

**Selbstsortierung**

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201502983  
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201502983

# Formkontrollierte Synthese und Selbstsortierung kovalent-organischer Käfigverbindungen\*\*

Stefanie Klotzbach und Florian Beuerle\*

**Abstract:** Das Konzept der direkionalen Bindungen ist ein leistungsstarkes Hilfsmittel zur präzisen Kontrolle von Form und Stöchiometrie für dreidimensionale Objekte, die aus starren Baueinheiten unter dynamisch-kovalenten Bedingungen aufgebaut werden. Cokondensationen von Catechol-funktionalisierten Tribenzotriquinacen-Derivaten mit einem jeweiligen Winkel von 90° zwischen den reaktiven Positionen und Diboronsäuren mit Bisswinkeln von jeweils 60°, 120° und 180° führten zu einer effizienten und vorhersagbaren Bildung von bipyramidalen, tetraedrischen und kubischen kovalent-organischen Käfigverbindungen. Untersuchungen zur Selbstsortierung von ternären Mischungen, die jeweils zwei konkurrierende Boronsäuren enthielten, zeigten in Abhängigkeit von der relativen Stabilität der getrennten Käfige im Vergleich mit möglichen Drei-Komponenten-Systemen entweder narzisstisches oder soziales Verhalten.

Bereits früh in der Entwicklung anspruchsvoller Synthesen haben molekulare Käfigstrukturen das Interesse von Chemikern geweckt, und das nicht nur wegen ihrer ästhetischen Gestalt, sondern auch wegen der Möglichkeit, Größe und Beschaffenheit ihrer Kavitäten für bestimmte Anwendungszwecke maßzuschneidern. Trotz faszinierender Erfolge, darunter die bahnbrechende Herstellung von Cuban,<sup>[1]</sup> erwiesen sich herkömmliche Synthesestrategien oftmals als ungeeignet, meistens bedingt durch langwierige und mehrstufige Syntheserouten und geringe Ausbeuten, im Besonderen für die finalen Cyclisierungsschritte. Dagegen hat die rasante Entwicklung von dynamischen Ansätzen auf Basis metallo-supramolekularer<sup>[2]</sup> oder dynamisch-kovalenter<sup>[3]</sup> Bindungsbildung unter thermodynamischer Kontrolle einen Zugang zu einer Vielzahl an selbstorganisierten Käfigverbindungen ermöglicht.<sup>[4]</sup> Hierbei sind üblicherweise sowohl Geometrie als auch Form der molekularen Körper durch die Strukturen der jeweiligen Vorstufen vorbestimmt, wobei eine konkrete

Vorhersage über die räumliche Struktur der Produkte erstellenswert ist. Bereits in den 1990er Jahren wurde dafür das Konzept der direkonalen Bindungen<sup>[2a]</sup> von Fujita et al.<sup>[5]</sup> sowie Stang und Cao<sup>[6]</sup> in ihren bahnbrechenden Arbeiten über metallkoordinierte Quadrate entwickelt. Gemäß diesem Ansatz ist die geometrische Form der selbstorganisierten Käfige ausschließlich von den rigidem Bisswinkeln der komplementären Vorstufen sowie deren stöchiometrischem Verhältnis abhängig und kann daher anhand geometrischer Überlegungen sehr genau vorhergesagt werden. In letzter Zeit konnte so eine Vielzahl metallosupramolekularer Aggregate<sup>[4a-d]</sup> entworfen und mit größtenteils hervorragender Kontrolle über Stöchiometrie und Form präparativ verwirklicht werden. Eines der eindrucksvollsten Beispiele aus der Gruppe von Fujita ist die Synthese von  $M_{12}L_{24}^-$  und  $M_{24}L_{48}^-$ -Polyedern, die einen scharfen Übergang zwischen beiden Spezies allein durch die Änderung des Verhältnisses von zwei Liganden mit unterschiedlichen Bisswinkeln zeigen.<sup>[4e]</sup> Rein organische Systeme mit oktaedrischer,<sup>[7]</sup> kubischer<sup>[8]</sup> oder kuboktaedrischer<sup>[9]</sup> Form sind in der Literatur bis heute in deutlich geringerer Zahl zu finden. Cooper et al. konnten die Bildung von entweder [2+3]- oder [4+6]-iminbasierten Käfigen<sup>[10]</sup> aus Trialdehyden und Diaminoalkanen durch die Anzahl der Kohlenstoffatome zwischen den beiden Aminogruppen steuern. Bei gerader Anzahl wurde das [4+6]-Konstrukt gebildet, bei ungerader der [2+3]-Käfig. Mastalerz und Mitarbeiter präsentierten den Aufbau von [4+6]<sup>[11]</sup> sowie [2+3]-Käfigen<sup>[12]</sup> durch Cokondensation eines dreizähnigen Triptycentriamins mit aromatischen *meta*- oder *ortho*-Dialdehyden. Durch geeignete Wahl des Lösungsmittels konnten Liu und Warmuth aus identischen Vorstufen jeweils selektiv oktaedrische, tetraedrische oder quadratisch-antiprismatische Körper gewinnen.<sup>[13]</sup>

