

Lichtgesteuerte Aufnahme und Freisetzung von Gastmolekülen durch einen photochromen Koordinationskäfig**

Muxin Han, Reent Michel, Bice He, Yu-Sheng Chen, Dietmar Stalke, Michael John und Guido H. Clever*

Die selektive Verkapselung von Gastmolekülen durch discrete, molekulare Käfige bildet die Basis zahlreicher Anwendungen. Beispiele umfassen Trennungs- und Reinigungsprozesse,^[1] das Einfangen gefährlicher Chemikalien,^[2] die Stabilisierung reaktiver Intermediate^[3] und die Realisierung von Sensoren.^[4] Eine Voraussetzung für jede dieser Anwendungsmöglichkeiten ist eine starke Bindung zwischen der jeweiligen Wirt- und Gastverbindung. Bestimmte Verwendungsmöglichkeiten bedürfen hingegen einer dynamischen Kontrolle der Stärke der Wirt-Gast-Wechselwirkung. Insbesondere Systeme, die für die Aufnahme, den Transport und die Freisetzung von molekularer Nutzlast (z. B. Medikamente oder ortsspezifische Bioimaging-Marker)^[5] konzipiert wurden, erfordern die Möglichkeit, Kontrolle über den Aufenthaltsort des Gastmoleküls ausüben zu können. Zudem könnte der Einsatz solcher Kontrollmechanismen dabei helfen, dem Problem der Produktinhibition in der supramolekularen Katalyse entgegenzuwirken.^[6,7] Eine erstrebenswerte Strategie ist es, dem Käfig dabei selbst die Fähigkeit zu geben, die An- oder Abwesenheit eines Gastmoleküls in seinem Inneren zu steuern. Vorzugsweise ist dafür ein äußerer Stimulus wie Licht zu nutzen, der nicht zur Bildung von Nebenprodukten führt.^[8]

Vor kurzem gelang es uns^[9] und anderen Arbeitsgruppen^[10] zu demonstrieren, dass Licht dazu eingesetzt werden kann, die Verkapselung von Gastmolekülen reversibel zu steuern, deren Molekülstruktur auf photoschaltbaren Komponenten wie Azobenzol beruht.^[11] Diese Herangehensweise hat allerdings nur einen sehr begrenzten Nutzen für die zuvor

genannten Einsatzgebiete, da hier besonders beschaffene Gastmoleküle benötigt werden. Stattet man jedoch das Wirtmolekül mit einem durch Licht schaltbaren Strukturelement aus, lässt sich dadurch die kontrollierte Aufnahme und Freisetzung auf ein breiteres Spektrum von Gastmolekülen ausweiten.^[12] Grundlegende Forschungen auf diesem Gebiet wurden von Irie und Kato,^[13] Shinkai et al.,^[14] und Erlanger et al.^[15] durchgeführt. Weitere Beispiele beziehen als Wirtmoleküle sowohl Calixarene^[16] und Cyclodextrine^[17] als auch (supra)molekulare Ringe^[18] und Pinzetten^[19] mit ein. Lichtschaltbare Koordinationskäfige sind unserer Kenntnis nach allerdings noch nie realisiert worden.^[20]

