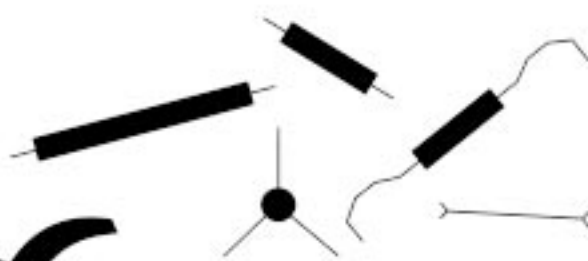


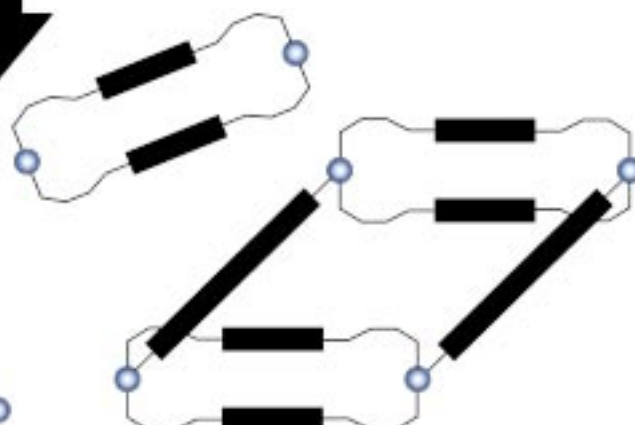
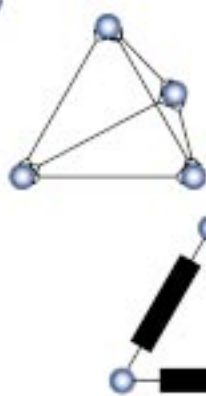
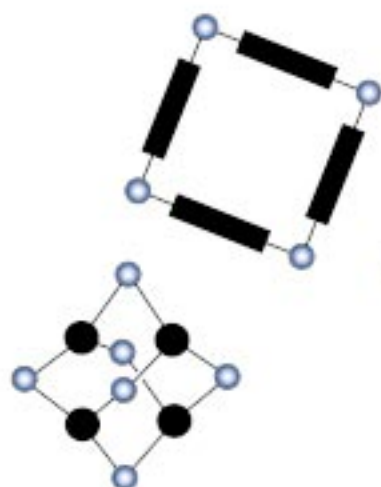
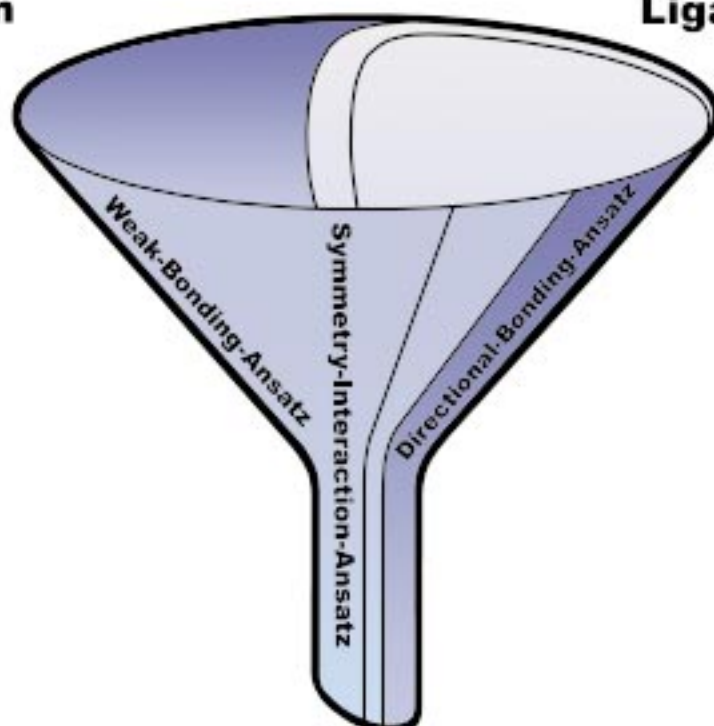
Supramolekulare Koordinationschemie



**Metalle als Ausgangs-
verbindungen**



**einfache organische
Liganden**



Koordinationschemische Synthesemethoden zum Aufbau supramolekularer Verbindungen

Bradley J. Holliday und Chad A. Mirkin*

Organisch-präparativ arbeitenden Chemikern steht zur Herstellung von kleinen Molekülen, Nanostrukturen und Polymeren eine breite Palette zuverlässiger Reaktionen zur Verfügung. Koordinationschemiker hingegen sind damit konfrontiert, dass ihnen in der Übergangsmetallchemie im Vergleich zur Chemie des Kohlenstoffs selbst zur Synthese kleiner Molekülstrukturen nur relativ wenige mit hohen Ausbeuten verlaufende Reaktionen offenstehen, wenn man deren Zahl auf die Gesamtzahl der Übergangsmetalle umlegt. Dies liegt hauptsächlich an den im Vergleich zu den starken, kovalenten Bindungen in organischen Molekülen schwachen Metall-Ligand-Wechselwirkungen in Koordinationskomplexen. Eine schwache

Bindung führt oft zu vielen Reaktionswegen, die sich energetisch nicht wesentlich unterscheiden, und folglich auch zu geringer Selektivität. Als Folge davon kamen viele Koordinationschemiker in den letzten Jahren zu der Erkenntnis, dass es leichter und ergiebiger sein könnte, einfache und zuverlässige Reaktionswege für supramolekulare Strukturen (im Nanomaßstab) so zu entwickeln, dass die wenigen Reaktionen aus der Koordinationschemie eingesetzt werden, die eine hohe Ausbeute liefern. Außerdem soll Kapital geschlagen werden aus den die Reaktionsrichtung dirigierenden Bindungen in den Metallzentren und aus den Strategien, die darauf abzielen, den Vorteil schwacher Metallbindungen in Koordinationskomplexen zu

nutzen, um damit solche Architekturen aufzubauen. Die drei sich ergebenden Synthesestrategien, nämlich der „Symmetry-Interaction“-Ansatz, der „Directional-Bonding“-Ansatz und der „Weak-Bonding“-Ansatz nutzen alle Metallzentren als Strukturbausteine, um in gezielter Weise mit molekularen Komponenten supramolekulare Metallocyclophane aufzubauen. Diese drei Konzepte und ihre zugrunde liegenden Prinzipien werden in diesem Aufsatz behandelt, und es werden die sich daraus ergebenden Möglichkeiten verglichen und gegenübergestellt.

Stichwörter: Koordinationschemie • Nanostrukturen • Supramolekulare Chemie • Synthesemethoden • Übergangsmetalle

1. Einleitung

In den letzten 25 Jahren entwickelte sich die supramolekulare Chemie mit einer atemberaubenden Geschwindigkeit. Treibende Kraft war dabei die ständig wachsende Kenntnis präparativer Methoden zur Herstellung sowie der Charakterisierung komplexer Strukturen.^[1–3] Die Chemie „jenseits des Moleküls“^[1] ist so alt wie das Leben selbst. In der Natur ist sie in der H-verbrückten DNA-Struktur verkörpert sowie in der Fähigkeit von Enzymen, Moleküle mit absoluter Selektivität zu binden, und in der Kontrolle von Metalloproteinen wie Hämoglobin über die Koordinationssphäre des Metalls. Erst in den letzten beiden Jahrzehnten begannen wir, Eigenschaften und Funktionen dieser Systeme auf dem einfachsten

Niveau zu modellieren. Interesse an diesen komplexen Systemen besteht von der Seite der Chemie (Erkennung und selektive Umwandlungen), der Biologie (Transport von Arzneimitteln durch Membranen) und der Materialwissenschaften (Aufbau makroskopischer Architekturen und molekularer Geräte).^[2, 4] Tatsächlich verwischt die Erforschung supramolekularer Systeme die meisten Grenzen zwischen den herkömmlichen Wissenschaften, sodass dieses Arbeitsgebiet zu einem wahrhaft interdisziplinären Forschungsgebiet wird.

Wenn man als Chemiker ein supramolekulares System aufbauen will, beginnt man ausgehend von der Kenntnis der Reaktivität auf atomarer Ebene (funktionelle Gruppen) mit dem Entwurf von Syntheschemata und dann mit der Synthese selbst. Die Entwicklung linearer, stufenweiser Synthesen verbunden mit gezielter Veränderung reaktiver Stellen in den einzelnen Molekülen ließ auf vielfältige Weise die Bibliothek solcher organischer Moleküle anwachsen, die man nun herstellen kann. Die ersten Arbeiten zur Synthese und zur Untersuchung der Eigenschaften organischer Makrocyclen als selektive Wirtmoleküle^[5] bahnten den Weg zur Synthese größerer

[*] Prof. C. A. Mirkin, B. J. Holliday
Department of Chemistry and Center for Nanofabrication and Molecular Self-Assembly, Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Fax: (+1) 847-467-5123
E-mail: camirkin@chem.nwu.edu

und komplizierterer Aggregate, von denen viele nun ein oder mehrere Metalle enthalten. Während aber die Größe und Komplexität der Zielmoleküle zunahm, wurde die stufenweise Synthese großer diskreter Supermoleküle aus molekularen Bausteinen zunehmend schwieriger, führte oft nur zu geringen Ausbeuten, und nur wenige Ansätze erwiesen sich als brauchbar.^[6]

Der Einsatz von Übergangsmetallen und der Koordinationschemie zur gezielten Bildung komplexer Strukturen entwickelte sich zu einer der am meisten angewandten Strategien für den Fall, dass man Moleküle als Bausteine zu supramolekularen Verbänden zusammenfügen will. Die Synthese großer symmetrischer Strukturen erfordert die sorgfältige Berücksichtigung der damit verbundenen entropischen und enthalpischen Kosten. In der Natur geschieht der Aufbau von Makromolekülen (z.B. DNA, RNA oder Proteine) in optimierter Weise mit Hilfe einer Vielzahl relativ schwacher Wechselwirkungen innerhalb der einzelnen Baugruppen: H-Brücken, van-der-Waals-Kräfte, Coulomb- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Wir hingegen beginnen erst, solche schwachen Wechselwirkungen als Hilfsmittel einzusetzen. Bei supramolekularen Verbänden sind schwache Wechselwirkungen aus zwei Gründen wichtig:

- 1) Sie verleihen den Biomolekülen einen hohen Grad an Flexibilität und ermöglichen Konformationsänderungen, die für deren Funktion oft notwendig sind
- 2) Ihre große Anzahl ermöglicht eine höhere Spezifität, indem Prozesse so aufeinander abgestimmt werden, dass sich die thermodynamisch günstigste Struktur bildet^[7]

Die zweite Beobachtung ist äußerst wichtig beim Design supramolekularer Anordnungen, und sie ist ein bedeutender Vorteil eines Metall-vermittelten Aufbaus einer Struktur gegenüber der herkömmlichen organischen Synthese, bei der kovalente Bindungen geknüpft werden.

Kovalente Koordinationsbindungen zu Übergangsmetallen sind im Vergleich zu den zuvor besprochenen schwachen Wechselwirkungen und den kovalenten C-C-Bindungen in den meisten organischen Verbindungen von mittlerer Stärke. Auffälligerweise sind die Bindungen zwischen Metallen und Heteroatomen thermisch labil. Diese Eigenschaft ermöglicht es durch geschickte Wahl der Liganden, der Übergangsmetalle und der Reaktionsbedingungen gezielt ein thermodynamisch oder kinetisch kontrolliertes Produkt zu erzeugen. Demnach kann man von der Zielstruktur abweichende Strukturen durch Einstellung der Reaktionszeit und -bedingungen in das gewünschte Produkt überführen. Zusätzlich zu diesem Tempern kann der durch Metalle gesteuerte Aufbau supramolekularer Strukturen durch Chelateffekte unterstützt werden, womit sich die Bildungsentropie beträchtlich verringern lässt, im Vergleich zu organischen Systemen, die üblicherweise über einen Kontaktpunkt in Form einer C-C-Bindung verbunden sind. Diese Merkmale machen die Bildung großer, symmetrischer supramolekularer Verbände über einen durch Übergangsmetalle vermittelten Aufbau zu einer attraktiven Strategie, die bisher von vielen Arbeitsgruppen eingesetzt wurde. Die Metall-Ligand-Wechselwirkung ist der Grundstein dieser Synthesestrategien, die in einzelne Untergruppen eingeteilt werden können.

Verschiedene, allgemein anwendbare Syntheseansätze mit hohen Ausbeuten haben sich aus diesem großen Arbeitsgebiet herauskristallisiert. In diesem Aufsatz sollen die Strategien im Zusammenhang mit den Fortschritten dieses Arbeitsgebietes beschrieben und diskutiert werden. In umfassenden Übersichtsartikeln wurden bereits systematisch Moleküle beschrieben, die man mit Hilfe einiger dieser Ansätze synthetisiert hat.^[8–14] Hier beabsichtigen wir einige grundlegende Strukturen zu beschreiben, die mit diesen

Chad A. Mirkin erhielt 1986 seinen B.S. in Chemie am Dickinson College, und 1989 promovierte er an der Pennsylvania State University. Nach einem Postdoc-Aufenthalt am Massachusetts Institute of Technology trat er in die Fakultät der Northwestern University ein, wo er zurzeit den George B. Rathmann Chair of Chemistry innehat und Direktor des Institute of Nanotechnology and Center for Nanofabrication and Molecular Self-Assembly ist. Er verfolgt ein interdisziplinäres Forschungsprogramm, das sich auf die Chemie und Physik von Lösungen und Oberflächenarchitekturen im Nanobereich, auf die Entwicklung von Sensoren und auf die Elektrochemie konzentriert. Für seine Arbeiten auf diesen Gebieten erhielt er zahlreiche Auszeichnungen, unter anderem 2000 den Discover Magazine Innovation of the Year Award, 1999 den MRS Outstanding Young Investigator Award und 1999 den ACS Award in Pure Chemistry.



C. A. Mirkin



B. J. Holliday

Bradley J. Holliday, 1975 in W. Lafayette, IN (USA) geboren, erhielt seinen B.S. in Chemie am Allegheny College in Meadville, PA unter der Anleitung von Prof. Glen Rodgers und Prof. Harry Davis. Derzeit arbeitet er an seiner Promotion in anorganischer Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Mirkin an der Northwestern University. Seine Forschungsinteressen sind die Synthese und Untersuchung von vielkernigen Metallocyclophanen, deren Selbstorganisation durch kovalente Koordinationschemie gesteuert wird. Für seine Forschungsaktivitäten hat er Stipendien der Sigma Xi und der Link Foundation erhalten.

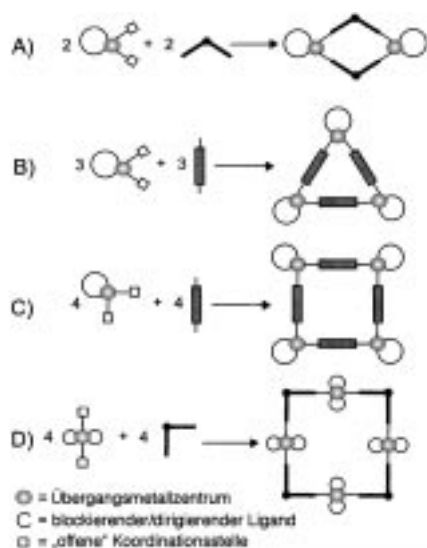
Strategien hergestellt werden konnten, geben eine Übersicht über ausgefallene Strukturen, die in der neueren Literatur beschrieben wurden, und diskutieren einen relativ neuen, allgemein anwendbaren Syntheseansatz, dem man in anderen Übersichtsartikeln keine Beachtung schenkte.

2. Aufbau supramolekularer Strukturen mit Hilfe der Koordinationschemie

2.1. Der Directional-Bonding-Ansatz

2.1.1. Vorwort

Beim Directional-Bonding-Ansatz, wie er hier genannt wird, oder beim Molecular-Library-Ansatz, wie er von Stang et al. bezeichnet wurde,^[12] werden große Strukturen mit eingebauten Metallzentren aufgebaut. Die Metallzentren dienen dabei als Ecken oder Seiten mit hoher dirigierender Wirkung auf die entstehenden geometrischen Strukturen oder Polyeder. Typischerweise werden die Metalle in diese Strukturen mit dirigierenden oder blockierenden Liganden eingeführt. Sie stellen lediglich Koordinationsstellen mit dem geeigneten Winkel bereit und bilden so die gewünschte Geometrie für die Liganden, die gebunden werden sollen (Schema 1). Bei dieser Strategie ist die Form des Zielmole-



Schema 1. Der Aufbau von großen Strukturen mit dem Directional-Bonding-Ansatz. Die Metallzentren haben eine hohe dirigierende Wirkung auf die entstehenden geometrischen Strukturen. Eingeführt werden die Metalle durch dirigierende oder blockierende Liganden.

küls durch eine sorgfältige Auswahl des Metalls in den Ausgangsverbindungen sowie durch die koordinativ inerten dirigierenden und die starren verbrückenden Liganden vorherbestimmt. So lässt sich ein zweikerniger Makrocyclus aus einem Metallkomplex mit einem Winkel von 60° zwischen koordinativ labilen Stellen und einem starren Liganden mit einem 120° -Knick aufbauen (Schema 1A). Den gleichen Metallkomplex kann man auch zum Aufbau eines moleku-

laren Dreiecks nutzen, wenn man lineare Liganden verwendet (Schema 1B). Für den Aufbau eines molekularen Quadrats schließlich gibt es zwei komplementäre Wege: 1) Man nimmt ein Metall in der Ausgangsverbindung mit 90° -Winkel zwischen den Koordinationsstellen und einen starren, linearen Liganden (Schema 1C) oder 2) man verwendet einen Metallkomplex mit einer 180° -Geometrie und Liganden mit einer Biegung von 90° (Schema 1D). Höhere Polyeder, die über diese Strategie zugänglich sind, werden in 2.1.7 behandelt.

Da die Winkel an den Ecken entscheidend dafür sind, dass sich die Bauteile zu der geeigneten geometrischen Form zusammenschließen, beschrieb Stang die benötigten Liganden als: „rigid, highly directional multibranching monodentate ligands, which bind to partially coordinatively unsaturated transition-metal complexes via dative bond interactions“.^[12] Weil bei diesem Ansatz entweder der eingesetzte Ligand oder das verwendete Metallzentrum einen dirigierenden Einfluss ausübt, halten wir die Bezeichnung Directional-Bonding-Ansatz für zutreffender.

