

Stufenweise halogenidgesteuerte Doppel- und Dreifach-Catenierung von selbstorganisierten Koordinationskäfigen**

Rongmei Zhu, Jens Lübben, Birger Dittrich und Guido H. Clever*

Abstract: Ein einfacher selbstorganisierter $[Pd_2L_4]$ -Koordinationskäfig bestehend aus vier Carbazol-basierten Liganden dimerisiert nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten eines Halogenidions ($X = Cl^-$, Br^-) zu einem verflochtenen Doppelkäfig $[3X@Pd_2L_8]$. Die Halogenidionen agieren als Template, eingelagert in den drei Taschen der verschlungenen Käfigstruktur und umgeben von vier Pd^{II} -Kationen. Zugabe höherer Mengen desselben Halogenidions bewirkt eine weitere strukturelle Umwandlung, die in einer dreifach verschlungenen Verbindung resultiert. Letztere enthält trans-koordinierte Pd^{II} -Zentren, die von zwei Pyridin-Donor- und zwei Halogenidliganden umgeben sind. Dieses einfache System zeigt eindrucksvoll, wie molekulare Komplexität aus der graduellen Änderung der relativen Konzentrationen einer geringen Zahl an Reaktionspartnern erwachsen kann, insbesondere, wenn diese unterschiedliche strukturelle Rollen einnehmen können.

Konzentrationsabhängige Änderungen der strukturellen und mechanistischen Eigenheiten von komplexen molekularen Systemen spielen eine große Rolle in der Katalyse, der Pharmakologie und in vielen biologischen Regulationsprozessen. Einblicke in die Grundlagen solcher komplexen Prozesse liefern Entwicklungen und Erkenntnisse aus dem Bereich der System-Chemie. In diesem aktuellen Forschungsgebiet liegt der Fokus auf der Untersuchung von Netzwerken miteinander wechselwirkender Moleküle.^[1] Die meist künstlichen Modellsysteme basieren häufig auf supramolekulärer Selbstorganisation, welche die Bildung von komplexen Strukturen aus einfachen Bausteinen mit vorgegebener Konnektivität ermöglicht.^[2] Der Augenmerk dieser Untersuchungen richtet sich auf die Implementierung von Funktionen wie selektive Erkennung^[3] und Katalyse.^[4] Die Bil-

dung komplexer Topologien, wie Knoten und verknüpfter Strukturen, in Form selbstorganisierter Architekturen ist ebenfalls ein intensiv untersuchtes Forschungsthema.^[5] Großen Anklang finden zudem strukturelle Reorganisationsprozesse und Einschlussvorgänge, die über die Zugabe eines externen Impulses,^[6] z.B. durch Änderungen des pH-Wertes,^[7] des elektrochemischen Potentials^[8] oder über Be- strahlung mit Licht^[9] gesteuert werden können.

In den letzten Jahren zeigten wir und andere Gruppen erste Beispiele für selbstorganisierte Koordinationskäfige,^[10] die über steuerbare Komponenten, wie lichtschaltbare Liganden^[11] oder redoxaktive Funktionalitäten,^[12] verfügen.

In vorangegangenen Arbeiten stellten wir die Selbstorganisation einer Reihe von interpenetrierten Doppelkäfigen $[3BF_4@Pd_2L'_8]$ vor, die sich spontan aus bananenförmigen Bis(pyridin)-Liganden L' und dem Tetrafluoroboratsalz des quadratisch-planar koordinierten Pd^{II} bildeten.^[12a, 13, 14] Alle Strukturen weisen eine zentrale und zwei äußere Taschen auf, in denen jeweils ein Tetrafluoroboration eingelagert ist. Die beiden äußeren BF_4^- -Ionen können, einem allosterischen Bindungsmechanismus folgend, gegen Halogenidionen ausgetauscht werden.^[13b-e] Weiterhin zeigten wir, dass durch Verwendung sperriger Liganden und die Wahl des anionischen Templates in der zentralen Tasche die Selektivität für die Bindung weiterer anionischer Gäste in den beiden äußeren Taschen kontrolliert werden kann.^[13g]

Hier zeigen wir, dass strukturell ähnliche, aber etwas kürzere Bis(pyridin)-Liganden mit einem Carbazol-Rückgrat mit dem Palladiumsalz $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ zum stabilen monomeren Käfig $[Pd_2L_4]$ reagieren. Eine Dimerisierung in alleiniger Gegenwart von Tetrafluoroborationen konnte hingegen nicht beobachtet werden (Abbildung 1).