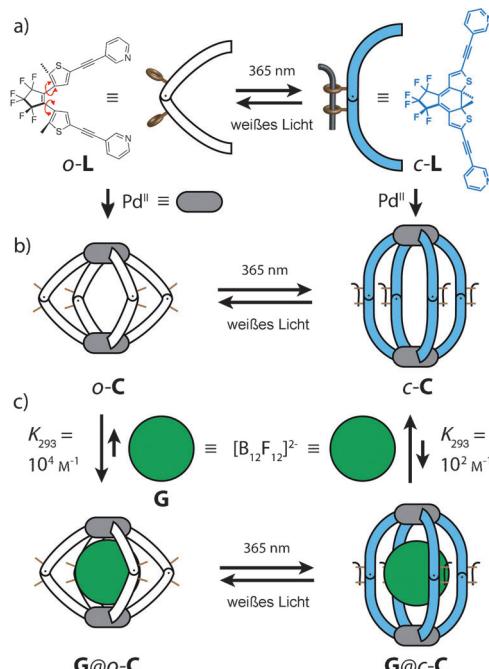


Abbildung 1. a) Der konformativ flexible, bis-einzähnige Pyridyl-Ligand *o*-L, der sich von einem DTE-Photoschalter ableitet, wird durch Bestrahlung bei 365 nm in seine starre Form *c*-L mit geschlossenem Ring überführt. Der Prozess ist vollständig umkehrbar durch Bestrahlung mit weißem Licht. b) Zugabe von stöchiometrischen Mengen von Pd^{II} führt zur quantitativen Bildung der Koordinationskäfige *o*-C=[Pd₂(*o*-L)₄](BF₄)₄ und *c*-C=[Pd₂(*c*-L)₄](BF₄)₄, die wiederum durch die beschriebenen photochemischen Prozesse ineinander überführt werden können. c) Beide Käfigisomere können den sphärischen Gast G=[B₁₂F₁₂]²⁻ einschließen. Komplex [G@*o*-C] wird vom strukturell flexiblen Wirt *o*-C in viel höherer Ausbeute gebildet als der Komplex [G@*c*-C] mit dem starren Wirt *c*-C. Demzufolge bewirkt die Bestrahlung der Wirt-Gast-Komplexe eine reversible Aufnahme und Freisetzung des Gastmoleküls.

[*] M. Han, R. Michel, Dr. B. He, Prof. Dr. D. Stalke, 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>

Dr. Y.-S. Chen
Center for Advanced Radiation Source (ChemMatCARS)
The University of Chicago c/o APS/ANL (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom CaSuS Programm (Land Niedersachsen, Stipendium für M.H.) und vom FCI finanziell unterstützt. Wir danken Dr. H. Fauendorf für HRMS-Messungen, R. Machinek für NMR-Messungen und Prof. C. Griesinger für den Zugang zu den NMR-Geräten des MPI für Biophys. Chemie (Göttingen). ChemMatCARS Sector 15 wird von der NSF/Department of Energy (NSF/CHE-0822838) gefördert. Advanced Photon Source wird gefördert vom U.S. Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences (DE-AC02-06CH11357).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201207373> zu finden.

Hier stellen wir einen neuartigen, metallorganischen Käfig^[21] vor, der aus zwei quadratisch-planaren koordinierten Pd²⁺-Ionen und vier bis-einzähnigen Pyridyl-Liganden^[22] zusammengesetzt ist, die sich von einem Dithienylethen(DTE)-Photoschalter^[23] ableiten.

Ligand *o*-L wurde über eine Sonogashira-Kreuzkupplung aus Perfluoro-1,2,bis(2-iodo-5-methyltien-4-yl)cyclopenten^[24] und 3-Ethynylpyridin dargestellt. Dieser Ligand kann durch Bestrahlung mit UV Licht (365 nm) bzw. weißem Licht reversibel von der konformativ flexiblen Form mit offenem Ring (*o*-L) in die starre Form mit geschlossenem Ring (*c*-L) überführt werden (Abbildung 1 a). Die Überwachung der Photocyclisierung mithilfe von ¹H-NMR-Spektroskopie in CD₃CN zeigt, dass die Umwandlung des blassgelben *o*-L-Isomers in das tiefblaue *c*-L-Isomer in hoher Ausbeute verläuft und dass *o*-L vollständig durch Bestrahlung mit weißem Licht zurückgewonnen werden kann (Abbildung 2). Bei der Bildung des geschlossenen Ring Isomers *c*-L erfährt das Thiophenproton H_e eine Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta = -0.73$ ppm), wohingegen sich das Methylsignal H_f ins Tieffeld verschiebt ($\Delta\delta = 0.20$ ppm, Hintergrundinformationen).