Für Mehr-Komponenten-Systeme aus konkurrierenden Bausteinen könnte die erhöhte Komplexität womöglich in molekularer Erkennung und Selbstsortierung münden. Trotz umfangreicher Studien über supramolekulare Systeme in den letzten Jahren<sup>[14]</sup> gibt es aktuell kaum Untersuchungen für organische Käfigverbindungen.<sup>[15]</sup> Eines der ersten Beispiele für die Selbstsortierung von kovalent-organischen Käfigen ist die von der Gruppe um Mukherjee präsentierte „molekulare Hochzeit“ zweier isostruktureller Dialdehyde mit zwei Diaminen.<sup>[15b]</sup> Abhängig von der Starrheit der Bausteine wurde hierbei die alleinige Bildung von zwei der vier möglichen Iminkäfige beobachtet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich sowohl die rationale Vorhersage von Geometrie und Stöchiometrie allein auf Grundlage der Struktur der individuellen Bausteine als auch die effiziente Kontrolle von Selbstsortierungsprozessen für komplexe Mischungen aus konkurrierenden Reaktionspartnern immer noch im

[\*] S. Klotzbach, Dr. F. Beuerle

Universität Würzburg, Institut für Organische Chemie & Center for Nanosystems Chemistry (CNC)  
 Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)  
 E-Mail: florian.beuerle@uni-wuerzburg.de

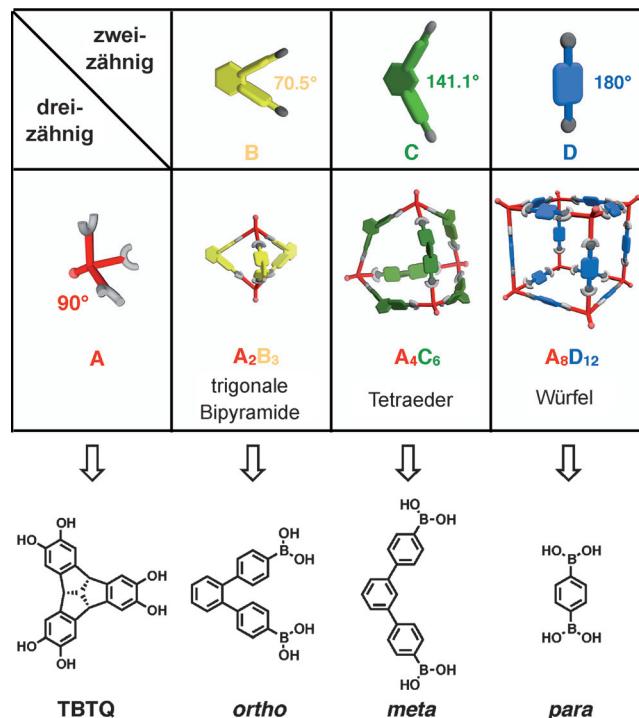
[\*\*] Wir bedanken uns bei Prof. Dr. Frank Würthner für seine großzügige Unterstützung. Wir danken Elfriede Ruckdeschel und Dr. Matthias Grüne für DOSY-NMR-Messungen. Weiterhin bedanken wir uns für die finanzielle Unterstützung durch das Forschungsnetzwerk „Solar Technologies Go Hybrid“ des Bayerischen Staatsministeriums für Bildung und Kultus, Wissenschaft und Kunst sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für SK und Liebig-Stipendium für FB).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201502983> zu finden.

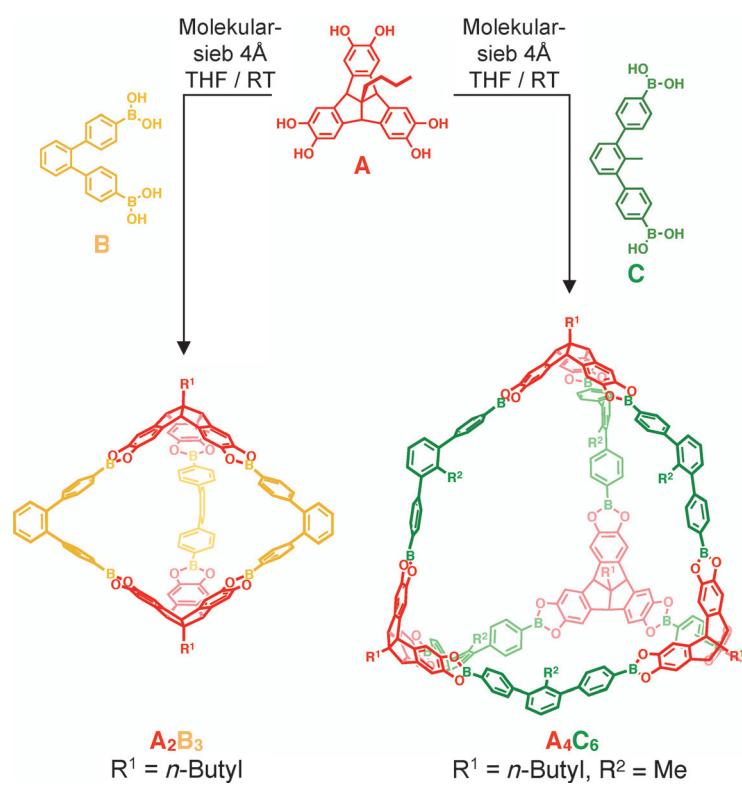
Anfangsstadium befinden. Zeitgewinn und Ressourcenersparnis durch zielgerichtete Synthesen organischer Käfigverbindungen in allen denkbaren molekularen Formen und Topologien sind daher interessante Perspektiven und machen solche Strategien immer noch zu einem erstrebenswerten Ziel in der Synthesechemie.