Die Zugabe stöchiometrischer Mengen an Halogenidionen zum monomeren Käfig $[Pd_2L_4]$ führte zur Bildung von interpenetrierten Doppelkäfigen. Ein Überschuss an Halogeniden verursachte eine weitere strukturelle Umwandlung hin zu einer dreifach catenierten Struktur.

Der Ligand L wurde ausgehend von Carbazol in drei Schritten durch eine Sonogashira-Kreuzkupplung zwischen dem Intermediat 3,6-Dibrom-9-hexylcarbazol^[15] und 3-Ethi- nylpyridin hergestellt (Abbildung 1 a). Nach Erwärmung einer 2:1-Mischung von Ligand L und $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ in CD_3CN auf $70^\circ C$ für 5 h konnte der monomere Käfig $[Pd_2L_4]$ quantitativ erhalten werden. Die Bildung von $[Pd_2L_4]$ wurde mithilfe von 1H -NMR-Spektroskopie (Abbildung 2 a,b), ESI-Massenspektrometrie (Abbildung 3 a) und Einkristallstrukturanalyse belegt (siehe Abbildung 4 a und die Hintergrundinformationen). Im Unterschied zu unseren früheren Ergebnissen zur Bildung von Käfigen aus den etwas längeren Bis(pyridin)-Liganden mit dem tricyclischen Dibenzosuberon-

[*] R. Zhu, J. Lübben, Prof. Dr. G. H. Clever
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: gclever@gwdg.de
Homepage: <http://www.clever-lab.de>
Priv.-Doz. Dr. B. Dittrich
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie
Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg (Deutschland)

[**] Wir danken der DFG (CL 489/2-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung. R.Z. dankt dem China Scholarship Council für ihr Doktoranden-Stipendium. Wir danken Dr. M. John für die Unterstützung bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Dr. H. Frauendorf für die ESI-massenspektrometrischen Messungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201408068> zu finden.

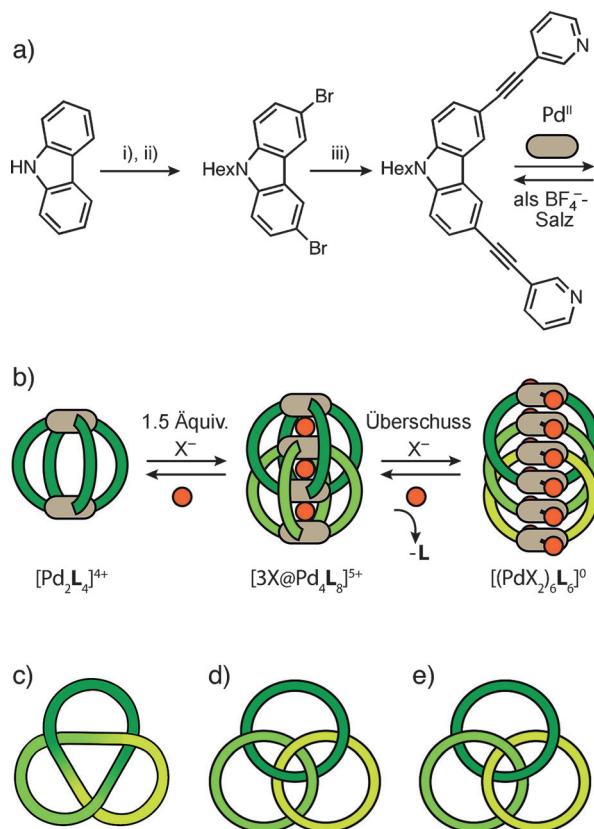


Abbildung 1. a) Synthese des Liganden: i) NBS, DMF, 0°C; ii) 1-Bromhexan, 50% NaOH, DMSO; iii) 3-Ethynylpyridin, CuI, Pd(PPh₃)₂Cl₂, NEt₃, 90°C. b) Stufenweiser Aufbau des monomeren Käfigs $[Pd_2L_4]^{4+}$, des Halogenid-Doppelkäfigs $[3X@Pd_4L_8]^{5+}$ ($X = Cl^-$, Br^-) und des Dreifach-Catenans $\{trans-[Pd_2L_2]_3\}^0$ ($X = Br^-$). c-e) Die topologischen Strukturen eines Kleeballknotens (c), der Borromäischen Ringe (d) und dreifach verknüpfter Ringe mit der systematischen Bezeichnung L6n1 (e). Letztere Topologie beschreibt die Molekülstruktur des Dreifach-Catenans $\{trans-[Pd_2Br_2]_2L_2\}_3$.