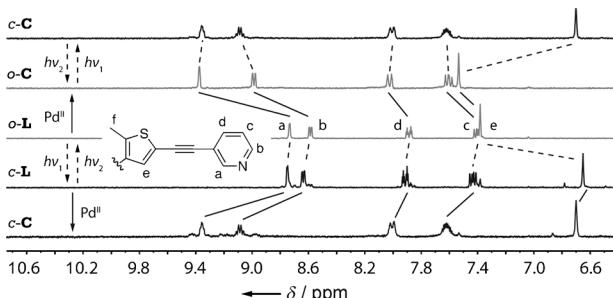


Abbildung 2. ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CD₃CN, 293 K) der Liganden *o*-L, *c*-L und Käfige *o*-C und *c*-C.

In einer 2:1-Mischung aus Ligand *o*-L oder *c*-L mit [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in CD₃CN bilden sich quantitativ die Käfigkomplexe [Pd₂(*o*-L)₄](BF₄)₄ (*o*-C) bzw. [Pd₂(*c*-L)₄](BF₄)₄ (*c*-C), was durch ¹H-NMR Spektroskopie bestätigt werden konnte (Abbildung 2). In beiden Fällen verschieben sich alle Protonensignale der Pyridin- und Thiophenringe der Ligandsysteme nach der Komplexierung deutlich in Richtung Tieffeld. Das FT-ICR-ESI-Massenspektrum von *o*-C weist eine Reihe von Signalen auf, die den Spezies [o-C]⁴⁺, [o-C+BF₄]³⁺ und [o-C+2BF₄]²⁺ zugeordnet werden können. Auch entspricht die experimentell ermittelte Isotopenverteilung exakt der berechneten Verteilung (Abbildung 3 a). In Übereinstimmung mit dem photochemischen Verhalten der freien Liganden war es zudem möglich, die beiden Käfigkomplexe *o*-C und *c*-C durch Bestrahlung mit UV- bzw. weißem Licht reversibel ineinander zu überführen. Auch hier bestätigten die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren (Abbildung 2 und Hintergrundinformationen) eine vollständige Isomerisierung ohne Anzeichen jedweder lichtinduzierter Zersetzung, was auch durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchen bestätigt werden konnte (Abbildung 4 a).^[25] Zusätzlich zu den deutlichen chemischen Verschiebungen bei der Bildung der Käfigverbindung *c*-C konnte im ¹H-NMR-Spektrum eine Auf-

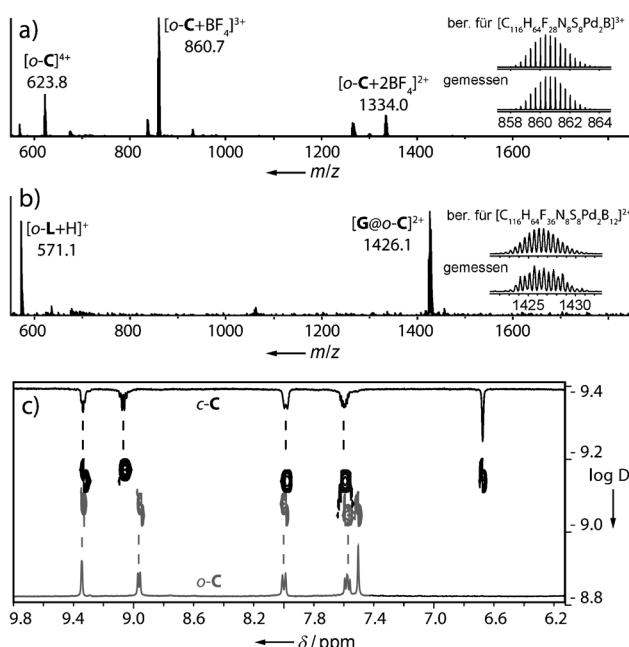


Abbildung 3. ESI-Massenspektren von a) *o*-C und b) [G@*o*-C]. c) Die Überlagerung der ¹H-DOSY-NMR-Spektren zeigt den Größenunterschied zwischen *o*-C und *c*-C.

