

# Ein enantiomerenreines metallocupramolekulares Pd<sub>4</sub>L<sub>8</sub>-Aggregat mit neuartigem Strukturmotiv: Bildung durch einen Anionen-Templat-effekt\*\*

Christoph Klein, Christoph Gütz, Maximilian Bogner, Filip Topić, Kari Rissanen und Arne Lützen\*

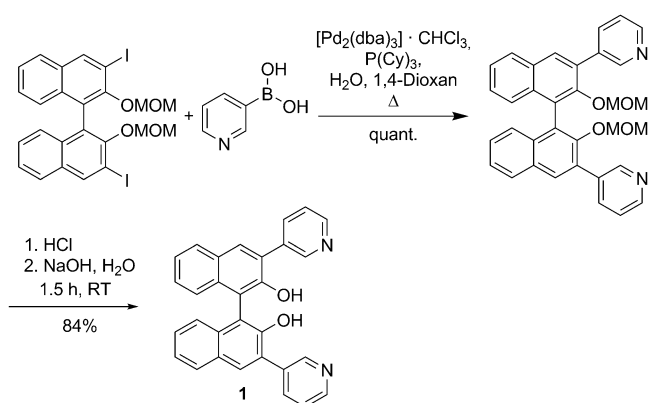
Professor Fritz Vögtle zum 75. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Ein enantiomerenreiner Bis(3-pyridyl)-Ligand **1** auf der Basis eines BINOL-Gerüsts bildet mit tetravalenten Pd<sup>II</sup>-Ionen einen homochiralen [Pd<sub>4</sub>(**1**)<sub>8</sub>]-Komplex. Zwei Tetrafluoroborationen dienen dabei als Template für die Bildung dieses Aggregates und werden in zwei periphere Kavitäten eingeschlossen. Die dadurch resultierende Struktur repräsentiert ein neues Strukturmotiv für diese Sorte von metallocupramolekularen Assemblaten, in dem die vier Palladiumionen in einer verzerrt tetraedrischen Anordnung zu finden sind. Dies zwingt den Liganden **1**, zwei verschiedene Konformationen in dem Aggregat einzunehmen. Beide Phänomene sind einzigartig und führen überdies zur Bildung einer dreidimensionalen Struktur, die noch über eine weitere, chirale und hydrophile zentrale Kavität verfügt.

Die Verwendung von tetravalenten Pd<sup>II</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Ionen und rigiden, verbrückenden ditopen Liganden mit N-Donorfunktionen hat sich zu einer der erfolgreichsten Strategien zum Aufbau großer dreidimensionaler metallocupramolekularer M<sub>n</sub>L<sub>2n</sub>-Aggregate durch koordinationsgetriebene Selbstorganisation entwickelt.<sup>[1]</sup> Dabei kann das Resultat solch eines Prozesses hinsichtlich der Zusammensetzung und Größe des gebildeten Aggregats dadurch vorhergesagt werden, dass im Allgemeinen das kleinstmögliche Aggregat gebildet wird, bei dem alle Koordinationsstellen an den Metallzentren und den Liganden besetzt sind und dabei nicht zu viel sterische Spannung erfährt. Diesem Prinzip folgend ergeben C-förmige verbrückende Liganden mit einem geeigneten Krümmungswinkel und 3-Pyridylgruppen als Metallbindungsmotiv üblicherweise M<sub>2</sub>L<sub>4</sub>-Aggregate.<sup>[2]</sup>

Vor kurzem konnten wir diesen Ansatz nutzen, um eine narzisstische Selbstsortierung bei der Bildung homochiraler

Pd<sub>2</sub>L<sub>4</sub>-Komplexe aus Bis(pyridin)-Liganden auf der Basis eines chiralen, aber relativ flexiblen 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl(BINOL)-Gerüsts zu demonstrieren.<sup>[3]</sup> Nun haben wir einen weiteren Liganden **1** dieses Typs in racemischer und enantiomerenreiner Form über eine Suzuki-Kreuzkupplung von 3,3'-Diiod-2,2'-dimethoxymethoxy-1,1'-binaphthyl mit 3-Pyridylboronsäure und eine nachfolgende Abspaltung der Schutzgruppen von den Hydroxygruppen hergestellt (Schema 1).