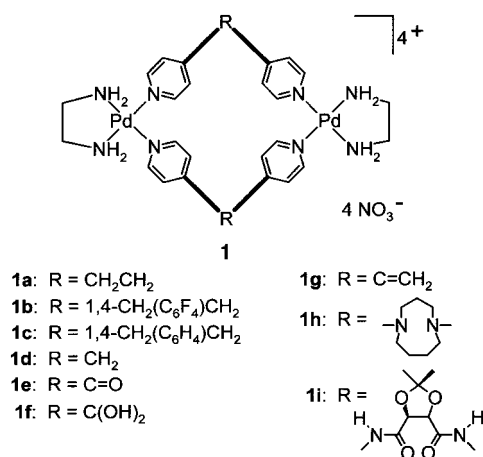
2.1.2. Vorteile und Grenzen dieses Ansatzes

Der Directional-Bonding-Ansatz zur Synthese supramolekularer Koordinationskomplexe ist eine allgemein anwendbare, zu hohen Ausbeuten führende Synthesestrategie, die einen Zugang eröffnet zu Komplexverbindungen verschiedenster Größe und Geometrie, was sich durch die wohlüberlegte Auswahl von Metallzentren und Liganden steuern lässt. Es konnte auch von verschiedenen Arbeitsgruppen gezeigt werden, dass dieser Ansatz zum Einbau von Liganden mit vielen – möglicherweise für die Anwendung wichtigen – physikalischen Eigenschaften allgemein einsetzbar ist.

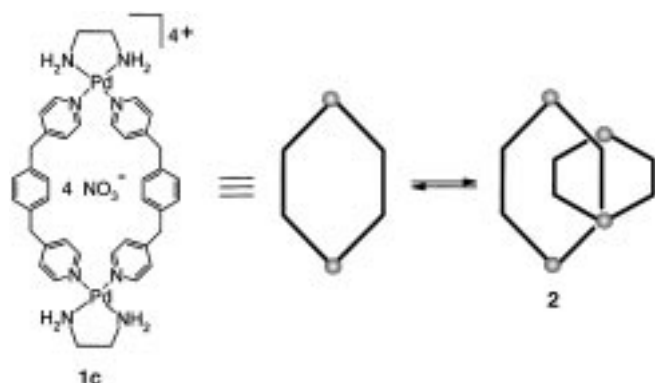
Die Methode ist an sich allerdings in mehrerer Hinsicht begrenzt: Zum ersten sind die verwendeten Liganden starre Bindeglieder, was die Bildung flexibler supramolekularer Verbände ausschließt und die Bildung molekularer Schalter oder anderer Anwendungsmöglichkeiten begrenzt, für die andere Konformationsänderungen in einem Komplexteil als eine Rotation erforderlich sind. Zum zweiten sind die koordinativen Bindungen der Metallzentren in den Zielstrukturen inert, was Anwendungen wie Größen- und Gestaltselektive Metallkatalyse ebenso stark einschränkt wie den Einsatz dieser Metallzentren zur Bildung komplexerer Strukturen durch Knüpfung weiterer koordinativer Bindungen. Tatsächlich ist jegliche Katalyse oder Bildung erweiterter Verbände aus vorher gebildeten Supermolekülen von den Liganden abhängig und wird begrenzt durch die Möglichkeit, welche organischen Reaktionen man an den Liganden auszuführen vermag (siehe Abschnitt 1). Schließlich sind die physikalischen Eigenschaften der als Bausteine verwendeten Liganden und Metalle oft drastisch verändert, was an der direkten Koordination und der damit oft verbundenen Konjugation zwischen den verwendeten starren Heteroatomen enthaltenden Liganden und den Übergangsmetallzentren liegt. So hat man stark lumineszierende Liganden in verschiedene molekulare Quadrate eingebaut, nur um die vom Liganden hervorgerufene Lumineszenz durch die Metallzentren vollkommen löschen zu lassen.^[15, 16]

2.1.3. Zweikernige Makrocyclen

Mit dem Directional-Bonding-Ansatz ließen sich zweikernige Metallomakrocyclen mit Übergangsmetallen im Gerüst herstellen. Zu den ersten, von Fujita et al. ausgeführten Arbeiten auf diesem Gebiet zählen die Synthese einer Reihe von Liganden und die Untersuchung des dynamischen Verhaltens der Makrocyclen in Lösung.^[17–21] Die dabei eingesetzten Liganden leiten sich alle von einem Bis(pyridin) ab (Donorgruppe, die eine dative Bindung eingeht) und von



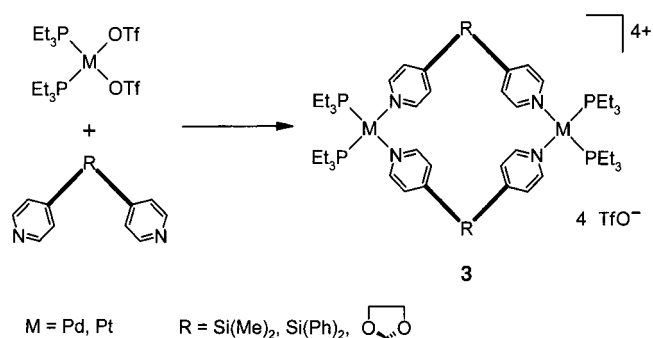
dessen Koordinationschemie mit einem Palladium(II)-Ethylenediaminkomplex. Auch Hosseini et al. stellten hierzu analoge Metallomakrocyclen her mit Diazacycloalkanen im organischen Gerüst (**1h**).^[22] Hong et al. beschrieben die Synthese und die durch Gastmoleküle induzierte dynamische Struktur in Lösung von Makrocyclen mit einem hydrophoben Hohlraum, der auf eine chirale Gruppe im Gerüst zurückzuführen ist (siehe **1i**).^[23] Die fluoridierte Version dieser Verbindung, **1b**, kann in wässrigen Lösungen elektronenreiche aromatische Gastmoleküle erkennen.^[17] Darüber hinaus entdeckte man bei Verdünnungsreihen für den Komplex **1c** in D₂O im ¹H-NMR-Spektrum die Gegenwart des anorganischen Catenans **2** (zwei ineinander steckende Ringmoleküle) im Gleichgewicht mit der monomeren Ringstruktur (Schema 2).^[18] Durch den Ersatz von Palladium durch Platin, das



Schema 2. Die monomere Ringstruktur **1c** steht in D₂O im Gleichgewicht mit dem Catenan **2**.

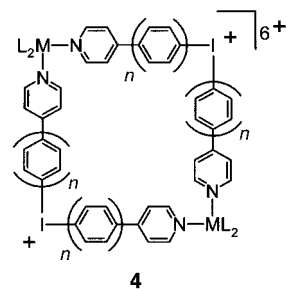
mit den Pyridinen als Donorgruppen stärkere Bindungen bildet, konnten Fujita et al. das Gleichgewicht auf die Seite eines stabilen anorganischen Catenans drängen.^[19] Schließlich konnten sie die Synthese zweier einzigartiger anorganischer [2]Catenane beschreiben, die sich aus molekularen Rechtecken bilden. Sie sind in Lösung bemerkenswert stabil, und es gibt selbst bei niedrigen Konzentrationen (mM) keine Anzeichen für monomere Ringe.^[21]

Auf eine ähnliche Art konnten Stang et al. durch Knüpfung dativer koordinativer Bindungen zweikernige Makrocyclen aufbauen. Sie beschreiben die Synthese verschiedener Rhomboide durch die Reaktion von Platin(II)- und Palladium(II)-bis(triethylphosphan)bistriflats mit den entsprechenden Bis(pyridin)-Liganden (Schema 3).^[24] Eine Ein-



Schema 3. Synthese verschiedener Rhomboide durch die Reaktion von Platin(II)- und Palladium(II)-bis(triethylphosphan)bistriflats mit den entsprechenden Bis(pyridin)-Liganden.^[24]

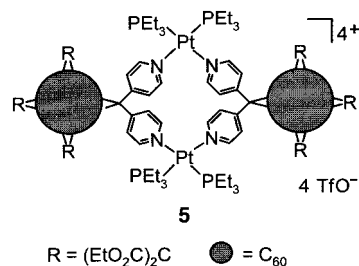
kristall-Röntgenstrukturanalyse des Platindimethylsilanderivats des Rhomboids **3** bestätigte dessen cyclische Struktur und zeigte im Innern einen Hohlraum von 10.9 × 8.0 Å.^[24] Stang et al. beschrieben ebenfalls die Synthese von Makrocyclen mit zwei gleichen Metallzentren, in denen Iodoniumsalze an der Biegung des organischen Liganden eingebaut sind (**4**).^[25–29] Die starren, organischen kationischen Halogensalze mit



- 4a: M = Pt oder Pd, L₂ = dppp, n = 0
 4b: M = Pt oder Pd, L₂ = PET₃, n = 0
 4c: M = Pt oder Pd, L₂ = dppp, n = 1
 4d: M = Pt oder Pd, L₂ = PET₃, n = 1
 4e: M = Pt oder Pd, L₂ = binap, n = 1
 4f: M = Pt oder Pd, L₂ = binap, n = 0
 4g: M = Pt oder Pd, L₂ = dppf, n = 1
 4h: M = Pt, L₂ = Diphosphinocalix[4]aren

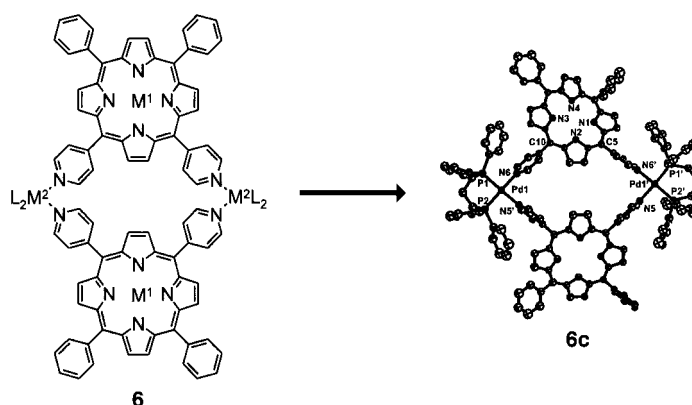
ihrem hohen Steuervermögen sind ideal zur Synthese supra-molekularer Verbände mit dem Directional-Bonding-Ansatz.^[30] Diese Iodoniumsalze verwendete man als Ecken in

einer Reihe von Komplexen, die man in sehr guten Ausbeuten (50–100 %) erhält und die mit Standardverfahren (IR- und Multikern-NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse) charakterisiert wurden. Außerdem ist der Einbau von Fullerenen in supramolekulare Aggregate schon lange ein wichtiges Ziel, da die einzigartigen physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen Möglichkeiten zur Herstellung neuartiger Materialien mit vielfältigen Eigenschaften bieten.^[31] So diente der Directional-Bonding-Ansatz zur Synthese des Diplatin-Komplexes **5** mit zwei C₆₀-Molekülen, die mit Bis(pyridin) funktionalisiert sind.^[32] Diese von Diederich et al. beschriebene Synthese ist von



großer Bedeutung, weil sie zeigt, dass man als Liganden dienende Gruppen an die Oberfläche von C₆₀ binden und so diese Moleküle über den Directional-Bonding-Ansatz in viele supramolekulare Aggregate einbauen kann.

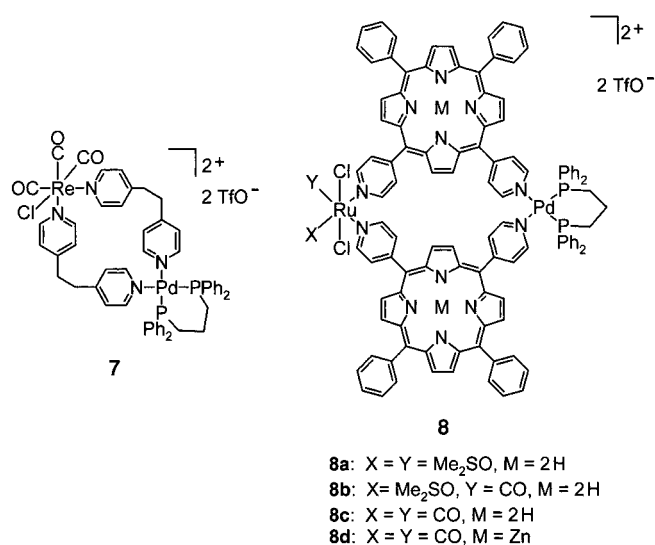
Der Aufbau supramolekularer Strukturen, in die Porphyrine als Untereinheiten eingebaut sind, ist für viele Forscher von großem Interesse. Treibende Kraft hinter diesem Interesse sind die vielfältige Photochemie und die Redox Eigenschaften (z. B. photoinduzierter Elektronentransfer, Lumineszenz und Funktion als Lichtsammler) der Porphyrine. Außerdem zeigen die Porphyrine, wenn sie mit den geeigneten Heteroatom-haltigen Gruppen funktionalisiert sind, eine reichhaltige Koordinationschemie, dabei können zahlreiche verschiedene Metallzentren innerhalb und an der Peripherie des Rings gebunden werden. Die Fähigkeit, Porphyrin-Chromophore mit wohldefinierter Geometrie aneinander zu fügen mit maßgeschneiderten Abständen und Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden Ringebenen, macht den Weg frei für die Untersuchungen der Wechselwirkungen dieser Moleküle untereinander im Grund- wie auch im angeregten Zustand. Ein 5,10-Dipyridylporphyrin hat zwei als Liganden wirkende Gruppen, die einen Winkel von 90° bilden und somit ideal sind für einen Einsatz als molekulare Ecken in Makrocyclen mit zwei Metallzentren oder in molekularen Quadraten (siehe Abschnitt 2.1.5). Sie können darum als Bausteine beim Directional-Bonding-Ansatz verwendet werden.^[16, 24, 33] Abbildung 1 zeigt eine Zusammenstellung dieser Verbindungen sowie die von Stang et al. beschriebene Struktur für eines dieser Moleküle im Kristall.^[24] Diese Moleküle können in guten Ausbeuten synthetisiert werden und sind in Lösung gut charakterisiert. Die Struktur von **6c** im Kristall zeigt beispielhaft für diese Verbindungen einen großen Hohlraum im Innern von 14.1 × 4.8 Å.



- 6a:** M¹ = 2 H, M² = Pd, L₂ = 2 Cl
6b: M¹ = Zn, M² = Pd, L₂ = 2 Cl
6c: M¹ = 2 H, M² = Pd, L₂ = dppp
6d: M¹ = Zn, M² = Pd, L₂ = dppp
6e: M¹ = 2 H, M² = Pd, L₂ = binap

Abbildung 1. Allgemeine Darstellung des zweikernigen Makrocyclus **6** sowie die Struktur von **6c** im Kristall. (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [24].)

Die zuvor beschriebenen zweikernigen Verbindungen enthalten alle zwei gleiche Metallzentren. Hupp et al. und Iengo/Alessio et al. beschreiben jedoch auch zwei Verbindungen mit verschiedenen Metallzentren.^[34, 35] Hupp et al. isolierten bei ihrem Versuch der Synthese eines molekularen Quadrats mit einem flexiblen Liganden (Bis(pyridyl)ethan) **7**. Auffälliger-



weise fanden sie, dass die Lumineszenz in dieser Verbindung vollkommen gelöscht ist.^[34] Iengo und Alessio et al. beschrieben auch die stufenweise Synthese von **8**.^[35] Im ersten Schritt konnten die Bis(porphyrin)/Rutheniumkomplexe in mäßigen Ausbeuten (40–70 %) isoliert werden, anschließend folgte die Reaktion mit Palladium(II)-bisphosphanbistriflats unter Bildung des zweikernigen Komplexes **8** mit guter Ausbeute (80 %). Bei der Metallierung mit Zink entstand **8d**. Diese stufenweise Synthese ist ein wohl durchdachter Weg zu zweikernigen supramolekularen Komplexen mit zwei verschiedenen Metallzentren.

Zweikernige Metallomakrocyclen mit anderen Metallen außer Pd^{II} oder Pt^{II} gibt es nur wenige. Zwei Komplexe, die mit dem Directional-Bonding-Ansatz hergestellt wurden, enthalten Os und Mo im Gerüst des Makrocyclus. Jeong et al. beschrieben den spontanen Aufbau einer Reihe von zweikernigen Komplexen mit Os^{VI} aus Osmiumtetroxid, 2,3-Dimethyl-2-buten und Bis(pyridyl)-Liganden.^[36, 37] Bei dieser Synthese reagiert OsO₄ mit einer 1:1-Mischung aus Olefin und Bis(pyridyl)-Ligand. Das entstehende oktaedrische Metallzentrum weist zwei freie Koordinationsstellen auf, die einen Winkel von 90° einschließen, an die die Pyridylgruppen binden. Die zweikernigen Komplexe bilden sich nahezu quantitativ und können im gleichen Umfang auch isoliert werden. Abbildung 2 zeigt die Röntgenstruktur des 1-Naph-

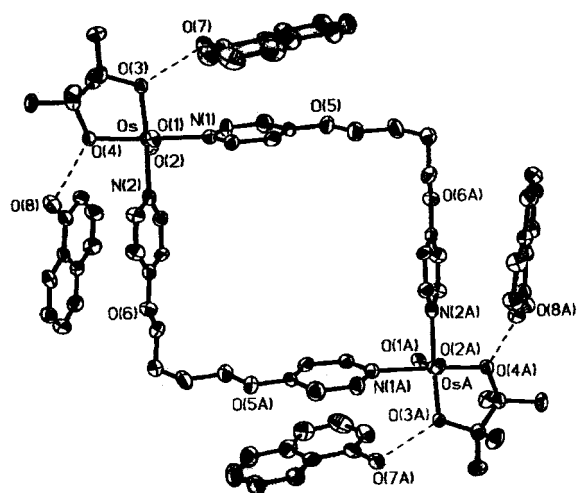
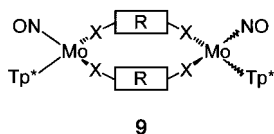


Abbildung 2. Struktur eines 1-Naphthol-Adduktes eines zweikernigen Makrocyclus mit Os^{VI} als Metallzentren. (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [36].)

thol-Adduktes eines solchen Komplexes. Jeong et al. konnten außerdem einen makrocyclischen Rezeptor mit H-Brücken-Acceptoren im Inneren des Hohlraums herstellen; es wurde auch die Bindung verschiedener Gastmoleküle untersucht.^[36] Jones et al. beschrieben die Synthese von zweikernigen Makrocyclen mit Mo.^[38–40] Bei dieser Synthese bedient man sich eines oktaedrischen Mo^{III}-Zentrums mit raumerfüllenden Tp- oder Tp*- (Tp = Hydrotris(pyrazol-1-yl)borat, Tp* = Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borat) und Nitrosyl-Liganden als dirigierenden Gruppen, die die Bindung der verbrückenden anionischen Diol- oder Dithiol-Liganden an die beiden *cis*-Koordinationsstellen ermöglichen.