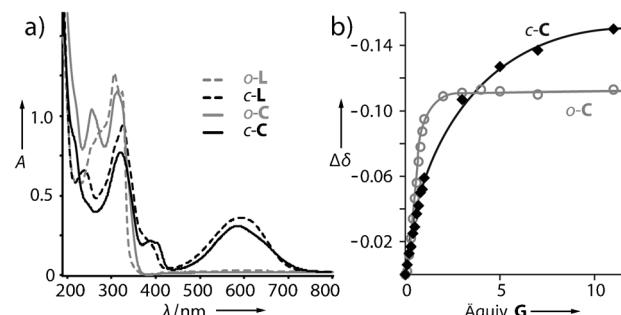


Abbildung 4. a) UV/Vis-Spektren von *o*-L, *c*-L, *o*-C und *c*-C. b) Bindungsisothermen der Verkapselung von [B₁₂F₁₂]²⁻-Ionen (G) in *o*-C und *c*-C (293 K).

spaltung jedes der Pyridin-Signale H_a, H_b, H_c und H_d in drei Sätze mit dem Integralverhältnis 1:2:1 beobachtet werden (Abbildung 2 und Hintergrundinformationen). Zudem ermöglicht das ¹³C-NMR-Spektrum die Unterscheidung von wenigstens fünf Signalen für einige C-Atome des Pyridins (Hintergrundinformationen). Die Aufspaltung des ¹H-NMR-Signals ist klein und kann nur im Falle des starren Käfig-Photoprodukts *c*-C beobachtet werden, nicht aber beim konformativ flexiblen *o*-C Isomer (selbst nicht bei einer Feldstärke von 900 MHz). Sowohl semi-empirische (PM6) als auch dichtefunktionaltheoretische (B3LYP/LANL2DZ) Gasphasen-Geometrie-Optimierungen von allen vier möglichen Käfigdiastereomeren (zwei meso-Formen *PPMM* und *PPMP* und zwei Enantiomerenpaare *PMMM*/*MPPP* sowie *PPPP*/*MMMM*), die sich bezüglich der Chiralität (*P* oder *M*) der *C*₂-symmetrischen Liganden *c*-L unterscheiden, welche die vier Positionen um die beiden Metallzentren besetzen, weisen darauf hin, dass alle Isomere in einem Bereich von ca.

3 kJ mol⁻¹ energetisch vergleichbar sind. Ähnliche Befunde wurden für die entsprechende Isomere von *o*-C erhalten. Wir nehmen daher an, dass die *o*-C enthaltende Probe aus einer Mischung aller vier möglichen Stereoisomere besteht, die bezüglich der NMR-Zeitskala relativ schnell miteinander austauschen. Da die De- und Rekoordination der Pyridinliganden an die Palladiumkationen ein Vorgang ist, der bei Raumtemperatur in Acetonitril in einem Zeitraum von Minuten bis Stunden stattfindet,^[26] gehen wir davon aus, dass sich das Gleichgewicht der *o*-C-Isomere durch Rotation um die C-C-Bindungen zwischen den Thiophenringen und dem zentralen Cyclopentenring einstellt (rote Pfeile in Abbildung 1a). Durch die UV-induzierte Photocyclisierung wird der komplette Satz von Isomeren in die jeweilige *c*-C-Form überführt, in der keine Isomerisierung durch Bindungsrotation mehr möglich ist. Folglich werden die einzelnen *c*-C-Käfigisomere in den NMR-Spektren unterscheidbar. Die Auflösung des 900-MHz-NMR-Spektrums ermöglicht zwar keine eindeutige Signalzuweisung zu allen möglichen Isomeren, jedoch konnte aus NOESY-Kontakten und HSQC-Beziehungen eine plausible Erklärung für das beobachtete Aufspaltungsmuster abgeleitet werden (Hintergrundinformationen).

Die Gasphasendiffusion von *o*-Dichlorbenzol in eine Lösung von *o*-C in Acetonitril führte zur Isolierung von leicht gelben Kristallen, die für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dies ermöglichte uns einen eindeutigen Nachweis der Konstitution des Koordinationskäfigs *o*-C vor der Bestrahlung (Abbildung 5 und Hintergrundinformationen). Überraschenderweise zeigt die Molekülstruktur nur eines der vier postulierten Stereoisomere (auch die Untersuchung einer zweiten kristallinen Probe von *o*-C ergab den