**Schema 1.** Synthese des axial-chiralen Liganden **1**. dba = Dibenzylidenacetone, Cy = Cyclohexyl, MOM = Methoxymethyl.

Als wir dann in Acetonitril zwei Äquivalente des enantiomerenreinen **1** mit einem Äquivalent [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mischten und die Lösung für 3 h auf 70 °C erwärmten, erwarteten wir die einfache Bildung eines homochiralen [Pd<sub>2</sub>(**1**)<sub>4</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>-Komplexes. Es war daher überraschend, ein ESI-Massenspektrum zu erhalten, das ganz klar die Bildung eines [Pd<sub>4</sub>(**1**)<sub>8</sub>]-Komplexes anstelle des erwarteten [Pd<sub>2</sub>(**1**)<sub>4</sub>]-Aggregats offenbarte (siehe Hintergrundinformationen (SI)).

Diese Stöchiometrie ist unter den metallocupramolekularen Aggregaten eher rar, und man kann drei verschiedene Strukturtypen in der Literatur finden, die schematisch in Abbildung 1 gezeigt sind: Der erste ist ein kronenförmiger Metallamakrocyclus, bei dem jeweils zwei Liganden zwei Metallzentren verbinden.<sup>[4]</sup> Dieser Strukturtyp ist bis jetzt nur zweimal beobachtet worden, allerdings gibt es kein Beispiel für einen Liganden mit 3-Pyridylgruppen. Im zweiten Typ findet man eine tetraedrische Anordnung der Metallzentren,

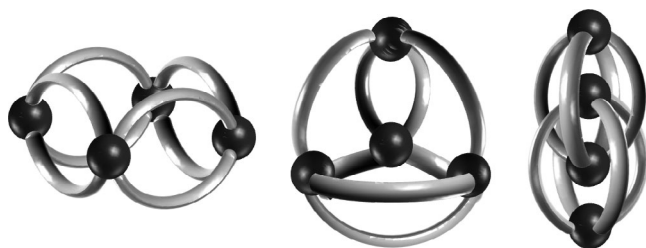
[\*] M. Sc. C. Klein, Dr. C. Gütz, M. Bogner, Prof. Dr. A. Lützen  
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Universität Bonn

Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)  
E-Mail: arne.luetzen@uni-bonn.de

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 der Finnischen Akademie (KR 265328 und 263256) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201400626> zu finden.

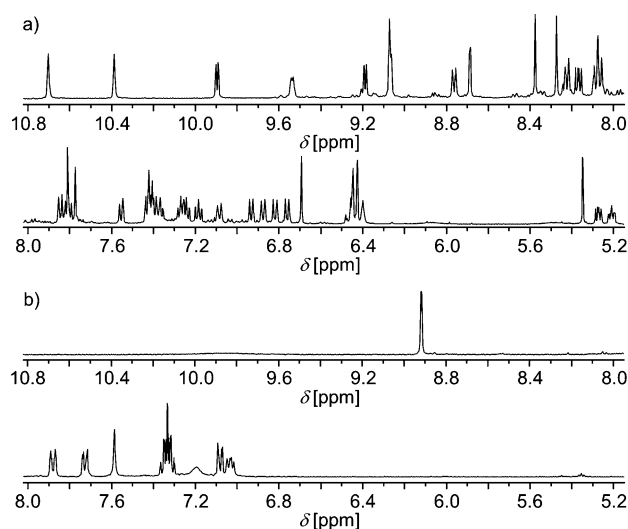


**Abbildung 1.** Literaturbekannte  $M_4L_8$ -Aggregate (dunkelgraue Kugeln: Palladium(II)-Ionen; hellgraue Bögen: verbrückende Liganden): kronenförmige metallamacrocyclische Struktur (links), tetraederartiges Aggregat (Mitte) und ineinander verschlungene  $M_2L_4$ -Käfige (rechts).

