

Enantiomerenreine $[M_6L_{12}]$ - oder $[M_{12}L_{24}]$ -Polyeder aus flexiblen Bis(pyridin)-Liganden**

Christoph Gütz, Rainer Hovorka, Christoph Klein, Qian-Qian Jiang, Christoph Bannwarth, Marianne Engeser, Carsten Schmuck, Wilfried Assenmacher, Werner Mader, Filip Topić, Kari Rissanen, Stefan Grimme und Arne Lützen*

Professor Karl Heinz Dötz zum 70. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die koordinationsgetriebene Selbstorganisation ist eine der leistungsfähigsten Strategien zum Aufbau nanometergroßer diskreter (*supra*)-molekularer Aggregate. Hier berichten wir über die Verwendung von zwei konstitutionsisomeren Bis(pyridin)-Liganden auf der Basis von BINOL zu diesem Zweck. Je nach Substitutionsmuster des BINOL-Gerüsts bilden sich bei der Koordination an Pd^{II} -Ionen enantiomerenreine, *endo*- oder *exo*-funktionalisierte sechs- oder zwölfkernige metallosupramolekulare Polyeder mit einem chiralen Gerüst. Die Aggregate wurden mittels NMR, MS, DLS, TEM und EELS sowie ECD charakterisiert. Die außergewöhnlich hohen molaren Circular dichroismen der Komplexe konnten durch den Vergleich experimenteller ECD-Daten mit simulierten Daten (vereinfachte Tamm-Danoff-Näherung zur zeitabhängigen DFT) nachvollzogen werden. Hervorzuheben ist ferner, dass die Selbstorganisationsprozesse vollständig selektiv im Sinne einer „narzistischen“ Selbsterkennung ablaufen, obwohl die Liganden ein hohes Maß an Rotationsfreiheit um die zentrale Aryl-Aryl-Bindung aufweisen.

Die koordinationsgetriebene Selbstorganisation hat sich als eine der besten Strategien zum Aufbau von diskreten (*supra*)-molekularen Aggregaten im Größenbereich von 1–10 nm erwiesen.^[1] Dabei ergeben sich hochsymmetrische metallorganische Polygone und Polyeder aus der Kombination von hochgradig direktionale verbrückenden organischen Liganden und geometrisch vorfixierten Metallzentren. Unter der großen Vielfalt unterschiedlicher Kombinationen von Metallzentren und Liganden, die bislang für diesen Zweck benutzt worden sind,^[1] hat sich die Kombination aus Palladium-

oder Platinzentren und Liganden mit Pyridingruppen als besonders erfolgreiches Koordinationsmotiv in der supramolekularen Chemie etabliert.^[2] So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Verwendung von tetravalenten Pd^{II} - oder Pt^{II} -Akzeptoren und rigiden ditopen verbrückenden N-Donorliganden einen sehr verlässlichen Zugang zu dreidimensionalen $[M_nL_{2n}]$ -Aggregaten bietet,^[3–8] wobei n zwischen 2 und sogar 24 variieren kann. Dabei macht man sich zunutze, dass im Allgemeinen das kleinstmögliche Aggregat gebildet wird, bei dem alle Koordinationsstellen an den Metallzentren und den Liganden besetzt sind und das dabei nicht zu viel sterische Spannung erfährt. Betrachtet man unter diesen Aspekten die Beispiele von Fujita und Mitarbeitern, so hängt das Resultat eines solchen Selbstorganisationsprozesses im Hinblick auf die Zusammensetzung und die Größe des gebildeten Aggregats in kritischer Weise vom Krümmungswinkel des verbrückenden Liganden ab.^[6–8] Dabei ist dieser Ansatz aber nicht nur konzeptionell interessant, sondern auch wegen der vielfältigen Anwendungen sehr attraktiv, da man bei der Verwendung von funktionalisierten Liganden zu *endo*- oder *exo*-funktionalisierten Aggregaten mit interessanten Eigenschaften gelangen kann.^[9,10]

Was bislang noch nicht realisiert werden konnte, ist die Konstruktion eines metallosupramolekularen Aggregats mit sechs oder mehr Palladium- oder Platinatomen, das aus einem inhärent chiralen Liganden gebildet wird und folglich ein chirales sphärisches metallosupramolekulares Gerüst aufweist und nicht aus einer achiralen Sphäre mit *exo*- oder *endo*-ständigen chiralen Gruppen besteht.^[9d,h,j,10a–c] Wir haben uns daher entschlossen, zwei konstitutionsisomere Bis(bipyridin)-Liganden **1** und **2** mit einem chiralen 2,2'-Dihydroxy-1,1'-bi-

[*] Dr. C. Gütz, Dipl.-Chem. R. Hovorka, M. Sc. C. Klein, Prof. Dr. A. Lützen
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
E-Mail: arne.luetzen@uni-bonn.de

Dr. M. Engeser
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)