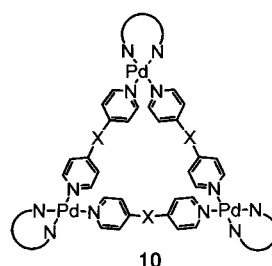


- 9
9a: R = 1,3-CH₂(C₆H₄)CH₂; X = S
9b: R = 1,3-CH₂(C₆H₄)CH₂; X = O
9c: R = 1,4-CH₂(C₆H₄)CH₂; X = S
9d: R = 4,4'-(C₆H₄)CH₂(C₆H₄); X = O
9e: R = 2,7-C₁₀H₆; X = O

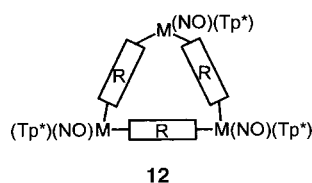
Wie die zuvor beschriebenen Komplexe zeigen, kann man den Directional-Bonding-Ansatz zur Synthese verschiedenster Makrocyclen mit zwei gleichen oder zwei verschiedenen Metallzentren nutzen, indem man die geeigneten Übergangsmetallkomplexe und Liganden als Ausgangsverbindungen auswählt. Eine große Zahl von Arbeitsgruppen hat inzwischen diese Synthesestrategie soweit ausgearbeitet, dass sie für die unterschiedlichsten Kombinationen von Metallzentren und Liganden allgemein anwendbar ist. Wie bereits in Abschnitt 1 dargestellt, können feine Änderungen in den als Schutzgruppen dienenden Liganden an den Übergangsmetallzentren zur Bildung unterschiedlicher molekularer Geometrien führen, z.B. dreikernige molekulare Dreiecke mit Übergangsmetallen (siehe Abschnitt 2.1.4).

2.1.4. Molekulare Dreiecke

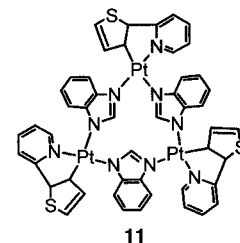
Die Voraussetzungen zur Bildung molekularer Dreiecke mit dem Directional-Bonding-Ansatz wurden bereits in Abschnitt 2.1.1 aufgeführt und sind in Schema 1 dargestellt. In der Literatur sind relativ wenige dreikernige molekulare Dreiecke beschrieben, z.B. **10–14**. Fujita et al. konnten



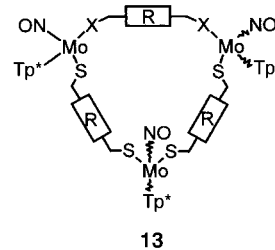
- 10a:** X = C≡C; N N = en
10b: X = CH=CH; N N = en
10c: X = C≡C-C≡C; N N = en
10d: X = C₆H₄; N N = en
10e: X = nichts; N N = 2,2'-bpy
10f: X = ; N N = en



- 12a:** R = 1,3-O₂C₆H₄; M = Mo
12b: R = 1,4-O₂C₆H₄; M = Mo
12c: R = 1,4-O₂C₆H₄; M = W

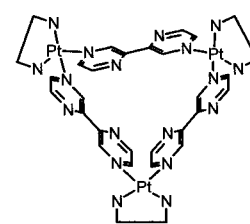


11



13

- 13a:** R = 1,3-O₂C₆H₄
13b: R = 1,4-O₂C₆H₄



14

zeigen, dass die sich bildenden molekularen Dreiecke **10** im Gleichgewicht stehen mit molekularen Quadraten.^[41] Durch Variation der Länge der Liganden (siehe **10a–10d**, en = Ethylendiamin) und Änderung der als Schutzgruppen am Metall dienenden Liganden in der Ausgangsverbindung **10e** kann man dieses Gleichgewicht in vorhersagbarer Weise einstellen. Außerdem beschrieben Fujita et al. Verdünnungs-

reihen, die die von ihnen vorgeschlagene Idee des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den enthalpisch begünstigten Quadraten und den entropisch begünstigten Dreiecken stützt.^[41] Ähnliche Untersuchungen zur Dynamik des Gleichgewichts in Lösung dieser Systeme stammen von Hong et al., die die Liganden von **10b** und **10f** verwendeten.^[23, 42]

Die Flexibilität des Directional-Bonding-Ansatzes wurde von Chan et al. beschrieben. Ihnen gelang die wohl durchdachte Synthese der lumineszierenden dreieckigen Verbindung **11**. Während die von Fujita et al. beschriebenen Komplexe lineare oder pseudo-lineare Liganden und Metallzentren mit verzerrten Koordinationsstellen in einem Winkel von jeweils 60° zueinander haben, weist **11** Liganden mit einer 150°-Biegung auf, sowie Metalle mit Koordinationsstellen an den Ecken, die miteinander jeweils einen Winkel von 90° bilden.^[43] Chan und Che wählten deprotonierte Benzimidazolate als Einheiten für die Seiten und 2-(2'-Thienyl)pyridin (in **11**) oder 7,8-Benzochinolin (nicht abgebildet) als Schutzgruppenliganden an den Platin(II)-Zentren. Diese Trimere konnten in hohen Ausbeuten erhalten werden und sind in Lösung, in der Gasphase und als Festkörper gut charakterisiert. Andere lumineszierende molekulare Dreiecke wurden von Lees et al. beschrieben.^[44, 45] In diesen Komplexen dienen 1,4-Bis(4'-pyridylethynyl)-2,5-dihexyloxybenzol als Ligand und Rhenium(III)-Zentren als Eckpunkte der Struktur (nicht abgebildet). Die molekularen Dreiecke lumineszieren in Lösung bei Raumtemperatur, und bei tiefen Temperaturen werden ihre Spektren zunehmend strukturiert.

Mit der Verwendung von Übergangsmetallen aus der sechsten Gruppe als Metallzentren erweiterten Jones et al. den Directional-Bonding-Ansatz um eine Reihe von dreikernigen Metallomakrocyclen mit Molybdän und Wolfram (**12** und **13**).^[38, 39] Diese Verbindungen liegen als Mischung von Strukturisomeren vor, die sich untereinander in der Orientierung der als Schutzgruppen verwendeten Liganden unterscheiden. Die Trimere sind gut charakterisiert, und die Kristallstruktur für das Molekül **12b** ist beschrieben.^[38]

Kürzlich berichteten Lippert et al. über die Synthese einer neuartigen Klasse dreikerniger Metallomakrocyclen **14** mit 2,2'-Bipyrazin (bpz) als Liganden für die Seiten, Ethylendiamin als dirigierende Gruppe und Platin oder Palladium als Übergangsmetallzentren.^[46, 47] Dabei zeigte sich, dass **14** das kinetisch kontrollierte Produkt der Reaktion von [(en)Pd(H₂O)₂](NO₃)₂ mit bpz ist; längere Reaktionszeiten und erhöhte Temperatur führen zur Bildung des einkernigen [(en)Pt(bpz)](NO₃)₂.^[46] Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die Liganden in **14** nahezu senkrecht auf der von den drei Metallatomen aufgespannten Ebene stehen. Diese Anordnung führt nicht nur zu einem größeren inneren Hohlraum für mögliche Wirt-Gast-Wechselwirkungen (Anionen können im Innern dieses Hohlraums gebunden werden), sondern auch zu einer Orientierung der bpz-Liganden in den verbleibenden

Koordinationsstellen oberhalb und unterhalb der von den drei Metallzentren aufgespannten Ebene. Eine Rotation um die C-C-Einfachbindung im bpz-Liganden ermöglicht die Chelatisierung dreier zusätzlicher Übergangsmetalle und zwingt die Struktur in eine einzig mögliche Konformation mit der Bildung eines sechskernigen molekularen Dreiecks. Lippert et al. beschrieben auch die Synthese von Pt₆-, Pd₆- und Pt₃Pd₃-Dreiecken sowie komplexeren Strukturen, die man aus den zuerst genannten erhalten kann.^[47]

Die bis jetzt aufgeführten Dreiecksstrukturen sind dreikernige Einheiten mit einzelnen Metallzentren an jedem geometrischen Eckpunkt. Es wurden aber auch molekulare Dreiecke beschrieben mit Übergangsmetall-dimeren an den Ecken; Abbildung 3 zeigt zwei solcher Strukturen. Diese

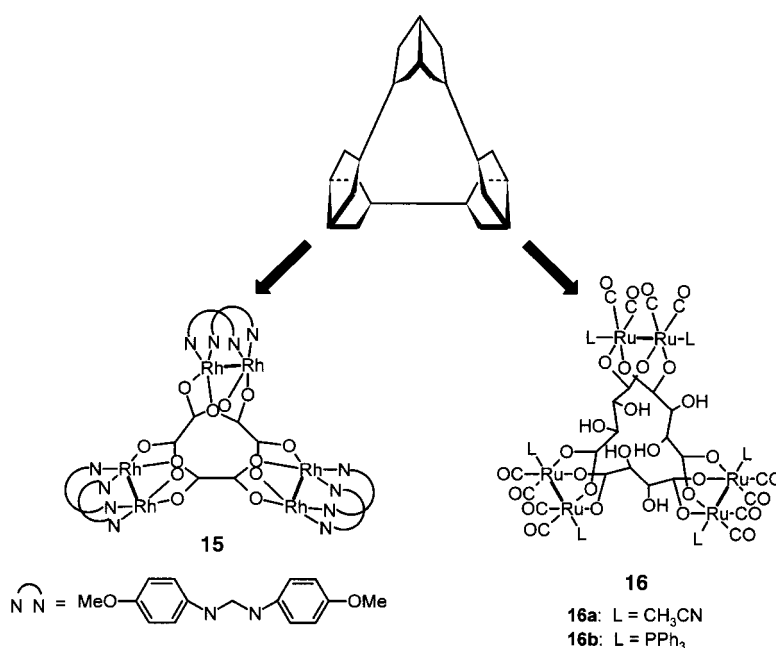


Abbildung 3. Vereinfachte Darstellung (oben) sowie die Molekülstrukturen der molekularen Dreiecke **15** und **16**.

Verbindungen zählen auch zu denen, die mit dem Directional-Bonding-Ansatz erhalten werden, weil die Metallzentren mit gebundenen dirigierenden Gruppen eingeführt werden, durch die die endgültige Molekülgestalt bereits im Voraus festgelegt ist. Hierbei ist die Feststellung wichtig, dass die Metallzentren unabhängig davon, ob sie als dimere Komplexe eingeführt werden, als Eckpunkte in den geometrischen Strukturen fungieren. Jedes Metallzentrum hat noch zwei freie Koordinationsstellen, die einen geeigneten Winkel miteinander bilden, sodass die erwünschte geometrische Gestalt entstehen kann. Synthese und Charakterisierung von **15** wurde von Cotton et al. beschrieben.^[48] Eine quantitative Bildung von **15** erhielt man beim Versuch, das entsprechende molekulare Quadrat mit Rhodiumdimeren als Ecken aufzubauen. Zusätzlich gelang Süß-Fink et al. die Synthese der trimeren Struktur **16** mit Dirutheniumkomplexen in den Ecken und Weinsäure als Seiten des Dreiecks.^[49] **16a** kann in drei verschiedenen isomeren Formen entstehen, je nachdem, welches Diastereomer der Weinsäure man als Ausgangsver-

bindung einsetzt. Alle Isomere erhält man mit Ausbeuten von ungefähr 80 %. Der Triphenylphosphankomplex **16b** lässt sich aus **16a** durch Substitution der Liganden erhalten.

Die Synthese molekularer Dreiecke mit dem Directional-Bonding-Ansatz gelang verschiedenen Arbeitsgruppen und ist eine wichtige Brücke zwischen enthalpischen und entropischen Erwägungen beim Aufbau bestimmter geometrischer Strukturen durch die gesteuerte Anordnung von Ecken und Seiten.

2.1.5. Molekulare Quadrate

Von den geometrischen Strukturen, die über den Directional-Bonding-Ansatz zugänglich sind, sind die molekularen Quadrate die Verbindungen, die am ausgiebigsten beschrieben sind. Die Voraussetzungen zur Bildung quadratischer Metallocyclophane aus molekularen Bausteinen sind bereits in 2.1.1 dargelegt (siehe Schema 1 C und D). Die Bildung

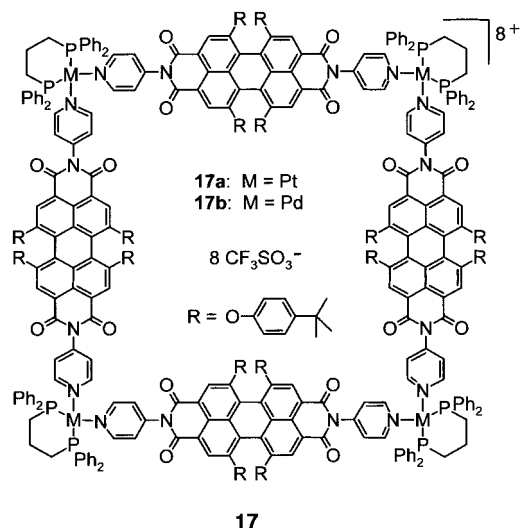
molekularer Quadrate mit hoher Ausbeute zugunsten oligomerer oder polymerer Produkte ist in der Hinsicht Enthalpiegetrieben, dass die sich ergebende Struktur spannungsfrei ist. Der Einbau einer großen Zahl von Liganden und Übergangsmetallen ist leicht zu verstehen, da nur relativ einfache Anforderungen an sie gestellt werden. Die Liganden müssen starr, linear oder pseudo-linear, bifunktionell und verbrückend sein, während die Metallzentren freie Koordinationsstellen mit einem Winkel von 90° oder 180° zueinander haben müssen (*cis*-quadratisch planare oder oktaedrische Metallzentren). Viele kommerziell erhältliche oder leicht synthetisierbare Verbindungen erfüllen diese Anforderungen. Molekulare Quadrate, die man über den Directional-Bonding-Ansatz synthetisierte, wurden bereits ausführlich in anderen Übersichtsartikeln beschrieben.^[8, 11–13, 50] In Tabelle 1 sind die molekularen Bausteine für die Quadrate sowie ihre gewünschten Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 1. Bausteine zur Herstellung molekularer Quadrate über den Directional Bonding-Ansatz.

Ligand(en)	dirigierende Gruppe(n)	Übergangsmetallzentrum(en)	P	Lit.
P(OPCH ₂) ₃ P	(CO) ₄	Cr und Mo, W und Mo		[51]
4,4'-bpy	en	Pd oder Pt	1	[41, 52, 53]
	dppp	Pd oder Pt		[54]
	Kronenetherbisphosphan	Pt		[29]
	Calix[4]bisphosphan	Pt	4	[29]
	dppp und (CO) ₃ Cl	Pd und Re	5	[34]
	2,2'-bpz	Pd		[55]
	O ₂ (mes) ₂	Os		[56]
Bis(4-pyridyl)acetylen	en	Pd		[41]
P-Benzonitril	dppp oder Et ₃ P	Pd und/oder Pt		[57, 58]
Diazapyren	Et ₃ P	Pd oder Pt		[59]
	1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen	Pd oder Pt	3	[27]
	Kronenetherbisphosphan	Pt		[29]
Diazaperylen	Et ₃ P	Pd oder Pt		[59]
Dicyanbenzol	dppp	Pd		[59]
2,6-Diazaanthracen	binap	Pd oder Pt	2	[28, 60]
2,6-Diazaanthracen-9,10-dion	binap	Pd oder Pt	2	[28, 60]
[[[CC(C ₅ H ₄ N)](C ₆ H ₄)(PPh ₃) ₂ Pt] ₂]	dppp	Pt		[26]
5,15-Dipyridylporphyrin (2H oder Zn)	dppp oder binap	Pd oder Pt		[15, 33]
	(CO) ₃ Cl	Re	5, 6	[61, 62]
4-Pyridylacetat	dppp oder Et ₃ P	Pt und Ti		[63]
4-Ethynylpyridin	dppp und/oder Et ₃ P	Pd und/oder Pt	1	[58, 64]
	dppp und/oder Et ₃ P und/oder diop	Pd und/oder Pt	2	[65]
1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₂ oder 3-Phenyl-1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₁	–	Hg	2	[66]
2-Hydroxybenzoxazol	–	Al		[67]
funktionalisiertes Zinkporphyrin	Porphyrin	Zn		[68]
Uracilat	en	Pt		[69]
4,4'-bpy, Pyrazin oder 1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen	(CO) ₃ Cl	Re	5, 6, 1	[70–72]
Cyanid	Cl/C ₁₀ H ₁₄	Rh und Co		[73]
1,3-Dihydroxybenzol oder 1,4-Dihydroxybenzol	Tp*/NO	Mo oder W		[38]
Butadiin und Bis(tri- <i>n</i> -butylphosphan)platindibutadiin	d(cy)pe	Pt		[74]
t-dppen	(CO) ₂ bpy	Re	5	[75]
1,2-Bis(4-pyridyl)ethen	en	Pd	1	[41, 42]
	(CO) ₃ Cl	Re	5	[45]
	(CO) ₃ Cl und 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)-ferrocen	Re und Pd	5, 3	[45]
1,4-Dipyridylbutadiin	(CO) ₃ Cl	Re	5	[44, 45]
Benzol-1,4-dicarbonsäure	Dicarbonsäure und 4- <i>tert</i> -Butylpyridin	Rh ₂		[76]
Oxalat, Tetrafluorparaphthalat oder	DarF	Mo ₂		[48]
Ferrocen-1,1'-dicarboxylatdianion				
Perylenbisimid	dppp	Pt oder Pd	3, 5	[77]

P = Eigenschaften des sich bildenden Quadrats. 1 = Wirt-Gast-Wechselwirkungen, 2 = chiral, 3 = redoxaktiv, 4 = Transport von Molekülen, 5 = Lumineszenz, 6 = Trennung von Molekülen. dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan, bpy = 2,2'-Bipyridin, binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, bpz = 2,2'-Bipyrazin, DIOP = 4,5-Bis(diphenylphosphanylmethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan, dppen = 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethen, DarF = N,N'-Diarylformamidinat, d(cy)pe = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan.