gleichen Befund). Die gefundene Form ist das *C*_{2h}-symmetrische *meso*-Isomer *PPMM*. Die aus beiden Ligandenantionen bestehende Käfigstruktur ist somit nicht chiral, was durch chirale Selbstunterscheidung während der Kristallisation erklärt werden kann.^[27] Die vier BF₄⁻-Gegenionen pro Käfig sind in der Nähe der Pd(Pyridin)₄-Ebenen anzutreffen (minimaler Pd-F-Abstand = 3.08 Å), was gut mit unseren früheren Beobachtungen an ähnlichen Käfigstrukturen übereinstimmt.^[22] Eine der Seitenansichten der Struktur (Abbildung 5b) zeigt deutlich, dass die Gesamtform des Käfigs auf eine Weise verzerrt ist, bei der die Normalvektoren der beiden Pd(Pyridin)₄-Ebenen zwar parallel, aber nicht kongruent sind. Diese treppenförmige Konformation kann aus Kristallpackungseffekten resultieren und weist auf die konformativen Flexibilität des Grundgerüstes der enthaltenen Liganden *o*-L hin. Dies kann mit einer Analyse der im Kristall vorgefundenen Diederwinkel zwischen den beiden Cyclopenten-Thiophen-C-C-Bindungen der Liganden untermauert werden, die zwischen 42 und 48° liegen. Im Unterschied dazu zeigt die durch DFT-Rechnungen optimierte Struktur des entsprechenden starren *c*-C-Isomers (*PPMM*) keine derartige Verzerrung. Die Pd-Pd-Achse steht in diesem Fall senkrecht auf beiden Pd(Pyridin)₄-Ebenen (Hintergrundinformationen).

Als nächstes führten wir ein diffusionsgeordnetes (DOSY)-NMR-Experiment durch, um Erkenntnisse über die Lösungsstruktur der Photoisomeren *o*-C und *c*-C im Hinblick auf ihren hydrodynamischen Radius *r*_h zu gewinnen. Abbildung 3 zeigt eindeutig, dass sich beide Isomere in ihrer Größe wesentlich unterscheiden (*r*_{h,o-C} = 7.04 Å, *r*_{h,c-C} = 8.67 Å), was auf die Photocyclisierung der Liganden zurückzuführen ist. Der *o*-C-Käfig ist kleiner als das *c*-C-Isomer, was wiederum mit der konformativen Flexibilität von *o*-C im Unterschied zur starren und gestreckten Struktur von *c*-C zu erklären ist (vergleiche die schematische Darstellung in Abbildung 1).

Die Möglichkeit, zwischen zwei verschiedenen Käfiggrößen reversibel hin- und herschalten zu können, bewog uns dazu, die Fähigkeit der kationischen Käfige *o*-C und *c*-C zur Verkapselung von Anionen mithilfe von ¹H- und ¹⁹F-NMR-Titrationen in CD₃CN zu untersuchen. Wir wählten das Anion [B₁₂F₁₂]²⁻ (**G**) wegen seiner passenden Größe, sphärischen Form und delokalisierten negativen Ladung als Gastmolekül aus.^[28] In der Tat bewirkt die schrittweise Zugabe von **G** zu *o*-C oder *c*-C in beiden Fällen eine signifikante Verschiebung der NMR-Signale der Käfigprotonen. Insbesondere die nach innen weisenden Protonen H_a zeigen eine deutliche Hochfeldverschiebung wegen der Verkapselung des Gastmoleküls. Im Vergleich mit den Tieffeldverschiebungen, die für die Pyridin-H_a-Protonen ähnlicher Käfigverbindungen bei der Bindung von Halogenid-^[22] oder Sulfonatanionen^[29] in der Nähe der Pd(Pyridin)₄-Ebenen beobachtet wurden, ist die hier vorgefundene Hochfeldverschiebung überraschend. Wir nehmen an, dass der Austausch von Wasserstoffbrücken gebundenen Acetonitrilmolekülen durch die großen, sphärischen [B₁₂F₁₂]²⁻-Anionen für die Hochfeldverschiebung verantwortlich ist. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von [**G@o-C**] zeigt sich für das eingeschlossene Gastmolekül ein langsamer Austauschprozess mit einem Resonanzsignal bei -264.2 ppm, das gegenüber dem Signal für das freie [B₁₂F₁₂]²⁻ um 5.2 ppm