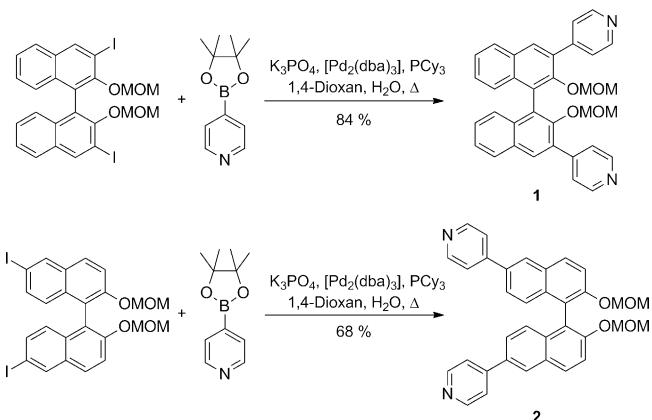
M. Sc. Q.-Q. Jiang, Prof. Dr. C. Schmuck
Institut für Organische Chemie, Universität Duisburg-Essen
Universitätsstraße 7, 45117 Essen (Deutschland)

M. Sc. C. Bannwarth, Prof. Dr. S. Grimme
Mulliken Center for Theoretical Chemistry, Universität Bonn
Beringstraße 4, 53115 Bonn (Deutschland)

Dr. W. Assenmacher, Prof. Dr. W. Mader
Institut für Anorganische Chemie, Universität Bonn
Römerstraße 164, 53117 Bonn (Deutschland)

M. Sc. F. Topić, Prof. Dr. K. Rissanen
Department of Chemistry, Nanoscience Center, University of Jyväskylä (Finnland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG (SFB 624 und 813) und der Finnischen Akademie (K.R.; 265328 und 263256) unterstützt.
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201308651> zu finden.



Schema 1. Synthese der optisch reinen Liganden **1** und **2**. dba = Dibenzylidenacetone; MOM = Methoxymethyl; Cy = Cyclohexyl.

naphthal(BINOL)-Gerüst jeweils in enantiomerenreiner und racemischer Form herzustellen und deren Selbstorganisation zu metallorganischen $[M_nL_{2n}]$ -Polyedern durch die Koordination an $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ zu untersuchen. Da der Krümmungswinkel dieser Liganden $\geq 90^\circ$ ist, erwarteten wir die Bildung von metallosupramolekularen Aggregaten mit mindestens sechs Metallatomen. Dabei gilt es jedoch zu berücksichtigen, dass BINOL-Derivate durch die in einem gewissen Rahmen nahezu ungehinderte Rotation um die Aryl-Aryl-Bindung viele verschiedene Konformationen einnehmen können. Es war daher ein weiteres Ziel dieser Studie herauszufinden, wie sich diese konformativale Flexibilität auf die Selektivität der Selbstorganisationsprozesse in Bezug auf die Zusammensetzung der Aggregate auswirkt.

Die Synthese der chiralen Liganden geht von (*M*)- oder (*P*)-3,3'- oder -6,6'-diiod-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthyl aus, die zuvor nach bekannten Verfahren hergestellt wurden.^[11] Aus diesen Verbindungen konnten die Zielverbindungen in guten Ausbeuten (66–84%) über Suzuki-Kreuzkupplungen hergestellt werden (Schema 1).^[12]

Die enantiomerenreinen Liganden wurden dann im Verhältnis 2:1 mit $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ in DMSO oder Acetonitril gemischt und für 3 h auf 80 °C erhitzt. Die resultierenden mehrkernigen Komplexe wurden mittels NMR- und ECD-Spektroskopie (ECD = elektronischer Circularidchroismus), Massenspektrometrie und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen untersucht.

In den ^1H -NMR-Spektren (Abbildung 1) beobachteten wir in beiden Fällen stark verschobene Signalsätze, die dieselbe Symmetrie aufwiesen wie die Spektren der freien Liganden. Dies deutet auf die Bildung symmetrischer Koordinationsverbindungen hin. Zwar war in beiden Fällen eine Verbreiterung der Signale zu beobachten, doch diese war insbesondere im Fall der Komplexe von Ligand **1** nur sehr gering, was auf die Bildung diskreter Spezies hinweist. Vergleicht man beide Spektren allerdings mit ähnlichen literaturbekannten $[M_6L_{12}]$ - oder noch größeren Aggregaten, erscheint auch die stärkere Verbreiterung der Signale im Spektrum der Komplexe aus Ligand **2** noch im Einklang mit der Annahme diskreter mehrkerniger Aggregate zu sein.

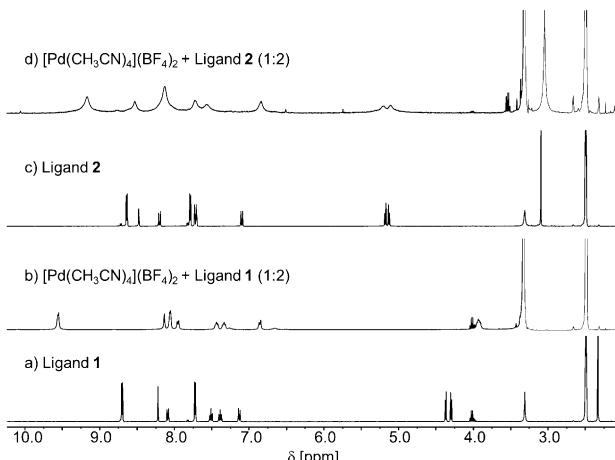


Abbildung 1. ^1H -NMR-Spektren (400.1 MHz in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 293 K) von a) **1**, b) einer 2:1-Mischung von **1** und $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$, c) **2** und d) einer 2:1-Mischung von **2** und $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$.