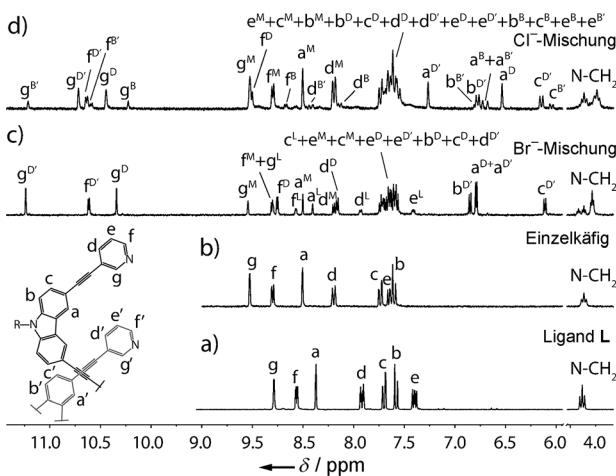


Abbildung 2. 1H -NMR-Spektrum von a) Ligand L, b) monomerem Käfig $[Pd_2L_4]^{4+}$ sowie den Proben, die aus der Reaktion von 0.7 mM $[Pd_2L_4]$ -Lösung mit c) 1.5 Äquivalenten Bromid und d) 1.0 Äquivalenten Chlorid resultieren (298 K, 500 MHz, $NnBu_4^+$ -Signale bei 0.7–3.1 ppm sind nicht gezeigt, L = Ligand, M = monomerer Käfig, D = Hauptspezies Doppelkäfig, B = Nebenspezies Doppelkäfig $[2Cl + Br @ Pd_4L_8]^{5+}$).

oder dem Phenothiazinrückgrat^[12a,13b,f] wurde keine Dimerisierung zum interpenetrierten Doppelkäfig beobachtet. Wir möchten hervorheben, dass dieses Verhalten sowohl auf Basis der Kristallstrukturanalysen an den eng verwandten Käfigen^[12a,13b,f] als auch der berechneten Dimensionen (Abstand der Pyridin-N-Atome, DFT B3LYP/6-31G*) des neu entworfenen Carbazolliganden **L** vorausgesagt werden konnte. Der Grund für dieses abweichende Verhalten ist, dass der kürzere Carbazolligand **L** zur Bildung eines kleineren Hohlraums führt. Dadurch wird die Aufnahme von zwei relativ großen Tetrafluoroborat-Gegenionen sowie einer Pd(Pyridin)₄-Ebene der zweiten, interpenetrierenden Einheit unmöglich. Ein Vergleich der Länge von **L** mit den Längen der früher veröffentlichten Liganden wird in der Hintergrundinformation diskutiert.

Die von uns in früheren Studien erlangten Erkenntnisse über den idealen Abstand zwischen den Pd(Pyridin)₄-Ebenen und den eingelagerten Tetrafluoroborat- oder Halogenidionen ermöglichte uns eine Vorhersage zur Dimerisierung der Carbazol-basierten monomeren Käfige in Anwesenheit von kleinen Anionen wie Chlorid oder Bromid.^[13c,e]

Tatsächlich erfolgte nach Zugabe von 1.5 Äquivalenten Bromid oder Chlorid zum monomeren Käfig $[Pd_2L_4]^{4+}$ und anschließendem Erhitzen der Reaktionsmischung für 5 h auf 70°C die Bildung der interpenetrierten Spezies $[3X@Pd_4L_8]^{5+}$ mit drei Halogenidionen in den Taschen. Dies konnte durch NMR-Spektroskopie (Abbildung 2c,d) und ESI-Massenpektrometrie (Abbildung 3b,c) bestätigt werden. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen zeigt der Doppelkäfig eine zweifache Aufspaltung aller NMR-Signale sowie eine charakteristische chemische Verschiebung der Pyridin-Pro-