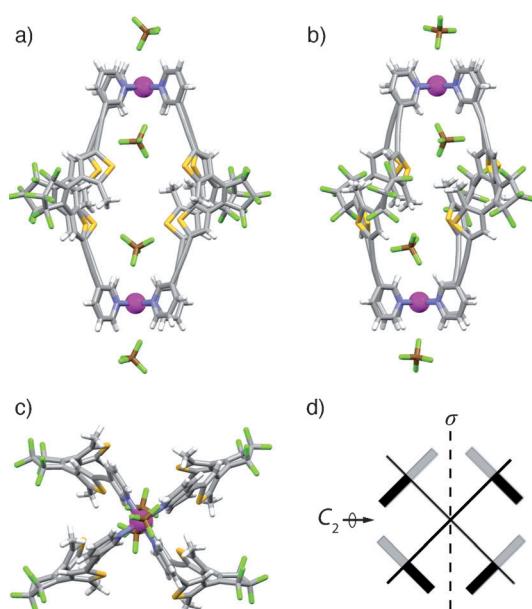


Abbildung 5. a-c) Struktur des Käfigs *o*-C im Kristall, gezeigt aus verschiedenen Perspektiven (C grau, H weiß, N blau, B braun, F grün, S gelb, Pd lila; Lösungsmittelmoleküle sind nicht abgebildet). d) Schematische Beschreibung der stereochemischen Beziehungen zwischen den vier Liganden von oben betrachtet (schwarze/graue Stäbe: nahe/entfernte Methylgruppen).

ins Tieffeld verschoben ist. Die Verschiebung ist dabei von ähnlicher Größe wie der von uns vor kurzem berichtete Wert für die Tieffeldverschiebung eines im Innern eines Koordinationskäfigs verkapselften BF_4^- -Anions.^[22] Zudem kann das höchste Signal im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum der entsprechenden Probe zweifelsfrei der Spezies $[\text{G}@o\text{-C}]^{2+}$ zugeordnet werden, was die Vermutung stützt, dass ein 1:1-Wirt-Gast-Komplex vorliegt (Abbildung 3b).

Als nächstes bestimmten wir die Bildungskonstanten der Wirt-Gast-Komplexe $[\text{G}@o\text{-C}]$ und $[\text{G}@c\text{-C}]$ aus den Titrationsdaten (Abbildung 4b und Hintergrundinformationen).^[30] Der Käfig *o*-C hat eine viel stärkere Affinität für **G** ($K_{293} = 3.2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) als der Käfig *c*-C ($K_{293} = 6.7 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$). Außerdem zeigte sich, dass der beschriebene Photoschaltprozess auch im Wirt-Gast-System möglich ist. Dies ermöglicht es, den Anteil des gebundenen Gastmoleküls reversibel zu kontrollieren, indem Licht als externer Stimulus genutzt wird. Eine mögliche Erklärung für den deutlichen Unterschied der Bindungskonstanten basiert auf der Strukturflexibilität des Käfigs *o*-C, der in der Lage sein sollte, Gast **G** unter Verringerung des Pd^{2+} -Anionenabstands eng zu umschließen (Induced-Fit-Modell). Dagegen ist der starre Käfig *c*-C nicht in der Lage, sich strukturell an den Gast anzupassen. Die Van't Hoff-Analyse der Temperaturabhängigkeit der Bindungskonstanten im Bereich von 273 bis 333 K zeigt allerdings, dass der Verkapselungsprozess entropiegetrieben verläuft ($\Delta S^\circ_{o\text{-C}} = 187 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ_{c\text{-C}} = 56 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) und in beiden Fällen endotherm ist ($\Delta H^\circ_{o\text{-C}} = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{c\text{-C}} = 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Dies lässt darauf schließen, dass der Effekt der Freisetzung von Lösungsmitteln als treibende Kraft der Verkapselungsprozesse wirkt.