Zu den bemerkenswerten Strukturen in Tabelle 1 zählt das zuletzt aufgeführte Beispiel, bei dem ein molekulares Quadrat im Nanometermaßstab aus einem Perylenbisimidderivat und Pt^{II} - und Pd^{II} -Ecken mit hoher Ausbeute (90–95 %) aufgebaut wird.^[77] Der dabei gebildete vierkernige Metallocyclophane **17** ist aus verschiedenen Gründen von Bedeutung:

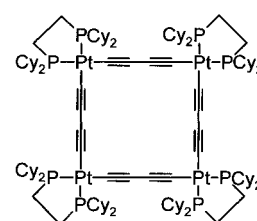
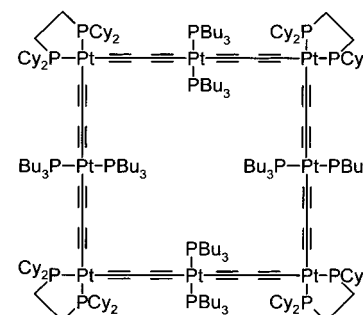
**17**

- 1) Das Quadrat ist ausgesprochen groß mit einer 3.4 nm langen Diagonalen von Metall zu Metall
- 2) Der Dipyridylperylene-Ligand behält seine photophysikalischen Eigenschaften auch nach der Bindung an das Metallzentrum ($\Phi_F = 0.88$)
- 3) Die organischen Liganden zeigen auch im endgültigen Pt^{II} -Komplex reversibles elektrochemisches Verhalten

Diese Eigenschaften machen **17** zu einem empfindlich reagierenden Wirt für große funktionelle Gastmoleküle, was durch elektro- und photochemische Untersuchungen gezeigt werden konnte.

Von anderen Arbeitsgruppen wurden auch Strukturen mit Ethinylgruppen und Übergangsmetallen in den Seiten des Quadrats beschrieben, an die andere Metallatome und Liganden gebunden werden können. Tessier und Youngs beschrieben die Synthese eines über Butadiin verbrückten molekularen Pt^{II} -Quadrats **18** (Cy = Cyclohexyl) und eines Derivats **19** mit einem Pt-Zentrum an jeder Seite des Quadrats;^[74] beide Verbindungen erhält man in guten Ausbeuten (80–98 %). Es wurden auch Untersuchungen zur Bindung von Silber an **18** beschrieben: Gibt man 1.5 Äquivalente AgOTf zu einer Lösung von **18**, wird je ein Silberatom über die Ecken des Quadrats wie eine Pinzette gebunden. Auch von Stang et al. wurden Strukturen mit Ethinyl-Metall-Brücken und Metallzentren an den Seiten beschrieben.^[26] Bei diesen Strukturen sind Diplatin-Bausteine in die geraden Seiten eingebaut. Die dabei entstehenden Quadrate sind sehr groß (4.3–4.8 nm in der Diagonale), auch sie vermögen Silberatome über Eck zu binden.

Die Synthese molekularer Quadrate über den Directional-Bonding-Ansatz wurde zu einem weit verbreiteten Verfahren zur Herstellung einzelner vierkerniger Metallocyclophane in

**18****19**

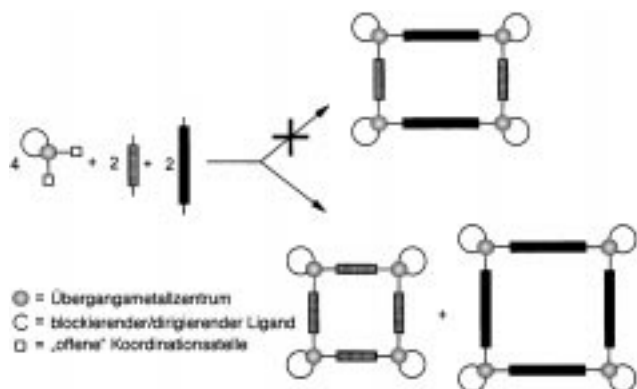
hoher Ausbeute, einige in Nanometergröße. Mit dem Einbau funktioneller organischer Gruppen in die verbrückenden Liganden ist die Synthese von Quadraten mit vielen erstrebenswerten chemischen und physikalischen Eigenschaften möglich geworden. Allerdings steht die Nutzung dieser Eigenschaften zur Entwicklung von Sensoren und Katalysatoren noch aus. Diese Anwendungen stellen für alle mit dieser Art von Komplexen arbeitenden Forscher ein wichtiges Ziel dar.

2.1.6. Molekulare Rechtecke

Molekulare Rechtecke (aus verbrückenden Liganden mit zwei verschiedenen Längen aufgebaute vierkernige Metallocyclophane) lassen sich über eine stufenweise Modifizierung des Directional-Bonding-Ansatzes synthetisieren. Während einer der Vorteile dieser Synthesestrategie für molekulare Quadrate darin besteht, dass sich solche Strukturen spontan aus einer Mischung von Liganden (Seiten) und Metallen (Ecken) in einem Schritt aufbauen lassen, ist die einstufige Synthese von Rechtecken nicht möglich.

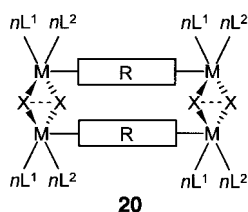
Die Enthalpie als starke treibende Kraft, die die Bildung von Quadraten in hohen Ausbeuten zugunsten von polymeren und oligomeren Produkten möglich macht, macht aber auch die statistische Bildung von Rechtecken aus einer Mischung aus zwei Liganden und Metallverbindungen als Ausgangsverbindungen ungünstig. Tatsächlich entstanden bei Untersuchungen, bei denen man herausfinden wollte, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich bei einer Eintopfreaktion aus einer Mischung aus Metall-haltigen Vorstufen und zwei starren unterschiedlich langen Liganden molekulare Rechtecke bilden, nur die beiden molekularen Quadrate anstatt der molekularen Rechtecke (Schema 4).^[13, 78]

Hupp et al. beschrieben die zweistufige Synthese einer Reihe Rhenium- und Mangan-haltiger molekularer Rechtecke. Im ersten Schritt bildet sich die kürzere Seite des Rechtecks aus einer Rheniumverbindung mit einem oder



Schema 4. Aus einer Mischung aus Metall-haltigen Vorstufen und zwei starren unterschiedlich langen Liganden bilden sich nur die beiden molekularen Quadrate, aber keine molekularen Rechtecke.^[13, 78]

mehreren verbrückenden Liganden, z.B. Sulfide, Selenide, Bipyrimidin (bpym) oder mit Bisbenzimidazolot (BzIm). Dieses Dimer wird dann mit einem längeren verbrückenden Liganden zur Reaktion gebracht, wobei sich die erwünschten



20: siehe Tabelle 2.

Rechtecke **20a–h** (siehe Tabelle 2) in mäßigen bis guten Ausbeuten (50–80 %) bilden.^[78, 79] In Lösung sind sie gut charakterisiert, und für die Rechtecke **20a**, **20e** und **20h** sind auch die Röntgenkristallstrukturen beschrieben. Strukturell ähnliche molekulare Rechtecke wurden auch von Sulli-

Tabelle 2. Mit dem Directional-Bonding-Ansatz hergestellte molekulare Rechtecke (siehe 20).

20	M	L ¹	n	L ²	n	X	R
a	Re	CO	3	–	–	SCH ₂ CH ₂ CH ₃	4,4'-bpy
b	Re	CO	3	–	–	SCH ₂ CH ₂ CH ₃	pz
c	Re	CO	3	–	–	SC ₆ H ₅	4,4'-bpy
d	Re	CO	3	–	–	SeC ₆ H ₅	4,4'-bpy
e	Re	CO	3	–	–	bpym	4,4'-bpy
f	Re	CO	3	–	–	bpym	bpe
g	Re	CO	3	–	–	BzIm	4,4'-bpy
h	Mn	CO	3	–	–	BzIm	4,4'-bpy
i	Re	CO	3	–	–	OH	4,4'-bpy
j	Re	CO	3	–	–	OCH ₃	4,4'-bpy
k	Re	CO	3	–	–	OCH ₂ CH ₃	4,4'-bpy
l	Re	CO	3	–	–	OCH ₂ CH ₂ OH	4,4'-bpy
m	Ru	<i>p</i> -iPrC ₆ H ₄ Me	1	–	–	C ₂ O ₄	4,4'-bpy
n	Re	CO	3	Br	1	pz	4,4'-bpy
o	Re	CO	3	Br	1	bpe	4,4'-bpy
p	Re	CO	3	Br	1	pz	bpe
q	Ir	Cp*	1	–	–	Cl	pz
r	Rh	Cp*	1	–	–	Cl	pz
s	Ir	Cp*	1	Cl	1	pz	CN(C ₆ H ₄)NC
t	Rh	Cp*	1	Cl	1	pz	CN(C ₆ H ₄)NC

van et al. beschrieben (**20i–l**).^[80] In diesen Strukturen bilden verbrückende Alkoxidliganden die kürzeren Seiten im Rechteck. Die Verbindungen **20i–l** konnten in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden und sind gut charakterisiert. Es fällt auf, dass **20i–l** im kristallinen Zustand Lumineszenz

zeigen und **20g** und **20h** in Lösung und als Festkörper lumineszieren, im Unterschied zu den von Hupp et al. anfänglich beschriebenen Verbindungen, die weder in Lösung noch im Festkörper lumineszieren. Süss-Fink et al. beschrieben ebenfalls die Synthese eines molekularen Rechtecks **20m** mit Ruthenium als Metall und mit 4,4'-bpy und Oxalat als Liganden und mit *p*-Cymol als blockierendem Liganden.^[81] Auch dieser Komplex wurde in zwei Stufen hergestellt aus dem entsprechenden Methanoldimer und 4,4'-bpy.

Kürzlich erschienen zwei Arbeiten zur Synthese molekularer Rechtecke von Lu et al. und Yamamoto et al. Lu et al. beschreiben dabei die stufenweise Synthese neutraler molekularer Rechtecke, die bei Raumtemperatur in Lösung lumineszieren. Diese Komplexe **20n–p** sind aus Rheniumzentren und verbrückenden Pyridylliganden aufgebaut.^[82] Schließlich seien die Rechtecke **20q–t** erwähnt, die Yamamoto et al. aus Cp*MCl₂-Bausteinen (M = Rh oder Ir) und Pyrazin und/oder Diisocyanid als verbrückende Einheiten aufgebaut haben.^[83] Diese einfachen zweistufigen Synthesen molekularer Rechtecke zeigen die Bedeutung des Directional-Bonding-Ansatzes bei der Steuerung der Geometrie der entstehenden Komplexe.

2.1.7. Molekulare Käfige und Strukturen höherer Ordnung

Der Directional-Bonding-Ansatz wurde auch bei der Synthese komplexer mehrkerniger dreidimensionaler Strukturen genutzt. Die einfachste ist die käfigartige Struktur, die bei der Koordination zweier dreizähliger, verbrückender Liganden an drei Übergangsmetallzentren entsteht (Abbildung 4 A).

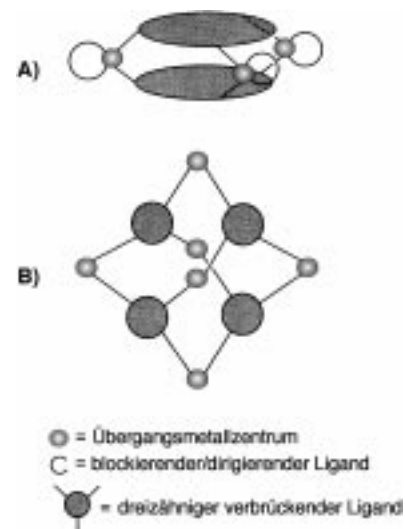


Abbildung 4. Mit dem Directional-Bonding-Ansatz hergestellte molekulare Käfige.

Solche Komplexe wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben, und sie zeigen interessante Wirt-Gast-Eigenschaften.^[10, 11, 84–88] Fujita et al. beschrieben die Synthese von Käfigmolekülen mit Palladium(II) und 1,3,5-Tris(4-pyridylmethyl)benzol.^[84, 89] Interessanterweise bilden sich diese dreikernigen Käfige in hohen Ausbeuten nur in Gegenwart eines

als Templat dienenden Gastmoleküls (d.h. Natrium-*p*-methoxybenzoat). Fujita et al. berichten auch von der Synthese dreikerniger Komplexe mit asymmetrischen dreizähligen Liganden, die sich als ineinander steckende Käfige ausbilden.^[88] Es wurden noch weitere Käfigstrukturen beschrieben mit neuartigen funktionellen Gruppen in den dreizähligen Liganden zur Verstärkung der Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Shinkai et al. synthetisierten einen dreizähligen Liganden mit Verzweigungen, die aus einem Homooxalix[3]aren-Kern herausragen.^[85, 90] Der Käfig ist aus N-Donorliganden und Palladium(II)-Zentren aufgebaut. In Lösung beobachtet man an dem so erhaltenen Käfig einen reversiblen Einschluss eines C₆₀-Moleküls. Anderen Arbeitsgruppen gelang die Bildung molekularer Käfige mit dreizähligen P-Donorliganden und Übergangsmetallzentren. Lindner et al. beschrieben die Synthese von 1,3,5-Tris(4-diphenylphosphanylmethyl)-benzol und des Käfigkomplexes dieses Liganden mit Platin(II)-dichlorid.^[86] Der gewünschte Komplex konnte mit 38 % Ausbeute isoliert werden, und man kann an seinem Übergangsmetallzentrum Ligandenaustauschreaktionen ausführen, ohne dass er sich merklich zersetzt. Schließlich sei die Synthese eines vierkernigen Käfigmoleküls aus einer käfigbildenden Tetracyanoverbindung und Pt^{II} und Pd^{II} als Metallzentren von Dalcanele et al. erwähnt.^[87] Sie konnten zeigen, dass sich die Käfige bei der Zugabe eines Überschusses der N-Donorliganden, die eine starke Bindung zu den Metallzentren eingehen, reversibel und quantitativ bilden.

Die Bildung von Strukturen wie der in Abbildung 4B dargestellten wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben.^[91–94] Diese Käfigmoleküle bilden sich in Lösung aus einer Mischung von zehn Komponenten (sechs Metallzentren und vier Liganden). Die Liganden sind 1,3,5-substituierte Arenringe, an denen Pyridyl- oder Pyrazylgruppen hängen, und die Übergangsmetallzentren sind Platin oder Palladium(II) mit freien *cis*-Koordinationsstellen. Fujita et al. beschrieben die einzigartigen Eigenschaften dieser nanometergroßen Käfige, z. B. die reversible, pH-abhängige Bindung von Gastmolekülen,^[93] die Einkapselung großer neutraler Gastmoleküle^[92] sowie die selektive Bindung von *cis*- gegenüber *trans*-Isomeren von Azobenzol- und Stilbenmolekülen entsprechend der Größe des Hohlraumes und der Packung.^[94] Diese Verbindungen wurden außerdem für die Synthese labiler Siloxane verwendet^[95] und als Reagentien für den umgekehrten Phasentransfer bei katalytischen Reaktionen in wässriger Phase.^[96]

Auch andere zwei- und dreidimensionale Strukturen wurden mit Hilfe der Prinzipien des Directional-Bonding-Ansatzes synthetisiert. Dazu zählen Sechsecke,^[97] Dodekaeder,^[98] Kuboktaeder,^[99] Hexaeder,^[100] rechtwinklige Kästen,^[101] Verbindungen mit einer adamantanartigen Geometrie,^[102] Würfel,^[73, 103] Röhren,^[104] Schalen^[105] und Gitter.^[106] Die Erweiterung dieser Synthesestrategie in die dritte Dimension und der Aufbau komplexer Strukturen durch einfache koordinative Metall-Ligand-Bindungen stellt ein umfangreiches Potential für ein wohl durchdachtes Design und die Synthese komplexer, nanometergroßer Strukturen in hoher Ausbeute dar. Diese Synthesestrategie ist besonders wichtig für die moderne supramolekulare Chemie.

2.2. Der Symmetry-Interaction-Ansatz

Der Symmetry-Interaction-Ansatz wurde als Strategie für das wohl durchdachte Design von Koordinationsclustern hoher Symmetrie mit einem Übergangsmetall als Templat und hoher zu erzielender Ausbeute entwickelt. Dabei werden mehrfach verzweigte, zur Chelatbildung befähigte Liganden zusammen mit Übergangs- oder Hauptgruppenmetallen eingesetzt, die keine Liganden mit starker koordinativer Bindung tragen. Bei dieser Kombination von Ausgangsverbindungen ist die treibende Kraft zur Bildung einer vorgegebenen Gestalt des Supramoleküls die den freien Koordinationsstellen am Metallzentrum eigene Symmetrie. Darum muss man sorgfältig auf die auszuwählende Koordinationsumgebung des verwendeten Metalls achten und auf die Art der Bindung des zur Chelatbildung befähigten Liganden. Auch die Orientierung der zur Chelatbindung befähigten Bindungsstellen im Liganden zueinander muss man sorgsam auswählen, um die Bildung von in sich abgeschlossenen Clustern zugunsten von Oligomeren und Polymeren sicherzustellen. Der Chelateffekt der verwendeten Liganden führt zu größeren Gesamtbindungskonstanten zu den Metallzentren als bei einzähligen Liganden, allerdings muss man die Kombination Metall/Ligand sorgfältig auswählen, um eine Labilität der koordinativen Bindungen aufrechtzuerhalten. Dieser Ansatz zielt wie der Directional-Bonding-Ansatz auf die Bildung der thermodynamisch begünstigten Reaktionsprodukte ab. Dadurch wird das Tempern von Reaktionsprodukten, die von der Zielstruktur abweichen, ein wichtiges Merkmal dieser Synthesestrategie. Schließlich können die Wechselwirkungen der verschiedenen Symmetrien, die bei der Herstellung supramolekularer Anordnungen mit diesem Ansatz auftreten (z. B. Geometrie am Metall, Orientierung der Liganden, sterische Ligand-Ligand-Wechselwirkungen), beträchtlich komplizierter sein als bei den anderen beiden beschriebenen Ansätzen. Hilfreich ist der Einsatz des Computer-Modeling um vorherzusagen, ob die angestrebten Architekturen sich unter den möglichen Produkten einer gegebenen Kombination von Metallen und Liganden befinden. Umfassende Übersichtsartikel zu diesem Thema sind kürzlich erschienen;^[12, 14] die mit diesem Ansatz herstellbaren supramolekularen Geometrien sollen darum in Abschnitt 2.2.2 nur kurz beschrieben werden.

