

Metallkomplexe und Cluster als Gäste in Koordinationskäfigen

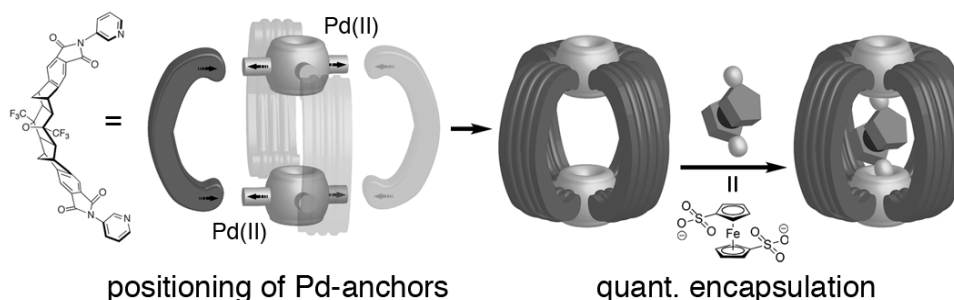
Clever, G.H., Göttingen/D, Kawamura, W., Tokyo/J., Shionoya, M., Tokyo/J

Jun.-Prof. Dr. Guido H. Clever, Georg-August-Universität Göttingen, Tammannstr. 4,
37077 Göttingen

Supramolekulare Käfigverbindungen^[1] versprechen in Zukunft Anwendung zu finden als spezifische Sensoren und Transporter für kleine Gastmoleküle oder auch als maßgeschneiderte Hohlräume für den (katalysierten) Ablauf chemischer Reaktionen. Die Zahl der Beispiele mit letzterer Funktion sind noch relativ überschaubar. Für sie wurden die Begriffe „Nanoreaktoren“ oder „molekulare Kolben“ geprägt.^[2] Der Ansatz, Reaktionen in Kavitäten durchzuführen, die wenig größer sind als die reagierenden Substrate selbst, ist angelehnt an die Prozesse, die in den Bindungstaschen natürlicher Enzyme stattfinden. Hierbei soll nicht nur ein katalytisches Zentrum bereitgestellt werden, sondern auch die Umgebung weiter entfernt von den reagierenden Atomen der Substrate durch den supramolekularen Katalystator kontrolliert werden. Über das Design des Käfigs sollen dabei Substratspezifität, Selektivität und Proximitätseffekte gesteuert werden.

Der hier vorgestellte Käfig bildet sich quantitativ in Lösung (s. Abbildung) und wurde über ¹H-NMR, DOSY, ESI-MS, X-Ray und AFM charakterisiert.^[3] Die bis-monodentaten Liganden beruhen auf einem konkaven, verwindungssteifen Norbornan-Rückgrat und geben die Form des gebildeten Hohlräumcs vor. Die beiden Pd(II) Zentren sind von je vier neutralen Pyridin-Donoren umgeben und fungieren als Ankerpunkte für die quantitative Bindung bis-anionischer Gäste geeigneter Größe. Dies führte zur Entwicklung neuer Rotaxane und eines Systems zur licht-initiierten Kristallisation.

Auf dem Weg zur Verankerung von potentiell katalytischen Zentren im Inneren des Käfigs wurden nun mehrere Systeme in Lösung realisiert, in denen weitere Metallspezies in Form von Komplexen oder Clustern in den Käfig aufgenommen wurden. Erfolgreich wurden bis jetzt die Verkapselung von 1 Fe(II) (Ferrocen-bis-sulfonat), 3 Pt(II) (Magnus-Salz) und 6 Mo(VI) (Hexamolybdat) nachgewiesen.



Literatur:

- [1] S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 825-841.
[2] a) D. M. Vriezema, M. C. Aragonés, J. A. A. W. Elemans, J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1445-1490; b) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3418.
[3] G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7010.