Um weitere Beweise für die Bildung der postulierten großen Aggregate zu sammeln, führten wir als nächstes 2D- ^1H -DOSY-Experimente durch und verglichen die erhaltenen Ergebnisse mit den theoretisch berechneten Größen möglicher Komplexe. Für den Komplex aus Ligand **1** ermittelten wir Diffusionskoeffizienten von $D = 6.00 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (Abbildung 2) und $D = 4.29 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ (Hintergrundinformationen). Nach der Stokes-Einstein-Gleichung lässt sich daraus auf ein Objekt mit einem Radius zwischen 13.0 und 15.1 Å schließen. Diese Größe passt sehr gut zu den Abmessungen der berechneten würfelförmigen Struktur eines $[\text{Pd}_6(\mathbf{1})_{12}](BF_4)_{12}$ -Aggregats von $10.5 < r_{\text{ber.}} < 16.2 \text{ Å}$.

Die DOSY-Spektren (siehe Hintergrundinformationen) des Pd^{II} -Komplexes von Ligand **2** ergaben allerdings signifikant geringere Diffusionskoeffizienten von $D = 3.29 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ und $D = 2.04 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ in $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$, die beide auf ein beträchtlich größeres Objekt mit einem hydrodynamischen Radius von $r_H = 27.6 \text{ Å}$

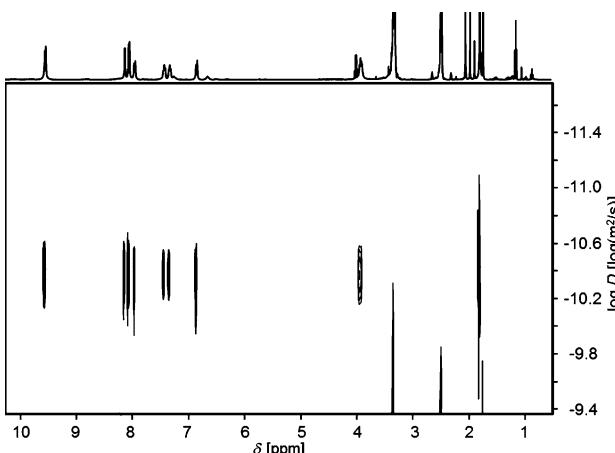


Abbildung 2. 2D- ^1H -DOSY-NMR-Spektrum (500.1 MHz in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ bei 293 K) des Pd^{II} -Komplexes von Ligand **1**.

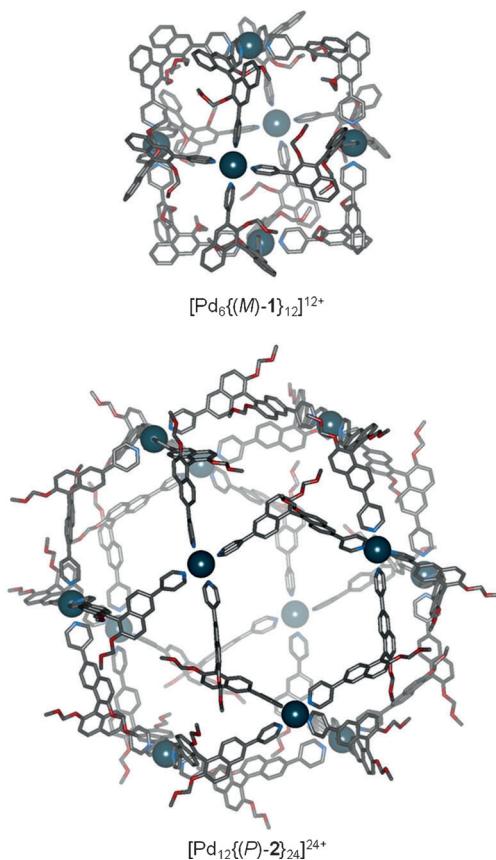


Abbildung 3. DFT-optimierte Strukturen der O-symmetrischen Komplexe $[\text{Pd}_6\{(\text{M})-\text{1}\}]_{12}^{12+}$ (oben) und $[\text{Pd}_{12}\{(\text{P})-\text{2}\}]_{24}^{24+}$. Farbcodierung: petroly blau Pd, rot O, blau N, grau C; Wasserstoffatome sind der Übersicht halber weggelassen.

hindeuten. Solch eine Größe stimmt gut mit der berechneten Größe eines fast sphärischen $[\text{Pd}_{12}(\text{2})_{24}](\text{BF}_4)_{24}$ -Aggregats des Liganden **2** ($r_{\text{ber.}} = 26.7 \text{ \AA}$) überein. Die berechneten Strukturen beider Aggregate sind in Abbildung 3 gezeigt.