2.2.1. Vorteile und Grenzen des Symmetry-Interaction-Ansatzes

Der Symmetry-Interaction-Ansatz ermöglichte den Zugang zu einer Vielfalt eleganter Geometrien und Architekturen (z. B. Helicate, Tetraeder und adamantanartige Geometrien) durch die vorhersagbare Koordinationschemie mehrfach verzweigter Chelatbildender Liganden mit Übergangs- und Hauptgruppenmetallzentren. Mit der diesem Ansatz eigenen zusätzlichen Komplexität war die Synthese neuartiger Komplexe bis vor kurzem in den meisten Fällen eher ein „Ausprobieren“. Unter anderem gelangen Raymond et al. sowie Saalfrank et al. beträchtliche Fortschritte bei der Entwicklung eines wohl durchdachten Syntheschemas, doch die als treibende Kraft bei der Bildung dieser Architekturen

wirkenden subtilen Wechselwirkungen versteht man bis jetzt noch nicht ganz.^[12, 14]

Die über diesen Ansatz gebildeten Verbindungen sind per definitionem supramolekulare Cluster, meistens mit einer relativ kompakten Struktur. Man konnte zwar einige Wirt-Gast-Wechselwirkungen in diesen Komplexen nachweisen, doch ihre inneren Hohlräume sind gewöhnlich eher klein und verhindern daher den Einschluss großer Gastmoleküle.

2.2.2. Zweikernige Strukturen

Die mit Hilfe des Symmetry-Interaction-Ansatzes hergestellten zweikernigen Strukturen werden für diesen Aufsatz in drei Kategorien eingeteilt: Makrocyclen, die mit chelatisierenden Liganden entstehen, helicale Strukturen und zweikernige Metallkryptate (Abbildung 5, **A**, **B** und **C**). **C** entsteht

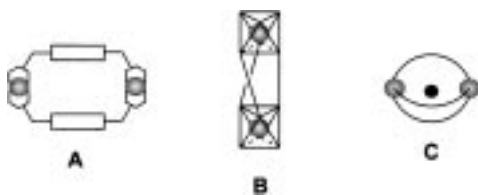


Abbildung 5. Mit dem Symmetry-Interaction-Ansatz hergestellte zweikernige Strukturen.

zwar nicht mit chelatisierenden Liganden, doch wird es, da in dem als Ausgangsverbindung dienenden Metallzentrum die blockierenden Liganden fehlen, trotzdem hier beschrieben. Die treibende Kraft bei der Bildung dieser Strukturen ist die Koordinationssymmetrie am Metallzentrum. Zweikernige Makrocyclen mit den verschiedensten Metallzentren wie Cu^[107–109] und Zn^[108, 110, 111] wurden beschrieben (Abbildung 5, **A**). Diese Strukturen zeigen wünschenswerte supramolekulare Eigenschaften wie Wirt-Gast-Wechselwirkungen,^[107, 110] und auch ihre Fähigkeit zur Bildung komplexerer Strukturen wie Catenane^[110] ist bekannt. Helicate mit zwei gleichen Metallzentren gehören zu den am häufigsten beschriebenen zweikernigen Strukturen, die mit Hilfe dieses Konzeptes hergestellt wurden. Verschiedene Arbeitsgruppen beschrieben die Synthese von zu **B** analogen Strukturen (Abbildung 5). Die am häufigsten eingesetzten Liganden für diese Koordinationscluster sind Brenzcatechinamid- und Hydroxamat-Einheiten. Die Arbeitsgruppen von Albrecht,^[112] Stack,^[113] Raymond,^[114] Rice/Ward,^[115] Yoshida,^[116] James,^[117] Bünzli^[118] und Lehn^[119] entwickelten zweikernige Helicate, die unter Verwendung der Prinzipien des Symmetry-Interaction-Ansatzes aufgebaut wurden. Auch zweikernige Metallkryptate (**C**, Abbildung 5) wurden beschrieben. Diese Strukturen entstehen mit Liganden mit einer im Innern gelegenen Bindungsstelle, wodurch der Einschluss eines Gastmoleküls im Zentrum der endgültigen Struktur ermöglicht wird (gewöhnlich ein Alkalimetallkation). Saalfrank et al. beschrieben solch einen Komplex mit Eisen(III).^[120] Diese Komplexe enthalten eine Pyridyl-Einheit auf der Innenoberfläche des Käfigs zur Bindung von Gastmolekülen. Ähnliche Strukturen mit einer Bipyridylbindungsstelle wurden ebenfalls beschrieben.^[121] Catalano et al. synthetisierten

kürzlich eine Reihe von Strukturanaloga, die sich aus Gold(I), Silber(I), Platin(0) oder Palladium(0) und 2,9-Bis(diphenylphosphanyl)-1,10-phenanthrolin aufbauen.^[122]

2.2.3. Dreidimensionale Strukturen

Bisher wurden am häufigsten zwei Arten dreidimensionaler Strukturen mit dem Symmetry-Interaction-Ansatzes hergestellt. Die erste Klasse von Koordinationsclustern sind molekulare Tetraeder (Abbildung 6 **A**, **A**), z. B. von Raymond



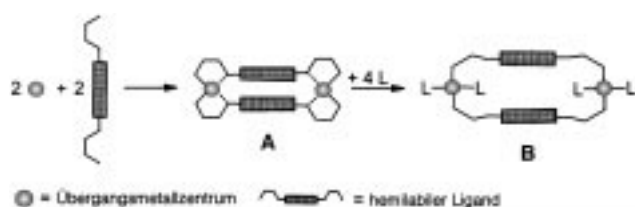
Abbildung 6. Mit dem Symmetry-Interaction-Ansatz hergestellte vierkernige Strukturen.

et al. beschrieben.^[123] Diese Strukturen entstehen bei der Synthese von Brenzcatechinamid- oder Hydroxamatderivaten und Aluminium(III)-, Eisen(III)- oder Gallium(III)-Zentren. Andere Beispiele molekularer Tetraeder wurden von Saalfrank et al.^[124] sowie von McCleverty und Ward et al. beschrieben.^[125]

Über eine zweite Klasse von Koordinationsclustern mit adamantanartigen Geometrien (Abbildung 6, **B**) wurde von Saalfrank et al. berichtet. Eine Reihe dieser Strukturen entstand beim Einbau von Tetracarboxylat-Liganden in Magnesium(II)-, Mangan(II)-, Cobalt(II)-, Eisen(III)- oder Nickel(II)-Zentren.^[126] Die Redox Eigenschaften dieser Komplexe wurden ebenso untersucht wie deren Fähigkeit zum Einschluss von Gastmolekülen. Zusätzlich zu den hier beschriebenen dreidimensionalen Strukturen wurden mit dieser Verfahrensweise auch andere Architekturen hergestellt, dazu zählen Dreiecke,^[127] Quadrate,^[128] zylinderförmige Strukturen,^[129] molekulare Gitter^[130, 131] und kreisförmige Helicate.^[132]

2.3. Der Weak-Link-Ansatz

Mit der Weak-Link-Synthesestrategie zur Bildung von zwei- und dreidimensionalen Strukturen können supramolekulare Architekturen aus flexiblen Liganden und Übergangsmetallzentren als Ausgangsverbindungen ohne steuernde Liganden hergestellt werden. Hierbei entstehen Strukturen mit Koordinationsstellen, an denen man weitere chemische Operationen ausführen kann. Die Verwendung hemilabiler zweizähliger Liganden^[133] zur Bindung von Übergangsmetallzentren führt dazu, dass eine der Metall-Ligand-Bindungen stärker ist als die andere und die Bildung zweikerniger Komplexe **A** gegenüber einkernigen bevorzugt ist (Schema 5). Die treibende Kraft für die Bildung dieser Zwischenstufe ist die Bildung energetisch günstiger Fünf- oder Sechsringschelate und der Chelateffekt der zweizähligen Liganden,

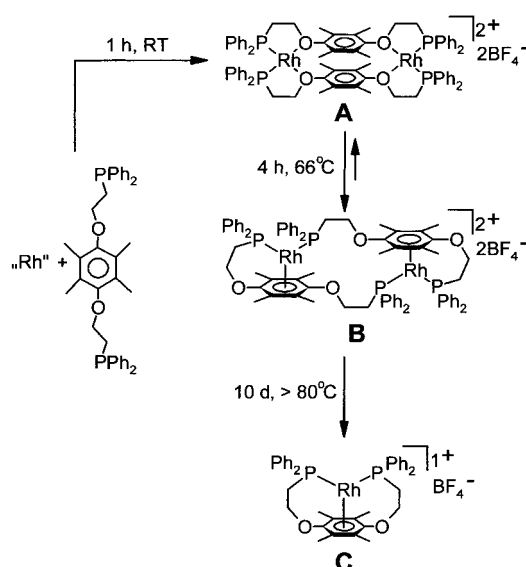


Schema 5. Die Bildung zweikerniger Komplexe **A** ist bei der Verwendung hemilabiler zweizähliger Liganden bevorzugt.

der die Bildung in Richtung zweikerniger Strukturen steuert, sowie die π - π -Wechselwirkungen zwischen den in der Mitte der Liganden befindlichen verbrückenden Einheiten (typischerweise Arene). Diese Zwischenstufe bildet sich meistens in hoher Ausbeute oder sogar quantitativ und kann oft isoliert und vollständig charakterisiert werden. Das eigentlich erwünschte zweikernige Metallocyclophan **B** (Schema 5) bildet sich bei der Reaktion von **A** mit einem Liganden, der vorzugsweise am Metallzentrum an den Stellen bindet, wo sich die schwach gebundenen Gruppen befinden; das führt zum selektiven Ersatz der schwachen Bindungen und in den meisten Fällen zur quantitativen Bildung des gewünschten Produkts. Es ist wichtig zu betonen, dass sich dieses Konzept vom Directional-Bonding- und dem Symmetry-Interaction-Ansatz unterscheidet und zu Strukturen führt, die mit jenen Ansätzen nicht erhältlich sind. Einige der bemerkenswerten Unterschiede sind:

- 1) Anstelle von starren Arenen können flexible an Metalle bindende Liganden verwendet werden
- 2) Die Metallzentren in der Zwischenstufe und oft sogar in den Metallocyclophanen haben Koordinationsstellen, die man für eine Wirt-Gast-Chemie oder zum Aufbau von ausgefilterten Architekturen nutzen kann
- 3) Die beim Weak-Link-Ansatz verwendeten Reaktionen sind kinetisch und nicht thermodynamisch kontrolliert; der 1:1-Komplex zwischen Metall und Ligand ist zwar typischerweise das thermodynamisch stabile Produkt, doch wegen der hohen Aktivierungsenergie kann man seine Bildung durch Wahl der Reaktionsbedingungen verhindern

So beschrieben Mirkin et al. kürzlich die bei erhöhter Temperatur ablaufende Umwandlung des zweikernigen Zwischenprodukts **A**, eines Dirhodiumkomplexes mit Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) als Ligand, zu dem Klavierhocker-artigen Monomer **C** über eine Aren-Rhodium-Struktur **B** (Schema 6).^[134] Daraufhin hat man den Schluss gezogen, dass es zur Komplexbildung und zur Steuerung der Reaktion in Richtung der zweikernigen Zwischenstufe **A** entscheidend ist, dass die symmetrischen, hemilabilen Liganden, die man beim Weak-Link-Ansatz verwendet, zweizählig sind und Chelate bilden können. Hat sich **A** einmal gebildet, kann es sich in andere stabilere zweikernige Formen (z. B. **B**) umwandeln; es besteht aber eine relativ hohe energetische Barriere für die Bildung des einkernigen thermodynamisch stabilen Produkts **C**. Damit ist die Bildung eines Satzes zweikerniger Zwischenstufen mit hoher Ausbeute gewährleistet, der dann in ein einziges makrocyclisches Produkt umgewandelt werden kann.



Schema 6. Die bei erhöhter Temperatur ablaufende Umwandlung des zweikernigen Zwischenprodukts **A**, eines Dirhodiumkomplexes mit Durol als Ligand, zu dem Monomer **C** über eine Aren-Rhodium-Struktur **B**.

2.3.1. Vorteile und Grenzen dieses Ansatzes

Der Weak-Link-Ansatz ist eine allgemein anwendbare Synthesestrategie, die einen Zugang ermöglicht zu ausgefeilten zwei- und dreidimensionalen supramolekularen Architekturen durch die Steuerung der koordinativen Umgebung der Übergangsmetallzentren mit Hilfe hemilabiler Liganden. Der Ansatz zeigt auch, wie man durch Anwendung relativ subtiler Prinzipien der Koordinationschemie in die Metallzentren der endgültigen Struktur eine größere Flexibilität einbauen und sie somit verschiedenartig verwenden kann. Die Metallzentren dienen nämlich nicht nur als Eckbausteine in der Struktur, sondern behalten auch ihre Fähigkeit als dynamische Bausteine für den Aufbau komplexerer Architekturen und für mögliche Anwendungen (z. B. Katalyse und Wirt-Gast-Chemie). Ein wichtiger Beitrag dieses Ansatzes ist die Möglichkeit zur Substitution von Liganden an den Metallzentren der angestrebten Makrocyclen unter Beibehaltung der supramolekularen Struktur (siehe Abschnitt 2.3.2). Dies ermöglicht die systematische Steuerung der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Metallzentren in den supramolekularen Architekturen.

Im Unterschied zum Directional-Bonding-Ansatz kann man den Weak-Link-Ansatz zum Einbau strukturell flexibler Liganden in supramolekulare Koordinationskomplexe verwenden. Bei der Bildung der zuvor erwähnten relativ starren zweikernigen Zwischenstufe werden, wenn man flexible Liganden einsetzt, die entropischen Kosten mit einer ersten Organisation der molekularen Bausteine verringert. Beim Übergang von der Struktur der zweikernigen Zwischenstufe zu einem offenen Makrocyclen wird der flexible Teil der Liganden vom Metall freigesetzt und verleiht dem gesamten Metallocyclophan Flexibilität. Das erleichtert die Synthese flexibler supramolekularer Komplexe mit dynamischen Struktureigenschaften.

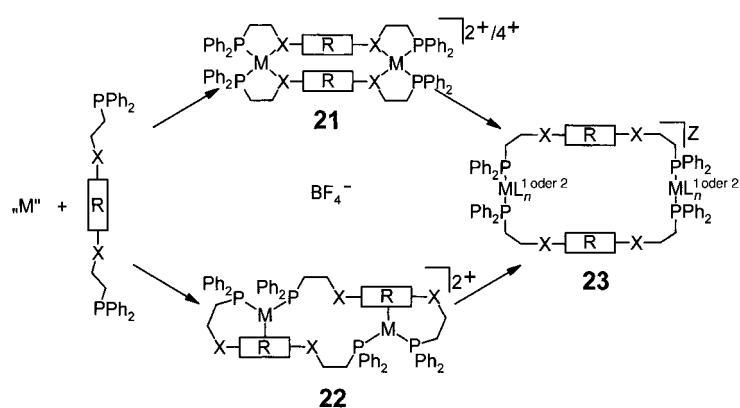
Die koordinativ labilen Bindungen in den Übergangsmetallzentren der mit dem Weak-Link-Ansatz erhaltenen

supramolekularen Strukturen ermöglichen durch einfache Koordinationschemie die Herstellung von Wirtstrukturen mit maßgeschneiderten elektronischen und sterischen Eigenschaften. Im Fall von Rh^I und Pd^{II} führt die Reaktion der zweikernigen Zwischenstufe mit neutralen Hilfsliganden zur Bildung zweifach bzw. vierfach positiv geladener zweikerniger Makrocyclen. Verwendet man anionische Liganden zur Öffnung der zweikernigen Zwischenstufe, so kann man damit neutrale oder anionische Makrocyclen erhalten. Die Möglichkeit, maßgeschneiderte komplexe elektronische Eigenschaften zu erzeugen, ist ein ausgesprochen wertvolles Merkmal dieses Ansatzes. Wie beim Directional-Bonding-Ansatz kann man auch bei diesem Ansatz durch einfache Modifizierung der Liganden die Geometrie, Größe und physikalischen Eigenschaften (z.B. Lumineszenz, Redoxaktivität oder Chiralität) steuern.

Ein möglicher Nachteil dieser Methode wurde bereits erwähnt. Die zweikernigen Zwischenprodukte der Reaktionen bilden sich als kinetisch stabile und die einkernigen 1:1-Komplexe zwischen Metall und Ligand typischerweise als die thermodynamisch stabilen Produkte. Das kann im Prinzip dazu führen, dass die gebildeten supramolekularen Strukturen eine gewisse thermische Instabilität aufweisen. Bei den bisher untersuchten Systemen ist jedoch die Energiebarriere für die Umwandlung des Dimers in das Monomer ausgesprochen hoch, sodass die Auswahl für das Produkt relativ leicht zu steuern ist. Das erwünschte Produkt zeigt auch tatsächlich innerhalb eines moderaten Temperaturbereichs (RT bis 100 °C) eine thermische Langzeitstabilität.

2.3.2. Zweikernige Makrocyclen

Mirkin et al. nutzten diese Synthesestrategie zur Herstellung einer Reihe von Makrocyclen mit zwei gleichen Metallzentren.^[134–139] Die bisher beschriebenen Strukturen wurden mit hemilabilen Liganden hergestellt, die sich von Phosphanylalkylethern, Thioethern und Aminen ableiten. Diese Liganden binden an viele späte Übergangsmetalle wie Rhodium(I) und Palladium(II), wobei die Phosphane die starken Bindungen und die Ether, Thioether oder Amine die schwachen Bindungen bilden. Die mit diesem Ansatz als erstes hergestellte Struktur **21a** wurde mit einem Phosphanylalkylether synthetisiert, der eine Durylgruppe enthielt (Schema 7 und Tabelle 3).^[135] Der dabei als zweikernige Zwischenstufe entstehende Komplex wurde durch Behandlung mit Kohlenmonoxid (1 atm) zu einem zweikernigen, 26-gliedrigen Ring **23a** geöffnet (Schema 7). Diese Strategie wurde auf andere aromatische Gruppen wie Benzol und Biphenyl ausgedehnt, wobei mit dem letzteren ein 34-gliedriger Ring entstand.^[134] In beiden Fällen entsteht eine verzerrte Zwischenstufe (**22a** und **22b**), in der die schwachen Ether-Rhodium-Bindungen durch schwache Aren-Rhodium-Bindungen ersetzt wurden (Schema 7). Bei Zugabe eines stärker bindenden Liganden wie Kohlenmonoxid werden diese schwachen Rhodium-Aren-Bindungen selektiv gespalten, und es entstehen die analogen offenen Strukturen **23b** und **23c**. Der Einbau von 4,4'-Biphenyl in diese Strukturen zeigt deutlich, dass man die Größe des Makrocyclen dadurch erweitern kann, dass man die Größe der aromatischen



- 21a:** R = 1, 4-C₆(CH₃)₄; X = O; M = Rh
21b: R = 9, 10-C₁₄H₈; X = O; M = Rh
21c: R = 1, 4-C₆H₄; X = S; M = Rh
21d: R = 1, 4-C₆H₄; X = N(CH₃); M = Rh
21e: R = 1, 4-C₆(CH₃)₄; X = O; M = Pd
21f: R = 1, 4-C₆H₄; X = S; M = Pd
22a: R = 1, 4-C₆H₄; X = O; M = Rh
22b: R = 4, 4'-(C₆H₄)₂; X = O; M = Rh
23: siehe Tabelle 3

Schema 7. Herstellung von Makrocyclen mit zwei gleichen Metallzentren, ausgehend von hemilabilen Liganden.^[134–139]

Tabelle 3. Mit dem Weak-Link-Ansatz hergestellte Makrocyclen mit zwei gleichen Metallzentren (siehe Schema 7).