in der zwei der sechs Kanten des Tetraeders durch zwei Liganden doppelt verbrückt werden, wohingegen die anderen vier nur durch einen einzelnen Ligand einfach überbrückt werden.<sup>[5]</sup> Dieser Strukturtyp ist sogar noch seltener und wurde tatsächlich erst ein einziges Mal mit einem Liganden mit einem sehr rigiden linearen Rückgrat und zwei 3-Pyridylgruppen beobachtet. Als drittes wurden schließlich einige catenierte Strukturen beschrieben, in denen zwei  $M_2L_4$ -Komplexe ineinander verschlungen sind.<sup>[6]</sup> Deren Bildung ist üblicherweise das Resultat eines Anionentemplateffekts.

Um nun eine Idee zu bekommen, wie unser metallosupramolekulares Aggregat aussieht, führten wir NMR-spektroskopische Experimente mit den Komplexen des optisch reinen Liganden **1** durch.<sup>[7]</sup> Wieder erhielten wir dabei eher unerwartet aussehende Spektren. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt z. B. einen erstaunlich großen, aber immer noch gut definierten Satz von Signalen, der viermal so viele Signale enthält, wie das des Liganden selbst (Abbildung 2 und SI).

2D-H,H-COSY-, 2D- $^1H$ , $^{13}C$ -HMQC-, 2D- $^1H$ -NOESY- und 2D- $^1H$ -DOSY-NMR- Experimente (SI) bestätigten, dass alle diese Signale zu einer einzigen Spezies gehören, die größer ist als der Ligand **1** allein oder der anfänglich erwartete  $[Pd_2(1)_4]$ -Komplex, und keine Mischung von zwei oder mehr unterschiedlichen Aggregaten entsteht. Keine der oben



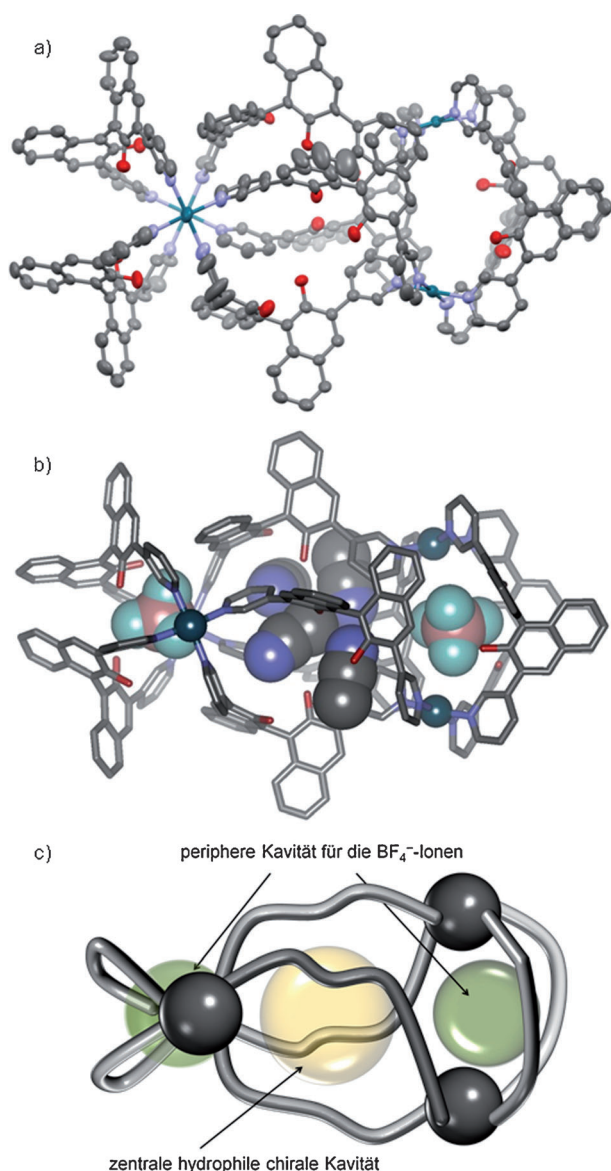
**Abbildung 2.**  $^1H$ -NMR-Spektren (500.1 MHz in  $[D_3]$ Acetonitril bei 298 K) von a) dem resultierenden Komplex aus einer 1:2-Mischung von  $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$  und (M)-**1** und von b) (M)-**1**.