Beide Strukturen wurden unter Annahme von *O*-Symmetrie auf dispersions- und geometrisch „counterpoise“-korrigiertem DFT-Niveau unter Anwendung des PBE-Funktionalen und des def2-SV(P)-Basissatz optimiert.^[14] Die Optimierungen wurden mit dem Turbomole-Programmpaket^[15] unter Anwendung des COSMO-Solvationsmodells ($\epsilon = 35.7$) durchgeführt.^[16] Im Folgenden bezeichnen wir dieses Niveau zur Geometrieoptimierung als PBE-D3-gCP/def2-SV(P) (siehe Hintergrundinformationen für weitere Details).

Um weitere Belege für die Zusammensetzung unserer Aggregate zu erhalten, nahmen wir als nächstes Elektrospray-Ionisations(ESI)-Massenspektren der beiden Komplexe auf. Leider gelang es uns dabei nicht, ein unter normalen Bedingungen aufgenommenes ESI-MS zu erhalten, das ein Ion eines intakten metallosupramolekularen Aggregats von Ligand **2** mit gut aufgelöstem Isotopenmuster zeigt.^[17]

Für den Komplex aus Ligand **1** konnten wir allerdings ein ESI-Spektrum aufnehmen, das die Existenz des sechsatomigen Komplexes eindeutig anhand der Detektion entsprechender Ionen in sechs unterschiedlichen Ladungszuständen mit

unterschiedlich vielen Gegenionen belegt, was unsere NMR-Ergebnisse bestätigt (Abbildung 4). Tatsächlich ist dieses Spektrum eines der ersten ESI-Massenspektren eines so großen mehrkernigen Komplexes, das unter normalen Bedingungen ohne die Anwendung von Cold-Spray-Ionisierung erhalten wurde.

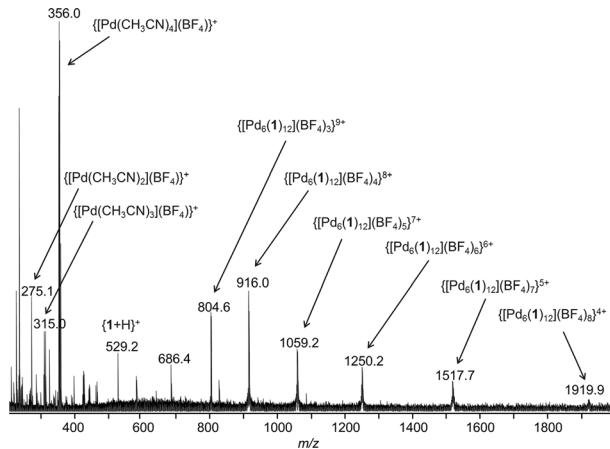


Abbildung 4. Positives ESI-MS-Spektrum einer Lösung von $[\text{Pd}_6(\text{1})_{12}] \cdot (\text{BF}_4)_{12}$ in Acetonitril.

Zusätzliche experimentelle Belege für die Größe nanoskopischer Objekte in Lösung können mittels DLS erhalten werden.^[18] Die DLS-Experimente bestätigten die Resultate der DOSY-NMR- und ESI-MS-Untersuchungen unserer beiden Komplexe und lieferten so weitere unabhängige Beweise für die Größe und damit auch die Zusammensetzung der Aggregate (siehe Hintergrundinformationen). Dies gilt umso mehr auch deswegen, weil wir die Anwendbarkeit dieser Methoden anhand der erfolgreichen Charakterisierung eines bekannten $[\text{M}_{12}\text{L}_{24}]$ -Aggregats von Fujita et al. als weitere Referenz demonstrieren konnten.^[19]

Wir konnten auch einige wohlgeformte Kristalle unserer Komplexe züchten, doch die Intensität der Röntgenbeugungsmuster war wegen der sehr großen Hohlräume in den Kristallen, die mit ungeordneten Anionen und Lösungsmittelmolekülen gefüllt sind, leider so gering, dass wir nicht einmal die Elementarzellen ermitteln konnten.^[20]

Aus diesem Grund führten wir TEM-Messungen durch, um unsere metallosupramolekularen Polyeder zu visualisieren. Dazu präparierten wir Proben der Aggregate auf einer auf einem Kupfergitter aufgebrachten perforierten Kohlenstofffolie, indem wir das Gitter mit den Komplexlösungen benetzten. Kurz darauf aufgenommene TEM-Hellfeldaufnahmen der getrockneten Proben zeigten schwach kontrastierte Partikel, die in dünnen Filmen eingebettet sind, die bei der Trocknung der Proben entstehen (Abbildung 5). Berücksichtigt man die Tatsache, dass die metallosupramolekularen Polyeder nur sechs bzw. zwölf Palladiumatome enthalten, waren solch schwach kontrastierende Objekte zu erwarten. Die Größen dieser Partikel von ungefähr 3 bzw. 5 nm entsprechen den Größen der sechs- und zwölfkernigen $[\text{Pd}_6(\text{1})_{12}]$ - und $[\text{Pd}_{12}(\text{2})_{24}]$ -Komplexe sehr gut.