23	R	X	M	L ¹	n(L ¹)	L ²	n(L ²)	Z
a	1,4-C ₆ (CH ₃) ₄	O	Rh	CO	3	–	–	2+
b	1,4-C ₆ H ₄	O	Rh	CO	3	–	–	2+
c	4,4'-(C ₆ H ₄) ₂	O	Rh	CO	3	–	–	2+
d	9,10-C ₁₄ H ₈	O	Rh	CO	3	–	–	2+
e	1,4-C ₆ (CH ₃) ₄	O	Rh	CO	1	CH ₃ CN	1	2+
f	1,4-C ₆ H ₄	O	Rh	CO	1	CH ₃ CN	1	2+
g	4,4'-(C ₆ H ₄) ₂	O	Rh	CO	1	CH ₃ CN	1	2+
h	9,10-C ₁₄ H ₈	O	Rh	CH ₃ CN	2	–	–	2+
i	9,10-C ₁₄ H ₈	O	Rh	CH ₃ CN	1	2,6-(CH ₃) ₂ (C ₆ H ₃)NC	1	2+
j	9,10-C ₁₄ H ₈	O	Rh	CH ₃ CN	1	(CH ₃) ₃ CNC	1	2+
k	1,4-C ₆ H ₄	S	Rh	CO	1	Cl	1	0
l	1,4-C ₆ H ₄	O	Rh	CO	1	Cl	1	0
m	1,4-C ₆ (CH ₃) ₄	O	Rh	CO	1	Cl	1	0
n	1,4-C ₆ H ₄	S	Rh	CO	2	I	1	0
o	1,4-C ₆ H ₄	N(CH ₃)	Rh	CO	1	–	–	2+
p	1,4-C ₆ H ₄	N(CH ₃)	Rh	CO	1	CH ₃ CN	1	2+
q	1,4-C ₆ H ₄	O	Pd	CH ₃ CN	2	–	–	4+
r	1,4-C ₆ (CH ₃) ₄	O	Pd	CH ₃ CN	2	–	–	4+
s	1,4-C ₆ H ₄	O	Pd	CN	2	–	–	0
t	1,4-C ₆ (CH ₃) ₄	O	Pd	CN	2	–	–	0
u	1,4-C ₆ H ₄	S	Pd	CN	2	–	–	0

Gruppe im als Ausgangsverbindung dienenden Liganden entsprechend einstellt. Durch Ligandensubstitutionsreaktionen ließ sich zeigen, dass die koordinativen Bindungen in den Übergangsmetallzentren des angestrebten Makrocyclen labil gegenüber eintretenden Liganden wie Acetonitril bleiben, dies ist durch die Bildung der stabilen Kohlenmonoxid/Acetonitriladdukte **23e–g** belegt (Schema 7).^[134, 135]

Fluoreszierende aromatische Einheiten konnten ebenfalls mit diesem Ansatz in Makrocyclen eingebaut werden. So beschrieben Mirkin et al. die Synthese eines zweikernigen Rhodium-Makrocyclen mit einer Anthraceneinheit im Gerüst des Makrocyclen (**21b** und **23h**, Schema 7).^[136] Es ist auffallend, dass die im ersten Schritt gebildete zweikernige Zwischenstufe **21b** in Lösung fluoresziert und diese Fluores-

zenz noch intensiviert wird, wenn man den Makrocyclen vergrößert (**23h–j**, Schema 7). Die Struktur der Fluoreszenzspektren ist auch abhängig von den Molekülen, die im Innern des Makrocyclen-Hohlraums gebunden sind, was auf mögliche Sensoranwendungen hindeutet (siehe Abschnitt 3.2).

Zweikernige Makrocyclen mit schwachen koordinativen Thioetherbindungen ließen sich ebenfalls mit diesem Ansatz herstellen.^[137] **21c** entstand mit einem Liganden, der sich von 1,4-Benzoldithiol ableitet, es bildet sich wegen der im Vergleich zu den Rhodium-Sauerstoff-Bindungen in **21a** und **21b** stärkeren Rhodium-Schwefel-Bindungen als ausgesprochen stabiles zweikerniges Zwischenprodukt. Dementsprechend bildet **21c** keine offenen Makrocyclen, wenn man es zu einem Überschuss Acetonitril oder (sogar) Kohlenmonoxid gibt. Nach einer neuartigen Halogenid-induzierten Ringöffnung von **21c** entsteht der neutrale Chlorid/Kohlenmonoxidkomplex **23k** (Schema 7).^[137] Diese Reaktion ist allgemein anwendbar, so konnte sie auf analoge Liganden mit anderen Halogeniden sowie Ethern übertragen werden (**23l–n**, Schema 7).

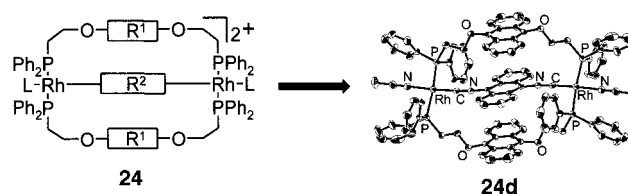
Der Einbau redoxaktiver Gruppen in diese Ligandensysteme ist einfach und wurde mit der Synthese eines Liganden erzielt, der auf Wursters Reagens (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin) beruht.^[139] Dieser Ligand ermöglicht die Templat-Synthese eines Makrocyclen mit zwei gleichen Metallzentren, der die elektronische Umgebung des inneren Hohlraums genau zu steuern vermag. Die zweikernige Zwischenstufe **21d** bildet sich quantitativ und die Amingruppen zeigen die erwartete, im Vergleich zu Ethern und Thioethern mittelmäßige Reaktivität gegenüber eintretenden Liganden. Bei der Reaktion mit CO allein entsteht **23o** mit einem Amin- und einem CO-Liganden an jedem Metallzentrum (Ersatz von nur einem Amin an jedem Rhodiumzentrum). Den vollständig „geöffneten“ Makrocyclen erhält man durch Addition eines Überschusses CH₃CN in Gegenwart von CO (**23p**, Schema 7). Diese Verbindung verspricht die Möglichkeit zur elektrochemischen Steuerung der supramolekularen Wirt-Gast-Chemie; ihre Eigenschaften werden gegenwärtig untersucht.^[139]

Der Weak-Link-Ansatz wurde auch zur Herstellung isostruktureller Makrocyclen mit zwei Palladium(II)-Zentren genutzt.^[138] Diese Strukturen bilden sich quantitativ bei der Reaktion bereits besprochener (siehe in diesem Abschnitt weiter oben) hemilabiler Liganden mit [Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂ als Quelle für „nacktes“ Palladium(II). Die analogen Zwischenstufen **21e** und **21f** wurden dabei isoliert und charakterisiert. Diese Verbindungen zeigen ähnliche Reaktivität wie Dirhodium(II)-Komplexe, was die Bildung von **23q** und **23r** ermöglicht (Schema 7). Schließlich sei noch erwähnt, dass die geschlossenen Palladium(II)-Komplexe mit Cyanid-Liganden reagieren und dabei elektrisch ungeladene Makrocyclen **23s–u** bilden (Schema 7). Es konnte gezeigt werden, dass der Weak-Link-Ansatz zur Synthese zweikerniger Makrocyclen unterschiedlicher Größe mit verschiedensten physikalischen Eigenschaften und verschiedenen Ladungen allgemein anwendbar ist. Da die Metallzentren in den Makrocyclen koordinativ ungesättigt sind, sind diese Systeme ideal zum Design rezeptorartiger Bindestellen, deren Molekül-Erkennungs-Eigenschaften maßgeschneidert werden können.

Vielleicht können solche Systeme sogar als Katalysatoren mit Geometrie- und Größen-abhängigen Reaktivitäten und Selektivitäten eingesetzt werden.

2.3.3. Dreistöckige Metallo-cyclophane

Die bereits behandelten zweikernigen Metallo-cyclophane kann man als Bausteine zur Bildung komplexerer supramolekularer Strukturen einsetzen. So ermöglichen die in die Makrocyclengerüste eingebauten koordinativ labilen Metallzentren durch einfache Koordinationschemie den Aufbau von Verbänden. Eine geschickte Wahl bifunktioneller Liganden geeigneter Länge, um den inneren Hohlraum im Makrocyclen zu überspannen, kann zur Bildung dreistöckiger Metallo-cyclophane führen. Die Komplexe **24a–d**, in denen Aryldiisocyanide oder Aryldicyanide den inneren Hohlraum der Makrocyclen überspannen, wurden bereits beschrieben (Abbildung 7).^[134–136] Diese Strukturen bilden sich quantitativ aus



24a: R¹ = 1, 4-C₆(CH₃)₄, R² = 1, 4-(CN)₂C₆H₄, L = CH₃CN
24b: R¹ = 1, 4-C₆(CH₃)₄, R² = 1, 4-(NC)₂C₆H₄, L = CO
24c: R¹ = 9, 10-C₁₄H₈, R² = 1, 4-(CN)₂C₆H₄, L = CH₃CN
24d: R¹ = 9, 10-C₁₄H₈, R² = 1, 4-(CN)₂C₁₄H₈, L = CH₃CN

Abbildung 7. Mit dem Weak-Link-Ansatz hergestellte dreistöckige Metallo-cyclophane (links). Struktur von **24d** im Kristall (rechts). (Wiedergabe mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [136].)

den entsprechenden Makrocyclen und bifunktionellen Liganden. Die aromatischen Gruppen der eintretenden Liganden und der Dirhodium-Makrocyclen ordnen sich parallel-planar zueinander oder cofacial an. Die Möglichkeit zum Einbau von Chromophoren und Fluorophoren in solch eine wohldefinierte geometrische Struktur reizt zur Untersuchung der chemischen und photophysikalischen Wechselwirkungen dieser Moleküle. Der bereits behandelte fluoreszierende Makrocyclen **23h** (siehe Abschnitt 2.3.2) mit eingebautem Anthracen bindet 1,4-Phenyl- und 9,10-Anthracendiisocyanid, dabei entstehen die fluoreszierenden dreistöckigen Metallo-cyclophane **24c** und **24d** in quantitativer Ausbeute. Sie zeigen Charge-Transfer-Verhalten zwischen den aromatischen Fluorophoren (Abbildung 7).^[136] Es ist wichtig zu betonen, dass Cyclophane mit Anthracen-Einheiten bereits in herkömmlichen organischen mehrstufigen Synthesen hergestellt wurden, doch umfassen diese Synthesen viele Stufen und führen zu äußerst niedrigen Gesamtausbeuten (5–7 Stufen, 1–10% Ausbeute).^[140] Es wurden bisher auch dreistöckige organische Strukturen über mehrstufige Synthesen hergestellt und ihr Charge-Transfer-Verhalten untersucht, doch in keiner waren drei Anthracen-Einheiten eingebaut, und alle diese Synthesen haben den Nachteil vieler Stufen und niedriger Ausbeuten (5–8 Stufen, 10–40% Ausbeute).^[141]

2.3.4. Molekulare Zylinder

Wie bereits diskutiert erlauben die Übergangsmetallzentren in den Strukturen mit zwei gleichen Metallzentren, die man über den Weak-Link-Ansatz erhält, weitere chemische Umsetzungen an den Metallzentren. So entstanden die dreistöckigen Strukturen **24** bei der Reaktion mit bifunktionellen Liganden, die lang genug sind, um den inneren Hohlraum im Makrocyclen zu durchspannen. Setzt man einen starren bifunktionellen Liganden ein, der aufgrund seiner Größe nicht in den inneren Hohlraum der Makrocyclen passt, dann verbindet er zwei Makrocyclen als Bausteine zu einem molekularen Zylinder (Abbildung 8). Zwei solche Struktu-

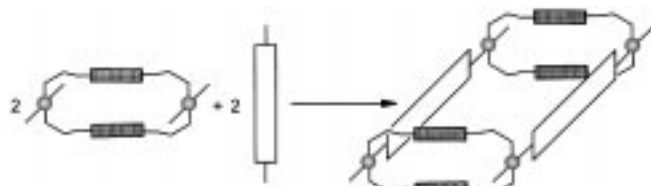


Abbildung 8. Verbindung von zwei Makrocyclen mit einem starren bifunktionellen Liganden zu einem molekularen Zylinder.

ren, die sich mit Biphenyldicarbonitril und -diisocyanid als Linker bilden, wurden bisher beschrieben.^[142] Die Röntgenstrukturanalyse eines dieser Zylinder ergab einen inneren Hohlraum von 1100 Å³. Diese Struktur mit der Komplexität eines kleinen Proteins ist ein schönes Beispiel für die Leistungsfähigkeit des Weak-Link-Ansatzes. Die Struktur wurde in drei einfachen Syntheseschritten aufgebaut und entstand in quantitativer Ausbeute. Aufgrund der Größe und Komplexität der über den Weak-Link-Ansatz zugänglichen Strukturen, die maßgeschneiderte Eigenschaften haben können, sind diese Verbindungen ideal zum Design von Rezeptoren für nanometergroße Substrate.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Der gesteuerte Aufbau supramolekularer Verbände aus einzelnen molekularen Bausteinen ist ein Thema von großem Interesse und enthält ein gewaltiges Potential im Hinblick auf das Gebiet der Katalyse, der molekularen Elektronik, für das Design von Sensoren und für die Optik. Wie hier dargelegt, ist man nun in der Lage, unzählbare supramolekulare Koordinationskomplexe zu entwerfen und zu synthetisieren. Zu weiten Teilen können die Geometrie, Größe und physikalischen Eigenschaften der Komplexe sowie die Maße des inneren Hohlraums gesteuert werden, wenn die grundlegenden Prinzipien, die für einige sehr ergiebige koordinationschemische Reaktionen gelten, in den oben dargestellten Strategien angewendet werden. Ein Ziel dieses Arbeitsgebiets besteht nun in der Realisierung der Aussichten, die diese Strategien für das Design und die Synthese von Strukturen mit ausgezeichneten Erkennungseigenschaften bieten, die man zu rechtschneiden kann. Man hat zwar auf diesem Gebiet große Fortschritte erzielt, was die Entwicklung von Synthesemethoden für komplexe Strukturen betrifft, doch die tatsächliche

Verwertung solcher Strukturen hinkt dem Fortschritt bei der Entwicklung von Reaktionen hinterher. Die neueren Fortschritte auf diesen Gebieten im Hinblick auf einige der bereits dargelegten Ziele sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

3.1. Supramolekulare Katalyse

Die supramolekulare Chemie hat offensichtlich ein hohes Potential, was den Bereich der Katalyse betrifft, insbesondere im Blick auf selektive chemische Umwandlungen von Substraten aus komplexen Mischungen. Das Design und der Aufbau großer Moleküle mit wohldefinierten Hohlräumen eröffnet Möglichkeiten zur Wirt-Gast-Chemie sowie der Chemie von Einschlussverbindungen und damit zur Erreichung des eigentlichen Ziels der selektiven Substrataktivierung und Katalyse. Die Synthese supramolekularer Strukturen durch die Knüpfung kovalenter wie auch koordinativer Bindungen kam zwar im letzten Jahrzehnt zur Blüte, doch die Berichte über katalytische Umwandlungen mit Hilfe dieser Systeme hinkt hinter dieser Entwicklung her.^[143] Die Möglichkeiten der supramolekularen Koordinationschemie sind an sich in mancher Hinsicht begrenzt, und dies ist auch der Grund für diesen mangelnden Fortschritt. Beim Aufbau der meisten bisher beschriebenen Komplexe mit Hilfe der Prinzipien der Koordinationschemie nutzte man ausschließlich die Vorteile der Übergangsmetallzentren als Bausteine. Darum sind in diesen Komplexen die Metallzentren oft koordinativ inert und abgesättigt, was ihre Beteiligung an katalytischen Umwandlungen, ohne eine gleichzeitige Zerstörung der supramolekularen Komplexe, ausschließt.

In der neueren Literatur sind einige Beispiele beschrieben, bei denen der innere Hohlraum in kovalent verknüpften supramolekularen Strukturen dazu genutzt wird Reaktanten für organische Reaktionen auszurichten und reaktive Zwischenstufen zu stabilisieren.^[144] Bezeichnenderweise wurde kürzlich von Fujita et al. ein Beispiel eines supramolekularen Koordinationskomplexes beschrieben, der eingesetzt wurde, um eine Metall-vermittelte katalytische Umwandlung zu erleichtern.^[96] Hierbei wurde eine Käfigstruktur als Katalysator in einer umgekehrten Phasentransfer-Katalyse bei der Wacker-Oxidation von Olefinen durch freies [Pd(en)Pd(NO₃)₂] im wässrigen Medium eingesetzt. Diese Arbeit stellt einen beträchtlichen Fortschritt dar, doch das schon lange gesetzte Ziel, die im Gerüst der supramolekularen Koordinationskomplexe eingebauten Übergangsmetallzentren als aktive Katalysatoren einzusetzen, ist bis jetzt noch nicht realisiert.

3.2. Supramolekulare Komplexe als Sensoren und Siebe

Wie bereits dargelegt gelang es, eine große Vielfalt an Chromophoren, Fluorophoren und redoxaktiven Funktionen in supramolekulare Gerüste einzubauen. Wenn diese Gruppen dabei ihre physikalischen Eigenschaften beibehalten, können sie als empfindliche Indikatoren für die Bindung eines Gastmoleküls und für schwache Wirt-Gast-Wechselwirkun-

gen im Innern des Hohlraums in Supramolekülen dienen. Diese Systeme sind zusammen mit der vielfältigen Wirt-Gast-Chemie, die bei vielen dieser Verbindungen beschrieben werden konnte, sehr gut für Sensoranwendungen geeignet.