Hier präsentieren wir das Design und die Synthese einer Serie von kovalent-organischen Käfigverbindungen mit vorhersagbarer geometrischer Struktur, die durch Cokondensation eines Catechol-funktionalisierten Tribenzotriquinacens<sup>[16]</sup> (TBTQ) und dreier verschiedener Diboronsäuren mit unterschiedlichen Winkeln zwischen den funktionellen Gruppen gebildet werden. Erste Studien zum Selbstsortierungsverhalten ternärer Mischungen, die zwei verschiedene Diboronsäuren enthielten, zeigten, dass je nach den eingesetzten Boronsäuren entweder narzisstische oder soziale Selbstsortierung vorherrscht.

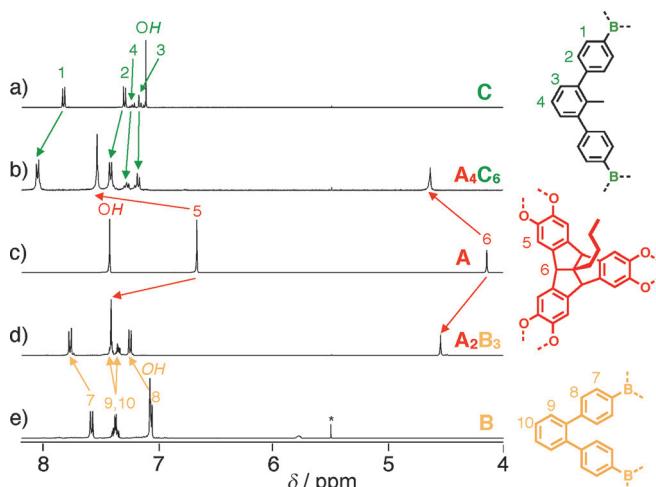
Erst kürzlich konnten wir über die effiziente Bildung von molekularen Würfeln<sup>[8b]</sup> durch Cokondensation von einem TBTQ und *para*-Phenyldiboronsäuren unter Freisetzung von Wasser berichten. In Bezug auf das Konzept der direktonalen Bindungen können solche [8+12]-Käfige als Kombination von dreizähnigen 90°-Einheiten **A** und zweizähnigen 180°-Linkern **D** im Verhältnis 8:12 klassifiziert werden (Abbildung 1). Im Falle von zweizähnigen Bausteinen mit kleineren Winkeln sollten allerdings andere geometrische Formen mit [4+6]- oder [2+3]-Stöchiometrie begünstigt sein. Auf der Basis von allgemeinen geometrischen Zusammenhängen konnten wir dabei die optimalen Winkel für ein trigonal-bipyramidales [2+3]- sowie ein tetraedrisches [4+6]-Gerüst zu 70.5° und 141.1° bestimmen (Abbildung 1 sowie Hintergrundinformationen für weitere Details). Aus molekularer Sicht sind solche räumlichen Anordnungen am einfachsten für zweifach funktionalisierte Phenylenderivate mit *ortho*- oder *meta*-Substitutionsmuster realisiert, wohingegen die entsprechenden *para*-Analoga zu kubischen [8+12]-Konstrukten führen (Abbildung 1). Um diese Hypothese zu bestätigen, haben wir die Boronsäuren **B** und **C** synthetisiert (experimentelle Methoden und Charakterisierung in den Hintergrundinformationen), welche die gewünschte 1,2- bzw. 1,3-Substitution an der zentralen Phenyleneinheit aufweisen, und deren Reaktivität in Gegenwart geeigneter Catechole unter den von uns kürzlich für die effiziente Bildung von Boronatester-Käfigen vorgestellten Bedingungen<sup>[8b]</sup> untersucht. Die Umsetzungen des dreizähnigen TBTQ **A** mit **B** oder **C** im Molmassenverhältnis 2:3 (Schema 1) wurden in [D<sub>8</sub>]THF bei Raumtemperatur durchgeführt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Einige Stunden nach Reaktionsbeginn hatte sich bereits ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen oligomeren Zwischenprodukten eingestellt (Abbildung S15 der Hintergrundinformationen), dessen Zusammensetzung sich im weiteren Verlauf nicht mehr änderte. Durch die Zugabe von 4-Å-Molekulsieb konnte jedoch die vollständige Umsetzung in die hochsymmetrischen und monodispersen organischen Käfigverbindungen



**Abbildung 1.** Formselektive Synthese von molekularen Käfigverbindungen aus orthogonalen dreizähnigen Einheiten und zweizähnigen Verstrebungen mit unterschiedlichen Bisswinkeln auf der Basis des Konzepts der direktonalen Bindungen. TBTQ-Derivate und Phenylendiboronsäuren sind dafür geeignete molekulare Grundgerüste.