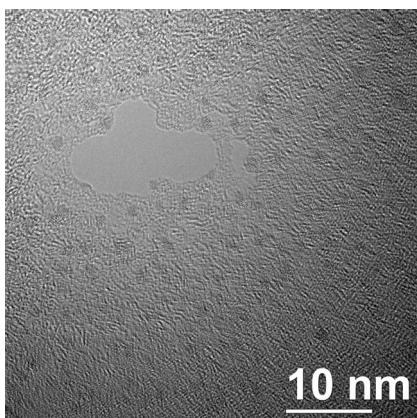


Abbildung 5. TEM-Aufnahme von $[Pd_6(1)_{12}]$ -Komplexen.

Setzt man die Proben für längere Zeit dem Elektronenstrahl aus, so zerfällt der Film und kann die Aggregate nicht länger schützen. Man beobachtet dann innerhalb weniger Minuten eine Reduktion der Palladium(II)-Komplexe zu kristallinen Palladium(0)-Nanopartikeln (siehe Hintergrundinformationen). Dieser Effekt wurde auch schon für andere Palladiumkomplexe unter den Bedingungen einer TEM-Messung beschrieben.^[21]

Um nochmals abzusichern, dass es sich bei den in Abbildung 5 gezeigten Partikeln tatsächlich um Palladiumkomplexe handelt, nahmen wir außerdem EELS-Spektren auf (EELS = Elektronenenergieverlustspektroskopie), die die charakteristischen Ionisierungskanten für Palladium, Bor und Fluor neben denen von Sauerstoff, Stickstoff und dem omnipräsensten Kohlenstoff zeigen (siehe Hintergrundinformationen).

Alle diese Resultate, die wir mit unterschiedlichen komplementären Methoden erhalten haben, belegen eindeutig die selektive Bildung von zwei verschiedenen metallosupramolekularen Polyedern aus den konstitutionsisomeren Liganden **1** und **2**. Dies ist deswegen besonders interessant, weil beide Liganden eine in weitem Umfang relativ frei drehbare Aryl-Aryl-Bindung enthalten, die beiden Verbindungen erlaubt, die relative Orientierung der beiden Naphthylgruppen merklich zu verändern. Nichtsdestotrotz scheint es, als wenn der 6,6'-disubstituierte Ligand **2** eine Konformation mit einem nominell größeren Krümmungswinkel zwischen den beiden koordinierenden Pyridinresten einnimmt als die konkavere Struktur des 3,3'-disubstituierten **1**. Offensichtlich muss dieser Unterschied substanziell sein, denn wir beobachten in beiden Fällen eine vollständig grösenselektive Selbstorganisation. Um dies Phänomen weitergehend zu studieren, untersuchten wir als nächstes das Verhalten einer 1:1:1-Mischung von $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$, (*P*)-**1** und (*P*)-**2**.^[22] Interessanterweise offenbarte das 1H -NMR-Spektrum der äquilibrierten Mischung (3 h bei 80 °C in $[D_6]DMSO$) die vollständig selektive Bildung der zwei homoleptischen Komplexe $[Pd_6(1)_{12}](BF_4)_{12}$ und $[Pd_{12}(2)_{24}](BF_4)_{24}$ ohne ein Anzeichen von gemischten Spezies. Daraus folgt, dass der Selbstorganisationsprozess unter vollständiger Selbstsortierung im Sinne einer „narzistischen“ Selbsterkennung abläuft.^[23]

Abschließend widmeten wir uns auch noch der ECD-spektroskopischen Charakterisierung (Abbildung 6 und Hintergrundinformationen), da unsere Aggregate die ersten metallosupramolekularen Polyeder dieser Art mit einem enantiomerenreinen *O*-symmetrischen Skelett sind. Neben einigen neuen Banden, die aus der Bildung der Metall-Ligand-Bindungen resultieren, fällt auf, dass die Intensitäten der Banden beträchtlich größer sind als die Summe der Intensitäten von 12 bzw. 24 Banden der freien Liganden. Unseres Wissens nach zeigen die ECD-Spektren unserer Aggregate so die höchsten $\Delta\epsilon$ -Werte (bis zu $4000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die jemals für eine wohldefinierte molekulare Einheit gemessen wurden. Offensichtlich ändert sich bei der Bildung der Komplexe die relative Orientierung der Chromophore und wird in den metallosupramolekularen Komplexen geordneter, was wiederum ein exzellenter Hinweis auf die Bildung von strukturell sehr gut definierten Aggregaten ist. Interessanterweise ist dieser Effekt bei dem kleineren Aggregat stärker ausgeprägt, was darauf hindeutet, dass die konformativen Änderungen der Binaphthyleinheit in **1** stärker ausgeprägt sind als in **2**. Dies wird durch den Vergleich der berechneten Diederwinkel zwischen den beiden Naphthyl-

