online veröffentlicht am 3. April 2012

Stichwörter: Kleeblattknoten · Selbstorganisation · Strukturaufklärung · Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Systeme

- [1] a) R. S. Forgan, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5434; b) J. E. Beves, B. A. Blight, C. J. Campbell, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9428; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9260; c) C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4499; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4399.
- [2] C. Dietrich-Buchecker, J. Sauvage, J. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095.
- [3] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 189; b) C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154.
- [4] J. F. Nierengarten, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 375.
- [5] a) J.-F. Ayme, J. E. Beves, D. A. Leigh, R. T. McBurney, K. Rissanen, D. Schultz, *Nat. Chem.* **2011**, *4*, 15; b) die zugrundeliegende Arbeit: B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956.
- [6] K. S. Chichak, *Science* **2004**, *304*, 1308.
- [7] a) D. M. Vriezema, M. Comellas Aragonès, J. A. A. W. Elemans, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445; b) J. S. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825.
- [8] M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418.
- [9] M. Cesario, C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 244.
- [10] P. E. Barran, H. L. Cole, S. M. Goldup, D. A. Leigh, P. R. McGonigal, M. D. Symes, J. Wu, M. Zengerle, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12488; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12280.
- [11] Repräsentative Beispiele: a) C. R. Woods, M. Benaglia, S. Toyota, K. Harcastle, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 749; b) C. P. McArdle, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3819; c) F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11014.
- [12] G. H. Clever, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11792.
- [13] a) T. K. Ronson, J. Fisher, L. P. Harding, P. J. Rizkallah, J. E. Warren, M. J. Hardie, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 212; b) F. Li, J. K. Clegg, L. F. Lindoy, R. B. Macquart, G. V. Meehan, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 205; c) O. V. Dolomanov, A. J. Blake, N. R. Champness, M. Schröder, C. Wilson, *Chem. Commun.* **2003**, 682; d) M. Schmittel, B. He, J. Fan, J. W. Bats, M. Engesser, M. Schlosser, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8192; e) J.

- Bourlier, A. Jouaiti, N. Kyritsakas-Gruber, L. Allouche, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2008**, 6191.
- [14] 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) J. J. Henkelis, T. K. Ronson, L. P. Harding, M. J. Hardie, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6560; d) J. Heine, J. Schmedt auf der Gönne, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10018; 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) A. Westcott, J. Fisher, L. P. Harding, P. Rizkallah, M. J. Hardie, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2950; g) M. Fukuda, R. Sekiya, R. Kuroda, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 706; h) S. Freye, J. Hey, A. Torras-Galán, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2191.
- [15] G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7010.
- [16] Andere Beispiele für $[M_2L_4]$ -Käfige: a) N. Kishi, Z. Li, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11438; b) 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; c) N. L. S. Yue, D. J. Eisler, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7671; d) C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen, M. D. Smith, W. Kaim, H.-C. Zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8595; e) D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2001**, 1652; f) D. A. McMorran, P. J. Steel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3295.
- [17] G. H. Clever, W. Kawamura, M. Shionoya, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4689.
- [18] G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9973.
- [19] G. H. Clever, W. Kawamura, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2606.
- [20] Gaussian09 (Revision A.1), M. Frisch, et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**. Für eine komplette Zitierung, siehe die Hintergrundinformationen.
- [21] Eine 2:1-Verkapselung von Camphersulfonat: R. Sekiya, R. Kuroda, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12346.
- [22] a) L.-Y. Lian, G. C. K. Roberts, *Protein NMR Spectroscopy. Practical Techniques and Applications*, Wiley, Chichester, **2011**; b) C. Griesinger in *Essays in Contemporary Chemistry* (Hrsg.: G. Quinkert, M. V. Kisakürek), Verlag Helvetica Chimica Acta, Zürich, **2001**.
- [23] J. H. Prestegard, C. M. Bougault, A. I. Kishore, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3519.
- [24] Ein verwandtes Beispiel: S. Sato, O. Morohara, D. Fujita, Y. Yamaguchi, K. Kato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 3670.