Anhand von Verschiebungen im ^1H -NMR-Spektrum konnten Fujita et al. zeigen, dass elektronenreiche Arene eine Affinität für den Innenbereich von zwei- und vierkernigen Makrocyclen aufweisen.^[17, 52] Diese ersten Ergebnisse sind zwar noch keine ideale Voraussetzung zum Design von Sensorprogrammen, führten aber zu weiteren Untersuchungen, bei denen die Bindung des Gastmoleküls durch Lumineszenz^[13, 136] und/oder elektrochemisch beobachtet werden kann.^[145, 146]

Für diese Anwendung wurde die Lumineszenz sowohl der Metalle als auch der Liganden genutzt. So kann man die Wirt-Gast-Wechselwirkungen in molekularen Quadraten mit Rheniumgruppen in den Ecken an den Änderungen der Emissionsprofile verfolgen, und zwar durch Beobachtung der Verschiebung in den MLCT(Metal-to-Ligand-Charge-Transfer)-Banden.^[13] Es wurde auch eine Reihe zweikerniger Makrocyclen beschrieben, an denen man eine Anionbindung an der Emission der Ru-bpy-Gruppe erkennen kann.^[145] Nutzt man Dipyridylporphyrin-Liganden als Wände in Tetrarhenium-Quadraten, dann wird die Photophysik in diesem Quadrat durch den Porphyrinchromophor bestimmt, der auch auf die Anbindung eines Gastmoleküls an den Wirt reagiert.^[13] Die Lumineszenz von Liganden wurde auch genutzt, um den Einschluss von Gastmolekülen zu detektieren, bei dem das Gastmolekül direkt an die Metallzentren koordinativ bindet.^[136] Diese Systeme liefern zwar den Beweis, dass das Konzept zum Design von Sensoren mit supramolekularen Koordinationsverbindungen stimmt, doch die praktische Ausführung von Sensoranordnungen auf der Grundlage dieser Chemie steht noch aus.

Beer et al. haben über die auf Chromophoren beruhenden Sensorsysteme hinaus eine Reihe von Makrocyclen mit gleichen und unterschiedlichen Metallzentren hergestellt und sich dabei des Vorteils bedient, mit der Lumineszenz und der Elektrochemie die Bindung von Anionen im Innern des Hohlraums zu detektieren.^[145, 146] Das mit der Cyclovoltammetrie und der Square-Wave-Voltammetrie aufgenommene elektrochemische Signal verändert sich bei der Bindung von Gastanionen, und es zeigen sich kathodische Verschiebungen der Signale der bei der Messung angesprochenen redoxaktiven Gruppen. Die Verschiebungen liegen im Bereich von 10–125 mV, je nach Wirt-Gast-Kombination.^[145]

Die Wirt-Gast-Eigenschaften supramolekularer Koordinationsverbindungen im Festkörper wurden auch zum Design von Molekularsieben und Sensoren genutzt. Hupp et al. beschrieben die Synthese einer Reihe molekularer Quadrate mit Hohlräumen und Rhenium als Metallzentren, deren Größe von den eingesetzten verbrückenden Liganden abhängen (siehe Abschnitt 2.1.5). Diese Quadrate lassen sich auf gleichförmige, mesoporöse, in wässrigen Medien stabile dünne Filme gießen.^[62, 71] Röntgenstrukturdaten zeigen, dass sich die Quadrate im Festkörper übereinander stapeln und dabei Poren bilden von der Größe des ursprünglichen Quadrats. Dabei konnten Hupp et al. zeigen, dass man durch die geeignete Wahl der Größe der eingesetzten Quadrate mit

elektrochemischer Detektion eine Mischung redoxaktiver Moleküle sieben kann. Hupp et al. beschrieben auch den Einsatz dieser mesoporösen Dünnschichten mit molekularen Quadraten als selektive Sensoren für flüchtige organische Verbindungen in der Gasphase.^[72] Eine Quarzkristall-Mikrowaage diente dabei als Detektor für die Bindung des Analyten im Innern der molekularen Quadrate.

3.3. Mögliche Anwendungen im Hinblick auf molekulare Elektronik

Die molekulare Elektronik, also die auf die molekulare Ebene verkleinerte Form elektronischer Schaltkreise, ist seit Beginn der supramolekularen Chemie eines der wichtigsten Ziele.^[4, 147] Dieses Anwendungsgebiet ist die größte Herausforderung unter den hier besprochenen Anwendungsmöglichkeiten. Während die Synthese supramolekularer Strukturen mit den verschiedensten physikalischen Eigenschaften eine große Entwicklung hinter sich hat, erfordert der Aufbau molekularer Schaltkreise einige entscheidende technologische Fortschritte, deren Realisierung noch ausstehen:

- 1) Die Synthese von Verbindungen und Komplexen mit veränderbaren physikalischen Eigenschaften, wobei sich die Veränderungen durch externe Stimuli genau steuern lassen
- 2) Die Entwicklung von Methoden zum Aufbringen dieser Moleküle und Supermoleküle auf Oberflächen unter genauer Kontrolle ihrer Lage und Ausrichtung
- 3) Die Fähigkeit, einzelne Moleküle oder sogar Atome selektiv anzusprechen

Die größten Fortschritte auf diesem Gebiet wurden beim ersten Ziel erreicht, obwohl auch neuere Fortschritte bei der Nanolithographie von Molekülen recht viel versprechend aussehen.^[148] Durch die Arbeit von Stoddart et al. auf diesem Gebiet wurden über kovalente Bindungsknüpfung auf organisch-chemischem Wege zahlreiche supramolekulare Systeme hergestellt, in denen spezielle Molekülbewegungen über photochemische und elektrochemische Veränderungen gesteuert werden können.^[149] Außerdem beschrieben Lindsey und Bocian et al. die Synthese von Porphyrinverbänden, die als molekulare optoelektronische Gatter fungieren.^[150] Auf diesem Gebiet brachte die supramolekulare Koordinationschemie nur wenige Beispiele von Komplexen mit den nötigen Eigenschaften hervor. Eine bemerkenswerte Ausnahme wurde kürzlich von Lehn und Gütllich und ihren Arbeitsgruppen beschrieben. Die Synthese eines supramolekularen $\text{Fe}_4^{II} \cdot [2 \times 2]$ -Gitters, in dem man einen Spin-Crossover durch Licht, Änderung der Temperatur oder Druck auslösen kann, stellt einen bedeutenden Fortschritt dar.^[131] Dieser Gitterkomplex, der mit Hilfe der Prinzipien des Symmetry-Interaction-Ansatzes synthetisiert wurde, bildet sich aus 4,6-Bis(2',2''-bipyridin-6'-yl)-2-phenylpyrimidin und $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril bei Raumtemperatur. Die vier Eisenatome in dem sich bildenden molekularen Gitter können im High-Spin(HS)- oder Low-Spin(LS)-Zustand vorliegen. Der Spinzustand der Eisenatome lässt sich durch verschiedene äußere Einflüsse schalten, z. B. Licht, Druck und Temperatur. Dieses System ist einzigartig, weil es drei diskrete magnetische Zustände auf-

weist (3HS/1LS, 2HS/2LS und 1HS/3LS), und ist darum ein „mehrfach“, d.h. auf verschiedene Stufen schaltbares Gerät.^[131] Die Anwendung supramolekularer Koordinationskomplexe in der molekularen Elektronik und bei der Informationsspeicherung weist ein großes Potential auf und wird auch weiterhin im Brennpunkt intensiver Forschung stehen.

3.4. Schlussfolgerungen

Das vor uns liegende Jahrzehnt wird uns rasche Fortschritte in der Entwicklung und Anwendung supramolekularer Koordinationskomplexe bringen, z.B. im Design von Katalysatoren, als Rezeptoren für Moleküle kleiner und mittlerer Größe in Sensorgeräten, als Transportmittel für Moleküle, als neue Materialien für molekulare Elektronik, als neuartige Lichtsammler für Solarenergieumwandlung und vielleicht sogar als molekulare Maschinen.^[151] Die treibende Kraft hinter diesem intensiven Interesse an durch Metallzentren gesteuerten Synthesen supramolekularer Verbindungen liegt in der Leichtigkeit, mit der man viele dieser Strukturen herstellen kann. Die grundlegenden chemischen Prinzipien wie der Einsatz von Metallzentren mit festgelegter Koordinationszahl und Bindungswinkeln als Bausteine und funktionelle Einheiten ist sehr reizvoll im Vergleich zu den oft langwierigen, mehrstufigen organischen Synthesen. Die relativ schwachen Bindungen zu den Heteroatomen sind allerdings im Vergleich zu den starken kovalenten Bindungen in organischen Verbindungen thermisch labil und erfordern zusätzliche Vorkehrungen, um sicherzustellen, dass sich stabile Produkte in hoher Ausbeute bilden. Diese Überlegungen wurden verfeinert, und daraus entstanden dann unterschiedliche Syntheseansätze. Mit dem Directional-Bonding-Ansatz, dem Symmetry-Interaction-Ansatz und dem Weak-Link-Ansatz stehen nun wohl durchdachte Synthesewege zur Verfügung für supramolekulare Koordinationsverbindungen mit maßgeschneiderten physikalischen und chemischen Eigenschaften, Funktionalitäten und Fähigkeiten zur Substratbindung.

4. Addendum

Seit dem Einreichen des Manuskripts wurden erhebliche Fortschritte in diesem schnell wachsenden Feld erzielt. Zwei Übersichtsartikel zu supramolekularen Koordinationskomplexen, den Fortschritten auf diesem Gebiet und zukünftigen Forschungsrichtungen sind kürzlich von Ward^[152] und Raston et al.^[153] veröffentlicht worden. Relevante Arbeiten^[154–176] sind im Literaturverzeichnis aufgeführt und mit Stichworten oder Verweisen auf die Abschnitte dieses Aufsatzes versehen.

Eingegangen am 27. Juni 2000 [A 415]
Übersetzt von Dr. Hans Jörg Meier, Konstanz

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, New York, **1995**.
- [2] F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **1991**.
- [3] a) *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition* (Hrsg.: J. L. Atwood), Plenum, New York, **1990**; b) H.-J. Schneider, H. Dürr,

Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry, VCH, New York, **1991**; c) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J.-M. Lehn), Pergamon, New York, **1996**.

- [4] C. S. Lent, *Science* **2000**, 288, 1597–1599.
- [5] a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017–7036; b) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 391–394; c) C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16–25; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 16–25; d) L. F. Lindoy, *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press, New York, **1989**.
- [6] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319; c) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1080–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1018–1033.
- [7] D. S. Goodsell, *Am. Sci.* **2000**, 88, 230–237.
- [8] a) M. Fujita, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-M. Lehn), Elsevier Science, New York, **1996**, S. 253–282; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 502–518; c) B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1707–1728; d) P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 19–27; e) C. J. Jones, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 289–299.
- [9] a) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229–2260; b) C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1181–1183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1079–1081; c) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 249–264; d) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005–2062; e) B. Linton, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1669–1680; f) M. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 53–61; g) J. A. R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185–186, 653–667; h) S. Leininger, J. Fan, M. Schmitz, P. J. Stang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2000**, 97, 1380–1384; i) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3483–3537.
- [10] M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1471–1482.
- [11] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417–425.
- [12] S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853–908.
- [13] R. V. Stone, K. D. Benkstein, S. Bélanger, J. T. Hupp, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 171, 221–243.
- [14] a) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 281–287; b) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 975–982; c) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1185–1200; d) M. Albrecht, *J. Inclusion Phenom.* **2000**, 36, 127–151.
- [15] P. J. Stang, J. Fan, B. Olenyuk, *Chem. Commun.* **1997**, 1453–1454.
- [16] C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315.
- [17] M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1574–1576.
- [18] a) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, 367, 720–723; b) M. Fujita, F. Ibukuro, H. Seki, O. Kamo, M. Imanari, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 899–900.
- [19] M. Fujita, F. Ibukuro, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4175–4176.
- [20] M. Fujita, M. Aoyagi, K. Ogura, *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, 246, 53–57.
- [21] M. Fujita, M. Aoyagi, F. Ibukuro, K. Ogura, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 611–612.
- [22] R. Schneider, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. D. Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.* **1998**, 1625–1626.
- [23] G. Ma, Y. S. Jung, D. S. Chung, J.-I. Hong, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 531–534.
- [24] M. Schmitz, S. Leininger, J. Fan, A. M. Arif, P. J. Stang, *Organometallics* **1999**, 18, 4817–4824.
- [25] a) P. J. Stang, K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1667–1668; b) P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8793–8797.
- [26] a) J. Manna, J. A. Whiteford, P. J. Stang, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8731–8732; b) J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford, P. J. Stang, D. C. Muddiman, S. A. Hofstadler, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11611–11619.
- [27] P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics* **1996**, 15, 904–908.
- [28] B. Olenyuk, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 8221–8230.

- [29] P. J. Stang, D. H. Cao, K. Chen, G. M. Gray, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5163–5168.
- [30] P. J. Stang, B. Olenyuk, K. Chen, *Synthesis* **1995**, 937–938.
- [31] C. A. Mirkin, W. B. Caldwell, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5113–5130.
- [32] T. Habicher, J.-F. Nierengarten, V. Gramlich, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2019–2022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1916–1919.
- [33] J. Fan, J. A. Whiteford, B. Olenyuk, M. D. Levin, P. J. Stang, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2741–2752.
- [34] R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813–11814.
- [35] E. Iengo, B. Milani, E. Zangrando, S. Geremia, E. Alessio, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1138–1141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1096–1099.
- [36] K.-S. Jeong, Y. L. Cho, J. U. Song, H.-Y. Chang, M.-G. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10982–10983.
- [37] a) K.-S. Jeong, Y. L. Cho, S.-Y. Chang, T.-Y. Park, J. U. Song, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 9459–9466; b) K.-S. Jeong, J. S. Choi, S.-Y. Chang, H.-Y. Chang, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1758–1761; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1692–1695.
- [38] F. S. McQuillan, T. E. Berridge, H. Chen, T. A. Hamor, C. J. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4959–4970.
- [39] H. A. Hinton, H. Chen, T. A. Hamor, C. J. Jones, F. S. McQuillan, M. S. Tolley, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2933–2942.
- [40] F. S. McQuillan, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3157–3161.
- [41] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535–1536.
- [42] S. B. Lee, S. Hwang, D. S. Chung, H. Yun, J.-I. Hong, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 873–876.
- [43] S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 708–710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 669–671.
- [44] S.-S. Sun, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4181–4182.
- [45] S.-S. Sun, A. J. Lees, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8956–8967.
- [46] R.-D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 128–130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 119–121.
- [47] a) R.-D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 235–238; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 168–171; b) R.-D. Schnebeck, E. Freisinger, F. Glahé, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1381–1390.
- [48] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4538–4539.
- [49] G. Süß-Fink, J.-L. Wolfender, F. Neumann, H. Stoeckli-Evans, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 447–449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 429–431.
- [50] D. H. Cao, K. Chen, J. Fan, J. Manna, B. Olenyuk, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1979–1986.
- [51] P. M. Stricklen, E. J. Volcko, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2494–2495.
- [52] a) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645–5647; b) M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5589–5592.
- [53] M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Chem. Lett.* **1991**, 1031–1032.
- [54] P. J. Stang, D. H. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4981–4982.
- [55] R.-D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1193–1200.
- [56] W.-H. Leung, J. Y. K. Cheng, T. S. M. Hun, C.-M. Che, W.-T. Wong, K.-K. Cheung, *Organometallics* **1996**, *15*, 1497–1501.
- [57] P. J. Stang, J. A. Whiteford, *Organometallics* **1994**, *13*, 3776–3777.
- [58] J. A. Whiteford, C. V. Lu, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2524–2533.
- [59] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273–6283.
- [60] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 798–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 732–736.
- [61] R. V. Slone, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5422–5423.
- [62] S. Bélanger, J. T. Hupp, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2360–2362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2222–2224.
- [63] P. J. Stang, N. E. Persky, *Chem. Commun.* **1997**, 77–78.
- [64] J. A. Whiteford, P. J. Stang, S. D. Huang, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5595–5601.
- [65] C. Müller, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9827–9837.
- [66] a) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1519–1520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1507–1508; b) X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 380–382; c) Z. Zheng, X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5320–5321; d) R. N. Grimes, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1350–1351; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1289–1290; e) A. A. Zinn, Z. Zheng, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 70–74.
- [67] C. M. Bird, C. Breheny, M. G. Davidson, A. J. Edwards, S. C. Llewellyn, P. R. Raithby, R. Snaith, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1502–1503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1483–1484.
- [68] X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2563–2565.
- [69] a) H. Rauter, E. C. Hillgeris, B. Lippert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1385–1386; b) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 616–624; c) H. Rauter, I. Mutikainen, M. Blomberg, C. J. L. Lock, P. Amo-Ochoa, E. Freisinger, L. Randaccio, E. Zangrando, E. Chiarparin, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1353–1357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1296–1301; d) J. A. R. Navarro, M. B. L. Janik, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 426–432.
- [70] R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4096–4097.
- [71] S. Bélanger, J. T. Hupp, C. L. Stern, R. V. Slone, D. F. Watson, T. G. Carrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 557–563.
- [72] M. H. Keefe, R. V. Slone, J. T. Hupp, K. F. Czaplewski, R. Q. Snurr, C. L. Stern, *Langmuir* **2000**, *16*, 3964–3970.
- [73] K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1808–1810; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1694–1696.
- [74] S. M. AlQaisi, K. J. Galat, M. Chai, D. G. Ray III, P. L. Rinaldi, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12149–12150.
- [75] S. M. Woessner, J. B. Helms, J. F. Houliis, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4380–4381.
- [76] a) R. P. Bonar-Law, T. D. McGrath, N. Singh, J. F. Bickley, A. Steiner, *Chem. Commun.* **1999**, 2457–2458; b) J. F. Bickley, R. P. Bonar-Law, C. Femoni, E. J. MacLean, A. Steiner, S. J. Teat, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4025–4027.
- [77] F. Würthner, A. Sautter, *Chem. Commun.* **2000**, 445–446.
- [78] K. D. Benckstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5404–5405.
- [79] a) K. D. Benckstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12982–12983; b) K. D. Benckstein, J. T. Hupp, C. L. Stern, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3013–3015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2891–2893.
- [80] S. M. Woessner, J. B. Helms, Y. Shen, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5406–5407.
- [81] H. Yan, G. Süß-Fink, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4345–4350.
- [82] T. Rajendran, B. Manimaran, F.-Y. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C. M. Wang, K.-L. Lu, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2016–2017.
- [83] H. Suzuki, N. Tajima, K. Tatsumi, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2000**, 1801–1802.
- [84] a) M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649–1650; b) S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10239–10240.
- [85] a) S. Shinkai, A. Ikeda, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 275–280; b) A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4296–4297.
- [86] E. Lindner, C. Hermann, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 679–685.
- [87] P. Jacopozzi, E. Dalcanale, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 665–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 613–615.
- [88] M. Fujita, N. Fujita, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Nature* **1999**, *400*, 52–55.
- [89] S. Hiraoka, Y. Kubota, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2000**, 1509–1510.
- [90] A. Ikeda, H. Udzu, M. Yoshimura, S. Shinkai, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1825–1832.
- [91] a) M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, *378*, 469–471; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, D. C.