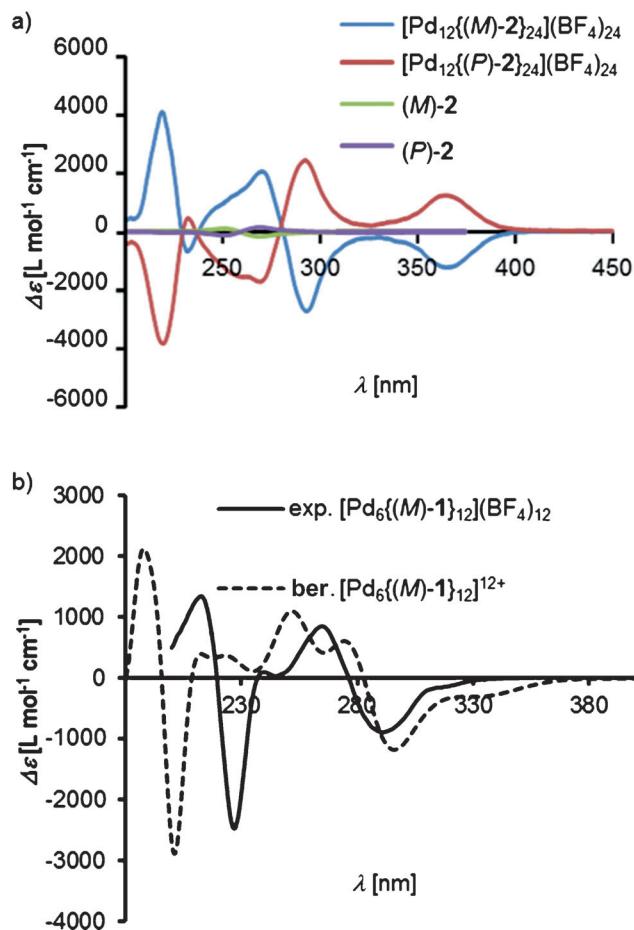


Abbildung 6. a) ECD-Spektren der enantiomerenreinen Komplexe der Liganden **2** im Vergleich zu denen von (*M*)- und (*P*)-**2** in Acetonitril (eine größere Darstellung der Spektren der Liganden findet sich in den Hintergrundinformationen). b) Experimentelle und berechnete ECD-Spektren von $[Pd_6\{(M)-1\}_{12}](BF_4)_{12}$ in Acetonitril.

gruppen in den freien Liganden **1** und **2** und in ihren Metallkomplexen bestätigt (siehe Hintergrundinformationen).

Um unsere strukturelle Zuordnung noch weiter abzusichern, führten wir noch eine theoretische Studie auf Hybrid-DFT-Niveau durch, um die ECD-Spektren der $[Pd_6\{M\}-\mathbf{1}]_{12}^{12+}$ - und $[Pd_{12}\{(P)-\mathbf{2}\}_{24}]^{24+}$ -Kationen zu berechnen. Diese hochgeladenen kationischen Komplexe enthalten 822 bzw. 1644 Atome und stellen damit die größten Systeme dieser Art dar, die jemals auf so einem hohen „First-Principle“-Niveau untersucht wurden. Auch wenn die enorme Größe der Aggregate uns dazu zwang, bestimmte Näherungen bei der Behandlung mittels DFT zu machen (siehe Hintergrundinformationen), zeigen die berechneten Spektren unter Anwendung einer vereinfachten Tamm-Danoff-Näherung zur zeit-abhängigen DFT (sTDADFT)^[24] eine sehr gute Übereinstimmung im Hinblick auf die Lage und die absolute Intensität der individuellen Banden mit den experimentellen Spektren (siehe Abbildung 6b). Dabei ist die Blauverschiebung der Banden unterhalb von 250 nm eine Konsequenz verschiedener Effekte (verwendetes BHLYP-Hybridfunktional, unvollständiger Basissatz und unzureichende Berücksichtigung des Lösungsmittels; siehe Hintergrundinformationen für eine gründlichere Diskussion bzgl. der Geometrien und konformativen Effekte sowie für die UV/Vis- und CD-Spektren). Allerdings sind diese Abweichungen systematisch und akzeptabel in Anbetracht der Größe und Komplexität der Aggregate. Damit setzen diese sTDADFT-Rechnungen neue Maßstäbe dafür, was derzeit zur Berechnung von ECD-Spektren möglich ist. Auf diese Weise liefern sie einen weiteren Beweis für die Zusammensetzung und die Strukturen unserer Aggregate und die Selbstorganisation in Form eines einzelnen Enantiomers.