**Schema 1.** Synthese von trigonal-bipyramidalen **A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>**- und tetraedrischen **A<sub>4</sub>C<sub>6</sub>**-Käfigen unter wasserentziehenden Bedingungen aus TBTQ **A** und den Diboronsäuren **B** oder **C**.



**Abbildung 2.** Aromatische und TBTQ-CH-Bereiche der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, RT) von a) meta-Diboronsäure C, b) tetraedrischem A<sub>4</sub>C<sub>6</sub>-Käfig, c) tripodalem TBTQ A, d) trigonal-bipyramidalem A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-Käfig, e) ortho-Diboronsäure B. Die Spektren der Käfigverbindungen wurden direkt aus den Reaktionslösungen gemessen und lassen auf eine quantitative Bildung der Käfigstrukturen schließen; ausführliche Daten und Spektren der isolierten Käfige finden sich in den Hintergrundinformationen; \* CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

als einzige zu detektierende Produkte nach mehreren Tagen erreicht werden. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der jeweiligen molekularen Vorstufen sowie der Reaktionsmischungen nach vollständiger Umsetzung zu den Käfigen sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Endprodukte konnten nach Abfiltrieren des Molekularsiebs und eventuellen Niederschlägen, Waschen mit *n*-Hexan sowie Trocknen unter Hochvakuum isoliert werden. Beide beschriebenen Käfigverbindungen wurden mittels <sup>1</sup>H- und DOSY-NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert.

Die Bildung der A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>-Bipyramiden konnte weiterhin mit MALDI-TOF-Massenspektrometrie durch ein einziges Signal bei *m/z* = 1601.41 bestätigt werden (berechnet: 1602.27 für A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>; siehe Abbildung S7), während für die tetraedrische A<sub>4</sub>C<sub>6</sub>-Anordnung keine Signale für den entsprechenden Käfig im Massenspektrum auszumachen waren. Da der zwischen den beiden Boronsäuren aufgespannte Winkel von 120° deutlich vom optimalen Wert von 141.1° abweicht, vermuten wir, dass diese zusätzliche inhärente Spannungsenergie für A<sub>4</sub>C<sub>6</sub> zur Zersetzung des Käfigs unter den Ionisierungsbedingungen führen könnte, was auch bereits für andere Boronat-Käfige beobachtet wurde.<sup>[9b]</sup> Semiempirische Rechnungen<sup>[17]</sup> auf PM6-Niveau gaben weitere Hinweise auf die immanenten Spannungen, da deutliche Verbiegungen der ansonsten linearen Boronatester zu erkennen sind (Abbildung S34a).

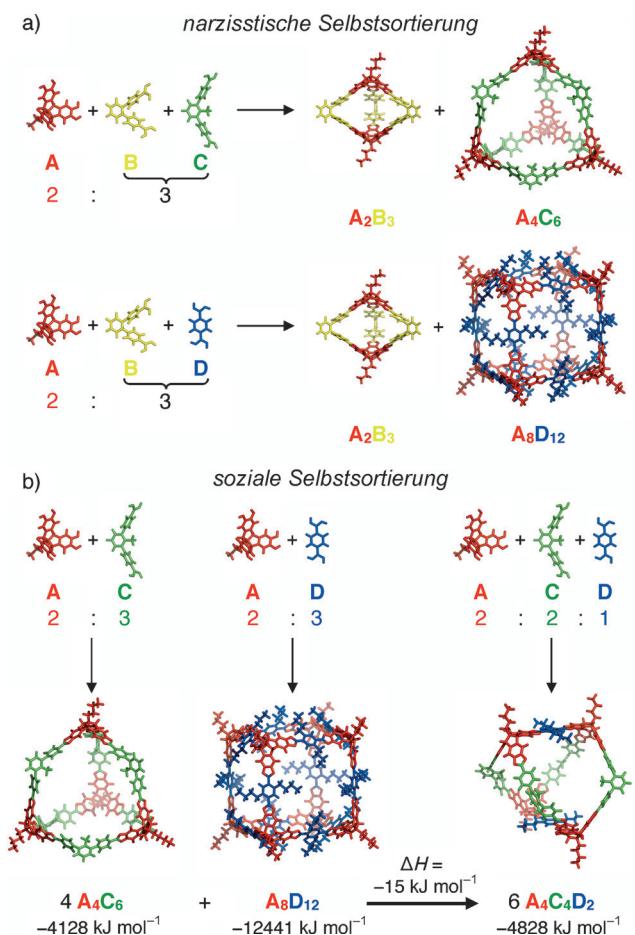
Als eine Möglichkeit zur Erhöhung der Stabilität der Tetraeder haben wir deshalb den Austausch einiger 120°-Linker C durch lineare Diboronsäuren D ins Auge gefasst. Nach formalem Ersatz einer oder zweier gegenüberliegender C-Einheiten konnten wir die Aggregate A<sub>4</sub>C<sub>5</sub>D und A<sub>4</sub>C<sub>4</sub>D<sub>2</sub> als weniger gespannte, gemischte Käfige identifizieren. Für A<sub>4</sub>C<sub>4</sub>D<sub>2</sub>, das die Form des Johnson-Körpers J<sub>26</sub> (Gyrobifastigium) aufweist,<sup>[18]</sup> wurde dabei ein optimaler Winkel von 120°

