

Selbstassemblierung und schrittweise Oxidation von Phenothiazin-basierten, interpenetrierten Koordinationskäfigen**

Marina Frank, Jakob Hey, Ilker Balcioglu, Yu-Sheng Chen, Dietmar Stalke, Tomoyoshi Suenobu, Shunichi Fukuzumi, Holm Frauendorf und Guido H. Clever*

Die Forschung an selbstassemblierten Koordinationskäfigen^[1] auf Basis organischer Liganden und Metallionen bewegt sich mehr und mehr weg von rein strukturellen Aspekten hin zur Implementierung von Funktionen.^[2] In diesem Sinne haben die Koordinationskäfige Eingang in verschiedene Gebiete wie selektive Anionenerkennung,^[3] Bindung von Gefahrstoffen,^[4] Wirkstofftransport,^[5] Stabilisierung von reaktiven Reagentien und Intermediaten,^[6] Katalyse,^[7] Materialforschung und photophysikalische Nanokonstrukte gefunden.^[8]

Auf den Gebieten der nichtsiliciumbasierten Photovoltaik^[9] und der verwandten molekularen Elektronik^[10] zeigen diskrete redoxaktive (an)organische Verbindungen Potenzial für technologische Anwendungen,^[11] da diese steuerbare optische und elektronische Eigenschaften, Monodispersität und die Möglichkeit zur „Bottom-up“-Integration in komplexe Aggregate definierter Morphologie aufweisen.^[12] Der pharmazeutisch bedeutende Heterocyclus Phenothiazin **1**^[13] ist ein vielversprechender Kandidat für die Herstellung solcher Materialien, da er bereitwillig eine reversible Einelektrone-

noxidation zum Radikalkation ($E^0 = +0.73$ V in Acetonitril gegen SCE)^[14] eingehen kann, wobei die Möglichkeit zur weiteren Oxidation oder Disproportionierung besteht.^[15] Folglich haben monomere Phenothiazinspezies breite Anwendung als Elektronendonorkomponenten in Systemen zur photoinduzierten Ladungstrennung,^[16] als Ladungstransporter in lichtgetriebenen molekularen Maschinen^[17] und als Redoxvermittler in Lithiumionenbatterien gefunden.^[18] Um die elektro- und photochemischen Eigenschaften verbessern und kooperative Phänomene untersuchen zu können, haben Müller et al. auf Phenothiazin basierende konjugierte Oligomere^[19] und Ringe^[20] dargestellt. Der kovalente Syntheseweg beruht dabei auf C-C-Kreuzkupplungen.^[21] Obwohl so eine Vielfalt an multimeren Phenothiazinderivaten realisiert werden konnte, litt diese Strategie unter den typischen Problemen mehrstufiger Synthesen (Materialverlust, langwierige Aufreinigungsprotokolle).

Jüngste Fortschritte in der gezielten Selbstassemblierung von Metall-organischen Architekturen wie Ringe, Käfige^[1] und Knoten^[22] haben gezeigt, dass die Begrenzungen in der Synthese von diskreten Oligomeren durch den Einsatz der supramolekularen Koordinationschemie umgangen werden können.^[23]

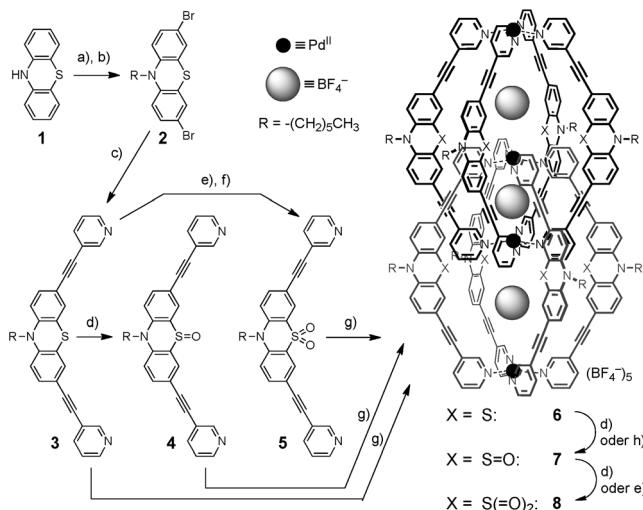
Hier berichten wir über die spontane und quantitative Selbstorganisation von acht Phenothiazineinheiten zu einem interpenetrierten Koordinationskäfig sowie über dessen achtfache Mono- und Dioxygenierung. Das Design der supramolekularen Verbindung basiert auf einem von uns zuvor publizierten interpenetrierten Koordinationskäfig mit Dibenzosuberon-Rückgrat und quadratisch-planar koordinierten Pd^{II} -Ionen.^[24,25] Sowohl unsere vorhergehenden Arbeiten, die hier berichteten Ergebnisse, als auch der Benzophenon-basierte interpenetrierte Koordinationskäfig von Kuroda et al.^[26] zeigen, dass das $[\text{Pd}(\text{L}_8)]$ -Designprinzip die Verwendung einer Vielzahl an verschiedenen Rückgratstrukturen, einschließlich der elektrochemisch interessanten Verbindung Phenothiazin, ermöglicht.