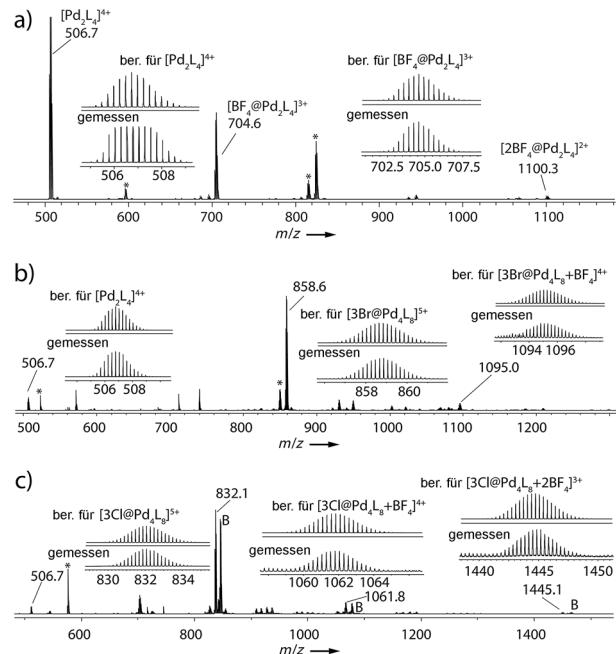


Abbildung 3. ESI-FTICR-Massenpektren von a) monomerem Käfig $[nBF_4 @ Pd_2L_4]^{(4-n)+}$ mit $n = 0-2$, b) Doppelkäfig $\{[3Br @ Pd_4L_8](BF_4)_n\}^{(5-n)+}$ mit $n = 0-1$ und c) Doppelkäfig $\{[3Cl @ Pd_4L_8](BF_4)_n\}^{(5-n)+}$ mit $n = 0-2$ (* = Addukte mit Verunreinigungen, B = Doppelkäfig $[2Cl + Br @ Pd_4L_8]^{5+}$).

tonen innerhalb der drei Hohlräume des Käfigs. Im hochaufgelösten ESI-Massenspektrum konnte der Doppelkäfig eindeutig durch die Signale für die Spezies $[3X@Pd_4L_8]^{5+}$, $\{[3X@Pd_4L_8] + BF_4\}^{4+}$ und $\{[3X@Pd_4L_8] + 2BF_4\}^{3+}$ identifiziert werden.

Da in diesem Fall keine Kristallstruktur erhalten werden konnte, wurde ein DFT-Modell der Chloridverbindung auf Basis der spektroskopischen Ergebnisse für $[3Cl@Pd_4L_8]$ und der Kristallstrukturen von bereits veröffentlichten Doppelkäfigen erstellt. Das Ergebnis der Strukturoptimierung (ω B97XD/def2-SVP) ist in Abbildung 4b gezeigt (siehe auch die Hintergrundinformationen). Die erhaltenen Pd²⁺-Cl⁻-Pd²⁺-Abstände zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früher veröffentlichten, theoretischen und experimentellen Untersuchungen an ähnlichen Doppelkäfigstrukturen.^[12a,13]

Wie aus den NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht, steht der Doppelkäfig im Gleichgewicht mit dem monomeren Käfig und dem freien Liganden (Abbildung 2c,d). Das Verhältnis der Spezies $[3X@Pd_4L_8]/[Pd_2L_4/L]$ konnte mittels NMR-Spektroskopie zu 5:3:10 für Bromid und 5:5:2 für Chlorid^[16] bestimmt werden. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Chloridtitration zeigte eine geringfügige Verunreinigung durch einen weiteren Doppelkäfig, der mithilfe von hochauflöster Massenspektrometrie als die Chlorid/Bromid-Mischspezies $[2Cl + Br@Pd_4L_8] = \mathbf{B}$ identifiziert werden konnte (siehe die Hintergrundinformationen).

Da kein freier Ligand in der Lösung des monomeren Käfigs vorhanden war, kann darauf geschlossen werden, dass die Bildung der Hauptkomponenten $[3X@Pd_4L_8]$ mit partieller Freisetzung des Liganden durch Dekomplexierung verbunden ist, selbst wenn stöchiometrische Mengen an Halogenid zugefügt wurden. Dieses Verhalten stimmt mit unseren vorhergehenden Ergebnissen überein, die gezeigt haben, dass auch andere Halogenidbindende (anfänglich Tetrafluoroborat enthaltende) Doppelkäfige nach Zugabe eines Überschusses an Halogenidionen unter Freisetzung des Liganden zerfallen.^[13b,c] Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten ist die Konkurrenz der Halogenidbindung, welche entweder im Inneren der Tasche oder direkt durch Koordination an die quadratisch-planaren Pd^{II}-Kationen stattfinden kann. Letzteres muss zwangsläufig mit der Freisetzung von bis zu zwei Pyridin-Donoren pro Metallzentrum einhergehen. Das resultierende $PdX_2(\text{Pyridin})_2$ -Motiv ist im Bereich der supramolekularen Selbstorganisation sehr gut bekannt.^[17] Die wahrscheinlichsten selbstorganisierten Komponenten der Reaktionsmischung sind, abgesehen von den Käfigen $[Pd_2L_4]$ und $[3X@Pd_4L_8]$, der Makrocyclus $trans-[(PdX_2)_2L_2]$ und das [2]Catenan $\{trans-[(PdX_2)_2L_2]\}_2$, die formal durch Austausch von zwei bzw. vier Liganden am monomeren bzw. dimeren Käfig durch Halogenidsubstituenten hervorgehen. Für diese neutralen Spezies kann eine geringe Löslichkeit in dem polaren Medium Acetonitril angenommen werden, was zumindest zum Teil für den beobachteten Niederschlag verantwortlich sein sollte.