für die gekrümmten, zweizähnigen Bausteine berechnet (Abbildung S33), was derartige Käfigstrukturen zu vielversprechenden Zielmolekülen für die Bildung kovalent-organischer Käfige ausgehend von Mischungen *meta*- und *para*-substituierter Diboronsäuren macht.

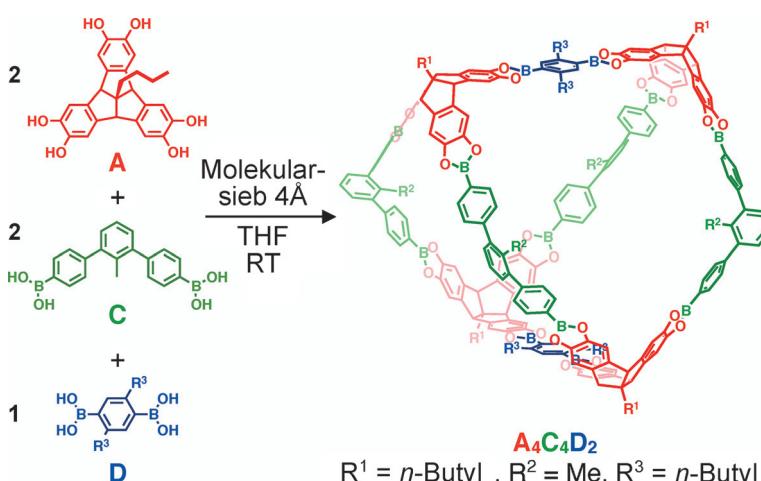
Infolgedessen haben wir uns für komplexere Reaktionsmischungen aus verschiedenen drei- und zweizähnigen Linkern interessiert. Derartige Systeme wurden für organische Käfigverbindungen bisher nur sporadisch untersucht. Als nächsthöhere Komplexitätsstufe richteten wir unseren Blick auf ternäre 2:3-Gemische, die den dreizähnigen Baustein A und eine Mischung aus zwei zweizähnigen Verstrebungen B, C oder D enthalten. Die zentrale Frage ist dabei, ob narzisstische Selbstsortierung in isolierte binäre Käfige auftritt oder ob durch soziale Selbstsortierung neuartige gemischte Aggregate wie der vorhergesagte A<sub>4</sub>C<sub>6</sub>D<sub>2</sub>-Käfig gebildet werden. Im ungünstigen Fall könnten solch komplexe Mischungen auch zur vermehrten Bildung polymerer Nebenprodukte führen. Gemäß dem Konzept der direktonalen Bindungen sind für die Kombinationen A mit B/C oder B/D keine stabilen, gemischten Aggregate zu erwarten, und narzisstische Selbstsortierung sollte zu den einzelnen hochsymmetrischen Käfigen führen (Abbildung 3a). Anhand von NMR-spektroskopischen Untersuchungen konnten wir zeigen, dass die ternären Mischungen aus A/B/C oder A/B/D tatsächlich zur ausschließlichen Bildung der Käfige A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> und A<sub>4</sub>C<sub>6</sub> oder A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> und A<sub>8</sub>D<sub>12</sub> führen.

Die jeweiligen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bestehen nach der vollständigen Bildung der Käfige aus sich überlagernden Signalen der einzelnen Käfige (Abbildungen S20 und S23). Im Falle der A/B/D-Mischung konnten beide Käfigstrukturen auch mithilfe von MALDI-TOF-Experimenten mit Signalen bei *m/z* = 1625 für [A<sub>2</sub>B<sub>3</sub> + Na]<sup>+</sup> sowie 5953 für [A<sub>8</sub>D<sub>12</sub>]<sup>+</sup> identifiziert werden (Abbildung S27). Des Weiteren lassen die DOSY-NMR-Spektren in beiden Fällen die Coexistenz zweier unterschiedlicher Spezies mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten erkennen (Abbildungen 4c, S21 und S24). Entsprechend der Stokes-Einstein-Gleichung haben wir für die A/B/C-Mischung Durchmesser von 2.0 und 2.9 nm und für die A/B/D-Mischung solche von 2.2 und 3.9 nm berechnen können. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den errechneten Durchmessern von 1.9, 3.0 und 3.5 nm für die jeweiligen individuellen Käfige A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>C<sub>6</sub> und A<sub>8</sub>D<sub>12</sub>, die als graue Kugeln in den PM6-minimierten<sup>[17]</sup> Kalottenmodellen in Abbildung 4a eingezeichnet sind. Zusammenfassend belegen diese Erkenntnisse eindeutig die narzisstische Selbstsortierung für beide Systeme.