Zusammenfassend können wir konstatieren, dass BINOL-basierte Bis(pyridin)-Liganden bei der Umsetzung mit Pd^{II}-Ionen in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der BINOL-Einheit sechs- und zwölfkernige, enantiomerenreine metallosupramolekulare Polyeder mit einem chiralen Gerüst bilden. Trotz der relativ uneingeschränkten Drehbarkeit um die zentrale Aryl-Aryl-Bindung dieser Liganden erfolgen die Selbstorganisationsprozesse vollständig selektiv im Sinne einer „narzistischen“ Selbsterkennung. Dadurch sind wir in der Lage, *endo*- und *exo*-funktionalisierte chirale nanoskopische supramolekulare Objekte herzustellen, die außergewöhnlich hohe molare Circular dichroismen zeigen.

Eingegangen am 4. Oktober 2013
Online veröffentlicht am 22. Januar 2014

Stichwörter: CD-Spektroskopie · DFT-Rechnungen · Metallosupramolekulare Chemie · Selbstorganisation · Selbstsortierung

[1] Übersichten über metallosupramolekulare Aggregate: a) S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–908; b) B. J. Holliday, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2076–2097; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022–2043; c) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457–3498; d) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 759–771; e) S.-S. Sun, A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 170–191; f) F.

Würthner, C.-C. You, C. R. Saha-Möller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 133–146; g) H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 373–399; h) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369–378; i) A. Kaiser, P. Bäuerle, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 127–201; j) C.-C. You, R. Dobrawa, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *258*, 39–82; k) J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 103–112; l) I. G. Georgiev, L. R. MacGillivray, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1239–1248; m) M. A. Pitt, D. W. Johnson, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1441–1453; n) S. J. Lee, W. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 521–537; o) S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825–841; p) E. C. Constable, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 842–855; q) A. Kumara, S.-S. Suna, A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 922–939; r) C. R. K. Glasson, L. F. Lindoy, G. V. Meehan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 940–963; s) G. Aromí, P. Gamez, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 964–989; t) B. H. Northrop, H.-B. Yang, P. J. Stang, *Chem. Commun.* **2008**, 5896–5908; u) B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554–1563; v) Y.-F. Han, W.-G. Jia, W.-B. Yu, G.-X. Jin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3419–3434; w) S. De, K. Mahata, M. Schmittel, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1555–1575; x) M. J. Wiester, P. A. Ulmann, C. A. Mirkin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 118–142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 114–137.

- [2] Neuere Übersichten: a) M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2009**, 4487–4499; b) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470–3490; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418–3438; c) V. K. Jain, L. Jain, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2848–2903; d) D. Yoshizawa, M. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 609–618; e) Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349–358; f) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918; g) H. Amouri, C. Desmarets, J. Moussa, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2015–2041; h) N. B. Debata, D. Tripathy, D. K. Chand, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1831–1945.
- [3] Neuere Beispiele für die Selbstorganisation von $[M_3L_4]$ -Käfigen mit quadratisch-planaren Pd^{II}-Metallzentren: a) H. S. Sahoo, D. K. Chand, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7223–7225; b) D. Tripathy, A. K. Pal, G. S. Hanan, D. K. Chand, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11273–11275; c) P. Liao, B. W. Langloss, A. M. Johnson, E. R. Knudsen, F. S. Tham, R. R. Julian, R. J. Hooley, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4932–4934; d) A. M. Johnson, R. J. Hooley, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4671–4673; e) N. Kishi, Z. Li, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11438–11441; f) Z. Li, N. Kishi, K. Hasegawa, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8605–8607; g) Z. Li, N. Kishi, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8358–8365; h) S. Ø. Scott, E. L. Gavey, S. J. Lind, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12117–12124; i) G. H. Clever, W. Kawamura, M. Shionoya, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4689–4691; j) S. Freye, J. Hey, A. Torras-Galán, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2233–2237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2191–2194; k) G. H. Clever, W. Kawamura, S. Tashirao, M. Shiro, M. Shionoya, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2660–2663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2606–2609.
- [4] Beispiele für die Selbstorganisation von $[M_3L_6]$ - und $[M_4L_8]$ -Käfigen mit quadratisch-planaren Pd^{II}-Metallzentren: a) D. K. Chand, K. Biradha, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 82–90; b) K. Suzuki, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2877–2880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2819–2822.
- [5] Beispiel für die Selbstorganisation eines $[M_4L_8]$ -Käfigs mit quadratisch-planaren Pd^{II}-Metallzentren: D. K. Chand, M. Fujita, K. Biradha, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 2750–2756.