Ligand **3** konnte über drei Stufen synthetisiert werden. Ausgehend von kommerziell erhältlichem 10H-Phenothiazin (**1**) wurde Verbindung **2**^[19a] über eine N-Alkylierung mit *n*-Hexylbromid und anschließende selektive Bromierung in 3,7-Position hergestellt (Schema 1). Die nachfolgende Sonogashira-Kreuzkupplung mit 2 Äquiv. 3-Ethinylypyridin führte zur Zielverbindung **3**. Erwärmen einer 2:1-Mischung des Liganden **3** und $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in Acetonitril für 6 Stunden auf 70°C führte zur quantitativen Bildung der interpenetrierten Koordinationsverbindung **6**, wie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abbildung 1a) und hochauflösende ESI-Massenspektrometrie (Abbildung 2a) bestätigt werden

[*] M. Frank, J. Hey, I. Balcioglu, Prof. Dr. D. Stalke, 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. H. Frauendorf
Institut für Organische und Biomolekulare Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 2, 37077 Göttingen (Deutschland)
Dr. Y.-S. Chen
Center for Advanced Radiation Source (ChemMatCARS)
The University of Chicago c/o APS/ANL (USA)
Prof. Dr. T. Suenobu, Prof. Dr. S. Fukuzumi
Department of Material and Life Science, Graduate School of
Engineering, Osaka University, ALCA, Japan Science and Technology
Agency (JST), Suita, Osaka 565-0871 (Japan)
Prof. Dr. S. Fukuzumi
Department of Bioinspired Science, Ewha Womans University
Seoul 120-750 (Korea)

[**] M.F. dankt der Evonik-Stiftung und J.H. dem CaSuS-Programm (Land Niedersachsen) für je ein Promotionsstipendium. Wir danken der DFG (CL 489/2-1), dem FCI und dem HeKKSaGOn-Konsortium für die Unterstützung und Dr. M. John für NMR-Messungen. ChemMatCARS und die Advanced Photon Source werden durch das NSF Department of Energy (NSF/CHE-0822838, DE-AC02-06CH11357) unterstützt.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302536> zu finden.



Schema 1. Synthese und Selbstassemblierung des Phenothiazin-basierten Koordinationskäfigs **6** und Oxidation zu den Käfigen **7** und **8**. a) *n*-Hexylbromid, KOTBu , THF; b) Br_2 , HOAc ; c) 3-Ethynylpyridin, Cul , $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, NEt_3 ; d) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , Ultraschall; e) *m*-CPBA, CH_2Cl_2 ; f) Fe , HOAc ; g) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$, CD_3CN ; h) zwei Monate Exposition an Luft.

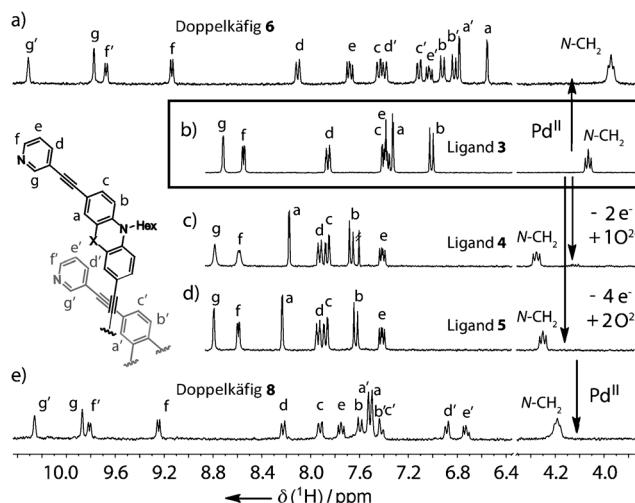


Abbildung 1. a-e) ^1H -NMR-Spektren (300 MHz, CD_3CN , 293 K) der Liganden **3**, **4** und **5** (2.80 mM) und der Käfige **6** und **8** (0.35 mM; **3**, **6**: $\text{X}=\text{S}$; **4**: $\text{X}=\text{S}=\text{O}$; **5**, **8**: $\text{X}=\text{S}(\text{O})_2$).