gezeigten Strukturmodelle ergäbe jedoch solch ein Spektrum, weil ihre  $^1H$ -NMR-Spektren entweder Signalsätze zeigen, die die gleiche Anzahl von Signalen wie der freie Ligand (kronenartiger Makrocyclus) oder die doppelte Anzahl an Signalen (tetraederförmiges Aggregat und ineinander verschlungene Käfige ohne eingeschlossene Gäste, mit Gastmolekülen in jeder der drei Kavitäten, mit einem Gast in der zentralen Kavität oder zwei Gästen in den äußeren beiden Kavitäten) enthalten. Eine vierfache Anzahl würde allerdings bei der ineinander verschlungenen Struktur nur möglich sein, wenn zwei Gastspezies in der zentralen und einer der äußeren oder ein einzelner Gast in einer der äußeren Kavitäten eingeschlossen wäre.

Als nächstes nahmen wir  $^{19}F$ -NMR-Spektren auf (SI). Interessanterweise beobachteten wir dabei zwei verschiedene Typen von Tetrafluoroboraten in einem relativen Verhältnis von 3:1. Das legt nahe, dass unser hochgradig positiv geladener dreidimensionaler metallosupramolekularer Komplex mit zwei der acht Gegenionen sehr eng interagiert. Dabei erscheint ein Einschluss am wahrscheinlichsten, da wir zwei separierte Signale anstelle eines gemittelten Signals beobachten. Da wir nur ein einzelnes Signal für die beiden eingeschlossenen Tetrafluoroborationen beobachten, können wir ferner darauf schließen, dass die beiden Anionen entweder in einer einzigen Kavität oder in zwei identischen eingeschlossen sind. Dieser Befund schließt jedoch die Bildung einer ineinander verschlungenen Struktur aus, in der eine der äußeren und die innere zentrale Kavität mit jeweils einem Anion besetzt sind, und legt daher nahe, dass es sich bei unserem Aggregat um ein völlig anderes Strukturmotiv handeln muss.

Glücklicherweise gelang es uns dann, geeignete Einkristalle unseres metallosupramolekularen Aggregats durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Acetonitrillösung unseres Komplexes zu züchten, die wir mittels Röntgenbeugung analysieren konnten, um so das Problem zu lösen. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, stellt unser  $Pd_4(1)_8$ -Aggregat tatsächlich ein bislang beispielloses neues Strukturmotiv dar: Es gleicht der kronenförmigen metallamacrocyclischen Struktur insofern, als jeweils zwei Liganden zwei Metallzentren verbrücken. Allerdings sind die vier Palladiumzentren nicht an den Ecken einer quadratischen Ebene lokalisiert, sondern an den Ecken eines gestreckten Tetraeders mit zwei Pd-Pd-Abständen von etwa 8.8 Å und vier längeren von etwa 14.0 Å.

Diese Art der Anordnung macht es notwendig, dass der Ligand **1** zwei verschiedene Konformationen in dem Aggregat einnehmen muss. Dies wurde in dieser Form noch nie bei einem solchen Aggregat beobachtet. Die vier Liganden an den kurzen Kanten nehmen jeweils eine leicht verdrehte C-förmige Konformation ein, in der die Stickstoffatome der Pyridinringe mehr oder weniger auf dieselbe Seite wie die Hydroxygruppen der BINOL-Einheiten zeigen. In dieser Konformation ist der Diederwinkel der BINOL-Einheit dann eher groß ( $\geq 90^\circ$ ). Die anderen vier Liganden finden wir in einer gestreckten verdreht-gefalteten W-förmigen Konformation, in der die Stickstoffatome der Pyridine von den Hydroxygruppen wegzeigen und der Diederwinkel der BINOL-Einheiten deutlich kleiner ist ( $\leq 90^\circ$ ).