- Muddiman, R. D. Smith, *Organometallics* **1997**, *16*, 3094–3096; c) C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Chem. Commun.* **1997**, 541–542; d) M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusakawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2192–2196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2082–2085.
- [92] T. Kusakawa, M. Fujita, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3327–3329; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3142–3144.
- [93] F. Ibukuro, T. Kusakawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8561–8562.
- [94] T. Kusakawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1397–1398.
- [95] M. Yoshizawa, T. Kusakawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6311–6312.
- [96] H. Ito, T. Kusakawa, M. Fujita, *Chem. Lett.* **2000**, 598–599.
- [97] a) A. T. Baker, J. K. Crass, M. Maniska, D. C. Craig, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 225–229; b) P. J. Stang, N. E. Persky, J. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4777–4778; c) S. Leininger, M. Schmitz, P. J. Stang, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1921–1923.
- [98] a) B. Olenyuk, M. D. Levin, J. A. Whiteford, J. E. Shield, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10434–10435; b) M. D. Levin, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7428–7429.
- [99] B. Olenyuk, J. A. Whiteford, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *Nature* **1999**, *398*, 796–799.
- [100] N. Takeda, K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Nature* **1999**, *398*, 794–796.
- [101] M. Aoyagi, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7457–7458.
- [102] M. Schweiger, S. R. Seidel, M. Schmitz, P. J. Stang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1255–1257.
- [103] a) S. M. Contakes, K. K. Klausmeyer, R. M. Milberg, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *Organometallics* **1998**, *17*, 3633–3635; b) K. K. Klausmeyer, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2705–2711; c) M. Hong, Y. Zhao, W. Su, R. Cao, M. Fujita, Z. Zhou, A. S. C. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4819–4820.
- [104] M. Hong, Y. Zhao, W. Su, R. Cao, M. Fujita, Z. Zhou, A. S. C. Chan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2586–2588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2468–2470.
- [105] a) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **1999**, 841–842; b) K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7150–7151; c) S.-Y. Yu, T. Kusakawa, K. Biradha, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2665–2666.
- [106] C. M. Drain, F. Nifatis, A. Vasenko, J. D. Batteas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2478–2481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2344–2347.
- [107] a) A. W. Maverick, F. E. Klavetter, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4129–4130; b) A. W. Maverick, S. C. Buckingham, Q. Yao, J. R. Bradbury, G. G. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7430–7431; c) A. W. Maverick, M. L. Ivie, J. H. Waggenpack, F. R. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2403–2409.
- [108] A. Bilyk, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 77–82.
- [109] B. J. McNelis, L. C. Nathan, C. J. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1831–1834.
- [110] M. A. Houghton, A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2725–2733.
- [111] A. C. Try, M. M. Harding, D. G. Hamilton, J. K. M. Sanders, *Chem. Commun.* **1998**, 723–724.
- [112] a) M. Albrecht, *Synlett* **1996**, 565–567; b) M. Albrecht, S. Kotila, *Chem. Commun.* **1996**, 2309–2310; c) M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1264–1268; d) M. Albrecht, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1299–1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1208–1210; e) M. Albrecht, O. Blau, *Chem. Commun.* **1997**, 345–346; f) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1466–1471; g) M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1656–1661; h) M. Albrecht, O. Blau, J. Zauner, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3165–3169; i) M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 512–515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 557–559; j) M. Albrecht, O. Blau, H. Röttele, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 619–622.
- [113] a) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1082–1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 996–998; b) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 977–981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 932–935.
- [114] D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1508–1510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1440–1442.
- [115] C. R. Rice, S. Wörl, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2000**, 1529–1530.
- [116] N. Yoshida, K. Ichikawa, M. Shiro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 17–26.
- [117] S. L. James, E. Lozano, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Commun.* **2000**, 617–618.
- [118] a) C. P. Iglesias, M. Elhabiri, M. Hollenstein, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2031–2043; b) S. Rigault, C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2045–2053.
- [119] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, K. Rissanen, *Chem. Commun.* **1997**, 1323–1324.
- [120] a) R. W. Saalfrank, A. Dresel, V. Seitz, S. Trummer, F. Hampel, M. Teichert, D. Stalke, C. Stadler, J. Daub, V. Schünemann, A. X. Trautwein, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 2058–2062; b) R. W. Saalfrank, V. Seitz, D. L. Caulder, K. N. Raymond, M. Teichert, D. Stalke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1313–1317.
- [121] a) V. J. Catalano, H. M. Kar, J. Garnas, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2083–2086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1979–1982; b) E. Lindner, R. Veigel, K. Ortner, C. Nachtigal, M. Steimann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 959–969.
- [122] a) V. J. Catalano, B. L. Bennett, H. M. Kar, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10235–10236; b) V. J. Catalano, H. M. Kar, B. L. Bennett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 121–127; c) V. J. Catalano, B. L. Bennett, B. C. Noll, *Chem. Commun.* **2000**, 1413–1414.
- [123] a) T. Beissel, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1166–1168; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084–1086; b) T. N. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8003–8004; c) D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1940–1943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1840–1843; d) C. Brückner, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1937–1940; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1837–1839; e) T. Beissel, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4200–4206; f) T. N. Parac, M. Scherer, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1288–1291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1239–1242.
- [124] R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2596–2599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482–2485.
- [125] J. S. Fleming, K. L. V. Mann, C.-A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1315–1318; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1279–1281.
- [126] a) R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853; b) R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 292–295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 311–314; c) R. W. Saalfrank, B. Hörner, D. Stalke, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1223–1226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1179–1182; d) R. W. Saalfrank, R. Burak, A. Breit, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, J. Daub, M. Porsch, E. Bill, M. Mütter, A. X. Trautwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1697–1699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1621–1623; e) R. W. Saalfrank, R. Burak, S. Reihls, N. Löw, F. Hampel, H.-D. Stachel, J. Lentmaier, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1085–1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 993–995.
- [127] A. Thompson, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **1999**, 631–632.
- [128] C.-y. Duan, Z.-h. Liu, X.-z. You, F. Xue, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1997**, 381–382.
- [129] a) P. Baxter, J. M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72; b) A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, P. N. W. Baxter, A. Van Dorselaer, J. M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2307–2310; c) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 113–120; d) P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 102–112; e) A. M. Garcia, D. M. Bassani, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1234–1238; f) D. W. Johnson, J. Xu, R. W. Saalfrank, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3058–3061; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2882–2885.
- [130] a) P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2432–2435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2284–2287; b) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn,

- G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929–1931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1842–1844; c) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2067–2070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1978–1981; d) D. M. Bassani, J.-M. Lehn, K. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2534–2537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2364–2367; e) A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J. M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1803–1808; f) J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1421–1428; g) J. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 517–522; h) I. Weissbuch, P. N. W. Baxter, I. Kuzmenko, H. Cohen, S. Cohen, K. Kjaer, P. B. Howes, J. Als-Nielsen, J.-M. Lehn, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 725–734; i) L. Zhao, C. J. Matthews, L. K. Thompson, S. L. Heath, *Chem. Commun.* **2000**, 265–266.
- [131] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Güttlich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563–2566; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504–2507.
- [132] a) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1987–1990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838–1840; b) P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361–1362; c) B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10956–10962.
- [133] a) A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27–110; b) C. S. Slone, D. A. Weinberger, C. A. Mirkin in *Progress In Inorganic Chemistry*, Vol. 48 (Hrsg.: K. D. Karlin), Wiley, New York, **1999**, S. 233–350.
- [134] J. R. Farrell, A. H. Eisenberg, C. A. Mirkin, I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, C. L. Stern, *Organometallics* **1999**, *18*, 4856–4868.
- [135] J. R. Farrell, C. A. Mirkin, I. A. Guzei, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 484–487; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 465–467.
- [136] B. J. Holliday, J. R. Farrell, C. A. Mirkin, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6316–6317.
- [137] F. M. Dixon, A. H. Eisenberg, J. R. Farrell, C. A. Mirkin, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3432–3433.
- [138] A. H. Eisenberg, F. M. Dixon, C. A. Mirkin, C. L. Stern, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2001**, *20*, 2052–2058.
- [139] X. Liu, A. H. Eisenberg, C. A. Mirkin, C. L. Stern, *Inorg. Chem.* **2001**, im Druck.
- [140] a) J. H. Golden, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3471–3475; b) A. Dunand, J. Ferguson, M. Puza, G. B. Robertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3524–3530; c) A. Dunand, J. Ferguson, M. Puza, G. B. Robertson, *Chem. Phys.* **1980**, *53*, 225–231; d) J. Ferguson, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 957–982; e) H. Bouas-Laurent, A. Castellan, M. Daney, J.-P. Desvergne, G. Guinand, P. Marsau, M.-H. Riffaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 315–317; f) F. Fages, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, J.-M. Lehn, J. P. Konopelski, P. Marsau, Y. Barrans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 655–658; g) F. Fages, J.-P. Desvergne, K. Kampke, H. Bouas-Laurent, J.-M. Lehn, M. Meyer, A.-M. Albrecht-Gary, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3658–3664.
- [141] a) T. Toyoda, A. Iwama, T. Otsubo, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3300–3306; b) H. Masuhara, N. Mataga, M. Yoshida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 879–883; c) H. A. Staab, U. Zapf, A. Gurke, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 841–843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 801–803; d) H. Machida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 915–918; e) H. Machida, H. Tatemitsu, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2943–2952.
- [142] J. R. Farrell, C. A. Mirkin, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11834–11835.
- [143] J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1378–1383.
- [144] a) C. J. Walter, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 458–460; b) J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature* **1997**, *385*, 50–52; c) J. Kang, G. Hilmerisson, J. Santamaría, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3650–3656; d) J. Kang, J. Santamaría, G. Hilmerisson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7389–7390.
- [145] P. D. Beer, F. Szemes, V. Balzani, C. M. Salà, M. G. B. Drew, S. W. Dent, M. Maestri, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11864–11875.
- [146] a) P. D. Beer, *Endeavour* **1992**, *16*, 182–189; b) P. D. Beer, *Chem. Commun.* **1996**, 689–696.
- [147] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319; b) J. F. Stoddart, *Chem. Br.* **1991**, 27, 714–718; c) C. A. Mirkin, M. A. Ratner, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 719–754.
- [148] a) Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568–594; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550–575; b) R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, *283*, 661–663.
- [149] a) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. J. Langford, S. Menzer, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1056–1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 978–981; b) M. Asakawa, S. Iqbal, J. F. Stoddart, N. D. Tinker, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1054–1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 976–978; c) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, S. E. Boyd, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, S. Iqbal, D. Philp, J. A. Preece, L. Prodi, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 152–170; d) P.-L. Anelli, M. Asakawa, P. R. Ashton, R. A. Bissell, G. Clavier, R. Görski, A. E. Kaifer, S. J. Langford, G. Mattersteig, S. Menzer, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1113–1135.
- [150] R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, P. Palaniappan, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3996–3997.
- [151] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484–3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391.
- [152] M. D. Ward, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. A* **2000**, *96*, 345–385.
- [153] P. C. Andrews, C. L. Raston, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 174–185.
- [154] a) Directional-Bonding-Ansatz: zweikernige Makrocyclen (siehe Abschnitt 2.1.3), F. S. McQuillan, H. Chen, T. A. Hamor, C. J. Jones, H. A. Jones, R. P. Sidebotham, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1555–1562; b) T. E. Berridge, M. T. Barton, T. A. Hamor, C. J. Jones, F. S. McQuillan, K. Paxton, N. M. Rowley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4645–4655; c) M. Munakata, H. He, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1499–1502; d) S.-G. Roh, K.-M. Park, G.-J. Park, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 672–675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 638–641; e) S. L. Schiavo, G. Pocsfalvi, S. Serroni, V. Cardiano, P. Piraino, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1371–1375; f) E. Iengo, R. Minatel, B. Milani, L. G. Marzilli, E. Alessio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 609–612; g) C. G. Arena, D. Drommi, F. Faraone, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 247–255; h) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 472–477; i) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Chem. Commun.* **2001**, 11–12; j) F. A. Cotton, J. P. Donahue, C. Lin, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1234–1244.
- [155] Directional-Bonding-Ansatz: zweikernige Makrocyclen und molekulare Dreiecke (siehe Abschnitt 2.1.4), K. R. J. Thomas, J. T. Lin, Y.-Y. Lin, C. Tsai, S.-S. Sun, *Organometallics* **2001**, *20*, im Druck, im WWW am 1. 5. 2001 veröffentlicht.
- [156] Directional-Bonding-Ansatz: molekulare Dreiecke, a) J. K. Bera, P. Angaridis, F. A. Cotton, M. A. Petrukhina, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1515–1516; b) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 575–577; c) F. S. McQuillan, H. Chen, T. A. Hamor, C. J. Jones, *Polyhedron* **1996**, *15*, 3909–3913; d) D. Whang, K.-M. Park, J. Heo, P. Ashton, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4899–4900; e) H. Piotrowski, K. Polborn, G. Hilt, K. Severin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2699–2700.
- [157] Directional-Bonding-Ansatz: molekulare Dreiecke und Quadrate (vergleiche Tabelle 1), F. S. McQuillan, C. J. Jones, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1553–1557.
- [158] Directional-Bonding-Ansatz: molekulare Quadrate, a) F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo, S.-Y. Yu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 502–504; b) F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 478–484; c) S. H. Chang, K.-B. Chung, R. V. Slone, J. T. Hupp, *Synth. Met.* **2001**, *117*, 215–217; d) J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2301–2305; e) S.-S. Sun, A. S. Silva, I. M. Brinn, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1344–1345; f) J. R. Galán-Mascarós, K. R. Dunbar, *Chem. Commun.* **2001**,

- 217–218; g) H. Oshio, H. Onodera, O. Tamada, H. Mizutani, T. Hikichi, T. Ito, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2523–2530; h) F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid, P. J. A. Weber, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 894–902.
- [159] Directional-Bonding-Ansatz: molekulare Rechtecke (siehe Abschnitt 2.1.6), a) B. Manimaran, T. Rajendran, Y.-L. Lu, G.-H. Lee, S.-M. Peng, K.-L. Lu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 515–517; b) K. G. Caulton, *Chemtracts* **1999**, *12*, 334–338; c) C. J. Kuehl, C. L. Mayne, A. M. Arif, P. J. Stang, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3727–3729.
- [160] Directional-Bonding-Ansatz: Übersicht, a) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusakawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509–518; b) M. Fujita, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 177–201.
- [161] Directional-Bonding-Ansatz: Käfige, a) Z. Zhong, A. Ikeda, M. Ayabe, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 1002–1008; b) A. Ikeda, M. Ayabe, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3707–3710; c) K. D. Benkstein, J. T. Hupp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, *342*, 151–158; d) P. M. Van Calcar, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Chem. Commun.* **1996**, 2597–2598.
- [162] Directional-Bonding-Ansatz: Sechsecke, a) M. M. Ali, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11527–11528; b) Y. L. Cho, H. Uh, S.-Y. Chang, H.-Y. Chang, M.-G. Choi, I. Shin, K.-S. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1258–1259.
- [163] Directional-Bonding-Ansatz: molekulare Kästen, a) C.-Y. Su, S. Liao, H.-L. Zhu, B.-S. Kang, X.-M. Chen, H.-Q. Liu, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1985–1993; b) Y. Yamanoi, Y. Sakamoto, T. Kusakawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 980–981.
- [164] Symmetry-Interaction-Ansatz (siehe Abschnitt 2.2), J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2097–2102.
- [165] Symmetry-Interaction-Ansatz (siehe Abschnitt 2.2), R. W. Saalfrank, E. Uller, B. Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 149–175.
- [166] Symmetry-Interaction-Ansatz: zweikernige Makrocyclen, a) K. R. Koch, O. Hallale, S. A. Bourne, J. Miller, J. Bacsá, *J. Mol. Struct.* **2001**, *561*, 185–196; b) P. D. Beer, N. Berry, M. G. B. Drew, O. D. Fox, M. E. Padilla-Tosta, S. Patell, *Chem. Commun.* **2001**, 199–200.
- [167] Symmetry-Interaction-Ansatz: zweikernige Helicate, a) M. Albrecht, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3485–3489; b) M. Albrecht, M. Napp, M. Schneider, P. Weis, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2001**, 409–410; c) J. J. Lessmann, W. D. Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3114–3124; d) S. Rigault, C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4587–4600; e) C. R. Rice, S. Wörl, J. C. Jeffery, R. L. Paul, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 550–559.
- [168] Symmetry-Interaction-Ansatz: zweikernige Metallkryptate, a) V. J. Catalano, B. L. Bennett, R. L. Yson, B. C. Noll, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10056–10062; b) R. Puchta, V. Seitz, N. J. R. van Eike-Hommes, R. W. Saalfrank, *J. Molec. Model.* **2000**, *6*, 126–132.
- [169] Symmetry-Interaction-Ansatz: adamantanartige Geometrien (siehe Abschnitt 2.2.3), J. J. Vittal, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1585–1642.
- [170] Symmetry-Interaction-Ansatz: Tetraeder, a) M. Ziegler, J. J. Miranda, U. N. Andersen, D. W. Johnson, J. A. Leary, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 755–758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 733–736; b) A. J. Terpin, M. Ziegler, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 161–164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 157–160; c) M. Ziegler, J. L. Brumaghim, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4285–4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4119–4121.
- [171] Symmetry-Interaction-Ansatz: Quadrate, a) H. Cheng, D. Chunying, F. Chen-jie, L. Yong-jiang, M. Qing-jin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1207–1212; b) R. W. Saalfrank, S. Trummer, U. Reimann, M. M. Chowdhry, F. Hampel, O. Waldmann, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3634–3636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3492–3494.
- [172] Symmetry-Interaction-Ansatz: Gitter, M. Ruben, E. Breuning, J.-P. Gisselbrecht, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4312–4315; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4139–4142.
- [173] Symmetry-Interaction-Ansatz: Fünfecke, C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, J. M. Koomen, D. H. Russell, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 773–774.
- [174] Symmetry-Interaction-Ansatz: Ringstrukturen, J. Xu, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2857–2859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2745–2747.
- [175] Symmetry-Interaction-Ansatz: Käfige, X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2752–2763.
- [176] Dynamisches Verhalten von mehrkernigen Metallo-cyclophanen und Gittern: a) D. P. Funeriu, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2103–2111; b) P. N. W. Baxter, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4140–4148; c) P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4510–4517.