konnte. Wird Ligand **3** zu dem hochsymmetrischen Doppelkäfig **6** umgesetzt, so teilen sich alle ^1H -NMR-Signale in zwei Sätze gleicher Intensität auf, was in Übereinstimmung mit unseren vorherigen Ergebnissen für das Dibenzosuberon-basierte System steht.^[24,25] Die ^1H -NMR-Signale der Pyridinreste unterliegen einer erheblichen Tieffeldverschiebung, was auf die Anbindung an die Palladium(II)-Kationen hinweist. Die Signale der Protonen am Phenothiazinrückgrat und der $\text{N}-\text{CH}_2$ -Gruppe am Hexylrest zeigen nach der Käfigbildung eine Hochfeldverschiebung (Abbildung 1a). Das ESI-Massenspektrum des Doppelkäfigs **6** zeigt eine Serie von Spezies $[\text{3BF}_4 @ \mathbf{6} + n\text{BF}_4]^{(5-n)+}$ ($n=0-2$), die eine variable Zahl an BF_4^- -Gegenionen enthalten (Abbildung 2a).

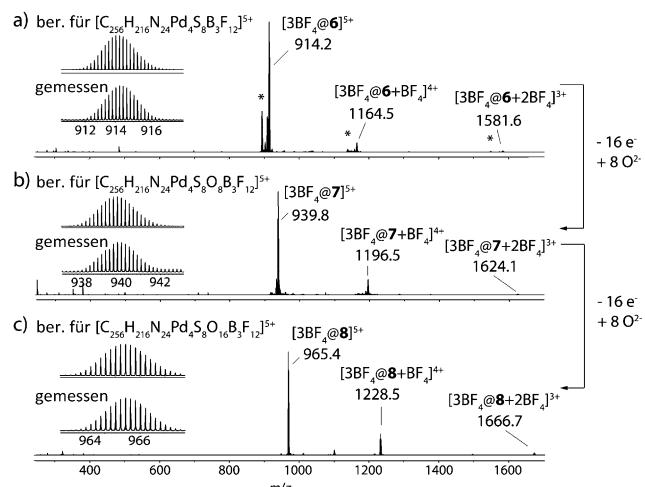


Abbildung 2. ESI-Massenspektren der Doppelkäfige a) **6**, b) **7** und c) **8** ($^* \text{Cl}^-$ beinhaltende Spezies $[\text{2Cl} + \text{BF}_4 @ \mathbf{6} + n\text{BF}_4]^{(5-n)+}$; $n=0-2$).

Daraufhin wurde Ligand **3** mithilfe von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 als mildem Oxidationsmittel zu dem S-monoxygierten Liganden **4** oxidiert.^[27] Verglichen mit **3** zeigen die Rückgratsignale von **4** als Folge der Oxidation am Schwefelatom eine signifikante Tieffeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 1c). Ähnlich wie beim vorhergehenden Liganden kann das Sulfoxid **4** in den interpenetrierten Doppelkäfig **7** umgewandelt werden. Die saubere und quantitative Bildung von **7** in Lösung wurde durch das ESI-Massenspektrum bestätigt (Abbildung 2b), wohingegen die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren zwischen 238 und 298 K durch eine starke Signalverbreiterung erschwert wird. Gleichwohl befinden sich die Resonanzen in dem für eine Doppelkäfigspezies zu erwartenden ppm-Bereich (siehe die Hintergrundinformationen). Wir nehmen an, dass Ligand **4** aus einer schnell austauschenden Mischung von zwei Ringisomeren besteht, die den Sauerstoffsubstituenten entweder in der favorisierten pseudo-axialen oder der pseudo-äquatorialen Stellung tragen,^[28] was bei der Reaktion mit Pd^{II} zu einer Mischung von mehreren diastereomeren Doppelkäfigen führt.^[29]

Als nächstes wurde die Oxidation von Ligand **3** unter harscheren Bedingungen durch Verwendung von *meta*-Chlorperbenzoësäure (*m*-CPBA) als Oxidationsmittel durchgeführt, was zur Bildung eines S-dioxygierten Derivates mit N-oxygierten Pyridinresten führte.^[30] Die Rückgewinnung der freien Pyridine durch Reduktion mit Eisenpulver in essigsaurer Milieo ergab den Sulfonliganden **5**. Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** ähnelt dem des Derivates **4**, mit dem Hauptunterschied, dass das Proton neben der Sulfogruppe weiter tieffeldverschoben ist (Proton **a** in Abbildung 1d) und die Signale der $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen hochfeldverschoben sind.