Insgesamt konnten wir zeigen, dass sich ein photochromer Koordinationskäfig, der sich quantitativ aus vier DTE-Liganden zusammenfügt, durch Bestrahlung mit UV- oder weißem Licht reversibel zwischen einer strukturell flexiblen Form *o*-C und einer starren Form *c*-C schalten lässt. Mögliche Anwendungen für die resultierende Modulation der Affinität für anionische Gastmoleküle finden sich in Bereichen wie der supramolekularen Katalyse, der kontrollierten Medikamentenverabreichung (z. B. in der Bor-Neutroneneinfangtherapie, BNCT)^[31] sowie weiteren Konstrukten, die auf der Kontrolle durch externe Stimuli basieren (z. B. schaltbare Rezeptoren und molekulare Maschinen).^[32] Zurzeit untersuchen wir den Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel und Gegenionen sowie Variationen der Käfigstruktur auf die Thermodynamik der Verkapselung.

Experimentelles

Die Synthese der Liganden *o*-L und *c*-L ist in den Hintergrundinformationen aufgeführt. Der Käfigkomplex *o*-C wurde durch einständiges Erhitzen von Ligand *o*-L (6.85 mg, 12 μmol , 1 Äquiv.) mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ (2.67 mg, 6 μmol , 0.5 Äquiv.) in Acetonitril bei 70°C quantitativ erhalten. Die Photocyclisierung erfolgte durch Bestrahlung einer Lösung von *o*-L oder *o*-C mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm, bis die NMR-spektroskopische Analyse das Ende der Reaktion anzeigen. Die Rückumwandlung von *c*-L und *c*-C in die *o*-L- und *o*-C-Formen wurde durch den Einsatz von weißem Licht ($\lambda > 600 \text{ nm}$) erreicht. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Ein-kristalle des Käfigs *o*-C wurden durch Diffusion von *o*-Dichlorbenzol

in eine Lösung von *o*-C (BF_4^- -Salz) in Acetonitril erhalten. CCDC 900746 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich. Ergänzende Daten sind in den Hintergrundinformationen zu finden. Die Wirt-Gast-Komplexe wurden durch Titration einer Lösung des Gastes **G** in CD_3CN (30 mm ($\text{NBu}_4\right)_2\text{B}_{12}\text{F}_{10}$) in 600 μL der Lösung (1 mm) von *o*-C bzw. *c*-C hergestellt.

Eingegangen am 12. September 2012
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2012

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

- [1] a) A. Rajbanshi, B. A. Moyer, R. Custelcean, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2702; b) W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3479.
- [2] a) P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697; b) I. A. Riddell, M. M. J. Smulders, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 457.
- [3] a) D. Cram, M. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024; b) K. Goto, R. Okazaki, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 2393; c) M. Ziegler, J. Brumaghim, K. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4119; d) D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 745; e) M. Kawano, Y. Kobayashi, T. Ozeki, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6558; f) F. Hapiot, S. Tilloy, E. Monflier, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 767; g) T. Iwasawa, R. J. Hooley, J. Rebek, *Science* **2007**, *317*, 493; h) R. J. Hooley, J. Rebek, *Chem. Biol.* **2009**, *16*, 255; i) C.-Y. Gao, L. Zhao, M.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 824.
- [4] a) J. L. Sessler, P. Gale, W.-S. Cho, S. J. Rowan, *Anion Receptor Chemistry* (Monographs in Supramolecular Chemistry), Royal Society of Chemistry, London, **2006**; b) R. Custelcean, J. Bosano, P. V. Bonnesen, V. Kertesz, B. P. Hay, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4025; c) S. O. Kang, J. M. Llinas, V. W. Day, K. Bowman-James, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3980; d) M. Wang, V. Vajpayee, S. Shanmugaraju, Y.-R. Zheng, Z. Zhao, H. Kim, P. S. Mukherjee, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1506; e) J. A. Thomas, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12005.
- [5] a) T. D. Nguyen, Y. Liu, S. Saha, K. C. F. Leung, J. F. Stoddart, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 626; b) P. Mal, D. Schultz, K. Beyeh, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8297; c) F. Schmitt, J. Freudenberg, N. P. E. Barry, L. Juillerat-Jeanneret, G. Süss-Fink, B. Therrien, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 754; d) Z. Ma, B. Moulton, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1623; e) J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 778.
- [6] a) D. Vriezema, M. Aragones, J. Elemans, J. Cornelissen, A. Rowan, R. Nolte, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445; b) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418; c) *Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems* (Hrsg.: U. H. Brinker, J. Miesusset), Wiley, Hoboken, **2010**; d) M. J. Wiester, P. A. Ulmann, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 118; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 114.
- [7] Ein Ausweg aus diesem Dilemma: a) D. Fiedler, H. van Halbeek, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10240; b) C. J. Hastings, M. D. Pluth, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6938.