Überaschenderweise konnte jedoch die dreifach verschlungene Verbindung $\{trans-[(PdBr_2)_2L_2]\}_3$ als Einkristall isoliert und mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert

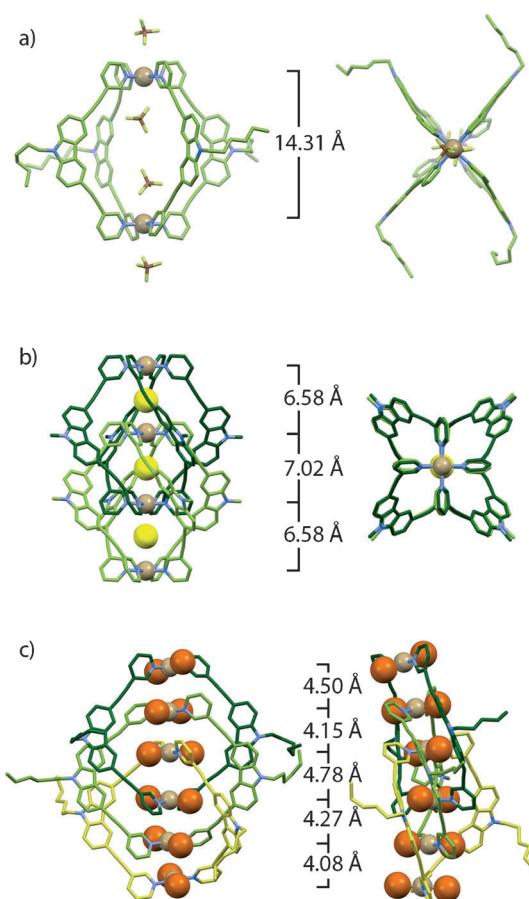


Abbildung 4. a) Kristallstruktur des monomeren Käfigs $[Pd_2L_4]^{4+}$ (mit BF_4^- -Gegenionen), b) DFT-optimierte Struktur von $[3Cl@Pd_4L_8]^{5+}$ und c) Kristallstruktur des Dreifach-Catenans $\{trans-[(PdBr_2)_2L_2]\}_3$.

werden (Abbildung 4c). Im Unterschied zu den Käfigstrukturen tragen die Halogenidkoordinierten Pd^{II}-Knotenpunkte in der dreifach verschlungenen Architektur keine Nettoladung.^[18] Folglich sind keine weiteren Gegenionen in der Struktur zu erwarten, und die Palladiumatome können einander viel näher kommen als im Fall der geladenen Doppelkäfige. Um diesen Effekt zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 4 die Metall-Metall-Abstände innerhalb der Strukturen von $[3X@Pd_4L_8]$ und $\{trans-[(PdBr_2)_2L_2]\}_3$. Im Durchschnitt liegt der Pd-Pd-Abstand im Chlorid enthaltenden Doppelkäfig bei 6.73 Å, wohingegen der mittlere Abstand im Dreifach-Catenan mit 4.36 Å deutlich kleiner ist. Da der letztere Abstand aber erheblich größer ist als das doppelte des Van-der-Waals-Radius von Pd (1.63 Å), wird die Bildung dieses Produktes vermutlich nicht über den direkten Kontakt zwischen den Metallzentren kontrolliert. Nichtsdestotrotz weist die beobachtete Anordnung von sechs nahezu linear gestapelten Pd-Atomen, um die sich die Bromidsubstituenten helixartig gruppieren, darauf hin, dass diese Art der Aufreihung gegenüber anderen Konformationen bevorzugt wird. Unserer Vorstellung nach liegt der Hauptgrund für die beobachtete Anordnung in stabilisierenden π - π -Wechselwirkungen zwischen den Ligandrückgraten, die in dieser Konformation ihr Maximum erreichen: Für fünf der sechs Liganden lässt die Kristallstruktur auf eine starke π -Wechselwirkung zu den

jeweils benachbarten Carbazol-Resten schließen. Einer der Liganden ist gegenüber dem nächsten Nachbarn stark verdreht, was durch einen Packungseffekt erklärt werden kann (für die Beschreibung der Kristallstrukturpackung siehe die Hintergrundinformationen).