Erhitzen der 2:1-Mischung von Ligand **5** mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in Acetonitril führte wieder zur Bildung eines interpenetrierten Doppelkäfigs **8**, wie aus den ESI-massenspektrometrischen Messungen (Abbildung 2c) und dem entsprechenden ^1H -NMR-Spektrum hervorgeht (Abbildung 1e). Alle Protonensignale von **8** sind relativ scharf,

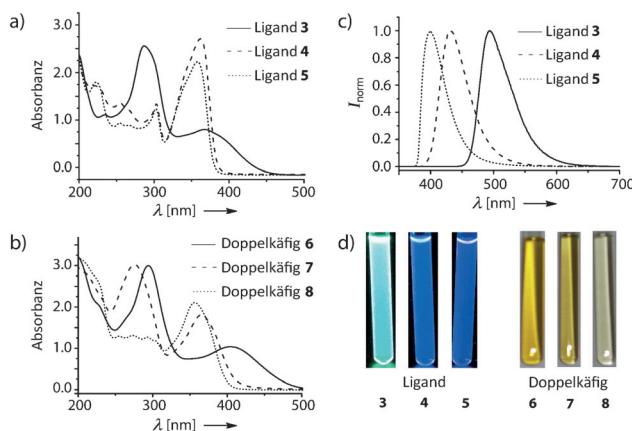


Abbildung 3. a) UV/Vis-Spektren der Liganden **3**, **4** und **5** (0.35 mM) und b) der Käfige **6**, **7** und **8** (0.04 mM). c) Fluoreszenzspektren der Liganden **3**, **4** und **5** (2.80 mM; Intensitäten sind normiert, Anregung am Absorptionsmaximum). d) Photographien von Acetonitril-Lösungen der Liganden angeregt bei 365 nm (links) und der Käfige angeregt unter weißem Licht (rechts).

ähnlich den Signalen im Spektrum des nichtoxigenierten Doppelkäfigs **6** (aber im Kontrast zum Spektrum des monooxigenierten Doppelkäfigs **7**).

Zur weiteren Charakterisierung der Liganden und entsprechenden Käfige wurden UV/Vis- und Fluoreszenzspektren aufgenommen (Abbildung 3). Ligand **3** zeigt zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei 287 nm und 368 nm. Die Spektren der Liganden **4** und **5** sind einander ähnlich (mit den entsprechenden Absorptionsmaxima bei 359 nm und 362 nm). Letztere sind jedoch deutlich verschieden von dem Spektrum des nichtoxidierten Derivates **3** (Abbildung 3a). Das UV/Vis-Spektrum des Doppelkäfigs **6** zeigt zwei Absorptions (Abbildung 3b), die im Vergleich zum Spektrum von **3** zu längeren Wellenlängen hin verschoben sind. Bemerkenswert ist, dass das Spektrum des Doppelkäfigs **7** zwei intensive Absorptionsmaxima aufweist, der dazugehörige Ligand **4** dagegen nur eines. Das Absorptionsmaximum von **8** ist im Vergleich zum Spektrum von Ligand **5** nur geringfügig verschoben. Nichtsdestotrotz sind beide Spektren klar von einander unterscheidbar. Alle drei Liganden zeigen eine starke Lumineszenz, wie die Fluoreszenzspektren (Abbildung 3c) und die Photographien der Lösungen in Acetonitril bei einer Anregungswellenlänge von 365 nm zeigen (Abbildung 3d). Ligand **3** zeigt eine starke gelbgrüne Fluoreszenz, wogegen die Emissionen von **4** und **5** blauverschoben sind. Im Gegensatz zu den Liganden zeigen die entsprechenden Koordinationskäfige keine Emission, vermutlich wegen der Fluoreszenzlösung durch die Metallkationen.

Einkristalle des nichtoxigenierten Doppelkäfigs **6**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonitril-Lösung von **6** erhalten werden. In der D_4 -symmetrischen Struktur des Doppelkäfigs befinden sich drei Taschen, die mit BF_4^- -Anionen gefüllt sind (Abbildung 4a). Zwei der restlichen BF_4^- -Anionen nehmen die Positionen neben den äußeren Flächen der beiden terminalen Palladiumkationen ein. Die verbleibenden drei BF_4^- -Anionen befinden sich in den