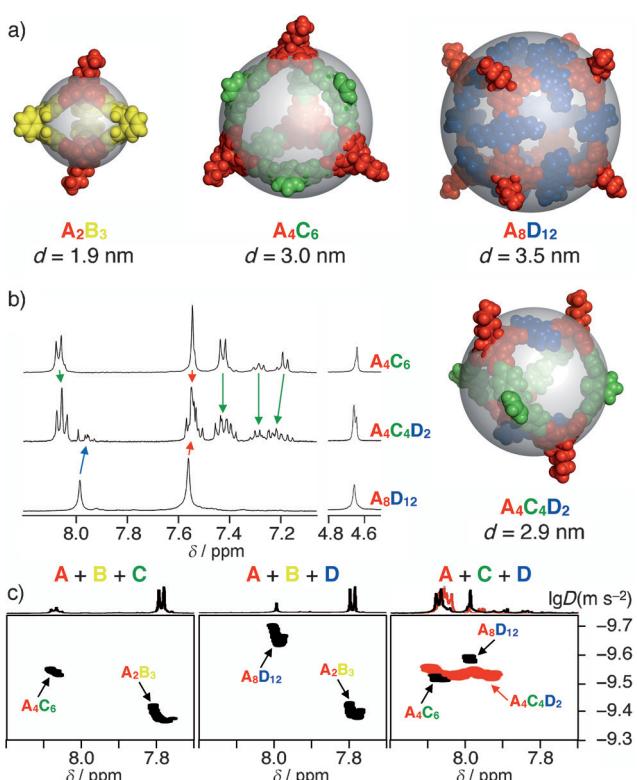
Für eine A/B/D-Mischung ist in Abhängigkeit von der relativen, thermodynamischen Stabilität außer narzisstischer Selbstsortierung in individuelle Käfige auch die emergente Bildung von Dreikomponentenkäfigen wie A<sub>4</sub>C<sub>5</sub>D oder A<sub>4</sub>C<sub>4</sub>D<sub>2</sub> möglich. Um die Lage des Gleichgewichts zwischen gemischten und einzelnen Käfigen abzuschätzen, haben wir die Bildungswärmen (PM6-Rechnungen<sup>[17]</sup>) für A<sub>4</sub>C<sub>6</sub>, A<sub>4</sub>C<sub>5</sub>D, A<sub>4</sub>C<sub>4</sub>D<sub>2</sub> und A<sub>8</sub>D<sub>12</sub> zu -4128, -4479, -4828 und -12441 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet. Basierend auf diesen Ergebnissen haben wir A<sub>4</sub>C<sub>4</sub>D<sub>2</sub> als die stabilste Spezies identifiziert und für die formale Umsetzung von vier A<sub>4</sub>C<sub>6</sub>-Tetraedern und einem A<sub>8</sub>D<sub>12</sub>-Würfel zu sechs A<sub>4</sub>C<sub>4</sub>D<sub>2</sub>-Käfigen (Abbildung-



**Abbildung 3.** a) Narzisstische Selbstsortierung in separate Zwei-Komponenten-Käfige für ternäre Mischungen aus TBTQ A und den kompetitiven Diboronsäuren B/C oder B/D im Molverhältnis 2:3; b) soziale Selbstsortierung in Drei-Komponenten-Käfig  $\text{A}_4\text{C}_4\text{D}_2$  für eine ternäre Mischung von TBTQ A und Diboronsäuren C/D im Molverhältnis 2:2:1; alle Molekülstrukturen sind PM6-minimierte<sup>[17]</sup> Modelle, die Abbildungen wurden mit PyMOL<sup>[19]</sup> erstellt.



**Schema 2.** Synthese des Drei-Komponenten-Käfigs  $\text{A}_4\text{C}_4\text{D}_2$  unter wasserentziehenden Bedingungen aus TBTQ A und den Diboronsäuren C und D im Molverhältnis 2:2:1.