**Abbildung 3.** Durch Einkristallstrukturanalyse ermittelte Struktur von  $[\text{Pd}_4\{(\text{M})\text{-1}\}_8](\text{BF}_4)_8$  (Farbcode: grau C, blau N, rot O, grün F, rotbraun B, petrol Pd; H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen). a) Struktur des Aggregats ohne eingeschlossene Lösungsmittel und Anionen. b) Struktur des Aggregats mit eingeschlossenen Acetonitrilmolekülen und  $\text{BF}_4^-$ -Ionen (die weiteren nicht eingeschlossenen Tetrafluoroborationen und Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Übersicht weggelassen). c) Schematische Darstellung des neuen Strukturmotivs (mit stilisierten Konformationen der Liganden).

Insgesamt resultiert so eine dreidimensionale Struktur, die drei Kavitäten birgt: zwei in der äußeren Peripherie, die jeweils ein Tetrafluoroboration beherbergen und eine weitere eher hydrophile zentrale Kavität, die in der Kristallstruktur einige Acetonitrilmoleküle enthält (Abbildung 3c). Folglich kann die Struktur in vier unabhängige Untereinheiten unterteilt werden, die jeweils ein Palladiumion enthalten, das an vier pyridinsubstituierte Naphthylreste koordiniert ist. Dies passt perfekt zu all unseren NMR-spektroskopischen Beobachtungen, und wir konnten so alle der 40 unterschiedlichen

$^1\text{H}$ -NMR-Signale der Wasserstoffatome und der an sie gebundenen Kohlenstoffatome zuordnen (siehe SI).

An dieser Stelle ist es wichtig zu betonen, dass die Verwendung von Tetrafluoroborationen essentiell für die Bildung dieses Strukturmotivs ist, da z. B. bei der Verwendung von Nitrationen nicht einmal ein definiertes Aggregat erhalten wurde (siehe Hintergrundinformationen). Es handelt sich hier also um eines der seltenen Beispiele,<sup>[6c,8]</sup> bei denen das normalerweise kaum koordinierende Tetrafluoroboration als effizientes Template für die selektive Bildung eines metallo-supramolekularen Aggregats dient. Tatsächlich dauert es so in Acetonitril nur ca. 30 min bei 70 °C, bis sich diese doch relative komplizierte Struktur selektiv bildet (siehe SI).

Wir resümieren, dass wir einen dissymmetrischen Bis(3-pyridyl)-Liganden **1** auf der Basis eines BINOL-Gerüsts herstellen konnten. Die Koordination von enantiomerenreinem **1** an tetravalente Palladium(II)-Ionen führt zu einer selektiven Selbstorganisation zu einem metallosupramolekularen  $[\text{Pd}_4\{\mathbf{1}\}_8](\text{BF}_4)_8$ -Komplex in Acetonitril. Dieses bislang beispiellose Strukturmotiv ist offensichtlich das Resultat eines effizienten Templateffekts von zwei Tetrafluoroborationen, die dabei in die zwei äußeren Kavitäten der dreidimensionalen Struktur eingeschlossen werden. Innerhalb dieses Aggregats sind die vier Metallionen in einer verzerrten tetraedrischen Anordnung zu finden. Vier der Liganden nehmen eine C-förmige und die anderen vier eine verdreht-gefaltete W-förmige Konformation ein. Dadurch bildet sich eine weitere zentrale Kavität, die eine räumlich eng definierte chirale, hydrophile Umgebung darstellt.