- [8] Andere Ansätze zur lichtgesteuerten Katalyse: a) D. Sud, T. B. Norsten, N. R. Breda, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2055; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2019; b) R. S. Stoll, S. Hecht, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5054; c) J. Wang, B. L. Feringa, *Science* **2011**, *331*, 1429; d) U. Lüning, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8163.
- [9] G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9973.
- [10] a) H. Dube, D. Ajami, J. Rebek, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3192; b) H. Dube, J. Rebek, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3261; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3207.
- [11] Die Blockierung spannungsgesteuerter Ionenkanäle durch lichtschaltbare Moleküle ist vergleichbar mit der Verkapselung innerhalb künstlicher Käfige: M. R. Banghart, A. Mourou, D. L. Fortin, J. Z. Yao, R. H. Kramer, D. Trauner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9261; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9097.
- [12] G. H. Clever in *Molecules at Work* (Hrsg.: B. Pignataro), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [13] M. Irie, M. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1024.
- [14] S. Shinkai, M. Ishihara, K. Ueda, O. Manabe, *J. Inclusion Phenom.* **1984**, *2*, 111.
- [15] M. Blank, L. Soo, N. Wassermann, B. Erlanger, *Science* **1981**, *214*, 70.
- [16] R. Rojanathanes, T. Tuntulani, W. Bhanthumnavin, M. Sukwattanasinitt, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3401.
- [17] A. Ueno, H. Yoshimura, R. Saka, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2779.
- [18] a) R. Reuter, N. Hostettler, M. Neuburger, H. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5647; b) N. Iwasawa, H. Takahagi, K. Ono, K. Fujii, H. Uekusa, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7477; c) S. Chen, L.-J. Chen, H.-B. Yang, H. Tian, W. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13596.
- [19] H. Kai, S. Nara, K. Kinbara, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6725.
- [20] Kovalent gebundene Azobenzole wurden für das Schalten der Hydrophobie (aber nicht der Struktur) eines Koordinationskäfigs genutzt: T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5225; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5133.
- [21] a) M. Fujita, K. Umamoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509; b) S. J. Dalgarino, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825; c) D. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136.
- [22] Beispiele einiger anderer Koordinationskäfige der allgemeinen Formel $[M_2L_4]^{4+}$, in denen M ein quadratisch-planar koordiniertes Metallzentrum wie Pd^{II} oder Pt^{II} und L ein verbrückender Bipyridylligand ist: a) D. A. McMoran, 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) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7144; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7010; f) 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; g) N. Kishi, Z. Li, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11438; h) G. H. Clever, W. Kawamura, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2606; i) 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; j) D. M. Engelhard, S. Freye, K. Grohe, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4828; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4747.
- [23] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
- [24] a) S. Fraysse, C. Coudret, J. P. Launay, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1581; b) B. He, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17027.
- [25] Y. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4265.
- [26] G. H. Clever, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11792.
- [27] a) T. Weilandt, U. Kiehne, J. Bunzen, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2418; b) N. Ousaka, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 1493; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1464.
- [28] M. Han, J. Hey, W. Kawamura, D. Stalke, M. Shionoya, G. H. Clever, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9574.
- [29] G. H. Clever, W. Kawamura, M. Shionoya, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4689.
- [30] P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305.
- [31] R. F. Barth, J. A. Coderre, M. Vicente, T. E. Blue, *Clin. Cancer Res.* **2005**, *11*, 3987.
- [32] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72.