**Abbildung 4.** a) PM6-minimierte<sup>[17]</sup> Kalottenmodelle der Käfige  $\text{A}_2\text{B}_3$ ,  $\text{A}_4\text{C}_6$  und  $\text{A}_8\text{D}_{12}$ . Die über die Stokes-Einstein-Gleichung aus den DOSY-Spektren berechneten hydrodynamischen Durchmesser sind als graue transparente Kugeln dargestellt. b) Aromatische der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $[\text{D}_8]\text{THF}, 400 \text{ MHz}, \text{RT}$ ) von  $\text{A}_4\text{C}_6$  (oben),  $\text{A}_8\text{D}_{12}$  (unten) und dem Drei-Komponenten-Käfig  $\text{A}_4\text{C}_4\text{D}_2$  (Mitte). c) DOSY-NMR-Spektren ( $[\text{D}_8]\text{THF}, 600 \text{ MHz}, \text{RT}$ ) für ternäre  $\text{A}/\text{B}/\text{C}$  (links),  $\text{A}/\text{B}/\text{D}$  (Mitte) und  $\text{A}/\text{C}/\text{D}$ -Mischungen (rechts, rote Signale); das DOSY-NMR-Spektrum für ein Gemisch der separaten synthetisierten Käfige  $\text{A}_4\text{C}_6$  und  $\text{A}_8\text{D}_{12}$  ist rechts in Schwarz gezeigt.

gen 3b und S27b) eine Reaktionsenthalpie von  $-15 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Zwar müssen wir an diesem Punkt einräumen, dass derartige Gasphasen-Berechnungen nur grobe Abschätzungen sind, die keinerlei Lösungsmittel- oder entropische Effekte berücksichtigen. Dennoch sind wir davon überzeugt, dass diese Daten eine gute Abschätzung für inhärente Spannungseffekte liefern. Es ist daher zu vermuten, dass wegen der inneren Spannungsenergie von  $\text{A}_4\text{C}_6$  ein erheblicher Nachteil für die individuellen Käfige besteht, weswegen das Gleichgewicht zu den gemischten Aggregaten und besonders zu  $\text{A}_4\text{C}_4\text{D}_2$  als alleinigem oder zumindest vorherrschendem Produkt verschoben sein sollte.

In der Tat führt die Reaktion einer  $\text{A}/\text{C}/\text{D}$ -Mischung (Schema 2) im Molverhältnis von 2:2:1 in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  in der Gegenwart von 4-Å-Molekulsieben zu einem NMR-Spektrum, das sich deutlich von der Überlagerung der Spektren des Würfels und des Tetraeders unterscheidet. Wegen der niedrigeren Symmetrie des  $\text{A}_4\text{C}_4\text{D}_2$ -Käfigs

wird eine komplexere Signalaufspaltung beobachtet, wie beispielsweise an zwei Sätzen von Dubletts für die aromatischen Protonen der Boronatestereinheiten zu erkennen ist (Abbildung 4b). Das entsprechende MALDI-TOF-Massenpektrum der Reaktionsmischung zeigt ein schwaches Signal für das Molekülion bei  $m/z = 3185$  (Abbildung S21). Am meisten zu überzeugen vermag wohl die Tatsache, dass im DOSY-NMR-Spektrum die ausschließliche Bildung einer monodispersen molekularen Spezies mit einem Durchmesser von 2.9 nm zu erkennen ist (siehe die roten Signale in Abbildung 4c und S19).

Im Unterschied dazu scheint eine 4:1-Mischung separater synthetischer Käfige  $\mathbf{A}_4\mathbf{C}_6$  und  $\mathbf{A}_8\mathbf{D}_{12}$  mit einem effektiven Verhältnis von 2:2:1 der Bausteine  $\mathbf{A}/\mathbf{C}/\mathbf{D}$  in  $[\mathbf{D}_8]\text{THF}$  (siehe die Gleichung in Abbildung 3b) in Gegenwart von Molekülsieb über mehrere Wochen stabil zu sein, wobei die Existenz beider Käfigstrukturen mittels DOSY-NMR-Spektroskopie bestätigt werden konnte (siehe die schwarzen Signale rechts in Abbildung 4c und S19). Daher erweisen sich die schlussendlich gebildeten Käfigverbindungen vermutlich als kinetisch inert und gehen keine weiteren Transformatio-nen zu den thermodynamisch stabileren Produkten ein. Demzufolge treffen oftmals gemachte Aussagen über die Reversibilität im Zuge dynamisch kontrollierter Reaktionen wahrscheinlich nur für die ersten Reaktionsschritte zu, wohingegen späte Reaktionen, darunter z.B. Ringschlussreaktionen, in kinetisch gefangenen Zuständen enden. Gegenwärtig arbeiten wir an der Synthese von Käfigen mit höherer Löslichkeit, um einen direkten Übergang der binären Systeme in die stabileren Drei-Komponenten-Käfige zu untersuchen.