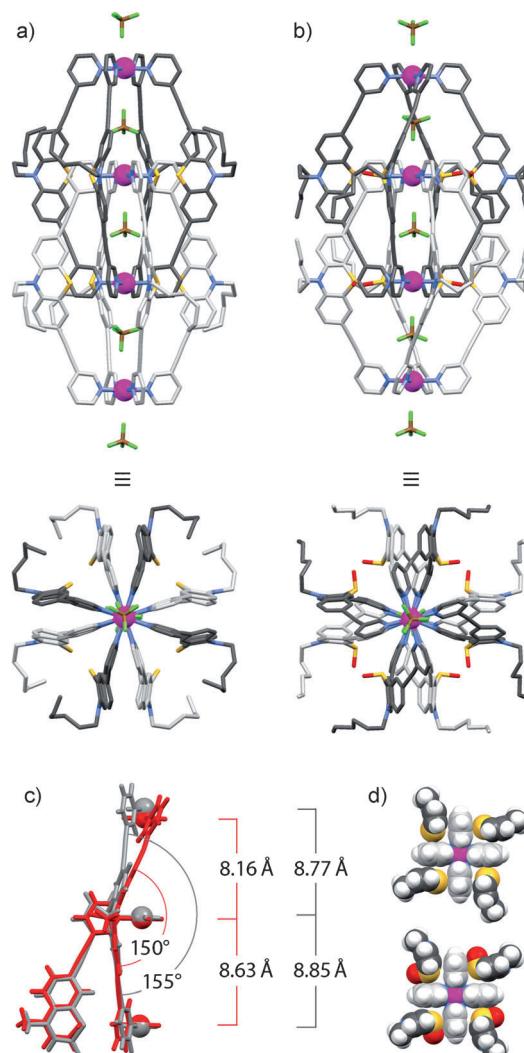


Abbildung 4. Einkristallstrukturen der Doppelkäfige a) **6** und b) **7**. c) Partielle Überlagerung der Strukturen von **6** (grau) und **7** (rot), die die Änderungen in der Ligandstruktur und den Pd-Pd-Abständen hervorhebt. d) Draufsicht (Kalottenmodell) auf die innere Pd(Pyridin)₄-Ebene von **6** (oben) und **7** (unten). (C: grau, N: blau, O: rot, S: gelb, B: braun, F: grün, Pd: pink).

Kanälen, die sich durch die Festkörperstruktur ziehen (siehe die Hintergrundinformationen). Die beobachtete Doppelkäfigstruktur ist vergleichbar mit der Struktur des von uns kürzlich publizierten Dibenzosuberon-Doppelkäfigs.^[24]

Überraschenderweise stellte sich heraus, dass eine zweimonatige Exposition der Einkristalle von Verbindung **6** an Luft in einer Monoxygenierung aller acht Phenothiazinrückgrate resultiert und damit vermutlich in einer Kristall-zu-Kristall-Umwandlung die Verbindung **7** liefert (Abbildung 4b). ESI-massenspektrometrische Analyse einer Lösung der kristallinen Verbindung **7** in Acetonitril bestätigte die Identität bezüglich der molekularen Zusammensetzung mit derjenigen Verbindung, die ausgehend von Ligand **4** erhalten wurde.

Für Verbindung **7**, hervorgegangen aus der Oxidation des Einkristalls, wurde ebenfalls die Existenz einer Mischung von Diastereomeren in Erwägung gezogen, wie es bei der Syn-