Topologisch betrachtet stellt die dreifach verknüpfte Struktur entsprechend der Thistlethwaite-Verknüpfungstabelle eine L₆n₁-Verknüpfung dar.^[19] Abbildung 1 zeigt die bekannten Topologien mit den Trivialnamen Kleeballatknoten (Abbildung 1c) und Borromäische Ringe (Abbildung 1d), für die bereits supramolekulare Beispielverbindungen synthetisiert wurden.^[5] Im Vergleich zur Struktur des hier erhaltenen Dreifach-Catenans {*trans*-[(PdBr₂)₂L₂]}₃ (Abbildung 1e) fallen einige Unterschiede auf: Der Kleeballatknoten besteht aus nur einem durchgängigen Ring, wohingegen die anderen Topologien aus drei individuellen Ringen bestehen. Wird einer der Ringe in den Borromäischen Ringen geöffnet, so verbleiben die restlichen beiden Ringe unverbunden. Im Fall der hier erhaltenen dreifach-verschlungenen Struktur sind hingegen alle drei Ringe untereinander verbunden. Unseres Wissens wurde diese Topologie in der Form einer metallvermittelten selbstorganisierten Struktur, in welcher die Metallatome Teil eines Makrocyclus sind, noch nie zuvor als Molekül realisiert.^[20]

Abhängig von ihrer Konzentration nehmen die Halogenidionen in diesem System zwei unterschiedliche Rollen ein: Einerseits induzieren sie die Bildung des interpenetrierten Doppelkäfigs und dienen selbst als Templat für die Dimerisierung der monomeren Vorläuferkäfige. Dabei werden drei Halogenidionen in drei gleichgroße Taschen des Doppelkäfigs eingeschlossen. Durch Coulomb-Wechselwirkungen werden sie zwischen den vier dikanionischen Palladiumzentren stabilisiert, was zur Bildung einer alternierenden Aufreihung von Kationen und Anionen in der Form Pd²⁺-X⁻-Pd²⁺-X⁻-Pd²⁺-X⁻-Pd²⁺ führt. Andererseits führen höhere Konzentrationen an Halogenidionen zu einer weiteren strukturellen Umwandlung. Durch Abbau des Doppelkäfigs und der teilweisen Freisetzung des freien Liganden bildet sich ein dreifach verschlungenes Catenan. In diesem Fall binden die Halogenidionen unter Freisetzung von zwei Pyridin-Donoren direkt an die Pd^{II}-Zentren und werden somit Teil der quadratisch-planaren Koordinationssphäre.

Zu beachten ist, dass sich die Palladiumhalogenide PdCl₂ oder PdBr₂ nicht direkt zur Synthese der interpenetrierenden Doppelkäfige [3 X@Pd₄L₈] eignen, da die Salze von Beginn an eine zu hohe Konzentration an Halogeniden in das System einbringen. Dies entspräche einer „Halogenid-übertitrierten“ Situation, die unter der Annahme, dass sich das System im Gleichgewicht befindet, keine Doppelkäfige enthalten dürfte. Tatsächlich ergibt die direkte Reaktion von Acetonitril-Addukten der Palladiumhalogenide PdCl₂ oder PdBr₂ mit dem Liganden **L** nichtpolare Produkte, die eine wesentlich höhere Löslichkeit in Chloroform aufweisen als die geladenen monomeren und dimeren Käfige. In Anbetracht ihrer einfachen NMR-Spektren (keine Signalaufspaltung) sind diese Produkte höchstwahrscheinlich Makrocyclen mit der Formel *trans*-[(PdX₂)₂L₂] (X = Cl⁻, Br⁻; siehe die Hintergrundinformationen).