Wir konnten die formselektive Bildung kovalent-organischer Käfige mit trigonal-bipyramidaler, tetraedrischer und kubischer Geometrie aus Hydroxy-funktionalisierten TBTQ-Einheiten zeigen, deren Form allein vom Bisswinkel der eingebauten Diboronsäuren abhängt. Dieser direkte Ansatz bietet eine rationale Kontrolle über die Geometrie der letztlich gebildeten Käfige und ist dementsprechend ein bedeutender Fortschritt in Richtung maßgeschneideter Synthesen für kovalent-organische Käfigverbindungen. Für die ternären Mischungen mit zwei konkurrierenden Diboronsäuren erhielten wir entweder narzistische Selbstsortierung in individuelle Käfige  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3/\mathbf{A}_4\mathbf{C}_6$  und  $\mathbf{A}_2\mathbf{B}_3/\mathbf{A}_8\mathbf{D}_{12}$  oder soziale Selbstsortierung für den Fall der Drei-Komponenten-Käfige  $\mathbf{A}_4\mathbf{C}_4\mathbf{D}_2$ . Nach unserem Wissen ist dieses gemischte Aggregat das erste Beispiel für soziale Selbstsortierung zu gemischten Käfigen für ternäre Mischungen zweier verschiedener Diboronsäuren und eines Catechols. Ferner eröffnen solche Systeme einzigartige Einblicke in die thermodynamischen und kinetischen Stabilitäten sphärischer Boronatestgerüste. Weiterführende Untersuchungen im Hinblick auf die Porosität dieser Käfige sowie präparative Versuche einer zusätzlichen Funktionalisierung im Inneren und in der Peripherie sind momentan im Gange und werden zu gegebener Zeit vorgestellt werden.

**Stichwörter:** Boronatest · Dynamisch-kovalente Chemie · Käfigverbindungen · Selbstsortierung · Tribenzotriquinacene

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10356–10360  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10497–10502

- [1] P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157–3158.
- [2] a) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502–518;  
b) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982; c) M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369–378.
- [3] a) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 938–993; b) K. Severin, *Dalton Trans.* **2009**, 5254–5264; c) M. E. Belowich, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2003–2024; d) Y. Jin, C. Yu, R. J. Denman, W. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6634–6654; e) Y. Kubo, R. Nishiyabu, T. D. James, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2005–2020.
- [4] a) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810–6918; b) M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728–1754; c) K. Harris, D. Fujita, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6703–6712; d) M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848–1860; e) Q. F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, *328*, 1144–1147; f) M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5042–5053; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5164–5175; g) G. Zhang, M. Mastalerz, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1934–1947.
- [5] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647.
- [6] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981–4982.
- [7] a) X. Liu, Y. Liu, G. Li, R. Warmuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 901–904; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 915–918; b) J. Sun, R. Warmuth, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9351–9353; c) K. E. Jelfs, X. Wu, M. Schmidtmann, J. T. A. Jones, J. E. Warren, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10653–10656; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10841–10844.
- [8] a) D. Xu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7520–7521;  
b) S. Klotzbach, T. Scherp, F. Beuerle, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12454–12457; c) S. M. Elbert, F. Rominger, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16707–16720.
- [9] a) P. Skowronek, B. Warzajtis, U. Rychlewska, J. Gawroński, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2524–2526; b) G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1516–1520; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1542–1546.
- [10] K. E. Jelfs, E. G. B. Eden, J. L. Culshaw, S. Shakespeare, E. O. Pyzer-Knapp, H. P. G. Thompson, J. Bacsa, G. M. Day, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9307–9310.
- [11] a) M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2008**, 4756–4758; b) M. Mastalerz, M. W. Schneider, I. M. Oppel, O. Presly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1046–1051; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1078–1083; c) M. W. Schneider, H.-J. S. Hauswald, R. Stoll, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9861–9863.
- [12] M. W. Schneider, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4156–4160.
- [13] X. Liu, R. Warmuth, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14120–14127.
- [14] a) K. Osowska, O. Š. Miljanic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8345–8349; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8495–8499; b) K. Osowska, O. Š. Miljanic, *Synlett* **2011**, 1643–1648; c) M. M. Safont-Sempere, G. Fernández, F. Würthner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5784–5814; d) M. L. Saha, M. Schmittel, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 4651–4684; e) Z. He, W. Jiang, C. A. Schalley, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 779–789.
- [15] a) K. Ziach, M. Ceborska, J. Jurczak, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4452–4455; b) K. Acharyya, S. Mukherjee, P. S. Mukherjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 554–557; c) K. Acharyya, P. S. Mukherjee, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1646–1657; d) K. Acharyya, P. S. Mukherjee, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4241–4244.
- [16] a) D. Kuck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 508–509; *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 515–516; b) M. Harig, B. Neumann, H.-

- G. Stammller, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2381–2397;  
c) E. U. Mughal, D. Kuck, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 3416–3423;  
d) T. Wang, Y.-F. Zhang, Q.-Q. Hou, W.-R. Xu, X.-P. Cao, H.-F. Chow, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 1062–1069; e) W.-R. Xu, H.-F. Chow, X.-P. Cao, D. Kuck, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 9335–9346.  
[17] *Spartan'14*, Wavefunction, Inc., Irvine, USA.
- [18] N. W. Johnson, *Canad. J. Math.* **1966**, 18, 169–200.  
[19] The PyMOL Molecular Graphics System, Version 1.7.4 Schrödinger, LLC.

Eingegangen am 31. März 2015  
Online veröffentlicht am 1. Juli 2015

---