these in Lösung ausgehend von Ligand **4** der Fall war. Jedoch zeigte die durch Festkörperoxidation erhaltene, kristalline Verbindung **7** die Bildung von nur einem, hochsymmetrischen Isomer. Abbildung 4b zeigt dies als Ergebnis der Einkristallstrukturanalyse: Alle acht Phenothiazine tragen einen von der zentralen Pd_4 -Achse weg zeigenden Sauerstoffsubstituenten in einer pseudo-axialen Position. Der Rotationssinn der Sauerstoffsubstituenten in Blickrichtung entlang der Pd_4 -Achse folgt innerhalb einer $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4]$ -Untereinheit dem Uhrzeigersinn, in der anderen ist der dem Uhrzeigersinn entgegen gerichtet. Sehr interessant ist die Tatsache, dass sich die molekularen Strukturen von **6** und **7** durchaus voneinander unterscheiden. Die Abwinklung des Phenothiazinsystems (der Winkel zwischen den beiden Benzolringebenen) verkleinert sich durch die Monoxygenierung von 155° auf 150° , was innerhalb der beiden $[\text{Pd}_2\mathbf{L}_4]$ -Untereinheiten zur Abnahme des Pd-Pd -Abstandes um 5 % führt (von 17.62 \AA in $[\text{Pd}_2\mathbf{3}_4]$ auf 16.79 \AA in $[\text{Pd}_2\mathbf{4}_4]$; Abbildung 4c). Das Schrumpfen der interpenetrierten Doppelkäfigstruktur beeinflusst insbesondere die äußeren Taschen, wobei der Abstand zwischen dem inneren und dem benachbarten äußeren Pd -Kation um 7 % von 8.77 \AA in **6** auf 8.16 \AA in **7** abnimmt (Abbildung 4c). Interessant ist zudem ein Vergleich der Positionen der interpenetrierenden Ligandrückgrade in **6** und **7**, welche sich in Höhe der Ebenen der inneren $\text{Pd}(\text{Pyridin})_4$ -Komplexe befinden (Abbildung 4d). In beiden Strukturen sind die vier Pyridinringe nahezu senkrecht zu der quadratisch-planaren $\text{Pd}(\text{N})_4$ -Koordinationssphäre angeordnet. Im Modell zeigt die raumfüllende Draufsicht, dass die Phenothiazinreste der interpenetrierenden Liganden durch die Lücken zwischen den Pyridinringen führen. In beiden Fällen zeigen die Schwefelatome auf die Pyridinringflächen (der Abstand zwischen dem Schwefel und der nächst näheren Ringebene beträgt 3.44 \AA in **6** und 3.42 \AA in **7**). Da die Sauerstoffsubstituenten an den Schwefelatomen in **7** genug Platz finden um die pseudo-axialen Positionen im Phenothiazinsystem zu besetzen, sind sich die Strukturen von **6** und **7** bezüglich der inneren $\text{Pd}(\text{Pyridin})_4$ -Ebene überraschend ähnlich. Dies muss anders sein für das dioxygenierte Derivat **8**, da hier jedes Schwefelatom einen zusätzlichen Sauerstoffsubstituenten trägt. Eine DFT-Optimierung der Geometrie von **8** stützt diese Vermutung (siehe die Hintergrundinformation).

Im Anschluss haben wir versucht Doppelkäfig **6** in derselben Weise wie Ligand **3** durch Verwendung einer Suspension von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 zu oxidieren. Die Beobachtung des Oxidationsprozesses mittels ESI-Massenpektrometrie zeigte eine stufenweise Oxidation, welche nach 2 h Reaktionszeit in der Bildung von **7** in Form seines Nitratals resultierte. Die Oxidation endete hierbei nicht beim monoxygenierten Produkt **7**, sondern lieferte je nach Reaktionszeit höher oxidierte Spezies bis zu Doppelkäfig **8** mit 16 Sauerstoffsubstituenten (siehe die Hintergrundinformationen).

Die nichttriviale Peakverteilung, die während dieser Reaktionen beobachtet wurde (kooperative Bildung von **7** und die weitere Oxygenierung zu **8** in Zweierschritten; siehe die Hintergrundinformationen), weist darauf hin, dass der Prozess vorzugsweise einem Mechanismus folgt, der stark von der strukturellen und elektronischen Kommunikation zwis-

schen den Phenothiazineinheiten innerhalb der eng gepackten Doppelkäfigarchitektur abhängt. Um mehr Einblick in das unterschiedliche Redoxverhalten von Ligand **3** und Doppelkäfig **6** zu erhalten, wurden deren Acetonitril-Lösungen zunächst mit dem Oxidationsmittel $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Bipyridin})_3]^{3+}$ titriert, um die Radikalspezies $[\mathbf{3}]^{*+}$ und $[\mathbf{6}]^{8+}$ zu erhalten. Letztere wurden in einer nachfolgenden Reaktion mit Wasser umgesetzt. Wie in Abbildung 5 gezeigt, hydrolysiert

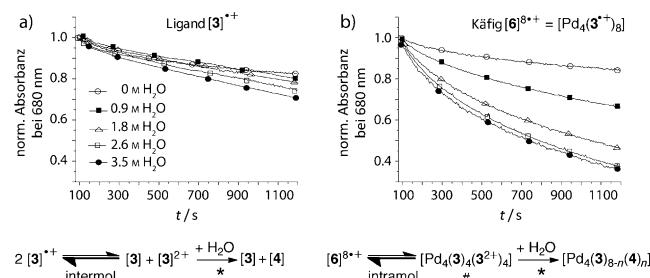


Abbildung 5. Zeitliche Entwicklung der Radikalkationen-Absorptionsbande bei 680 nm von a) $[\mathbf{3}]^{*+}$ und b) $[\mathbf{6}]^{8+}$ in Anwesenheit von verschiedenen Mengen an Wasser und vorgeschlagener Mechanismus zur Erklärung der beobachteten Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten (298 K, N_2 -Atmosphäre, Konzentration: 0.08 mm bezogen auf **3**, Lösungsmittel: Acetonitril, Oxidationsmittel: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Bipyridin})_3](\text{PF}_6)_3$, Zugabe des Oxidationsmittels bei $t = 0 \text{ s}$, Zugabe von Wasser bei $t = 100 \text{ s}$; * vermutlich parallel zu weiteren Radikalzersetzungspfaden; # formales Produkt einer vierfach-intramolekularen Disproportionierung).