## Experimentelles

(*M*)-, (*P*)- und *rac*-3,3'-Di(3-pyridyl)-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl ( $\{(\text{M})\text{-1}\}$ ,  $\{(\text{P})\text{-1}\}$ , und  $\{rac\text{-1}\}$ ): 162 mg (0.31 mmol) (*M*)-, (*P*)- oder *rac*-3,3'-Di(3-pyridyl)-2,2'-di(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthyl wurden in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Zu dieser Lösung wurden 6 mL konz. aq. HCl tropfenweise zugegeben. Die resultierende Mischung wurde bei Raumtemperatur für 3 h heftig gerührt. Danach wurde die Mischung mit 6 N aq. NaOH neutralisiert. Die wässrige Phase wurde dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde so als cremefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute 84 % (115 mg, 0.26 mmol).  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)  $\delta$  = 6.74 (s, 2H, H-13), 6.78 (m, 2H, H-14), 7.21–7.31 (m, 8H, H-4, H-6, H-7, H-8), 7.58 (d, 2H, H-5,  $^3J_{5,6}$  = 7.3 Hz), 7.75 (d, 2H, H-15,  $^3J_{14,15}$  = 7.5 Hz), 9.15 (s, 2H, H-12), 11.10 ppm (br, 2H, H-9).  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 293 K)  $\delta$  = 115.7 (C-1), 122.6 (C-14), 123.0 (C-6), 125.1 (C-8), 126.8 (C-7), 128.3 (C-5), 129.1 (C-3), 129.1 (C-8a), 130.0 (C-4), 134.1 (C-11), 135.2 (C-4a), 135.3 (C-15), 144.6 (C-13), 149.8 (C-12), 152.4 ppm (C-2). ESI MS (10 eV):  $m/z$  = 441.2 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ ), 463.2 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ), 881.4 ( $[2\text{M} + \text{H}]^+$ ), 903.4 ( $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ ). HR-MS (ESI): ber. für  $[\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}]^+$  441.1609, gef. 441.1603. Spezifische Drehwerte: (*M*)-**1**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  =  $-78 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $c$  = 0.5,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), (*P*)-**1**  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  =  $+80 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $c$  = 0.5,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). ECD  $[\lambda \text{ nm}]$  ( $\Delta\epsilon [\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$ ): (*M*)-**1**: 204 (51.6), 217 (−9.9), 237 (−21.7), 252 (20.8), 272 (−11.9), 291 (−2.8), 303 (−6.9), 329 (2.8), 350 (−1.6); (*P*)-**1**: 202 (−50.7), 216 (9.5), 237 (19.8), 250 (−19.1), 270 (13.5), 291 (3.3), 303 (6.5), 329 (2.0), 347 (2.9).

Herstellung und Charakterisierung der Metallkomplexe: 5.0 mg (11.4  $\mu\text{mol}$ ) des Liganden **1** wurden in 0.4 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöst. Diese Lösung wurde dann zu einer Lösung von 2.52 mg (5.67  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$  in 0.4 mL  $\text{CD}_3\text{CN}$  gegeben. Die resultierende Lösung wurde für 3 h auf 70 °C erhitzt und dann mittels NMR-



Spektroskopie analysiert. Für die ESI-MS-Experimente wurden 60  $\mu\text{L}$  der NMR-Probe mit 930  $\mu\text{L}$   $\text{CH}_3\text{CN}$  verdünnt. Für die ECD-spektroskopischen Experimente wurden 250  $\mu\text{L}$  der NMR-Probenlösung mit 4.750 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  verdünnt.