- [6] Beispiel für die Selbstorganisation eines $[M_6L_{12}]$ -Käfigs mit quadratisch-planaren Pd^{II} -Metallzentren: K. Suzuki, M. Tomi-naga, M. Kawano, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2009**, 1638–1640.
- [7] Beispiele für die Selbstorganisation von $[M_{12}L_{24}]$ -Käfigen mit quadratisch-planaren Pd^{II} -Metallzentren: a) M. Tominaga, K. Suzuki, M. Kawano, T. Kusukawa, T. Ozeki, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5739–5743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5621–5625; b) D. Fujita, A. Takahashi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13317–13319.
- [8] Beispiele für die Selbstorganisation von $[M_{24}L_{48}]$ -Käfigen mit quadratisch-planaren Pd^{II} -Metallzentren: a) Q.-F. Su, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144–1147; b) J. Bunzen, J. Iwasa, P. Bonakdarzadeh, E. Numata, K. Rissanen, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3215–3217; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3161–3163.
- [9] Beispiele für *endo*-funktionalisierte metallosupramolekulare Polyeder: a) S. Sota, J. Iida, K. Suzuki, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Science* **2006**, *313*, 1273–1276; b) T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1101–1103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1083–1085; c) T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5225–5228; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5133–5136; d) K. Suzuki, M. Kawano, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10652–10653; e) T. Kikuchi, T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Supramol. Chem.* **2008**, *20*, 81–94; f) K. Suzuki, J. Iida, S. Sato, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5864–5866; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5780–5782; g) S. Sato, Y. Ishido, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6064–6065; h) K. Suzuki, S. Sato, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 25–29; i) K. Suzuki, K. Takao, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2544–2545; j) K. Suzuki, K. Takao, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4960–4963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4858–4861.
- [10] Beispiele für *exo*-funktionalisierte metallosupramolekulare Polyeder: a) N. Kamiya, M. Tominaga, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3816–3817; b) M. Ikemi, T. Kikuchi, S. Matsumura, K. Shiba, S. Sato, M. Fujita, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 68–71; c) T. Kikuchi, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15930–15932; d) K. Takao, K. Suzuki, T. Ichijo, S. Sato, H. Asakura, K. Teramura, K. Kato, T. Ohba, T. Morita, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5995–5998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5893–5896.
- [11] a) C. Gütz, R. Hovorka, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10890–10894; b) H. Ishitani, M. Ueno, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8180–8186.
- [12] C. Gütz, R. Hovorka, C. Stobe, N. Struch, F. Topić, G. Schnakenburg, K. Rissanen, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, DOI: 10.1002/ejoc.20130134.
- [13] Man beachte, dass die würfelstumpfförmige Gestalt des $[Pd_6(1)_{12}]$ -Aggregats erheblich von der Form einer idealen Kugel abweicht. Aus diesem Grund haben wir den Abstand von zwei gegenüberliegenden Palladiumatomen einerseits und die Dis-
- tanz zwischen den zwei am weitesten voneinander entfernten Wasserstoffatomen zweier gegenüberliegender Naphthylgruppen andererseits als minimalen bzw. maximalen Abstand angegeben.
- [14] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465; b) H. Kruse, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 154101; c) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; Erratum: J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396; d) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [15] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; TURBOMOLE V6.5 2013, Eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, seit **2007**; erhältlich unter <http://www.turbomole.com>.
- [16] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [17] Wir konnten allerdings eine Serie von Fragmenten unseres Aggregats mit niedrigerem Molekulargewicht wie z.B. $\{[Pd_6(2)_{11}]F_6\}^{6+}$, $\{[Pd_7(2)_{12}](BF_4)_7\}^{7+}$, $\{[Pd_7(2)_{13}]F_7\}^{7+}$, $\{[Pd_8(2)_{15}]F_8\}^{8+}$, $\{[Pd_9(2)_{17}]F_9\}^{9+}$, or $\{[Pd_{11}(2)_{20}]F_{11}\}^{11+}$ beobachten (siehe Hintergrundinformationen).
- [18] J. Braun, K. Renggli, J. Razumovitch, C. Veber in *Dynamic Light Scattering in Supramolecular Materials Chemistry in Supramolecular Chemistry. From Molecules to Nanomaterials*, Vol. 2 (Hrsg.: P. A. Gale, J. W. Steed), Wiley, Chichester, **2012**, S. 411–424.
- [19] Man beachte, dass wir unsere analytische Methode am Beispiel der Charakterisierung eines von Fujitas metallosupramolekularen $[M_{12}L_{24}]$ -Aggregaten (siehe Lit. [7a]) erfolgreich validieren konnten, dessen Zusammensetzung durch verschiedene Analyseverfahren eindeutig belegt werden konnte. Tatsächlich bestätigen unsere DOSY-, ESI-MS- und DLS-Daten diese Resultate in hervorragender Weise (siehe Hintergrundinformationen).
- [20] Man beachte, dass die unbekannte Menge von Lösungsmittel-molekülen, die die Hohlräume unserer Polyeder füllen, belastbare Elementaranalysen unmöglich macht.
- [21] P. Lei, M. Hedlund, R. Lomoth, H. Rensmo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 26–27.
- [22] Wir haben auch die Stereoselektivität der Selbstorganisationsprozesse untersucht, indem wir unsere Liganden in racemischer Form eingesetzt haben. Dabei stellte sich allerdings heraus, dass diese Prozesse nicht diastereoselektiv im Sinne einer Selbstsortierung ablaufen, auch wenn die grundsätzliche stöchiometrische Zusammensetzung erhalten bleibt.
- [23] a) K. Osowska, O. Š. Miljanic, *Synlett* **2011**, 1643–1648; b) M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784–5814; c) M. Lal Saha, M. Schmittel, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4651–4684.
- [24] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 244104.