$[\mathbf{6}]^{8+}$ viel schneller als $[\mathbf{3}]^{*+}$. Diese Beobachtung schreiben wir der Möglichkeit des Doppelkäfigs zu, in einem intramolekularen und somit schnelleren Disproportionsweg Phenothiazin-Dikationen zu bilden, welche bekannte Intermediate in der Reaktion mit Wasser zur Bildung von Phenothiazin-5-oxid sind.^[15] Außerdem zeigte die ESI-massenspektrometrische Untersuchung der Hydrolyseprodukte $[\text{Pd}_4(\mathbf{3})_{8-n}(\mathbf{4})_n]$ ($0 \leq n \leq 8$) eine Abweichung des Signalmusters von der statistisch zu erwartenden Verteilung, was ebenfalls für die Bevorzugung eines intramolekularen Disproportionierungswege spricht. Die Verwendung von H_2^{18}O bestätigte, dass Wasser als Sauerstoffquelle wirkt (siehe die Hintergrundinformationen).

Wir haben hier eine Serie von drei hoch symmetrischen, interpenetrierten Koordinationskäfigen vorgestellt, die auf Phenothiazin und dessen Oxidationsprodukten basieren. Alle Käfige wurden in quantitativer Weise durch Selbstassemblierung der entsprechenden Liganden mit Palladium(II)-Kationen synthetisiert. Zudem konnten wir zeigen, dass die oxygenierten Käfigderivate **7** und **8** auch über eine direkte Oxidation des ursprünglichen Käfigs **6** in Anwesenheit von Wasser darstellbar sind. Im Vergleich zu Ligand **3**, spricht die Kinetik der Hydrolyse der oxidierten Spezies $[\mathbf{6}]^{8+}$ für eine Kommunikation der Redoxzentren innerhalb der Doppelkäfige, welche sich in einer beschleunigten, intramolekularen Disproportionierung äußert. Wir glauben, dass diese einfache Strategie zur eng gepackten Aggregation von acht redoxaktiven Verbindungen in Form einer supramolekularen Struktur zur Entwicklung von neuartigen, funktionellen Materialien

mit Anwendungen in Ladungstransport und -speicherung beitragen kann. Zurzeit werden die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften in An- und Abwesenheit von Wasser sowie die Anionenbindungeigenschaften dieser neuen Familie von interpenetrierten Koordinationskäfigen untersucht.

Experimentelles

Die Synthese der Liganden **3**, **4** und **5** ausgehend von 3,7-Dibrom-N-hexylphenothiazin (**2**) wird in den Hintergrundinformationen beschrieben. Die Käfige **6**, **7** und **8** wurden aus den entsprechenden Liganden durch Zugabe von 0.5 Äquiv. $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in Acetonitril erhalten. Die Oxidation des Käfigs **6** wurde durch Verwendung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 oder $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Bipyridin})_3](\text{PF}_6)_3$ in CD_3CN durchgeführt. Einzelne Kristalle geeignet für die Kristallstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **6** in Acetonitril erhalten. Die Kristalle von **7** wurden durch Aufbewahrung der Kristallprobe von **6** an Luft innerhalb von zwei Monaten erhalten. CCDC-904004 und -904005 enthalten 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.

Eingegangen am 26. März 2013

Online veröffentlicht am 23. Juli 2013

Stichwörter: Interpenetration · Käfigverbindungen · Phenothiazine · Redoxchemie · Supramolekulare Chemie