$[\text{Pd}_4\{(\text{M})\text{-1}\}_8](\text{BF}_4)_8$  und  $[\text{Pd}_4\{(\text{P})\text{-1}\}_8](\text{BF}_4)_8$ :  $^1\text{H}$ -NMR: (500.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K)  $\delta$  = 5.21 (m, 4H, H-6D), 5.27 (dd, 4H, H-15C,  $^3J_{15C,16C}$  = 5.7 Hz,  $^3J_{14C,15C}$  = 8.1 Hz), 5.35 (s, 4H, H-9), 6.40 (m, 4H, H-7D), 6.42 (s, 4H, H-9), 6.44 (s, 4H, H-9), 6.45 (m, 4H, H-5D), 6.69 (s, 4H, H-9), 6.76 (d, 4H, H-8A,  $^3J_{7A,8A}$  = 8.5 Hz), 6.82 (d, 4H, H-8C,  $^3J_{7C,8C}$  = 8.6 Hz), 6.87 (d, 4H, H-8D,  $^3J_{7D,8D}$  = 8.1 Hz), 6.93 (d, 4H, H-8B,  $^3J_{7B,8B}$  = 8.3 Hz), 7.08 (d, 4H, H-14C,  $^3J_{14C,15C}$  = 8.1 Hz), 7.19 (m, 4H, H-6A), 7.23–7.28 (m, 8H, H-6C, H-7A), 7.35–7.44 (m, 16H, H-6B, H-7B, H-7C, H-14D), 7.55 (d, 4H, H-5B,  $^3J_{5B,6B}$  = 7.9 Hz), 7.77 (s, 4H, H-4D), 7.81 (s, 4H, H-4B), 7.81 (dd, 4H, H-15B,  $^3J_{15B,16B}$  = 5.7 Hz,  $^3J_{14B,15B}$  = 8.1 Hz), 7.84 (d, 4H, H-5A,  $^3J_{5A,6A}$  = 8.1 Hz), 8.06–8.09 (m, 8H, H-15D, H-5C), 8.17 (dd, 4H, H-15A,  $^3J_{14A,15A}$  = 8.2 Hz,  $^3J_{15A,16A}$  = 5.7 Hz), 8.22 (d, 4H, H-14B,  $^3J_{14B,15B}$  = 8.1 Hz), 8.27 (s, 4H, H-4C), 8.37 (s, 4H, H-4A), 8.68 (s, 4H, H-12D), 8.76 (d, 4H, H-14A,  $^3J_{14A,15A}$  = 8.2 Hz), 9.07 (m, 8H, H-16B, H-12C), 9.19 (d, 4H, H-16D,  $^3J_{15D,16D}$  = 4.9 Hz), 9.54 (d, 4H, H-16C,  $^3J_{15C,16C}$  = 5.7 Hz), 9.89 (d, 4H, H-16A,  $^3J_{15A,16A}$  = 5.7 Hz), 10.39 (s, 4H, H-12B), 10.70 ppm (s, 4H, H-12A).  $^{13}\text{C}$  NMR (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 293 K):  $\delta$  = 112.9 ( $\text{C}_q$ ), 114.4 ( $\text{C}_q$ ), 115.1 ( $\text{C}_q$ ), 116.5 ( $\text{C}_q$ ), 123.5 (C-6D), 124.2 (C-8C), 124.7 (C-15C), 124.9 (C-8A), 125.1 (C-8B), 125.6 (C-7A), 125.7 (C-7C), 125.9 (C-15D), 126.2 (C-7D), 126.4 (C-7B), 126.8 ( $\text{C}_q$ ), 128.4 (C-5D), 128.9 (C-6C), 129.0 (C-6B), 129.1 (C-6A), 129.2 (C-15B), 129.3 (C-15A), 129.4 ( $\text{C}_q$ ), 129.7 (C-5A), 129.8 (C-5C), 129.8 ( $\text{C}_q$ ), 129.9 (C-5B), 130.0 (C-8D), 130.5 ( $\text{C}_q$ ), 130.7 ( $\text{C}_q$ ), 132.2 (C-4B), 132.3 (C-4C), 132.8 (C-4D), 133.3 (C-4A), 134.6 ( $\text{C}_q$ ), 134.8 ( $\text{C}_q$ ), 135.7 ( $\text{C}_q$ ), 135.7 ( $\text{C}_q$ ), 137.1 ( $\text{C}_q$ ), 137.8 ( $\text{C}_q$ ), 138.4 ( $\text{C}_q$ ), 138.6 ( $\text{C}_q$ ), 141.2 (C-14B), 141.2 (C-14A), 141.5 (C-14C), 142.9 ( $\text{C}_q$ ), 143.5 (C-14D), 148.9 (C-16B), 149.4 ( $\text{C}_q$ ), 149.8 (C-12C), 149.8 ( $\text{C}_q$ ), 150.2 (C-16C), 150.3 ( $\text{C}_q$ ), 150.8 ( $\text{C}_q$ ), 150.9 (C-16A), 150.9 (C-16D), 151.5 ( $\text{C}_q$ ), 151.5 (C-12D), 152.9 ( $\text{C}_q$ ), 153.6 (C-12A), 154.5 ppm (C-12B).  $^{19}\text{F}$ -NMR (282.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 293 K):  $\delta$  = -150.2 (s, 6F, freie  $\text{BF}_4^-$ ), -146.2 (s, 2F, eingeschlossene  $\text{BF}_4^-$ ).  $^1\text{H}$ -DOSY-NMR (500.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 298 K):  $D$  =  $5.64 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . MS: (ESI, 10 eV)  $m/z$  = 1074.2 ( $[\text{Pd}_4\{(\text{I})\}_8](\text{BF}_4)_4^{4+}$  und  $[\text{Pd}_2\{(\text{I})\}_4](\text{BF}_4)_2^{2+}$ ), 1461.3 ( $[\text{Pd}_4\{(\text{I})\}_8](\text{BF}_4)_3^{3+}$ ). ECD [ $\lambda$  [nm] ( $\Delta\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ])]:  $[\text{Pd}_4\{(\text{M})\text{-1}\}_8](\text{BF}_4)_8$ : 207 (33.3), 233 (-18.0), 255 (17.9), 271 (-9.7), 305 (2.4), 324 (0.4), 345 (1.8).