Zusammengefasst stellen wir hier ein ineinander umwandelbares System aus drei selbstorganisierten Strukturen vor, das auf einem Bis(pyridin)-Liganden und variablen Pd/Halogenid-Verhältnissen beruht. Der monomeren Käfig [Pd₂L₄] bildete sich bei einem Pd/Halogenid-Verhältnis von 1:0. Ein Verhältnis von 4:3 führt hingegen zur Bildung des interpenetrerten Doppelkäfigs [3 X@Pd₄L₈], und das Verhältnis 1:2 resultierte in der Bildung des Dreifach-Catenans {*trans*-[(PdBr₂)₂L₂]}₃.

Interessanterweise unterscheidet sich die hier beschriebene Rolle des Halogenidions bei der Selbstorganisation zu Doppelkäfigen drastisch von der Funktion der Halogenide in den früher beschriebenen Doppelkäfigsystemen. Die auf dem Dibenzosuberon- oder Phenothiazinrückgrat basierenden Käfige bilden bereits in Gegenwart von BF₄⁻ als strukturgebendem Gegenion die interpenetrerten Dimere. Im Anschluss zugegebene Halogenide werden in den zwei äußeren Taschen der bestehenden Doppelkäfige zwar mit erstaunlicher Affinität gebunden, sie stellen jedoch keine notwendige Bedingung für den Dimerisierungsprozess dar.^[12a, 13b]

In einer Abwandlung dieses Systems basierend auf spärigeren Liganden erwiesen sich Halogenidionen zwar als essenziell für die Bildung von Doppelkäfigen, jedoch nicht weil die Liganden zu kurz waren, um drei BF₄⁻-Ionen zwischen vier Pd^{II}-Zentren einzulagern zu können. Die Notwendigkeit eines Halogenidions zur Dimerisierung ergab sich dort eher aus der sterischen Überfrachtung der Ligandmitten, welche die Bildung des Doppelkäfigs nur durch die Zugabe eines kleinen Templates ermöglichte.^[13g] Dagegen ist der sterische Anspruch in dem hier beschriebenen Fall nicht der Grund für das besondere Dimerisierungsverhalten. Die etwas kürzeren Carbazol-Liganden ermöglichen nur dann die Bildung der interpenetrierenden Doppelkäfige, wenn alle drei Taschen durch die Aufnahme eines kleinen Halogenidions gesättigt werden können.

Die Zufuhr weiterer Mengen desselben Halogenids führt zur Bildung des Dreifach-Catenans, dessen einzigartige Topologie durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen werden konnte. Die Beobachtung, dass drei verschiedene selbstorganisierte Produkte durch Konzentrationsvariation von kleinen anionischen Additiven erhalten werden konnten, zeigt, dass die Verwendung eines einzigen multifunktionellen Schalters ausreichen kann, um ein supramolekulares System von beeindruckender Komplexität zu erhalten. Die hier beschriebenen Versuche erforderten nichts weiter als einen einfachen organischen Liganden, eine Palladiumquelle und ein Halogenidsalz, um ein unserer Meinung nach vorzügliches Beispiel aus dem Gebiet der System-Chemie zu realisieren.^[1]

Experimentelles

Die Synthese von Ligand **L** ist in den Hintergrundinformationen beschrieben. Der Käfig [Pd₂L₄] wurde ausgehend von Ligand **L** durch Zugabe von 0.5 Äquivalenten [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in CD₃CN und anschließendes Erhitzen der Mischung auf 70°C für 5 h erhalten. Halogenidionen wurden jeweils in Form ihrer Tetrabutylammoniumsalze in Acetonitril zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde nach jedem Titrationsschritt jeweils für 5 h auf 70°C erhitzt und anschließend mit NMR-Spektroskopie und ESI-MS analysiert. Einzelkristalle für die Kristallstrukturanalyse bildeten sich durch Ab-

dampfen einer Acetonitril-Lösung der selbstorganisierten Systeme. CCDC-1011498 und -1011499 enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 7. August 2014
Online veröffentlicht am 13. November 2014

Stichwörter: Carbazol · Käfigverbindungen · Supramolekulare Chemie · Systemchemie · Wirt-Gast-Systeme