- [1] a) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509; b) S. J. Dalgarno, 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; d) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6810; e) T. K. Ronson, S. Zarra, S. P. Black, J. R. Nitschke, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2476.
- [2] G. H. Clever in *Molecules at Work* (Hrsg.: B. Pignataro), Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [3] 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. Llinares, 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; f) G. H. Clever, W. Kawamura, M. Shionoya, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4689; g) G. H. Clever, W. Kawamura, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2606.
- [4] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, 324, 1697.
- [5] a) P. Mal, D. Schultz, K. Beyeh, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8421; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8297; b) F. Schmitt, J. Freudenreich, N. P. E. Barry, L. Juillerat-Jeanneret, G. Süss-Fink, B. Therrien, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 754; c) Z. Ma, B. Moulton, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1623; d) J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 778.
- [6] a) M. Ziegler, J. Brumaghim, K. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4119; b) D. Fiedler, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 745; c) M. Kawano, Y. Kobayashi, T. Ozeki, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6558; d) C.-Y. Gao, L. Zhao, M.-X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 824.
- [7] 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.
- [8] a) J. K. Klosterman, M. Iwamura, T. Tahara, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9478; b) M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1319.
- [9] a) T. Hasobe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 44; b) P. A. Troshin, N. S. Sariciftci in *Supramolecular Chemistry—From Molecules to Nanomaterials* (Hrsg.: P. A. Gale, J. W. Steed), Wiley, Chichester, **2012**.
- [10] R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 4556; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4378.
- [11] S. Bivaud, J.-Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, S. Goeb, M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11968.
- [12] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC, London, **2009**.
- [13] M. J. Ohlow, B. Moosmann, *Drug Discovery Today* **2011**, 16, 119.
- [14] T. Manju, N. Manoj, A. M. Braun, E. Oliveros, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 1744.
- [15] E. E. Bancroft, J. E. Pemberton, H. N. Blount, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 2557.
- [16] a) D. G. McCafferty, D. A. Friesen, E. Danielson, C. G. Wall, M. J. Saderholm, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 8200; b) M. Borgström, O. Johansson, R. Lomoth, H. B. Baudin, S. Wallin, L. Sun, B. Åkermark, L. Hammarström, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5173; c) E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasilewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5577; d) H. Tian, X. Yang, R. Chen, Y. Pan, L. Li, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2007**, 3741; e) K. Kawai, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 2144; f) M. Marszalek, S. Nagane, A. Ichake, R. Humphry-Baker, V. Paul, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 889; g) P. K. Poddutoori, A. S. D. Sandanayaka, N. Zarrabi, T. Hasobe, O. Ito, A. van der Est, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 709.
- [17] V. Balzani, M. Clemente-Leon, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 1178.
- [18] a) C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A288; b) *Lithium-Ion Batteries: Advanced Materials and Technologies* (Hrsg.: X. Yuan, H. Liu, J. Zhang), CRC, Boca Raton, **2011**.
- [19] a) C. S. Krämer, T. J. J. Müller, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3534; b) M. Hauck, J. Schönhaber, A. J. Zucchero, K. I. Hardcastle, T. J. J. Müller, U. H. F. Bunz, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6714; c) M. Sailer, A. W. Franz, T. J. J. Müller, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2602.
- [20] K. Memminger, T. Oeser, T. J. J. Müller, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2797.
- [21] Für andere Beispiele von Oligophenothiazinen siehe: T. Okamoto, M. Kuratsu, M. Kozaki, K. Hirotsu, A. Ichimura, T. Matsushita, K. Okada, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3493; für andere Beispiele von metallverbundenen Ringen basierend auf Phenothiazin siehe: D. Li, X. Tian, G. Hu, Q. Zhang, P. Wang, P. Sun, H.

- Zhou, X. Meng, J. Yang, J. Wu, B. Jin, S. Zhang, X. Tao, Y. Tian, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7997.
- [22] a) 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; b) R. S. Forgan, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5434; c) J.-F. Ayme, J. E. Beves, C. J. Campbell, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1700; d) 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] a) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2009**; b) H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3924.
- [24] a) 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; b) J. M. Dieterich, G. H. Clever, R. A. Mata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12746.
- [25] S. Freye, R. Michel, D. Stalke, M. Pawliczek, H. Frauendorf, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8476.
- [26] a) M. Fukuda, R. Sekiya, R. Kuroda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 718; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 706; b) R. Sekiya, M. Fukuda, R. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10987.
- [27] L. Găină, A. Csámpai, G. Túró, T. Lovász, V. Zsoldos-Mády, I. A. Silberg, P. Sohár, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4375.
- [28] Q. Wang, L. Yang, Z. Xu, Y. Sun, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, o1978.
- [29] DFT-Rechnungen in der Gasphase (B3LYP/6-311++G(d,p)) an 10-Methyl-10*H*-phenothiazin-5-oxid ergab einen Energieunterschied von 2 kJ mol⁻¹ zwischen dem pseudo-axialen und äquatorialen Isomer und eine Ringflip-Barriere von 22 kJ mol⁻¹.
- [30] T. Ishihara, H. Kakuta, H. Moritani, T. Ugawa, I. Yanagisawa, *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, *52*, 1204.