Details zur Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Pd}_4\{(\text{M})\text{-1}\}_8](\text{BF}_4)_8$  finden sich in den Hintergrundinformationen. CCDC-982088 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 20. Januar 2014

Online veröffentlicht am 3. März 2014

**Stichwörter:** Metallosupramolekulare Chemie · Palladiumkomplexe · Selbstorganisation · Templateffekte · Tetrafluoroborat

- [1] Einige 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; j) H. Amouri, C. Desmarets, J. Moussa, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2015–2041; k) N. B. Debata, D. Tripathy, D. K. Chand, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1831–1945.

- [2] Einige jüngere Beispiele für die Selbstorganisation von  $\text{M}_2\text{L}_4$ -Käfigen mit quadratisch-planaren  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Metallzentren: a) H. S. Sahoo, D. K. Chand, *Chem. Commun.* **2010**, *39*, 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) R. Sekiya, R. Kuroda, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12346–12348; 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; l) M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1358–1362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1319–1323; m) C. Desmarets, T. Ducarre, M. N. Rager, G. Gontard, H. Amouri, *Materials* **2014**, *7*, 287–301.
- [3] C. Gütz, R. Hovorka, G. Schnakenburg, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 10890–10894.
- [4] a) D. K. Chand, M. Fujita, K. Biradha, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 2750–2756; b) K. Suzuki, M. Kawano, M. Fujita, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2877–2880; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2819–2822.
- [5] D. K. Chand, K. Biradha, M. Kawano, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 82–90.
- [6] a) M. Fukuda, R. Sekiya, R. Kuroda, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 718–722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 706–710; b) R. Sekiya, M. Fukuda, R. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10987–10997; c) 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; d) J. Hey, I. Balcioglu, Y.-S. Chen, D. Stalke, T. Suenobu, S. Fukuzumi, H. Frauendorf, G. H. Clever, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10288–10293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10102–10106.
- [7] Wir bitten zu beachten, dass wir auch Experiment mit *rac*-**1** durchgeführt haben. Auch wenn der  $\text{Pd}_4\text{L}_8$ -Komplex auch in diesem Fall das Hauptprodukt war, war der Selbstorganisationsprozess nicht komplett selektiv (siehe SI). Folglich ist die narzisstische Selbstsortierung zwar nach wie vor dominierend, aber nicht exklusiv.
- [8] a) H. Amouri, L. Mimassi, M. N. Rager, B. E. Mann, C. Guyard-Duhayon, L. Raehm, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4619–4622; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4543–4546; b) H. Amouri, C. Desmarets, A. Bettoschi, M. N. Rager, K. Boubekeur, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5401–5407; c) C. Desmarets, C. Policar, L.-M. Chamoreau, H. Amouri, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4396–4400.