-
- [1] J. R. Nitschke, *Nature* **2009**, *462*, 736.
- [2] a) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2009**; b) *Modern Supramolecular Chemistry: Strategies for Macrocyclic Synthesis* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang, R. R. Tykwinski), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [3] a) J. L. Sessler, P. Gale, W.-S. Cho, S. J. Rowan, *Anion Receptor Chemistry (Monographs in Supramolecular Chemistry)*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2006**; b) K. Bowman-James, A. Bianchi, E. Garcia-España, *Anion Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**; c) J. A. Thomas, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12005.
- [4] a) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3470; b) D. Vriezema, M. Aragones, J. Elemans, J. Cornelissen, A. Rowan, R. Nolte, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1445; c) *Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems* (Hrsg.: U. H. Brinker, J. Miesusset), Wiley, Chichester, **2010**; d) M. J. Wiester, P. A. Ulmann, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 114; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 118.
- [5] a) J.-F. Ayme, J. E. Beves, C. J. Campbell, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1700; b) R. S. Forgan, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5434; c) D. M. Engelhard, S. Freye, K. Grohe, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4747; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4828.
- [6] J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 778.
- [7] G. H. Clever, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11792.
- [8] M. Yoshizawa, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13456.
- [9] a) H. Dube, D. Ajami, J. Rebek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3192–3195; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3260–3263; b) G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9973.
- [10] a) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810; b) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, *509*; c) S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825; d) D. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe, O. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5136; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5214; e) M. D. Pluth, K. N. Raymond, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 161; f) A. Schmidt, A. Casini, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *275*, 19; g) M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728; h) R. Custelcean, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1813.
- [11] a) M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1319; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1358; b) T. Murase, S. Sato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5133; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5225.
- [12] a) M. Frank, J. Hey, I. Balcioğlu, Y.-S. Chen, D. Stalke, T. Sue-nobu, S. Fukuzumi, H. Frauendorf, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10102; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10288; b) S. Bivaud, J.-Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, S. Goeb, M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11968.
- [13] a) M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848; b) S. Freye, J. Hey, A. Torras-Galán, D. Stalke, R. Herbst-Irmer, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2191; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2233; c) J. M. Dieterich, G. H. Clever, R. A. Mata, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12746; d) S. Freye, D. M. Engelhard, M. John, G. H. Clever, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2114; e) M. Frank, J. M. Dieterich, S. Freye, R. A. Mata, G. H. Clever, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15906; f) M. Frank, L. Krause, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. H. Clever, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4587; g) S. Freye, R. Michel, D. Stalke, M. Pawliczek, H. Frauendorf, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8476.
- [14] Für Aufbau und Anionenbindung von anderen $[Pd_4L_8]$ -Doppelkäfigen siehe: a) M. Fukuda, R. Sekiya, R. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 706; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 718; b) R. Sekiya, M. Fukuda, R. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10987.
- [15] R. Wang, W.-Z. Wang, G.-Z. Yang, T. Liu, J. Yu, Y. Jiang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2007**, *46*, 790.
- [16] In beiden Fällen wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit jeweils 1.5 Äquivalente an Halogenid zugefügt. Abbildung 2d zeigt das Spektrum nach Zugabe von nur 1.0 Äquivalenten Chlorid, da höhere Konzentrationen an Cl^- zu einer starken Abnahme der Doppelkäfigkonzentration führen.
- [17] a) S. Hiraoka, Y. Sakata, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10058; b) M. J. Mayoral, C. Rest, V. Stepanenko, J. Schelleheimer, R. Albuquerque, G. Fernández, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2148; c) die Zugabe noch größerer Mengen an Halogenidionen kann schließlich zur Bildung von $[PdX_4]^{2-}$ führen, wie von Crowley et al. in Lit. [6] gezeigt wurde.
- [18] Dies erschwerte die massenspektrometrische Analyse und war offenbar auch der Grund für die geringe Löslichkeit in dem polaren Lösungsmittel Acetonitril. Aufgrund der komplizierten Gleichgewichtsverteilung sowie der angenommenen Bildung des Makrocyclus $trans-[PdX_2]_2L_2$ und des [2]-Catenans $\{trans-[PdX_2]_2L_2\}_2$ kann keine Angabe zur Ausbeute für das Dreifach-Catenan $trans-[PdX_2]_2L_2\}_3$ gemacht werden. Nichtsdestotrotz konnte eine Gesamtausbeute für die Bildung aller $\{trans-[PdBr_2]_2L_2\}_n$ -Spezies ($n=1-3$) durch halogenidinduzierte Ausfällung und anschließende Elementaranalyse ermittelt werden (siehe die Hintergrundinformationen).
- [19] a) Siehe den „Knotenatlas“ auf <http://katlas.math.toronto.edu/wiki/L6n1>; b) D. W. Summers, *Stud. Phys. Theor. Chem.* **1988**, *54*, 67.
- [20] Ein Beispiel für eine metallbasierte Verbindung mit derselben Topologie: C. Lincheneau, B. Jean-Denis, T. Gunnlaugsson, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2857.